

빛에 의한 리그닌-금속 착화합물의 생성

윤병호¹⁾, 왕립균²⁾, 김세종¹⁾, 최경화¹⁾

¹⁾강원대학교 제지공학과, ²⁾성창정밀화학

1. 서론

기계펄프인 TMP는 화학펄프와 비교할 때 백색도 안정성이 훨씬 더 낮기 때문에 수명이 짧은 제품에 사용되고 있다. 기계펄프의 색전환은 주로 빛, 열, 산소, 수분과 중금속에 의해 야기된다¹⁻⁵⁾. 리그닌-금속 착화합물은 비록 적은 양이 존재하더라도 가시영역에서 강한 흡수도를 나타내어 펄프의 색전환에 크게 기여하는 것으로 보고된 바 있다⁶⁻⁹⁾.

리그닌-금속 착화합물의 구조는 다음과 같은 것으로 제안되어왔다(그림 1).

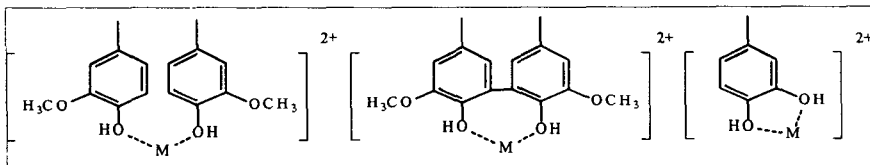


Fig. 1 Proposed structures of lignin-metal complexes supposing the metal ion is M^{2+} .

이는 반응 용액 중에 페놀성 구조와 염화철에 의한 리그닌-금속 착화합물의 보고이다. 그러나 빛에 의한 리그닌-금속 착화합물에 대한 정보는 거의 없는 상태이다. 따라서 본 연구에서는 광조사 중에 금속 착화합물이 생성될 수 있는지에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

침엽수 90%와 활엽수 10%를 사용하여 제조한 TMP를 사용하였다. 여과지로는 91.0% ISO 백색도를 가진 WHATMAN Qualitative No.2를 사용하였다. TMP에 존재하는 Fe, Cu, Mn의 함량은 Perkin Elmer-403 원자 흡광 광도계를 사용하여 측정하였다. 실험실 상에서 과산화수소 표백한 후 수초지하였다.

Apocynol은 acetoguaiacone을 veratryl methyl carbinol은 acetoveratrone을 환원하여 합성하였고¹¹⁾ 그 이외는 시판품을 이용하였다. Biseugenol은 eugenol을 염화철로 처리하여 합성하였다¹²⁾. 실험에 사용한 리그닌 모델화합물의 구조는 그림 2와 같다.

50 mm X 110 mm 크기의 수초지를 리그닌 모델화합물 용액과 금속 이온 용액에 60초간 침지시킨 후 30 °C, RH 70 %에서 2 시간동안 건조하였다.

금속 이온과 catechol은 0.01M 용액이었고 biseugenol은 1.2×10^{-3} M 에탄올 용액이며 다른 리그닌 모델화합물들은 0.01 M 에탄올 용액상태로 실험하였다.

그 후 수초지는 Microscal(England) 社의 노화시험기에서 5 단계로 나누어 5 시간 동안 노화시켰다. 헌터 백색도 측정기로 백색도를 측정하였다. 그 값들은 다음 식을 이용하여 Post-Color No.로 변환시켰다.

$$PC\text{-number} = [(1 - R_{\infty})^2 / (2R_{\infty})]_{\text{after aging}} - [(1 - R_{\infty})^2 / (2R_{\infty})]_{\text{before aging}}$$

U-2310 UV-spectrometer(Hitachi)를 이용하여 UV-vis 흡광도를 측정하였다.

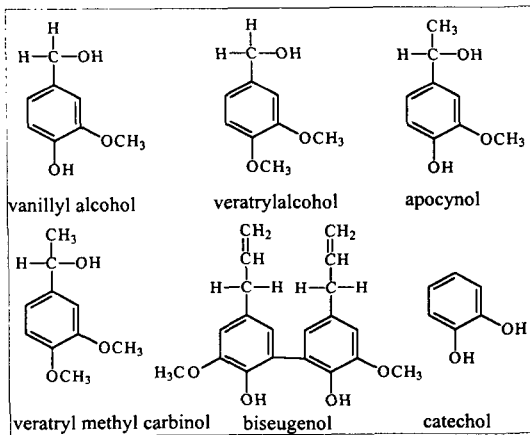


Fig. 2. Structures of lignin model compounds

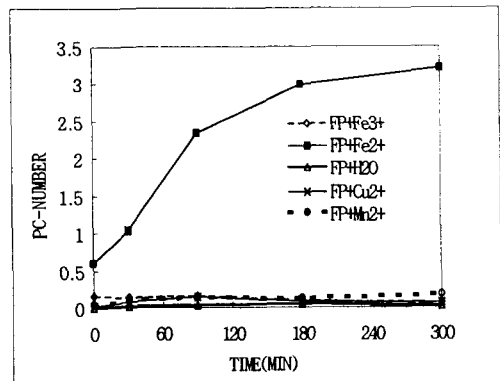


Fig. 3. PC-number variation of filter paper treated with metal ions followed by photo-irradiation.

3. 결과 및 고찰

3.1 TMP의 잔존 금속 이온

시료 TMP 내의 철, 구리와 망간의 양은 각각 35.0, 1.30과 19.6 ppm이었다; DTPA로 전처리한 후의 양은 각각 22.4, 0.25 and 0.825 ppm으로 감소하였다.

3.2 금속 이온/리그닌 모델화합물로 처리한 여과지의 노화

금속 이온의 첨가

그림 3은 여과지를 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 로 단독 처리했을 때 백색도는 거의 변화 없음을 보여준다. 그러나 Fe^{2+} 는 백색도를 상당히 감소시켰다. 이것은 Fe^{2+} 자체가 Fe(III) 착색 물질, 즉 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 을 형성하여 무기산화에 쉽게 관련된다는 사실로 설명될 수 있다.

리그닌 모델화합물의 첨가

그림 4는 여과지에 금속을 처리하지 않고 veratryl alcohol과 veratryl carbinol, vanillyl alcohol, apocynol의 리그닌 모델로만 각각 처리했을 때 veratryl alcohol과 veratryl carbinol은 백색도의 변화가 거의 일어나지 않았음을 보여준다. 그러나 vanillyl alcohol과 apocynol은 분명한 백색도 손실을 일으켰다. 또한 catechol의 경우는 훨씬 더 컸다.

리그닌 모델화합물과 금속이온의 첨가

여과지를 리그닌 모델과 금속 이온으로 처리한 후 광조사하였다. Apocynol과 catechol의 결과를 그림 5와 6에 나타내었다. 여과지를 같은 방법으로 처리했을 때 여과지를 리그닌 모델화합물 단독으로 처리했을 때와 비교해 부가적인 PC-number 증가가 일어났음을 볼 수 있다.

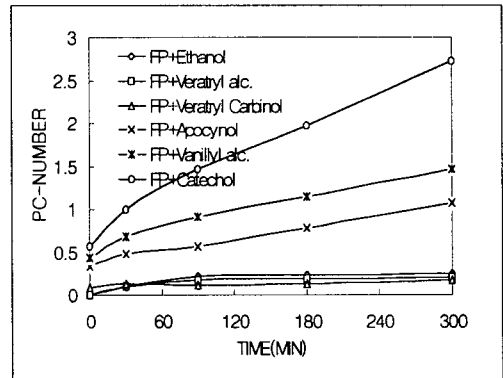


Fig. 4. PC-number variation of filter paper treated with model compounds followed by photo-irradiation.

부가적인 PC-number 증가는 catechol > guaiacyl structure > veratryl structure 순이었다. 이러한 결과는 veratryl 형태의 리그닌은 금속 이온과 쉽게 착화합물을 형성할 수 없음을 암시한다. Catechol은 벤젠 고리에 인접한 두 개의 자유 수산기를 가지고 있기 때문에 guaiacyl 구조보다 더 쉽게 리그닌-금속 착화합물을 형성하였다는 증거이다.

부가적인 PC-number 증가는 단순히 금속 이온 때문만은 아니다. 왜냐하면 그림 3에서 금속 이온만으로는 적은 PC-number 변화가 일어난 것으로 나타났기 때문이다. 이러한 부가적인 PC-number 증가는 다음의 반응식(LH : Lignin)에서 볼 수 있듯이, 두 가지 반응효과 때문일 수 있다; (1) 리그닌-금속 착화합물의 생성, (2) 리그닌 모델화합물의 금속 촉매 산화^{13, 14}.

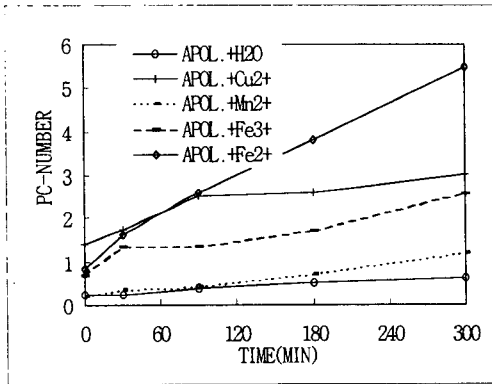


Fig. 5. PC-number variation of filter paper treated with apocynol & metal ions followed by photo-irradiation.

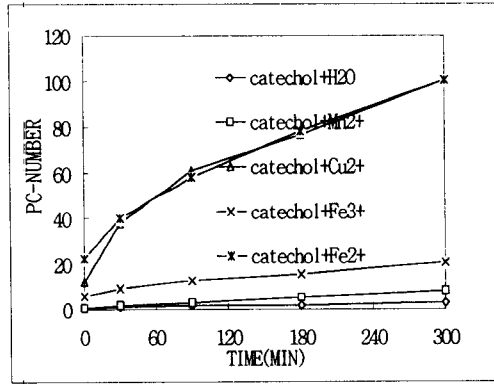
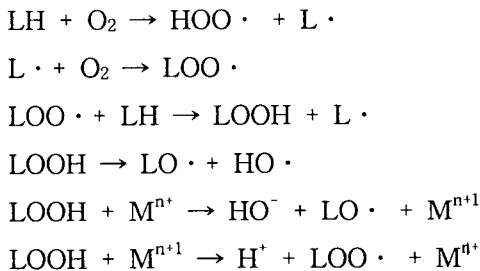


Fig. 6. PC-number variation of filter paper treated with catechol & metal ions followed by photo-irradiation.



광조사 중에 두 가지 반응이 부수적으로 작용하는 것으로 생각되지만 황색화에 미치는 개별적인 기여는 쉽게 분리해서 생각할 수 없다. 그러나 그림 5와 6의 조사 시간 0에서의 변화, 즉 초기 백색도 손실이나 PC-number 증가는 주로 광조사 전에 리그닌-금속 착화합물의 생성 때문인 것으로 추론된다.

TMP 수초지의 노화

TMP는 이미 일정량의 리그닌을 포함하고 있기 때문에 금속 이온만 처리하였다. 그림 7에서 볼 수 있듯이, TMP를 금속 이온으로 처리했을 때 PC-number는 상당히 증가하였다.

앞에서 언급했듯이, 광조사 중에 리그닌의 금속 촉매 산화가 일어날 수 있다. 따라서 산소와 빛이 없는 진공과 암실 처리에서 하룻밤 처리함으로써 리그닌-금속 착화합물의 단독 효과만 관찰될 수 있도록 실험을 설계하였다. 표 1에서 보는 바와 같이 금속 이온 용액에 침지 후, TMP의 백색도는 74.33에서 각각의 값으로 감소되었다. 이러한 사실로부터 산소, 빛 또는 금속 촉매 산화 없이 TMP 수초지 상에서 리그닌과 금속 이온의 착화합물이 형성될 수 있음을 알 수 있다.

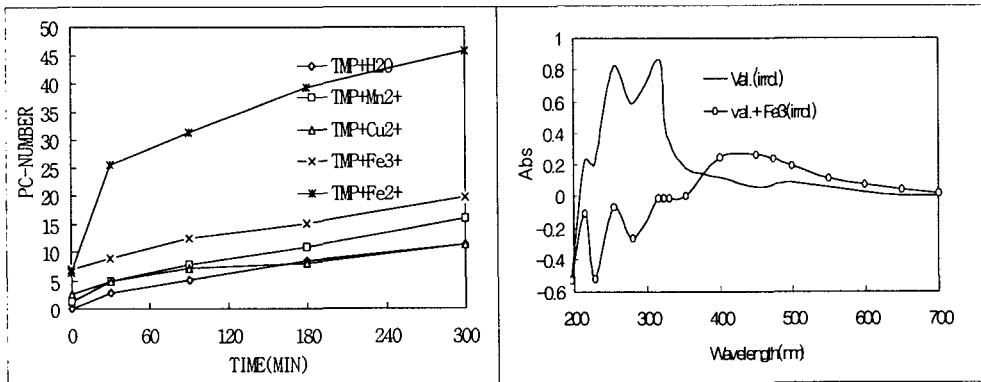


Fig. 7. PC-number variation of TMP sheets treated with metal ions followed by irradiation. Fig. 8. UV-visible spectrum of complex of ferric sulfate and vanillyl alcohol by photo-irradiation.

또한 vanillyl alcohol, apocynol과 catechol의 경우는 $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 다른 정도의 백색도 손실을 일으켰지만 TMP의 경우는 다소 차이가 있음을 알 수 있다.

UV-Visible 광도계를 이용한 리그닌 금속 착화합물의 검출

리그닌 모델화합물 용액과 금속 이온이 함께 혼합되었을 때 생성 가능한 리그닌-금속 착화합물의 흡광 특성을 조사하기 위하여 UV-visible 광도계를 사용하였다.

리그닌 모델화합물과 철 이온

염화철은 페놀과 매우 쉽게 착화합물을 형성할 수 있음을 잘 알려져 있다. 본 시험에서 catechol, veratryl alcohol, apocynol 또는 biseugenol과 철 이온의 혼합은 즉시 진한 색을 띤 착화합물을 형성하였다. 그러나 황산철은 염화철과 상당히 다르다. 본 실험에서 catechol은 황산철과 혼합했을 때 착색 착화합물이 바로 형성되었으나 다른 리그닌 모델화합물들과 혼합했을 때는 착색 착화합물은 검출되지 않았다. vanillyl alcohol을 황산철과 혼합했을 때, vanillyl alcohol의 UV 흡수도는 즉시 감소하였으나 가시 영역에서는 변화가 없었다. 이것은 그림 8에 보이는 434 nm 부근에서 최대의 흡수도를 나타내는데 불과하였다.

Table I. Brightness of TMP sheets under vacuum and darkness.

TMP + H ₂ O	TMP + Fe ²⁺	TMP + Fe ³⁺	TMP + Cu ²⁺	TMP + Mn ²⁺
74.33	63.67	65.74	71.66	73.03

Sheets doped with metal ions and kept in vacuum & darkness after 2hrs and brightness measured

Apocynol과 biseugenol을 황산철로 처리했을 때도 유사한 결과가 나타났다. 이러한 사실에 근거하여 어떤 경우 리그닌 모델화합물과 금속 이온이 혼합될 때 착화합물이 형성될 수 있고 즉시 색을 띄지는 않지만 이런 종류의 착화합물은 초기 리그닌의 UV 흡수도를 감소시킬 수 있음을 보여준다. 빛의 조사 시간을 연장하게 되면 리그닌의 구조 변화가 일어나며 조사에 의해 생성된 몇몇 새로운 구조들은 금속과 착색 착화합물

을 형성하기가 더 쉬워질 수 있다. 분명히 quinoids 구조와 같은 몇몇 새로운 구조들은 자체로 색을 띄고 있다. 이것은 다음과 같이 설명된다.

황산염구리와 리그닌 모델화합물

Catechol이 황산염구리와 혼합될 때, UV 흡수도는 즉시 변하지만 가시 영역에서는 뚜렷한 변화가 없음을 볼 수 있다. 그러나, 시료를 하루 정도 방치하였더니 그림 9에서 보는 바와 같이 504 nm에서 최대 파장이 나타났다. 이를 통해 광조사는 착색 리그닌-금속 착화합물의 생성을 도왔다고 생각되었다.

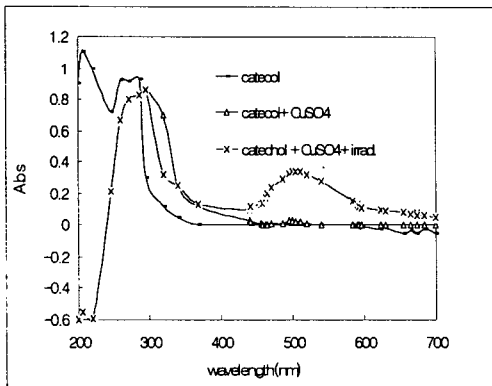


Fig. 9. UV-visible spectrum of complex of catechol and cupric sulfate.

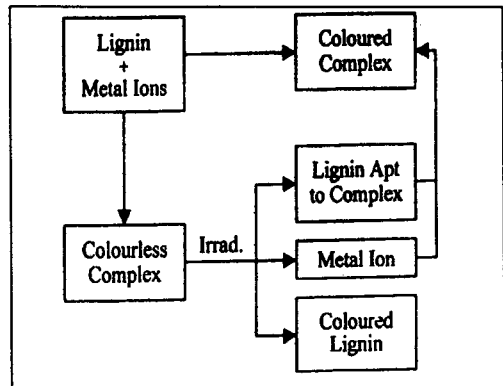


Fig. 10. Illustration showing that irradiation helps the formation of lignin-metal complexes.

구리는 그림 11에서와 같이 광조사하더라도 vanillyl alcohol과 착화합물을 형성하기가 더 어려운 것으로 나타났다. 예상 외로 동일한 조건에서 조사하였을 때 vanillyl alcohol은 vanillyl alcohol과 구리의 혼합물보다 더 착색되었다. 이러한 사실은 “금속 촉매 산화”는 이 경우 작용하지 않았음을 암시한다. 이러한 현상은 Cu^{2+} 가 여과지나 TMP 수초지 상에서 페놀성 리그닌과 혼합될 때 더 많은 백색도 감소를 일으켰던 고체 상태 연구의 결과와 상당한 차이가 있었다. 이러한 차이가 생기는 이유는 고체 상태와 액체 상태 사이에 pH가 다르기 때문으로 생각된다. 리그닌 모델화합물과 금속 이온의 혼합 용액에서 pH는 금속 이온의 가수분해로 인해 산성($M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 +$

2H⁺)이며 이것이 착화합물의 생성 가능성을 감소시켰다. 반면 수초지 표면에서의 pH는 훨씬 더 높고 리그닌과 금속 이온의 착화합물 생성이 더 용이하게 된다. 적은 양의 피리딘을 황산염 구리와 vanillyl alcohol의 혼합물에 첨가했을 때 피리딘을 황산염 구리 용액에 첨가했을 때와 비교할 때 더 색을 띤 물질들이 혼합물에 나타났다.

그러나, 그림 12에서 보는 바와 같이 biseugenol이 황산염 구리와 착화합물을 쉽게 생성했다는 사실은 주목할 만했다. biseugenol과 황산염구리가 혼합되자마자 착화합물이 생성되었다. biseugenol의 두 수산기 사이의 거리가 구리 이온에게 적합하여 착화합물이 형성되었다고 생각된다.

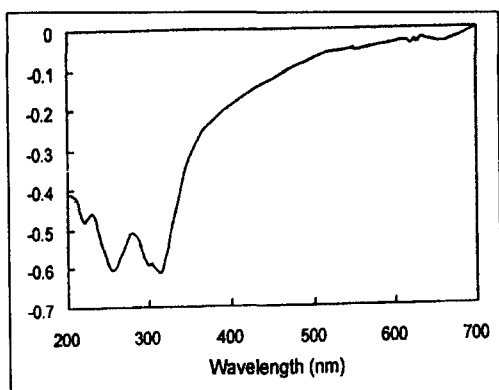


Fig. 11. UV-visible spectrum of vanillyl alcohol + cupric + irradiation. (S)/vanillyl alcohol + irradiation. (R).

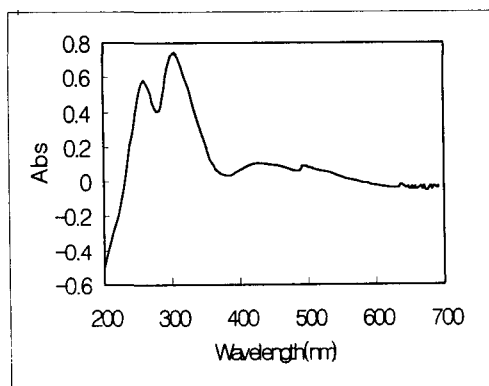


Fig. 12. UV-visible spectrum of the complex of biseugenol and cupric sulfate.

마그네슘과 리그닌 모델화합물

Catechol을 망간과 혼합했을 경우 UV-visible 스펙트럼에 직접적인 변화는 없었다. 그러나 소량의 피리딘 첨가에 의하여 착화합물이 생성되었다. Biseugenol, vanillyl alcohol은 더 높은 pH 조건에서도 망간과 착화합물을 형성하기가 더 어려운 것으로 나타났다.

약알칼리 조건에서 착화합물이 생성될 수 있는 반응기구는 그림 13과 같다;

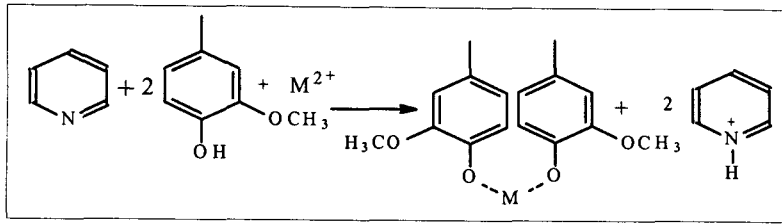


Fig. 13. Illustration showing that weakly basic condition helps the formation of lignin-metal complexes.

4. 결론

- 1) 여과지 상에서 리그닌 모델화합물과 금속 이온의 처리(Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+})는 여과지를 리그닌 모델화합물만으로 처리한 경우와 비교해 부가적인 백색도 손실을 일으켰다. 이러한 부가적인 백색도 손실은 리그닌-금속 착화합물이 생성되었기 때문이다.
- 2) UV-visible 분광계에 의한 분석은 다음과 같은 다양한 방식으로 착화합물이 생성될 수 있음을 보여주었다; a) 리그닌과 금속 이온을 직접 혼합, b) 혼합 후 대기상 태에 방치하거나 광조사, c) 높은 pH 조건.
- 3) 몇몇 리그닌-금속 착화합물은 처음에는 색을 띄지 않을 수도 있으나 광조사에 의해 분해된 리그닌의 일부는 금속 이온과 더 쉽게 착색 착화합물을 형성할 수 있으며 이것이 TMP의 색전환에 기여한다.

참고문헌

1. Forsskåhl, I., Tylli, H., and Olkkonen, C., "Photochemistry of Lignin Models in the Presence of Oxygen", *5th ISWPC*: 431-439, (1989)
2. Johnson R. W., "Brightness Stability of Mechanical Pulps", *Tappi J.* 72(12): 181-187 (1989)
3. Heitner C., and Schmidt J. A., "Color Reversion of Paper with Mechanical Pulps", *Alpha, Dec.*: 2-20(1991)
4. Monica Ek, Helena Lennholm, Gunnar Lindblad, and Tommy Iversen, "The Light-induced Color Reversion of Ground Pulps. A Study on the Mechanism of

- Chromophore Formation", *6th ISWPC. Vol(1)*: 439 (1991)
5. Castellan, A., Colonbo, N., Fournier De Violet, Ph., Nourmamode, A., and Henri, B. L., "Photodegradation of Lignin: A Photochemical Study of Bleached CTMP and Lignin Model molecules". *Wood and Pulping Chemistry*: 421-430(1989)
 6. Polcin, J., and Rapson, W. H., "Sapwood and Heartwood Groundwood of Western Hemlock and Jack Pine", *Pulp Pap. Mag. Can.* 73(1): 86 (1972)
 7. Gupta, V. N., "Effect of Metal Ions on Brightness, Bleachability and Color Reversion of Groundwood", *Pulp Pap. Mag. Can.* 71(18): T391-399(1970)
 8. Imsgård, F., Ingemar, S., and Kringstad, K. P. "On Possible Chromophoric Structures in Spruce Wood", *Tappi*, 54(10): 1680-1684 (1971)
 9. Iiyama, K., and Nakano, J., "Studies on the Color of Lignin", *Japan Tappi*, 27(4): 28-35(1973)
 10. Ashok Ghosh and Yonghao Ni., "Metal Ion Complexes and Their Relationship to Pulp Brightness", *M6-1, 9th ISWPC* (1997)
 11. Figadère, B., et. al., "Carbonyl Reduction of Functionalized Aldehydes and Ketones by Tri-n-butyltin Hydride and SiO₂", *J. Org. Chem.* 59: 7138-7141 (1994)
 12. John, C. P., "Evidence of a Biphenyl Group in Lignin", *J. Org. Chem.*, 28: 1048-1054 (1963)
 13. Gellerstedt, G., Pettersson, I., and Sundin, S., "Light-induced and Heat-Induced Yellowing of Mechanical Pulp", *Svensk Papperstidn. No. 15, R157-R163*: 1983-1986, (1983).
 14. Gellerstedt, G., Pettersson, B., "Atuoxidation of lignin", *Svensk Papperstidn. No. 11*: 314-318(1980)