

크레졸-물 용매펄프화의 탈리그닌에 관한 초미세구조적 분석*1

金昌根*2 · 趙炳默*2

Ultrastructural Analysis of the Delignification Behaviour in *P*-Cresol-Water Solvent Pulping*1

Chang-Keun Kim*2 · Byoung-Muk Jo*2

ABSTRACT

To investigate the delignification behaviour in solvolysis pulping process, *Populus alba* × *glandulosa* H. and *Pinus koraiensis* S. et Z. were cooked with *p*-cresol and water solvent(2:8, 5:5, 8:2 v/v) at 175°C for 9 cooking time levels(20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, min). Pulp yield, residual lignin content, delignification rate, decarborhydration rate were determined. Delignification behaviours were analyzed by TEM.

1. The *p*-cresol-water solvent cooking of *P. alba* × *glandulosa* showed good delignification at the solvent system which the mixture ratio of *p*-cresol and water were 2:8(v/v), while the cooking of *P. koraiensis* with the *p*-cresol and water mixture ratio of 5:5 was no good.

2. *P. alba* × *glandulosa* showed three step-delignification phenomena at the solvent system which the mixture ratio of *p*-cresol and water were 2:8(v/v) and 5:5(v/v). But *P. koraiensis* showed a first order delignification reaction at the same mixture ratio of *p*-cresol and water solvent system.

3. In TEM micrograph obtained for the solvent system which the mixture ratio of *p*-cresol and water was 5:5(v/v), the partial delignification of the cell corner of *P. alba* × *glandulosa* and *P. koraiensis* were observed at 60min. of cooking time. Complete delignification at the cell corner of *P. alba* × *glandulosa* was observed at 160min, and that of *P. koraiensis* was observed of 180min. of cooking time.

4. In optical microscopic observation, fiber separation of *P. alba* × *glandulosa* occurred at 120min, and that of *P. koraiensis* began at 140min. of cooking time.

5. At the solvent system which the mixture ratio of *p*-cresol and water was 5:5(v/v), middle layer on secondary wall(S₂) and cell corner of *P. alba* × *glandulosa* were more selectively delignified than primary wall(P) and outer layer on secondary wall(S₁). However *P. koraiensis* did not showed any difference in delignification between cell wall layers and cell corner.

* 1. 接受 1992年 1月 27日, Received January 27, 1992

* 2. 강원대학교 임과대학 College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

1. 서 론

유기 용매를 사용한 solvolysis(organosolv) 펄프화법은 목재성분의 전량이용과 새로운 무황 탈리그닌방법이라는 면에서 상당한 관심을 끌어들였다. 특히 산 또는 염기를 촉매로 사용한 alcohol류,¹⁹⁾ phenol류, ketone류,³⁾ amine류¹⁰⁾ 및 질산 펄프화에 대해서도 많은 연구가 있었으나 이를 실용화하기에는 아직 많은 문제점이 남아 있다.

그러나 Sakakibara¹⁷⁾는 크레졸-물 혼합용매로 자작나무를 증해하여 크라프트 펄프와 비슷한 강도를 얻을 수 있다고 보고하였다. Edashige⁴⁾ 등은 너도밤나무와 전나무를 solvolysis 증해시켜 자외선광현미경으로 관찰한 결과 증해액의 크레졸과 물의 비가 5:5일때 탈리그닌이 가장 효과적이었고 증해 초기에 2차벽의 리그닌이 선택적으로 제거됨과 동시에 증해는 3단계로 구분되나 약액비가 8:2일때는 증해가 잘 이루어지지 않는다고 보고 하였다.

Sano¹⁸⁾ 등은 침, 활엽수 여러 수종의 혼합칩을 사용하여 크레졸과 물의 혼합액으로 solvolysis 증해를 실시한 결과, 190°C 이상의 고온일 경우에는 증해시간이 단축되고, 고수율을 얻었으며, 선택적 탈리그닌이 일어난다고 보고 하였다. Kachi⁷⁾ 등은 solvolysis 펄프화 공정 및 펄프 특성을 조사하여 용매인 크레졸은 리그닌분해 공정에서 자체공급이 가능하고 내열 및 인열 강도를 제외한 펄프의 성질은 크라프트 펄프에 상당하는 고품질의 펄프를 얻었다고 보고 하였다.

한편 탈리그닌 거동에 관한 연구로는 Pearl¹⁾에 의해 자외선 현미경을 사용한 분광 분석법이 개발된 이래 세포의 각 벽층별 리그닌 구성 및 농도가 다르다는 것이 밝혀졌다. 최근 SEM-EDXA 법으로 각 세포벽을 bromination하여 각 세포벽층의 리그닌 농도를 분석할 수 있다고 Saka^{12, 14)}가 보고하였다.

그후 Saka¹⁵⁾는 black spruce의 미처리 시편을 사용하여 bromination시킨 후 SEM-EDXA와 UV현미경을 이용하여 2차벽과 세포간층의 리그닌 농도를 비교한 결과, 2차벽이 1.7배 높다고 보고한 바 있다. 그러나 이 값은 이전의 연구결과와 상반되는데, 그 이유는 bromine과

리그닌의 결합은 리그닌의 구조중 주로 phenolic 구조에서 일어나며 2차벽의 free phenolic hydroxyl기 함량이 세포간층보다 2배 높은데서 비롯된 것으로 사료된다. 그리고 Saka¹⁶⁾는 loblolly pine으로 위와 같은 실험을 실시하여 비슷한 결과를 보고한 바 있다. Chen¹⁾은 대나무를 사용하여 KP법과 NaOH-AQ증해를 실시한 후 bromination시켜 SEM-EDXA를 이용하여 관찰한 결과 KP의 경우 증해온도 140°C까지는 2차벽의 탈리그닌율이 ML층과 CC층보다 빨랐으나 그 후로는 반대가 된다고 하였다. 그리고 NaOH-AQ증해의 경우는 전과정에 있어 2차벽보다 ML층과 CC층의 탈 리그닌율이 높다고 보고 하였고 AQ첨가가 ML층, CC층의 리그닌을 선택적으로 제거한다고 하였다.

상기한 바와 같이 탈리그닌 거동의 관찰 방법으로는 최근에 개발된 SEM-EDXA법, 즉 각 세포벽을 bromination^{1, 12, 13, 14, 15, 16)}, 또는 mercurization^{5, 20)}하여 2차벽(S층)과 middle lamella (ML)의 리그닌 양을 분석하는 방법과 자외선 분광분석법이 주류를 이루어 왔다. 그러나 위의 방법들은 세포벽의 S벽과 ML의 리그닌 농도에 대한 정보만을 알 수 있어 증해중 세포벽의 각 벽층, 즉 ML, 1차벽, 2차벽의 외층(S₁) 및 내층(S₂)의 탈리그닌 거동을 밝히는데 다소 미흡하였다.

따라서 본 연구에서는 국내 주요 침·활엽수의 대표 수종인 잣나무(*Pinus koraiensis* S. et. Z.)와 현사시나무(*Populus alba* × *glandulosa* H.)를 공시재로 하여 고수율, 고품질의 펄프를 생산할 수 있는 크레졸-물 혼합용매로 증해한 다음, 과망간산칼륨으로 처리하고 TEM을 이용하여 각 벽층을 관찰하므로써 증해시간 별 각 벽층의 탈 리그닌 거동을 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시재

본 실험에 사용된 공시재는 Table 1과 같이 생육이 양호한 현사시나무(*Populus alba* × *glandulosa* H.)와 잣나무(*Pinus koraiensis* S. et. Z.)를 선정, 벌채 하여 사용 하였다.

Table 1. Sample woods.

Species	D. B. H(cm)	Tree age	Locality
<i>P. alba</i> × <i>glandulosa</i>	17	13	Chuncheon
<i>P. koraiensis</i>	24	27	Hongcheon

2.1.2 공시칩 조제

공시재를 박피한 후 25mm×25mm×5mm 크기 정도의 칩을 조제, 정선한 다음 이를 다시 전정가위로 5mm×5mm×25mm 정도의 소편칩으로 만들어 실험실내에서 풍건후 시료로 사용하였다. 이때 각 칩의 함수율은 현사시나무 9.9%, 잣나무 9.3%였다.

2.2 실험방법

2.2.1 크레졸-물 용매 증해

공시 칩 7g(O.D)을 칭량하여 stainless bomb(120ml)에 넣고 Table 2의 증해조건에 따라 증해액을 첨가한 다음 oil bath에서 175°C로 소정시간 동안 증해 하였다.

Table 2. Cooking conditions

<i>p</i> -Cresol : Water(V/V)	2 : 8, 5 : 5, 8 : 2
Liquor to wood ratio	7 : 1
Cooking temp. (°C)	175
Time to max. temp. (min)	45
Time at max. temp. (min)	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180

증해완료 후 bomb내의 내용물을 glass filter(17G2)로 옮긴 다음, 감압여과하여 펄프와 폐액을 분리 시켰다. 이어 잔사로 남은 펄프를 acetone 250ml와 methanol 250ml로 각각 2회씩 순차적으로 충분히 세정한 다음, petri dish (120ml)로 옮겨 ethanol 50ml에 침지시켜 24시간 방치하였다. 그런다음 ethanol을 제거한 후 항온건조기에서 60°C로 5일간 건조시켜 증해펄프의 수율을 구하였다.

2.2.2 리그닌의 정량

Tappi standard T 222om-88에 따라 각 증해 조건별로 제조된 펄프의 Klason lignin함량을 정량하였다.

2.2.3 탈리그닌율의 계산

탈리그닌율은 식(1) 및 (2)에 의거하여 다음

과 같이 산출하였다.

$$\text{Residual lignin} = \text{Klason lignin} \times \text{Pulp yield} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Delignification}(\%) =$$

$$\left(1 - \frac{\text{Residual lignin}}{\text{Lignin in wood}}\right) \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

2.2.4 탈탄수화물율의 계산

탈탄수화물율은 식(3)과 (4)에 의거하여 다음과 같이 산출 하였다.

$$\text{Lignin free yield}(\%) = \text{Yield} - (\text{Yield} \times \text{Klason lignin}) \dots\dots(3)$$

$$\text{Decarbohydration}(\%) = \left(1 - \frac{\text{Lignin free yield}}{\text{Carbohydrate in wood}}\right) \times 100 \dots\dots(4)$$

2.2.5 탈리그닌 거동의 관찰

2.2.5.1 시편제작

증해후 ethanol에 24시간 침지시킨 공시증해 칩으로부터 1mm×1mm×1.5mm의 작은 시편을 절취하였다. 이어 섬유를 고정시키기 위해 진공상태에서 2.5% glutaraldehyde 용액으로 이를 前 고정시킨 다음 phosphate buffer(pH6.8)용액으로 3회 세척하였다. 그리고 1% KMnO₄ 용액으로 4시간동안 이 시편을 後고정 시킨 후 충분한 양의 phosphate buffer 용액으로 남아있는 KMnO₄를 제거시켰다. 이어서 ethanol 농도 30, 50, 70, 80, 90, 95, 99, 100% 순으로 순차적으로 탈수처리를 행하였으며 마지막으로 propylene oxide로 알콜기를 치환 시킨다음 Spurr resin(VCD, DER, NSI, DMAE를 1:65:15:25로 혼합)을 조제하여 시편을包埋시켰다.

2.2.5.2 Ultra-thin절편 제작 및 검경

Raichert jung형(LKB) Ultra-microtome을 이용하여 포메시편으로부터 두께 70nm의 절편을 제작한후 formvar-coated된 200 mesh copper grids에 이를 올려놓고 Zeiss 109 전자현미경으로 50Kv 가속전압에서 관찰하였다.

2.2.5.3 Semi-thin절편 제작 및 검경

포메시편을 두께 4µm의 절편으로 제작한후 slide glass위에 올려놓고 methylene blue액으로 염색한 다음 충분히 건조시켜 영구 präparate를 제작하여 광학 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증해 조건별 탈리그닌 특성

3.1.1 현사시나무의 탈리그닌 특성

3.1.1.1 탈리그닌 양상

Fig.1은 시간변화에 따른 현사시나무의 탈리그닌율을 나타낸 것이다. 크레졸과 물의 혼합비를 2:8, 5:5, 8:2로 하여 증해한 결과, 시간 변화에 따른 탈리그닌율은 2:8일 경우 증해시간 20분과 100분, 5:5일 때엔 20분과 120분을 변곡점으로 하여 각각 3단계의 탈리그닌율 변화

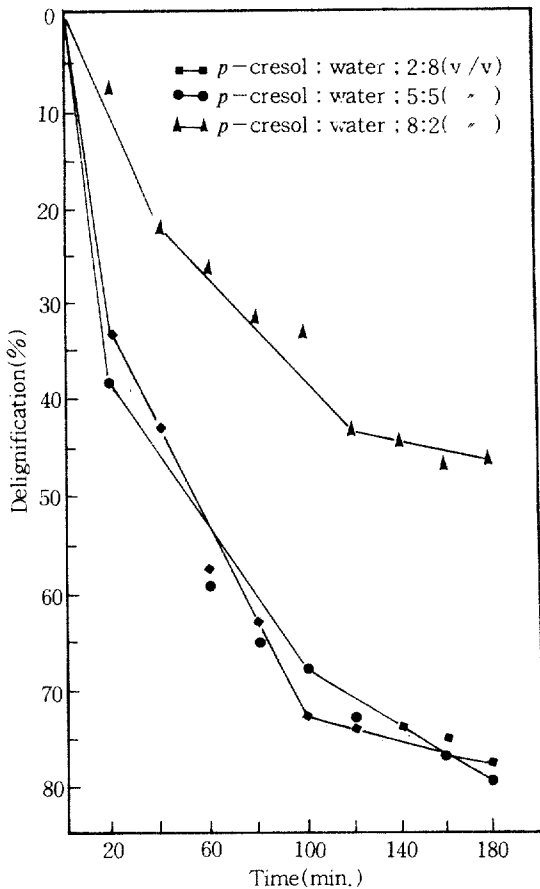


Fig.1 Delignification vs. cooking time for *p*-cresol-water solvent pulping of *Populus alba* × *glandulosa* H.

양상을 나타냈다. 즉 1단계에서는 2:8의 경우 33.3%, 5:5의 경우 38.5%, 2단계에서는 39.4%와 34.4%로 급격히 리그닌이 용출되다가 3단계에서는 4.6%와 6.6%로 아주 작은 변화밖에 보이지 않았다.

한편 8:2에서는 20분과 120분을 변곡점으로 하는 3단계의 탈리그닌 양상을 보였으나 그 단계별 차이는 매우 작았다. 특히 혼합비 2:8의 경우 5:5보다 수율에 있어서는 3-9%정도 낮게 나타났지만 탈리그닌율에 있어서는 증해시간 100분까지는 2:8의 경우 5:5 보다 1-5%정도 높게 나타났다. 하지만 그 이후 부터는 5:5의 경우가 1-2% 더 높았다.

그렇지만 8:2의 경우엔 수율이 높은 만큼 탈리그닌율은 가장 낮아 증해가 거의 이루어지지 않았다. 그러므로 혼합비 5:5일때가 수율과 탈리그닌율에 있어서 가장 좋은 증해 결과를 보여 최적의 혼합비로 판단되었다. 이러한 결과는 Sano¹⁸⁾가 너도밤나무와 자작나무를 이용, 크레졸과 물의 비를 7:3으로 하여 온도 180°C와 190°C에서 증해한 실험에서 탈리그닌율이 3단계로 된다고한 것과 일치함을 알 수 있었다. 또한 Edashige⁴⁾등이 너도밤나무를 풍시목으로 하여 *p*-cresol과 물과의 비를 2:8, 5:5, 8:2로 온도 180°C와 190°C에서 증해한 실험보고와 일치된다. 즉, 심재의 경우, 2:8, 5:5일 때 아주 양호한 탈리그닌율을 보였고, 수율도 2-3%정도의 차이밖에 없는 경향을 나타냈다. 동시에 증해시간 40분을 변곡점으로 하는 2단계의 탈리그닌 양상인데 1단계에서는 급속, 2단계에서는 다소 완만한 탈리그닌 속도를 보였다. 그리고 8:2의 경우 수율은 높았지만 탈리그닌율은 가장 낮은 결과를 보여 본 실험 결과와 일치하였다.

3.1.1.2 탈리그닌의 선택성

Fig.2는 시간 변화에 따른 현사시나무의 탈리그닌 선택성을 나타낸 것이다. 크레졸과 물의 혼합비를 2:8, 5:5, 8:2로 하여 증해하였을 경우, 혼합비 2:8, 증해시간 20분일 경우를 제외하고 1보다 큰 값을 보이므로 리그닌이 선택적으로 제거 된다는 것을 알 수 있었다. 특히 혼합비 5:5일 때가 그 값이 2.6이상으로 가장 크게 나타나 2:8이나 8:2보다 더 리그닌이 선택적으로 제거됨을 알 수 있었다.

그리고 크레졸과 물의 혼합비가 5:5일 경우

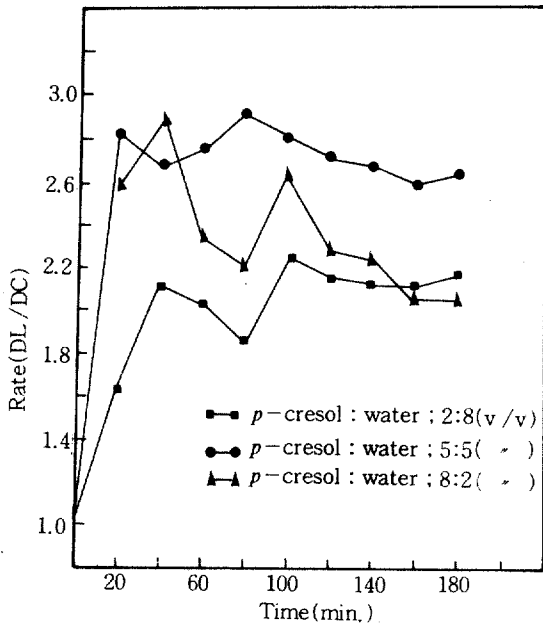


Fig. 2. DC /DL vs. cooking time for *p*-cresol-water solvent pulping of *Populus alba* × *glandulosa* H.

증해시간 20분, 2:8일 땐 증해시간 40분을 변곡점으로 하는 2단계 탈리그닌 양상으로 구분되었다. 처음 1단계에서는 선택적 탈리그닌비가 급속히 증가하였으나 증해 후반에는 증가율의 변화가 없이 일정한 값을 유지하였다.

3.1.2 잣나무의 탈리그닌 특성

3.1.2.1 탈리그닌 양상

Table 2의 조건에 따라 증해한 잣나무의 크레졸-물 용매 펄프화 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3은 시간 변화에 따른 잣나무의 탈리그닌율을 나타낸 것이다. 크레졸과 물의 혼합비를 2:8, 5:5, 8:2로 증해한 결과 혼합비 2:8과 5:5의 경우 1차식에 가까운 탈리그닌 양상을 보였다. 한편, 8:2의 경우에는 현사시나무와 마찬가지로 탈리그닌율이 매우 낮았다. 즉, 잣나무의 경우 각 혼합비에 대해서 탈리그닌율과 수율을 종합해 본 결과 탈리그닌율에 있어서는 2:8과 5:5가 비슷한 결과를 보였지만 수율에 있어서는 5:5가 2:8보다 0-7% 높게 나타나, 현사시나무와 마찬가지로 혼합비 5:5일 때가 가장 좋

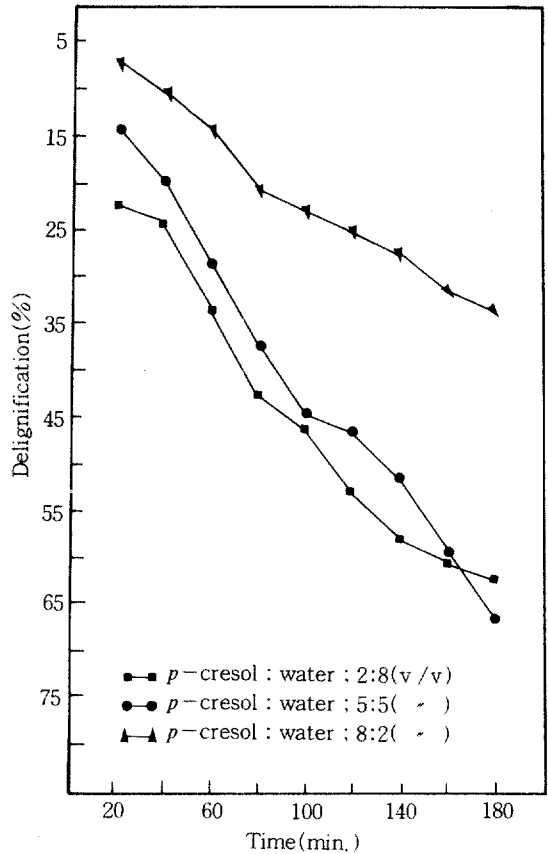


Fig. 3. Delignification vs. cooking time for *p*-cresol water solvent pulping of *Pinus koraiensis* S. et Z.

은 결과를 나타냈다. Sano¹⁸⁾등이 침엽수인 솔송나무와 잣나무 활엽수인 자작나무와 신갈나무의 혼합칩을 공시재로 하여 *p*-cresol과 물의 비를 7:3으로 하여 증해온도 180°C와 190°C로 증해한 결과에 의하면 증해온도가 180°C일때 1단계의 탈리그닌율이 77%, 2단계는 15%였고, 190°C일때에는 1단계가 87%, 2단계에서는 10%의 탈리그닌율을 보여 2단계에서는 완만한 탈리그닌율을 보인다고 하였다. 이런 결과는 본 실험의 혼합비 8:2의 경우, 변곡점 없이 서서히 증가되는 결과와 다르게 탈리그닌율에 있어서는 차이가 많다. 이는 증해 온도가 본 실험의 증해 온도 보다 5-15°C정도 높아 증해가 쉽게 이루어졌기 때문이라 사료된다.

3.1.2.2 탈리그닌의 선택성

Fig.4는 시간 변화에 따른 잣나무의 탈리그닌 선택성을 나타낸 것이다. Fig.4에서 보는 바와 같이 혼합비가 8:2일때 선택적 탈리그닌비가 가장 높아 증해시간 80분 이후부터는 2.81-4.10의 높은 값을 반면 2:8과 5:5의 경우 최고 값이 각각 2.01과 2.25로 낮은 값을 보이고 있다. 이는 잣나무가 현사시나무에 비해서 탈리그닌이 어려울 뿐만 아니라 탄수화물 손실량도 큼을 뜻한다. 혼합비가 2:8과 5:5의 경우 증해시간 증가에 따라서 탈리그닌 선택성비가 1.0-2.3까지 계속해서 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 현사시나무의 경우 탈리그닌 선택성비가 감소하는 결과와 비교해 볼때 탈리그닌이 어렵다는 것을 알 수 있다. 그러나 8:2의 경우에는

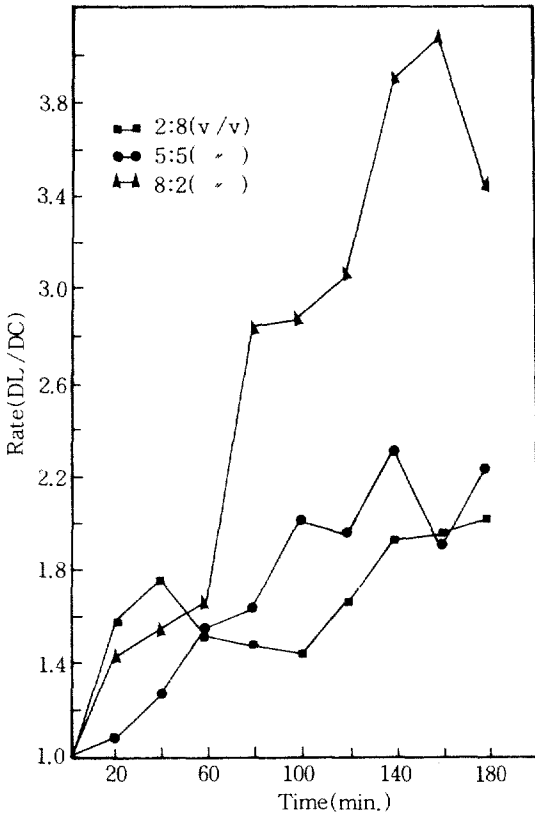


Fig. 4. DL/DC vs. cooking time for *p*-cresol-water solvent pulping of *Pinus koraiensis* S. et Z.

그 값이 4.1까지의 높은 값을 나타냈다.

3.2 증해조건별 탈리그닌 거동

3.2.1 현사시나무의 탈리그닌 거동

3.2.1.1 Cell corner의 탈리그닌 거동

세포간극 주변의 탈리그닌 경향을 혼합비 5:5에서 증해시간 증가에 따라 투과전자현미경으로 관찰한 결과가 Photo.1~6이다. 증해시간 20분에서는 리그닌의 용출이 거의 일어나지 않았다(Photo.1 참조). 증해시간 80분에서 탈리그닌율이 65.0%일때에는 CC층뿐만 아니라 S₂층과 S₁층에서도 부분적 탈리그닌이 진행되었다(Photo.2 참조). 그리고 증해시간 120분에서 탈리그닌율이 72.9%일때에는 CC층의 리그닌이 상당히 용출되었으며 S₁, S₂층 모두에서도 탈리그닌이 진행되었음을 알 수 있다(Photo.3 참조). 증해시간 160분에서 탈리그닌율이 76.8%일때에는 P벽과 S₁층을 제외하고 CC층과 S₂층에서 리그닌이 거의 용출되었다(Photo.5 참조). 마지막으로, 증해시간 180분에서 탈리그닌율이 79.5%일때에는 탈리그닌이 거의 완료되었으며, P벽을 제외한 각 세포벽층의 색도차가 없어 각 벽층들의 구분이 어려웠다(Photo.6 참조).

이러한 결과는 Monties⁹⁾가 popular를 bacteria와 HCl-dioxane-water 혼합용매로 증해한 결과 S벽과 CML층이 비슷한 탈리그닌 경향을 보였다는 보고와 일치하고 있다. 이밖에 너도밤나무를 solvolysis증해한 결과 증해초기에 2차벽의 리그닌이 선택적으로 제거된다고 보고한 Edashige⁴⁾의 실험결과와도 일치한다.

3.2.1.2 세포벽층에서의 탈리그닌 거동

Photo.7-12는 혼합비 5:5에서 증해시간 증가에 따른 middle lamella (ML) 주변의 탈리그닌 거동을 투과전자현미경으로 관찰한 것이다.

탈리그닌율이 38.5%인 증해시간 20분에서는 탈리그닌이 거의 일어나지 않아 각 세포벽층들의 리그닌 농도차를 명확히 구분할 수 있다(Photo.7 참조). 증해시간 40분에서 탈리그닌율이 43.3%일때에는 증해시간 20분일때와 거의 차이를 나타내지 않았다(Photo.8 참조). 탈리그닌율이 65.0%인 증해시간 80분에는 CC층과 같이 ML층도 부분적 탈리그닌이 일어났다(Photo.9 참조). 탈리그닌율이 72.9%인 증해시간 120분에는 ML층의 리그닌이 상당히 용출되어

층간 분리가 일어나기 시작하였고 S₂층의 리그닌도 상당히 용출되었다(Photo.10 참조). 탈리그닌율이 74.2%인 증해시간 140분에는 S₂층과 S₁층 리그닌이 상당히 용출됨을 확인 할 수 있었다(Photo.11 참조).

마지막으로 탈리그닌율이 79.5%인 증해시간 180분에서는 탈리그닌이 거의 완료되어 각 세포벽층들의 색도차가 없어 각 벽층들의 구분이 어려웠다(Photo.12 참조).

위와 같은 결과를 토대로 볼때 현사시나무의 CC층 탈리그닌 거동과 ML층의 탈리그닌 거동은 거의 유사하지만, 증해시간 120분 부터는 CC층의 리그닌이 거의 용출되어 일부분만이 남아있고 ML층의 경우는 많은 양의 리그닌이 남아 있었다. 증해시간 180분의 경우 CC층 주변의 P벽과 S₁층의 리그닌이 다소 남아 있는데 비하여 ML층 부분의 리그닌은 거의 용출되었다.

그러므로 microfibrill의 경사각이 random하게 망목상 배열을 이루는 P벽과 경사각이 원만한 S₁층의 리그닌 용출이 어려웠다는 점을 감안해 볼때 microfibrill의 경사각이 섬유방향 또는 축방향으로 배열되어 있을때 탈리그닌이 촉진된다는 것을 추정할 수 있다.

3.2.1.3 섬유의 분리

Photo.13-15는 섬유의 분리를 관찰하기 위해 광학 현미경으로 촬영한 사진이다. 탈리그닌율이 38.5%인 증해시간 20분에서는 섬유의 분리가 전혀 일어나지 않았다(Photo.13 참조). 탈리그닌율이 72.9%인 증해시간 120분에서는 섬유의 분리가 CC층 부위에서 시작한 것을 관찰할 수 있었다(Photo.14 참조). 탈리그닌율이 76.8%인 증해시간 140분에서는 섬유의 분리가 상당히 진행됨을 알 수 있었다(Photo.15 참조). 증해시간 120분에서 섬유가 분리하기 시작한 것은 앞에서 언급한 투과전자현미경 관찰 결과, ML층의 층간 분리가 일어나기 시작한 결과와 일치하였다.

3.2.2. 잣나무의 탈리그닌 거동

3.2.2.1 Cell croner의 탈리그닌 거동

잣나무는 현사시나무에 비하여 리그닌의 함량이 약 10%가량 많으므로 현사시나무에 비하여 전자현미경으로 관찰하였을때 착색 정도가 강하게 나타난다. Photo.16-21은 혼합비 5:5일때 증해시간 변화에 따른 탈리그닌 거동을 투과전

자현미경으로 관찰한 사진이다.

탈리그닌율이 14.5%인 증해시간 20분에서는 탈리그닌이 일어나지 않았음을 알 수 있다(Photo.16 참조). 탈리그닌율이 28.6%인 증해시간 60분에서는 CC층에 비하여 S₂층 및 P벽이 다소 더 탈리그닌 된것을 관찰할 수 있고 CC층에서도 탈리그닌이 일어나기 시작하였다(Photo.17 참조). 단 증해시간 100분에서 탈리그닌율이 44.8%일때에는 CC층의 리그닌이 상당히 용출되어 착색정도가 열어졌고 층간 분리가 일어나기 시작하였다(Photo.18 참조). 증해시간 120분에서 탈리그닌율이 46.8%일때에는 CC층의 리그닌이 반정도 용출된것을 알 수 있었고, S₂층의 리그닌도 상당히 용출되었다(Photo.19 참조). 증해시간 140분에서 탈리그닌율이 51.3%일때에는 CC층의 리그닌이 거의 용출되어 일부분만이 남아 있었고 S₂층도 CC층과 마찬가지로 거의 용출되었음을 볼 수 있다. 아울러 S₁층과 P벽의 리그닌도 현격히 감소하였다(Photo.20 참조).

마지막으로 탈리그닌율이 66.1%인 증해시간 180분에서는 CC층의 리그닌이 약간 남아 있으며 완전한 층간 분리가 일어나기 시작하였다(Photo.21 참조).

이상의 결과를 종합해 볼때 잣나무의 크레졸-물 용매펄프화는 증해시간에 따라 각 벽층들의 리그닌이 균일하게 용출되는 것을 알 수 있었다.

본 실험결과와는 달리, Saka¹⁶⁾는 loblolly pine을 이용하여 soda-oxygen증해하면 S벽에, KP증해시엔 ML층에 잔존 리그닌이 많았다고 보고하였다. 한편 Paszner¹¹⁾는 black spruce의 알칼리 토금속 촉매에 의한 유기용매 펄프화법 증해결과를 2단계로 구분하였는데, 1단계에서는 약 70%의 탈리그닌율을 보이는데 그 대부분이 ML층과 CC층 리그닌이며, 2단계의 경우는 S벽의 리그닌만이 소량 용출된다고 보고하였다. Fengel¹⁰⁾은 가문비나무를 유기용매로 증해한 결과, 1단계인 methanol-water증해에서는 S벽, 2단계인 methanol-NaOH증해에서는 CC층, ML층 모두 급격히 lignin이 용출된다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서 채용한 크레졸-물 용매에 의한 증해법은 잣나무, 즉 침엽수에 적용시키기에 적당하질 않아 이의 실용화를 위해서는 보

다 깊은 연구가 필요하다.

3.2.2.2 세포벽층에서의 탈리그닌 거동

혼합비 5:5일때 증해시간 별에 따른 탈리그닌 거동을 투과전자현미경으로 관찰한 결과와 Photo.22-27이다.

탈리그닌율이 14.5%인 증해시간 20분에서는 탈리그닌이 거의 일어나지 않아 ML층의 착색 정도가 짙은 것을 알 수 있다(Photo.22 참조). 그러나 탈리그닌율이 28.6%인 증해시간 60분에서 S₂층과 P벽의 리그닌이 다소 용출된 것을 볼 수 있다(Photo.23 참조). 증해시간 80분에서 탈리그닌율이 37.5%일때에는 ML층의 일부 리그닌이 용출되기 시작하였다(Photo.24 참조). 탈리그닌율이 46.8%인 증해시간 120분에서는 S₂층, S₁층, P벽의 리그닌이 상당히 용출된 것을 볼 수 있었고 특히 ML층의 리그닌이 많이 용출되어 층분리가 이루어지기 시작하였다(Photo.25 참조). 증해시간 140분의 탈리그닌율이 51.3%일때에는 ML층의 리그닌이 거의 용출되어 완전한 세포분리가 이루어졌으며 S₁층과 P벽에만 리그닌이 다소 남아 있는 것을 알 수 있었다(Photo.26 참조).

마지막으로 증해시간 180분에서 탈리그닌율이 66.1%일때에는 P벽과 S₁층을 제외한 거의 모든 리그닌이 용출되어 색도차가 거의 없었다(Photo.27 참조).

이와 같은 결과를 토대로 볼때 잣나무의 CC층의 탈리그닌 경향과 ML층의 탈리그닌 경향은 거의 유사하며, 증해시간 140분에서는 CC층의 리그닌이 일부 남아 있는 반면, ML층의 리그닌은 거의 용출되어 층분리가 이루어지기 시작하였다. 또한 증해시간 180분에서는 CC층과 ML층 모두에서 리그닌이 대부분 용출되었다.

3.2.2.3 섬유분의 분리

Photo.28-30은 섬유분의 분리를 살펴보기 위해 광학현미경으로 관찰한 잣나무의 횡단면 사진이다.

증해시간 20분의 탈리그닌율이 14.5%일때에는 섬유분의 분리가 전혀 일어나지 않았다(Photo.28 참조). 그러나 증해시간 140분에서 탈리그닌율이 51.3%일때 섬유분의 분리가 CC층 부위에서 시작하는 것을 관찰 할 수 있었고 ML층 부위도 탈리그닌이 상당히 진행되었다(Photo.29 참조). 마지막으로, 증해시간 180분에서 탈

리그닌율이 66.1%일때 섬유분의 분리가 완전히 이루어짐을 알 수 있었다(Photo.30 참조).

이렇게 증해시간 140분에서 섬유가 분리되기 시작한 것은 투과전자현미경의 검경 결과, CC층의 일부 리그닌만이 남아 있고 ML층의 리그닌이 거의 용출되어 층간 분리가 시작된 것과 일치하였다.

Michalowicz⁸⁾는 aspen을 soda와 soda+AQ 증해를 실시한 결과, 1단계에서는 S₂층이, 2단계에서는 S₁층과 S₂층의 일부가, 3단계에서는 ML층과 CC층이, 4단계에서는 전 세포벽층의 잔존리그닌이 용출된다고 보고하여 본 실험결과와 상당한 유사점을 보였다.

4. 결 론

Solvolysis 펄프화의 탈리그닌 거동을 구명하기 위하여 현사시나무와 잣나무를 공시재료 하여 크레졸-물 용매를 사용, 온도 175°C에서 9단계(20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180min)로 증해한 후 펄프수율, 잔존리그닌량, 탈리그닌율 및 탈탄수화물율을 구하고 투과 전자현미경으로 각 세포벽층의 탈리그닌 거동을 살펴 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현사시나무는 용매혼합비 8:2를 제외한 2:8과 5:5 조건에서 우수한 펄프화 경향을 보였으나 잣나무는 전반적으로 증해가 잘 일어나지 않았다. 이는 침엽수와 활엽수 리그닌의 화학적 구조 및 수종간의 해부학적 특성 차이에 기인하는 것으로 사료된다.
2. 현사시나무는 증해시간 20분과 120분을 변곡점으로 하는 3단계의 탈리그닌 양상을 보였고, 잣나무는 혼합비 2:8과 5:5에서 1차식에 가까운 탈리그닌 경향을 나타냈다.
3. 현사시나무와 잣나무 모두 혼합비 8:2일 때에는 증해가 잘 이루어지지 않았다.
4. 혼합비 5:5일때 투과전자현미경 관찰 결과, 현사시나무와 잣나무는 증해시간 60분에서 CC층의 부분적 탈리그닌이 시작되었다. 그리고 현사시나무는 증해시간 160분, 잣나무는 180분일때 대부분의 리그닌이 용출되었다.
5. 혼합비 5:5일때 광학 현미경 관찰결과, 현사시나무는 증해시간 120분에서 섬유분리가 일어났고, 잣나무는 증해시간 140분에서 섬유분리가 시작되었다.

6. 현사시나무의 경우, 용매혼합비 5:5일때 S₂층과 CC층에서 P벽과 S₁보다 더 선택적 탈리그닌이 일어났으나, 잣나무에서는 각 층별 선택적 탈리그닌 경향이 뚜렷하지 않았다.

参 考 文 献

1. Chen, J. and F. Nign, 1988. Study on the topochemistries of delignification during kraft and NaOH-AQ pulping of bamboo with SEM-EDXA. *China pulp & paper* 8(2):105
2. Colombo, P., D. Corbetta., A. Pirotta., G. Ruffini. 1962. Chlorine No. as a method for evaluation of lignin content of a pulp, *Pulp Paper Mag. Can.* 63:T 126
3. Dehaas, G. and C. J. Lang. 1974. Delignification with ketones and ammonia. *Tappi*, 57(5):127-130
4. Edashige, Y., A. Sakakibara, Y. Sano, and T. Sasaya. 1986. Histochemical consideration of delignification by solvolysis. Hokkaido Univ. *Research bulletins of College Experiment Forests* 43(3):815-831
5. Eriksson, I., O. Lidbrandt, and U. Westermarck. 1988. Lignin distribution in birch as determined by mercurization with SEM-and TEM-EDXA. *Wood Sci. Tech.* 22:251-257
6. Fengel, D., G. Wegener, and A. Greune. 1989. Studies on the delignification of spruce wood by organosolv pulping using SEM-EDXA and TEM. *Wood Sci. Tech.*, 23:123-130
7. Kachi, S. and H. Tsuchiya. 1989. Research development of solvolysis pulping(I), The Characteristics of the Process and the pulp, *Japan Tappi*. 43(9):905-910
8. Michalowicz, G., A. Robert, and F. Barmoud. 1990. The application of TEM for topochemical studies on aspen wood delignification during soda and soda /AQ pulping. *Holzforchung* 44:1939-1946
9. Monties, B., E. Odier, G. Janin, and Y. Craninski. 1981. Ultrastructural evidence of bacterial and chemical delignification of poplar wood. *Holzforchung* 35(5):217-222
10. Ogiyama, K., E. Taniguch., T. Sakaki, and M. Yasue. 1973. Pulp properties obtained by delignification with monoethanolamine. *Japan Tappi* 27(3):123-130
11. Paszner, L. and N. C. Behera. Topochemistry of softwood delignification by alkali earth metal salt catalyzed organosolv pulping. *Holzforchung*. 43(3):159-168
12. Saka, S. and R. J. Thomas. 1982. Evaluation of the quantitative assay of lignin distribution by SEM-EDXA technique. *Wood Sci. Tech.* 16:1-18
13. Saka, S., 1982. Topochemical of delignification in Douglas fir with soda, soda-AQ & kraft as determined by SEM-EDXA. *Wood Sci. Tech.* 16(2):139-153
14. Saka, S. and R. J. Thomas. 1978. J. S. Gratzl. Lignin distribution. *Tappi*. 61(1):73-76
15. Saka, S., P. Whiting., K. Fukazawa, and D. A. I. Goring. 1982. Comparative studies on lignin distribution by UV microscopy and bromination combined with EDXA. *Wood Sci. Tech.* 16:269-277
16. Saka, S. 1987. Application of EDXA to wood research. *Japan Tappi* 41(4):293-302
17. Sakakibara, A., Y. Edashige and H. Takeyama. 1983. Solvolysis Pulping(I). Solvolysis pulping of birch with cresol water system and the pulp sheet strength. *Japan Tappi* 37(6):423-429
18. Sano, Y., N. Saito, and A. Sakakibara. 1984. Delignification of wood by solvolysis(IV) Hokkaido Univ. *Research bulletins of College Experiment Forests* 42(4):1117-1133

19. Sarkanen, K. V. 1980. Acid catalyzed delignification of lignocellulosics inorganic solvents, in "Progress in Biomass Conversion", Vol. 2, K. V. Sarkanen and D. A. Tillman, ed., Academic Press, N. Y. : 128-144
20. Westermark, U., O. Lidbrandt, and I. Ericksson, 1988 Lignin distribution in

spruce determined by mercurization with SEM-EDXA technique. *Wood Sci. Tech.* 22:243-250

21. Yang, J. M. and D. A. I. Goring. 1980 The phenolic hydroxyl content of lignin in spruce wood. *Can. J. Chem.* 58:2411-2414

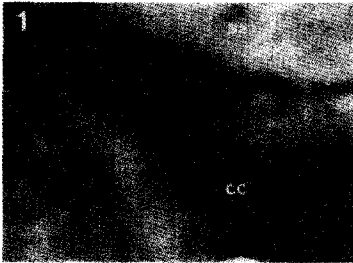


Photo.1 Poplar Cell corner, 38.5% delignified. Cooking time 20min. Bar=0.25µm.



Photo.2 Poplar Cell corner, 65.0% delignified. Cooking time 80min. Bar=1.19µm.



Photo.3 Poplar Cell corner, 72.9% delignified. Cooking time 120min. Bar=0.89µm.



Photo.4 Poplar Cell corner, 74.2% delignified. Cooking time 140min. Bar=0.33µm.



Photo.5 Poplar Cell corner, 76.8% delignified. Cooking time 160min. Bar=0.25µm.



Photo.6 Poplar Cell corner, 79.5% delignified. Cooking time 180min. Bar=0.61µm.



Photo.7 Poplar Cell wall, 38.5% delignified. Cooking time 20min. Bar=0.25µm.

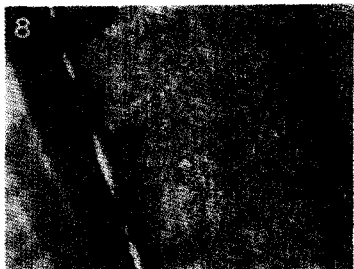


Photo.8 Poplar Cell wall, 43.3% delignified. Cooking time 40min. Bar=0.51µm.

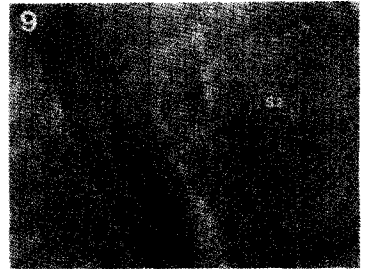


Photo.9 Poplar Cell wall, 65.0% delignified. Cooking time 80min. Bar=0.51µm.

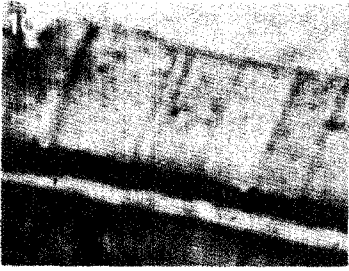


Photo.10 Poplar Cell wall, 72.9% delignified. Cooking time 120min. Bar = 0.83 μ m.

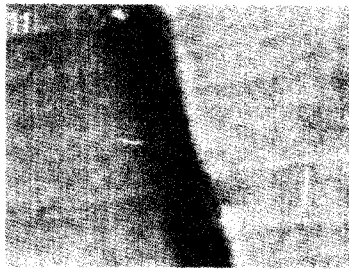


Photo.11 Poplar Cell wall, 74.2% delignified. Cooking time 140min. Bar = 0.51 μ m.

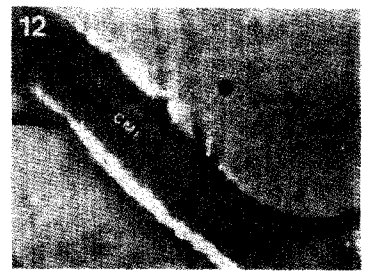


Photo.12 Poplar Cell wall, 38.5% delignified. Cooking time 180min. Bar = 0.51 μ m.

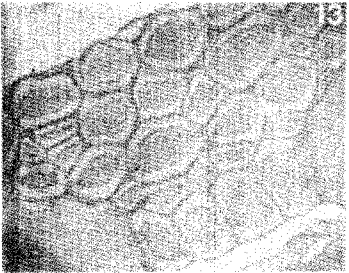


Photo.13 Poplar Cross sectioned fiber, 38.5% delignified. Cooking time 20min. (X660)

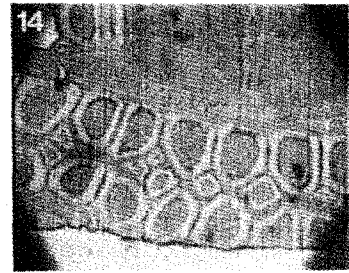


Photo.14 Poplar Cross sectioned fiber, 72.9% delignified. Cooking time 120min. (X660)

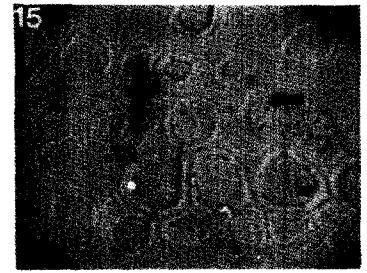


Photo.15 Poplar Cross sectioned fiber, 71.2% delignified. Cooking time 140min. (X660)



Photo.16 Korean pine Cell corner, 11.5% delignified. Cooking time 20min. Bar = 0.51 μ m.



Photo.17 Korean pine Cell corner, 26.8% delignified. Cooking time 60min. Bar = 0.51 μ m.



Photo.18 Korean pine Cell corner, 41.8% delignified. Cooking time 100min. Bar = 0.51 μ m.

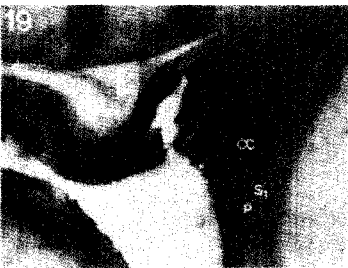


Photo.19 Korean pine Cell corner, 116.8% delignified. Cooking time 120min. Bar = 0.51 μ m.



Photo.20 Korean pine Cell corner, 51.3% delignified. Cooking time 140min. Bar = 0.51 μ m.

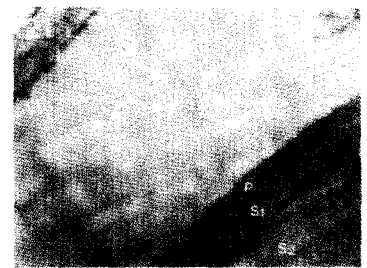


Photo.21 Korean pine Cell corner, 66.1% delignified. Cooking time 180min. Bar = 0.89 μ m.



Photo.22 Korean pine Cell wall, 14.5% delignified. Cooking time 20min. Bar=0.17 μ m.



Photo.23 Korean pine Cell wall, 26.8% delignified. Cooking time 60min. Bar=0.17 μ m.

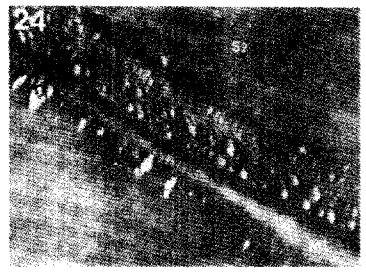


Photo.24 Korean pine Cell wall, 37.5% delignified. Cooking time 80min. Bar=0.51 μ m.

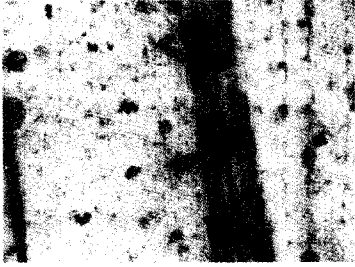


Photo.25 Korean pine Cell wall, 46.8% delignified. Cooking time 120min. Bar=0.51 μ m.



Photo.26 Korean pine Cell wall, 51.3% delignified. Cooking time 140min. Bar=1.82 μ m.



Photo.27 Korean pine Cell wall, 66.1% delignified. Cooking time 180min. Bar=0.17 μ m.

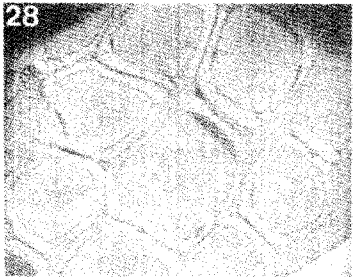


Photo.28 Korean pine Cross sectioned fiber, 14.5% delignified. Cooking time 20min, (X660)

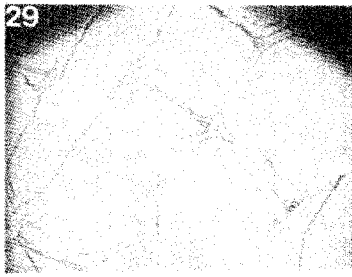


Photo.29 Korean pine Cross sectioned fiber, 51.3% delignified. Cooking time 140min, (X660)

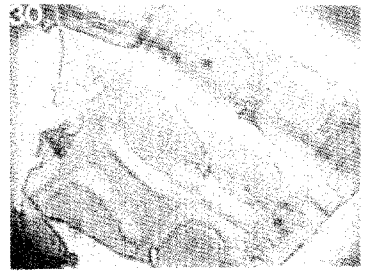


Photo.30 Korean pine Cross sectioned fiber, 66.1% delignified. Cooking time 180min, (X660)