

오존을 이용한 불포화 색소물질의 탈색반응

최형기·정창남*·김점식

한양대학교 공과대학 공업화학과, *순천대학교 공과대학 고분자공학과
(1991년 6월 13일 접수)

Ozone Application for the Bleaching of Unsaturated Coloring Material

Hyeong-Ki Choi, Chang-Nam Chung* and Jum-Sik Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hayang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Polymer Engineering, College of Engineering,
Suncheon University, Suncheon 540-070, Korea

(Received June 13, 1991)

요 약

β -Carotene의 오존산화반응을 통하여 불포화 색소물질에 대한 오존의 탈색효과와 반응성분의 변화를 정량적으로 비교하였으며, 카로티노이드계 색소가 주요 발색원인물질인 beeswax에 대한 오존의 산화반응을 물, 0.5%와 1.0% 수산화나트륨수용액, 20%와 95% 초산수용액에서 실시하여 각 반응계에 따른 탈색효과를 비교검토하였고 과산화수소의 첨가효과도 검토하였다. β -Carotene의 불포화 이중결합의 감소와 탈색효과는 정량적으로 비례하였으며 beeswax의 탈색효과도 잘 일치하는 결과를 얻었다. Beeswax의 탈색효과는 1.0% 수산화나트륨수용액에서 반응한 것이 가장 우수하였으며, 과산화수소의 첨가(왁스의 2%)시 390 nm에서의 흡광도가 0.045로 좋은 탈색효과를 얻을 수 있었다. Beeswax의 탈색에 있어 오존산화반응이 물리흡착보다 효과적이라는 결론을 얻을 수 있었다.

Abstract : Bleaching effect of ozone on unsaturated coloring material was compared quantitatively with the change of composition of reactants through the ozone oxidation of β -carotene. Beeswax colorized by carotenoids was reacted with ozone in water, 0.5% and 1.0% sodium hydroxide solution, and 20% and 95% acetic acid solution and bleaching effect of each reaction condition was compared with each other. And then the additive effect of hydrogen peroxide was investigated. Decrease of unsaturated double bond of β -carotene was proportioned quantitatively to the bleaching effect of ozone on β -carotene and was in accordance with the bleaching effect on beeswax. The bleaching effect of ozone on coloring material in 1.0% sodium hydroxide solution was better than any other condition and the absorbance of beeswax at 390 nm was improved to 0.045 with the addition of hydrogen peroxide(2% of wax). For the bleaching of beeswax, it was concluded that the ozone oxidation was more effective than physical adsorption.

1. 서 론

1840년 Schönbein에 의해 오존이 최초로 발견된 이래 오존과 유기화합물과의 반응에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며 Kadesch[1], Bailey[2], Suhara[3] 등에 의해 총설적으로 보고된 바 있다. 특히 오존과 불포화유기화합물과의 반응은 Criegee[4]에 의해 반응메카니즘이 규명된 후 활발한 연구가 진행되어 왔으며[5~8], 새로운 기능성 화합물이나 기초원료의 합성을 위한 방향으로 계속 연구가 진행되고 있다[9, 10].

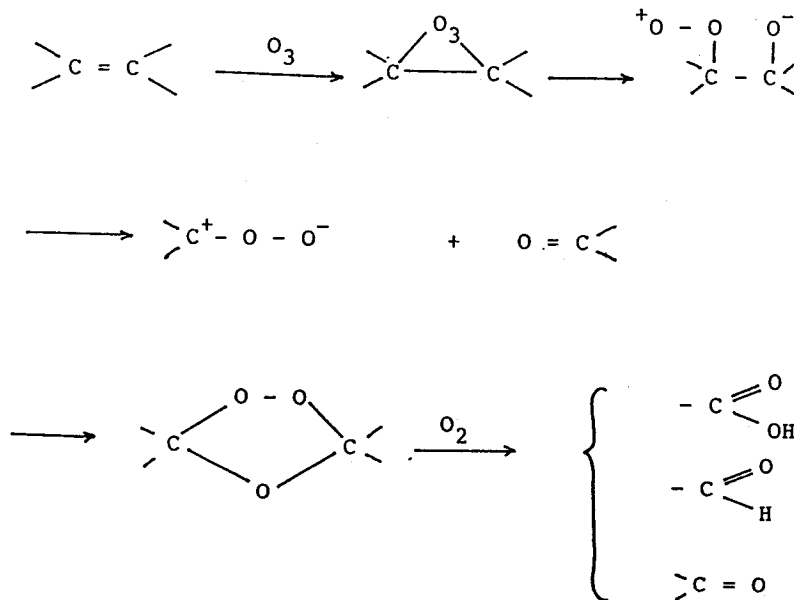
본 연구에서는 오존의 산화력과 주요 발색단의 하나인 이중결합과의 반응성을 이용하여, 불포화 색소물질의 탈색반응에 응용해 보고자 하였다. 반응시료로는 불포화결합이 많은 카로티노이드계 화합물을 함유하고 있어서 그 용도에 크게 제한을 받고 있는 beeswax를 사용하였다. Beeswax는 고급지방산에스테르의 혼합물로 화장품 등에 사용되는 고급왁스로 그 색은 산지에 따라 백색에서 암갈색까지 다양하다. Beeswax는 꿀벌로부터 분비될 때는 무색이나 시간이 경과함에 따라 색을 띠게 되는데 그 주된 원인은 꿀벌의 몸에 묻어있는 꽃가루에 의한 것이라고 미국 Ca-

lifonia Agricutrtal Experimental Station의 Vansell, Vission 등이 보고하였다[11]. 꽃가루 중의 색소물질로는 카로티노이드계 색소와 클로로필이 주류를 이루고 있으며[12], 그 중 카로티노이드계의 적황색 색소가 beeswax의 주된 발색물질이라고 알려져 있다.

Beeswax의 탈색방법에는 활성백토나 활성탄을 사용하는 물리흡착과 화학적탈색제를 이용하는 화학적방법이 있으나 물리흡착의 경우 왁스의 손실 및 여과공정 등의 문제가 있어 비경제적이라는 단점이 있으며 또한 완전한 탈색이 어렵고, 화학적 탈색의 경우 완전한 탈색을 위하여 과량의 화학약품을 사용하므로 인체에 사용하기에는 부적합하다는 단점이 있다. 이에 반해 오존은 강한 산화제로 살균, 소독, 탈색, 탈취 등의 효과가 우수하며 화학적 성질이 잔류하지 않으므로 오존을 탈색에 응용하는 연구가 Suzuki 등에 의해 이루어졌다[13].

카로티노이드계 색소의 발색단인 짝지은 이중결합은 오존과 반응하여 반응중간체로 ozonide를 거쳐 산과 알데히드 또는 케톤 등의 카르보닐화합물을 형성한다고 알려져있다[4](Scheme 1).

본 연구에서는 β -carotene과 오존과의 반응에서 흡광도와 산값, 요오드값을 측정하여 탈색효과와 이



Scheme 1. Ozonolysis of double bond.

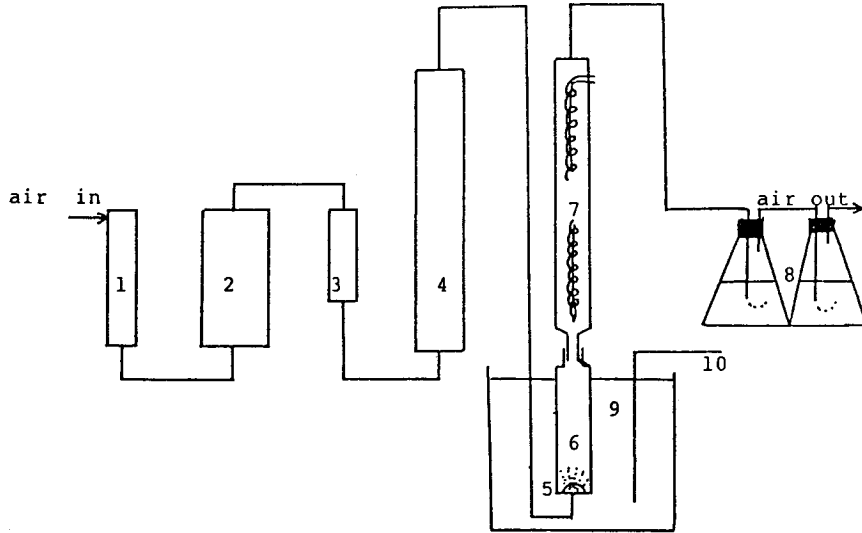


Fig. 1. Reaction apparatus.

- | | | | |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------|
| 1. Silica Gel | 2. Air Compressor | 3. Gas Flow Meter | 4. Ozonizer |
| 5. Bubbling System | 6. Reactor | 7. Reflux Condensor | 8. KI Solution |
| 9. Bath | 10. Thermostat | | |

중결합의 감소, 산성분의 증가를 정량적으로 비교하였다. 또한 이를 오존을 이용한 beeswax의 탈색반응결과와 비교하였으며 탈색효과 향상을 위해 첨가제로 과산화수소를 사용하는 반응도 실시하였다.

2. 실험

2. 1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 beeswax는 물리흡착으로는 탈색효과가 좋지않은 미국 California산 조왁스를 1% 황산수용액으로 20분간 전처리한 후 90°C의 열수로 5회 세정하여 사용하였으며, β -carotene(Sigma Chemical Co., Synthetic Type I)은 그대로 사용하였다.

반응계를 산성, 염기성으로 만들어주기 위하여 초산(Kokusan Chemical Co., 시약 1급), 수산화나트륨(Tedia Co., 시약 1급)을 사용하였으며, 첨가제로 과산화수소(Sinyo Chemical Co., 시약 1급)을 사용하였다.

흡광도, 요오드값, 산값을 측정하기 위한 시약은 모두 규정의 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

2. 2. 오존발생량의 측정

본 연구에 사용한 오존발생장치는 현대오존엔지니어링의 HDO-1102를 실험실에 맞도록 개조하여 사용하였으며, 오존발생량의 측정은 2w/v% 요오드화칼륨용액에 발생된 오존화공기를 10분간 주입한 후 1/10 N 티오황산나트륨용액으로 적정하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{오존발생량(mg/hr)} &= \text{티오황산나트륨용액 소비량} \\ &\quad (\text{ml}) \times f \times 2.4 \times 6 \\ &\quad (\text{단, } f = 1/10 \text{ N 티오황산나트륨} \\ &\quad \text{수용액의 역가}) \end{aligned}$$

또한 오존화공기의 유입량은 유량계로 측정하였다.

2. 3. 반응장치

본 연구에서 사용한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 오존발생장치에서 생성된 오존화공기는 반응기의 바닥으로부터 다공성재료(bubbling system)를 사용하여 미세기포로 분산, 주입하였다. 반응기는 가늘고 긴 형태로 제작하여 반응기 내에서의 오존의 잔류시간을 길게 하였으며, 반응중 다량의 공기를 따라 용액이 증발하는 것을 방지하기 위하여 환류냉

각기를 설치하였다. 또한 미반응 오존을 포집, 제거하기 위하여 반응기를 통과한 공기는 요오드화칼륨 용액을 통과하여 배기되게 하였다.

2. 4. β -Carotene의 오존화반응

반응기에 10 ppm β -carotene/chloroform 용액 20 ml를 넣고 반응온도를 $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절한 뒤 오존농도 0.04 mg/l의 오존화공기를 200 ml/min의 속도로 주입하였다. 반응시간에 따른 용액의 조성변화 및 오존에 의한 탈색효과를 비교하기 위해 10분 간격으로 탈색반응이 완료되는 50분까지 반응을 진행하였다.

2. 5. Beeswax의 오존산화반응

Beeswax의 높은 점도, 낮은 오존용해도 등의 문제점을 해결하기 위하여 수용액과 혼합한 상태에서 반응을 진행하였으며 반응계의 상태에 따른 탈색효과를 비교하기 위해 0.5 w/v %, 1.0 w/v %의 수산화나트륨 수용액과 20 %, 95%의 초산수용액을 사용하였다. 또한 탈색효과의 향상을 위하여 35% 과산화수소를 첨가제로 사용하는 반응을 각각의 반응과 병행하여 실시하였다.

반응기에 왁스 10g, 수용액 20g을 넣고 반응기의 온도를 70°C 로 유지하면서 오존농도 0.5 mg/l의 오존화공기를 5 l/min의 속도로 주입하였다. 과산화수소는 필요시 0.2g 첨가하였다. 총 반응시간은 5시간으로 하였으며 1시간, 3시간 경과시 시료를 채취하여 반응시간에 따른 탈색효과 및 조성 변화를 비교하였다.

2. 6. 기기 및 분석

탈색효과를 비교하기 위하여 UV-Visible Spectrometer(Perkin-Elmer 202)를 이용하여 최대흡수파장을 확인한 후 Spectrophotometer(Basch & Lomb Spectronic 20)를 사용하여 상대적인 흡광도를 측정하였다. β -Carotene의 흡광도는 최대 흡수파장인 450 nm와 490 nm에서 측정하였고, beeswax는 390 nm에서 chloroform에 5 w/v %로 희석하여 측정하였다.

반응물의 조성변화를 측정하기 위하여 FT-IR(Perkin-Elmer 735B)을 사용하였다. 또한 이중결합의 감소를 정량적으로 측정하기 위하여 Wijs 법[14]에 의거하여 요오드값을 측정하였고, 카르복시산의 발생량을 정량적으로 측정하기 위하여 산값[15]을 측정

하였다.

각 시료는 공히 반응종료 후 95°C 의 열수로 5회 세정한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. β -Carotene의 오존산화반응

3. 1. 1. 반응물의 조성변화

짜지은 이중결합을 발색단으로 가지고 있는 β -carotene의 오존처리 전후의 FT-IR 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 760 cm^{-1} , 1830 cm^{-1} , 3050 cm^{-1} 부근의 이중결합에 의한 피크가 사라지고 1720 cm^{-1} 부근의 카르보닐기에 의한 피크와 3600 cm^{-1} 부근의 히드록실기에 기인한 피크가 생성된 것으로 보아 오존과의 반응으로 이중결합이 분해되어 카르복시산과 카르보닐기가 생성됨을 알 수 있었다.

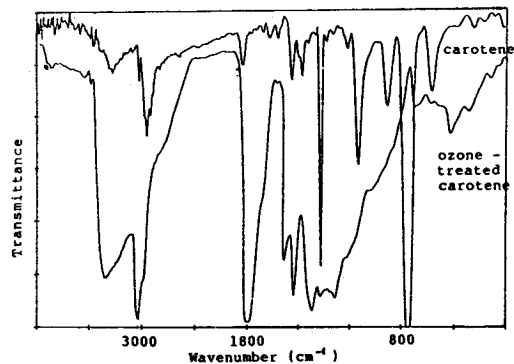


Fig. 2. IR spectra of carotene.

반응시간에 따른 이중결합의 감소와 산의 생성율을 정량적으로 측정된 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 이중결합은 감소하였으며 40분 경과시 이중결합의 분해가 거의 완료됨을 알 수 있었다. 이에 반해 카르복시산의 생성율은 초기에는 작은 값을 보이다가 30분 경과후 급격히 증가하였다. 이는 30분 경과시까지는 반응중간체인 ozonide의 생성반응이 주를 이루고 30분 이후부터 ozonide가 산화분해되어 카르복시산을 생성하기 때문으로 생각된다.

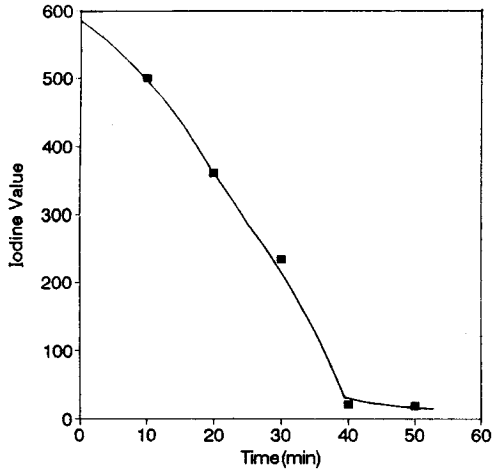


Fig. 3. Iodine value of β -carotene with ozone reaction time.

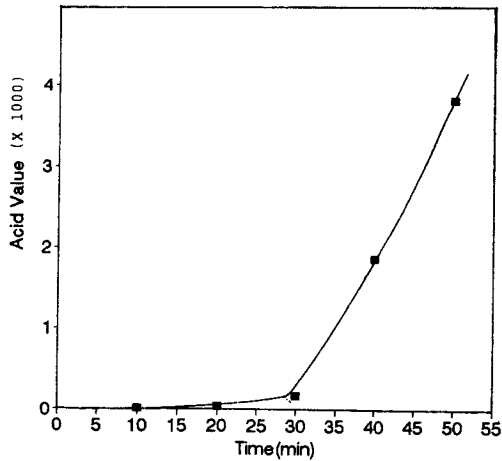


Fig. 4. Acid value of β -carotene with ozone reaction time.

3. 1. 2. 탈색 효과

β -Carotene 용액의 오존산화반응 전후의 UV-Visible spectra를 Fig. 5에 나타내었으며, 반응시간에 따른 흡광도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라 흡광도는 감소하여 40분 경과시 거의 탈색이 완료되었으며 이 결과는 Fig. 3의 이중결합의 감소율과 잘 일치하여 이중결합의 분해와 탈색이 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

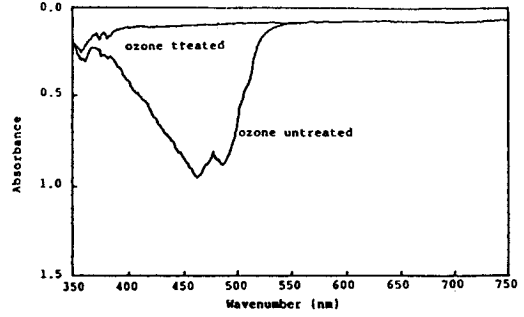


Fig. 5. UV-Visible spectra of carotene solution.

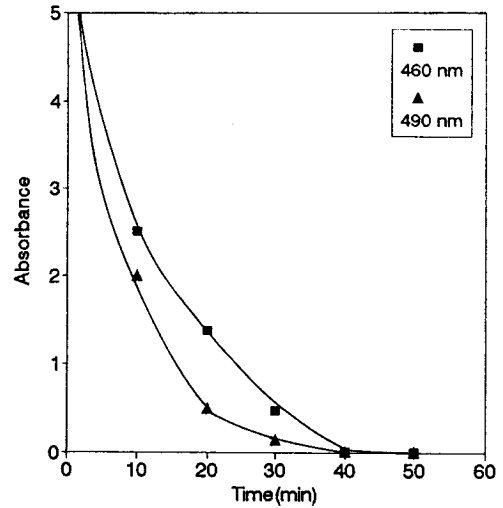


Fig. 6. Absorbance of β -carotene with ozone reaction time at 460 nm and 490 nm.

3. 2. Beeswax의 오존산화반응

3. 2. 1. 반응물의 조성변화

Beeswax와 오존의 반응시간에 따른 요오드값과 산값의 변화를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라 요오드값은 감소하는 경향을 보였으며, 산성용액에서 보다 염기성용액에서 급격히 감소하였다. 또한 약산이나 약염기에서 보다는 강산이나 강염기에서 더 많은 이중결합이 분해됨을 알 수 있었다.

이에 반해 카르복시산의 생성율은 산성용액에서 더 큰 것으로 나타났는데 그 이유는 ozonide의 분해생성물인 카르보닐화합물의 산화가 염기성용액에서 보다 산성용액에서 더 많이 진행된 때문으로 추측된다.

다.

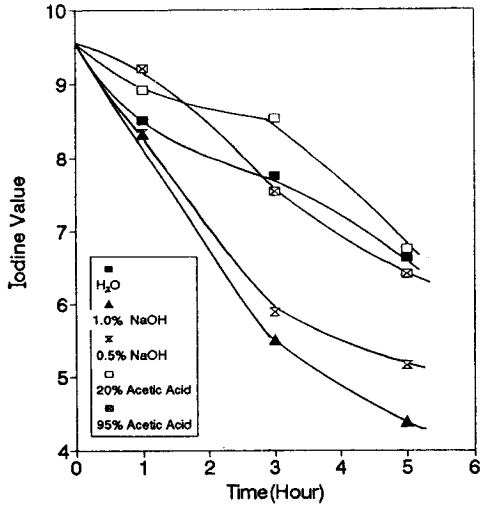


Fig. 7. Iodine Value of beeswax with ozone reaction time.

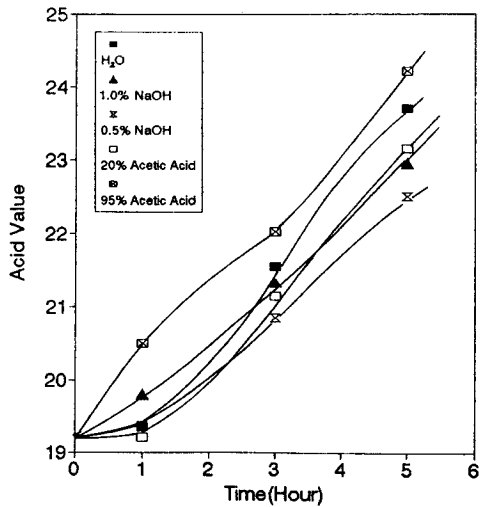


Fig. 8. Acid Value of beeswax with ozone reaction time.

3. 2. 2. 탈색효과

반응시간의 진행에 따른 흡광도의 변화를 Fig. 9 에 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라 흡광도는 감소하였고, 염기성용액에서의 탈색효과가 산성용액에서

보다 좋은 것으로 나타났으며, 이는 이중결합의 감소율과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

염기성용액에서는 왁스가 수용액에 유화되는 현상을 보였으며 이로 인해 왁스와 오존의 반응표면적이 넓어져 탈색효과가 산성용액에 비해 우수한 것으로 추측된다.

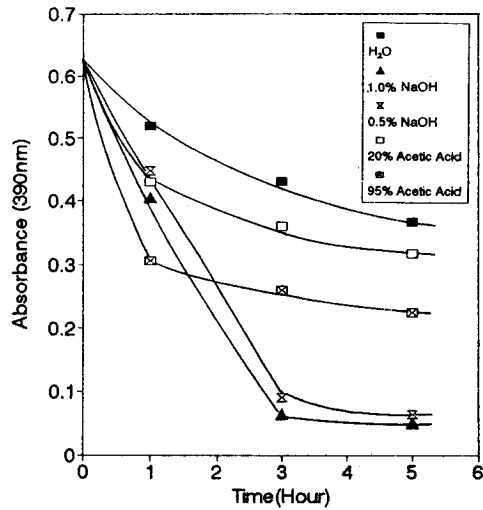


Fig. 9. Absorbance of beeswax with ozone reaction time at 390 nm.

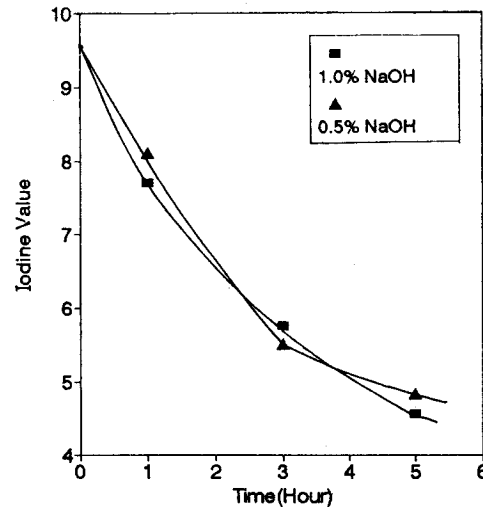


Fig. 10. Iodine Value of beeswax with ozone/H₂O₂ reaction time.

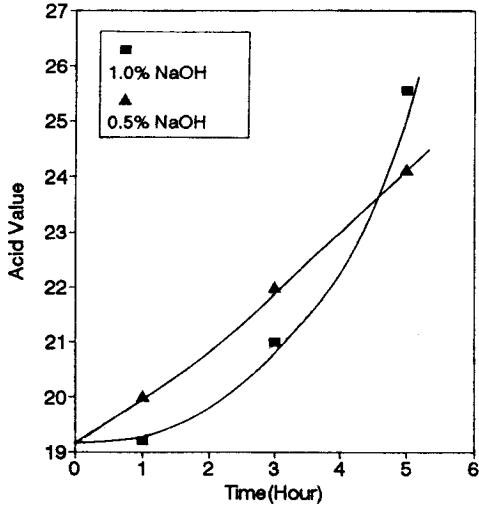


Fig. 11. Acid Value of beeswax with ozone/H₂O₂ reaction time.

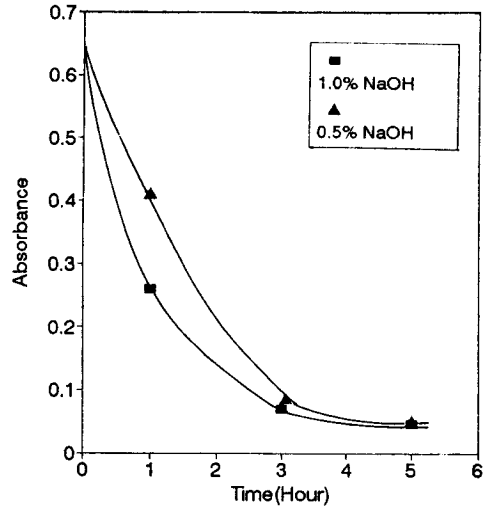


Fig. 12. Absorbance of beeswax with ozone/H₂O₂ reaction time at 390 nm.

3. 3. 과산화수소의 첨가효과

과산화수소는 염기성용액에서 쉽게 분해되어 hydroperoxy anion 을 형성하여 산화제로 작용하며[16], 오존반응에서는 반응중간체인 ozonide 의 분해촉진제로 작용한다[17]. 이러한 성질을 이용하여 탈색효과의 향상을 위한 첨가제로 과산화수소를 사용한 결과를 Fig. 10, 11, 12 에 나타내었다.

이중결합의 감소는 과산화수소를 첨가하여도 크게 증가하지는 않았으나 산의 생성율은 큰 폭으로 증가하였다. 이는 과산화수소가 산화제로 작용하여 카르보닐화합물을 산으로 전환시킨 때문으로 추측된다.

또한 반응시간에 따른 흡광도는 과산화수소 미첨가 시보다 좋은 값을 나타내어 이중결합의 감소와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

3. 4. 물리흡착과의 비교

Table 1 에 오존산화반응과 물리흡착의 탈색효과를 비교하였다. 활성백토와 활성탄을 혼합사용하여 95 °C 에서 40 분간 반응한 물리흡착의 경우, 탈색효과가 가장 우수한 시료의 390 nm 에서의 흡광도가 0.084 로 나타났으나, 오존에 의한 탈색반응을 실시하면 전체적으로 이보다 좋은 값을 나타냈으며 1.0 % 수산화

Table 1. Absorbance Data of Beeswax Bleached by Adsorption and Ozone Oxidation

Adsorption			Ozone Oxidation			
A. Clay (wt %)	A. Carbon (wt %)	Adsorbance (at 390nm)	Solution	Time (hr)	H ₂ O ₂ (w/v %)	Absorbance (at 390nm)
8	0.00	0.132	1.0% NaOH	3	0	0.064
8	0.08	0.095	1.0% NaOH	5	0	0.050
8	0.16	0.090	1.0% NaOH	3	2	0.070
8	0.24	0.090	1.0% NaOH	5	2	0.045
10	0.00	0.089	0.5% NaOH	3	0	0.090
10	0.10	0.084	0.5% NaOH	5	0	0.064
10	0.20	0.090	0.5% NaOH	3	2	0.075
10	0.30	0.095	0.5% NaOH	5	2	0.051

나트륨수용액에서 과산화수소를 첨가하여준 반응의 경우 390 nm 에서의 흡광도가 0.045 의 값까지 나타나 탈색효과가 좋은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

불포화 색소물질인 β -carotene 과 이를 함유하고 있는 beeswax 의 오존산화에 의한 탈색실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오존에 의한 탈색반응은 카로티노이드계 색소의 짝지은 이중결합이 분해되어 산과 카보닐화합물을 생성하는 반응임을 알 수 있었으며 탈색효과는 이중결합의 분해정도에 비례함을 알 수 있었다.
2. Beeswax 의 오존을 이용한 탈색반응은 산성용액에서보다 염기성용액에서 더 효과적이었으며, 강염기에서의 반응이 약염기에서보다 더 효과적이었다.
3. 염기성용액에서 과산화수소를 첨가함으로써 390 nm 에서의 흡광도가 3 시간 반응시에도 0.06 전후의 값을 나타냈으며, 5 시간 반응시에는 0.045 라는 좋은 탈색효과를 나타내었다.
4. 물리흡착한 beeswax 의 390 nm 에서의 흡광도는 0.09 정도의 값을 보인데 반해 오존산화한 경우는 0.05-0.07 의 값을 보이는 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. G. Kadesch, "Progress in the Chemistry of Fats

- and Other Lipids", Vol. VI, 291(1960).
2. P. S. Bailey, *Chem. Rev.*, **58**, 925(1956).
3. Y. Suhara, *Yukagaku*, **26**, 517(1977).
4. R. Criegee, *Ann.*, **583**, 1(1953).
5. P. S. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3811(1956).
6. G. Slomp, Jr. and J. L. Johnson, *ibid.*, **80**, 915(1958).
7. E. J. Dufek, C. Cowan, and J. P. Fridrich, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 51(1970).
8. W. A. Pryor, D. G. Prier, and D. F. Church, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2883(1983).
9. D. W. Peck and L. W. Newton, U. S. Pat. 3,383,398 (1968).
10. V. N. Odinkov, A. I. Odinkova, and G. A. Tolstikov, *Zh. Org. Khim.*, **9**(4), 671(1973).
11. A. H. Warth, "The Chemistry and Technology of Waxes", 2nd Ed., 77(1960).
12. T. Echigo and M. Matsuka, *Fragrance J.*, **83**, 13 (1987).
13. 鈴木 滋, 岸上 一通, 菅原 讓二, 日特昭 57-25596(1982).
14. 基準油脂分析試驗法, 2. 4. 5. 1-71, 日本油化學協會(1971).
15. 基準油脂分析試驗法, 2. 4. 1-71, 日本油化學協會(1971).
16. B. M. Baum et al, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Vol. 3, 938(1978).
17. P. S. Bailey, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 993(1958).