

## 산화아연 현탁액에 의한 타르색소의 광분해

정갑섭

동명대학교 식품공학과

(2006년 9월 13일 접수; 2006년 12월 20일 채택)

# Photodecomposition of Tar Colorant With Zinc Oxide Suspension

Kap-Seop Jeong

Department of Food Science & Technology, Tongmyong University, Busan 608-711, Korea

(Manuscript received 13 September, 2006; accepted 20 December, 2006)

The characteristics of photocatalytic degradation of tar colorants such as brilliant blue FCF(BBF) and tartrazine(TTZ) with zinc oxide suspension was studied in a batch reactor under irradiation of ultra-violet ray. Photocatalytic degradation of TTZ with ZnO was more higher than that of BBF, and was increased with dosage of ZnO below 5g, but was nearly affected with initial pH of two tar colorants aqueous solution. Ammonium persulfate was more effective oxidant than potassium bromate which slightly increased the degradation of BBF, but not increased the degradation of TTZ. The photocatalytic degradation rates of BBF and TTZ were pseudo-first order with rate constants of 0.0066, 0.0092 and 0.015min<sup>-1</sup> for BBF, 0.042, 0.077 and 0.110min<sup>-1</sup> for TTZ at the dosage of 1, 2 and 5g ZnO, respectively.

Key Words : Photocatalytic degradation, UV/ZnO, Tar colorant, Tartrazine, Brilliant Blue FCF

### 1. 서론

식품이나 염색공정에서는 색소 및 염료 사용이 필수적으로 그 중 가장 많이 사용되는 타르색소로 brilliant blue FCF와 tartrazine 등이 있다. 이들 물질은 식품의 착색료로 단일색소 또는 혼합색소로 넓게 사용되고 있으며, 이 중 brilliant blue FCF는 청색1호 색소로서 청량음료나 양주, 과자류, 메밀국수 등의 식품착색과 섬유나 목재의 염색염료, 생물학적 착색제 및 지시약 등으로 폭넓게 사용되고 있고, tartrazine은 황색 4호로 명명되어 농축수산 가공품, 과자류, 음료, 단무지 등의 식품착색과 염화물 측정용 생화학적 흡착지시약, 외용 의약품이나 화장품, 모직물이나 면직물용 염료, 종이나 피혁의 염색제 등으로 사용되고 있다<sup>1-3)</sup>. 이들 색소가 식품의 착색제로 사용될 경우 기준에 따라 식품 100g당 0.5~10mg정도로 사용량이나 품목제한이 규정되어 있

고, 염착성이 약하여 어묵이나 탄수화물의 함량이 많은 식품에 사용하면 유출되는 결점이 있다. 또한 염료공정에서도 내광성이나 내약품성이 우수하여 공정 후 폐수 중에 그대로 방류될 경우 분해처리가 곤란하거나 그 수용액이 금속염에 의해 침전을 형성하는 성질, 색도로 인한 차광 등의 영향으로 인해 방류 후 수환경에 부정적 영향을 초래할 수 있으며, 특히 이들을 포함한 생물학적, 화학적 난분해성 유기오염 물질과 중금속 등에 의한 수질오염으로 인해 질병의 발생까지 초래할 우려도 있다. 그러나 이들 물질을 사용하는 식품이나 염색업체의 대부분이 영세하거나 사용제한 범위를 제대로 준수하지 않은 채 착색폐수로 방류하고 있는 실정으로서 이들 폐수의 색도제거가 효과적으로 이루어지지 않고 있는 실정이며, 그 제거법도 주로 응집이나 흡착으로서 이는 2차 오염을 유발할 수도 있기 때문에 보다 효과적인 처리 방안이 필요한 실정이다.

그 대책의 하나로서 유기색소를 함유하거나 난분해성 물질의 처리에 있어서 최근 관심이 고조되고 있는 방법인 자외선과 광촉매에 의한 광촉매 분해

Corresponding Author : Kap-Seop Jeong, Department of Food Science & Technology, Tongmyong University, Busan 608-711, Korea  
Phone: +82-51-620-3424  
E-mail: ks0903@tu.ac.kr

반응<sup>4,5)</sup>의 적용을 검토해 볼 수 있다.

이산화티타늄이 친환경 물질로서 항균, 탈취기능 뿐 아니라 광촉매로서의 기능이 밝혀진 이래 TiO<sub>2</sub>를 비롯하여 ZnO나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 등의 금속 산화물이나 CdS, ZnS 등의 금속 황화물 등이 광촉매 기능이 있음이 잘 알려져 있고<sup>6,7)</sup> 수용액으로부터의 중금속 이온 제거, 반응성 염료의 분해, 유기물의 광분해 및 수소의 생산 등 광화학 공정기술에 많이 응용되고 있다<sup>8~16)</sup>.

본 연구에서는 brilliant blue FCF와 tartrazine 등 타르계 색소를 대상으로 자외선 조사하에 광촉매로서 산화아연 현탁액을 이용한 분해공정에서 ZnO의 광촉매 분해능과 색소의 분해에 대한 농도부하의 영향, ZnO의 첨가량에 따른 분해도, 산화제의 분해 증진 효과, 분해도에 미치는 pH의 영향 등을 실험하고, 분해 속도상수를 구함으로써 광촉매 분해특성을 검토하여 식품 착색공정이나 섬유 염색공정 후에 방류되는 착색폐수의 광촉매 분해처리를 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

분해대상 물질인 tartrazine과 brilliant blue FCF(이하 TTZ 및 BBF로 칭함)는 Fig. 1과 같이 화학적 구조가 슬폰산계 음이온 구조를 가지는 화합물로서, 식품산업 현장에서는 각각 황색 및 정색의 색소로 사용되고 있다. 본 실험에서는 Hilton Davis사의 제품(분자량 : TTZ=534.37, BBF=792.87)을 사용하여 일정 농도의 타르색소 수용액을 제조하고, 각 조건에서 분해실험을 한 다음 검량선으로부터 농도를 결정하여 분해도를 확인하였다.

광촉매로는 zinc oxide(Yakuri, EP)를 사용하였는데, 보통 광촉매로서의 적용형태는 분말을 그대로 사용하거나 박막을 사용하는 방식, 회전판에 코팅하여 사용하는 방법 및 유동화 담체에 고정하여 사용하는 방법 등 다양한 방식이 적용되고 있으나<sup>6,7)</sup>, 본 연구에서는 분말의 ZnO를 수용액에 투입, 현탁액 상태로 실험하였다. 여기서 ZnO는 수용액 중에서 광조사에 의해 Zn<sup>2+</sup>로 녹아버리는 광용해 현상이 우

려되지만<sup>6)</sup> 본 연구에서는 타르색소의 분해에 주안점을 둬으로써 ZnO의 용해는 무시하고 실험하였다. 현탁 수용액의 pH는 필요시 질산 수용액과 암모니아수(Daejung, EP)를 사용하여 조절하여 사용하였다. 각 시약은 별도의 정제없이 그대로 사용하였으며, 분해시 산화제로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(Daejung, EP) 또는 KBrO<sub>3</sub> (Shimakyu, EP)를 첨가하여 사용함으로써 분해증진효과를 고찰하였다.

### 2.2. 실험방법

광촉매 분해장치는 전보<sup>11)</sup>에서와 같이 용량 1ℓ 크기의 원통형 유리 반응기와 주파장 254nm, 출력 4W, 길이 12cm인 침지형 램프(Philips, UV-C형), 그리고 자석식 교반기 등 세 부분으로 구성된 장치에 밀폐된 스티로폼 챔버 내에 설치하여 자외선의 외부 유출과 외부광의 유입을 방지하며 실험하였다.

일정 농도로 조제된 TTZ와 BBF 용액 1ℓ를 반응기 내에 주입하고, 격렬하게 교반 중에 ZnO 분말을 투입하여 현탁상태를 유지한 채 UV광원으로부터 자외선 조사와 동시에 시간에 따른 농도변화를 측정하였다. 타르 색소용액의 실험농도 범위는 8.2×10<sup>-6</sup>~1.0×10<sup>-4</sup> mol/ℓ, 광촉매의 사용량은 1~5g의 범위에서 실험하였으며, 산화제의 첨가범위는 분해대상 물질에 따라 20~50배의 몰비 범위에서 실험하였다. 분해반응 용액의 pH는 초기 pH 3~7범위에서 실험하였으나 분해율에 대한 pH영향 검토 이외는 용액의 pH를 별도로 조정하지는 않았으며, 반응온도는 30℃로 일정하게 유지시켜 실험하였다. ZnO의 첨가량에 따른 분해도와 각 색소의 농도부하에 대한 분해도 및 분해에 대한 산화제의 영향과 pH의 영향 등을 검토하였다.

### 2.3. 농도측정

자외선 조사 중 일정 시간 간격으로 램프 전원을 끄고 반응기 중앙 위치에서 현탁액 시료 7mℓ를 신속히 채취하여, 원심분리기(한일, MF-80)로 3,000rpm에서 1시간 동안 원심분리하여 ZnO의 현탁 미립자를 분리한 후 상등액을 취하여 측정 농도범위에서 UV/Visible Spectrometer(Jasco, V-570)로부터 TTZ 및 BBF의 농도를 측정하였다. 시료채취 직후 즉시

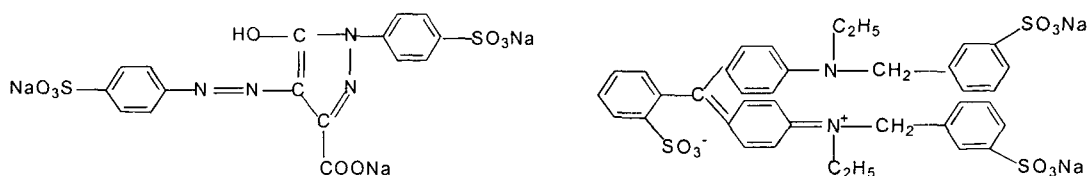


Fig. 1. Chemical structure of tartrazine(left) and brilliant blue FCF(right).

램프의 전원을 켜 분해반응의 연속성을 유지하고자 하였다.

TTZ 및 BBF의 검량선은 각각 최대 흡수도를 가지는 426과 408nm의 파장에서 수용액의 농도와 흡광도간에 직선관계가 성립하는  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  이하의 농도에서 작성하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 타르색소 분해에 대한 ZnO의 촉매능

광촉매는 분해대상 물질에 대한 활성이나 자체의 독성 및 분해 후 물리적 처리의 부가여부 등을 기준하여 적용하고 있다<sup>5)</sup>. 본 연구에서는 타르색소 분해에 대한 ZnO의 촉매능을 확인하기 위하여 두 타르색소의 초기농도  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  에서 2g의 ZnO 투입하에 분해실험을 하고, 색소의 농도변화 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 분해시간에 따른 TTZ와 BBF의 잔류농도가 급격히 감소하여 ZnO가 이들 색소분해에 대한 촉매능이 있음을 보여주고 있다. ZnO에 의한 두 색소간의 분해도를 비교하면 분해시간 1시간 경과 후 BBF의 잔류농도가 약 58%로서 분해도는 약 42%정도를 보이고 있으나, TTZ는 거의 완전히 분해되어 TTZ에 대한 ZnO의 분해능이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다(완전 분해시에는 반응액의 색깔이 투명해짐).

이들 결과를 동일한 색소에 대해 동일한 조건에서 anatase형 이산화티탄을 광촉매로 사용한 전보<sup>12,13)</sup>의 결과와 비교하면,  $\text{TiO}_2$ 를 사용한 경우에도 본 연구에서 ZnO를 사용한 경우와 유사하게 BBF의 잔류농도는 비교적 완만하게 감소하고, TTZ는 상당히 빠른 농도감소를 보이고 있어 TTZ의 분해속도가 큰 것으로 비교되었다. 그러나 두 물질 모두 광촉매로 ZnO를 적용한 본 연구의 결과에 비해서는 현저

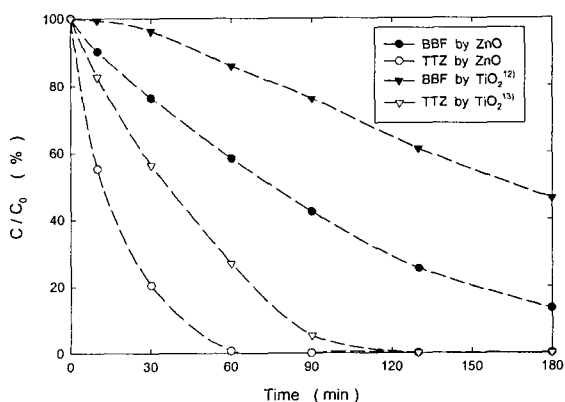


Fig. 2. Concentration changes of TTZ and BBF by UV/ZnO( $C_0=3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ , dosage of ZnO=2g).

히 작음을 알 수 있다. 즉, 동일한 조건에서 광촉매로  $\text{TiO}_2$ 를 사용한 BBF의 분해도는 분해시간 60분에서 약 14%였으나 ZnO를 사용한 경우에는 42%이고,  $\text{TiO}_2$ 에 의한 TTZ의 분해도는 73%였으나 ZnO를 사용한 경우에는 거의 완전분해가 가능하였다. 이들 결과로부터 타르색소의 광분해에 대해 ZnO가 훨씬 우수한 분해능을 가진 광촉매로 작용함을 알 수 있었다. 타르색소의 광분해에 대한 이러한 광촉매능의 차이는 광촉매로서의 결정구조에 따른 광화학적 안정성과 광원에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합 속도에 따른 촉매활성의 차이<sup>9,10)</sup> 및 이들 타르색소의 화학적 구조나 성질 등에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 3.2. 분해도에 대한 농도부하의 영향

광촉매로 ZnO 투입량을 5g으로 일정하게 하고, 분해대상 물질인 TTZ와 BBF의 초기농도를 달리하여 초기농도 부하에 따른 분해도를 측정된 결과 Fig. 3(a)와 (b)로 각각 도시되었다.

Fig. 3의 (a)에서  $8.2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  의 낮은 TTZ 농도에서는 분해시간 30분 정도에서 거의 완전분해가 가능하였다. 그러나 동일한 조건에서  $4.5 \times 10^{-5}$ 과  $9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  로 초기농도가 증가하면 30분 분해시에도 약 61%와 37%정도의 분해도에 그쳤으며, 분해시간 60분에서도 농도에 따라 각각 약 85%와 59%의 분해도를 보여 농도부하가 증가할수록 분해도가 감소함을 알 수 있다.

Fig. 3의 (b)로 도시된 BBF의 경우 분해시간 60분에서 초기농도  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  의 분해도는 약 91%였으며,  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  로 농도부하가 5배 증가할 때 분해도는 37%로 현저하게 감소하였다. 또한  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  의 BBF 농도에서는 분해시간 60분에서 겨우 13% 정도의 낮은 분해도를 보이고 있고, 180분의 분해시간이 경과하여도 분해도는 50% 미만으로 그쳤다. 농도부하가 증가할수록 분해도가 감소하는 이러한 결과는 수용액 상에서 광촉매 입자의 UV흡수나 산란효과에 비해 타르색소의 것은 무시할 수 있으나, 타르색소의 초기농도가 증가하면 동일한 자외선 광량과 동일한 촉매량의 조건에서 조사 UV광원에 대해 활성을 가지는 광촉매의 단위 활성점당 농도부하가 증가하여 분해 활성화에 필요한 시간이 더 많이 소요되기 때문이라 생각되며<sup>12)</sup>, 광촉매로  $\text{TiO}_2$ 를 사용한 전보<sup>12,13)</sup>의 결과와도 일치하고 있다. 초기농도  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  의 BBF 용액과  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  의 초기농도를 가지는 TTZ 용액을 비교하면 분해시간 30, 60 및 90분에서 37%와 61%, 58%와 85% 및 73%와 97%의 비율로 분해도가 각각 얻어져, TTZ의 농도부하가 50% 과잉인 경우에

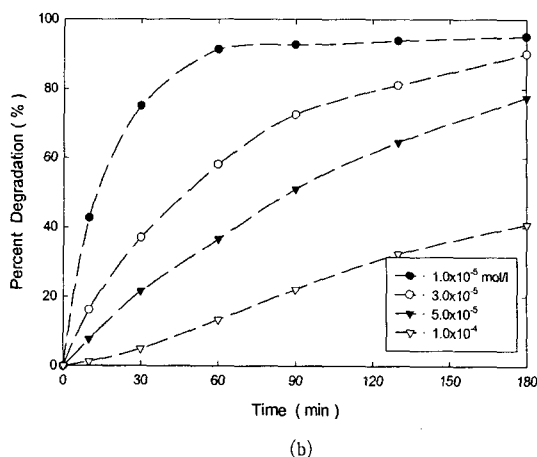
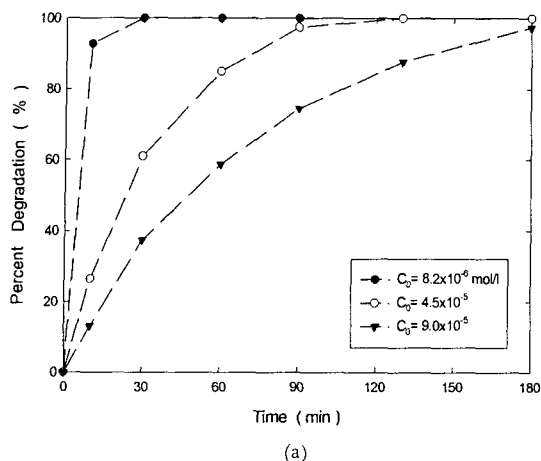


Fig. 3. Percent degradation of TTZ(a) and BBF(b) by UV/ZnO(Dosage of ZnO=5g).

도 BBF 용액에 비해 분해도가 훨씬 높은 것을 알 수 있다.

### 3.3. ZnO의 첨가량 효과

TTZ와 BBF의 초기농도가  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 로 일정한 상태에서 ZnO 분말을 1~5g의 첨가범위에서 분해하여 ZnO 첨가량에 따른 타르색소의 분해도 변화를 도기한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다.

TTZ와 BBF의 분해도는 ZnO의 첨가량 증가에 따라 현저히 증가함을 알 수 있다. TTZ의 경우 ZnO 첨가량이 많을수록 반응초기부터 높은 분해도를 보여 60분 경과 후에는 1g의 첨가량에도 94%의 분해도를 나타내었고, 2g과 5g 첨가시에는 99%이상으로 분해도가 아주 높았다. 약 90분 경과 후에는 1~5g 첨가의 전 조건에서 ZnO의 첨가량에 무관하게 거의 완전 분해가 가능하였다.

그러나 BBF의 경우에는 1g의 ZnO 첨가시에는 60분 경과 후에도 32%정도, 5g의 첨가시에도 약 58% 정도로 TTZ에 비해 분해도가 상당히 낮았다. 특히 ZnO 첨가량 1g인 동일 조건에서 반응시간 90분에서의 두 색소의 분해도를 비교하면 TTZ는 거의 완전분해가 가능한 반면 BBF의 분해도는 47% 정도에 그치는 것으로 나타났다. 즉 두 색소의 분해도 비교로부터 동일한 ZnO 첨가량에 대해 TTZ의 분해도는 BBF의 것에 비해 상당히 높음을 알 수 있다. Fig. 4에서 ZnO의 첨가량에 따라 타르색소의 분해도가 증가하는 것은 일정 광축매에서는 반응활성점이 일정하고, 실험에서 사용한 광축매량의 범위 내에서는 광축매 입자의 밀도가 그다지 크지 않아 입자간 간섭에 의한 광분산 효과가 미약하므로, 광축매량의 증가에 따라 활성점의 수가 증가하여 광분해 효율이 증가하기 때문으로 생각된다.

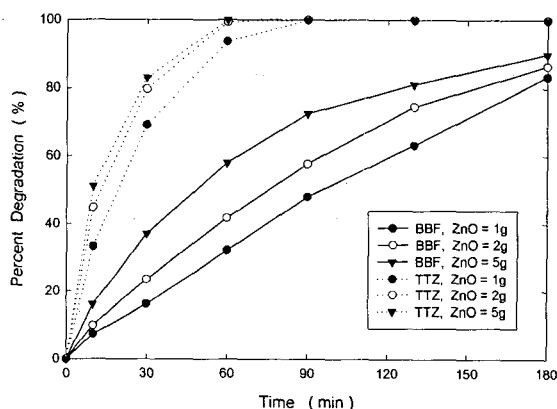


Fig. 4. Percent degradation of TTZ and BBF with dosage of ZnO( $C_0=3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ).

### 3.4. 산화제의 분해증진 효과 비교

자외선/광촉매 분해반응에서 전자 수용체인 산화제는 광생성된 전자와 양공의 재결합을 방지하여 반응속도를 증진시키므로 이의 유무는 반응속도에 영향을 미치는 한 요소이다. 광분해 효율을 증진시키기 위한 산화제로는 용존산소나 과산화수소,  $K_2S_2O_8$ ,  $KBrO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  등 각종 과산화물들이 일반적으로 사용되나<sup>(6,7)</sup>, 본 연구에서는  $(NH_4)_2S_2O_8$  및  $KBrO_3$ 를 산화제로 사용하여 TTZ와 BBF의 분해에 대한 분해증진 효과를 검토하였다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 TTZ와 BBF용액의 초기농도를  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 로 하고, ZnO 사용량을 5g으로 하였을 때 산화제로 각각  $(NH_4)_2S_2O_8$ 와  $KBrO_3$ 를 타르색소 몰농도의 50배까지 첨가하여 실험한 결과이다.

Fig. 5의 (a)에서 산화제를 전혀 사용하지 않은

산화이온 현탁액에 의한 타르색소의 광분해

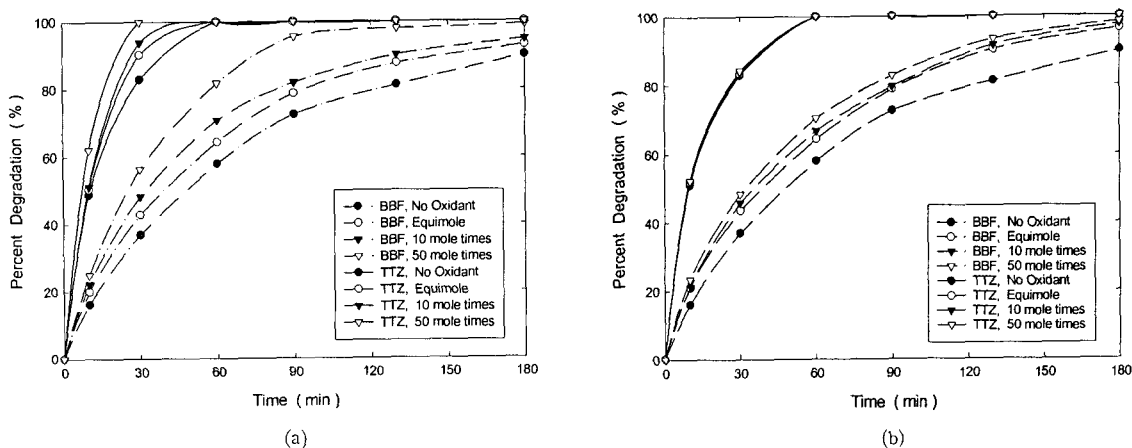


Fig. 5. Effects of oxidant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (a) and  $\text{KBrO}_3$ (b) on photocatalytic degradation of TTZ and BBF(dosage of  $\text{ZnO}=5\text{g}$ ,  $C_0=3.0 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$ ).

경우에는 분해 10분후에 약 49% 정도의 TTZ 분해도를 보였으나  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 TTZ 농도의 10배 첨가한 경우에는 약 51%정도의 분해도를, 50배 첨가의 경우에는 62%의 분해도를 보이고 있고, 분해 30분 후에는 첨가하지 않은 경우에 비하여 10배 및 50배의 경우 94% 및 거의 완전 분해를 보이고 있다. 이로부터 TTZ에 대한  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 몰비가 증가할수록 산화작용의 촉진에 따라 분해도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 그리고 60분 경과후에는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 사용여부에 관계없이 완전분해가 가능하였다.

그러나 BBF의 경우에는 분해 초기에는 분해도에 미치는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 영향이 그다지 크지 않았으나 시간경과에 따라 90분 범위에서는 분해 증진효과가 현저하게 나타났다. 즉  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 사용하지 않은 경우 분해시간 10분 후에 약 16%의 분해도를, 10배 및 50배의 첨가 경우에는 22% 및 25%의 분해도를 각각 나타냈으나 분해 90분 후에는 무첨가시의 73%에 비해 82% 및 96%의 높은 분해도를 보였다. 그러나 BBF의 분해에서 산화제  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 50배 첨가하여도 TTZ의 경우에 비해 분해도는 높지 않았다.

Fig. 5의 (b)는 산화제의 종류에 따른 분해도 차이를 비교하기 위하여  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 대신  $\text{KBrO}_3$ 를 사용한 분해도 도시결과로서, TTZ의 분해 경우에는  $\text{KBrO}_3$ 를 첨가하지 않은 경우에 비해 거의 분해도 차이를 보이지 않아 분해증진 효과가 없는 것으로 나타났다. 이 결과는 광촉매로서  $\text{TiO}_2$ 를 사용하여 두 산화제의 영향을 고찰한 결과  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 보다는  $\text{KBrO}_3$ 가 훨씬 효과적인 산화제로 작용함을 밝힌 전보<sup>12,13)</sup>와는 반대되는 결과이다. 이것은  $\text{ZnO}$ 를 광촉매로 사용할 경우에는 자외선 조사에 따라 생성

된 전자의 수용능력이  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 가  $\text{KBrO}_3$ 보다 우수하기 때문인 것으로 사료된다. BBF의 분해 경우에는  $\text{KBrO}_3$ 를 첨가하지 않은 경우에 비해 다소의 분해증진 효과가 있음을 알 수 있다. 그러나 동일한 조건에서  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 첨가 경우에 비하면 증진효과가 그다지 현저하게 나타나지는 않는 것으로 나타났다. 이러한 사실로부터 타르색소로서 TTZ와 BBF의 광촉매 분해시 광촉매로  $\text{TiO}_2$ 를 사용할 경우에는 산화제로서  $\text{KBrO}_3$ 가,  $\text{ZnO}$ 를 사용할 경우에는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 가 분해증진 효과에 선택성이 있는 것으로 생각된다.

3.5. 초기 pH의 영향

두 색소 TTZ와 BBF의 초기농도가  $3.0 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$ ,  $\text{ZnO}$ 의 투입량이 5g인 조건에서 수용액의 pH변화에 따른 분해도 결과를 Fig. 6에 도시하였다.

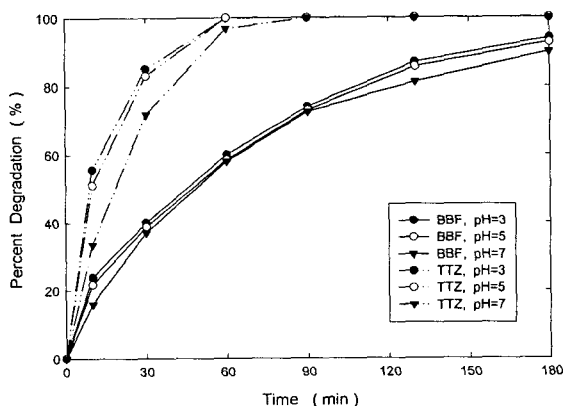


Fig. 6. Effect of pH on photocatalytic degradation of TTZ and BBF(dosage of  $\text{ZnO}=5\text{g}$ ,  $C_0=3.0 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$ ).

BBF 분해의 경우에는 실험 범위에 걸쳐 pH 변화에 따라 분해도 차이가 약간 나타나기는 하지만 그다지 현저하지 않아 pH 의존성이 큰 것으로 보기는 어려우나, TTZ의 경우에는 실험 pH영역에서 BBF의 경우에 비해서는 pH 영향이 다소 컸으며, pH 감소에 따라 분해도가 약간 증가하는 것으로 나타났다.

즉 분해시간 30분에서 pH 3에서의 분해도는 약 85%로서 pH 5의 83%와 pH 7의 72%에 비해 다소 높은 분해도를 보이고 있고, 거의 완전 분해가 일어난 시간인 90분까지 이 경향이 유지되었다. 산성영역에서 분해도가 높은 이러한 pH 의존성은 주 등<sup>5)</sup>의 TiO<sub>2</sub>에 의한 염색폐수의 분해결과나 유기물의 해리특성에 따라 음전하를 띄는 경우에는 산성영역에서 분해속도가 증가한다는 강 등<sup>8)</sup>의 결과와 부합하는 결과로서 TTZ나 BBF가 Fig. 1의 화학적 구조에서 예상할 수 있듯이 수용액에서 해리하여 음전하를 띄는 화학적 특성에 기인하는 것으로 생각된다.

### 3.6. 광촉매 분해반응의 속도상수

본 연구에서 UV/ZnO에 의한 타르색소의 광분해 반응에서 반응차수와 속도상수를 다음과 같이 확인하였다. TTZ와 BBF의 광촉매 분해반응이 1차 반응을 따른다면 시간에 따른  $\ln(C/C_0)$ 의 변화가 직선관계로 성립될 것이고, 그 기울기는 속도상수가 된다. BBF수용액의 초기 농도가  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  일 때 ZnO에 의한 BBF의 분해도 도시결과인 Fig. 4를 이용하여  $\ln(C/C_0)$  대 시간의 관계를 도시하여 Fig. 7을 얻었다.

그림에서 보는 바와 같이 분해시간에 따른 대수농도의 변화는 직선적인 관계로 나타낼 수 있어 ZnO에 의한 BBF의 분해반응은 유사 1차 반응을 따르는 것으로 볼 수 있다. 이것은 유기물의 광분해 속

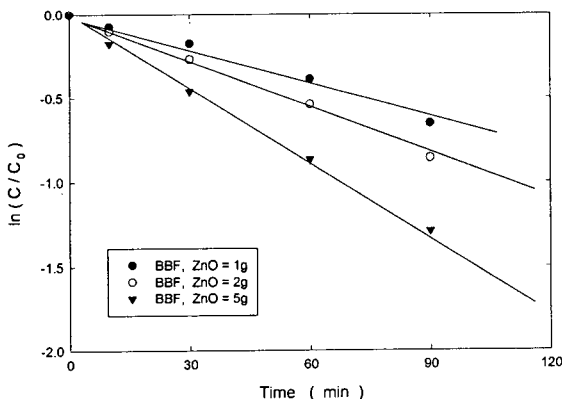


Fig. 7. Plot of  $\ln(C/C_0)$  vs. time for rate constant of BBF photocatalytic degradation with ZnO.

도가 유사 1차 반응으로 표시되는 다른 연구결과<sup>8,11)</sup>와도 부합되는 것이다. 그림에서 직선의 기울기는 광분해 속도상수를 나타내는 것으로서 ZnO의 첨가량이 1, 2 및 5g인 경우 각각 0.0066, 0.0092 및  $0.015 \text{ min}^{-1}$ 로 얻어졌다. 동일한 방법으로 TTZ의 분해에 대해 얻은 속도상수 값은 0.042, 0.077 및  $0.110 \text{ min}^{-1}$ 으로 BBF의 경우에 비해 큰 값으로 얻어졌다.

## 4. 요약

UV/ZnO를 사용한 타르색소의 광촉매 분해에 대한 실험적 검토로부터 전 실험범위에서 tartrazine (TTZ)의 분해도가 brilliant blue FCF(BBF)의 분해도보다 높은 결과를 보여 반응시간 90분 이내에서 TTZ는 완전히 분해가 가능하였으며, 두 색소 모두 광촉매 ZnO의 사용량이 증가할수록 분해도가 증가하였다. 산화제로서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 첨가한 경우에는 두 색소의 분해증진 효과가 현저하였으나, KBrO<sub>3</sub>를 첨가한 경우 BBF의 분해도는 약간 상승하였지만 TTZ의 분해 증진효과는 거의 없었으며, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>가 KBrO<sub>3</sub>보다 분해증진 효과가 더 큰 산화제로 작용함을 알 수 있었다. 타르색소 분해도에 대한 용액의 초기 pH의 영향은 그다지 크지 않았으며, ZnO에 의한 TTZ와 BBF의 광분해 반응은 유사 1차 반응으로서 ZnO의 첨가량이 1, 2 및 5g인 경우 분해 속도상수는 BBF의 경우 0.0066, 0.0092 및  $0.015 \text{ min}^{-1}$ 로, TTZ의 경우 0.042, 0.077 및  $0.110 \text{ min}^{-1}$ 로 각각 얻어졌다.

## 감사의 글

이 논문은 2006학년도 동명대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어진 것임.

## 참고문헌

- 1) 지성규, 2005, 최신 식품첨가물 이론과 실제, 식품저널, pp.598-645.
- 2) 문범수, 1992, 식품첨가물, 수학사, pp.133-134.
- 3) 조인술, 조규민, 박상주, 2002, 염색가공학, 형설출판사, pp.29-31.
- 4) 정경수, 이호인, 1997, 광촉매 반응과 그 응용, 대한화학회지, 41(12), 682-710.
- 5) 주현규, 전명석, 이태규, 1999, 광촉매의 이론과 적용, 대한환경공학회지, 21(6), 1231-1240.
- 6) 김영도 역, 2001, 광촉매의 세계, 대영사.
- 7) 김영도 역, 2001, 광촉매의 실제, 대영사.
- 8) 강준원, 1993, 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화 처리공정의 kinetic에 관한 연구(I), 대

산화아연 현탁액에 의한 타르색소의 광분해

- 한환경공학회지, 15(2), 501-510.
- 9) 구분태 외 5인, 2001, 고정화된 광촉매를 이용한 염료의 연속분리제거, 대한환경공학회지, 23(12), 1955-1962.
- 10) 이치영, 송민영, 2001, 이산화티타늄계 광촉매를 이용한 톨루엔의 처리특성, 환경관리학회지, 7(3), 367-374.
- 11) 정갑섭, 2003, UV/TiO<sub>2</sub>에 의한 수용성 염료의 분해에 관한 연구, 한국환경과학회지, 12(3), 319-324.
- 12) 정갑섭, 나석은, 이화수, 2004, UV/TiO<sub>2</sub>공정을 이용한 수중 Tartrazine의 광촉매 분해, 한국전문대학 교육연구학회지, 5(2), 183-188.
- 13) 정갑섭, 최수일, 2004, TiO<sub>2</sub>현탁액에 의한 Brilliant Blue FCF의 광촉매 분해, 한국환경과학회지, 13(6), 599-603.
- 14) 이태규, 김종순, 최원용, 2001, 나노 광촉매의 제조와 전망, 공업화학 전망, 4(6), 28-43.
- 15) 신동우, 김법진, 김용태, 2001, 나노입자 이산화티탄 광촉매의 개발 및 상용화, 공업화학 전망, 4(6), 18-27.
- 16) 전희동, 1994, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, J.KSEE(16), pp.809-818.