

저급목재의 자기가수분해 전처리에 의한 고순도 셀룰로오스 기질의 제조*1

조남석*2† · 김병로*2 · 백기현*3

Preparation of Pure Cellulose Substrate from Low-Grade Woods by Autohydrolysis*1

Nam-Seok Cho*2 · Byoung-Ro Kim*2 · Ki-Hyon Paik*3

요 약

본 연구는 자기가수분해전처리를 통하여 반응성이 높은 고순도 셀룰로오스기질을 제조하기 위하여 수행되었다. 공시재의 일반 화학조성은 일본잎갈나무와 신갈나무간에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 추출물함량은 일본잎갈나무가 신갈나무보다 상당량 많았다. 특히 냉·온수 추출물함량은 2.5~3.5배 많았다. 이러한 추출물함량의 큰 차이는 일본잎갈나무에는 arabinogalactan이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌함량은 신갈나무가 잎갈나무보다 5% 정도 낮았으며, 그 대신 홀로셀룰로오스 및 펜토산함량이 각각 3% 정도 높은 값으로 나타났다. 22 kg/cm² 수증기압력에서 5~60분간의 자기가수분해 전처리과정에서 glucose 함량에는 변화가 없었으나, hemicellulose 및 lignin 함량은 급격한 변화를 보였다. 전처리과정에서 가수분해물의 pH는 3까지 저하되었으며, 이러한 경향은 신갈나무 및 일본잎갈나무에서 동일하게 나타났다.

Sodium chlorite 및 sulfite 혹은 bisulfite 전처리 후 자기가수분해가 리그닌함량이 낮은 고순도셀룰로오스기질의 제조에 효과적이었다. 특히 자기가수분해처리재를 알칼리 및 산소-알칼리 2단처리함으로써 0~0.2%의 리그닌함량을 가지는 고순도기질을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

This study was performed to produce the high reactive lignin zero substrates from autohydrolyzed wood resources. In chemical compositions of used raw-materials, there were significant differences

*1 접수 2001년 1월 21일, 채택 2002년 2월 19일

본 연구는 1998 농림기술센터의 연구비 [농특과제 "저이용 목질계재료를 이용한 고반응성 기질의 제조 및 고부가 신소재 개발연구"] 지원에 의하여 수행되었음.

*2 충북대학교 산림과학부, School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju, Korea

*3 고려대학교 자연자원대학, College of Natural Resources, Korea University, Seoul, Korea

† 주저자(corresponding author) : 조남석(e-mail: nscho@chungbuk.ac.kr)

between two species, Japanese larch (*Larix leptolepis*) and oak (*Quercus mongolica*) woods. Japanese larch contained 25 to 35 times higher amounts of extractives than oak wood, which is mainly derived from high content of arabinogalactan in Japanese larch wood. Oak wood has 5% lower lignin content and 3% higher holocellulose and pentosans than larch wood. Concerned to changes in wood components during autohydrolysis pretreatment at 22 kg/cm² steaming pressure for 5~60 min, glucose content was constant during pretreatment, while hemicellulose and lignin were abruptly changed. Hemicellulose fraction was decreased significantly and lignin contents increased because of its condensation reaction with hemicellulose degradation products. The pH of hydrolyzates during pretreatment was decreased, reached upto pH 3 and since then leveled off. In the case of oak wood, same tendency was observed as in Japanese larch.

Autohydrolysis followed by sodium chlorite and sulfite or bisulfite pretreatment was very effective in delignification of the substrates. In particular, two-stage delignification of autohydrolyzed woods with alkali and O₂-alkali resulted in very low lignin content substrates, such as 0~0.2% lignin substrate.

Keywords: Autohydrolysis, High reactive substrate, Japanese larch, Oak, Delignification, Lignin-zero material

1. 서 론

목질계 바이오매스 자원은 cellulose와 hemicellulose, 그리고 lignin 으로 구성되어 있으며, 이들 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로 이루어진 polysaccharide는 리그닌으로 싸여있고, 결정성이 매우 크므로 인하여, 그 반응성이 매우 낮다. 따라서 이와 같이 다당류 및 목질재료의 효소 반응성을 높일 목적으로 여러 가지의 전처리 방법이 제안되고 있는 바, 목재를 미분쇄화(Pew, 1957; Pew and Weyna, 1962; Muraki *et al.*, 1980; 1982; 1984), 증자 및 자기가수분해처리와 같이 물리적으로 목재를 파괴하는 방법(Pew, 1957; Muraki *et al.*, 1984; Shimizu *et al.*, 1983; Lora and Weyman, 1978; Chua and Weyman, 1979a), 과초산, 오존 및 유기용매 등으로 탈리그닌 하는 방법(Kaneko *et al.*, 1980; 1981; Singh, 1982; April *et al.*, 1982; Kleinert, 1974; 1975; Nakano *et al.*, 1976; Dehaas and Lang, 1974), 목재 부후균의 리그닌 분해력을 이용한 미생물적 탈리그닌 방법 등이 그것이다. 따라서 상기한 여러 가지의 전처리목적을 달성하기 위한 많은 장치가 연구, 개발되고 있으며, 그 가운데서도 특히 Organosolv법(36), Autohydrolysis 법(Lora and Weyman, 1978; Chua

and Weyman, 1979; 1979b; Cho, 1979), 폭쇄법(Tanahashi and Higuchi, 1983; 조 및 이, 1989) 및 Hydrotropic 법(Suguri and Kondo, 1971; Yamada and Kondo, 1971) 등이 유망한 방법으로 평가되고 있다. 이러한 전처리라는 추가처리가 전분질 원료와의 경합을 불리하게 하여, 목질계 바이오매스 자원은 에틸알콜 생산을 위해서는 비경제적인 원료라는 평가를 받고 있다. 그리고 전처리로서 물리적 처리, 화학적 처리, 생물학적 처리와 같은 전통적인 방법만 적용하여 보았을 뿐, 효과적인 전처리 장치의 개발에 관한 연구가 절실하게 요청되고 있는 실정이다.

본 연구는 목질계자원을 재료로 하여 그 전처리로서 자기가수분해 처리를 적용하였으며, 새로운 탈리그닌법을 적용하여 리그닌을 함유하지 않은 고반응성 셀룰로오스기질을 제조하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시수종 및 시료의 준비

공시재료는 침엽수종으로서 우리나라 주 조림수종의 하나인 일본잎갈나무재 (*Larix leptolepis*)를, 활엽수종에서는 축적량이 가장 많은 신갈나무재(*Quercus*

mongolica)를 사용하였으며, 제조된 톱밥을 기건 후 공시하였다.

2.2. 시료의 전처리

2.2.1. 자기가수분해처리

최대 내압력 80 kg/cm²의 자기가수분해 장치를 이용하여 목재칩 300 g(기건 중량)을 반응기에 충전하고, 20 kg/cm², 22 kg/cm² 및 24 kg/cm²의 수증기 압력하에서 2, 4, 6분 처리한 다음, 수율 및 리그닌함량을 측정하였다. 처리재의 가수분해물 중의 가용성리그닌은 분광광도법(박 등, 1993)으로, 환원당함량은 DNSA(dinitrosalicylic acid)법(박 등, 1993)으로, 유기산은 적정법(Andrew, 1980)으로 측정하였다. 잔사 중의 리그닌은 Klason법으로, xylose 함량은 alditol-acetate 법(박 등, 1993)으로 측정하였다.

2.2.2. 설파이트 전처리 및 자기가수분해

아황산계 펄프화 전처리로 주로 사용되고 있는 Na₂SO₃ 및 NaHSO₃ 2종의 약품을 전처리시약으로 사용하였다. 전처리 조건으로서는 12% Na₂SO₃(pH 8.6) 및 12% NaHSO₃(pH 4)를 사용, 액비 1:6, 150℃에서 전처리수율이 90% 전후가 되도록 처리 후, 20 kg/cm², 22 kg/cm² 및 24 kg/cm²의 수증기 압력 하에서 2, 4, 6분 자기가수분해 처리하였다.

2.3. 자기가수분해 전처리시료의 탈리그닌

2.3.1. 알칼리처리

자가수분해처리한 시료에 대하여 1%, 4%, 10%의 NaOH 농도 조건으로 환류냉각기를 부쳐 1시간 처리하였으며, 수율 및 리그닌함량을 측정하였다.

2.3.2. Sodium Chlorite 처리

자가수분해 처리한 시료(일본잎갈나무재 22 kg/cm²-4분처리, 신갈나무재 22 kg/cm²-2 분처리)에 대하여 아염소산나트륨을 사용, 5, 10, 20, 30%의 농도

에서 침엽수재 시료는 4회, 활엽수재는 3회 처리하여 수율 및 리그닌함량을 측정하였다.

2.3.3. 산소-알칼리 처리

제1단의 알칼리 처리는 1% NaOH 농도, 70℃에서 1시간 처리하였다. 제2단의 산소-알칼리 처리는 산소 초기압 10 kg/cm², 반응 온도 120℃에서 적정 알칼리농도를 찾기 위하여 알칼리농도를 변화시키면서 소정시간 동안 처리하였다.

2.4. 설파이트-자가수분해 전처리시료의 탈리그닌

설파이트-자가수분해처리한 시료에 대하여 2.3.3항과 동일한 조건으로 산소-알칼리 처리를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공시재료의 성질

공시재의 일반 화학조성은 Table 1에서 보는 바와 같이 일본잎갈나무와 신갈나무간에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 추출물함량은 일본잎갈나무가 신갈나무보다 상당량 많았다. 특히 냉·온수 추출물함량은 2.5~3.5배 많았다. 이러한 추출물함량의 큰 차이는 일본잎갈나무에는 arabinogalactan 이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌함량은 신갈나무가 잎갈나무보다 5% 정도 낮았으며, 그 대신 홀로셀룰로오스 및 펜토산함량이 각각 3% 정도 높은 값으로 나타났다.

3.2. 자기가수분해처리

일본잎갈나무재 및 신갈나무재의 20 kg/cm², 22 kg/cm² 및 24 kg/cm²의 상이한 수증기 압력하에서 자기가수분해처리 후 수율 및 리그닌함량을 측정한 결과를 Table 2 및 Table 3에 나타냈다. 두 수종 모두 자기가수분해압력 및 처리시간이 증가함에 따라서 잔

Table 1. Chemical compositions of tested wood samples

Components	Larch wood	Oak wood
	<i>Larix leptolepis</i>	<i>Quercus mongolica</i>
Extractives		
Cold-water	133	465
Hot-water	16.6	6.53
1% NaOH	27.8	21.3
Alcohol-benzene	550	354
Holocellulose	71.7	74.4
Pentosan	10.8	13.1
Lignin	27.0	22.4
Acid-soluble lignin	3.86	3.33
Ash	0.30	0.39

Table 2. Changes in chemical compositions of autohydrolyzed larch wood

Autohydrolysis pressure, kg/cm ²	Time min.	Yield %	Lignin %
20	2	83.7	25.8
	4	81.5	26.9
	8	78.0	27.1
22	2	80.3	27.8
	4	79.6	27.9
	8	78.5	31.1
24	2	74.3	35.8
	4	72.8	36.9
	8	71.0	37.5

사의 수율이 감소하였으며, 리그닌함량은 증가하는 것으로 나타났다. 리그닌함량이 증가하는 것은 헤미셀룰로오스가 가수분해되면서 이러한 붕괴산물이 리그닌과의 축합을 일으켜, 리그닌함량이 증가된 것으로 생각된다. 자기가수분해 압력 20 kg/cm²에서는 2분 및 4분간 처리에서는 목재칩의 균일한 분쇄가 일어나지 않았으나, 22 kg/cm² 이상의 수증기압력하에서는 매우 양호한 분쇄효과를 볼 수 있었다. 다만 일본잎갈나무는 22 kg/cm², 2분 처리로는 충분한 분쇄가 일어나지 않았다.

처리시료의 색깔은 매우 진한 갈색을 나타냈는 바,

Table 3. Changes in chemical compositions of autohydrolyzed oak wood

Autohydrolysis pressure, kg/cm ²	Time min.	Yield %	Lignin %
20	2	84.4	23.7
	4	82.6	25.7
	8	79.0	26.0
22	2	82.5	25.4
	4	80.8	27.3
	8	78.7	29.6
24	2	78.4	30.4
	4	75.8	31.7
	8	73.0	33.8

이는 리그닌의 고온고압상태에서 리그닌의 용융이 일어나면서 생성된 리그닌의 라디칼과 시스템중의 산소와의 반응에 의한 생성되는 quinone methide 구조에 기인하는 것으로 생각된다. 최적 자기가수분해 조건은 수율 및 리그닌함량으로부터 판단할 때 일본잎갈나무재의 22 kg/cm², 4분 처리였으며, 신갈나무재는 22 kg/cm², 2분 처리였다.

Table 4는 일본잎갈나무재의 경우, 자기가수분해 처리압력 22 kg/cm²에서 5분~60분 처리하면서 경시적으로 조성분의 변화를 분석한 결과이다. 목재의 주성분인 셀룰로오스를 구성하고 있는 glucose 함량은 처리과정을 통해서 커다란 변화를 보이지 않고 있는데 대하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스 fractions은 상당한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉 일본잎갈나무 헤미셀룰로오스의 주성분을 이루는 mannose의 함량이 가수분해시간이 증가함에 따라 급격한 감소를 나타내며, 이와는 반대로 리그닌함량이 증가되는 현상을 보였다. 이러한 결과는 처리압력이 증가함에 따라 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나 furfural이 생성되면서, 일부 분해생성물들은 리그닌과 축합을 일으켜 겔보기 리그닌 함량이 증가되는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 자기가수분해과정에서 일어나는 pH 및 주성분의 경시적 변화를 나타낸 것으로서, 가수분해물중에 함유되어 있는 가용성 리그닌함량이 소량이나마 증가되고 있으며, 유기산이 상당한 증가를 결과하면서 pH가 중성으로부터 20분 처리로 3, 30분 처리

Table 4. Chemical component of effluents and residues of autohydrolyzed larch wood (22 kg/cm²)

	Autohydrolysis time, min.						
	0	5	10	15	20	30	60
Hydrolyzates, %							
Sol. lignin	-	0.15	1.67	2.55	4.06	3.63	3.12
Reducing sugars	-	2.16	2.76	3.95	15.3	12.8	6.33
Organic acids	-	0.33	0.42	1.80	3.81	6.54	7.07
pH		7.0	4.5	4.0	3.0	2.8	2.8
Residues, %							
Klason lignin	27.0	27.9	28.2	30.5	31.4	32.6	34.9
Mannose	23.5	18.5	15.7	10.7	5.5	4.3	1.3
Glucose	70.5	68.4	68.3	67.5	67.3	66.9	66.7

Table 5. Chemical component of effluents and residues of autohydrolyzed oak wood (22 kg/cm²)

	Autohydrolysis time, min.						
	0	5	10	15	20	30	60
Hydrolyzates, %							
Sol. lignin	-	0.03	1.31	1.75	4.10	3.87	3.33
Reducing sugars	-	1.20	1.75	1.88	13.8	11.6	5.14
Organic acids	-	0.29	0.40	0.89	3.11	5.54	6.07
pH		6.8	5.0	4.7	3.5	3.0	3.0
Residues, %							
Klason lignin	22.4	25.6	25.9	26.4	26.4	27.2	28.9
Mannose	23.5	18.5	15.7	10.7	5.5	4.3	1.3
Glucose	68.5	66.4	65.3	65.5	64.9	64.5	64.7

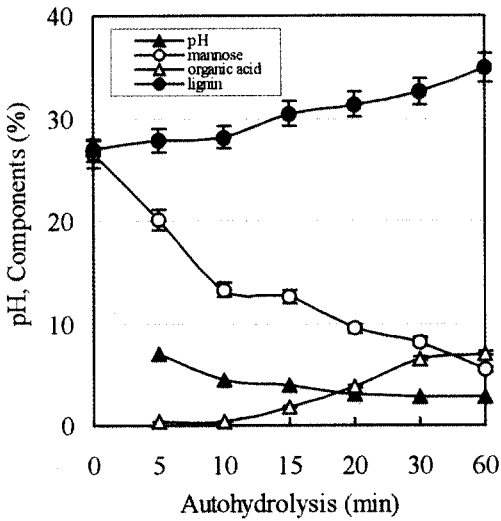


Fig. 1. pH and chemical components as a function of autohydrolysis time (larch wood).

로 2.8까지 pH가 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 헤미셀룰로오스인 mannose의 함량이 급격히 감소되면서 유기산이 증가되고, 그 결과로 pH가 저하되고 있는 것으로 나타났다.

Table 5는 신갈나무재에 대하여 가수분해 압력 22 kg/cm²에서 반응시간에 따른 가수분해물 및 잔사의 성분함량을 분석한 결과이다. 자기가수분해 전과정에서

걸쳐 수소 이온의 농도와 헤미셀룰로오스의 가수분해와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 가수분해물의 수소 이온농도가 낮아지면서 반응의 초기에는 가용성 리그닌의 함량이 증가하다가 30분이 지나면서부터 다시 감소되기 시작하였다. 수소이온의 농도는 시간 및 온도의 함수로서 나타나며, 초기의 10분 만에 급격히 감소하였고, 그 후 5분간 산도 5.0를 유지하다가 15분이 경과하면서부터 다시 급격히 감소하였으며 반응시간 20분이 지나면서부터 pH 3.5로 level-off하는 현상을 나타냈다. 이와 같은 수소이온 농도의 변화과정은 자기가수분해 과정에서 일어나는 복잡한 반응에 의해 일어나는 것으로서 목재 구성성분 및 가수분해 산물의 경시적인 변화를 동반한다.

잔사 중 리그닌의 함량은 원료의 그것보다 더 많은 것으로 나타났다. 이는 리그닌이 탄수화물의 붕괴산물과 반응하여 불용성의 혼합물을 생성시키기 때문인 것으로 생각된다. 활엽수 헤미셀룰로오스 주성분인 xylose의 함량이 급격히 감소되는 것으로 나타났으며, 일본잎갈나무에서와 마찬가지로 glucose 함량은 큰 변화가 없었다. Fig. 1과 Table 5를 비교하였을 때 유기산의 생성량은 침엽수재가 활엽수재보다 다소 높은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 Tanahashi 및 Higuchi(1983)이 보고한 결과와도 일치하고 있다.

Table 6. Pretreatment condition of oak wood

Chemicals, % on wood		Cooking		Yields, %
Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Temp. °C	Time, min.	
12	-	150	90	92.8
-	12	150	60	91.1

3.3. 설파이트 전처리 - 자기가수분해처리 특성

약품전처리가 목질원료의 탈리그닌 및 조직의 연화를 가져오므로, 이러한 전처리가 다음단계의 탈리그닌처리에 영향을 것으로 예상된다. 본 실험에서는 활엽수재의 전처리로 주로 사용되고 있는 Na₂SO₃ 및 NaHSO₃ 2종의 약품을 전처리시약으로 택하여 전처리효과를 살펴보았다. Table 6은 전처리조건을 나타낸 것이다. 공시한 일본잎갈나무재는 수율의 조절이 어려울 정도로 전처리가 용이하지 않았는데, 이는 전처리단계에서 수용성 다당류인 arabinogalactan을 다량 함유하고 있기 때문인 것으로 생각되었다. 따라서 일본잎갈나무재는 전처리수종으로 부적합한 것으로 판단되어 신갈나무재만을 사용하였다. Na₂SO₃는 pH 8.6, NaHSO₃는 pH 4로서 액비는 1:6을 사용하여 150°C에서 전처리수율이 90% 전후가 되는 조건을 찾았으며, 이러한 처리로 전자는 92.8%, 후자는 91.1%의 수율을 가지는 전처리 목재를 시료로 제조하였다.

이와 같이 설파이트 및 바이설파이트 전처리한 신갈나무재 시료를 20 kg/cm² 및 22 kg/cm²의 수증기압력하에서 자기가수분해 처리한 결과는 Table 7 및 Table 8과 같다. 두 설파이트 처리 모두 자기가수분해압력 및 처리시간이 증가함에 따라서 잔사의 수율이 감소하였으며, 리그닌함량은 증가하는 것으로 나타났다. 리그닌함량이 증가하는 것은 헤미셀룰로오스가 가수분해되면서 이러한 붕괴산물이 리그닌과의 축합을 일으켜, 리그닌함량이 증가된 것으로 생각된다. 자기가수분해 압력 20 kg/cm²에서는 4분간 처리에서 목재칩의 균일한 분쇄가 일어났으며, 6분 처리하면 리그닌함량이 다소 증가되었다. 22 kg/cm² 이상의 수증기압력 하에서는 매우 양호한 분쇄효과를 볼 수 있

Table 7. Autohydrolysis of sulfite-pretreated oak wood

Autohydrolysis pressure, kg/cm ²	Time min.	Yield %	Lignin %
20	2	67.7	18.5
	4	65.5	17.6
	6	65.0	19.4
22	2	65.3	17.8
	4	65.1	17.5
	6	66.5	19.1

Table 8. Autohydrolysis of bisulfite-pretreated oak wood

Autohydrolysis pressure, kg/cm ²	Time min.	Yield %	Lignin %
20	2	64.4	17.9
	4	62.6	17.0
	6	62.0	17.1
22	2	62.5	17.4
	4	62.8	18.5
	6	65.7	19.7

었고 2분 및 4분 처리가 좋았다. 바이설파이트전처리에서도 그 결과는 전체적으로 설파이트전처리와 유사하였으나, 수율이 2~3% 낮아지는 경향을 보였다.

3.3. 자기가수분해처리기질의 탈리그닌 특성

3.3.1. 알칼리처리

자가가수분해 처리한 시료에 대한 탈리그닌을 위하여 알칼리처리한 결과를 Table 9에 나타냈다. 일본잎갈나무 및 신갈나무 모두 리그닌의 용출이 알칼리농도가 증가됨에 따라 감소는 하고 있으나 알칼리에 의한 셀룰로오스의 peeling-off 반응에 의한 수율감소가 지배적으로 일어나고 있음을 알 수 있었다.

3.3.2. 아염소산 나트륨 처리

아염소산처리에 의한 탈리그닌효과는 알칼리처리

Table 9. Effect of alkali treatment of autohydrolyzed woods

NaOH dosage % on wood	<i>Larix leptolepis</i>		<i>Quercus mongolica</i>	
	Yield, %	Lignin, %	Yield, %	Lignin, %
1	61.5	16.2	56.8	12.5
4	56.8	14.3	54.3	10.8
10	50.3	12.2	50.1	8.16

Table 10. Effect of sodium chlorite treatment of autohydrolyzed woods

NaClO ₂ dosage % on wood	<i>Larix leptolepis</i>		<i>Quercus mongolica</i>	
	Yield, %	Lignin, %	Yield, %	Lignin, %
5	75.3	20.5	70.6	17.9
10	67.8	15.3	63.4	12.5
20	63.9	11.4	60.7	8.65
30	54.8	6.56	48.6	3.45

보다 매우 선택적인 탈리그닌이 일어나는 것으로 나타났다. Table 10 및 Fig. 2에서 보는 바와 같이 수율이 매우 높으며, 리그닌함량도 매우 낮으므로 우수한 처리효과를 얻을 수 있었다.

3.3.3. 알칼리-산소-알칼리 2단처리 효과

고반응성시료를 제조하기 위해서는 기질의 비표면적이 매우 높아야 하며, 셀룰로오스가 가지는 결정성은 크게 기여하지 않는 것으로 보고(조, 1989; 조, 1990)되고 있다. 아울러 가능한 한 기질의 리그닌을 제거하는 것이 반응성을 높여주는 데 필수적이다. 왜냐하면 반응할 셀룰로오스는 리그닌으로 그 표면이 피복되어 있기 때문에 리그닌이 제로로 되는 시료를 만드는 것이 매우 중요하기 때문이다.

Fig. 3은 자기가수분해 처리한 신갈나무재를 이용하여 산소알칼리처리시 리그닌제거에 미치는 알칼리첨가량의 효과를 나타낸 것이다. 알칼리첨가량 5.5%에서 리그닌량 0.2% 정도의 매우 낮은 기질을 얻을 수 있었으며, 알칼리 6% 정도에서 리그닌이 거의 포함되지 않는 기질을 얻을 수 있었다.

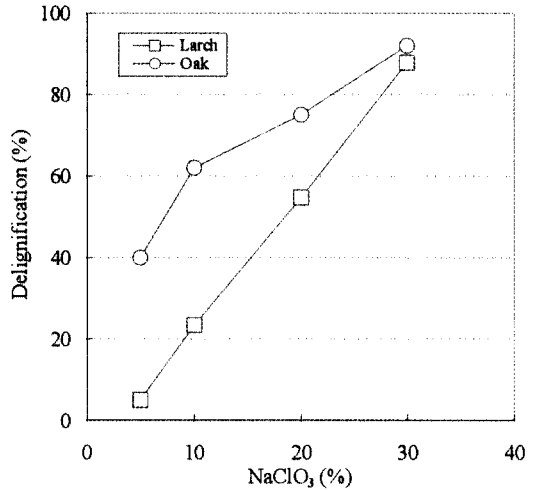


Fig. 2. The effect of sodium chlorite treatment on delignification of autohydrolyzed woods.

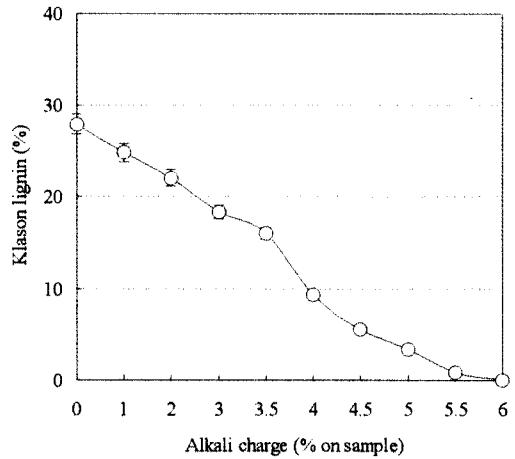


Fig. 3. Effect of alkali charge on oxygen-alkali delignification of autohydrolyzed.

3.3.4. 전처리(Na₂SO₃, NaHSO₃)시료의 산소-알칼리처리효과

아황산나트륨 및 아황산수소나트륨을 이용하여 전처리한 시료를 자기가수분해하였을 때 시료의 탈리그닌 특성이 매우 우수하였으므로 산소-알칼리처리를 적용하였다. 산소-알칼리의 적용조건은 앞에서 실시한 자기가수분해 처리시료의 조건과 동일하게 적용

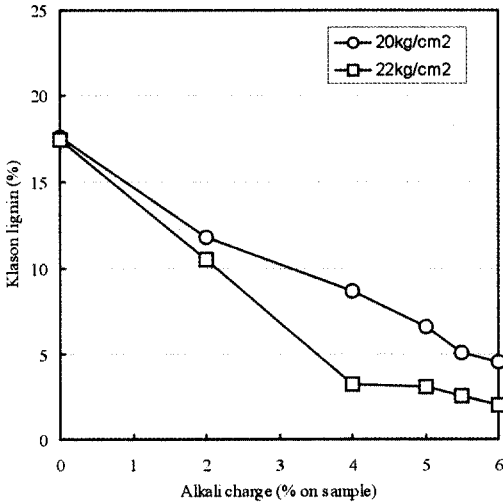


Fig. 4. Effect of autohydrolysis on delignification of sulfite pretreated wood.

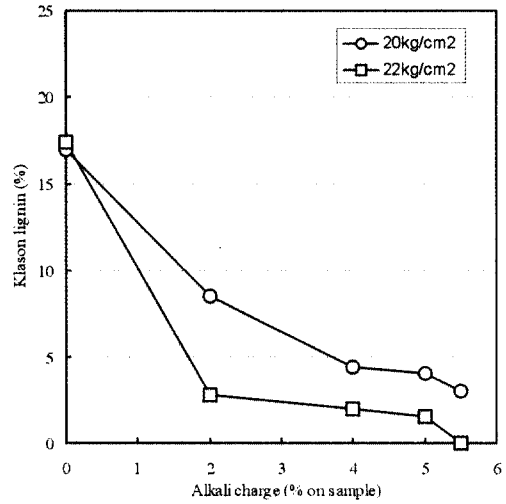


Fig. 5. Effect of autohydrolysis on delignification of bisulfite pretreated wood.

한 결과, 알칼리첨가량 5.5%에서 탈리그닌함량이 매우 낮은 고순도의 셀룰로오스 시료를 얻을 수 있었다. 그 결과는 Fig. 4(Na_2SO_3) 및 Fig. 5(NaHSO_3)에 나타났다.

4. 결론

본 연구는 자기가수분해 처리한 목질계 시료를 이용하여 반응성이 매우 높고, 리그닌을 거의 함유치 않은 순수한 셀룰로오스 기질을 제조하는 것을 목적으로 실시하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

공시재의 일반 화학조성은 일본잎갈나무와 신갈나무간에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 추출물함량은 일본잎갈나무가 신갈나무보다 상당량 많았다. 특히 냉·온수 추출물함량은 2.5~3.5배 많았다. 이러한 추출물함량의 큰 차이는 일본잎갈나무에는 arabinogalactan 이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌함량은 신갈나무가 잎갈나무보다 5% 정도 낮았으며, 그 대신 홀로셀룰로오스 및 펜토산함량이 각각 3% 정도 높은 값으로 나타났다.

일본잎갈나무재의 경우, 자기가수분해 처리압력 22 kg/cm²에서 5~60분 처리과정에서 경시적으로 조성

분의 변화를 분석한 결과, 목재의 주성분인 셀룰로오스를 구성하고 있는 glucose는 처리과정을 통해서 커다란 변화를 보이지 않고 있는데 대하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스 fractions는 상당한 차이를 보였다. 이러한 결과는 처리압력이 증가함에 따라 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나면서, 일부 분해생성물들은 리그닌과 축합을 일으켜 겔보기 리그닌 함량이 증가되는 것으로 생각된다. 일본잎갈나무재 및 신갈나무재의 자기가수분해과정에서 반응시간에 따른 pH 변화와 헤미셀룰로오스의 가수분해와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. Mannose 및 xylose의 함량이 급격히 감소되면서 유기산이 증가되고, 그 결과로 pH가 저하되었다. 잔사 중 리그닌의 함량은 일본잎갈나무에서와 같이 원료의 그것보다 더 높았다. 활엽수 헤미셀룰로오스 주성분인 xylose의 함량이 급격히 감소되었으며, 일본잎갈나무에서와 마찬가지로 glucose 함량은 큰 변화가 없었다. 유기산의 생성량은 침엽수재가 활엽수재보다 다소 높은 것으로 나타났다.

자가수분해 전처리시료의 탈리그닌특성에 있어서는 알칼리 단독처리보다는 아염소산처리, 설파이트계-산소, 알칼리처리 및 알칼리-산소, 알칼리 2단처리가 매우 효과적이었으며, 이 가운데 알칼리-산소, 알칼리 2단처리 및 바이설파이트-산소, 알칼리 처리가

각각 알칼리첨가량 6.0% 및 5.5% 리그닌 제로기질을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Andrew, E. K., 1980. Nascent acid prehydrolysis, Ph.D. Dissertation of North Carolina State University, U.S.A.
2. April, G. C., R. Bharoocha, J. Sheng, and S. Hansen, 1982. Prehydrolysis achieves higher organosolv delignification. *Tappi* 65(2): 41~44.
3. Cho, N. S., 1989. Autohydrolysis and enzymatic saccharification (I). *Korea Tappi* 21(3): 24~34.
4. Chua, M. G. S. and M. Wayman, 1979a. Can. J. Chem., Characterization of autohydrolysis of aspen lignins. *Can. J. Chem.* 57: 1141~1146.
5. Chua, M. G. S. and M. Wayman, 1979b. Characterization of autohydrolysis of aspen lignins. Part 3. Infrared and UV studies of extracted autohydrolysis lignin. *Can. J. Chem.* 57: 2603~2608.
6. Dehaas, G. G. and C. J. Lang, 1974. Delignification with ketones and ammonia. *Tappi* 57(5): 127~130.
7. Kaneko, H., S. Hosoya, and J. nakano, 1980. Degradation of lignin with ozone. *Mokuzai gakkaisbi* 26(11): 752~758.
8. Kaneko, H. S. Hosoya, and J. nakano, 1981. Reactions of biphenyl and α -carbinol type model compounds with ozone. *Mokuzai gakkaisbi* 27(9): 678~683.
9. Kleinert, T. N., 1975. Ethanol-water delignification of wood rate constant and activation energy. *Tappi* 58(8): 170~173.
10. Kleinert, T. N., 1974. Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi* 57(8): 99~103.
11. Lora, J. H. and M. Wayman, 1978. Delignification of hardwoods by autohydrolysis and extraction. *Tappi* 61(6): 47~50.
12. Muraki, E., F. Yaku, and T. Koshizima, 1980. Enzymatic degradation of finely divided wood meal (I). *Cellul. Chem. Technol.* 14: 859~868.
13. Muraki, E., F. Yaku, and T. Koshizima, 1982. Enzymatic degradation of finely divided wood meal (II). *Mokuzai gakkaisbi* 28: 122~128.
14. Muraki, E., F. Yaku, and T. Koshizima, 1984. Enzymatic degradation of finely divided wood meal (III). *ibid.* 30(11): 936~941.
15. Nakano, J., C. Takatsuka, and H. Daima, 1976. Studies on the alkali-methanol cooking. *Japan Tappi* 30: 650~655.
16. Pew, J. C. and P. Weyna, 1962. Fine grinding, enzyme digestion and the lignin-cellulose bond in wood. *Tappi* 45: 247.
17. Pew, J. C., 1957. Properties of powdered wood and isolation of lignin by cellulolytic enzymes. *Tappi* 40: 553.
18. Shimizu, K., K. Sudo, and M. Ishihara, 1983. Enzymatic susceptibility of autohydrolyzed woods. *Mokuzai gakkaisbi* 29: 428~437.
19. Singh, R. P., 1982. Ozone replaces chlorine in the 1st bleaching stage. *Tappi* 65(2): 45~52.
20. Suguri, N. and T. Kondo, 1971. Hydrotropic cooking (I). *Japan Tappi* 25: 18.
21. Tanahashi, M. and T. Higuchi, 1983. Characterization of explosion wood (I). *Wood Research* 69: 36~51.
22. Yamada, Y. and T. Kondo, 1971. Hydrotropic cooking (II). *Japan Tappi* 25: 606~610.
23. 박상진, 이종윤, 조남석, 조병목, 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. pp. 489~534.
24. 조남석, 1989. "목질재료의 자기가수분해 및 효소당화에 관한 연구(제2보), -효소당화에 미치는 자기가수분해 기질의 물성의 영향-, 펄프종이기술 21(4): 21~30.
25. 조남석, 1990. "대체연료 생산을 위한 목질재료의 가수분해에 관한 연구(제2보), -탈리그닌처리가 폭쇄처리재의 효소적 당화에 미치는 영향-, 목재공학 18(4): 18~25.
26. 조남석, 이종윤, 1989. 폭쇄처리가 효소적 가수분해에 미치는 영향. 임산에너지학회지 9(1): 1~7.