

활엽수 화학 펄프내 잔류 hexeneuronic acid가 카파 값에 미치는 영향

신수정¹ · 성용주² · 박종문^{1†}
(2010년 5월 14일 접수: 2010년 6월 14일 채택)

Impact of hexeneuronic acid to kappa number determination in hardwood chemical pulps

Soo-Jeong Shin¹, YongJooSung² and Jong-MoonPark^{1†}

(Received May 14, 2010: Accepted June 14, 2010)

ABSTRACT

Variations in hexeneuronic acid content in hardwood alkaline pulps were investigated to evaluate their contribution to kappa number. Out of diverse chemical pulps the highest hexeneuronic acid content were measured in yellow poplar kraft pulping, which was assumed to enhance ca. 7.0 of kappa number determined by acid permanganate consumption. In yellow poplar soda-anthraquinone pulping, hexeneuronic acid was contributed to increment of 5.0-6.0 kappa number. In eucalyptus alkaline pulping, hexeneuronic acid content was not significantly different from soda-anthraquinone pulping. Increment of Kappa number by hexeneuronic acid was 4.5-5.6 depending on pulping method and pulping time at target temperature.

Keywords : *hexeneuronic acid, kappa number, kraft pulping, soda-anthraquinone pulping, yellow poplar, eucalyptus*

1. 서론

펄프 내 리그닌 함량은 펄프 공장 작업에서 중요한 공정 조절 변수 중의 하나이다. 리그닌 함량은 산 가수분해 후 잔류하는 리그닌의 양을 측정하는 직접적인 방

법(Klason lignin 정량)과 리그닌 산화에 필요한 산화제 사용량으로부터 간접적으로 추정하는 방법이 있다.

카파 값은 펄프 내 잔류 리그닌 함량을 측정하는 간접적인 방법이다. 산성 조건에서 과망간산칼륨은 이중결합과 반응하여 케톤이나 카르복실산 구조로 산화시

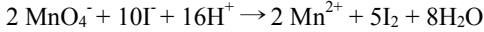
1 충북대학교 농업생명환경대학 목재·종이과학과 (Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk, South Korea)

2 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Bio Based materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

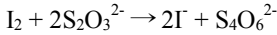
† 교신저자 (Corresponding Author)::E-mail: jmpark@chungbuk.ac.kr

키면서 소비된다. 목재 성분 중 리그닌의 벤젠 고리에 있는 이중 결합이 선택적으로 과망간산 칼륨을 소비할 수 있기 때문에 리그닌 함량 추정에 사용할 수 있다. 망간은 산화 정도에 따라 산화 값이 +7, +4, 또는 +2 상태를 유지할 수 있다. 각 산화 값에 따라 이중결합의 산화에 소비되는 정도가 다르기 때문에 표준 카파 값 측정 조건에서는 첨가한 과망간산 칼륨의 절반이 소비되는 조건을 찾아서 카파값을 측정한다 (reference 첨부요망). 카파 값은 표백 단계에서 산화제의 필요량을 추정하는데 유용하게 사용되며, 펄프를 사용하는 화학 실험에서 리그닌 함량의 추정에 사용되기도 한다.

카파값 측정 표준 조건에서 산성 과망간산은 리그닌 내 이중결합에 의하여 소비된다. 반응 최종점에서 요오드 칼륨을 과량 첨가하여 반응하지 않고 남아 있는 과망간산을 즉각적으로 아래의 반응과 같이 환원 시킨다.



이때 생성된 요오드 분자는 표준 thiosulfate 용액으로 적정하여 잔류 과망간산을 측정한다.



산성 조건에서 이중결합과 과망간산의 반응은 아래 그림과 같은 경로를 통하여 반응이 진행된다.

펄프 내 잔류하는 추출물내의 이중결합이나 자이란 내부에 존재하는 hexeneuronic acid가 카파 값의 측정에 영향을 미칠 수가 있다. 이들 구조내 이중결합도 산

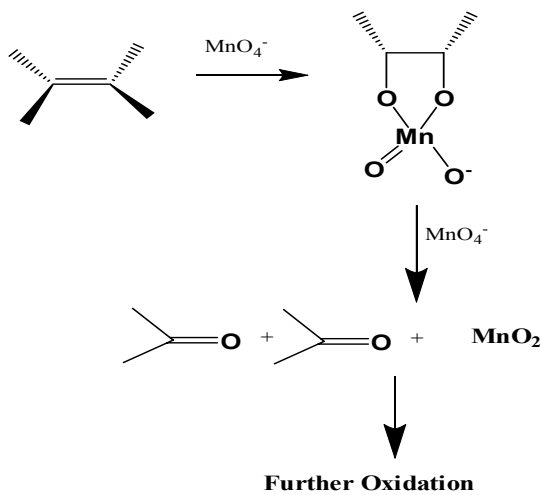


Fig. 1. Oxidation of a double bond by permanganate ion in acidic solution (reference: Stewart, 1965).

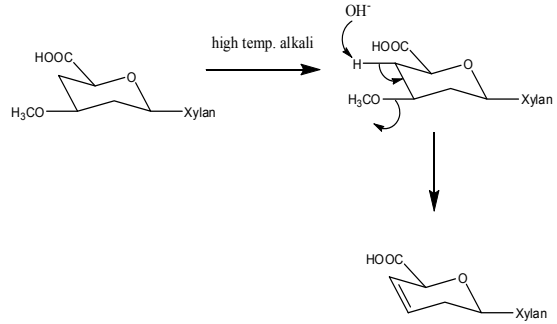


Fig. 2. Formation of hexeneuronic acid from 4-O-methylglucuronic acid attached to xylan as side chain in high temperature and alkaline condition

성 조건에서 과망간산 칼륨을 소비할 수 있기 때문이다.

카파 값은 수율 60% 이하나 70% 이하 펄프 중 정선 과정을 거친 펄프는 반화학 펄프나 미표백 펄프, 반표백 펄프 모두에 적용할 수 있다. 산화 공정을 거친 펄프는 카파 값이 펄프 내 리그닌 값을 정확하게 반영하지 못한다. 리그닌의 분해를 수반하지 않는 산화처리 공정은 카파 값의 하락을 가져온다 (Dence 1992). 예를 들어, 이산화 염소에 의하여 산화된 리그닌은 산화되지 않은 리그닌에 비하여 적은 양의 과망간산 칼륨을 소비한다 (Brodgon 2001).

산성 과망간산에서 리그닌 내 대부분의 방향성 핵 부분은 완전하게 분해되지만 측쇄부는 카르복실산 형태로 남아 있다 (Tsutsum et al. 1990). 리그닌의 방향성 벤젠 고리에는 3개의 이중결합이 존재하는데, 과망간산은 주로 이들에 의해 소비되고 나머지 작용기에 의하여서는 거의 소비되지 않는다. 리그닌 시료의 반응성을 결정하는 주요인은 과망간산의 방향성 벤젠 핵에 대한 접근성에 기인하며 측쇄는 방향성 벤젠 핵의 활성화에 영향을 미치기도 한다 (Li and Gellerstedt 1998).

침엽수나 활엽수의 마쇄리그닌 (milled wood lignin)에 의한 연구에서 카파 값 측정 조건에서 페닐프로판 기본단위(C9 unit) 당 10-11 당량의 과망간산이 소비한 후 완전하게 물에 녹는 구조로 변화했다 (Tsutsum et al. 1990). 벤젠 자체는 과망간산의 산화에 대하여 안정적인 구조이다. 전자를 공여하는 수산기나 에테르기와 같은 치환체가 존재할 때는 과망간산에 의하여 쉽게 산화된다. (Stewart 1965).

산 가수분해 후 또는 자이탄 분해 효소 처리 후 알칼리 추출 단계에서 화학 펄프의 카파 값이 상당한 수준에서 감소하였다. Hexeneuronic acid가 확인 되지는 않았지만 자이탄 성분 중 산 가수분해에서 2-furancarboxylic acid 산물을 발생 시켰는데 이 구조는 미표백 펄프나 산소 표백 화학 펄프의 카파값 측정에 영향을 미쳤다.

Hexeneuronic acid는 펄프 탄수화물 화학 분석에서 널리 적용되는 산 가수분해 과정에 매우 민감하게 작용하기 때문에 관찰에 어려움이 많았는데, 크라프트 펄프와 펄핑 폐액의 효소가수분해 반응에서 발생하는 산물의 ¹H와 ¹³C-NMR 분석과정에 의하여 확인이 가능하였다. (Teleman et al. 1995)

Hexeneuronic acid 제거 정도와 펄프 내 카파 값 감소 사이에 직선 관계가 성립한다. 회귀 분석 결과 10 μ mol의 hexeneuronic acid 당 약 0.864의 카파 값에 해당함을 알 수 있다 (Li and Gellerstedt 1997).

자작나무 크라프트 펄프의 경우 미표백 펄프의 카파 값이 3.2-5.8 인 반면, OQP 단계 표백 후에 펄프의 카파 값은 3.4-4.6으로 큰 변화가 없는데 이러한 현상은 hexeneuronic acid의 존재에 기인한다고 보고 된 바 있다 (Gellestedt and Li 1996).

본 연구에서는 국내 화학 펄프공장에서 사용하고 있는 유칼리 칩과 국내 주요 조림수종인 백합나무로 제조한 알칼리 펄프 (크라프트 펄프와 소다-안트라퀴논 펄프) 내 잔류하는 hexeneuronic acid 양을 정량한 다음 이들이 카파 값 측정에서 미치는 영향을 추정하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 펄프 제조

충북대학교 구내에 식재된 20년생 백합나무를 벌목하여 박피한 후 칩을 제조하였다. 제조한 칩을 공기 중에서 충분히 건조시킨 후 너무 큰 크기와 작은 크기를 선별하여 버리고 펄핑에 적합한 크기만 보관하였다. 유칼리 칩은 울산 온산공단에 위치한 (주) 동해 펄프에서 실제 크라프트 펄프 생산에 사용하는 칩을 제공받아 보관하였다.

증해 조건은 Table 1과 Table 2에 각각 정리하였다. 증해 후 칩을 충분히 세척하여 흑액을 제거한 후 해섬, 정선 과정을 걸친 후 15% 정도 농도로 탈수시켜 냉장 보관하였다.

2.2. 카파 값 측정

Tappi 표준 실험 방법(T236 cm-85)에 따라 측정하였다.

2.3. Hexeneuronic acid 함량 측정

펄프를 0.100 +/- 0.005g으로 무게를 측정된 다음 유리 병에 넣고 여기에 0.7% mercuric (II) chloride 용액 10ml와 0.6% sodium acetate 용액 10 ml를 첨가한 다음 65 °C 수조에서 30분간 반응 시킨 다음 여과하여 반응액을 수집하였다. 수집한 반응액을 260 nm에서 흡광도를 측정하여 hexeneuronic acid 농도를 추정하였다 (Chai et al. 2001)

Table 1. Kraft pulping conditions of Eucalyptus and Yellow poplar.

Wood species	Liquor to wood ratio	Time to max. temp. (min)	Time at max. temp. (min)	Effective alkali (% as Na ₂ O)
Eucalyptus	4 : 1	90	30 & 40	16
Yellow poplar				

(Sulfidity: 30%)

Table 2 Soda-anthraquinone pulping conditions of Eucalyptus and Yellow poplar.

Wood species	Liquor to wood ratio	Time to max. temp. (min)	Time at max. temp. (min)	Active alkali (% as Na ₂ O)	Anthraquinone (% on chip)
Eucalyptus	4 : 1	90	30 & 40	18	0.1
Yellow poplar					

3. 결과 및 고찰

표 3과 4에서 펄프의 수율을 분석한 결과 백합나무가 유칼리 보다 높게 나타났다. 크라프트 펄프의 경우는 증해 시간에 따라 1.0-1.3% 높은 수율을 보였고 소다-안트라퀴논 펄핑에서는 0.4-0.5% 높은 수율을 보였다. 따라서 수율 측면에서 백합나무는 유칼리 수입칩을 대체할 수 있는 국내 자원으로 생각되었다.

Hexeneuronic acid 함량을 측정된 결과를 표 5와 6에 정리하였다. 제2 염화 수은에 의한 가수분해에서 hexeneuronic acid는 2-furonic acid 형태로 구조가 바뀐다. 이런 반응이 일어난 다음 2-furonic acid를 회수하여 260 nm에서 자외선 흡광을 측정하면 $4.25 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 값을 갖는데 이를 기초로 다음과 같은 식으로 hexeneuronic acid 함량을 측정하였다.

$$\text{CHexA} = (0.235 \times A \times V) / w$$

CHexA = 펄프내 hexeneuronic acid 함량, $\mu\text{mol/g}$

A: 260 nm에서 흡광 계수

V: 제2 염화 수은 가수분해 용액의 부피 (ml)

W: 실험에 사용한 펄프의 전건 무게

크라프트 펄프의 경우 백합나무와 유칼리 펄프 사이에 hexeneuronic acid 함량의 차이가 크게 나타났지만 소다-안트라퀴논 펄프에서는 그 차이가 줄어들었다 (표 5와 6). 이는 소다-안트라퀴논 펄프에서는 모든 유효 알칼리가 가성소다에서 기인하는데 비하여 크라프트

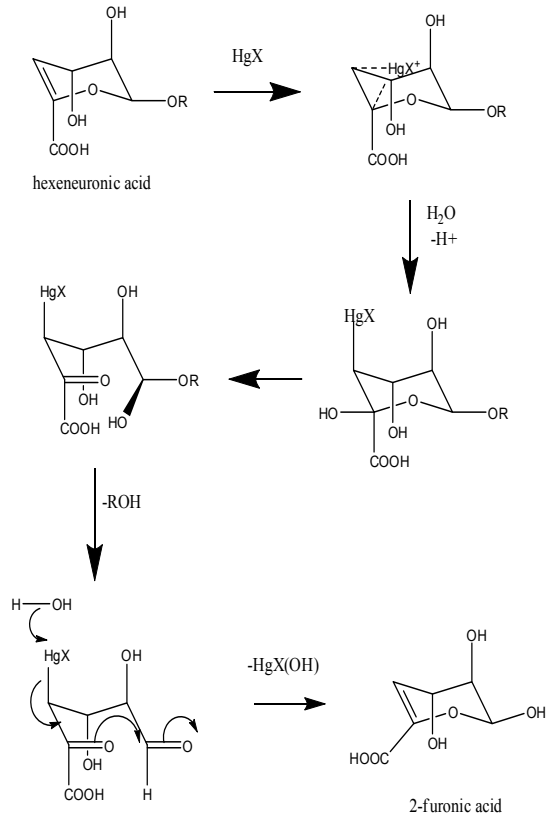


Fig. 3. Proposed mechanism for the release of hexeneuronic acid from xylan by hydrolysis with mercuric (II) solution (Gellerstedt and Li 1996)

Table 3. Kraft pulping characteristics of yellow poplar and eucalyptus kraft pulps

	Yellow poplar		Eucalyptus	
	Pulping time at target temp		Pulping time at target temp	
	30 min	40 min	30 min	40 min
Screen yield (%)	51.8	51.0	50.8	49.7
Rejects (%)	0.5	0.4	2.4	0.7
Kappa number	27.0	20.2	22.5	19.3

Table 4. Soda-AQ pulping characteristics of yellow poplar and eucalyptus

	Yellow poplar		Eucalyptus	
	Pulping time at target temp		Pulping time at target temp	
	30 min	40 min	30 min	40 min
Screen yield (%)	51.9	51.3	51.4	50.9
Rejects (%)	0.3	0.1	1.1	0.6
Kappa number	22.5	17.3	22.7	21.4

Table 5. Hexeneuronic acid contents of kraft pulps from eucalyptus and yellow poplar

Wood species	Pulping time at target temp	Hexeneuronic acid, mmol/kg
Yellow poplar	30 min	81.44
	40 min	81.36
Eucalyptus	30 min	52.34
	40 min	64.42

Table 6. Hexeneuronic acid content of soda-anthraquinone pulps from eucalyptus and yellow poplar

Wood species	Pulping time at target temp	Hexeneuronic acid mmol/kg
Yellow poplar	30 min	68.89
	40 min	57.56
Eucalyptus	30 min	63.07
	40 min	52.39

트 펄프에서는 황화나트륨의 해리에 의한 유효 알칼리가 포함되기 때문에 소다-안트라퀴논 펄핑 시스템 내 수산화 이온의 농도의 차이가 존재 한다.

백합나무의 경우 크라프트 펄프와 소다-안트라퀴논 펄프 사이에 hexeneuronic acid 함량의 차이가 크게 나타나는데 비하여 유칼리 펄프에서는 그 차이가 상대적으로 작았다. 소다-안트라퀴논 펄프에서는 펄핑 시간이 증가함에 따라 hexeneuronic acid 함량이 줄어 들었지만 크라프트 펄핑에서는 백합나무의 경우 거의 유사하였고 유칼리에서는 오히려 펄핑 시간 증가에 따라 hexeneuronic acid 함량이 증가하였다.

위의 펄프 내 hexeneuronic acid 농도가 카파 값에 미치

는 영향을 펄프 1.0g을 기준으로 10 μ mol의 hexeneuronic acid 당 약 0.864 의 카파 값으로 계산하여 카파 값 중 hexeneuronic acid에서 기인 하는 정도를 표 7과 8에 계산하였다. 크라프트 펄프 중 백합나무의 경우 목표 온도에서 30분 증해와 40분 증해 펄프 모두 카파 값 중 7.0은 hexeneuronic acid에 의한 과망간산의 소비에서 기인한다. 유칼리 증해에서는 그 정도가 떨어지는데 목표 온도에서 30분 증해의 경우 카파 값 4.5가 40분 증해에서는 카파 값 중 5.6 이 hexeneuronic acid에 의한 과망간산의 소비에 기인한다.

소다-안트라퀴논 펄핑에서는 유칼리 증해의 경우 카파 값에 영향 하는 정도가 유사하지만 백합나무 증해

Table 7. Kappa number from hexeneuronic acid in kraft pulps

Wood species	Pulping time at target temp	Kappa number	Kappa from hexeneuronic acid
Yellow poplar	30 min	27.0	7.0
	40 min	20.2	7.0
Eucalyptus	30 min	22.5	4.5
	40 min	19.3	5.6

Table 8. Kappa number from hexeneuronic acid in soda-anthraquinone pulps

Wood species	Pulping time at target temp	Kappa number	Kappa from hexeneuronic acid
Yellow poplar	30 min	22.5	6.0
	40 min	17.3	5.0
Eucalyptus	30 min	22.7	5.4
	40 min	21.4	4.5

에서는 30분 증해에서 카파 값 6.0과 40분 증해에서 카파 값 5.0에 해당하는 과망간산을 카파 값 측정에서 hexeneuronic acid가 소비하였다.

4. 결 론

활엽수 알칼리 펄프 내 존재하는 hexeneuronic acid 함량은 수종과 펄핑 방법에 따라 차이가 있었다. 백합나무 크라프트 증해에서 가장 높은 hexeneuronic acid 함량을 보였는데 이는 카파 값 7.0에 해당하는 농도였다. 백합나무 소다-안트라퀴논 증해에서는 증해 시간에 따라 hexeneuronic acid 함량이 다르게 나타났는데 목표 온도에서 30분 증해의 경우 카파 값 6.0에 해당하는 농도가 40분 증해의 경우 5.0에 해당하는 hexeneuronic acid 함량을 보였다. 유칼리 증해에서는 크라프트 증해나 소다-안트라퀴논 증해에서 hexeneuronic acid 함량의 차이가 크지 않았으며 카파 값 측정에서 4.5-5.6의 카파 값이 hexeneuronic acid에서 기인하였다.

인용문헌

- Dence, C.W. "The Determination of Lignin" In *Methods in Lignin Chemistry*(Eds S.Y. Lin and C.W. Dence), Springer-Verlag, NewYork, P. 33-61(1992)
- Brodgon, B.N., "Influence of oxidizing lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on kappa number test", *J. Pulp Pap. Sci.* 27(11): 364-369 (2001)
- Tsutsum, Y. Islam, A., Anderson, C.D. and Sarkanen, K.V., "Acidic Permanganate Oxidation of lignin and model compounds: Comparison with ozonolysis", *Holzforschung* 44: 59-66 (1990)
- Li, J. and Gellerstedt, G. "On the structural significance of kappa number measurement", *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 13: 153-158 (1998)
- Stewart, R., "Oxidation by permanganate" In *Oxidation in organic chemistry*(Edited by Wieberg, K. B), Academic Press, NewYork, P. 1-68(1965)
- Teleman, A., Harhumpää, V., Tenkanen, M., Buchjert, J., Hausalo, T., Drakenberg, T. and Vuorinen, T., "Characterization of 4-deoxy-beta-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy", *Carbohydrate Res.* 272:55-71 (1995)
- Li, J. and Gellerstedt, G., "The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan", *Carbohydrate Res.* 302: 213-218 (1997)
- Gellerstedt, G. and Li, J., "An HPLC method for the quantitative determination of hexeneuronic acid groups in chemical pulps", *Carbohydrate Res.* 294: 41-51 (1996)
- Chai X.-S., Yoon, S.-H. Zhu, J.Y. and Lim J., "The fate of hexeneuronic acid group during alkaline pulping of Loblolly pine", *J. Pulp Paper Sci.* 27(12): 407-411 (2001)
- Chai X.-S., Luo, Q., Yoon, S.-H. and Zhu, J.Y., "The fate of hexeneuronic acid group during kraft pulping of hardwoods", *J. Pulp Paper Sci.* 27(12): 403-406 (2001)