

## 低壓 爆碎處理에 의한 木材主成分의 分離 · 精製 및 利用 (Ⅱ)<sup>\*1</sup>

— 炭水化物的 化學的 性狀 및 利用 —

嚴燦鎬<sup>\*2</sup> · 嚴泰振<sup>\*2</sup> · 李鍾濶<sup>\*2</sup>

## The Separation, Purification and Utilization of Wood Main Components by Steam Explosion in Low Pressure (Ⅱ)<sup>\*1</sup>

— Characterization and Utilization of Separated Wood Polysaccharides —

Chan-Ho Eom<sup>\*2</sup> · Tae-Jin Eom<sup>\*2</sup> · Jong-Yoon Lee<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

Wood chips of oak(*Quercus mongolica*) and larch(*Larix leptolepis*) were exploded with the optimum condition.

Main components of exploded wood were separated with hot water and methanol. The hemicelluloses were purified from hot water extracts and alditol complexes were prepared from purified hemicellulose. And also, cellulose nitrate was prepared from extractive residue and characterized.

The results can be summarized as follows:

1. Amounts of carbohydrate(72~79%) in the crude hemicellulose of larch wood was more than those of oak wood(55~66%).
2. The crude hemicelluloses were mainly composed of oligosaccharides in oak wood but those in larch wood contained about 50% monosaccharides.
3. Decolorization of hemicellulose was successful with activated charcoal and ion-exchange resin treatment. The alditol yields were 56.3~82.9%.
4. The degree of substitution(D.S.) of cellulose nitrate was 1.95~2.87 and it showed a good acetone solubility.

**Keywords** : Exploded wood, purification, hemicellulose, cellulose nitrate, alditol, Degree of Substitution(D.S), Solubility.

\*1 접수 1996년 1월 18일 Received January 18, 1996

본 연구는 문교부 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 수행되었음.

\*2 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

# 1. 서론

목질 biomass의 고도 이용이라고 하는 관점에서는 단순히 목재섬유의 이용을 중심으로 하는 사료의 생산 혹은 당화에 의한 당밀의 생산에 그치지 않고 cellulose, hemicellulose, lignin 등 목재 성분의 고도 이용기술을 조합하여 복합적 혹은 종합적 이용 system을 확립하여야 한다. 현재, 석유로부터 얻어지는 화학제품이 수천 종류에 이르고 있지만, 原(1985)는 이론적으로는 목재 주요 성분의 화학적, 생물학적 변환에 의해 거의 모든 석유화학 제품을 제조할 수가 있다고 하였으며 오히려 석유로부터 유도되지 않는 당류나 가축사료가 목재로부터 얻어질 수 있다.

목질 다당류인 cellulose는 가수분해에 의해 glucose가 되고 glucose를 출발로 하는 여러 가지 화학제품을 제조할 수 있으며(松崎·宇田, 1982) hemicellulose는 일종의 고분자 상태로 이용되고 있으며, 특히 일부 수종에서 단리된 xylose는 수소화하여 xylitol을 제조하여 설탕 대체용의 천연감미료 및 의약품(Toshi & Takeshida, 1979) 등으로 제조되고 있으나, xylose 단리 수율이 낮고 고가인 단점이 있다.

목재성분으로부터 유용화학제품을 생산하기 위해서는 성분의 효율적 분리기술이 요구되고 있으며, 그 중 폭쇄법(Han *et al.*, 1981; 小島, 1983)이 주목을 받고 있다. 저자 등은 목재 전처리법 중 하나인 폭쇄법을 이용하여, 목재를 보다 낮은 수증기 압력으로 동일한 폭쇄전처리 효과를 얻기 위하여 비교적 낮은 수증기압으로 처리한 후 순간적으로 증기압을 상승시켜 대기 중에 방출시키는 다단 폭쇄처리를 하였으며, 열수 및 methanol에 의한 성분분리 방법을 검토하였다(Eom *et al.*, 1993).

본 연구에서는 분리된 목재 성분 중에서 hemicellulose를 정제하여 그 성상을 분석하고 그로부터 alditol을 제조하였으며, cellulose로부터 cellulose-nitrate를 제조하여 그 성상을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 폭쇄

전보(Eom *et al.*, 1993)에 의해 밝혀진 최적 폭쇄조건으로 폭쇄하였다. 즉, 신갈나무인 경우는 15kg/cm<sup>2</sup>의 수증기압으로 10분 처리 후 30초간 30kg/cm<sup>2</sup>로 증압하여

폭쇄하였으며(이후 EQ15-10(30)으로 표기), 낙엽송은 20kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10분간 처리 후 30초간 30kg/cm<sup>2</sup>으로 증압한 후 폭쇄하였다(이후 EL20-10(30)으로 표기). 비교를 위해 30초간 증압처리를 하지 않고 폭쇄한 신갈나무(EQ15-10), 낙엽송(EL20-10) chip도 시료로 하였다.

### 2.2 Hemicellulose의 精製

열수추출에 의해 얻은 粗 hemicellulose를 활성탄(Shinyo Pure Chemical Co.)에 의해 탈색시킨 후 음이온(RI 400, Cl<sup>-</sup>형) 및 양이온(RI 120, H<sup>+</sup>형) 교환수지로 탈염, 정제시켰다. 정제 전후의 hemicellulose를 산가수분해시키지 않은 시료와 가수분해시킨 시료의 alditol acetate법(Bochardt & Piper, 1970)에 의해 중성당 분석을 실시하여 정제순도 및 oligomer와 단당류의 구성비를 측정하였다.

### 2.3 Hemicellulose의 alditol化

2.2의 방법에 의해 얻어진 정제 hemicellulose를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 가수분해시킨 후 과포화 수산화바륨으로 중화시켜서 황산바륨염을 제거 후 생성된 환원성 단당류들을 NaBH<sub>4</sub>로 환원시킨 후 건조하여 alditol분말을 제조하였다.

### 2.4 Nitrocellulose의 製造

열수 및 메탄올에 의해 순차적으로 추출되고 남은 잔사를 질산, 무수초산, 초산의 혼산으로 질화(Witkoff *et al.*, 1940; Whistler *et al.*, 1963)시켰다. 비교를 위하여 탕지면도 함께 질화시켰다. 질화도 측정은 Semimicro Kjeldahl Determination법(Timell *et al.*, 1951; Whistler *et al.*, 1963)으로 실시하였고 다음식에 의해 질소함량 및 D.S. (Degree of Substitution)를 구하였다. 또 생성된 nitrocellulose를 acetone, ethylether, methanol (1:1), ethanol 등에 용해시켜 용해 특성을 측정하였다.

$$\% \text{ Nitrogen} = \frac{\text{Milliequivalent of acid} \times 1,400}{\text{mg of Sample}}$$

$$\text{D.S.} = \frac{1.62 \times \% \text{ Nitrogen}}{14 - 0.45 \times \% \text{ Nitrogen}}$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Hemicellulose의 精製

Table 1은 저압폭쇄처리하여 열수추출 후 연차적인 메탄올 추출시 목재성분 분리에 가장 적합한 것으로 나타난 폭쇄조건 즉, 신갈나무는 15-10 및 15-10(30) 조건으로, 낙엽송은 20-10 및 20-10(30) 조건으로 폭쇄처리하여 열수 추출에 의해 얻은 신갈나무와 낙엽송 폭쇄재의 粗 hemicellulose의 수율 및 중성당 분석법에 의한 구성당 분석결과이다. 신갈나무의 경우 열수추출에 의해 EQ15-10에서 17.8%, EQ15-10(30)에서 23.6%의 粗 hemicellulose를 얻었으며 30초 증압처리에 의해 보다 많은 양이 열수에 용출된 것을 알 수 있다. 그러나 粗 hemicellulose 중의 중성당 분석 결과는 30초 증압처리한 것이 55.5%로서 30초 증압처리하지 않은 것의 66.4% 보다 낮은 결과를 보였다. 낙엽송의 경우에도 이와 유사한 경향의 결과를 보이고 있다. 이는 30초 증압처리에 의

해 목재성분의 저분자화가 촉진되고 이들이 열수에 의해 용이하게 용출되어 粗 hemicellulose의 수율은 높으나 변질되지 않은 중성당 부분이 상대적으로 낮게 포함되어 있게되는 결과를 초래한 것으로 생각된다. 한편, 粗 hemicellulose 중의 중성당 구성비가 낙엽송의 경우가 신갈나무의 그것 보다 높은 것은 신갈나무의 경우 산성당의 함량이 높기 때문이거나 혹은 원래 낙엽송 중에 많이 포함되어 있는 수용성의 arabinogalactan이 비교적 용이하게 용출되어 가수분해 되었기 때문인 것으로 판단된다.

또, 중성당 분석시 산기수분해 시킨 것과 시키지 않은 당분석 결과를 비교하여 monomer 및 oligomer의 양을 비교하였다. 그 결과 신갈나무에서는 10% 미만이 monomer 상태로 용출되었고 나머지 대부분의 탄수화물은 oligomer 상태로 용출되었음을 알 수 있다. 반면에 낙엽송에서는 monomer 및 oligomer의 용출 비율이 1:1 정도의 비율로 나타났다. 이와 같이 낙엽송이 monomer 상태로 용출되는 당류의 함량이 많은 것은 폭쇄처리 조건의 차이에 기인하는 것으로 보다 높은 수증기

Table 1. Sugar composition of crude hemicellulose(%).\*

Sample No.	Yield of crude hemicellulose	Netural sugar content	Sugar type	Sugar composition of crude hemicellulose(%)						
				Rham.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Total
EQ15-10	17.8	66.4	Monomer	T	1.0	3.7	0.7	1.4	1.3	8.1
			Oligomer	0.7	0.6	44.8	1.5	4.0	6.7	58.3
EQ15-10(30)	23.6	55.5	Monomer	T	1.1	5.6	0.7	1.6	1.3	10.3
			Oligomer	T	T	36.9	1.6	2.4	4.3	45.2
EL20-10	13.3	79.0	Monomer	T	2.0	5.3	9.9	12.1	4.3	33.6
			Oligomer	T	T	2.2	19.6	14.3	9.3	45.5
EL20-10(30)	15.5	72.1	Monomer	T	2.3	5.7	9.2	13.9	4.0	35.1
			Oligomer	T	T	1.5	16.3	11.3	7.9	37.0

Notes: T : Trace, belowed 0.5%. \* : Based on crude hemicellulose.

Table 2. Sugar composition and yield of purified hemicellulose.

Sample No.	Sugar type	Sugar composition(%)*						Yield (%)
		Rham.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	
EQ 15-10	Monomer	T	1.2	4.3	T	T	T	80.7
	Oligomer	1.9	T	71.3	3.4	6.5	11.4	
EQ 15-10(30)	Monomer	T	3.2	10.1	0.9	2.1	1.6	81.6
	Oligomer	T	T	54.3	13.1	6.7	8.0	
EL 20-10	Monomer	T	2.3	6.9	14.6	18.7	8.2	85.5
	Oligomer	T	T	0.8	33.0	9.8	5.7	
EL 20-10(30)	Monomer	T	4.1	11.0	18.8	25.9	10.3	81.3
	Oligomer	T	T	T	19.2	3.4	7.3	

Notes: T : Trace, belowed 0.5%.. \* : Relative composition.

압력으로 처리된 낙엽송재가 활성초산에 의한 탄수화물의 가수분해가 촉진되어 신갈나무재보다 monomer 상태로 용출된 것이 많다고 생각된다. 한편, 낙엽송재 당류 중 galactose의 함량이 높게 나타난것은 원래 낙엽송에 많이 함유되어 있는 수용성 다당류인 arabinogalactan과 galactoglucomannan 등이 비교적 용이하게 용출되어(Lee *et al.*, 1984) 부분적 가수분해 반응에 의해 단당류화 되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

신갈나무에서 xylose 잔기, 낙엽송에서 mannose 잔기가 많이 얻어진 것은 수종간의 hemicellulose 특성에 의한 것이며, 이것으로 열수추출물은 폭쇄에 의하여 분해된 hemicellulose가 추출된 것이라고 추측할 수 있다.

Table 2는 침엽수 및 활엽수를 폭쇄처리하여 열수 추출에 의해 얻은 粗 hemicellulose를 활성탄, 음이온 및 양이온 교환수지를 순차적으로 통과시켜서 정제한 수율과 정제된 hemicellulose를 중성당 분석법에 의해 분석한 결과를 나타낸 것이다.

Hemicellulose의 정제 수율은 수종 및 폭쇄조건에 대하여 뚜렷한 상관 관계를 보이지 않고 粗 hemicellulose에 대해 80~85% 정도의 정제 hemicellulose를 얻었다. 그리고 신갈나무의 경우 xylan 유래 oligomer가 대단히 높은 것은 xylan oligomer 단리에 유리한 특성을 보여 xylan oligomer의 단리방법으로 검토해 볼 가치가 있다고 생각되며, 정제 전후의 조성당 분석 결과에는 큰 차이가 없었다.

粗 hemicellulose를 활성탄 및 이온교환수지를 통과시켜 정제시키는 과정에서 활성탄 처리시 대부분의 착색 물질들이 활성탄에 흡착 제거되었고, 그 후 이온교환수지 처리에 의해 백색 투명한 용액을 얻을 수 있었으며 정제 hemicellulose를 가수분해하여 alditol화 시킨 결과 연갈색의 alditol 분말을 제조할 수 있었다.

### 3.2 Nitrocellulose의 性狀

Cellulose의 질화는 질산, 초산, 무수초산의 혼산을 제조하여 실시하였다. 이 방법은 혼산을 낮은 온도에 보관하여야 하고 제조 당일 사용하여야 하는 등 까다로운 점이 있지만, 초산은 매우 폭발성이 강한 물질인 acetyl nitrate의 형성을 막는 희석제 역할(Whistler *et al.*, 1963)을 하여 실험적 방법으로서 가장 안전한 방법으로 생각된다.

Fig. 1은 cotton 질화물, EQ 15-10(30) 조건의 폭쇄재를 열수추출한 후 연차적인 methanol 추출한 잔사 및 이것으로부터 제조된 질화물의 IR 흡광도를 나타낸 것이다. 일반적으로 nitro기는 1500~1600cm<sup>-1</sup> 및 1300

~1390cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수를 나타낸다. 또 EQ 15-10(30) 및 cotton으로 제조된 nitrocellulose의 IR spectrum은 거의 일치하고 있고, 특히 1600cm<sup>-1</sup> 및 1300cm<sup>-1</sup> 부근에서 아주 강한 흡수를 나타내어 폭쇄재 및 cotton cellulose 중에 nitro기가 도입되었음을 알 수 있다. 그리고 폭쇄재 EQ 15-10(30) 및 그 질화물의 IR spectrum을 비교해 보면 폭쇄재의 경우 -OH기에 의한 IR spectrum이 3300~3700cm<sup>-1</sup>에서 넓게 나타나는데 비해 그 질화물의 IR spectrum은 -OH기에 의한 흡수를 거의 보이고 있지 않으며, -N=O에 유래하는 1600 및 1300cm<sup>-1</sup> 부근의 spectrum이 강하게 나타나고 있는데 이로서 cellulose의 -OH기가 거의 정량적으로 nitro화 되었다고 할 수 있다. 일반적으로 nitration은 micell 내부까지 반응이 일어나는 불균일계 반응으로 nitro기의

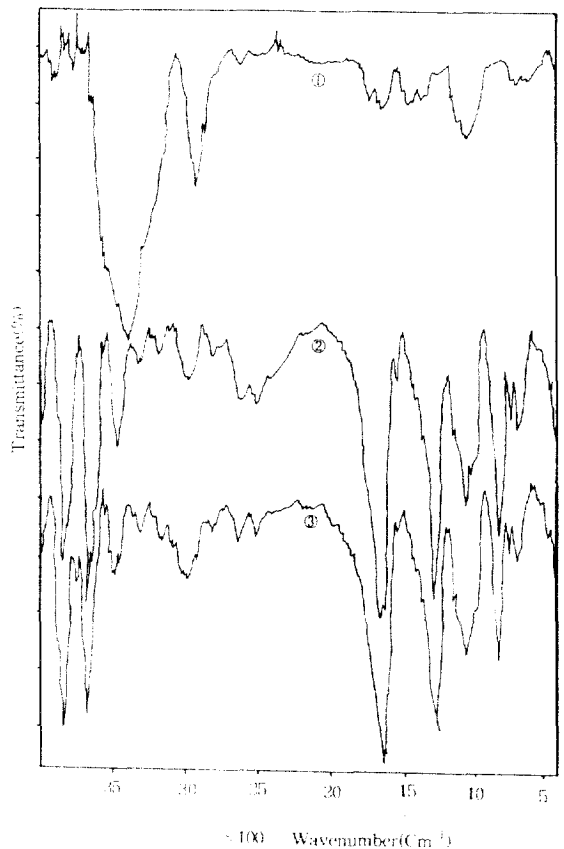


Fig. 1. Infrared spectra of hot water and methanol extracted exploded-oak wood(① EQ 15-10(30)) and nitrocellulose(② EQ 15-10(30), ③ Cotton) of with a mixture of nitric acid and acetic anhydride.

Table 3. Characters of nitrocellulose from hot water and methanol extracted exploded-wood.

Sample No. Character	EQ15-10	EQ15-10(30)	EL20-10	EL20-10(30)	Cotton
Klason lignin*	28.3	30.2	43.9	43.9	—
Yields(%)	143.8	150.0	142.8	137.6	172.6
D.S.	2.40	2.87	2.06	1.95	3.00
% N	12.43	13.79	11.33	10.93	14.14

\* Based on extracted exploded-wood.

Table 4. Solubility of nitrocellulose with various solution.

EXW No. Character	EQ15-10	EQ15-10(30)	EL20-10	EL20-10(30)	Cotton
Acetone	+	++	+	+	+++
Ether+Ethanol(V/V)	-	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-

Note: +++ : Very good solubility, ++ : Solubility, + : A few solubility, - : Non-solubility.

도입은 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>에서 일어나고 그 반응비는 3 : 1 : 10 정도인 것으로 알려져 있다(Wu, 1980).

Table 3은 침엽수재 및 활엽수재를 폭쇄처리, 열수추출 후 연차적인 methanol 추출시킨 잔사로 nitration 시킨 결과를 나타낸 것이다. Cellulose nitrate화 시킨 결과 D.S. 1.95~2.87의 높은 질화도의 질화물이 얻어졌다.

또 활엽수가 침엽수 보다 높은 질화도를 나타내고 있는데, 이것은 폭쇄효과의 차이 및 lignin에 의한 영향으로 생각되지만 nitrocellulose의 제조 실험에 있어서 초산에 의해 잔사 중 lignin의 일부가 용출되고 lignin이 용출된 부위에 질화가 일어나거나 또는 lignin에서도 일부 질화가 일어나기 때문에 잔존 lignin의 다소는 질화도에 큰 영향을 주지 않은 것으로 추측되므로 잔존 lignin에 의한 것보다는 폭쇄효과의 차이에 주로 기인한다고 생각된다. 즉, 일반적으로 침엽수는 활엽수에 비해 폭쇄에 의한 목재 미세구조의 파괴 및 결정화도의 저하가 촉진되지 않으므로 높은 효소당화율을 기대할 수 없고 약제의 침투가 상대적으로 용이하지 않다는 사실과 일치하고 있다.

Table 4는 제조된 nitrocellulose의 용해도 실험결과이다. Nitrocellulose 중 질화도 10.5~14.0%는 acetone에, 질화도 10.5~12.5%는 ether + ethanol에, 질화도 11.0~11.5%는 ethanol 용액에 가용으로 나타나는데, 용해도 실험결과 동일하게 나타났다.

## 4. 결 론

신갈나무(*Quercus mongolica*)와 낙엽송(*Larix leptolepis*)을 시료로 하여, 저압폭쇄 전처리시켜서, 열수추출 후 연차적인 methanol 추출을 실시하여 목재 주성분을 분리하였고, 분리된 주성분 중 하나인 粗 hemicellulose를 정제하여 당조성을 분석 하였고, 추출잔사로부터 cellulose nitrate를 제조 그 성상을 검토하였다.

1. 粗 hemicellulose에서 탄소화물 함량은 침엽수 폭쇄재(72~79%)가 활엽수 폭쇄재(55~66%) 보다 높게 나타났다.
2. 열수추출에서 얻어진 탄수화물은 신갈나무의 경우는 대부분 oligomer 형태로 추출되었지만 낙엽송의 경우는 monomer와 oligomer의 비가 약 1 : 1 정도 비율이었다.
3. 粗 hemicellulose의 탈색은 순차적인 황성탄 및 이온교환수지 처리로 완전히 이루어졌고, 56.3~82.9%의 alditol이 얻어졌다.
4. 열수추출 후 연차적인 methanol 추출한 잔사를 nitrate화 시켜서 D.S. 1.95~2.87의 높은 질화도의 질화물이 얻어졌고, 용해도는 질화도와 비례하였다.

## 참 고 문 헌

1. Bocharadt, L.G., and C.V. Piper. 1970. A Gas chromatographic Method of Carbohydrates as alditol-acetate. *Tappi* 53(2) : 257
2. Han, Y.W., J. Timpa, A. Ciegler, C.W.F. Currg, and E.N. Lambremint. 1981. Factors affecting the utilization of steam-and explosion-decompressed aspen wood by cellulolytic anaerobes. *Biotechnol. Bioeng.* 23 : 2525
3. Timell, T.E., and C.B. Purves 1951 Semi-micro Kjeldahl determination method. *Svensk Papperstidn* 54 : 328
4. Toshi, M., and K. Tokeshita. 1979. Utilization of sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolyzate by *Candida guilliermondii* for xylitol production. *Agr. Biol. Chem.* 43 : 951
5. Whistler, R.L., J.W. Green, and J.N. BeMiller. 1963. Methods in Carbohydrate Chemistry. Vol. 3. Academic P. Inc., New York : 224
6. Whistler, R.L., J.W. Green, and J.N. BeMiller. 1963. Methods in Carbohydrate Chemistry. Vol.3. Academic P. Inc., New York : 230
7. Witkoff, H.L., B.R. Cohen, and M.I. Grossman. 1940. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 12 : 92
8. Wu, T.K. 1980. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Studies of Cellulose Nitrate. *Macromolecules* 13 : 74
9. 엄찬호, 엄태진, 이종윤. 1993. 저압 폭쇄처리에 의한 주성분의 분리 정제 및 이용(Ⅰ) - 저압 폭쇄처리 및 목재 주성분의 분리 -. 목재공학 21(3) : 30~36
10. 이종윤, 김영찬, 도금현, 조남석. 1994. 한국산 소나무류 Hemicellulose에 관한 연구(Ⅱ) - Xylan 및 Glucomaman의 화학구조 -. 펄프·제지기술 16(2) : 3
11. 小島 慶一, 1993. 바이오매스와 바이오테크놀로지 '83要旨集. 日本能率協會 : 49
12. 松崎 啓, 宇田 和夫. 1982. 爆碎法による森林バイオマスの變と總合利用. 纖維と工業 38 : 156