

## 활성탄에 의한 Tartrazine의 흡착 특성

윤성욱 · 이종집<sup>\*†</sup>

단국대학교 교육혁신센터

\*공주대학교 화학공학부

## Adsorption Characteristics of Tartrazine by Activated Carbon

Sung Wook Yoon · Jong-Jib Lee<sup>\*†</sup>

Innovation Center for Engineering Education, Dankook University

\*School of Chemical Engineering, Kongju National University

(Received 18 March 2009, Revised 14 May 2009, Accepted 10 June 2009)

### Abstract

The adsorption characteristics of tartrazine by granular activated carbon were experimentally investigated in the batch adsorber and the packed column. The adsorptivity of activated carbon for tartrazine was largely improved by pH control, and 98 percent of initial concentration could be removed at pH 3. It was established that the adsorption equilibrium of tartrazine on granular activated carbon was successfully fitted by Freundlich isotherm equation in the concentration range from 50 mg/L to 1,000 mg/L. The characteristics of breakthrough curve of activated carbon packed column, which depend on the design variables such as initial concentration, bed height, and flow rate, were studied.

**keywords** : Activated carbon, Adsorption, FD & C Yellow No.5, Fixed bed adsorption, Tartrazine

## 1. 서론

인류의 역사를 통해 인간은 천연식품이 조리, 가공 중에 변색, 퇴색되는 것을 착색료(colours)를 사용하여 인공적으로 착색시켜 아름답게 만들어 식품에 대한 만족도를 높이려고 해왔다. 그러나 때로는 덜 신선한 식품을 위장하는데 착색료가 사용되기도 하였기 때문에 이러한 것을 방지하고자 1886년에 미국에서는 식품과 색소에 대한 규제를 버터에 대한 착색을 허용하면서 처음으로 법제화되었으며, 1906년 식품의약품법(Food and Food Act)은 자발적인 식품색소첨가제의 증명프로그램을 마련하여 농무성에 의해 화학적인 검사를 받았다. 1938년의 식품의약품화장품법(Food, Drug, and Cosmetic Act)은 식품, 의약품 및 화장품에 사용되는 색소에 대해서 판매전에 순도와 규격을 검사하고 이를 증명하는 제도를 도입하였다.

현재 우리나라는 착색료에 대한 법적인 용도분류가 없고 단지 식품첨가물에 대한 정의만이 식품위생법 제 2조에 명시되어 있다. 미국에서는 착색료를 식품첨가물로 분류하지 않고 미연방규정집(Code of Federal Regulation, VFR) 21권 part 70.3에서 정의하고 있다(우세홍 등, 2002; 하상도 등, 2005).

색소에 대한 규제는 미국과 한국 모두 식품의약품안전청(Food and Drug Administration)에서 하고 있으나 국가마다

규제에 대한 여건이 상이하다. 국내에서 사용을 허가하고 있는 식용색소 중에서 황색 4호로 알려진 tartrazine은 식품뿐만 아니라 화장품, 의약, 염색분야에도 매우 많이 사용되고 있는 타르계 색소의 일종이다. 그런데 타르계 색소는 아토피성 피부염뿐만 아니라 알레르기성 비염, 결막염, 천식 등에 영향을 주며 과다섭취하면 발암물질로 작용한다. 최근에 와서 타르계 색소는 카테일 효과에 의해 문제가 되는 것이 드러났지만(식약청, 2008), tartrazine은 단일성분일 때도 인체 내에 흡수되면 알레르기, 두통, 기침등을 일으키고, 아이들의 집중력을 떨어뜨려 과잉행동증후군을 일으킨다(식품의약품안전청, 2002; 정현철 등, 1987).

본 연구에서는 이러한 tartrazine을 입상활성탄을 사용하여 흡착제거하는 실험을 통하여 tartrazine의 물성과 활성탄 사이의 상관관계를 비교 검토하고, 등온흡착 및 흡착속도 실험을 통해 얻은 회분식 흡착평형자료와 고정층 흡착탑 실험으로부터 수집한 자료를 분석하여 입상 활성탄을 사용하여 tartrazine을 흡착 제거하는데 필요한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 활성탄

본 실험에 사용된 활성탄은 수증기활성화법으로 제조한 동양탄소의 야자각계 입상활성탄이다. Table 1에 시료활성탄의 물리적 특성을 나타냈다.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

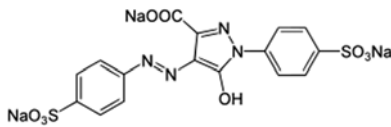
jjlee@kongju.ac.kr

**Table 1.** Physical properties of granular activated carbon

Properties	Unit	Value
Particle size	mesh	8 × 30
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1,520
Density (at 25°C)	g/mL	0.48~0.55
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
Ash	%	<10
Hardness	%	90 Min.

**2.2. Tartrazine**

실험대상으로 선정된 tartrazine은 Sigma Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>의 분자식을 갖는 benzene sodium sulfonate 화합물로 azo계 염료이다. Food Yellow No.4, FD & C Yellow No.5, Acid Yellow 23 등으로도 불리며 주로 황색의 식용색소와 wool과 silk의 염료로 사용된다(Budavari, 1989). Tartrazine의 물성에 대하여 Table 2에 나타냈다.



**Fig. 1.** Molecular structure of tartrazine (Budavari, 1989).

**Table 2.** Physical properties of tartrazine (Budavari, 1989)

Properties	Value
IUPAC name	4,5-Dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]-1H-pyrazole-3-carboxylic acid trisodium salt
Appearance	Yellow solid or powder
Molecular formular	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
Molecular weight	534.3 g/mol
Water solubility at 21°C	118 g/L
Maximum wave length	427 ± 2 nm
CAS number	1934-21-0
Color index number	19140

**2.3. Tartrazine의 농도분석**

흡착질인 tartrazine 용액의 농도분석을 위하여 UV-Visible spectrophotometer(Shimadzu, UV-160A)를 사용하였다. 고유최대흡수파장 427 nm에서 검량선을 구하여 분석하였다.

**2.4. 흡착제의 양 결정실험**

초기농도 1,000 mg/L인 tartrazine 용액 50 mL에 대하여 70°C의 순수로 12시간 침지한 활성탄을 0.1~1 g(건조기준 질량) 범위에서 소정의 비율로 각각 다르게 PE병에 넣고 20°C의 왕복식 항온진탕기(JEIO TEK, BS-21)에서 24시간 동안 100 rpm의 속도로 진탕한 후 잔존농도를 분석하여 활성탄의 양을 결정하였다.

**2.5. 흡착평형속도실험**

100 mL PE병에 흡착량 결정실험을 통해 얻은 소정량의 침지된 활성탄과 초기농도 1,000 mg/L의 tartrazine 용액 50 mL를 넣고, 20°C에서 왕복식 항온진탕기로 진탕속도를 60~100 rpm 범위에서 10 rpm의 간격으로 서로 다르게 진탕하면서 용액내의 농도를 시간별로 분석하여 물질이동이 무시될 수 있는 교반속도와 흡착평형이 이루어지는 시간을 평가하였다.

**2.6. pH별 흡착능실험**

흡착평형실험과 동일한 조건으로 준비한 sample 용액 50 mL에 완충용액을 사용하여 pH를 3~10까지 각각 다르게 조정할 후, 20°C의 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 tartrazine의 농도를 측정하여 흡착제거율(= 100 -  $\frac{\text{잔존농도}}{\text{초기농도}} \times 100$ )을 구하였다. 실험에서 사용한 완충용액계는 pH 3~5 : HCl-NaAc, pH 6~7 : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH, pH 8~10 : NH<sub>4</sub>Cl-NaOH였다.

**2.7. 등온흡착평형실험**

완충용액을 사용하여 최적 pH로 조정된 초기농도 1,000 mg/L의 tartrazine 용액 50 mL에 침지된 활성탄을 0.1~1.0 g 범위에서 서로 다르게 첨가한 후, 왕복식 항온진탕기에서 20°C, 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 tartrazine의 농도를 측정하여 결과로부터 흡착등온선을 구해 분석하였다.

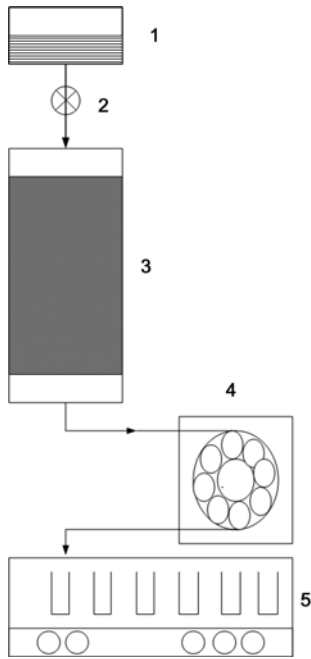
**2.8. 고정층흡착실험**

Fig. 2와 같이 내경 10 mm의 이중 jacket식 유리관에 활성탄을 10~30 cm의 높이로 채운 다음 초기농도 500 mg/L, 1,000 mg/L, 1,500 mg/L인 tartrazine 용액을 각각 유리관 상부로 부터 흘러내려 보냈다. 시료용액의 유출속도는 Peristaltic pump(EYELA, MP-A)을 사용하여 1~5 cm<sup>3</sup>/min으로 조정하였으며, Fraction collector(Toyo, SF-100K)로 10 mL 씩 나누어 채취한 유출용액의 농도를 분석하여 파과시간(breakthrough time) 및 파과곡선(breakthrough curve)을 구하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 흡착제의 양 결정**

흡착속도는 교반속도, 흡착제의 입자경 및 흡착조건에 의해 달라질 수 있다. 예비실험을 통하여 본 실험에서 사용할 조건을 정하기 위하여 연구방법 2.4와 같이 준비하여 20°C에서 24시간 항온진탕한 결과를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 본 실험에서는 최적조건이 되면 흡착제거율이 상승할 것을 감안하여 초기농도 1,000 mg/L의 tartrazine에 대해 약 70%의 제거율을 나타낸 0.5 g을 활성탄의 첨가량으로 정하였다.



1. Storage tank 2. Cock 3. Adsorption column  
4. Peristaltic pump 5. Fraction collector

Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed adsorption apparatus.

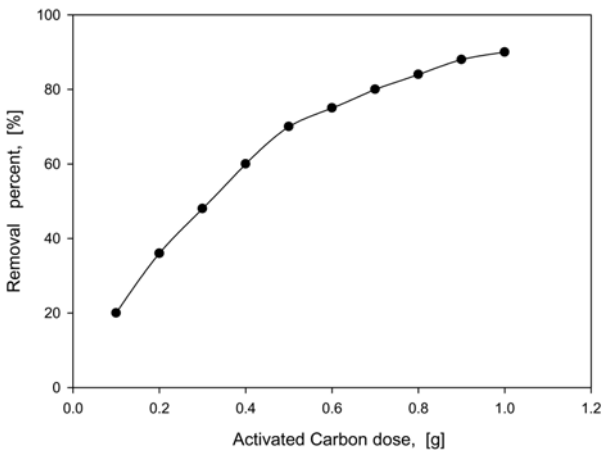


Fig. 3. Effect of activated carbon doses for adsorption of tartrazine.

3.2. 흡착평형속도

활성탄 첨가량을 0.5 g으로 한 상태에서 항온진탕조의 왕복운동속도를 각각 60, 70, 80, 90, 100 rpm으로 다르게 하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 항온진탕기의 왕복운동속도가 90 rpm과 100 rpm의 흡착속도곡선이 거의 일치하고 있다. 따라서 90 rpm이상의 조건에서는 물질이동 저항에 의한 흡착량 감소가 무시될 수 있는 조건으로 생각할 수 있으므로 이후의 실험에서는 진탕속도 100 rpm의 조건에서 회분식 실험을 실행하였으며 이때 흡착시간은 10 시간 이후에 흡착평형에 거의 도달하는 것을 고려하여 진탕 시간을 12시간으로 하였다.

3.3. pH별 흡착평형

용액의 pH변화에 따른 tartrazine용액의 흡착특성을 조사

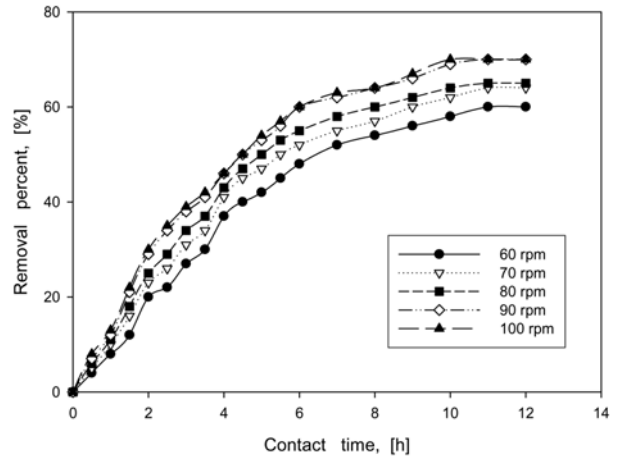


Fig. 4. Effect of agitation for adsorption of tartrazine(GAC = 0.5g).

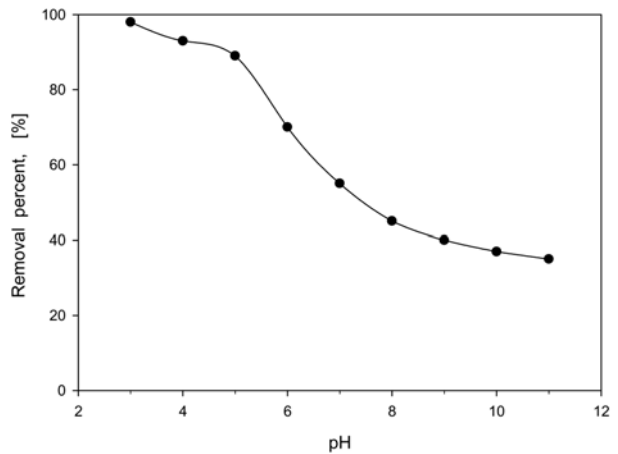


Fig. 5. Adsorption characteristics of tartrazine at pH 3~11 (initial concentration = 1,000 mg/L, GAC = 0.5 g).

한 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 그림을 보면 입상 활성탄(GAC)은 산성영역인 pH 3~5에서는 각각 약 98%, 93%, 89%의 높은 제거율을 나타내다가 pH가 증가하여 알칼리영역으로 될수록 제거율이 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 본 실험영역에서는 산성영역인 pH 3이 최대의 제거율을 나타내는 최적조건으로 판단되었다. 이 현상은 tartrazine이 수용액에서 음이온형태로 해리되어 있기 때문에 활성탄의 표면전하가 양전하를 띠는 낮은 pH 영역에서 더 잘 흡착되기 때문으로 생각된다(강경희와 이종집, 1998).

또한 pH를 조절함으로써 Fig. 2에서 흡착제거율 70%였던 것을 약 98%로 크게 상승시키는 결과를 가져왔는데 이러한 사실로부터 흡착제와 흡착질사이의 흡착에서 pH와 같은 용액의 물성과 tartrazine의 해리상수, 착물의 형성 등의 흡착조건이 흡착에 상당한 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

3.4. 등온흡착평형실험

pH별 흡착특성을 조사하여 얻은 최적 pH영역인 pH 3에서 입상활성탄에 의한 tartrazine의 등온흡착 실험을 행하였

다. 흡착제와 흡착질 사이의 흡착평형관계를 나타내는 Freundlich isotherm은 다음의 식 (1)로 표현된다(Furukawa, 2003).

$$q = KC^{\beta} \tag{1}$$

여기서 q는 흡착제 단위질량당 흡착된 양(mg/g), C는 흡착질의 평형농도(mg/L), K와  $\beta$ 는 흡착능력과 강도를 나타내는 상수이다. 식 (1)을 직선식으로 표현하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\log q = \log K + \beta \log C \tag{2}$$

실험 결과를 Freundlich 식 (2)에 적용하여 양대수좌표로 나타낸 것이 Fig. 6이다.

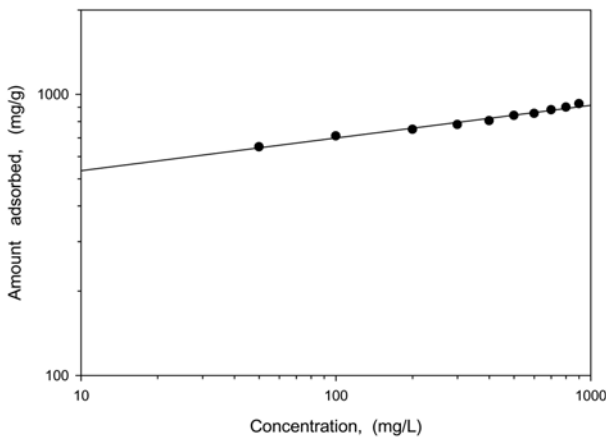


Fig. 6. Adsorption isotherms of tartrazine at pH 3 (initial concentration = 1,000 mg/L, GAC = 0.5 g).

또한, 실험결과값을 가지고 멱회귀법을 사용하여 식 (2)로부터 구한 Freundlich식에 대한 상관계수값은  $r=0.99$ 로 흡착평형관계가 Freundlich식에 매우 잘 맞는 것으로 나타났다. 또 식 (2)에 대한 Freundlich parameter K와  $\beta$  값은 각각  $K=414.6$ ,  $\beta=0.11$ 을 얻었는데, Fukukawa(2003)가 발표한 자료에 의하면 K값은 클수록 좋으며,  $\beta$  값이 0.1~0.5에 있어야 활성탄에 의한 흡착처리가 효과적인 영역이며 이 범위를 벗어나면 흡착제의 양이 늘어나도 흡착질의 농도가 잘 줄어들지 않기 때문에 흡착조작이 비효과적이라고 하였다. 따라서 실험결과를 분석해 보면 활성탄에 의한 tartrazine의 흡착제거 조작을 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

### 3.5. 고정층 흡착실험

고정층 흡착탑에서 활성탄의 충전높이(z)를 10 cm로, 유속(u)은  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 고정된 상태에서 tartrazine 용액의 초기유입농도를 각각 500 mg/L, 1,000 mg/L, 1,500 mg/L로 변화시켰을 때 파과곡선의 경향을 조사한 결과를 Fig. 7에 표시하였다. 그림을 보면 유출농도가 초기유입농도의 10%

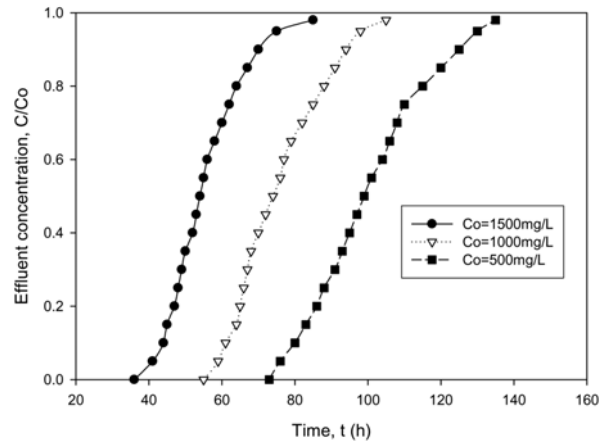


Fig. 7. Effect of initial concentrations for breakthrough curve of tartrazine ( $Z = 10 \text{ cm}$ ,  $u = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

에 도달할 때의 시간을 나타내는 파과시간이 각각 44시간, 61시간, 80시간으로 고정층 활성탄 흡착탑에 유입되는 tartrazine의 초기농도가 높아질수록 파과곡선에서 흡착질인 tartrazine이 출현하는 시간이 빨라지는 것을 알 수 있으며, 유출농도가 초기유입농도의 90%에 도달하기까지의 시간에서 파과시간을 빼 준 것이 흡착대(adsorption band)인데, 흡착대의 길이는 흡착장치의 설계와 운전에 중요한 변수 중의 하나이다(Fukukawa, 2003). 그림을 보면 흡착대의 길이가 각각 26시간, 33시간, 45시간으로 tartrazine의 유입농도가 높을수록 짧아지는 것을 알 수 있다. 이것은 농도가 클수록 활성탄에 대한 흡착속도가 증가되는 것과 같은 효과가 일어나 흡착이 빨리 진행되어 활성탄이 포화흡착되어 평형에 도달하는 시간이 단축되기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 tartrazine의 초기농도를 1,000 mg/L, 유입속도를  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 고정된 상태에서 활성탄의 충전높이를 10 cm, 20 cm, 30 cm로 변화시켰을 때의 파과곡선을 조사한 결과인데 3개의 형태가 유사하다. 파과시간(breakthrough time)을 보면 각각 44시간, 55시간, 70시간으로 거의 일정한 변화폭을 보이고 있다. 이 결과는 다른 조건이 같다면 충전높이에 의해 고정층의 흡착양상(adsorption pattern)이 특별히

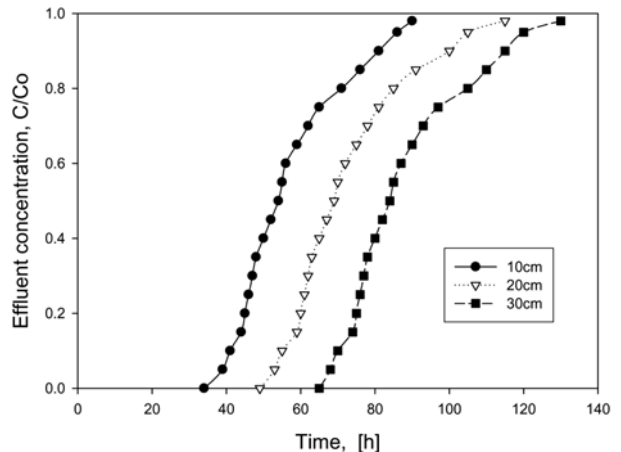


Fig. 8. Effect of packed heights for breakthrough curve of tartrazine ( $Co = 1,000 \text{ mg/L}$ ,  $u = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

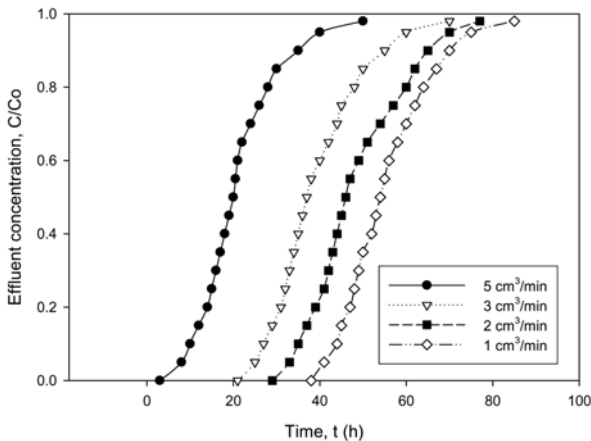


Fig. 9. Effect of flow rates for breakthrough curve of tartrazine ( $C_o = 1,000$  mg/L,  $Z = 10$  cm).

달라지는 것은 없다는 것을 나타낸다. 따라서 실제조작에서 층높이를 조절하는 것에 의해 흡착탑의 흡착용량 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다(Lee and Yoo, 2002).

Fig. 9에는 활성탄의 충전높이 10 cm, tartrazine의 유입농도 1,000 mg/L에서 흡착질이 고정층에 유입되는 속도를 각각 1 cm<sup>3</sup>/min, 2 cm<sup>3</sup>/min, 3 cm<sup>3</sup>/min, 5 cm<sup>3</sup>/min로 변화를 주었을 때의 파과곡선을 조사한 것이다.

그림으로부터 유속이 빨라질수록 흡착질의 파과시간이 각각 10시간, 27시간, 35시간, 44시간으로 빨라지며, 유속이 빠를수록 유출농도가 급격하게 증가하여 흡착대가 짧아지면서 꼬리끌림 현상(tailing)이 나타나는데, 이것은 유속이 빨라지면 흡착층 내에서의 흡착질의 체류시간이 짧아지므로 tartrazine이 충분히 흡착되지 못하고 유출되는 현상이 일어나는 것으로 판단된다(이종집과 유용호, 1998).

이상의 결과를 종합하면 흡착탑에 유입되는 흡착질의 농도가 높거나 유속이 빨라지면 파과시간이 빨라지며, 파과곡선의 흡착대가 짧지는 현상이 나타나므로 실제 흡착조작 시에는 이들을 설계인자로 잘 고려할 필요가 있음을 알았다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 식용색소 및 염료로 사용되며 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있는 방향족아조화합물인 tartrazine을

효과적으로 제거하기 위해 입상 활성탄으로 회분식 및 고정층 흡착 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 흡착평형에 도달하는 시간은 11시간이며, 최적 pH인 pH 3에서 초기농도 1,000 mg/L의 tartrazine 용액 50 mL에 대해 0.5 g의 활성탄 사용량으로 약 98%의 제거율을 얻었다.
- 2) 등온흡착실험결과 흡착평형관계는 상관계수  $r=0.99$ 로 Freundlich 식에 비교적 잘 맞았다. Freundlich parameter  $K$ 와  $\beta$  값을 보면  $K=414.6$ ,  $\beta=0.11$ 로 나타나 활성탄에 의한 tartrazine의 흡착제거 조작성이 효과적일 수 있음을 알았다.
- 3) 고정층 흡착실험결과로부터 흡착탑에 유입되는 tartrazine의 농도가 높거나 유속이 빨라지면 파과시간이 빨라지며, 파과곡선의 흡착대가 짧아지는 현상이 나타나므로 실제 흡착조작 시에는 이들을 설계인자로 잘 고려할 필요가 있음을 알았다.

#### 참고문헌

- 강경희, 이종집(1998). 활성탄 고정층에 의한 chlorotharionil의 흡착특성 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **14**(3), pp. 323-330.
- 식약청(2008). 미공개연구보고서. 신동아, 590호.
- 식품의약품안전청(2002). *식품첨가물공전*, 동원출판사.
- 우세홍, 이강윤, 이효순, 금보연, 정동욱, 황상용(2002). *최신 식품첨가물*, 제2판, 신광문화사.
- 이종집, 유용호(1998). 입상활성탄에 의한 BEAM의 흡착특성(II). *대한환경공학회지*, **20**(4), pp. 509-518.
- 정현철, 최승원, 안종준, 홍은석, 이지호, 김양호(1987). A Case of Bronchial Asthma induced by Food Additives (Sodium Benzoate and Tartrazine). *대한천식 및 알레르기학회 추계 학술대회초록집*, pp. 157-158.
- 하상도, 박기환, 문은숙, 고명희, 류경, 조양희(2005). 색소의 허와 실. *식품과학과 산업*, **38**(4), pp. 105-112.
- Budavari, S. (1989). *The Merck Index*. Merck & Co. Inc., 11th ed., pp. 1433 (No.9041).
- Fukukawa 저, 박영태 역(2003). *활성탄 수처리기술과 관리*, 동화기술.
- Lee, J. J. and Yoo, Y. H. (2002). Study on Adsorption Characteristics of Tharionil on Activated Carbon Fixed Bed. *Journal of the Korean Society of Safety*, **17**(1), pp. 54-62.