

소나무 樹皮의 總合的 利用(I) —樹皮의 化學的 組成과 Ca-base 酸性 亞黃酸鹽 蒸解 特性— *1

文星筆·金宰必*2

Utilization of Pine Bark(I) —Chemical Compositions and Characterization of Ca-base Acid Sulfite Cooking of Pine Bark— *1

Sung-Phil Mun · Jae-Phil Kim *2

ABSTRACT

The chemical compositions of pine bark from mechanical pulp industry were determined, and effect of Ca-base acid sulfite on bark cooking was investigated under various conditions. The pine bark was composed of 39.5 % alkali extractives, 50.3 % lignin, and a small amount of carbohydrate. The contents of alkali extractives and lignin were remarkably higher than those of pine wood. The bark was composed of high content of arabinose and xylose, while the wood was composed of high content of mannose.

When pine bark was cooked with 75 % free acid at 145 °C, the rate of cooking and delignification was improved with the increase of total acid, but it was very difficult to delignify the bark by 50 % and over under these conditions. In the presence of 60~65 % free acid and at 155~165 °C, initial cooking rate, delignification, and delignification selectivity were considerably increased, but condensation reaction of lignin was considerable at the end of cooking. Therefore, it was shown that pine bark was very difficult to delignify by the Ca-base acid sulfite cooking.

Keywords : Pine bark, Ca-base acid sulfite cooking, free acid, total acid, delignification, condensation

1. 서 론

셀룰로오스계 바이오매스 자원은 재생산 가능한 자원으로서, 유한자원인 석유 및 석탄과 같은 화석 자원을 대체할 수 있는 중요 자원¹⁾이다. 이들 셀룰로오스계 바이오매스 자원중 펄프 제지공업 또

는 목재공업에서 대량으로 배출되는 수피는 그 양이 막대하다. 그러나 전체 목재의 9~15 %를 차지하는 이들 수피는 목부와 비교하여 이용할 수 있는 셀룰로오스가 상대적으로 적고, 리그닌, 추출성분 및 회분이 많아²⁾, 실제 이용시 매우 어려운 문제를 야기시킨다. 따라서 이들 수피의 이용은 극히 제한

*1 接受 1994年 2月 5日 Received February 5, 1994

본 연구는 한국과학재단 일반 연구비(과제번호: 911-1507-031-2)로 수행하였음.

*2 全北大學校 農科大學, College of Agriculture, Chonbuk National University, Cheonju 560-756, Korea

적이며, 대부분은 태워지거나 폐기되고 있다.

본 연구는 펄프·제지공업, 특히 기계 펄프 공업에서 박피공정시 대량으로 배출되는 소나무 수피의 총합적 이용을 위하여, 수피의 화학적 조성을 검토하고, 아황산염 펄프화법을 도입하여 수피의 펄프화 가능성, 폐액의 시멘트 분산제로서의 이용 가능성 및 설존화된 수피 펄프의 기능성 부여에 의한 중금속 흡착제의 개발을 중점적으로 검토하고자 하였다. 본 보고에서는 우선 소나무 수피의 화학적 조성 및 Ca-base 산성 아황산염 증해특성을 조사하여 그 결과를 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

한솔제지(주)의 습식 드럼 박피기에서 배출된 수피를 실온에서 풍건하고, 모래등의 불순물을 제거하기 위하여 체(1×1cm)로 친후, 그 일부를 취하여 Wiley mill로 분쇄하였다. 그후 40~80 메시 부분을 취하여, 수피의 화학적 조성 분석 및 증해에 도입 하였다.

2.2 수피의 분석

회분, 알칼리 추출물 및 알코올-벤젠 추출물은 일반 목재 분석법³⁾에 준하여 분석하였으며, 리그닌의 정량은 0.5 g의 수피분말에 72% 황산을 처리하고 실온에서 30분에 1회 교반하면서 4시간 방치하였다. 그후 3% 황산으로 희석한 후, 120℃에서 1시간 처리하고 여과하여 얻어진 잔사를 리그닌으로 하였다.

그러나 이들 리그닌이라고 정량한 부분에는 많은 양의 비리그닌계 물질⁴⁾이 함유되어 있을 것으로 생각되어, 알코올-벤젠으로 추출한 수피분말을 1% 가성소다로 처리한 후, 다시 리그닌을 정량하여 보정하였다. 산 가용성 리그닌은 상술한 리그닌 정량 후의 산폐액을 500 ml로 희석한 후, UV흡광법⁵⁾ (204 nm, 흡광계수 105 l/g·cm)으로 정량하였다.

2.3 수피의 구성당 분석

2.2의 리그닌 정량 후의 산폐액을 500 ml로 정용한 후, 50 ml를 취하여 당분석 시료로 하였다. 산폐액은 Ba(OH)₂로 중화시킨 후 원심분리하고 alditol-acetate 유도제⁶⁾로 만든 후, 이를 gas chromatograph(GC)로 분석하였다. GC 분석조건은 Hewlett Packard 5890 Series II, Stainless column(0.2×180 cm), PEGA 0.2%+PEGS 0.2

% + Silicone GVXF-1150 0.4% on Gaschrom P (100~120 mesh), Column 온도 180℃, 주입구 온도 230℃, Carrier gas N₂ (28 ml/min), 검출은 FID로 하였다.

2.4 증해액의 조제 및 증해

Table 1에 나타낸 증해조건에서 각각의 증해액은 시판 아황산수(약 6~7% SO₂)에 유리산이 60~75%가 되도록 계산량의 Ca(OH)₂를 넣어 제조하였다. 증해액의 정확한 조성은 5 ml의 원액을 20 배로 희석한 후 그 10 ml과 0.1 N I₂ 용액 20 ml, 3 N HCl 5 ml 및 증류 이온교환수 50 ml를 넣고 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하여 총산을 구하였으며, 20 배 희석액의 일부는 0.1 N NaOH 로 적정하여 유리산을 구하였다. 한편 화합산은 상술한 총산에서 유리산을 뺀 것으로 하였다.

증해는 수피분말 2.5 g(o.d.)을 35 ml용량의 소형 스테레스제 봄베에 넣고 Table 1의 조건으로 자동온도 조절기가 부착된 글리세린 욕조에서 행하였다. 증해 후 봄베는 흐르는 물 속에 투입하여 급냉 시킨 후, 개봉하여 내용물을 1G1 글래스 필터에서 여과, 수세하였다. 잔사는 105 ± 2℃의 건조기에 넣고 12~16 시간 건조시킨 후, 평량하여 잔사수율 및 리그닌 함량을 측정하였다.

Table 1. Cooking conditions of pine bark.

SO ₂ dosage(% of bark)	12~24
Free acid(%)	60~75
Combined acid(%)	25~40
Time to max. temp.(min)	90
Cooking temp.(℃)	145~165
Cooking time(min)	30~120
Liquor to bark ratio	6

3. 결과 및 고찰

3.1 수피의 화학적 조성

일반적으로 수피는 목질부와 비교할때 탄수화물이 적으며 리그닌, 추출성분 및 회분이 대량 함유되어있다. 기계펄프 제조시 드럼 박피기에서 배출된 소나무 수피의 경우 Table 2에 나타낸 바와같이 1% 알칼리 추출물의 경우 약 40%로 목부보다 2배가량 많이 존재하였다. 그리고 리그닌의 경우 수피 중에는 비 리그닌계 물질이 다량 함유되어 있어서 Kla-son 리그닌 정량시 문제가 된다⁴⁾고 하지만, 이들을 비탄수화물로서 리그닌계 물질로 통합시킨

Table 2. Chemical compositions of pine wood and bark.

	Wood	Bark
Ash(%)	0.2	1.4
Extractives(%)		
1% NaOH	19.7	39.5
Alcohol-benzene	8.1	5.8
Cold water	3.1	N.D.*2
Lignin(%)		
Klason	27.3	48.7(25.3)*3
A.S.L.*1	0.4	1.6(0.4)*3
Sugar composition(%)**4		
Rhamnose	0.1	0.5
Arabinose	1.6	4.8
Xylose	5.6	6.4
Mannose	13.9	4.1
Galactose	4.2	4.2
Glucose	47.1	29.6

*1 : Acid soluble lignin,

*2 : Not determined,

*3 : After extraction with 1 % NaOH,

*4 : Percent on original carbohydrate content.

다면 이것 역시 전체 수피의 50 %를 구성하며 비교를 위하여 나타낸 목질부보다 현저하게 많았다.

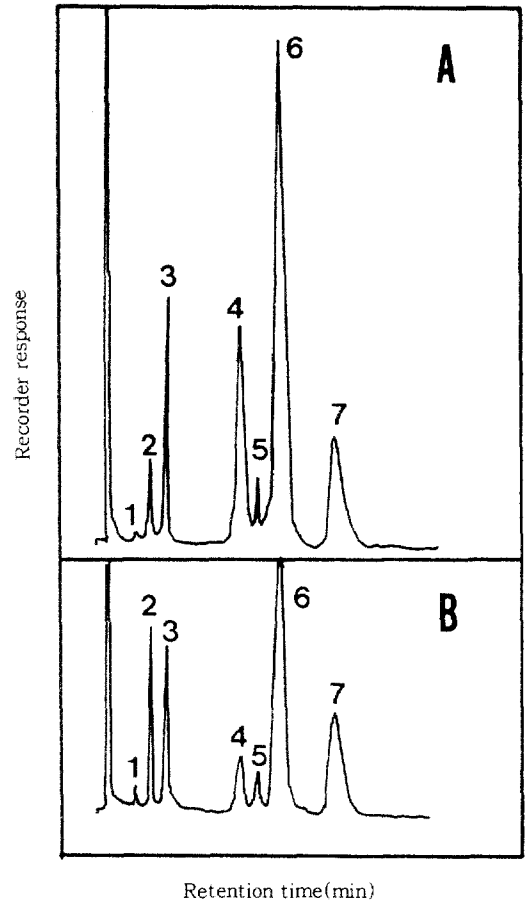
이상과 같이 소나무 수피의 화학적 조성의 경우 기존의 보고와 같이 목질부와 매우 상이한 화학적 조성을 나타 내었다. Table 2, Fig. 1 에 수피 및 목질부의 리그닌 정량 후 산페액중에 가수분해된 탄수화물의 분석 결과를 나타내었다. 이 결과에서 셀룰로오스를 구성하는 glucose함량은 약 30 %로서 목질부의 47 %와 비교하여 매우 적었다. 그 이외의 특별한 부분으로서는 침엽수재의 헤미셀룰로오스의 경우, 그 주체가 glucomannan으로 이루어져 있어 glucose 다음으로 많은 양의 mannose의 검출이 예상되었다. Table 2 에 나타낸 바와 같이 목질부의 경우 glucose 다음으로 mannose가 많았으나, 수피의 경우 오히려 xylose 및 arabinose가 상대적으로 많이 존재하여 헤미셀룰로오스의 조성 또한 현저한 차이를 나타내었다.

3. 2 수피의 증해결과

수피에 대한 Ca-base 산성 아황산염 증해경향을 검토하기 위하여 증해에 큰 영향을 미치는 중요한자, 즉 총산의 투여량, 유리산의 비율, 반응 온도 조건등을 검토하였다.

3. 2. 1 총산 및 유리산의 영향

Table 3에 유리산이 65~75 % 일때 총산의 영향을 나타내었다. 전체적으로 총산이 증가하면 증해



Note : 1:Rhamnose, 2:Arabinose, 3:Xylose, 4:Mannose
5:Galactose, 6:Glucose, 7: Internal standard.

Fig. 1. Gas chromatogram of sugar composition of pine wood(A) and bark (B).

속도가 빠르며, 탈리그닌 또한 촉진된다. 그러나 65 % 유리산에 있어서 본 실험에 도입한 12~24 % 총산의 전범위에서 증해시간이 90~120 분 사이에 리그닌 함량의 증가가 관찰되었다. 특히 총산 24 %, 증해시간 60 분의 경우 탈리그닌도가 54.1 %로 가장 높았으나, 그 이후 리그닌 함량이 급격히 증가하여 120 분 증해시간에서는 탈리그닌도가 41.6 %로 감소하였다. 이러한 사실은 65 % 유리산의 경우, 총산의 증가에 따라 탈리그닌이 촉진되지만 한편으로는 용이하게 리그닌의 축합이 일어난다는 것을 시사한다. 75 % 유리산의 경우 총산의 증가에 따라 증해가 촉진되지만, 전반적으로 65 % 유리산

Table 3. Effects of free and total acid on Ca-base acid sulfite cooking of pine bark.

Free acid (%)	Total SO ₂ (% of bark)	Cooking time (min)	Yield (%)	Lignin (% of bark)	Delignification (%)
75 (145°C)	12	30	69.1	37.0	26.6
		60	65.6	36.4	27.7
		90	64.7	36.3	27.9
		120	63.9	36.3	27.9
	18	30	68.3	35.3	29.9
		60	65.4	34.0	31.5
		90	64.7	33.0	34.5
		120	63.4	32.5	35.5
	24	30	67.8	33.8	32.9
		60	64.7	31.7	37.1
		90	62.2	30.8	38.8
		120	60.8	29.5	41.4
12	30	63.4	33.0	34.5	
	60	60.8	32.1	36.3	
	90	56.9	30.6	39.3	
	120	59.7	32.9	34.7	
65 (165°C)	18	30	61.0	29.7	41.0
		60	56.7	27.2	46.0
		90	54.2	25.7	49.0
		120	57.5	30.4	39.7
24	30	56.5	24.1	52.2	
	60	52.6	23.1	54.1	
	90	53.1	27.7	45.0	
	120	58.4	29.4	41.6	
60 (165°C)	24	30	58.7	28.7	43.1
		90	52.0	23.9	52.6
		120	56.4	26.8	46.8

의 경우보다 증해속도가 느리다. 탈리그닌 역시 65% 유리산의 경우보다 느리지만, 65% 유리산의 조건에서처럼 증해 후기의 급격한 축합현상은 관찰되지 않았다. 한편, 60% 유리산, 24% 총산 조건의 경우, 증해시간 90분 이후부터 축합 현상이 일어났다. 이상의 결과로부터, 수피의 Ca-base 산성 아황산염 증해시에는 유리산의 농도 및 증해온도를 낮추고, 총산농도를 증가시킴에 의하여 증해 및 탈리그닌을 촉진시킬 수 있는 가능성이 시사되었으나, 증해 온도에 매우 민감하여 적정 온도 조건을 설정하지 않으면 용이하게 축합이 일어나 고도의 탈리그닌을 기대하기는 어려울 것으로 생각되었다.

3. 2. 2 증해 온도의 영향

일반적으로 산성 아황산염 증해에 있어서, 증해 및 탈리그닌 속도는 반응 온도 및 유리산의 농도에 크게 좌우된다. Table 4는 전술한 초기 증해 및

Table 4. Effects of cooking temperature on Ca-base acid sulfite cooking of pine bark in the presence of 24% total acid.

Free acid (%)	Cooking temp. (°C)	Cooking time (min)	Yield (%)	Lignin (% of bark)	Delignification (%)
65	165	30	56.5	24.1	52.2
		60	52.6	23.1	54.1
		90	53.1	27.7	45.0
		120	58.4	29.4	41.6
	160	30	61.0	29.5	41.4
		60	56.9	26.8	46.8
		90	54.5	24.6	51.2
		120	53.6	23.3	53.8
	155	30	63.2	30.1	40.3
		60	59.2	27.9	44.6
		90	57.0	26.1	48.2
		120	55.9	26.0	48.4

탈리그닌이 빠른 65% 유리산, 24% 총산의 조건에서 수피를 증해하였을 때 증해온도에 대한 영향을 나타내었다. 증해온도 165°C의 경우, 전술한 바와같이 증해시간 60분 이후 급격한 축합 현상에 의하여 120분의 증해 시간에 41.6%의 낮은 탈리그닌을 나타내었다. 이러한 축합 현상은 증해온도가 높기 때문으로 생각되어, 160°C에서 수피를 증해하였다. 그 결과, 165°C의 경우처럼 증해 후기의 급격한 축합 현상은 관찰되지 않았으나, 증해가 약간 지연되어 증해시간 120분에 165°C의 60분 증해결과와 유사한 탈리그닌을 나타내었다. 한편, 증해 온도를 다시 5°C 낮추어 155°C에서 증해하면, 이 조건에서도 축합 현상은 관찰되지 않았으나, 증해 및 탈리그닌 속도가 현저하게 떨어졌다.

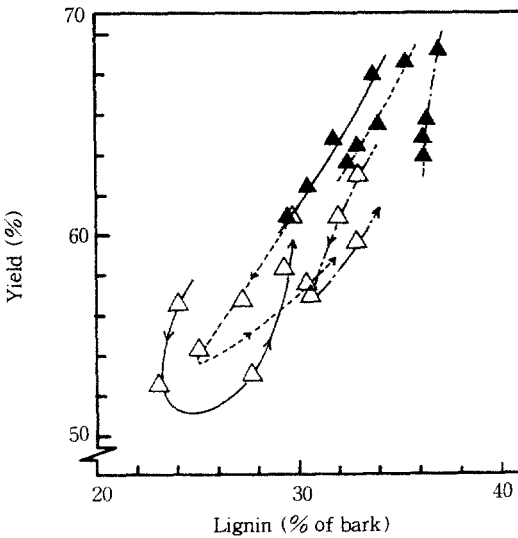
이상과 같이 소나무 수피에 대하여 Ca-base 산성 아황산염 증해조건을 도입하여 증해한 결과 본 연구에서 도입한 어떤 조건에서도 만족할만한 결과를 얻을 수가 없었다. 이러한 결과는 아마 산성 아황산염 증해시 수피 중의 특정 성분이 증해를 지연시키거나, 증해시 유효 아황산의 산화에 의하여 생성된 황산이온이 Ca이온과 결합하여 난용성의 염을 생성하고, 이들 base의 손실에 의하여 증해액의 산성도의 증가로 인한 축합이 원인⁷⁾일 가능성도 있으나, 근본적으로 난용성인 Ca-base를 도입하였기 때문에 약액의 침투 및 확산의 어려움이 주요 원인⁸⁾인 것으로 생각되었다. 따라서 다음에는 가용성 base인 Mg- 및 Na-base를 이용하여 증해성 및 탈리그닌 특성을 검토할 예정이다.

3.3 탈리그닌 선택성

Fig. 2는 수피의 증해시 탈리그닌 선택성에 대한 총산 및 유리산의 영향을 나타내었다.

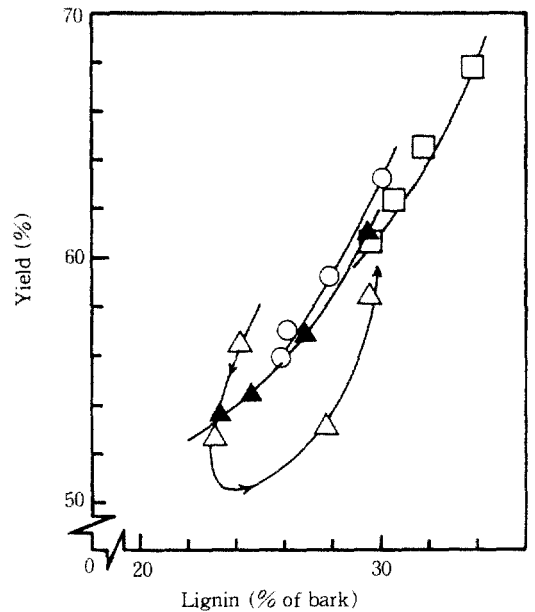
증해온도 145 °C, 유리산 75 % 에서 수피의 산성 아황산염 증해시의 탈리그닌 선택성은 총산의 농도가 증가할 수록 현저히 개선되었다. 그러나 전술한 바와 같이 탈리그닌 속도가 느려 충분한 증해가 이루어지기에는 많은 시간이 소요될 것으로 생각되었다. 한편, 증해온도를 165 °C로 올리고 유리산을 65 %로 낮추면, 증해 속도는 현저하게 개선되었으나, 증해 후기의 축합이 급격히 일어나 탈리그닌 선택성이 악화 되었다. 이들 결과로부터, 유리산이 65 %일때, 165 °C의 온도조건은 수피 증해시의 적정 온도 조건보다 높은 것으로 생각 되어, 동일 유리산의 조건에서, 총산을 24 %로 한 후, 증해온도에 따른 탈리그닌 선택성을 검토하였다. 그 결과, Fig. 3 에 나타낸 것처럼, 165 °C의 경우 증해시간 60 분 이후 탈리그닌 선택성이 급격히 악화 되었지만, 증해온도를 낮추면, 165 °C의 증해에서와 같은 증해 후기의 축합 현상이 관찰 되지 않고, 양호한 탈리그닌이 가능하며, 증해시간을 연장함에 의하

여, 높은 탈리그닌이 가능할 것으로 생각되었다. 그러나, Ca-base 산성 아황산염 증해에서는 지금까지 설명한것 처럼, 단시간에 수피를 충분히 탈리그닌을 위해서는 여러가지면에서 불리할 것으로 생각되었다. 그 이유로는 Ca-base가 난용성으로, 수피내 약액의 침투 및 확산이 불량하기 때문에 증해 온도에 민감하고, 따라서 축합이 용이하게 일어나기 때문으로 사료되었다. 다른 이유로, Sogo등은 소나무 수피의 연구에 있어서 소나무 수피중의 리그닌은 중성에서 용이하게 용출되는 부분·산성 아황산염 증해시에 용출되는 부분 및 산성 영역에서도 용출되지 않는 부분 등의 3 가지 형태의 리그닌이 존재한다고 하였다⁹. 따라서 본 연구의 경우, 주로 산성 영역에서 수피를 처리하였기 때문에 탈리그닌이 불량하였을 가능성 또한 배제하기 어렵다고 판단되어, 다음에는 Ca-base보다 가용성인 base의 검토와 함께 Ca-base에서 난용성인 관계로 검토하지 못한 약산성의 중아황산염 증해조건 또한 검토할 예정이다.



Legend : ▲ : 75% free acid, 145°C
 △ : 65% free acid, 165°C
 - - - : 12%, ... : 18%, - : 24% : total acid.

Fig. 2. Effect of total and free acid on delignification selectivity during Ca-base acid sulfite cooking.



Legend : □ : 75% free acid, 145°C,
 ○ : 155°C, ▲ : 160°C, △ : 165°C : 65% free acid

Fig. 3. Effect of cooking temperature on delignification selectivity during Ca-base acid sulfite cooking in the presence of 24% total acid.

4. 결 론

한솔제지의 드럼 박피기에서 배출된 소나무 수피의 총합적 이용을 위해, 이들 수피의 화학적 조성 및 Ca-base 산성 아황산염 증해특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수피중에는 알칼리 추출물, 리그닌이 다량으로 존재하며, 탄수화물은 현저하게 적었다.
2. 수피 탄수화물을 구성하는 당은 glucose 다음으로 arabinose 및 xylose가 많아서 mannose가 많은 목부와 현저한 차이를 나타내었다.
3. 총산의 증가와 함께 탈리그닌이 개선 되었으나, 증해온도에 민감하여 축합이 용이하게 일어났다.
4. 유리산과 증해온도의 조절에 의하여 탈리그닌 선택성 및 증해촉진이 어느 정도 가능하였지만, 여전히 단시간내 목적으로 한 탈리그닌은 가능하지 않았다. 따라서 보다 가용성인 base의 검토가 필요할 것으로 사료되었다.

사 사

본 연구 수행에 있어서 소나무 수피를 제공해 주신 전북 전주시 소재의 한솔제지 주식회사에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 코지·테크노시스템, 1981. 燃料·化學原料의

開發技術資料集成. 코지·테크노시스템出版, 東京

2. 신동소외 4인, 1987. 임산화학. 향문사. 서울 : 423
3. 이종윤, 윤병호, 민두식, 1984. 목재화학. 선진문화사. 서울 : 375-376
4. 中野準三外 3人, 1983. 木材化學. ユニ出版, 東京:17~19
5. 中野準三, 1982. 리그닌의化學 -基礎と應用-. 유니出版. 東京:55~56
6. Borchardt, L. G. and C. V. Piper, 1970. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetates. *Tappi* 53(2):257~260
7. Nokihara, E. 1956. Studies on the sulphite cooking. (Part 7) Ammonium and sodium-base sulphite cooking of larch wood and its rayon pulp. *Japan Tappi* 10(64):26~31
8. Nokihara, E. and R. Tanaka, 1957. Studies on the sulphite cooking(Part 9) Improvement of pulping results of larch heart wood chip by Ca-base sulphite cooking accompanied with various techniques promoting penetration. *Japan Tappi* 11(71):34~39
9. Sogo, M., K. Hata, and A. Hirata, 1963. Chemical studies on bark. X. Dissolution of lignin of red pine bark by cooking with sulfite solutions of various pH. *Mokuzai Gakkaishi* 9(5):194~198