

低壓爆碎處理에 의한 木材主成分의 分離·精製 및 利用(I) *1

—低壓爆碎處理 및 木材主成分의 分離—

嚴燦鎬·嚴泰振·李鍾潤*2

The Separation, Purification and Utilization of Wood Main Components by Steam Explosion in Low Pressure(I) *1

—Low Pressure Steaming Explosion and Separation of Wood Main Components—

Chan-Ho Eom · Tae-Jin Eom · Jong-Yoon Lee *2

ABSTRACT

Wood chips of oak(*Quercus mongolica*) and larch(*Larix leptolepis*) were treated with a relatively low pressure steam(10~20 kg/cm²) for 10~20 min (first-stage), and then increased pressure up to 30 kg/cm² for 30 second(second-stage), and steam pressure was released intentionally to air.

Main components of exploded wood were separated with 1% NaOH and hot water-methanol.

In this work, the more effective low pressure explosion condition and separation method of wood main component were investigated.

The results can be summarized as follows:

1. The yields of exploded wood were generally decreased with increasing steam pressure and reaction time.
2. The proper condition of steam explosion in low pressure for the separation of wood main components was 15kg/cm²-10 min. in oak wood and 20kg/cm²-10 min., then 30kg/cm²-0.5 min. in larch wood.
3. The 23% of clude hemicellulose was obtained from the exploded oak wood which was treated with optimal condition.
4. In the case of hot water-methanol extraction, the ratio of delignification was 14~23% in the exploded larch wood and 42~55% in the exploded oak wood.
5. The methanol was more effective than 1% sodium hydroxide solution for extraction of lignin from exploded wood.

Keywords : Low pressure explosion, hemicellulose, hot water-methanol, lignin delignification

*1. 接受 1993年 6月 20日 Received June 20, 1993

본 연구는 1990년 문교부 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 수행 되었음.

*2. 慶北大學校 農科大學 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

1. 緒 論

목질계 biomass는 다당류인 cellulose, hemicellulose 및 방향족 고분자 물질인 lignin으로 구성된 세포벽 집합체로서 잠재적으로 식량자원, 사료자원, energy 및 화학공업 원료자원으로 변환이 가능하며 이의 실현을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻³⁾. 그러나 이들 다당류는 lignin에 의해 둘러싸여 있어 물리적⁴⁻⁵⁾, 화학적⁶⁾, 생물학적⁷⁾ 및 복합처리방법⁸⁾ 등의 탈 lignin 처리 없이는 각 성분의 분리 및 이용이 어렵다.

복합처리방법 중에서도 물리 및 화학처리의 혼합처리법인 폭쇄법⁹⁻¹⁰⁾이 단 시간에 시료의 대량처리가 가능하며, 소비에너지 및 비용이 낮으며, 공해가 없고 후처리가 용이하여 목재 성분의 분리정제 및 이용에 우수한 전처리법으로 평가되고 있다.

폭쇄법은 시료를 내압 용기중에서 고온, 고압의 포화수증기로 단시간 처리하여 급속히 대기압 중에 방출 시키는 방법으로서 목재 chip은 잘 해섬된 상태로 배출된다. 이렇게 폭쇄 전처리된 시료는 열수, 산 및 알칼리용액, 유기용제 등의 처리에 의해 목재 주성분을 분리할 수 있고 분리된 목재 주성분은 chemical로의 변환 이용이 가능하다¹¹⁾.

그러나 이상의 연구는 목재성분 분리를 위한 폭쇄전처리 조건으로서 25~30Kg/cm²의 높은 수증기압을 요구하고 있다.

본 연구에서는 보다 낮은 수증기 압력으로 동일한 폭쇄전처리 효과를 얻기 위하여 목재 Chip을 비교적 낮은 수증기압으로 처리한후 순간적으로 증기압을 상승시켜 대기중에 방출시키는 다단계 폭쇄전처리 방법을 모색하고 폭쇄재료 부터 1% Alkali 용액 또는 열수 및 Methanol에 의한 목재 주성분의 추출분리방법을 비교 검토하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 試料調製 및 木材의 分析

신갈나무(*Quercus mongolica*) 및 낙엽송(*Larix leptolepis*)의 chip(2×2×0.5 cm)과 목분(40~80mesh)을 조제하여 폭쇄 및 분석용 시료로 사용하였다.

목재의 분석은 Tappi법 및 JIS법을 기초로 하는 목재의 일반분석 법에 의해 냉수, 온수, alkali, 유기용제추출, Klason lignin 및 회분을 정량 하였다.

목재의 구성당분석은 inositol을 내부표준물질로 하는 alditol acetate 법에 의해 G. L. C. 분석하였다.

2. 2 低壓爆碎處理

목재 chip을 15~20kg/cm²의 수증기 압력으로 각각 10~20분간 폭쇄처리 하는것과 다단계폭쇄처리 즉, 15kg~20kg/cm²의 수증기 압력하에서 각각 10~20분간 처리한 후 수증기압을 30kg/cm²

Table 1. Condition of steam explosion.

Species	Sample No.	Explosion conditions	
		Pressure (kg/cm ²)	Time (min.)
<i>Quercus mongolica</i>	EQ 15-10	15	10
	EQ 15-20	15	20
	EQ 20-10	20	10
	EQ 20-20	20	20
	EQ 15-10(30)	15(30) *	10(0.5) *
	EQ 15-20(30)	15(30)	20(0.5)
	EQ 20-10(30)	20(30)	10(0.5)
	EQ 20-20(30)	20(30)	20(0.5)
<i>Larix leptolepis</i>	EL 15-10	15	10
	EL 15-20	15	20
	EL 20-10	20	10
	EL 20-20	20	20
	EL 15-10(30)	15(30)	10(0.5)
	EL 15-20(30)	15(30)	20(0.5)
	EL 20-10(30)	20(30)	10(0.5)
	EL 20-20(30)	20(30)	20(0.5)

Pressure & time of additional treatment.

의 압력으로 증압하여 30초간 처리하여 대기중에 방출, 폭쇄처리하는 경우의 수증기압 및 처리시간의 조건을 Table 1에 나타내었다. 시료 번호중의 팔호는 2단계처리 즉, 30kg/cm²로 증압하여 30초간 후처리하여 방출시킨 것을 의미한다.

2.3 爆碎處理材의 成分分離

폭쇄재의 성분분리는 fig. 1에 나타난 것과 같이 alkali추출 및 열수추출후 연차적인 methanol 추출을 실시하였다.

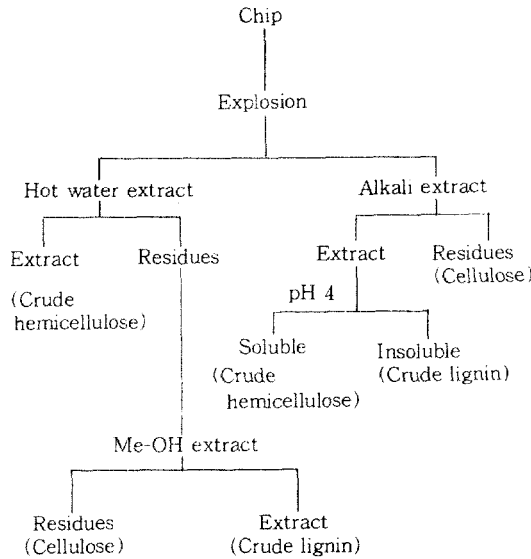


Fig. 1. The separation method of main wood components of steam exploded wood.

열수추출 후 연차적인 methanol 추출은 먼저 액비 1:10의 열수로 2시간동안 추출후 열수와 같은 양의 methanol로 추출하였고, alkali 추출은 1% alkali 용액을 액비 1:10으로 실온에서 2시간 동안 처리후 여과시키고, 여과액은 HCl을 첨가하여 pH 4로 조정하여 상등액의 조 hemicellulose 및 침전부의 조 lignin을 회수하여 농축, 건조시켰다.

3. 結果 및 考察

3.1 木材의 一般分析 및 構成糖 分析

신갈나무 및 낙엽송의 일반분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

냉수 및 열수 추출물은 낙엽송이 신갈나무 보다 높았지만 유기용제 및 alkali 추출물은 비슷하였으며, 신갈나무와 낙엽송 모두 기존의 분석결과와 유사하였다.

목재의 구성당분석 결과는 신갈나무의 경우 glucose, xylose의 순으로 높게 나타났다. 활엽수재의 hemicellulose의 80~90%가 xylan으로 구성되어 있으므로 xylose의 대부분은 xylan에서 유래된 것으로 생각된다.

낙엽송의 경우는 glucose, mannose의 순으로 높게 나타났다. 이것은 침엽수재 hemicellulose의 주체가 glucomannan으로 60~70%를 차지하기 때문에 mannose의 함유량이 높게 나타난 것으로 생각되며, 특히, 낙엽송재에는 오래전 부터 arabinogalactan이 다량 함유 되어 있는 것으로 알려져 왔고, 일반적으로 arabinose에 대한 galactose의 함량비는 1:2.6~9.8로 알려져 있으므로¹²⁾ 본 연구 결과도 이와 일치하고 있다.

Table 2. Chemical composition of oak and larch woods.

Species		<i>Quercus mongolica</i>	<i>Larix leptolepsis</i>
Cold water extract		3.7	6.2
Hot water extract		5.6	8.1
Ethanol-benzene extract		2.1	1.9
1% NaOH extract		21.8	21.8
Klason lignin		20.8	27.0
Ash		0.5	0.2
Sugar composition (%)	Arabinose	0.4	1.7
	Xylose	17.2	4.2
	Mannose	1.1	11.7
	Galactose	0.9	6.8
	Glucose	49.4	46.3

3. 2. 低壓爆碎處理 및 木材主成分 分離

기존의 고압폭쇄 전처리법 보다 에너지 절약적인 측면에서 유리하다고 생각되어지는 저압폭쇄 전처리 및 다단 저압 폭쇄전처리에의해 얻어진 폭쇄재의 수율 및 각추출물량을 Table 3에 나타내었다.

신갈나무의 경우, 폭쇄조건에 따른 폭쇄수율이 80.3~89.0%로 나타났으며 수증기압 및 처리시간이 증가할수록 수율이 감소하였으며 30초 증압처리에 의해서도 수율이 감소하는 경향을 보이고 있다.

낙엽송의 폭쇄수율은 79.4~98.7%로 나타났으며 폭쇄조건이 강해질수록 수율이 감소하였다. 또 수증기압은 신갈이 낙엽송 보다 5~10% 낮은 수율을 보이고 있다.

폭쇄조건이 강해질수록 폭쇄수율이 감소하는 것은 추출성분의 기화 및 극미세화된 잔사의 일부가 대기 방출시 수증기의 가나다란 수증기 방출관에 형성된 기류에 의해 수증기와 함께 유실되기 때문으로 생각되며 또 다른 이유로서는 Popoft등의¹³⁾ 연구결과와 같이 산성하에서의 고온 고압반응의 결과 목재 중의 탄수화합물이 hydroxymethylfurfural 혹은 furfural로 되어 유실되기 때문으로 생각할 수 있다.

침엽수의 폭쇄수율이 활엽수의 그것보다 높은

이유는 Tanahashi등의¹⁴⁾ 연구결과와 같이 침엽수의 폭쇄에 의한 미분쇄효과는 매우 낮기때문에 비교적 큰 입자의 상태로 방출되므로 방출시 유실되는 미세섬유가 매우 적기 때문으로 생각되어진다. 침엽수의 폭쇄에 의한 미분쇄효과가 활엽수의 그것보다 낮은 이유는 guaiacyl lignin의 열연화점은 170℃ 전후로서 syringyl-guaiacyl lignin의 열연화점인 120℃ 보다 훨씬 높기 때문에 동일조건하에서는 침엽수재의 열연화정도가 낮으므로 폭쇄기의 노즐을 통해 방출될때 마찰에 의한 분쇄효과도 낮아지는 것으로 생각된다.¹⁴⁾

폭쇄처리에 의한 목재 주성분의 분리효과를 검토하기 위하여 폭쇄처리재로 부터 열수추출 후 연차적인 methanol 추출 및 1% alkali 추출에 의해 hemicellulose 및 lignin을 분리하였다.

열수추출후 연차적인 methanol 추출 및 1% alkali 추출에 있어서 조 hemicellulose의 추출량은 동일 압력에서 처리시간이 길어질수록 감소하며, 고압력일수록 그차는 크게 나타났다. 같은 폭쇄조건에서는 수증에 상관없이 1% NaOH보다는 열수추출에 의해 보다 많은 hemicellulose를 추출 분리 할 수 있었다.

이와 같이 폭쇄조건이 강해질수록 열수 및 1% NaOH에 의해 분리 회수되는 hemicellulose의 양

Table 3. Yields of explosion and extraction of oak and larch wood with various steaming conditions.

Species	Sample numbers as Table 1.	Yields (%)	Hot water-Methanol extract (%)		1% Alkali extract (%)	
			Crude hemicellulose	Crude lignin	Crude hemicellulose	Crude lignin
<i>Quercus mongolica</i>	15 - 10	89.0	17.8	25.2	11.4	21.5
	15 - 20	88.2	13.0	25.7	8.2	28.6
	20 - 10	85.3	13.8	22.8	6.4	27.9
	20 - 20	83.8	8.5	19.9	2.4	26.8
	15 - 10(30)	83.1	23.6	13.1	14.5	24.6
	15 - 20(30)	85.3	12.0	15.1	5.4	26.3
	20 - 10(30)	83.6	13.0	19.1	5.9	29.4
	20 - 20(30)	80.3	9.3	16.8	2.7	30.4
<i>Larix leptolepis</i>	15 - 10	-	17.8	3.1	11.4	4.1
	15 - 20	98.7	14.0	3.2	7.4	4.8
	20 - 10	80.2	13.3	3.9	6.1	8.0
	20 - 20	79.0	8.8	2.8	0.6	6.7
	15 - 10(30)	-	17.5	3.5	8.9	6.7
	15 - 20(30)	90.8	15.6	5.0	8.3	8.7
	20 - 10(30)	95.5	15.5	5.1	6.7	11.3
	20 - 20(30)	84.5	9.3	4.4	1.5	9.4

이 감소하는 것은 산성조건에서 수증기 압력과 처리시간이 증가함에 따라 탈수¹³⁾ 혹은 산화반응¹⁵⁾ 등이 촉진되어 저분자화합물로서 유실되기 때문으로 생각되어진다.

또 조 lignin은 신갈나무에서는 methanol 추출에 의해 얻은 것은 폭쇄조건이 강해질수록 감소하는 경향을 보이고 있고, alkali 추출에 의해 얻은 것은 약간 증가하고 있으며, 낙엽송은 3~11% 정도로 매우 저조하게 나타났지만, 1% alkali 추출에 의해 얻은 것이 1~6% 정도 높게 얻어졌다. 이와 같이 신갈나무가 낙엽송 보다 4~5배 정도 많은 lignin이 추출되는 것은 폭쇄처리에 의한 lignin의 가용화가 침엽수 보다 활엽수가 훨씬 용이하기 때문이다. 즉, 침엽수재 lignin은 guaiacyl형이 추축을 이루고 있어 활엽수에 비해 고압 수증기처리중 증축함 반응이 일어나기 쉽고, phenylcoumaran이나 biphenyl과 같은 축합형구조가 많아¹⁶⁾ 저분자화하기 힘들기 때문으로 생각 된다.

일반적으로 목분에서는 열수추출에 의해 수용성 성분들이 추출 되어지고 알카리 추출에 의해서는 대부분의 hemicellulose가 용출된다. 그러나 폭쇄 전처리된 시료에서는 폭쇄처리시 고압수증기에 의한 가수분해 및 cellulose micelle간극의 증가로¹⁷⁾ 인하여 대부분의 hemicellulose가 열수에 의해 용

이 하게 추출되는 것으로 생각 된다.

3. 3. Alkali 抽出 및 熱水抽出後 連次的인 methanol 抽出 殘渣中の lignin含量

폭쇄처리후 목재 주성분의 분리를 위하여 alkali 추출법과 열수추출후 연차적인 methanol추출법 중 어느 방법이 더욱 용이한가를 판별하기 위해 각각의 추출잔사中の lignin 함량을 Klason lignin법으로 측정하였다. Table 4는 폭쇄재중의lignin함량 및 추출잔사중의 lignin 함량을 원 폭쇄재中の lignin함량에 대한 백분율로 나타낸 것이다.

침, 활엽수 공히 폭쇄재중의 lignin함량은 42~57%로서 목분에 비해 배이상 많은 결과를 나타내고 있다. 수증기압과 처리 시간이 증가 할수록 폭쇄재중의 lignin함량이 증가 하는 것은 미리 언급한 폭쇄처리에 의한 탄수화합물의 손실에 의한 상대적 증가 및 lignin의 열연화에 의한 결과로 생각 된다. 즉, 고온에 의해 용융된 lignin이 cellulose나 hemicellulose와 같은 탄수화합물을 피복하게 되고 그 상태에서 대기중에 방출, 냉각되어 강한 피막을 형성한다. 따라서 lignin피막에 의해 둘러 쌓인 탄수화합물은 황산에의해 가수분해 되지않고 lignin 잔사와 함께 정량되므로 Klason lignin 의 함량이 매우 높게 나타나는 것으로 판단 된다.

Table 4. Lignin contents of exploded wood and extractive residues with methanol and 1% alkali of exploded wood.

Species	Sample numbers as Table 1	General wood meal (%)	Exploded wood (%)	Residues of methanol extraction(%)	Residues of 1% alkali extraction(%)
<i>Quercus mongolica</i>	15 - 10	20.8	42.1	20.6* (51.1**)	29.5* (29.9**)
	15 - 20		49.0	21.6 (55.9)	25.3 (48.4)
	20 - 10		48.2	22.3 (53.7)	17.4 (63.9)
	20 - 20		51.4	29.7 (42.2)	27.4 (46.7)
	15 - 10(30)		44.9	22.6 (49.7)	26.9 (40.1)
	15 - 20(30)		48.8	26.0 (46.7)	28.4 (41.8)
	20 - 10(30)		51.2	23.6 (53.9)	22.8 (55.5)
	20 - 20(30)		51.8	29.2 (43.6)	26.5 (48.8)
<i>Larix leptolepis</i>	15 - 10	27.0	45.6	34.9* (23.5**)	39.2* (14.0**)
	15 - 20		49.1	39.1 (20.4)	42.3 (13.8)
	20 - 10		50.2	40.6 (19.1)	42.9 (14.5)
	20 - 20		54.1	46.3 (14.4)	50.0 (7.5)
	15 - 10(30)		44.3	34.8 (21.4)	39.7 (10.4)
	15 - 20(30)		49.2	38.0 (22.8)	41.3 (16.1)
	20 - 10(30)		48.6	38.3 (21.2)	40.7 (16.3)
	20 - 20(30)		57.3	46.7 (18.5)	47.7 (16.8)

*Based on weight of exploded wood.

** Ratio of delignification

신갈나무의 경우는 추출잔사중의 lignin 함량이 17~29%로서 Methanol 혹은 alkali에 의한 탈lignin율은 30~64%에 이르고 있으나, 낙엽송의 경우는 추출잔사중의 lignin 함량이 35~50%이며 탈lignin율이 7~23%이다.

이와같이 폭쇄 침엽수재의 탈lignin율이 낮은 것은 폭쇄처리에 의한 미분쇄 효과가 낮고 연화된 lignin의 재축합에 의한 고분자화에 기인한다고 생각된다.

낙엽송의 폭쇄재에서는 methanol 추출잔사중의 lignin 함량이 alkali 추출잔사중의 lignin 함량보다 2~5% 정도 낮게 나타나 alkali 추출법 보다 methanol 추출법이 유리한 것으로 판단 되었다.

이상과 같이 두 수종 모두 alkali에 의해 추출된 잔사 보다 열수추출후 methanol에 의해 추출된 잔사중의 lignin 함량이 전반적으로 낮은 결과를 보이고 있다. 따라서 열수로 粗 hemicellulose를 추출하고 methanol에 의해 粗lignin을 추출하는 방법이 추출된 목재 주성분의 후처리에 있어 脫鹽정제과정이 필요한 alkali 추출법 보다도 용이한 방법으로 생각된다. 목재 주성분의 추출 분리에 적합한 폭쇄조건은 신갈나무의 경우는 15kg/cm²의 압력으로 10분 처리하는 것이며, 낙엽송의 경우는 저압폭쇄처리에 의한 폭쇄 효과가 충분하지 않지만, 20kg/cm²의 압력으로 10분 처리후 30kg/cm²의 압력으로 증압하여 30초 동안 추가처리한 조건에서 비교적 높은 열수 혹은 methanol 추출물량을 나타내었다.

폭쇄후 alkali 혹은 methanol 추출에 의한 성분 분리 실험 결과를 종합적으로 검토해보면 활엽수는 비교적 온화한 조건으로 폭쇄하여도 성분의 분리가 용이 하였으나, 침엽수인 경우는 성분분리를 위하여 보다 강한 조건으로 폭쇄처리 하여야할 것으로 생각된다.

4. 結 論

신갈나무(*Quercus mongolica*)와 낙엽송(*Larix leptolepis*)을 시료로하여 종전의 폭쇄방법과 다르게 1단 및 2단 폭쇄전처리를 하였으며, 목재 주성분의 분리를 위해 alkali 및 열수추출후 연차적인 methanol 추출을 실시하여 가장 효과적인 폭쇄조건 및 추출방법을 검토하였다.

1. 신갈나무 및 낙엽송의 폭쇄수율은 전반적으로 폭쇄조건이 강해질수록 감소하는 경향이다.
2. 저압폭쇄처리에 의한 목재 주성분의 분리에

적합한 폭쇄처리 방법으로는 신갈나무는 15kg/cm²의 압력으로 10분 처리, 낙엽송은 20kg/cm²의 압력으로 10분 처리후 30초간 증압처리하는 방법이 적합하다.

3. 조 hemicellulose의 회수는 저압폭쇄처리후 열수추출에 의해 최고 23%가 활엽수폭쇄재에서 얻어졌다.
4. 열수추출후 methanol 추출에 의해 침엽수폭쇄재에서는 14~23%, 활엽수 폭쇄재에서는 42~55%의 탈 lignin율을 나타내었다.
5. 저압폭쇄처리재의 lignin 추출을 위해서는 alkali 추출법 보다는 열수추출후 연차적인 methanol 추출을 실시하는 방법이 효과적이었다.

參考文獻

1. 淺岡宏, 可知省吾. 1993. ウツトケミカルの先端技術と展望, シエムシ-出版, 東京: 50~67
2. Katzen, R. and J. M. Taylor 1981. The Forest Refinery, *Chemtech.* : 186~192
3. Rydholm, S. A. 1965. Pulping process, Interscience publishers, New York : 672
4. Tassinari, T., C Macy, L. Spano and D. D. Y. Ryu. 1980. *Biotechnol., Bioeng.*, 22 : 1689
5. Beardmore, D. H., L. T. Fan F and Y. H. Lee. 1980. *Biotechnol., Letters* 2 : 435
6. Lee, Y. Y., C. M. Lim, T. Johnson and R. P. Chambers. 1975. *Biotech Bioeng., Symp.*, 8 : 75
7. Feist, W. C., A. J. Baker and H. Tarlow. 1970. *J. Animal Soi.* 30 : 832
8. Klyosov, A. A. 1986. Enzymatic conversion of cellulosic materials to sugars and alcohol, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 12 : 261
9. Marchessault, R. H., S. Coulombe, T. Hanai and H. Morikawa 1980. *Teansactions.* 6 : TR 52
10. 財團法人 全國林業改良普及協會 1990. 木材成分 綜合利用研究成果集. 技秀堂. 日本 : 19~51
11. 이종윤, 박상진, 조남석, 정근기. 1990. Conversion of Biomass, KOSEF 87-0510, 동력자원부 : 158~160
12. Timell, T. E. 1965. *Advanced Carbo. Chem.*, 20 : 409

13. Popoft, T. and O. Theander, 1976. *Acta. Chem. Scand.* 30 : 397~402
14. Tanahashi, M., T. Aoki and T. Higuchi, 1981. *Mokuzai Gakkaishi* 27 : 116
15. Pfister, K and E. Sjöstrom 1977. *Pap. Puu,* 59 : 711~720
16. Eom, T. J., G. Meshitsuka and A. Ishizu. 1989. *Mokuzai Gakkaishi*, 35(9) : 820
17. Tanahashi, M. 1989. Ph. D. Theses, Kyoto University.