목재공학 36(6): 138~146, 2008
Mokchae Konghak 36(6): 138~146, 2008

담배산업유래 바이오매스의 화학성분 및 열분해 특성 평가*1

성 용 주*2 · 서 영 범*3†

Characterization of Chemical Composition and Thermal Behavior of Biomass Originated from Tobacco Industry

Yong Joo Sung*2 · Yung Bum Seo*3†

요 약

본 연구에서는 잎담배처리공정 및 궐련제조공정에서 분리되어 배출되는 바이오매스 중에서 가장 많은 양을 차지하는 황색종 주맥 바이오매스의 화학성분, 세포벽 물질 조성 및 비등온 조건에서의 열분해 특성에 대해 분석평가 하였다. 주맥 바이오매스에는 전건시료 기준으로 조회분이 19.1%, 전당성분은 20.7%로 다량 함유되어 있었고, 무기원소 중에는 칼륨이 3.8%, 개별당 중에는 fructose 함량이 6.2%로 가장 많은 것으로 분석되었다. 세포벽 성분 중 리그닌 함량은 3%로 낮았지만 펙틴의 함량은 7%로 높았으며, 홀로셀룰로오스는 전체의 13% 정도를 차지하였고, 이중 α-셀룰로오스의 함량은 약 60%, 나머지는 β와 γ-셀룰로오스로 나타났다. 공기기체 조건과 질소기체 조건에서 황색종 주맥의 열분해 특성은 서로 다르게 나타났는데, 특히 산소가 존재하는 공기기체 조건에서는 473°C와 581°C 온도에서 질소기체 조건에서는 나타나지 않는 열감량 피크들이 DTG 곡선에서 나타났으며, 이 중 581°C 온도에서의 피크는 열수추출하여 용해성분을 제거한 주맥의 열분해 시에는 발생하지 않았다. 분리된 용해성 성분을 냉동건조 시킨 후 열감량 분석을 실시한 결과 이 피크가 용해성 성분에서 기인된 것임을 확인할 수 있었다. 주맥 바이오매스의 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 열분해 특성차이는 질소기체 조건에서 더욱 확실하게 구별되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

* 1 접수 2008년 3월 1일, 채택 2008년 7월 4일
* 2 KT&G 중앙연구원. KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, Korea
* 3 충남대학교 농업생명과학대학 환경임산자원학부. Dept. of Forest Products, College of Life Science and Agriculture, Chungnam National University, Daejeon, Korea
† 주저자(corresponding author) : 서영범(e-mail: ybseo@cnu.ac.kr)

ABSTRACT

The chemical compositions, cell wall biopolymers and non-isothermal behavior of the stem biomass of Nicotiana Tabacum originated from tobacco industry were investigated in depth. On a weight basis, the contents of total ash and total sugar are 19.1% and 20.7% respectively. Lignin content was around 3% of tobacco stem biomass while pectin was over 7%. The holo-cellulose content in cell wall biopolymer was around 13% and the α-cellulose constitutes 60% of the total holo-cellulose. The thermal behavior of stem biomass showed different patterns depending on either inert (nitrogen) or oxidizing (air) atmospheric condition. In the air atmosphere, the rapid thermal decompositions at around 473℃ and 581℃ were recorded as the peaks in DTG curve, while the peaks were not shown in the nitrogen atmosphere condition. The thermal analysis of the freeze dried soluble obtained from hot water extraction of tobacco stem biomass showed that the rapid thermal decomposition at around 581℃ in the air atmosphere was due to the residual char originated from the soluble fraction. The distinct difference in thermal decomposition between hemicellulose and cellulose were easily found in the DTG curve obtained in the nitrogen atmosphere.

Keywords: stem biomass, chemical composition, cell wall biopolymer, thermogravimetric analysis, hot water extraction

1. 서 론

담배(Nicotiana Tabacum L.)는 전 세계적으로 매년 8백만톤 이상 생산되는 매우 중요한 산업작물의 하나로서 궐련(Cigarette) 제조를 위한 잎담배 생산을 위해 경작된다(World leaf review 2007, 2007). 실제 궐련은 담뱃잎을 건조하고 숙성시켜서, 원료처리공정과 궐련제조 공정 등을 통해 생산된다. 이렇게 잎담배가 여러 단계의 공정을 거쳐 궐련으로 제조되는 동안 상당한 양의 담배 바이오매스가 공정 외로 배출되는데, 이렇게 발생되는 바이오매스의 대부분을 차지하는 것이 담배 주맥 바이오매스(Tobacco stem biomass)이다. 이 주맥 바이오매스는 형태적, 물리적, 화학적 특성이 궐련의 주원료인 담뱃잎 엽설(Lamina)과 크게 다르기 때문에 부가적인 공정 즉, 팽화 공정(Expanded process) 또는 판상엽 공정(Reconstituted tobacco process) 등을 통해 그 구조적, 형태적 특성 등을 개선하여 궐련 부원료로 재활용 하여왔다(A. Norman, 1999). 실제 담배 유래 바이오매스 특히, 주맥 바이오매스의 경우에는 전체 담뱃잎 무게의 20 wt% 이상을 차지하기 때문에 이러한 주맥 등의 적절한 활용은 담배산업의 경제성 등에 큰 영향을 미치는 대단히 중요한 과제라고 할 수 있다. 최근 들어 이렇게 재활용되는 주맥 바이오매스의 다양한 장점 즉, 낮은 타르 이행 특성과 뛰어난 공극성 및 성분 조절 용이성 등은 건강에 대한 염려 등으로 저타르, 저티코틴 담배의 수요가 커져가는 현대 담배산업에서 더욱 중요한 원료로 생각되고 있고, 실제 그 사용량도 점차 늘어나고 있는 실정이다(N. Baskevitch, 1981; F. Abdallah, 2003).

잎담배의 성분과 그 조성에 대한 분석은 잎담배 자체에 대한 학문적 관심과 최종 제품에 미치는 영향 등과 관련하여 많은 연구들이 수행되어 왔지만(T. Longanezi *et al.*, 2002; S. Yi *et al.*, 2005; V. Oja *et al.*, 2006; L. Nappi *et al.*, 2007; O. Senneca *et al.*, 2007) 주맥 바이오매스의 특성, 특히 열분해 특성에 대한 연구결과들은 거의 보고된 바가 없는 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 그 중요성이 더욱 커져가는 담배 주맥 바이오매스의 성분조성, 세포벽 물질 구성 및 비등온 조건에서의 열분해 특성

을 조사하였다. 또한 용해성 추출 성분을 제거하기 전과 후의 열분해 특성을 비교 평가하여 전체 열분해 특성에 영향을 미치는 용해성분의 특성을 알아보았고, 열분해 온도에 따라 발생되는 잔류 ash의 원소구성 성분비의 변화를 분석하여 열분해 중 발생된 주맥 바이오매스의 char 특성을 알아 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 잎담배 종류 중 그 생산량 및 사용량이 국내뿐만 아니라 전 세계적으로도 가장 많은 황색종 담배(Bright Tobacco)의 주맥 바이오매스 특성을 분석하였다. 국내 잎담배 가공공장에서 엽설(Lamina)과 분리되어 배출되는 황색종 주맥 바이오매스(stem biomass) 시료를 채취하였으며, 시료 크기에 의한 화학성분과 열분해 특성의 변이를 최소화하기 위하여 60°C에서 건조한 시료를 분쇄한 후, 35~60 메쉬 사이의 분급분을 취하여 본 연구에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 화학성분 분석

주맥 바이오매스의 주요 화학성분 분석은 잎담배의 엽중 성분을 분석하기 위해 관련업계 및 학계에서 일반적으로 적용되고 있는 표준분석법을 사용하여 분석하였다(CORESTA methods N°35~N°38, 김 등, 1991). 엽중 니코틴과 전당 함량은 자동분석기(BranLuebbe)로, 단백질질소 함량은 CNS 분석기(Leco CNS-2000)로 분석하였으며, 조회분 함량은 전기로에서 550°C 온도로 2시간 연소시킨 후 잔류량을 측정하여 평가하였다. 또한, 에테르 추출물함량은 soxhlet 추출기를 이용하여 추출한 후 추출 잔사량을 측정하여 결정하였다. 기체 크로마토그래피법(Gas chromatography, Agilent 6890N)을 적용하여 시료 내 유기산들(oxalic acids, malic acids, citric acids)을 정량 하였으며, 시료를 증류수로 추출하여 단백질 및 색소물질들을 제거한 후 HPLC (High performance liquid chromatograph, Waters system with Empower)를 적용하여 각 개별당의 함량을 분석하였다(권 등, 2005).

Table 1. Operating conditions of ICP-AES for mineral analysis

	ICP-AES
Model	Perkin Elmer, Optima 5300 DV
Forward Power	1300 W
R.F. frequency	40.68 MHz
Plasma gas flow rate	15 ℓ/min
Carrier gas flow rate	0.8 ℓ/min
Pump speed	20 rpm

2.2.2. 무기질 분석

시료 중의 무기원소를 분석하기 위하여 본 실험에서는 마이크로파 분해법을 적용하여 시료들의 전처리를 실시하였다. 약 0.2~0.3 g의 시료를 질산(65%, ultra-pure electronic grade, Kanto Ltd.) 10 mℓ를 가한 후 마이크로파 분해장치(MARX, CEM Ltd.)를 이용하여 2 단계로 분해한 다음, 100 mℓ로 정용한 후 3~5배 희석하여 분석하였다(조 등, 2006). 이러한 마이크로 분해법의 경우 밀폐된 용기 안에서의 분해를 통한 빠른 분해시간, 높은 효율, 외부로부터의 오염배제 그리고 상대적으로 적은 비용 등의 장점이 있는 전처리 방법으로 널리 적용되고 있다.

마이크로파 분해법으로 처리된 시료를 유도결합 플라스마 원자방출분광기(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer: ICP-AES, Perkin-Elmer)로 분석하여 무기질 함량을 정량 분석하였으며, 이때의 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2.3. 세포벽 성분 분석

건조한 시료 분말 5g에 알콜-벤젠(1 : 2) 혼합용매 250 mℓ를 가하여 soxhlet 추출기를 적용, 48시간 추출 후 남은 잔사를 세척 및 건조하였다. 이후 전건

된 시료를 환류 냉각기(Reflux condenser)를 사용하여 열수추출을 함으로써 용해성분, 저분자 당류 등의 용매추출성분들을 제거하였다(TAPPI standard 204 cm-97). 이렇게 추출성분을 제거한 추출잔사에서 세포벽 구성성분 즉, Holo-cellulose, 리그닌(TAPPI standard 222 om-98), 펙틴의 함양을 각각 측정하였고 특히, Holo-cellulose에서 α, β, γ-cellulose 각각의 양을 TAPPI 법(TAPPI standard 203 om-93)에 따라 정량 하였다.

2.2.4. 에너지분산스펙트럼 분석

주맥 시료의 TGA 분석 중 열분해에 의한 무게감소가 급격히 나타나는 온도 전후의 잔류 ash 시료를 채취하여 EDAX (model: phoenix)사의 EDS (Energy dispersive x-ray spectrometry)로 구성원소 성분분석을 실시하였다. 특히, 본 연구에서는 에너지분산스펙트럼을 분석하여 얻은 스펙트럼의 원소별 atoms (%) 농도로 각 구성 원소의 함량을 추산하였으며 이를 바탕으로 실제 열분해 과정을 통해 온도변화에 따라 각각의 원소별로 분해되어 감소되는 양을 계산하여 평가하였다.

2.2.5. 열분해 특성 분석

주맥 바이오매스의 비등온 열중량 분석은 TA Instrument사의 열중량분석기(SDT-2960)을 사용하여 실시하였으며, 상온에서 900°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하여 열분해특성을 평가하였다. 시료간 변이를 최소화하기 위하여 열분석 시료는 각 10 ± 0.5 mg씩 적용하였으며, 100 mℓ/min 유량으로 질소 및 공기를 각각 운반기체로 적용하여 각각의 서로 다른 기체 분위기에서의 열분해 특성을 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 주맥 바이오매스의 화학적 성분

담배 주맥 바이오매스의 화학 성분 조성은 Table 2에 정리하여 나타내었다. 비록 잎담배의 화학적 구성성분 및 물리적, 구조적 특성 등은 착엽위치 및 기후조건, 경작방법, 경작지역, 건조방법 등 다양한 조건에 따라 달라지지만(J. C. Leffingwell, 1999), 담배 주맥의 경우에는 시료의 전건무게 대비 19.1%의 많은 양의 조회분이 존재하는 것으로 나타났고, 이 중 K 및 Ca 무기원소의 함량이 특히 높은 것을 볼 수 있다. 이러한 무기원소는 실제 바이오매스의 열분해 특성 및 연소에 많은 영향을 미칠 수 있는데(B. M. Jenkins *et al.*, 1995; K. A. Raveendran *et al.*, 1995; B. M. Jenkins *et al.*, 1998), 각 개별 무기원소에 의한 주맥 바이오매스의 열분해 특성 변화에 대하여는 아직 자세히 밝혀진 바가 없기 때문에 향후 좀더 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 생각된다. 한편, 주맥 바이오매스 내에는 20% 이상의 많은

Table 2. Chemical compositions of bright tobacco stem biomass (all values expressed on a percentage dry weight basis)

Components (wt%)		Stem Biomass
Total alkaloids		0.52
Nitrate		0.32
Protein type nitrogen		0.91
Ethly ether extractive		1.42
Reducing sugars	Total	20.73
	Glucose	5.17
	Fructose	6.15
	Sucrose	2.08
Organic acids	Citric acid	0.34
	Malic acid	4.81
	Oxalic acid	1.06
Inorganic compounds	Ca	1.92
	K	3.80
	Mg	0.57
	Na	0.01
	P	0.37

Table 3. Chemical compositions of cell wall biopolymers of bright tobacco stem biomass (all values expressed on a percentage dry weight basis)

	Total ash	EtOH: ben (1:2) solubles	Hot water solubles	Residue after solvent extraction	Lignin	Pectin	Holo-cellulose	In Holo-cellulose (100%)			Total (%)
								α-cellulose (%)	β-cellulose (%)	γ-cellulose (%)	
Bright Stem biomass	19.1	20.0	33.8	53.8	3.0	7.0	13.0	60.4	24.3	15.3	95.8

전당이 함유되어 있었고, 이중 특히 fructose와 glucose의 양이 많은 것을 알 수 있었다. 이렇게 높은 당함량은 황색종 담배의 고유한 특징으로, 다른 담배종 특히, 버어리종 담배의 경우에는 화학성분 중 당이 거의 발견되지 않는 것으로 알려져 있다(G. H. Bokelman *et al.*, 1985; J. C. Leffingwell, 1999). 니코틴과 양이온성 무기물 등과 복잡한 염의 형태로 존재하는 것으로 알려진(V. Oja *et al.*, 2006) citric acids, malic acids, oxalic acids 등의 카르복실산의 함량은 6% 정도이었고, 이 중 malic acids의 함량이 상대적으로 높은 것을 알 수 있다.

전체 주맥 바이오매스 구성성분 중 약 46% 정도를 차지하는 추출성분 및 저분자량의 탄수화물과 같은 용해성 성분을 제거한 후 남은 물질 중에서 세포벽성분의 구성비를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 리그닌 함량은 3%로 낮게 나타났지만 펙틴의 함량은 7%로 분석되었고, 홀로셀룰로오스는 약 13% 정도를 구성하고 있었으며, 전체 홀로셀룰로오스 중 α-셀룰로오스의 함량은 약 60%를 차지하고 나머지는 β 및 γ-셀룰로오스인 것으로 분석되었다. 이를 통해 주맥 바이오매스의 경우, 목재 등에 비해 세포벽 구성성분 비가 상대적으로 적고 리그닌의 함량이 낮은 대신 펙틴이 세포벽을 구성하고 있는 주요 구성물질인 것을 알 수 있다.

3.2. 주맥 바이오매스의 열분해 특성

공기 및 질소 각각의 기체조건에서 10°C/min의 승온속도로 실온에서 900°C까지 비등온 열분해를 실시하여 그 열중량 변화를 TG 및 DTG 곡선으로

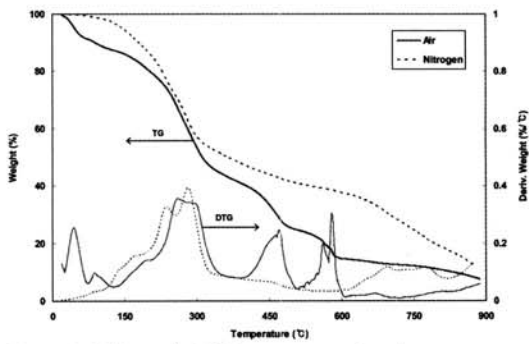

Fig. 1. TG and DTG curves of tobacco stem biomass in different atmospheres at the heating rate of 10°C/min.

Fig. 2에 도시하였다. 실온에서 120°C까지 온도구간에서 발생되는 열중량 감소현상은 시료에 존재하는 수분 및 저분자량의 휘발성 물질의 증발로 인한 것으로 알려져 있는데(김 등, 2007), 실제 주맥 바이오매스의 열감량 특성은 산소가 충분한 공기조건 아래서와 산소가 없는 질소기체조건에서 큰 차이를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 질소기체조건에서 열분해가 상대적으로 느리게 일어나기 때문으로 생각되고(J. J. M. Órfão *et al.*, 1999), 특히 이렇게 산소가 존재하는 저온 영역에서의 열분해는 질소기체조건에서 보다 약 10% 정도의 열중량 감소가 더 발생하는 것으로 나타났다.

세포벽 구성물질들의 열분해 특성에 관한 다양한 연구결과들에 따르면 열적으로 불안정한 헤미셀룰로오스는 낮은 온도 영역 150~300°C에서 분해되고, 분자량이 크고 결정성이 높은 구조를 가진 셀룰로오스의 경우에는 조금 더 높은 온도영역 270~

350°C에서 열분해가 발생하는 것으로 알려져 있다. 리그닌의 경우에는 250~500°C의 폭넓은 온도 영역에서 열분해 되는 특성이 있는 것으로 보고되고 있다(J. E. Reina *et al.*, 1998; J. J. M. Órfão *et al.*, 1999; 박 등, 2007).

주맥 바이오매스의 경우에도 약 150°C 온도 이후에서 급격한 열중량 감소가 발생하는데 특히 250~300°C에서 그 경향이 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 고분자 탄수화물인 펙틴, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스의 열분해에 의한 것으로 DTG 곡선의 피크들을 통해 더욱 확실히 설명될 수 있다. 공기기체조건에서는 이 온도범위에서 뚜렷하게 구별이 되지 않는 넓은 폭을 가진 하나의 피크가 DTG 곡선에 나타나지만, 질소기체 조건에서는 242°C와 285°C에서 두 가지 피크로 확실하게 구별되는 것을 알 수 있다. 낮은 온도의 피크는 헤미셀룰로오스, 좀 더 높은 온도의 피크는 셀룰로오스의 열분해를 나타내는 것으로 보이고, 특히 다양한 종류의 당류 및 펙틴의 열분해로 인해 150~300°C 사이에서 피크의 앞부분이 넓은 형태의 피크 형태가 나타난 것으로 판단된다.

산소가 존재하는 조건에서의 탄수화물의 열분해는 char의 형성을 가져오고 이렇게 형성된 char는 400°C 이후에 다시 열분해 되기 시작한다. DTG 곡선에서 볼 수 있듯이 공기기체에서 473°C와 581°C 온도에서 두 번의 급격한 열감량 피크가 발생하고 있는데, 질소기체의 경우에서는 발생하지 않는 현상으로 산소에 의한 보다 더 완전한 산화, 연소가 발생하였다는 것을 알 수 있다. 이러한 급격한 char의 산화는 결과적으로 약 600°C의 공기기체 조건에서 질소조건보다 20 wt% 이상의 열중량 감소 차이를 가져오는 것을 볼 수 있다.

600°C 이상의 온도에서는 공기기체 조건의 경우 더 이상의 뚜렷한 열중량 감소는 발생하지 않았지만 질소기체 조건에서는 지속적인 열중량 감소가 발생하는 것을 알 수 있다. 이러한 질소기체에서의 지속적인 열중량 감소는 두 조건 사이의 열중량 감소 격차를 점차 줄이는 결과를 가져오게 되고, 결국 열분해 최종 온도인 900°C에서 공기기체조건의 경우 7.9 wt%, 질소기체조건에서는 12.7 wt%의 ash가 남게

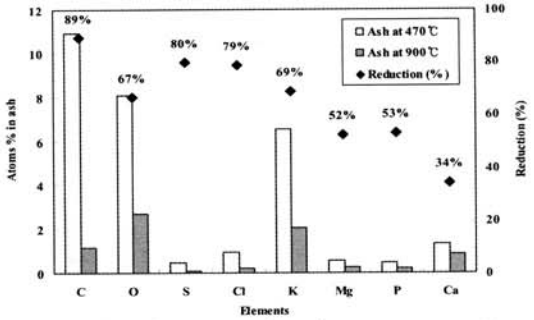

Fig. 2. The change in the element composition of residual ash depending on the thermal degradation temperature with EDS.

되는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 산소가 존재하는 경우와 그렇지 않은 경우에서 서로 다른 열분해 특성 즉, char의 급격한 산화 등이 나타나는데(J. J. M. Órfão *et al.*, 1999), 실제 열분해 측정 중 각 온도에서 잔류 ash 시료를 채취하여 이러한 급격한 열중량 감소가 그 구성원소의 구성비 변화에 미치는 영향을 에너지 분산 스펙트럼을 적용하여 분석하였다(Fig. 2).

주맥 바이오매스가 공기기체 분위기에서 열분해되면서 잔류하는 ash의 양은 초기 시료대비 470°C 온도에서 29.3%, 900°C에서 7.5%가 되는 것을 알 수 있다. 각각의 온도에서 잔류한 ash를 채취하여 에너지분산스펙트럼 분석을 실시하였으며, 온도의 상승에 따른 ash의 구성원소별 감소율을 계산하여 Fig. 2에 나타내었다.

470°C에서 잔류 ash의 주성분을 살펴보면 탄소산화물 및 무기질 산화물 특히 칼륨(Potassium) 산화물이 주성분을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었고, 더 높은 온도에서는 이러한 탄화된 유기물의 양은 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. Ash의 상당부분을 차지하는 무기물 역시 고온에서 분해되어 휘발되어 버리는 것을 확인할 수 있었고 이것은 실제 ash의 측정 시 적용되는 온도에 따라 그 결과가 달라질 수 있다는 기존의 연구결과에 부합된다고 할 수 있다(B. M. Jenkins *et al.*, 1998).

고온에서 열분해 현상은 잔류 ash 전체 원소의 중량감소를 가져올 뿐만 아니라, 각 원소별로 분해 정

Table 4. Relative fractions of elements in the remaining ash at different temperature

Element (Atoms %)	470°C	900°C
C	37.4	15.4
O	27.5	35.6
Mg	1.9	3.5
P	1.5	2.8
S	1.7	1.3
Cl	3.3	2.7
K	22.3	27.1
Ca	4.5	11.5
Ash weight at TG	29.3%	7.5%

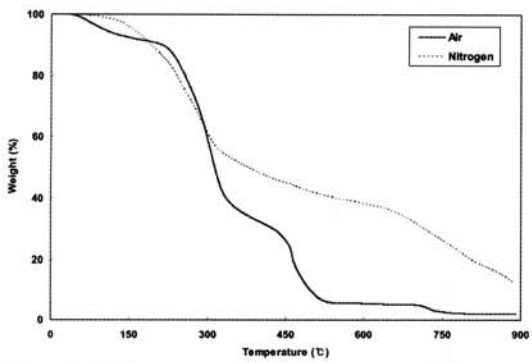

Fig. 3. TG curves of tobacco stem biomass residue after hot water extraction in different atmospheres at the heating rate of 10°C/min.

도가 달라짐에 따라 각 단계의 잔류 ash를 구성하는 원소성분비 자체에도 큰 영향을 미치게 된다. Table 4에 나타난 바와 같이 각 원소가 상대적으로 차지하는 비를 온도에 따라 비교해볼 때, 고온영역으로 감에 따라 ash 중 탄소의 비중은 낮아지지만 상대적으로 무기원소의 산화로 인한 산소 및 무기원소의 구성비는 높아지는 것을 볼 수 있다.

열수추출을 통해 주맥 바이오매스의 저분자량 물

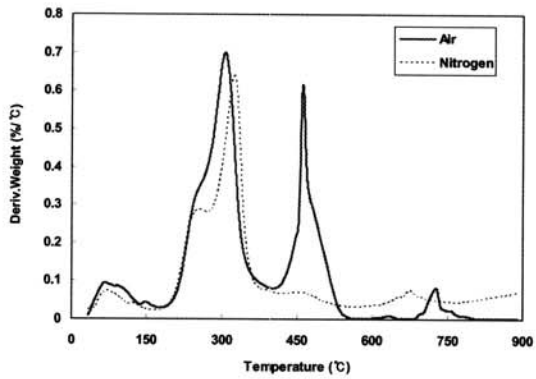

Fig. 4. DTG curves of tobacco stem biomass residue after hot water extraction in different atmospheres at the heating rate of 10°C/min.

질과 휘발성 물질 등을 제거한 후 남은 세포벽 성분의 열분해 특성을 분석한 결과는 Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였다. 온도 200°C 이하에서는 저분자량 물질과 휘발성 물질 등이 이미 열수추출에 의해 용출되어 제거됨에 따라 수분 이외의 열중량 감소는 그다지 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 또한 상대적으로 전체 시료에서 그 구성비가 높아진 세포벽 성분 특히, 홀로셀룰로오스의 급격한 분해 및 그에 따른 중량감소가 200~350°C 온도범위에서 크게 일어나는 것을 볼 수 있는데, 질소기체 조건에서는 Fig. 1에서와 마찬가지로 DTG 곡선의 259°C과 326°C에서 각각 두 개의 피크를 확인할 수 있다. 용해성분 제거 전에 비해 피크가 나타나는 온도가 약 10℃ 이상씩 높아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 당과 같은 용해성 탄수화물의 제거에 따른 영향이라고 생각된다. Calahorra *et al.* (1989)이 지적한 바와 같이 cellulose의 미세구조 즉, 결정화도, 분자량, 배향성 등에 의해 DTG 곡선의 피크 온도는 영향을 받는데, 결정화도가 낮고 분자량이 작을수록 낮은 온도에서 피크가 나타나는 특성을 보여준다. 따라서 본 실험 결과에서 열수추출에 의해 결정화도가 낮고 저분자량인 탄수화물 성분들은 용해되어 제거되고, 상대적으로 고분자량의 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 함량이 많아짐에 따라 그 영향으로 DTG곡선에서 피

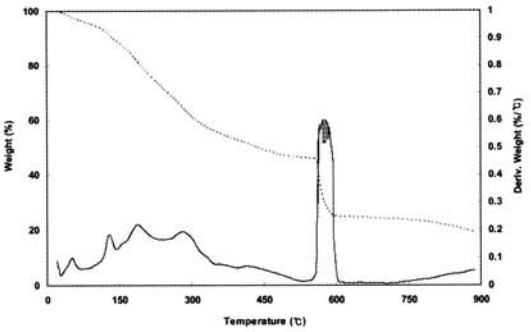

Fig. 5. TG and DTG of freeze-dried soluble fraction of tobacco stem biomass in air atmospheres at the heating rate of 10°C/min.

크가 발생하는 온도가 상승한 것이라고 볼 수 있다. 이러한 경향은 특히 질소기체조건에서 더욱 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

탄수화물의 열분해로 만들어진 char는 산소가 존재하는 기체조건에서 급격히 분해되면서 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 462°C에 좁고 강한 피크를 나타내었다. 특히, 용해성분이 제거되기 전의 열분해 패턴(Fig. 1)과 비교할 때 그 중량감소가 매우 빠르게 일어나고 있을 뿐만 아니라 550°C 온도 이상의 열분해에서는 730°C 부근에서 발생하는 무기물 산화에 의한 상대적으로 작은 정도의 열중량감소(W. Wang *et al.*, 2005) 이외에는 거의 중량감소가 발생하지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 1의 581°C에서 나타난 DTG 곡선의 피크가 용해성분으로부터 유래한 char의 분해에 의한 발생하였을 것이라는 추측을 가능하게 한다. 이에 대한 검증을 위해 열수추출에서 얻어진 용매를 냉동건조 후 얻어진 분말을 공기기체 조건에서 열분해 시키면서 그 특성을 분석하였다(Fig. 5).

용해성분의 TG와 DTG의 곡선에서 보는 바와 같이 시료 내 들어있는 다양한 추출성분과 당을 포함한 저분자량의 탄수화물 성분들이 350°C 이하의 온도에서 지속적으로 열분해를 일으키면서 중량감소가 발생하였다. 이후 555°C까지 큰 중량감소를 나타내지 않았지만 555~600°C 사이의 온도구간에서는 급격한 중량감소가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이 온도 범위에서의 열중량 감소 현상은 Fig. 1의 DTG 곡선의 581°C 온도에서 발생한 열중량 감소 피크가 용해성분에서 유래된 Char의 열분해에 의한 것임을 보여주는 것으로, 상대적으로 저분자량의 탄수화물 등에 의해 형성되는 char의 특성이 세포벽 물질에서 기인된 char와의 특성이 다르기 때문에 발생된 현상이라고 판단된다(J. J. M. Órfão *et al.*, 1999).

4. 결 론

본 연구에서는 담배원료처리공정 및 궐련제조 공정 중 배출되는 바이오매스의 대부분을 차지하고 점차 그 중요성이 커져가는 주맥 바이오매스의 화학성분, 세포벽 물질 조성 및 비등온 조건에서의 열분해 특성에 대해 분석평가 하였다.

대표적인 담배종인 황색종 주맥 바이오매스의 경우 전건시료 기준으로 조회분은 19.1%, 전체 당함량은 20.7%인 것으로 분석되었다. 무기원소 중에는 칼륨이 3.8%로 가장 많이 함유되어 있었고 개별당 중에서는 fructose가 가장 많이 존재하는 것으로 나타났다. 세포벽 성분 중 리그닌 함량은 3%로 낮았지만 펙틴의 함량은 7%로 그 함량이 높았으며, 홀로셀룰로오스는 약 13% 정도를 구성하는 것으로 분석되었다. 전체 홀로셀룰로오스 중 α-셀룰로오스가 약 60% 정도를 차지하는 것으로 나타났다.

산소가 있는 공기기체 조건과 산소가 없는 질소기체 조건에서의 열분해 특성은 상이하게 나타났는데, 특히 산소가 있는 조건에서는 473°C와 581°C 온도에서 두 번의 급격한 열감량 피크가 DTG 곡선에서 나타났으며, 이 중 581°C 온도에서의 피크는 열수추출 후 주맥 바이오매스 잔사의 열분해 시에는 발생하지 않았다. 열수추출 시 분리된 용해성 성분을 냉동건조 한 시료의 열분석을 통해 이 피크가 주맥 바이오매스의 용해성 성분에서 기인된 Char에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 또한 질소기체조건에서 열분해분석을 실시한 경우에는, 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 열중량 감소에 의한 DTG곡선에서의 피크가 각각 242°C와 285°C에서 뚜렷하게 구별되어

나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과들은 향후 주맥 바이오매스의 특성파악 및 최적 활용을 위한 기초자료로서 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 권영주, 장기철, 나효환, 김용하, 이문수. 2005. HPLC를 이용한 감초 추출물의 당 분석법 연구. 한국연초학회지. 27(1): 114~119.
2. 김찬호, 나효환, 박영수, 한상빈, 이문수, 이운철, 김용옥, 복진영, 안기영, 김용하, 백순옥, 장기철, 지상운. 1991. 담배성분분석법, 한국인삼연초(연), 제일문화사, KOREA.
3. 박동규, 서명원, 구정회, 김상돈, 이시훈, 이재구, 송병호. 2007. 튑밥과 왕겨의 열분해 특성 연구. J. Korean Ind. Eng. Chem. 18(5): 415~423.
4. 조성일, 김미주, 지상운, 김용하, 민영근. 2006. 담배 엽중 칼륨 분석법의 평가. 한국연초학회지 28(1): 51~57.
5. Abdallah, F. 2003. RECON's new role. Tob. Reporter, 5 (2003) 58~61.
6. Baskevitch, N. 1981. Continuing upward trend in low tar and nicotine cigarettes. Tabak Journal International. No.4: 45~49.
7. Bokelman, G. H. and W. S. Ryan. 1985. Analyses of bright and burley tobacco laminae and stems, Beitr. Tabakforsch. 13(1): 29~36.
8. Calahorra, M. E., M. Cortazar, J. L. Egulazabal, and G. M. Cuzman. 1989. Thermogravimetric analysis of cellulose: effect of the molecular weight on thermal decomposition, J. of Appl. Polymer Sci. 37: 3305~3314.
9. Jenkins, B. M., R. R. Bakker, and J. B. Wei. 1995. On the properties of washed straw. Biomass and bioenergy. 10(4): 177~200.
10. Jenkins, B. M., L. L. Baxter, T. R. Miles Jr., and T. R. Miles. 1998. Combustion properties of biomass. Fuel Processing Technology 54: 17~46.
11. Leffingwell, J. C. 1999. Basic chemical constituents of tobacco leaf and differences among tobacco types. in: D.L. Davis, M.T. Nielsen (Eds.), Tobacco: Production, Chemistry and Technology, Blackwell Science Limited, Oxford, UK, 265~284.
12. Longanezi, T., M. P. A. Campos, and C. G. Mothé. 2002. Thermal investigation of uncased and cased tobacco. Thermochimica Acta. 392: 51~54.
13. Nappi, L. and C. Liu. 2007. Advanced kinetic study on combustion of tobacco char by TG-FTIR, Proceedings of the third European Com- bustion Meeting ECM. 1~6.
14. Norman, A. 1999. Cigarette design and materials. in: D.L. Davis, M.T. Nielsen (Eds.), Tobacco: Production, Chemistry and Technology, Blackwell Science Limited, Oxford, UK, 353~387.
15. Oja, V., M. Hajaligol, and B. E. Waymack. 2006. The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis 76: 117~123.
16. Órfão, J. J. M., F. J. A. Antunes, and J. L. Figueiredo. 1999. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model, Fuel. 78: 349~358.
17. Raveendran, K., A. Ganesh, and K. C. Khilar. 1995. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. Fuel. 74(12): 1812~1822.
18. Reina, J., E. Velo, and L. Puigjamer. 1998. Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood, T hermochim. Acta. 320: 161~167.
19. Senneca, O., R. Chirone, R. Salatino, and L. Nappi. 2007. Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 79: 227~233.
20. Yi, S., M. R. Hajaligol, and S. H. Jeong. 2005. The prediction of the effects of tobacco type on smoke composition from the pyrolysis modeling of tobacco shreds. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 74: 181~192.
21. Wang, W., Y. Wang, L. Yang, B. Liu, M. Lan, and W. Sun. 2005. Studies on thermal behavior of reconstituted tobacco sheet, Thermochim. Acta. 437: 7~11.
22. World Leaf Review 2007. 2007. World Tobacco. No.1: 29~30.