

이산화염소와 과산화수소에 의한 리그닌 모델화합물의 탈메틸화

윤 병 호 · 김 세 종*

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서 론

본 연구에서는 페놀성·비페놀성 리그닌 모델화합물과 마쇄 리그닌을 이산화염소와 과산화수소로 처리한 후 잔존 리그닌 내에 존재하는 메톡실기를 측정하여 리그닌 구조 특성에 따른 분해 정도뿐만 아니라, 표백제의 활성염소량을 동일하게 조절함으로써 표백제 사이의 탈메틸화 특성을 시간 변화, pH, 그리고 약품 투여량에 따라 비교 분석하였다. 메톡실기 측정방법으로는 S. M. Baker가 소개한 GC를 이용한 측정법에 근거하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 모델화합물의 종류 및 합성

Apocynol과 veratryl carbinol을 사용하였으며, 각각 3,4-dimethoxyacetophenone 과 acetovanillone을 sodium borohydride로 환원시켜 제조하였다. 모델화합물의 구조는 그림 1과 같다.

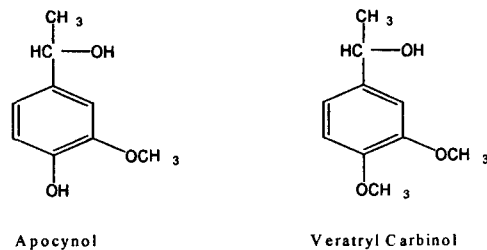


Fig. 1. lignin model compounds

2.2. MWL(Milled Wood Lignin) 제조

강원대학교 연습림에서 채취한 30년산 소나무를 사용하여 Björkman lignin 개량법 (Obst & Kirk 방법)으로 제조하였다.

2.3. 이산화염소 용액의 제조 및 정량

이산화염소 수용액의 제조-1000ml의 삼각 플라스크에 증류수 800ml, 37% HCl 25ml와 활성염소함량이 약 5~6%로 된 차아염소산나트륨 수용액 170ml를 가하였다. 순도 약 82%로 된 아염소산 나트륨 20g을 200ml의 증류수에 용해시키고 염소 수용액에 천천히 가하여 생성된 이산화염소 용액을 질소 가스로 Bubbling시켜 순수한 이산화염소 수용액을 제조하였다.

제조한 이산화염소 수용액의 농도는 4.3g/L였다.

2.4. 샘플의 표백제 처리조건

처리시간은 1, 5, 30, 60, 180분, pH는 이산화염소의 경우 pH 4, 과산화수소 pH 11, 온도는 45°C, 반응 첨가량은 이산화염소와 모델화합물의 몰 비율 1:1로 처리하였으며, 과산화수소는 이산화염소와의 비교를 위하여 활성염소량으로 같은 양을 처리하였다. MWL의 경우는 특정 분자량이 없으므로, Apocynol과 같은 양의 표백제로 처리하였다.

2.5. GC(Gas Chromatography)분석용 샘플 제조 방법 및 분석 조건

리그닌 샘플(20-25mg)을 HI 5mL에 용해시킨 후 혼합물을 130°C에서 20분간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 얼음물로 15분간 냉각시킨 후 냉각기를 통해 정확히 펜탄 10mL를 첨가하였다. 메틸 요오드 추출을 위하여 15분간 교반한 후 주사기로 펜탄층을 따로 취하였다. 펜탄층 혼합액을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 Microsyringe를 이용하여 3 μ l를 취하여 주입하였다. 이미 메톡실기의 양을 알고 있는 Vanillin, acetovanillon, 3,4-dimethoxyacetophenone을 동일한 방법으로 처리하여 표준용액으로 사용하였다.

GC모델은 Agilent사 HP-6890 series를 사용하였으며, 컬럼은 HP-innowax(30m \times 0.25mm, film thickness id. 0.25 μ m), Flame Ionization Detector를 사용하였으며 기타 조건은 표 1과 같다.

Table. 1. Analytical conditions of gas chromatography

Carrier gas	Helium	Oven temp., °C	85
Injector temp., °C	110	Detector temp., °C	150
split ratio	1/120	Flow rate, ml/min	0.7
run time, min	6		

3. 결과 및 고찰

3.1. Apocynol의 탈메틸화

페놀성 수산기는 리그닌의 반응을 촉진시키며, 산화에 의한 벤젠핵 개열반응의 개시점이 된다. 따라서 페놀성 수산기를 가지고 있는 Apocynol의 경우 산화제에 의한 반응이 상당량 일어나며, 특히 탈메틸화 반응이 주반응이 될 것으로 생각된다. Apocynol을 이산화염소로 처리했을 경우, 반응 시작 5분 이내에 45.69%의 탈메틸화가 일어났다. 반응 시작 60분 경과 후, 56% 정도의 메톡실기가 떨어져 나가면서 더 이상의 메톡실기 개열은 일어나지 않았다(표 2). Ni 등은 염소 및 이산화염소 처리시 탈메틸화는 탈리그닌화와 직접적인 관계가 있다고 보고한 바 있다. 또한 그들은 바닐릴 알콜을 이산화염소 처리시(model : ClO₂ = 1:2 (molar ratio)) 47.2%의 탈메틸화가 일어난다고 보고하였다. Ni 등은 설퍼민산을 이용하여 염소에 의한 영향을 제거하였기 때문에 상대적으로 낮은 탈메틸화를 나타냈다고 보고하였다. 본 실험에서의 결과는 이들의 결과와 잘 일치하고 있다. 단, 본 실험에서는 생성된 메탄올의 양을 측정하여 간접적인 탈메틸화의 양을 정량한 것이 아니라, 생성된 메탄올을 제거한 후 잔존 리그닌 내에 존재하는 메톡실기의 양을 직접적으로 정량하였다.

페놀성 리그닌 구조를 과산화수소로 처리할 경우 20.5%의 탈메틸화가 일어났다. 이산화염소로 처리할 경우보다 상대적으로 적은 양의 탈메틸화가 일어났으나 시간에 따른 탈메틸화 경향은 유사하게 나타났다. 즉, 초기 5분 이내에 상당히 빠른 탈메틸화가 일어나며 이후 느리게 일어났다.(표 2)

3.2. Veratryl Carbinol의 탈메틸화

일반적으로 비페놀성 리그닌 구조는 이산화염소 단독의 영향에 의해서는 잘 산화되지 않으며, 이는 리그닌의 페놀성 수산기를 아세틸화시켜 산화 처리하여 확인되었다. 그러나, 표 2의 결과에서 볼 수 있듯이 비페놀성 구조인 veratryl carbinol의 경우도 이산화염소에 의해서 약 39%의 탈메틸화가 일어났다. 이러한 결과는 예상했던 탈메틸 정도보다 다소 높은 값이다. 시간에 따른 분해 경향을 보면 Apocynol의 경우와 상당히 유사하다. 물론, 이산화염소는 첨가제를 통해 차아염소산을 제거하지 않은 상태에서는 페놀성·비페놀성 리그닌 구조의 벤젠핵을 개열시켜 리그닌을 분해할 수 있다. 이산화염소 표백시 50-60%의 차아염소산이 생성되며, 이는 곧 분자염소로 작용하여 유기염소

Table 2. Effect of Reaction time on the rate of Demethylation

		Methoxyl content, weight %	
		Chlorine Dioxide	Hydrogen Peroxide
Apocynol	not-treated	18.4537 (Calc. methoxyl content : 18.4516)	
	After 1 min.	11.15	15.23
	After 5 min	10.95	14.83
	After 30 min	9.18	14.51
	After 60 min	8.59	14.52
	After 180 min	8.73	14.67
Carbinol	not-treated	34.0645 (Calc. methoxyl content = 34.0621)	
	After 1 min	23.64	32.00
	After 5 min	23.36	30.48
	After 30 min	21.06	29.73
	After 60 min	20.69	29.07
	After 180 min	20.76	29.39
MWLsw	not-treated	13.72	
	After 1 min	11.32	13.54
	After 5 min	10.46	13.36
	After 30 min	10.36	12.81
	After 60 min	10.29	12.55
	After 180 min	10.29	12.69

화합물의 생성을 초래한다고 보고된 바 있다. 즉, 이산화염소 처리시 염소의 영향을 배제할 수 없다.

Ni 등은 veratryl alcohol을 이산화염소 1:2 비율로 처리할 경우 28.2%의 탈메틸화가 일어난다고 보고하였다. 본 연구에서는 약 39%의 탈메틸화가 일어났다. 이러한 차이가 나는 것은 온도의 영향뿐만 아니라, 차아염소산에 의한 분자염소의 영향 때문일 것이다.

Veratryl carbinol을 과산화수소로 처리했을 경우 약 14%의 탈메틸화가 일어났다 (표 2). 이는 알카리 조건인 과산화수소 표백시 quinonemethide가 생성될 수 있으며, 이후 Dakin-like 반응을 거쳐서 탈메틸화가 일어나기 때문으로 생각된다.

3.3. MWL의 탈메틸화

MWL은 페놀성·비페놀성 리그닌 기본구조가 주로 에테르결합과 탄소-탄소 결합을 하고 있으며, 침엽수 MWL의 경우 100C₉당 95-100개의 메톡실기와 15-30개의 수산기를 가지고 있다. 실험결과 미반응 MWL의 메톡실기는 13.72%(weight)이며, 반응 경향은 리그닌 모델화합물과 같으나, 구조 자체가 가지는 특성 때문에 탈메틸화는 상대적으로 낮게 일어났다. 특히 과산화수소로 처리할 경우에는 상당히 적은 양(약 8.5%)의 탈메틸화가 일어났다(표 2).

3.4. pH가 탈메틸화에 미치는 영향

이산화염소는 pH에 따라서 상당히 다른 이온생성량을 나타내고 있다. 이러한 이온 생성량에 따라, 활성 반응종이 달라지게 되며 결과적으로 탈메틸화에 상이한 영향을 미칠 것으로 생각된다. 실험 결과 pH 4에서 가장 높은 탈메틸화가 일어났으며, pH 2, pH 6순으로 나타났다(표 3).

과산화수소는 산성조건에서는 OH^+ 로서 분자염소와 유사한 친전자체로 작용하며, 알칼리 조건하에서는 HOO^- 가 비교적 약한 친핵체로 작용한다. 실험 결과, 산성 조건에서는 이산화염소와 거의 유사한 탈메틸화 값을 나타내며, 주로 착색구조 제거가 목적인 알칼리 조건에서는 상대적으로 적은 탈메틸화를 나타냈다(표 3).

3.5. 약품첨가량이 탈메틸화에 미치는 영향

본 실험은 시료와 시약의 물 비율 1:1을 기본으로 하여 행해졌다. 약품 첨가량에 따른 탈메틸화 경향을 알아보기 위하여 물 비율 0.5:1과 2:1로 처리한 결과 표 4와 같이 탈메틸화는 이산화염소의 첨가량에는 거의 직선상으로 비례하는 것으로 나타났다. 하지만, 과산화수소의 첨가 시에는 탈메틸화 정도에 한계가 있는 것으로 나타났다.

Table 3. Effect of pH on the rate of demethylation

		Methoxyl content, weight %		
		Apocynol, 18.4537	Carbinol, 34.0645	MWL _{sw} , 13.72
ClO ₂	pH 2	9.98	18.99	10.25
	pH 4	8.59	20.69	10.29
	pH 6	10.93	26.75	10.85
H ₂ O ₂	pH 4	10.87	23.54	11.22
	pH 11	14.52	29.07	12.55

Table 4. Effect of chemical charge on the rate of demethylation

	ClO ₂ (ClO ₂ : sample)			H ₂ O ₂ (ClO ₂ : sample)		
	0.5:1	1:1	2:1	0.5:1	1:1	2:1
Apocynol	13.84	8.59	2.77	16.53	14.52	13.89
Carbinol	27.25	20.69	11.92	32.46	29.07	28.31
MWL _{sw}	12.07	10.29	8.23	13.02	12.55	12.35

4. 결 론

- 1) Gas Chromatography를 사용하여 리그닌의 메톡실기 함량을 효과적으로 정량할 수 있었다.
- 2) 이산화염소와 과산화수소 처리시 비페놀성 리그닌 구조보다는 페놀성 리그닌 구조에서 탈메틸화가 더 많이 일어났다.
- 3) 상대적으로 적은 양이긴 하지만, 비페놀성 구조에서도 탈메틸화가 분명히 일어났다.
- 4) 이산화염소 처리시 페놀성 구조의 탈메틸화는 pH 4 > pH 2 > pH 6 순으로 나타났고, 비페놀성 구조 및 MWL의 경우는 pH 2에서 최대의 탈메틸화가 일어났다.
- 5) 산성 조건에서의 과산화수소는 친전자체로 작용하여 높은 탈메틸화를 나타냈다.
- 6) 실험 범위 내에서 탈메틸화 정도는 이산화염소 첨가량에 직선적으로 비례하였으며, 과산화수소의 첨가 시에는 완만한 증가를 보였다.

인용문헌

1. Zakis, G. F., Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, pp.3-11, Received June 15, 1995.
2. Baker, S. M. 573-574, *Holzforschung*, Vol. 50, No. 6, 1996.
3. Björkman, A.; Person, B.: Studies on finely divided wood, *Svensk Papperstid.*, p.60, p.285, 1957.
4. Dence, C. W., Gupta, M. K. , Sarkanen, K. V., *Tappi*, 45(1), 29, 1962.
5. Ni, Y., Kubes, G. J. and A.R.P. van Heiningen, *JPPS*, 16(1), January, 1990.
6. Ni, Y., Kubes, G. J., A.R.P. van Heiningen, *J. Wood Sci. Tech.* 87-94, 1995.
7. Gellerstedt, G. and Lindfors, E-L, *Tappi Journal*, June 1987.
8. Ni, Y., Shen, X. and A.R.P. van Heiningen, *J. Wood Chem. Tech.* 14(2), 243-262, 1994.
9. Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H., *LIGNINS*, Wiley-Interscience, p.473, 1971.
10. Kolar, J. J., Lingren, B. O., Pattersson, B., *Wood Sci. Technol.* 17;117, 1983.