

## 반응성에 따른 반응성 염료들의 결합 메커니즘들의 다양성

원성욱, 한민희, 윤영상\*  
 전북대학교 환경·화학공학부  
 (ysyun@chonbuk.ac.kr\*)

## A variety of the binding mechanisms of reactive dyes according to their reactivity

Sung Wook Won, Min Hee Han, Yeoung-Sang Yun\*  
 Division of Environmental and Chemical Engineering, Chonbuk National University  
 (ysyun@chonbuk.ac.kr\*)

## 1. 서론

염색폐수는 소량의 잔여 염료의 농도에 의해서도 짙은 색깔을 나타내므로 민원의 대상이 되고 있으며, 수계에서는 햇빛을 차단함으로써 수중식물의 성장에 악영향을 미친다. 또한, 대부분의 염료는 무독하지만 일부 염료는 발암성과 돌연변이를 유발한다는 사실이 보고되기도 하였다[1]. 이러한 염료들은 빛, 물 그리고 산화제에 안정하도록 설계가 되어 있어서 수중에 노출되었을 때 생분해가 잘 되지 않는다.

염색폐수 중의 염료를 제거하는 방법에는 생물학적 처리법, 오존법, 펜톤 시약법, 산화법, 흡착법, 막분리법 등이 있다. 산화법, 펜톤 시약법, 오존법과 같은 방법들은 화학적 슬러지를 발생하고 해로운 중간 생성물이 발생되며 운전비용이 비싸다는 단점이 있다. 생물학적 처리방법은 일반적으로 활성화된 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착 또는 분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있으나, 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 되지 않는 단점을 가지고 있다[2]. 그리고 염색폐수내의 염료는 대부분이 생물학적으로 분해하기 어려운 물질로 구성되어 있고 분해가 되더라도 독성물질을 생성할 수 있기 때문에 처리효율이 좋지 못하다[3]. 막분리법은 염료의 종류에 상관없이 제거하지만 분리 후에 남아있는 농축된 잔여물의 처리문제가 발생하고 초기 투자비가 많이 들고 또한 전처리 등의 공정이 복잡하다. 한편, 흡착법은 폐수로부터 오염물질을 제거하는 효율과 경제적인 처리공정이 간단하여 경제적으로 실행할 수 있음이 증명되었기 때문에 여타의 방법에 비해 가장 타당성이 높은 방법으로 알려져 있다[4]. 그러나 흡착법에서 일반적으로 사용되는 활성탄은 가격이 비싸고 대부분 재생이 되지 않는다는 단점이 있어 값이 싸면서 염료 흡착에 쉽게 이용할 수 있는 물질로 바이오매스, 점토류, 농업폐기물 등에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

이전의 논문에서 발효폐기물인 *Corynebacterium glutamicum* 바이오매스는 반응성 염료를 제거하기 위한 생체흡착제로서 사용되었고 반응성 염료에 대해 높은 흡착성능을 가지고 있음을 보였다 [5]. 반응성 염료는 수중에서 (-)극성을 띤 형태로 존재하고 있어서 산성의 수용액에서 바이오매스의 수소화된 아민그룹과 쉽게 결합을 하였다. 마찬가지로 *Rhizopus arrhizus* 바이오매스 [6]와 가교 결합된 치토산 비드 [7]에 의한 염료 흡착에서도 비슷한 결과를 보였다. 이처럼, 산성조건하에서 바이오매스의 아민 그룹은 반응성 염료와 결합할 수 있는 결합자리로 알려져 있다. 중성 또는 염기성 조건하에서 반응성 염료인 Reactive Orange 16과 Reactive Blue 4는 바이오매스에 의해 일부 제거가 되지만, Reactive Yellow2와 같은 반응성 염료는 전혀 제거되지 않는다. 이처럼 반응성 염료

는 수용액의 pH에 따라 흡착유형이 달라지는데 현재까지는 그 이유에 대해서 별로 연구되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 pH 변화에 따라 달라지는 흡착유형의 원인에 대해 살펴보고 특정 pH조건(산성, 중성 또는 염기성)에서 일어나는 흡착 메커니즘들을 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 바이오매스는 대규모 발효공정에서 대량으로 배출되는 발효부산물로서 주성분은 아미노산을 생산하는 균주(*C. glutamicum*)의 바이오매스이다. 이 발효폐기물은 건조된 분말상태로 한국BASF(군산)에서 제공받았다. 이런 가공되지 않은 바이오매스 1 kg과 증류수 1 L을 duran bottle에 넣고 교반기에서 2시간 동안 120 rpm으로 교반시킨 후 원심분리하여(3000 rpm) 상등액을 따로 제거하였다. 불순물이 제거된 바이오매스 1 kg은 1 N HNO<sub>3</sub> 수용액 2 L와 120 rpm으로 교반시켜 바이오매스 표면의 작용기를 수소이온화시켰다. 그리고 수소이온화된 바이오매스는 증류수로 3회 세척한 후 오븐에서 60 °C로 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 바이오매스는 잘게 부수어 분말로 만들어 데시케이터 안에 보관하였으며, 모든 실험은 수소이온화된 바이오매스가 이용되었다. 모델 염료로서는 Sigma-Aldrich Korea에서 구매된 Reactive Yellow 2 (RY2), Reactive Orange 16 (RO16)과 Reactive Blue 4 (RB4)가 사용되었다.

### 2.2. 흡착실험 및 분석

생체흡착의 pH 의존성을 이해하는데 도움이 되는 염료흡착량과 최종 pH의 평형관계를 알아보기 위하여 pH edge 실험을 수행하였다. 실험은 여러 개의 50 mL 튜브에 500 mg/L 염료수용액 40 mL과 바이오매스 10 g/L씩을 각 튜브에 넣고 1 N NaOH 또는 1N HNO<sub>3</sub>을 이용하여 pH를 1에서 12까지 다르게 조정하였다. 그리고 pH가 조정된 튜브들은 20±2 °C의 상온에서 24시간 동안 160 rpm에서 교반시켰다.

바이오매스의 염료 흡착 성능을 비교평가하기 위해서는 등온흡착(isotherm) 곡선이 필요하다. 이 실험은 온도와 pH를 일정하게 유지시키고 다양한 염료 농도에서 염료 흡착량을 측정하는 실험이다. 실험은 여러 개의 50 mL 튜브에 바이오매스 0.4 g과 염료 초기 농도를 50 mg/L에서 5000 mg/L로 달리한 염료수용액 40 mL씩을 넣고 각 튜브의 pH를 특정한 값으로 일정하게 하였다. 각 튜브는 20±2 °C의 상온에서 24시간 동안 160 rpm에서 교반시켰다. 흡착실험이 진행되는 동안 pH를 관찰하면서 1 N NaOH 또는 1 N HNO<sub>3</sub> 수용액을 이용하여 용액의 pH를 일정하게 조절하였다. 흡착평형에 도달한 후, 액상에 남아 있는 염료의 농도는 원심분리 후 분광광도계(UVmini-1240, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 각 염료의 최대흡광도에서 측정하였다.

LC/MS 분석은 수용액에 존재하는 반응성 염료의 형태들을 알아보기 위하여 수행되었고 Agilent 1100 Series capillary LC 시스템이 연결된 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap SL ion trap mass spectrometer를 사용하였다. Agilent ZORBAX 300SB-C18 (2.1×150 mm, 5 $\mu$ m) 컬럼은 이동상으로써 0.01% aqueous trifluoroacetic acid(TFA)와 acetonitrile의 혼합물을 사용하였다. Ion trap mass spectrometer는 50-2200 m/z의 표준 질량 범위를 가진 positive ion mode상의 electrospray (ESI) source와 함께 운전되었다. 반면, XPS 분석은 바이오매스에 의한 반응성 염료의 흡착 전·후에 대해 바이오매스 표면 조성의 변화를 알아보기 위하여 실시되었다. 분석은 monochromated Al K $\alpha$ X-ray 광원 (1486.71 eV)을 가진 AXIS-NOVA spectrometer에 의해 이루어졌고 XPS 장비는 84.0 eV의 결합에너지를 가진 Au4f<sub>7/2</sub>로 초기화되었다.

### 3. 결과 및 토론

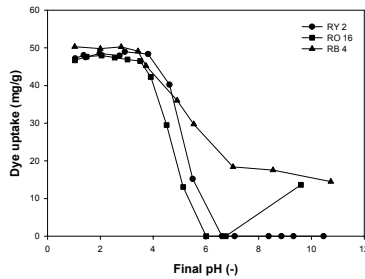


Fig. 1. Effect of the pH.

민감한 변화를 보였으며 반응성 염료의 종류에 대해서도 달라지는 것을 볼 수 있었다.

이전의 연구에서 중성이하에서 *C. glutamicum* 균체에 의한 반응성 염료의 흡착은 바이오매스 표면의 (+)극성은 락탐 아민 그룹과 반응성 염료의 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>간의 정전기적 인력 때문에 결합된다고 보고하였다. 하지만 염기성 조건에서는 바이오매스의 아민그룹이 더 이상 극성을 띠지 못하기 때문에 반응성 염료와 결합할 수 있는 결합자리가 없게 된다. 하지만, Fig. 1에서 보듯이 RO16과 RB4의 경우 바이오매스와 결합이 이루어졌음을 보여준다. 이 결과는 염기성 조건에서 이루어지는 결합은 정전기적 인력이 아닌 다른 메커니즘에 의한 것으로 생각되어진다.

각 반응성 염료에 대한 등온흡착실험은 다양한 pH에서 이루어졌으며, 그 결과는 Fig. 2에서 보여주고 있다. RY2는 pH 2와 pH 4에서 170.2 mg/g과 48.8 mg/g의 최대흡착량을 보였으며, pH 7과 11에서는 거의 흡착되지 않았다. RO16의 경우는 pH 2와 pH 4에서 156.6 mg/g과 64.0 mg/g의 최대흡착량을 보였고 pH 7에는 거의 흡착되지 않았으며 pH 11에서는 염료의 농도에 거의 비례하게 흡착량이 증가하는 것을 보여 주었다. RB4는 pH 2와 pH 5에서 180.4 mg/g과 108.3 mg/g의 최대흡착량을 보였고 pH 7과 11에서도 특이한 형태로 염료의 농도가 증가할수록 흡착량도 증가하는 것을 볼 수 있었다. pH 11에서 RO16과 RB4가 흡착된 바이오매스를 가지고 각각 pH 7에서 탈착을 시켜보았다. 하지만 둘 다 전혀 탈착되지 않는 결과를 보였다. 이는 pH 11에서 바이오매스에 결합된 RO16과 RB4는 물리적으로 결합되어 있지 않고 단단한 화학결합을 형성하고 있는 것으로 보인다.

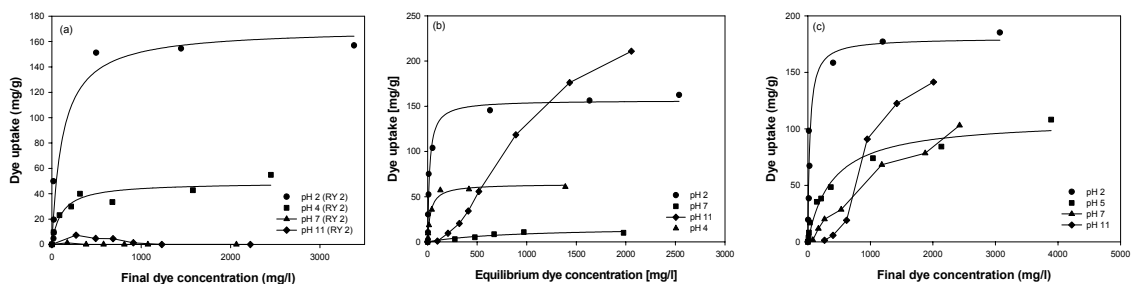


Fig. 2. Isotherms of reactive dye sorption on the *C. glutamicum* biomass at various pHs. (a) RY2, (b) RO16, (c) RB4.

LS/MS 분석을 통해, 반응성 염료들은 수용액의 pH에 따라 다양한 형태로 존재하고 있음을 확인하였다. 그 중 RO16은 sulfatoethylsulfon 그룹을 반응기로 가지고 있는 염료로 수용액상에서 원형, 중간체(sulfatoethylsulfon이 hydroxyethylsulfone으로 변환) 그리고 가수분해된 형태로 존재하였다. 또한, 수용액의 pH가 증가할수록 원형과 중간체의 비율은 감소하였고 대신 가수분해된 형태는 증가를 하였다. RB4의 경우 2개의 C1가 하나 또는 두 개 모두 수소로 치환된 형태로 존재함을 LC/MS 분석으로 확인할 수 있었으며 이

역시도 pH가 증가할수록 C1가 수소로 치환된 형태의 비율이 증가하였다. 반면, RY2는 상온에서 pH 변화에 따라 원형을 유지하는 것을 확인하였다. 이처럼, 반응성 염료들은 수용액의 pH에 따라 형태가 달라지며, 그 이유는 반응성 염료가 가진 반응성에 의한 것으로 보인다. R016은 중간 정도의 반응성을 가지며, 반응기인 sulfatoethylsulfon 그룹은 알칼리 조건에서 hydroxyethylsulfone 그룹으로 변환된 후, 섬유의 -OH 그룹과 결합할 수 있다. RY2와 RB4는 헤테로환 방향족화합물로서 헤테로환 방향족화합물의 탄소원자는 탄소환 방향족화합물의 탄소원자보다 양성도가 커서 섬유 중의 관능기인 친핵체의 공격을 받기 쉬우므로 반응성이 커진다. RB4는 탈리기로 두 개의 C1를 가지고 있어 대단히 반응성이 크며, 저온에서도 쉽게 섬유의 친핵체와 결합을 할 수 있다. 반면, RY2는 하나의 탈리기(C1)를 가지고 있어 반응성이 작으며 고온(70~90°C), 강염기성 조건에서만 섬유와 결합할 수 있다. 이와 같이, 반응성 염료의 반응기는 섬유중의 관능기 (예를 들면, 셀룰로오스섬유의 수산기)와 친핵치환반응 또는 친핵부가반응을 통해 결합하고 부반응으로 물과 반응하여 가수분해가 일어난다고 알려져 있다. Fig. 1과 2에서 보였던 것처럼, 중성 또는 염기성 조건하에서 바이오매스와 R016 (또는 RB4)의 결합은 반응성 염료가 섬유와 결합하는 메커니즘과 동일한 것으로 보인다. 이를 확인하기 위하여, pH 11에서 염료 결합 전·후의 바이오매스에 대해서 XPS 분석이 이루어졌다. 결합후의 바이오매스를 염료가 결합되기 이전의 바이오매스와 비교했을 때, 결합후의 바이오매스는 상대적으로 C-O-C의 면적비가 뚜렷하게 증가하였고, 반면 O-H의 면적비는 감소한 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 바이오매스의 -OH 그룹이 반응성 염료와 결합하여 새롭게 C-O-C 그룹을 생성하였음을 말해준다. 결론적으로, 바이오매스와 반응성 염료간의 결합 메커니즘은 산성에서 극성에 의한 정전기적 인력으로 여겨지며, 중성 또는 염기성 조건에서는 반응성 염료의 반응성에 따라 친핵치환반응 또는 친핵부가반응에 의한 화학결합으로 보인다.

### 참고문헌

1. Mittal, A.K. and Gupta, S.K., "Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *fomitopsis carnea*: batch studies", *Wat. Sci. Technol.*, **34**, 81-87(1996).
2. Carliell, C.M., Barclay, S.J. and Buckley, C.A., "Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full scale trials", *Wat. SA*, **22**, 225-233(1996).
3. Zümriye A., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", *Process Biochem.*, **40**, 997-1026(2005)
4. Choy, K.K.H., McKay, G. and Porter, J.F., "Sorptions of acid dyes from effluents using activated carbon", *Resour., Conserv. Recycl.*, **27**, 57-71(1999).
5. Won, S.W., Choi, S.B., Chung, B.W., Park, D., Park, J.M., Yun, Y.-S., "Biosorptive decolorization of Reactive Orange 16 using the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum*", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7865-7869(2004).
6. O' Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., "Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass", *Enzyme Microb. Technol.*, **31**, 456-463(2002).
7. Chiou, M.S., Chuang, G.S., "Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads", *Chemosphere*, **62**, 731-740(2006).