

펄프 표백시 산소와 이산화염소의 영향*

- 수산기 라디칼의 생성과 금속이온의 영향-

윤병호¹⁾ · 조병묵¹⁾ · 이명구¹⁾

The Effect of Oxygen and Chlorine Dioxide during Pulp Bleaching*

- The Effect of Hydroxyl Radical and Metal Ion -

Byung-Ho Yoon¹⁾, Byoung-Muk Jo¹⁾ and Myoung-Ku Lee¹⁾

요 약

본 논문에서는 케미루민센스와 HPLC를 사용하여 산소 표백시 수산기 라디칼의 생성과 리그닌 및 탄수화물의 분해와의 상호관련성을 밝히기 위하여 간단한 리그닌 모델화합물인 아포사이놀과 탄수화물 모델화합물인 α -D-glucopyranose와 methyl- β -D-glucopyranoside를 사용하여 연구하였다. 또한 수산기 라디칼의 생성과 금속이온과의 연관성을 검토하고 탈리그닌을 촉진함과 동시에 탄수화물의 분해를 억제하는 최적의 금속이온 농도를 조사하였다.

그 결과 금속이온의 존재가 수산기 라디칼의 형성과 탈리그닌화에 효과적인 영향을 주며, $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ 의 순서로 수산기 라디칼이 생성됨을 알 수 있었다. 이러한 금속이온들은 탄수화물도 분해시키는 문제가 있음을 증명하였다. 그러나 $100\mu\text{m}$ Mg^{2+} 를 첨가하면 수산기 라디칼의 생성이 억제됨을 알 수 있었다. 또한 Cu^{2+} 은 탄수화물의 안정성에 나쁜 영향을 미쳤으나, $3\mu\text{m}$ Mn^{2+} 을 첨가하면 놀랍게도 methyl- β -D-glucopyranoside에 대해 약간의 보호효과를 나타냄을 알 수 있었다. 이산화염소 라디칼 표백 용액 중에서는 이와 반대로 금속과 관계없이 상당한 양의 수산기 라디칼을 생성하지 않으나 이산화염소 자체의 라디칼이 리그닌만을 선택적으로 분해하였다.

ABSTRACT

Hydroxyl radicals were detected and their qualitative yields were estimated by using chemiluminescence method and γ -irradiation technique in oxygen or chlorine dioxide radicals bleaching conditions. The correlation of hydroxyl radical formation and lignin model(Apocynol) or carbohydrate model(α -D-glucopyranose and methyl- β -D-glucopyranoside) degradation was studied in the presence of metal ion or without metal ion.

* 이 논문은 1995년도 江原大學校 學術振興財團의 學術研究助成費에 의하여 研究된 것의 一部임.

1) 江原大學校 山林科學大學 製紙工學科 : Dept. of Paper Science & Engineering, College Forest Sciences, Kangwon Nat'l Univ.

The results showed that the presence of metal ions efficiently affected the formation of hydroxyl radicals in oxygen bleaching process, in the order of $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$, and these metal gave also rise to the degradation of carbohydrate. But it was found that the addition of $100\mu\text{m Mg}^{2+}$ gave an efficient protection against carbohydrate degradation and suppressed the hydroxyl radical formation under oxygen bleaching conditions. And the presence of Cu^{2+} had a detrimental effect on the stability of carbohydrates, whereas the addition of $3\mu\text{m Mn}^{2+}$ surprisingly had a small protective effect on methyl- β -D-glucopyranoside. In the ClO_2 radical bleaching conditions the hydroxyl radical expected to generate from water or substrates was not detected in the presence of metals.

Key word : γ -irradiation, Chemiluminescence, Hydroxyl radical, Oxygen bleaching, Chlorine dioxide, Radical bleaching.

I. 서 언

최근 산소, 과산화수소 및 이산화염소와 같은 산소 함유물질을 사용한 표백공정은 환경보호법과 관련된 법안에 의해서 셀룰로오스 산업에 부과된 규제 때문에 점점 더 중요하게 되었다. 특히 분자산소와 이산화염소를 사용한 표백은 경제성을 고려하여 좋은 대안으로 각광받고 있다. 그러나 펄프의 산소 표백은 복잡한 특성의 기질에서 이온반응과 라디칼반응이 동시에 진행되는 다양성을 가지고 있다^{12),13)}. 이는 산소는 물론 산소를 갖고 있는 반응종은 반응 중에 불가피하게 수산기 라디칼을 생성하게 되며³⁾, 수산기 라디칼은 탈리그닌의 초기에 중요한 역할을 하기도 한다¹⁰⁾. 수산기라디칼의 생성은 산소 표백시 가장 중요한 반응 종류중의 하나이다. 수산기 라디칼은 공정 중에 생성된 과산화수소가 금속이온으로 촉매화되어 환원개열에 의해 형성^{8),9),20)}되거나 또는 열에 불안정한 과산화수소 중간체의 동종개열(homolytic cleavage)에 의해 형성되는데, 이로 인해 표백 반응의 범위와 효율성이 증대된다. 그러나 수산기 라디칼은 동시에 셀룰로오스를 공격하여 알칼리 분해로의 반응을 가능케 하는 카르보닐 구조를 형성하게 한다. 그에 따라 펄프수율은 감소하게 되며 섬유의 강도적 특성도

손상을 입게 된다. 이러한 라디칼의 생성은 전이 금속이온이 존재할 때에는 그 영향이 더욱 크게 된다.

이러한 셀룰로오스의 분해와 관련하여 리그닌만을 공격하게 하는 선택성을 개선시키는 가장 좋은 방법은 리그닌 분해를 더욱 빠르고, 광범위하며, 더욱 선택적이 되도록 산소를 이용하는 것이다. 그러나 실제로 수산기 라디칼은 강한 한 개의 전자 산화제로서 pH 7에 2.32V의 산화전위를 갖고 있기 때문에 반응초기에 리그닌과 탄수화물을 선택성없이 공격한다. 이러한 수산기 라디칼의 문제점을 개선하기 위하여 수산기 라디칼의 생성을 조절하고 농도, 온도, pH와 같은 적절한 표백조건을 연구가 계속되어 왔으나 산소와 과산화수소를 이용한 탈리그닌과 표백에 관한 기초 연구는 아직도 정립되지 않은 상태이다.

이에 본 연구에서는 주로 활성 표백조건하에서의 수산기 라디칼과 리그닌 및 탄수화물 분해에 관한 거동과, 잔존 리그닌에 있는 방향족 페놀 구조를 대표하는 간단한 모델화합물인 아포사이놀과 펄프의 최종환원 그룹이 있을 경우와 없을 경우의 탄수화물을 대표하는 α -D-glucopyranose와 methyl- β -D-glucopyranoside를 사용하여 연구하였으며, 특히 금속이온이 수산기라디칼의

생성에 미치는 영향과 리그닌 및 탄수화물 분해에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 또한 이산화염소 라디칼에 의한 수산기 라디칼의 생성량도 조사하였다. 본 연구에서 리그닌 및 탄수화물의 분해는 HPLC-RI분석기로 측정하였고 수산기 라디칼 생성은 케미루민센스방법에 의해 측정하였다^{1), 16)}.

II. 실험 방법

1. 재 료

간단한 리그닌 모델화합물인 아포사이놀(AP), 무수황산, 2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione (phthalhydrazide, PH)는 Aldrich사의 제품을, 간단한 탄수화물 모델화합물 α -D-glucopyranose와 methyl- β -D-glucopyranoside는 Sigma사의 제품을, anthraquinone-2-sulphonic acid sodium salt는 영국의 BDH사의 제품을, O₂(N48), Ar(N57)은 ALFAX사의 제품을 사용하였다. MnSO₄, CuSO₄ × H₂O 그리고 킬레이트 화합물 DTPA는 p.a.grade로 Merck사의 제품을 사용하였으며, 다른 약품들 역시 특급 시약으로 사용하고 용매로서 사용된 물은 초순수의 제조기로 정제하여 사용하였으며, 샘플용매의 pH는 30%의 NaOH로 적정하였다. 이산화염소(ClO₂)는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

2. 산소처리

1) 아포사이놀의 산소처리

pH 11.5-11.6에서 0-3000 μ m의 농도범위를 갖는 1.5 mM의 아포사이놀과 0.6 mM phthalhydrazide와 금속이온을 테플론으로 내장된 250 ml의 autoclave에 첨가하였다. 시료 투입전 아르곤으로 가스를 제거하고 자동온도장치의 수조에서 90℃까지 가열하였다. 그런 다음 산소를 샘플용액에 첨가하였다. 실험하는 동안 5bar의 압력을 유지하며 약 120분 동안 반응시켰다. 대부분의 실험에서 아포사이놀은 120분 후에 거의

완전하게 분해되었다. 카르복실산, 이산화탄소, 물의 furan형태와 같은 고리개열과 더작은 분자로의 산화는 아포사이놀 분해에서 주된 반응 형태였다. Bis-apocynol의 생성은 HPLC로 측정하였다.

Antraquinone을 이용한 실험은 0-100 μ m의 anthraquinone-2-sulphonic acid sodium salt의 첨가와 금속이온을 첨가시키지 않은 것을 제외하고는 유사한 표백조건하에서 수행되었다. 초기 pH(10-12)가 다른 알칼리성 용액을 이용한 실험은 3 μ m MnSO₄의 존재하에서 수행되었다.

2) 탄수화물의 산소처리

아포사이놀과 같은 조건으로 산소를 처리하였다. γ -irradiation은 AECL Co-source(Gammacell 220, Canada)에 둘러싼 조건에서 60분간 이루어졌다. 투입율은 약 0.5Gy/s이다. 산소로의 반응 조건을 맞추기 위한 실험을 하기 위해 동일한 시료가 γ -irradiation에 노출되기 전에 N₂O로 채워졌다. N₂O로 채워진 희석 수용액의 방사 분해를 통해 총 라디칼 수율의 약 92%에 해당하는 수산기 라디칼이 생성^{6), 10)}되었으며 이를 대조값으로 미리 측정해 두었다.

3. 분석

1) 케미루민센스 분석

반응계 중에 생성되는 수산기라디칼의 검출은 1988년에 Reitbeger와 Gierer가 개발하여 이용하였으며, 1992년에 Backa가 이용한 방법을 이용하였다. 비케미루민센스물질인 phthalhydrazide의 방향핵에 수산기가 도입된 3-hydroxyphthalhydrazide의 케미루민센스 산물로 되는 양을 측정하는 방법으로 사용하였다.

2) 아포사이놀을 사용한 실험 분석

120분의 반응시간 동안, 15분 간격으로 autoclave의 반응 용액으로부터 동일 용액당 각각 3ml의 시료 두 개를 취하여 하나는 케미루민센스분

석을 위해, 그리고 다른 하나는 HPLC분석을 위해 분석기로 옮겼다. 시료를 채취한 후 autoclave는 다시 산소로 채운다. 5bar의 압력을 실험이 계속되는 동안 일정하게 유지시켰다. 케미루민센스 시그날을 표준공정에 따라 확인하였다¹⁶⁾. 10 0μl의 샘플용액을 100μl의 깨끗한 (NH₄)₂S₂O₈ (0.1M)과, H₂O₂(10mM)과 DTPA(25mM)를 함유하는 1ml의 Na₂CO₃(1M)용액을 3ml의 투명 튜브에서 혼합하고 강한 알칼리(pH=12)로 맞춘다. PS튜브에서의 혼합은 루미노미터(LKB 1250)로 이동하기 전에 2초간 진동기에서 완전하게 혼합시켰다. 케미루민센스 시그날은 LKB 2210기록기상에 mm로 기록되었다.

아포사이놀은 Pye Unicam system을 사용하는 HPLC분석기로 측정하였는데, 이 Pye Unicam system은 두 개의 PU 4010 pump, PU 4021 진공관 배열 UV-detector, PU 4895 LC interface, PU printer/plotter 그리고 시스템 제어와 데이터 입수와 공정을 위한 PU 4850 computer로 구성되었다. 반응 혼합물로부터 얻어진 수용성 시료는 WISP 710B 자동주입기에 바로 주입하였고, 0.1% 아세트산을 함유하는 acetonitrile과 물로 C-18 reversed-phase column(5μ Hypersil-ODS 1722)을 사용하여 용출하였다. 분리는 2.0ml/min의 속도로 0%→10%(8분), 10%→50%(12분), 50%→100%(5분)의 변화율(물에 대한 acetonitrile의 변화)을 사용하여 150×4.6mm column상에서 수행되었다.

- HPLC분석에서, 아포사이놀 분해의 범위는 아래의 식으로 계산하였다.

- 1) 반응시간(min)에 대한 표준 아포사이놀 소비(%)
- 2) 아래의 지수함수 b의 값

$$S = 100 \times 10^{(-be - 3x)}$$

S : x 분에서의 표준농도,

b : 아포사이놀의 분해커브의 지수계수

- 3) 분해속도 상수 K (min⁻¹)로 설정

- 수산기 라디칼 생성의 범위는 다음 식에 의해 나타내어진다.

- 1) 반응시간(min)에 대한 임의 단위(a.u.)의

CL표시;

- 2) ΔCL/Δt비, (a.u./min);

- 3) 2)의 공식에 의해 얻어진 ΔHO·/Δt비로 μM/min.

- 3) α-D-glucopyranose와 methyl-β-D-glucopyranoside를 사용한 실험기기 분석

실험을 하는 동안, 반응용액으로부터 정해진 간격으로 채취한 것은 케미루민센스(CL)와 HPLC-RI를 사용하여 측정하였다. 케미루민센스 시그날은 생성된 수산기 라디칼의 양에 따라 표시되었다. 케미루민센스법은 위와 같은 방법으로 측정되었다. γ-irradiation에서 수산기 라디칼의 생성율은 방사원의 투과량에 의해 주어진다. 그래서 수산기라디칼에 대한 반응 시스템 내에서 phthalhydrazide(PH)와 carbohydrate compound (Glu)사이의 경쟁이 있다(Fig 1). 케미루민센스 시그날(CL)은 phthalhydrazide PH(OH)에 의해 생성된다. 이것은 CL이 수산기 라디칼 생성에 대한 PH와 carbohydrate사이의 경쟁의 결과에 의존함을 의미한다.

탄수화합물의 분해는 HPLC분석기로서 측정이 되는데, 이분석기는 Altex RI-detector와 자동수분주입기로 구성되어 있다. 용출은 열안정성의 Altex C-18 reversed-phase column(Ultraspher™-ODS 5UE967N)에서 물의 유속은 0.5ml/min였다. 이러한 HPLC-RI분석 시스템은 Fig 2에서 보여지는 바와 같은 캘리브레이션 곡선을 설정했으며 탄수화물 모델 화합물을 사용한 계산에 적합하였다.

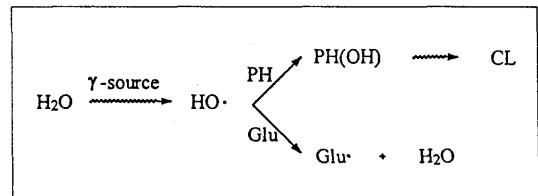


Fig 1. Competition between phthalhydrazide and carbohydrate for hydroxyl radicals in γ-irradiation.

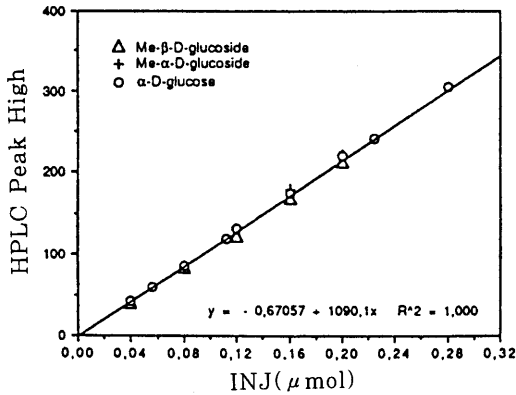


Fig 2. Calibration curve of the carbohydrate model compounds using the HPLC-RI system.

4) 아포사이놀과 이산화염소를 사용한 실험 분석

이산화염소가 라디칼로 리그닌과 작용함으로써 이산화염소에 의해 수산기 라디칼이 생성되는 속도를 조사하기 위하여 2.1에서의 분석방법과 동일하게 처리하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 수산기 라디칼의 생성 및 측정

산소 표백에서 페놀성 화합물 아포사이놀(AP)은 Fig. 3에서 보는것과 같이 광범위하게 분해되었다.

이 실험이 진행되는 동안 측정된 케미루민센스 시그널은 일정하게 증가하였다. CL의 방출과 phthalhydrazide의 소비는 수산기 라디칼이 아포사이놀이 분해되는 동안에 형성됨을 보여주며, PH와 라디칼이 반응하여 3,4-hydroxyphth-alhydrazide를 생성한다. 반응시간에 대한 arbitrary unit (a.u.)로 CL수율을 표시함에 따라 1.734 a.u./min의 기울기, 즉 CL방출율이 얻어진다. 이것은 수산기라디칼의 생성율과 일치한다.

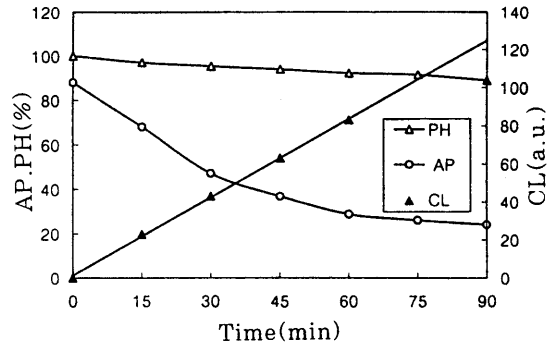


Fig.3. Chemiluminescence and conversion of apocynol under oxygen bleaching condition.

2. pH의 영향

Fig 3은 산소표백에서 아포사이놀의 분해가 pH에 크게 영향을 받음을 나타내었다. pH 11.5의 조건에서 아포사이놀의 분해가 가장 많이 일어났으며 케미루민센스 또한 높은 폭으로 증가하였다. 그러나 pH 12.4 이상의 조건에서는 분해가 거의 일어나지 않았으며 케미루민센스 또한 변화가 거의 없었다. 이것으로 보아 pH 11.5의 조건에서 수산기 라디칼의 생성이 가장 많음을 알 수 있고, pH 12.4이상의 조건에서는 아포사이놀의 분해와 수산기 라디칼의 생성이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

3. 전이금속이온과 DTPA의 영향

금속이온의 효과를 시험하기 위해, 정제된 NaOH와 0.1mM DTPA를 첨가시켜 준비한 세 개의 알칼리 아포사이놀 용액은 산소 표백 조건에 맞추었다. 아포사이놀의 분해는 Fig 4에 나타내었다. 산소 표백 조건하에서 NaOH처리하는 가장 높은 아포사이놀 소비율을 보였다. 사실상, 아포사이놀은 75분이내에 전부 분해되었으며 다른 두가지 경우에는 좀더 낮은 아포사이놀 소비율을 보였다. Fig 5는 케미루민센스 방출율이 소비율과 같은 경향을 따름을 보여주고 있다. 그러

나 소비율은 수산기 라디칼 생성율보다 덜 영향을 받았으며 그때 금속이온의 영향은 억제되었다.

분자산소(molecular oxygen)는 기저상태 삼중자(ground-state triplet)이다. 산소 표백시 초기 단계는 바깥층의 전자 하나가 기질의 높은 전자 밀도의 중심에서 기질 라디칼과 초과산화이온 라디칼의 생성에 의해 분자산소로 이동하는 것이 예상된다.

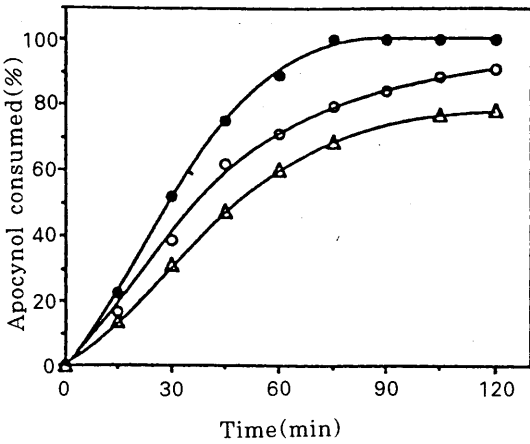


Fig. 4. Influence of trace metal ions on the consumption of apocynol(1.5mM) under oxygen bleaching conditions (pH 11.5, 5bar O₂, 90°C).
 ● : normal NaOH,
 ○ : suprapur NaOH,
 △ : suprapur NaOH + 0.1mM DTPA

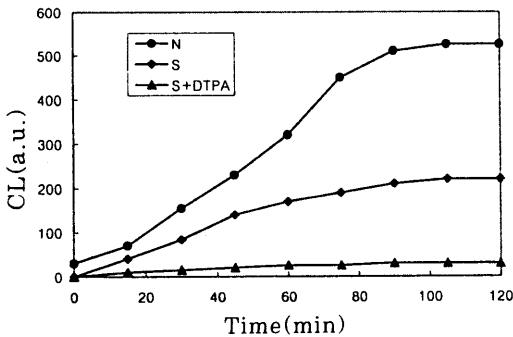
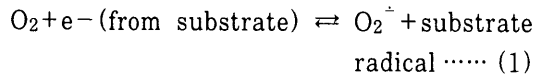
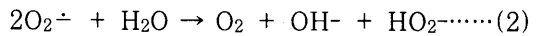


Fig. 5. Influence of trace metal ions on the chemiluminescence emission during treatment of apocynol (1.5mM) with oxygen(pH 11.5, 5bar O₂, 90°C).



반응(1)에서 정반응은 흡열반응이며, 기질에서의 분자산소에 대한 공격을 적당한 속도에서 진행시키기 위해서 높은 온도와 활성을 요구한다. 그러므로 산소 표백은 대개 알칼리조건(pH>10)과 약 90°C에서 이루어 진다. 이러한 조건하에서 리그닌의 페놀화합물은 이온화되고 형성된 기질 라디칼은 대체로 페녹시라디칼형이다. 처음, 초과산화 음이온과 기질 라디칼은 geminate triplet pair를 형성하는데 이것은 반응물로 되돌아가거나 널리 확산시킬 수 있다. 만일 회전 전환이 그 cage에서 발생한다면 이에 상응하는 hydroperoxide의 적절한 생성이 가능할 수도 있다.

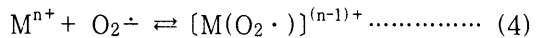
초과산화 음이온은 쉽게 변화 가능한 수소 핵과 함께 분자에 대해 감소제로서 작용할 수 있으며 또한 약한 산화제로도 작용할 수 있다. 결국, 초과산화 음이온 라디칼은 과산화수소의 생성에 의해 변화하지 않는다.



그러나 반응(2)의 반응속도, 즉 과산화 음이온의 직접적인 변화는 무시할 만한 것이며 사실상 이러한 반응은 항상 양성자나 금속이온에 의해 촉진된다. pH 6이상에서 양성자 촉매 변화의 속도는 반응식(3)²⁾에 의해 표현될 수 있다.

$$k = 6.10^{(12-pH)} M^{-1} s^{-1} \dots\dots (3)$$

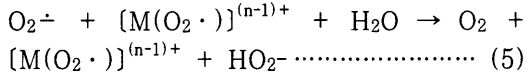
외관상, 초과산화의 self-termination은 강한 알칼리 용액에서는 확실하게 느린 반응이다. O₂^{·-}는 다양한 금속이온에 대해 전자쌍 주개(electron-pair donor)로서 작용한다.



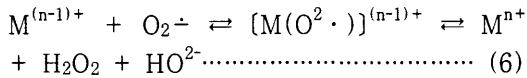
그 중에서도 특히 Mg산화물은 환원된 산소류를 잡는 경향을 지니고 있는 것으로 보여진다¹¹⁾.

이것은 다른 Mg류, 즉 Mg(OH)₂과 같은 경우가 될 수 있다.

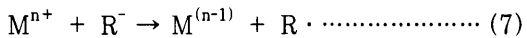
어떤 초과산화합성물은 금속이온들과 함께 초과산화 변화를 촉진시킨다는 생각을 할 수 있다.



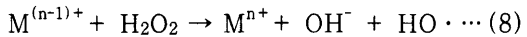
초과산화합성물은 또한 전이 금속 이온과 함께 그 금속이온을 포함한 산화 환원반응을 일으킬 수 있다.



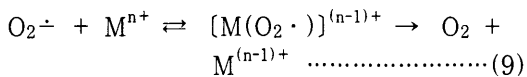
산화·환원식은 금속이온, pH, 기질에 의존한다. 일반적으로 Mn²⁺가 Mn³⁺로 산화될 수 있다⁵⁾. Mn³⁺이온 화합물은 반응중으로서 이것은 리그닌과 기질라디칼을 형성하는 탄수화물을 산화하여 기질라디칼을 형성시킨다. 이것은 또한 높은 원자가 상태에서 다른 금속이온에 대한 경우가 될 수 있다.



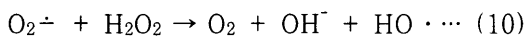
과산화수소가 전자를 하나 얻어 환원되면 수산기 라디칼의 반응성을 매우 크게 할 수 있다. 이러한 반응은 전이 금속이온에 의해 결정된다.



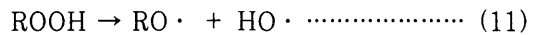
올바른 촉매사이클을 이루기 위해 전이 금속이온은 끊임없이 더 낮은 원자가 상태로 다시 바뀌어야한다. 산소 표백에서 이러한 반응은 주로 초과산화 음이온에 의해 이루어 진다.



그래서 전체 반응은 다음과 같다.

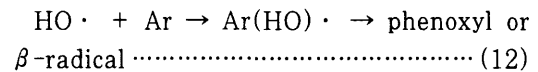


산소 표백시, 수산기 라디칼의 형성을 촉진한 금속이온은 Fenton반응을 일으킨 초과산화 음이온에 의한 것으로 생각될 수 있다. 이러한 메카니즘에 따르면, 수산기 라디칼의 생성은 초과산화 음이온과 과산화수소 두가지가 같이 존재할 필요가 있다. 표백 조건하에서 수산기라디칼은 축적된 hydrogenperoxide의 열에 의해 야기된 동종개열에 기인하여 발생될 수 있다.

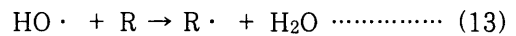


수산기 라디칼은 수용성 용매에서 이용 가능한 가장 강한 one-electron 산화제 중의 하나이다. 이러한 강한 친전자성 때문에, 수산기 라디칼은 다양한 유기화합물과 무기화합물을 빠르게 산화시킨다. 유기물질은 다음 두가지의 다른 방식에 의해 산화된다⁴⁾.

1) phenoxyl 또는 mesomeric β-radical을 공급하기위해 방향핵 또는 이중결합에 친전자 부가



2) 포화탄소로부터 수소원자를 빼냄



일반적으로 반응식 (12)가 약 1-2배 더 빨리 진행된다. 수산기 라디칼은 굉장히 반응성이 크기 때문에 이러한 종류의 발생은 산소 표백공정의 선택성을 결정할 수 있다¹⁰⁾. 그러나 리그닌 구조의 분해에 관한 한, 반응 (12)는 페녹실 라디칼의 형성을 촉진시키고 그에 따라 탈리그닌을 촉진시킨다.

더욱이 전이 금속이온이 있으면 반응 (7)에 의한 리그닌 분해에 더욱 양의 효과를 미칠 수 있으며, 반응 (4), (5), (6), (8), (10)을 통해 수산기 라디칼의 형성에도 영향을 미칠 수 있다. 반응 (9)와 반응 (6)의 역반응은 역효과를 나타

낸다. 따라서 금속이온의 전반적인 효과는 이온의 특별한 형태, 농도, pH에 의해 결정될 수 있다.

이러한 이유 때문에, 불순물과 같은 다양한 금속이온의 확실한 추적물로서 알려진 표준 NaOH를 사용함으로써 정제된 NaOH를 사용한 것보다 더 큰 아포사이놀 소비와 수산기 라디칼의 생성을 얻을 수 있다. (Fig 4, 5) 금속 이온의 이러한 효과는 최근 보고된 수산기 라디칼 분해에 관한 연구에 의해 증명되었다¹⁴⁾. 반응계로부터 금속이온을 제거하고 수산기 라디칼의 생성을 축소시키는 킬레이트 효과 이외에, DTPA 금속이온 착물은 hydrated (hydro)oxides와 같은 금속이온종들의 콜로이드 입자에 비하여 환원전위를 증가시킬 수 있다¹⁵⁾(반응 7). 반면에, DTPA 그 자체는 특히 산소의 존재 하에서 수산기 라디칼과 반응할 수 있다^{7), 18)}. 더욱이 DTPA는 낮은 원자가 상태보다 더 높은 원자가 상태에서 전이 금속이온과 함께 더욱 강한 화합물을 형성한다. 이러한 이유로, catalytic Fenton cycle(반응 8)을 위해 필요한 더 낮은 원자가 상태로의 전환이 지연되며 수산기 라디칼의 생성율은 더욱 감소된다. 산소 표백 혼합물에 DTPA를 첨가함으로써 적은 양의 수산기 라디칼의 생성과 함께 오히려 넓은 범위에 걸치는 아포사이놀의 분해가 일어났다. (Fig 4, 5)

4. 금속이온의 효과

Fig 6과 7은 산소 표백 조건하에서 아포사이놀 소모의 지수율과 수산기 라디칼의 생성율을 MnSO₄와 CuSO₄ 각각의 농도로 표시한 것이다. ≤100 μM의 MnSO₄와 CuSO₄와 같은 유사한 상태에서 Mn²⁺와 Cu²⁺이온은 이 두가지 비율(아포사이놀 소모의 지수율과 수산기라디칼의 생성율)에 영향을 미친다는 것이 명백하다. 약 3 μM의 농도의 Mn²⁺와 Cu²⁺이온을 첨가하면 아포사이놀 소비율과 수산기라디칼의 수율이 실제로 최대 상승을 나타내는 것은 주목할만하다. 이러한 거동은 Fig 6으로 확인할 수 있다.

알칼리 용액에서의 과산화수소가 한 개의 전자

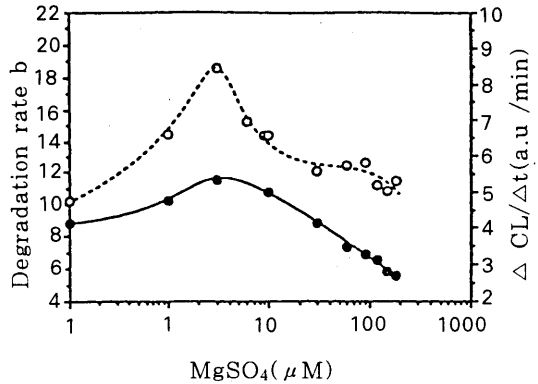


Fig. 6. Effect of Mn²⁺ on the rate of degradation of apocynol(1.5mM) and the rate of formation of hydroxyl radicals under oxygen bleaching conditions(suprapur NaOH , pH 11.5, 5 bar O₂, 90°C).
○ : apocynol degradation rate b,
● : CL emission rate(ΔCL/Δt)

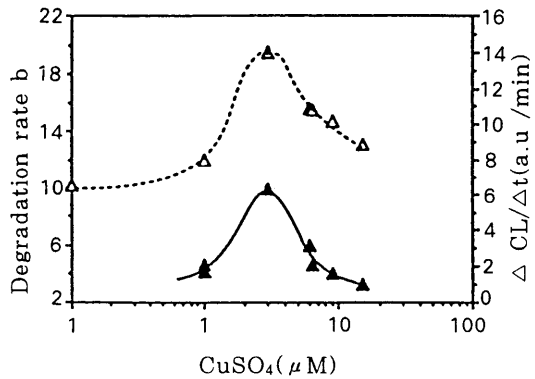


Fig. 7. Effect of Cu²⁺ on the rate of degradation of apocynol(1.5mM) and the of formation of hydroxyl radicals under oxygen bleaching conditions (suprapur NaOH, pH 11.6, 5bar O₂, 90°C).
△ : apocynol degradation rate b,
▲ : CL emission rate(ΔCL/Δt)

의 잃고 수산기 라디칼이 생성되는 것은 자유 단핵 전이 금속이온 착물에 의해 주로 촉진된다. 저농도 상태(≤3 μM)에서, 전이 금속이온은 위에서 주어진 반응 (4), (5), (8)에 의해 수산기

라디칼의 생성을 촉진시킬 수 있다. 그러나 고농도상태에서 많은 금속이온의 독특한 특징은 수소이온 농도가 더 낮아 질 때 hydroxo-bridged poly-nuclear complex를 형성하기 위해 응축한다는 것이다. 다핵종(polynuclear species)은 hydrated oxides/hydroxides 침전물의 용해 가능한 물질로 간주될 수 있다. 그러므로 알칼리 용액에서, 전이 금속 이온은 어떤 농도의 범위내에서 다핵종을 포함하는 콜로이드 현탁액을 형성할 수 있다. pH 9이상에서 Mg^{2+} 와 OH^- 은 다핵 응축물을 형성하고 이것은 분자 산소에 의해 $[MnO(OH)]_n$ 로 산화되어 결국 MnO_2 로 산화된다. 콜로이드성의 MnO_2 는 많은 양의 수산기 라디칼의 생산 없이 물과 산소를 공급하기 위해 과산화수소로 빠르게 분해하는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 결과적으로 수산기 라디칼 생성율과 아포사이놀 분해율은 감소된다. 이러한 결과는 Cu^{2+} 에 대한 경우가 될 수 있음을 보여준다. 앞서 말한 것은 3 μM 의 전이 금속 이온이 알칼리 용액에서 콜로이드를 형성할 최적의 농도일 것이라는 결론으로 이어진다.

5. Anthraquinone의 영향

Anthraquinone은 크라프트 증해시 탈리그닌 개선제로서 알려져있다. 산소 표백시 모델 연구와 관련하여, 아포사이놀과 anthraquinone sodium sulphonate를 사용하여 산소 탈리그닌에 대한 이러한 화합물의 가치를 실험하였다. Fig 8에서 보여지는 결과로부터 알 수 있는 것과 같이 anthraquinone sulphonate가 1-0.1mM의 농도 범위에서는 아포사이놀 소모에 어떠한 영향도 미치지 않았다. Anthraquinone sulphonate는 주로 방향환을 개열하는데에 관여하지 않으며 수산기 라디칼의 형성에도 영향을 미치지 않는다.

6. Mg-ion의 영향

Fig 9는 산소 표백 조건하에서 α -D-glucopyranose의 분해에 대한 $MgSO_4$ 의 효과를 보여준다. $MgSO_4$ 를 더 많이 첨가할수록 α -D-glucopyranose의 소모량은 감소하였다.

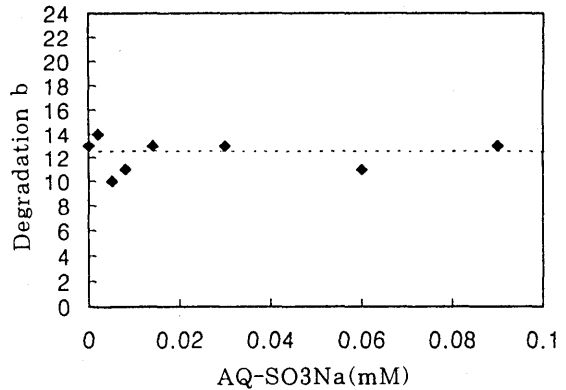


Fig. 8. Effect of anthraquinone sulphonate on the degradation rate of apocynol (1.5mM) under oxygen bleaching conditions(Suprapur NaOH, pH 11.6, 5bar O₂, 90°C).

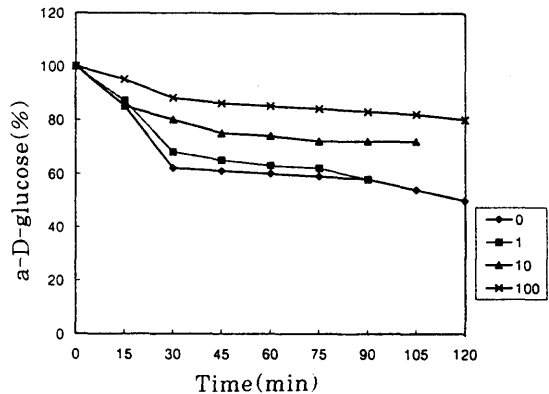


Fig 9. The degradation of α -D-glucopyranose (1.5mM) in the presence of varying amounts of $MgSO_4$ under oxygen bleaching conditions(pH 11.5-11.6, 5 bar O₂, 90°C).

반응 용액은 산소처리를 하는 동안 색을 띠게 되었는데 이것은 α -D-glucopyranose가 분해하여 발색구조를 가지는 카르보닐을 생성했음을 의미한다.

Fig 10은 α -D-glucopyranose와 아포사이놀이 산소 표백 조건에 노출되었을 때의 수산기 라디칼 생성율을 보여주는 것이다. Methyl- β -D-glucopyranose와 비페놀성 화합물인 4-methyl veratrol이 $\geq 24h$ 동안 유사한 표백조건에서 처리되었을 때는 어떠한 수산기 라디칼도 발견되지

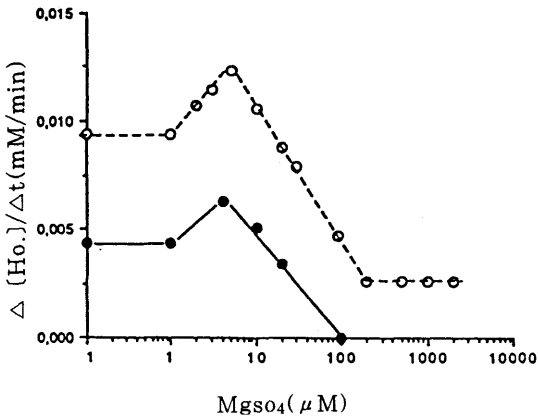


Fig. 10. Rate of hydroxyl radical formation versus the amount of MgSO₄ added during oxygen treatment of α-D-glucopyranose(1.5mM) compared with apocynol(1.5mM) treated under the similar conditions.

○ : Apocynol(ref.), ● : α-D-glucose

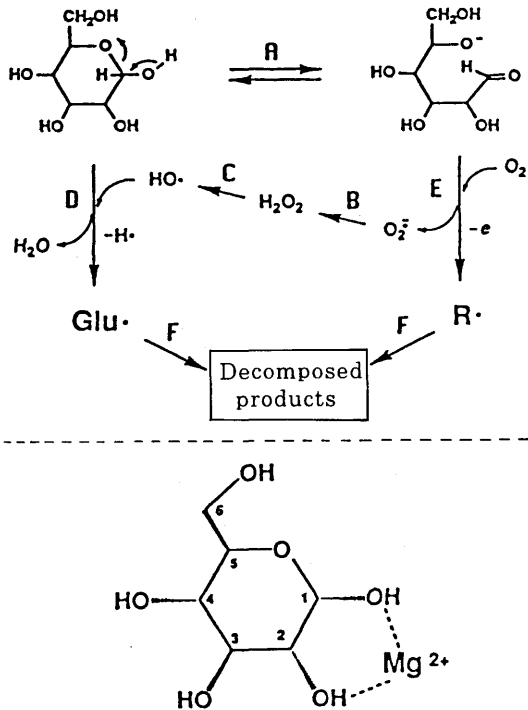


Fig. 11. Mechanism of decomposition of α-D-glucopyranose(1.5mM) and formation of hydroxyl radicals in the treatment with oxygen under bleaching conditions(upper) and a possible structure of Mg²⁺-carbohydrate complex formed(lower).

않았으며 반응액은 전혀 착색되지 않았다¹⁷⁾. 이것은 관능기의 이온화를 요구하는 전자가 1개 이동하는 것이 산소 표백의 초기 단계라는 가정을 확실히 해준다.

α-D-glucopyranose의 분해와 수산기 라디칼의 생성에 관한 발생 가능한 메카니즘은 Fig 11에 나타내었다. 알칼리 용액상에서, α-D-glucopyranose의 환원성 말단기는 평형식의 A단계에서 이온화되었다. 이온화된 형태는 전자가 1개 이동하므로 초과산화 이온 라디칼과 기질라디칼 R·을 생성시키는 분자산소로 산화된다. 초과산화 이온 라디칼은 과산화수소의 분해를 거쳐 수산기 라디칼을 공급하는데 이것은 Fenton 반응에 의해 수반된다(단계 B와 C). 수산기라디칼은 수소의 방출에 의해, α-D-glucopyranose의 C-H bond를 공격하여 glucose radical Glu·(D단계)를 공급한다. 결국 Glu와 R은 최종물질로 더욱 산화된다(F단계). 마그네슘 이온이 증가함에 따라 마그네슘류와 탄수화물과의 화합물이 생성될 수 있다. Fig. 4의 하단에 생성 가능한 구조를 제시하였다. 이것은 인접한 수소원자의 전자 밀도를 감소시킬 수 있으며 수산기 라디칼에 의한 방출을 막을 수 있다. 외견상, C_{1,2}-OH화합물은 탄수화물을 산소에 의한 초기공격으로부터 보호할 것이다. 대안으로서 Mg(OH)₂와 같은 Mg(II)종 콜로이드는 초과산화 이온 라디칼과의 화합물을 생성함으로써 (반응(1)) B단계에 포함될 수 있다. 이러한 Mg 착물을 거친 초과산화 라디칼 변화는 더욱 향상될 것이며 수산기 라디칼 생성을 또한 감소될 것이다 (반응 (2)).

그러나, 마그네슘류의 농도가 더 높을 경우에는, 초과산화의 변화가 증가함에 따라 전이 금속 이온의 산화 환원 반응 사이클을 구성하는데에 필수적인 환원종을 Fenton반응으로부터 빼앗겨 된다. 그 결과로서 수산기 라디칼의 수율은 감소된다(반응 3과 4).

이러한 가설은 두가지의 다른 재미있는 발견을 설명할 수 있다. 하나는 산소와 α-D-glucopyranose 사이의 반응에서 생성된 수산기 라디칼의 수율이 아포사이놀과의 반응에서 얻어진 결과와 크게 다르지 않다는 것이며, MgSO₄의 첨가량이 ≤100

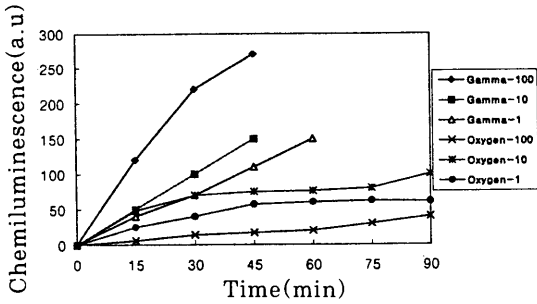


Fig. 12. Comparison of the chemiluminescence profile between treatment with oxygen and γ -irradiation of α -D-glucopyranose (1.5mM) in varying treatment.

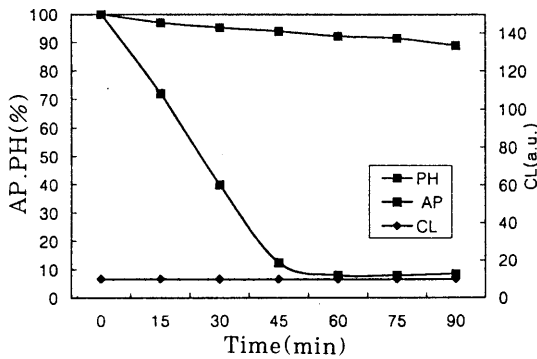


Fig. 13. Chemiluminescence and conversion of apocynol under oxygen bleaching conditions

μ M인 경우의 마그네슘류의 효과가 두가지 시스템과 유사하다는 것이다(Fig 10). 이것은 수산화 라디칼 생성에 있어서의 마그네슘류의 마이너스 효과는 기질에 의한 것이 아니라는 것을 의미한다. 또 다른 발견은 1μ M과 10μ M의 농도 범위내에서 $MgSO_4$ 를 첨가하면 수산화 라디칼의 수율이 급격히 증가하며, $MgSO_4$ 를 3μ M첨가했을 때 최대치를 나타낸다는 것이다.

아포사이놀의 자동 산화에서는, 마그네슘류의 존재에 영향을 받지 않은 수산화 라디칼의 잉여 수율이 있는 반면에, 100μ M이상의 $MgSO_4$ 를 첨가했을 경우에는 α -D-glucopyranose 소모에 따른 수산화 라디칼의 생성은 완전히 차단되는 것 같다. 이러한 차이는 위에서 제시한 바와 같이 α -D-glucopyranose의 경우에 생성된 Mg^{2+} 때문에, 그리고 아포사이놀의 경우에는 열적불안

정 상태에서 수산화물의 동종개열을 거쳐 수산화 라디칼이 생성되었기 때문인 것으로 설명될 수 있다¹⁰⁾. 더욱이, 100μ M의 $MgSO_4$ 를 첨가했을 경우에는 어떠한 수산화 라디칼도 발견되지 않았는데 이때 α -D-glucopyranose가 분해된 것은 수산화 라디칼을 전혀 필요로 하지 않는 A, E, F단계에서 설명되어질 수 있다. 30초 이내에 α -D-glucopyranose가 빠르게 분해한 것은 A단계에서의 평형이 확립되었기 때문이다.

Fig 12에서는 산소를 사용한 α -D-glucopyranose의 처리와 γ -irradiation처리에서 얻어진 케미루민스수율을 $MgSO_4$ 의 3가지 각기 다른 첨가량에 대한 시간 함수로서 비교하였다. 일반적으로 산소처리(ClO_2)로부터 얻어진 CL수율은 γ -irradiation실험($Cl\gamma$)으로 부터 얻어진 수율보다 더 작았다. 외견상, 수산화라디칼의 생성은 $MgSO_4$ 의 첨가량이 1μ M일 때와 특히 10μ M일 때, 산소 표백 시간에 따라 감소되었다. 100μ M $MgSO_4$ 가 첨가될 경우에는 반응시간이 25분 후에 최소치에 도달한 후 그 다음 증가되었다. 실험적인 견해로부터 볼 때, 이러한 방법은 리그닌 분해의 최적 비율과 탄수화물 조성물의 파괴를 최소화하려는 측면과 함께 산소 표백의 각기 다른 단계에서 수산화 라디칼 농도를 조절하는 방법을 제시할 수 있었다.

7. 이산화염소 수용액중의 수산화라디칼의 생성

이산화염소 수용액 중의 리그닌 모델인 아포사이놀은 분해가 많이 일어났다. 이때에도 케미루민센스의 발생과 phthalhydrazide의 소비는 거의 없었음에도 아포사이놀은 분해가 일어났다(Fig 13). 이는 리그닌의 분해는 이산화염소 자체의 라디칼에 의해 일어나며, 이산화염소가 기질 또는 반응계내의 물질로부터 수산화 라디칼을 생성시킬 수 없다는 것을 의미하며 반응계내에 수산화 라디칼이 거의 존재하지 않음으로 셀룰로오스의 붕괴도 일으키지 않는다는 것을 시사하고 있다.

IV. 결 론

1. 산소 표백 조건하에서 리그닌이 분해하는 동안 수산기 라디칼이 생성된다는 것을 알 수 있다. 이러한 수산기 라디칼은 탄수화물 구조물의 분해를 일으키기 시작한다.
2. 산소 표백 공정중에 생성되는 수산기 라디칼은 탈리그닌화를 촉진시킨다. 수산기 라디칼은 Fenton반응에 의해 얻어진 초과산이온에 의해 알칼리 용액내에서 형성되는 데 이것은 대개 단핵 전이 금속이온에 의해 촉진되어진다. 이러한 측면에서 다핵종 물질은 비효과적이다. 다양한 표면 촉매화된 과산화수소의 분해는 콜로이드성 전이 금속 산화물 또는 수산화물에 의해 야기되는데, 이것은 주로 연속적인 전자이동과정을 발생시켜 물과 산소를 공급하게 된다.
3. 산소 표백에 있어서 pH범위가 11-12의 범위 안에서 최대의 탈리그닌율과 수산기 라디칼 생성율을 얻을 수 있다.
4. 산소 표백시 높은 효율을 얻기 위해, 그리고 수산기 라디칼 생성을 조절하기 위해 전이 금속이온과 마그네슘 이온의 최적농도 범위가 있다. DTPA와 같은 금속이온 킬레이트제의 첨가로 인해 거의 수산기 라디칼의 생성을 피하면서 탈리그닌화가 가능하게 하므로 산소 표백효과를 개선시킬 수 있다.
5. 산소 표백을 하는 동안 수산기 라디칼 생성을 또는 방향족 구조물의 분해율에 대하여 anthraquinone은 어떠한 영향도 미치지 않는다.
6. 산소 표백 조건하에서 마그네슘류는 초과산화 음이온 라디칼의 변화를 촉진시켜 일정한 범위내에서 수산기 라디칼 생성을 증대시킨다. 수산기 라디칼 생성과 탄수화물 분해에 대한 마그네슘류의 보호효과는 더 많은 $MgSO_4$ 첨가로 인해 영향을 나타나게 되는데, 이것은 $MgSO_4$ 가 Mg-carbohydrate complexes를 생성하게 하고, Fenton반응에서 요구되는 초과산화 음이온 라디칼의 변화를 더 강화하기 때문이다. $\geq 100\mu m$ 의 마그네슘이온을 첨가하면 수산기 라디칼의 생성을 효과적으로

차단할 수 있다.

7. 이산화염소 라디칼은 표백 반응계내에서 수산기 라디칼을 거의 생성하지 않는다.

사 사

본 연구의 수행에 있어 chemiluminescence의 측정에 도움을 준 스웨덴왕립공과대학 핵화학과의 Dr. Reitberger, HPLC의 자료를 정리해 준 Dr. Erquan Yang과 실험에 많은 도움을 준 Josef Gierer교수께 감사드립니다. 또한 종합적으로 자료정리를 한 강원대학교의 은주영과 최경화 대학원생에게도 감사합니다.

참 고 문 헌

1. Backa S. and Jansbo K., 1992. 1993. Doctoral Dissertations. Department of Wood Chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm. Sweden.
2. Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. L. and Ross A. B., 1985. J. Phys. Chem. Ref. Data 14 : 1041.
3. Brodin, A., Gierer J. and Zhang Y., 1993. Wood Sci. Technol. 27 : 115().
4. Buxton C. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B., 1988. Reprint Nr. 343. J. of Physical and Chemical Reference Data 17(2) : 513.
5. Cabell D. E. and Bielski B. H. J., 1984. J. Phys. Chem. 88 : 3111.
6. Cierer J., Yang E. and Reitberger T., 1992. Holzforschung 46(6) : 495.
7. Cohn G., Lewis D. and Sinet P. M., 1981. J. Inorg. Biochem. 15 : 143.
8. Colodette J. L., Rothenberg S. and Dence C. W., 1988. J. Pulp Paper Sci. 14(6) : J126.
9. Colodette J. L., Rothenberg S. and

- Dence C. W.. 1989. *J. Pulp Paper Sci.* 15(1) : J3J. *Pulp Paper Sci.* 15(2) : J45(a, b).
10. Ek M., Gierer J., Jansbo K., and Reitberger T.. 1989. *Holzforschung* 43(6) : 391.
11. Giamello E., Calosso L., Fubini B. and Geobaldo F.. 1993. *J. Phys. Chem.* 97 : 5735.
12. Gierer J.. 1990. *Holzforschung* 44(5) : 387.
13. Gierer J.. 1990. *Holzforschung* 44(6) : 395.
14. Gierer J., Jansbo K., and Reitberger T.. 1993. *J. Wood. Chem. Technol.* 13(4) : 561.
15. Koppenol W. H. and Butler J.. 1985. *Adv. Free Rad. Biol. Med.* 1 : 91.
16. Reitberger T. and Gierer J.. 1988. *Holzforschung* 42 : 351.
17. Reitberger T.. unpublished result.
18. Rush J. D. and Koppenol W. H.. 1985. *J. Free Rad. Biol. Med.* 1 : 281.
19. Updike S. J., Shults M. C., Kosovich J. K.. 1975. I. Treichel and P. M. Treichel. *Anal. Chem.* 47 : 1457-1459.
20. Walling C.. 1975. *Acc. Chem Res.* 8 : 125.