

# 은수원사시나무의 무기산 가수분해에 의해 생성된 고형 부산물의 화학 구조\*1

오 신 영\*2 · 김 재 영\*2 · 황 혜 원\*2 · 이 오 규\*3 · 최 준 원\*2,4†

## Chemical Characteristics of Solid Residues Produced from Acid Hydrolysis of Hybrid Poplar Wood\*1

Shinyoung Oh\*2 · Jae-Young Kim\*2 · Hyewon Hwang\*2  
Oh-Kyu Lee\*3 · Joon Weon Choi\*2,4†

### 요 약

본 연구에서는 은수원사시나무의 산 당화공정에서 생성되는 고형 부산물의 화학적, 구조적 특성을 관찰하였다. 산 가수분해는 황산과 염산을 사용하였고, 1차 가수분해농도를 72%, 36%, 18%로 변화를 주었고, 2차 가수분해에서 4%로 동일하게 희석하였다. 가수분해 후 액상 가수분해액과 고형 부산물을 각각 분리하였고 고형 부산물을 각각 RS72, RS36, RS18, RC36, RC18이라고 하였다. 황산의 농도가 높아짐에 따라 생성된 고형부산물은 감소(71.2~21.4%)하였지만, 염산의 농도는 고형 부산물의 생성량(65.0~67.0%)에 큰 영향을 주지 않았다. 또한 RS36과 RS18은 고형 부산물 질량 대비 23.6%, RC36과 RC18은 각각 25.6%, 27.3%가 리그닌으로 이루어져 있었다. 고형 부산물의 열분해산물 분석 결과 Levoglucosan, Furfural 등 탄수화물 유래 물질과 리그닌 유래 물질인 Guaiacol, Syringol 등이 검출되었지만 RS72에서는 리그닌 유래 물질만이 검출되었다. 또한 열중량분석 결과 고형 부산물 내 리그닌 함량이 높아질수록 다량의 탄이 생성되고 최대 중량 감소율이 감소하여 염산에 비해 황산이, 또한 산의 농도가 높을수록 화학적으로 축합된 구조를 형성하는 것을 확인하였다.

\*1 접수 2012년 10월 4일, 채택 2013년 1월 5일

\*2 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, Dept. Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

\*3 국립산림과학원 바이오에너지과, Division of Bioenergy, Korea Forest Research Institute

\*4 서울대학교 농업생명과학연구원, Research Institute for Agriculture and Life Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 최준원(e-mail: cjw@snu.ac.kr)

## ABSTRACT

In this study, we investigated chemical characteristics of solid residues obtained from inorganic acid hydrolysis of hybrid poplar (*Populus alba* × *glandulosa*). Different concentration (72, 36, 18%) of sulfuric acid and hydrochloric acid were used for first hydrolysis step and second hydrolysis step were carried out after equally dilution to 4%. Solid residues after consecutive two step hydrolysis were named to RS72 (Residue from Sulfuric acid 72%), RS36, RS18, as well as RC36 (Residue from hydroChloric acid 36%) and RC18, respectively. The yield of RS decreased from 71.2% to 21.4% with increasing sulfuric acid concentration in the first hydrolysis step, whereas that of RC showed little difference (67.0% to 65.0%), irrespective of hydrochloric acid concentration. The lignin content in solid residue was 23.6% for both of RS36 and RS18, 25.6% for RC36 and 27.3% for RC18, respectively. The results of pyrolyzer-GC/MS showed that 24 cellulose derivatives (Levoglucosan, Furfural) and 21 lignin derivatives (Guaiacol, Syringol) were detected. Thermogravimetric analysis indicated that the yield of char increased and maximum weight loss rate decreased with increasing lignin portion of solid residue. Therefore, structure of lignin was condensed effectively by sulfuric acid and by high concentration of acid.

**Keywords:** lignin, acid hydrolysis, sulfuric acid, hydrochloric acid, solid residue, hybrid poplar wood

## 1. 서 론

사탕수수나 옥수수 등의 식물이나 폐기물, 농업 부산물, 도시 폐기물, 임업 부산물 등 탄소 순환형 바이오매스로부터 생산되는 바이오연료는 친환경 대체에너지 범주에 포함되어 석유 가격의 상승 및 지구 온난화 문제 등 화석 연료의 무분별한 사용에 의해 발생하는 다양한 문제들의 해결방안으로 주목받고 있다. 특히 수송용 연료 분야에서 바이오에탄올 생산원료는 사탕수수나 옥수수 등 식용작물인 전분계 바이오매스에서 비식용작물인 목질계 바이오매스의 구성 성분인 셀룰로오스로 전환되고 있다(신 등, 2009; 고 등, 2011; Gang *et al.*, 2008).

목질계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 화학적으로 결합되어 복잡하고 단단한 구조를 이루고 있기 때문에 바이오에탄올 생산을 위해 전처리와 당화공정을 거쳐 단당류로 변환시킨 후에 바이오에탄올로 발효될 수 있다. 목질계 바이오매스의 당화방법에는 크게 산 가수분해와 효소 가수분

해하는 방법이 있다. 그중에서 산 가수분해 반응은 당 손실을 막기 위한 방법으로 진한 산 가수분해 방법과 묽은 산 가수분해 방법으로 구분된다(Kazen *et al.*, 1942). 진한 산 가수분해 방법은 묽은 산 가수분해 방법보다 당 회수율 및 장비 설계, 경제성 면에서 유리하기 때문에 대규모 바이오에탄올 산업에서는 'Arkenol Process'와 같이 진한 산 가수분해가 적용되고 있다.

이러한 산 당화공정에서는 리그닌이 주성분인 고품 부산물이 발생한다. 지금까지는 산 당화공정의 효율성과 경제성만이 고려되어 연구되었고 고품 부산물의 효율적인 이용에 관한 연구는 전혀 이루어지지 않았다. 현재 부산물로서 리그닌이 대량으로 생산되고 있는 펄프제지산업 분야에서도 리그닌 발생량의 약 2% 정도만이 직접연소 등으로 활용되고 있는 실정이다(Kleinert *et al.*, 2008; Carrott & Ribeiro Carrott, 2007; Kalda *et al.*, 2001).

탄소경제학 측면에서 목재의 전수이용(Total Utilization of Biomass)과 향후 바이오에탄올 산업의 경

Table 1. Chemical composition of tested hybrid poplar wood

Elemental composition (%)					Extractives (%)	Holocellulose (%)**	Lignin (%)**	Ash (%)
C	H	N	O*	S				
32.8	4.9	0.2	60.0	2.2	1.35 ± 0.0	81.6 ± 0.5	21.7 ± 0.2	0.7 ± 0.0

\* Calculated by difference

\*\* Based on weight of extractive free hybrid poplar wood

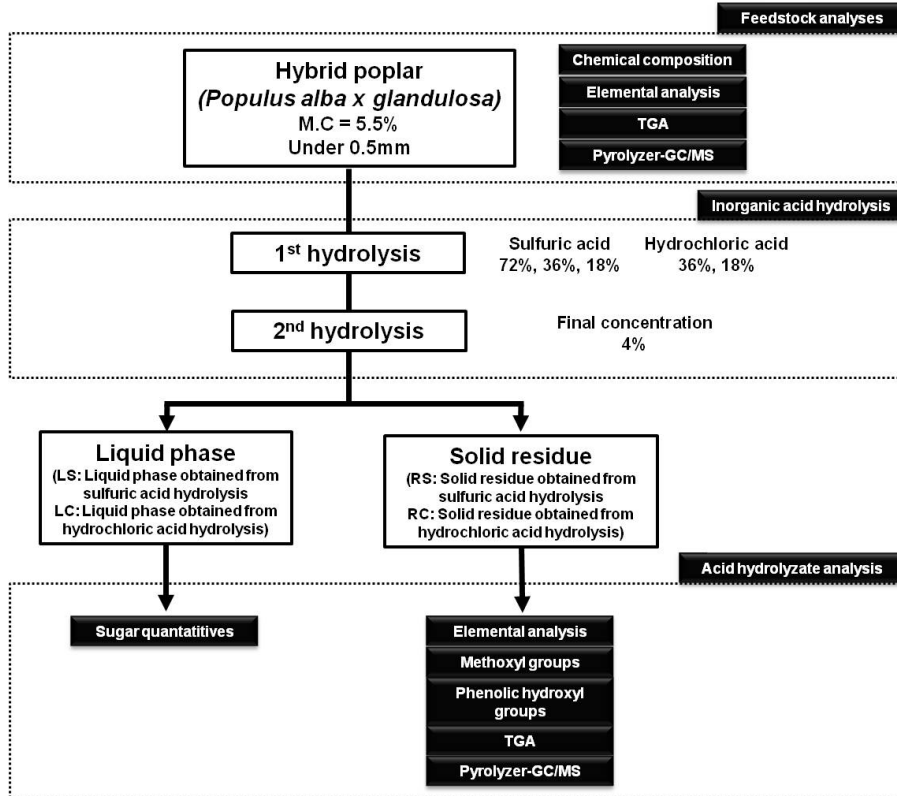


Fig. 1. Experimental scheme of acid hydrolysis and analysis of monomeric sugars and each solid residues.

제성 재고를 위해 리그닌의 효율적인 활용 방안에 관한 연구는 필수적이라 하겠다. 리그닌은 C6C3형 페닐프로판 구조의 단위체가 여러 분자 결합한 3차원적 구조를 이루는 방향족 화합물로 수산기, 카르복실기, 카르보닐기를 포함하고 분자 내 탄소의 비율이 높아 탄소점유나 활성탄 등으로 사용될 수 있으며 페놀성 화합물을 얻는 등 고부가가치 산물로 이용될 수 있다(Dizhbite et al., 1999). 따라서 목질계 바이오

매스의 전처리 및 당화공정에서 발생하는 리그닌에 대한 화학적, 구조적 특성에 대한 충분한 이해는 리그닌의 고부가가치 활용에 앞서 선행되어야 한다. 특히 산을 이용한 당화공정에서는 산에 의해 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 단당류로 가수분해됨과 동시에 리그닌 자체에도 다양한 화학적 반응이 일어나 리그닌 고분자 구조가 천연 상태의 리그닌과 비교해 크게 변화될 것으로 예측된다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 무기산인 염산과 황산 농도를 달리하여 은수원사시나무를 가수분해 하였으며, 회수한 고형 부산물을 다양한 리그닌 분석 기법을 적용하여 기초적인 화학적 특성을 살펴보았다. 또한 분석형 열분해기를 이용하여 고형 부산물의 열분해 생성물을 검출하여 고형 부산물의 구조적 특성을 추측하였다. 또한 진한 산 가수분해 과정에서 1차 가수분해 중 무기산의 농도에 따라 부산물의 구조적 특성 변화가 있을 것으로 예측하여 각 고형 부산물의 특징을 비교·분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료 및 기본 화학 조성

본 연구에서는 은수원사시나무(*Populus alba x glandulosa*) 목부를 공시재료로 사용하였다. 은수원사시나무 목부를 제분기(Cutting Mill pulverisette, FRITSCH, Germany)로 분쇄하고 0.5 mm 이하의 목분을 선별하여 사용하였다. 105°C 건조기에서 24시간 건조하여 측정된 함수율은 5.5%였고, Wise법(Wise *et al.*, 1946)과 72% 황산가수분해법(TAPPI method (T222 om-88))에 의거하여 홀로셀룰로오스와 리그닌을 정량하였다. 회분과 추출물은 NREL에서 제시한 방법으로 측정하였다(Sluite *et al.*, 2005, Sluite *et al.*, 2008). 기본 화학조성 및 원소분석 결과는 Table 1과 같다.

### 2.2. 무기산 가수분해

본 연구에 적용된 무기산 가수분해 방법과 분석 방법은 Fig. 1에 도시하였다. 분말상의 은수원사시나무의 가수분해는 2종의 무기산으로 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DUKSAN, Korea)과 염산(HCl, DUKSAN, Korea)을 택하여 TAPPI 법(T222 om-88)에 의거하여 실시하였다. 30°C에서 1시간 동안 1차 가수분해를 하였으며 그 후 산 농도를 동일하게 4%로 희석하여 고압멸균기(MLS-3020, SANYO Electric Co., Ltd, JAPAN)를 이용하여 121°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 산 농도에 따른 리그닌의 화학적 변화를 살펴보기 위하여 1차 가

수분해는 다양한 농도의 황산(72 wt%, 36 wt%, 18 wt%)과 염산(36 wt%, 18 wt%)을 사용하여 진행하였다. 모든 조건에서 은수원사시나무 목부 샘플을 0.3 g을 사용하였고 3 ml의 무기산을 첨가하였다. 무기산 가수분해 과정에서 발생한 액은 사용한 산의 종류와 농도에 따라 각각 LS72 (Liquid phase obtained from 72% sulfuric acid hydrolysis), LS36, LS18과 LC36 (Liquid phase obtained from 36% hydrochloric acid hydrolysis), LC18이라 명명하였다. 고형 부산물은 사용한 산의 종류와 농도에 따라 각각 RS72 (Solid residues obtained from 72% sulfuric acid hydrolysis), RS36, RS18과 RC36 (Solid residues obtained from 36% hydrochloric acid hydrolysis), RC18이라고 하였다.

### 2.3. 단당류 조성 및 함량 분석

산 가수분해 액에 포함된 주요 단당류 조성은 HPLC (ICS-3000, Dionex, USA)에 CarboPac PA1 Column을 장착하여 분석하였다. 각각의 산 가수분해 액은 증류수를 첨가하여 60배로 희석한 후 내부 표준법(내부표준물질: 2-deoxy-galactose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, Aldrich, USA))를 첨가한 후에 정량하였다. 이동상으로 1 ml/min의 2 mM NaOH (NaOH, Acros organics, USA)를 사용하였으며 Electrochemical detector를 이용해 분석하였다. 자세한 분석 조건은 다음과 같다 (Table 2).

### 2.4. 고형 부산물 분석법

#### 2.4.1. 원소조성

고형 부산물의 원소조성비는 원소분석기(CHNS 932, LECO corp., USA)를 이용하여 측정하였다. 탄소, 수소, 질소, 황 함량을 측정하였으며, 산소함량은 100%에서 탄소, 수소, 질소 함량을 뺀 값으로 계산하였다.

#### 2.4.2. 열분해 산물 분석

분석형 열분해기(CDS 1500, CDS analytical, USA)를

Table 2. Intimate analytical condition of HPLC

Flow rate	1 ml/min
Injection volume	10 $\mu$ l
Column equilibration	2 mM NaOH 100%
Post column mobile phase	1 ml/min

이용하여 고형 부산물을 550°C 조건에서 20초 간 열분해하였으며, 열분해 산물은 MSD (5975C, Agilent, USA)가 장착된 GC (7890A, Agilent, USA)를 이용해 분석하였다. 상대적인 정량 분석을 위해 샘플 제조 시 고형 부산물 0.7~0.8 mg에 내부 표준물질(Fluoranthene (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, SUPELCO analytical, USA) 2.5 mg / methanol 2 ml) 1  $\mu$ l을 첨가하였다. 분석용 칼럼으로 DB-5칼럼(60 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu$ m)을 이용하였다. 자세한 분석 조건은 다음과 같다. Pyrolyzer interface 온도는 250°C, FID 온도는 300°C 조건에서 분석하였으며 split은 200 : 1이었다. 오븐 온도는 50°C에서 1분간 유지한 후 3°C/min의 승온속도로 130°C까지 승온한 후 1.5°C/min으로 180°C까지 승온하였으며, 6°C/min으로 280°C까지 승온하여 5분간 유지하였다.

### 2.4.3. Functional group 정량

#### 2.4.3.1. 메톡실기(-OCH<sub>3</sub>)정량

고형 부산물 내 메톡실기 함량은 Baker법(Baker, 1996)에 의거하여 측정하였다. 메톡실기는 57% hydroiodic acid (HI, Sigma-Aldrich, USA)에 의해 단리되어 methyl iodide를 형성한다. Ethyl iodide (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, Sigma-Aldrich, USA)를 표준물질로 하여 서울대학교 농업생명과학 공동기기원의 GC (Agilent 7890 gas chromatography / Headspace, Agilent, USA)로 측정한 후 내부 표준법, 외부 표준법에 의해 고형 부산물 내 메톡실기 함량을 측정하였다. 이때 Hp-VOC (60 m × 0.32 mm × 1.80  $\mu$ m)칼럼을 사용하여 오븐 온도를 50°C부터 120°C까지 일정한 승온속도(5°C/min)로 측정하였다.

#### 2.4.3.2. 페놀성 수산기(Phenolic -OH) 정량

Aminolysis법에 의해 고형 부산물 내 리그닌의 페

놀성 수산기 함량을 측정하였다(Mansson, 1983). 고형 부산물 100 mg을 acetic anhydride ((CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, Sigma-aldrich, USA)와 pyridine (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, DUKSAN, Korea)을 각각 1 ml씩 혼합한 혼합용액에 첨가한 후 105°C에서 2시간 교반하여 아세틸화 반응을 시켰다. 아세틸화 된 고형 부산물 15 mg에 2 ml의 dioxane (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, USA)과 내부 표준물질인 1-methylnaphthalene (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, Aldrich chemistry, JAPAN)가 20  $\mu$ l의 용해되어 있는 2 ml의 pyrrolidine (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N, TCI, JAPAN)을 첨가하여 반응시켰다. 이 반응에서 생성된 1-acetylpyrrolidine (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO, TCI, JAPAN)를 GC (7890A, Agilent, USA)를 이용해 내부 표준법과 외부 표준법에 의거하여 정량하였고 이를 고형 부산물에 포함된 리그닌의 페놀성 수산기 함량으로 간주하였다.

## 2.5. 열 중량 분석(Thermogravimetric Analysis)

고형 부산물의 열분해 특성은 열중량분석기(Q-5000 IR, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 약 3.5 mg의 고형 부산물을 비활성 상태의 조건(N<sub>2</sub>, 25 ml/min)에서 일정한 승온속도 10°C/min로 최종 온도(800°C)까지 높였으며, 이때 발생하는 무게 변화(TG)와 온도에 따른 무게 변화율(DTG)을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산 가수분해 고형 부산물 수율

각기 다른 농도의 황산과 염산 가수분해 후 잔류하는 고형 부산물의 수율을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 확인할 수 있듯이 1차 가수분해에 사용한 황산의 농도가 높아짐에 따라 생성된 고형 부산물의 양은 감소하였다. RS72 (21.4%)는 일반적으로 바이오매스의 리그닌 정량에 적용되는 TAPPI T222 om-88에 의해 얻어진 결과이다. 반면 TAPPI T222 om-88에 명시된 1차 가수분해의 황산 농도에 변화를

Table 3. Yield of solid residue obtained from different concentration of sulfuric and hydrochloric acid hydrolysis and mass balance of solid residue

Sample	Solid residues (%) <sup>*</sup>	Lignin contents (%) <sup>**</sup>	Mass balance (%) <sup>*</sup>			
RS72	21.4 ± 2.6	100	21.4	78.6	***	
RS36	68.3 ± 4.2	23.6 ± 1.2	16.1	52.2	31.7	***
RS18	71.2 ± 2.1	23.6 ± 2.4	16.5	54.7	28.8	***
RC36	65.0 ± 3.9	25.6 ± 0.1	16.6	48.4	35	***
RC18	67.0 ± 2.2	27.3 ± 0.6	18.2	48.8	33	***

<sup>\*</sup>based on the weight of sample (g); <sup>\*\*</sup>based on the weight of solid residue (g); <sup>\*\*\*</sup> lignin, carbohydrate, hydrolysate

주어 획득한 고형부산물(RS36, RS18)의 수율은 각각 68.3%, 71.2%로 나타나 단당류 획득만을 목적으로 할 경우 효과적이지 못한 가수분해법이라 판단된다. 염산을 이용한 가수분해의 경우에도 고형부산물인 RC36과 RC18의 수율이 각각 65.0%, 67.0%로 낮은 농도의 황산(36%, 18%)과 마찬가지로 효과적인 가수분해는 일어나지 않았다. TAPPI 법에 명시된 황산 농도 조합(72% 1차 가수분해 / 4% 2차 가수분해)에서의 단당류 수율을 100%로 간주하면 그 밖의 산 농도 조합에서는 가수분해율이 대략 50% 정도에 그친 것으로 판단된다. RS72를 제외한 모든 고형 부산물의 화학조성은 약 23~27%의 리그닌 성분과 약 46~52% 가량의 탄수화물로 분석되었다.

### 3.2. 산 가수분해액의 주요 단당류 분석

은수원사시나무의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 구성하는 주요 다섯 가지 단당류(Arabinose, Galactose, Glucose, Xylose, Mannose)를 정량하여 Table 4에 제시하였다. 일반적으로 맑은 산 가수분해에 의해 얻은 발효 가능한 당 수율은 70~98%인 것과 비교하여 강한 산 가수분해의 가수분해액에 포함된 발효 가능한 당은 주로 50~60%로 낮은 함량을 나타낸다(Carrasco *et al.*, 1994; Camacho *et al.*, 1996). 본 연구에서는 강한 산 가수분해 방법을 채택하였으며, 황산 가수분해의 경우 1차 가수분해 농도가 가장 높았던

LS72에서 총 단당류 함량이 54.2%로 다른 황산 농도에서 실시한 가수분해액과 비교해 가장 높게 나타났으며, 이를 통해 황산 72% 조건에서 가장 효과적으로 목질계 바이오매스의 가수분해가 일어났음을 알 수 있었다. 반면, LS36과 LS18에는 각각 17.1%, 18.1%의 단당류가 포함되어 있어 효과적인 가수분해가 일어나지 않았음을 확인하였다. 글루코오스의 정량 결과로 볼 때 황산의 농도가 증가할수록 셀룰로오스의 가수분해가 효과적으로 발생한 것을 알 수 있었지만(LS72: 39.1%), 18%와 36% 농도(2.0~2.1%)에서는 글루코오스 함량이 현저히 낮았으며, 황산 농도 사이에 뚜렷한 차이가 없음을 확인하였다. 이는 셀룰로오스의 결정 영역이 분해되는 2차 가수분해 시 고온고압에서 가수분해제로 작용하는 증류수가 72% 황산을 희석할 때 36, 18% 희석 시보다 다량 첨가되어 셀룰로오스의 가수분해에 효과적으로 작용하는 것으로 추측된다(Lu *et al.*, 2009). 반면 헤미셀룰로오스의 가수분해로 생성된 자일로오스 함량은 황산의 농도가 높아질수록 다소 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스에 비해 보다 약한 조건에서 가수분해가 일어나며 강산 조건에서는 단당인 자일로오스로 분해된 후 개미산이나 Furfural 등으로 2차 분해 반응이 일어나는 것임을 추측할 수 있다(신 등, 2011).

염산 가수분해액 LC36, LC18의 총 단당류 함량은 각각 25.1%, 20.5%로 측정되어 1차 가수분해 과정

Table 4. Monomeric sugar composition in hydrolysate of wood by sulfuric acid and hydrochloric acid

Sample	Monomeric sugars (%)*					
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Total sugar (w/w)
LS72	0.3 ± 0.0	0.9 ± 0.2	39.1 ± 2.7	12.6 ± 0.8	1.3 ± 0.4	54.2 ± 3.7
LS36	0.2 ± 0.0	0.7 ± 0.3	2.1 ± 0.1	13.4 ± 2.4	0.7 ± 0.1	17.1 ± 2.8
LS18	0.2 ± 0.0	1.1 ± 0.1	2.0 ± 0.1	13.4 ± 0.2	2.0 ± 0.4	18.7 ± 1.1
LC36	0.3 ± 0.0	1.2 ± 0.1	5.7 ± 0.8	16.4 ± 0.7	1.6 ± 0.3	25.1 ± 0.8
LC18	0.3 ± 0.0	1.2 ± 0.1	4.4 ± 0.6	13.3 ± 0.7	1.4 ± 0.2	20.5 ± 1.4

\* based on weight of dried sample (g)

Table 5. Elemental composition, functional groups of inorganic acid hydrolysis solid residue

Sample	Elemental composition (%)*					Functional groups (%)**	
	C	H	N	O	S	OMe	Phe-OH
MWL	58.6	5.8	0.1	35.5	0.0	14.4 ± 0.3	7.2 ± 0.3
RS72	60.8	5.9	0.2	33.0	0.2	9.9 ± 0.7	1.0 ± 0.1
RS36	48.3	5.9	0.3	45.5	0.0	15.1 ± 0.3	0.3 ± 0.1
RS18	47.5	5.9	0.3	46.3	0.0	14.2 ± 0.8	0.2 ± 0.1
RC36	48.1	5.9	0.3	45.7	0.0	12.7 ± 0.9	0.2 ± 0.1
RC18	47.9	5.8	0.3	46.0	0.0	11.4 ± 0.1	0.4 ± 0.0

\* based on the weight of solid residue

\*\* based on the weight of lignin contained in solid residue

에서 염산 농도가 높아짐에 따라 효과적인 가수분해가 일어남을 알 수 있었다. 하지만 같은 농도의 황산 가수분해와 비교하면 염산 가수분해가 보다 높은 수율의 단당류를 제공함을 알 수 있었다. 특징적인 점으로는 LC36, LC18에서 검출된 자일로오스 함량은 각각 16.4%, 13.3%로 동일 농도의 황산 가수분해 시 보다 많은 양이 검출되었으며, 이를 통해 염산은 헤미셀룰로오스의 가수분해에 효과적임을 알 수 있었다.

### 3.3. 고형 부산물의 화학적, 구조적 특성

#### 3.3.1. 원소조성 및 작용기 함량

고형 부산물의 원소조성(C, H, N, O, S)과 대표적인 리그닌 작용기(메톡실기, 페놀성 수산기) 함량은 Table 4에 제시하였다. Matsushita 등에 의하면 리그닌은 산에 의해 벤질위치 탄소나 6번 탄소에서 탈수 축합 반응이 일어나 화학적, 구조적으로 변하게 된다(Matsushita *et al.* 2003). 따라서 황산과 염산

가수분해 중 발생할 수 있는 리그닌의 화학적, 구조적 변화를 비교 분석하기 위해 천연리그닌으로 알려진 Milled wood lignin (MWL) (Bjorkman, 1956)을 동일 수종(poplar wood)에서 단리하여 대조군으로 사용하였다.

가수분해 고형 부산물의 메톡실기 정량 결과를 살펴보면 RS72, RS36, RS18은 각각 9.9%, 15.1%, 14.2%로 측정되었다. 가장 높은 황산 농도에서 1차 가수분해과정에서 획득한 고형 부산물인 RS72는 산의 작용에 의해 메톡실기가 손실되어 MWL (14.4%)보다 적게 측정되었지만, RS36과 RS18은 메톡실기 함량이 큰 차이가 나타나지 않았다.

페놀성 수산기의 경우, 모든 고형 부산물에서 MWL보다 크게 낮은 수치를 나타냈다. 황산 가수분해 고형부산물인 RS72, RS36, RS18은 페놀성 수산기 함량이 각각 1.0%, 0.3%, 0.2%로 측정되었고, 염산 가수분해 고형부산물인 RC36, RC18은 각각 0.2% 0.4%로 측정되었다. 페놀성 수산기의 감소는

Table 6. Relative amount of analytical pyrolysis products of inorganic acid hydrolysis solid residue

Peak no.	Compound	Source	Relative amount (compound area/IS area)					
			Poplar	RS72	RS36	RS18	RC36	RC18
1	Acetaldehyde	C*	2.6					
2	Formic acid, methyl ester	C	6.9					
3	Acetic acid	C	25.0					
4	3-Methyl furan	C	1.3		0.3	0.2	0.3	1.1
5	Acetol	C	14.5					
6	Butanediol	C	3.1					
7	3H-Furan-2-one	C	0.3		0.4	0.3	0.3	0.9
8	Furfural	C	2.8		0.7	0.0	0.4	1.5
9	2-Propyl-furan	C			0.1	0.1		0.4
10	2-Acetylfuran	C	0.5		0.1	0.1	0.2	0.3
11	1,2-Cyclopentanedione	C	1.8		0.2	0.2	0.4	1.4
12	5-Methyl-furfural	C			0.1	0.1		0.3
13	Phenol	L**	0.5	1.0	0.3	0.2	0.2	0.7
14	4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	C	0.9		0.2	0.1	0.2	0.6
15	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	C	0.9		0.2	0.1	0.2	0.7
16	2-Methyl phenol	L		0.1		0.3		
17	Guaiacol	L	0.7	0.3	0.2	0.1	0.3	0.5
19	Levogluosenone	C			3.0	4.6		
20	3,5-Dihydroxy-2-methy-4H-pyran-4-one	C			0.2	0.1	0.3	1.6
21	4-Methyl guaiacol	L	0.9	0.3	0.4	0.3	0.6	1.7
22	1,4,3,6-Dianhydro-glucopyranose	C			0.8	1.1		
23	Hydroxymethylfurfural	C	0.3		0.5	0.2	1.0	3.2
24	3-Methoxycatechol	L	0.6	0.3	0.1	0.1		0.3
25	4-Ethylguaiacol	L		0.1				
26	2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-propan-4-one	C			0.4	0.4	0.7	2.2
27	Syringol	L	1.2	0.8		0.2	0.3	1.0
28	4-Methyl syringol	L		0.1				
29	4-Methyl syringol	L	0.8	0.8	0.3	0.2	0.4	1.3
30	4-(1-propenyl)-guaiacol	L	3.7		0.2	0.1		0.3
31	Acetoguaiacone	L		0.1				
32	3-Methyl syringol	L		0.2				
33	4-Ethyl syringol	L	0.3	0.1			1.6	7.5
34	Levogluosane	C	2.5		1.9	1.3	11.9	8.7
35	4-Vinyl syringol	L	1.5	0.1			0.2	0.8
36	1,6-anhydro-galactofuranose	C	0.3		0.9	0.2	0.4	1.1
37	Syringaldehyde	L	0.9	0.2	0.1			0.3
38	4-Propyl-syringol	L			0.2			0.3
39	Methoxyeugenol	L	2.5	0.2	0.1		0.6	1.4
40	Acetosyringone	L	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3
41	4-Hydroxy-2-methoxy-cinnamaldehyde	L	0.2					
42	Syringylacetone	L	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
Total			77.8	4.9	11.8	11.0	20.7	40.5

\* carbohydrates derivatives, \*\* lignin derivatives



은수원사시나무의 무기산 가수분해에 의해 생성된 고형 부산물의 화학 구조

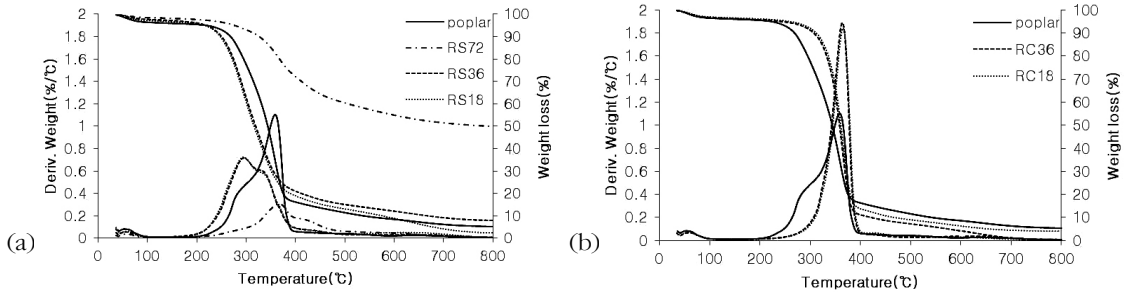


Fig. 2. Thermogravimetric and differential thermal analyses of (a) sulfuric acid, (b) hydrochloric acid hydrolysis solid residue.

산에 의한 가수분해 과정에서 리그닌 환구조의 4번 위치에 존재하는 -OH기가 다른 관능기 또는 화합물들과의 화학적 결합에 의해 'blocking' 되어 낮게 측정되는 것으로 판단할 수 있다. 문헌에 의하면 산의 작용에 의해 알콜성 수산기나 페놀성 수산기가 축합 반응을 겪는다고 보고된 바 있다(Pew, 1957; Adler, 1977).

### 3.3.2. 열분해 산물 분석

5종의 고형 부산물과 대조군인 은수원사시나무 목부의 분석형 열분해 산물의 조성은 Table 6에 제시하였다. 각 열분해 산물의 함량은 각 화합물 피크와 내부 표준물질 피크의 면적 비로 계산하여 상대적인 양으로 표기하였다. 은수원사시나무 목부의 경우, 약 30종 이상의 저분자 화합물이 검출되었고, 고형 부산물은 산 처리 방법에 따라 검출된 저분자 화합물에 차이가 있었으며, 그 종류는 약 17~30여 종으로 분석되었다. Table 6에서 보듯이 산 가수분해 고형 부산물에서 생성된 저분자 화합물의 함량은 대조군으로 사용한 은수원사시나무에 비해 상당히 낮았으며, 염산 가수분해 고형 부산물에서 생성된 저분자 화합물의 함량이 황산 가수분해 고형 부산물보다 2배 이상 높게 측정된 것이 특징적이다.

고형 부산물에서 생성된 대표적인 리그닌 유래 화합물은 Phenol, Guaiacol, 4-Methyl guaiacol, Acetosyringone, Syringylacetone 등으로 나타났고, 3-Methylfuran, 3H-Furan-2-one, 2-Acetylfuran, 1,2-Cyclopentanedione, Levoglucosenone, Levoglucosan 등

이 대표적인 셀룰로오스 유래 물질로 검출되었다. RS72의 경우 셀룰로오스 유래물질은 전혀 검출되지 않은 반면 대부분 리그닌 유래 물질이 검출된 것으로 미루어 고농도 황산 가수분해에 의해 탄수화물은 거의 제거되고 리그닌만이 고형 부산물로 잔존된 것으로 판단되었다. 또한 RS72에서 생성된 저분자 화합물의 함량이 RS32와 RS18과 비교하여 절반 이하 수준인 것으로 미루어 리그닌의 화학적 구조가 심하게 변형된 것으로 판단된다.

Levoglucosenone (19)과 Levoglucosan (34)은 셀룰로오스의 열분해 과정에서 생성되는 대표적인 탈수반응 산물로 산 촉매 하에서 그 수율이 증가한다고 알려져 있다(Shafizadeh, 1984). RS36과 RS18의 경우 Levoglucosenone은 높은 수율로 검출되었지만, RC36과 RC18에서는 전혀 검출되지 않았고, Levoglucosan의 경우 RS36과 RS18에서는 미미한 양이 검출된 반면, RC36과 RC18에서는 상당히 높은 수율이 검출된 것이 특징적이다.

### 3.3.3. TG 및 DTG 분석

황산과 염산 가수분해로 생성된 고형 부산물의 TG 곡선(Thermogravimetric curve)과 TG곡선의 온도 변화에 따른 중량 감소율로 측정된 DTG (Derivative thermogravimetric curve)곡선을 Fig. 2에 도시하였다. 일반적으로 100°C 부근의 중량 감소는 바이오매스 내 수분과 휘발성 성분들이 증발하면서 생긴다. 일반적으로 220~270°C 범위에서는 헤미셀룰로오스, 270~370°C 부근에서는 셀룰로오스가 분해되어

중량감소가 나타난다. 리그닌은 200°C부터 서서히 분해되기 시작하여 330~480°C 범위에서 뚜렷한 중량 감소율을 보이며 넓은 온도 범위에서 분해되는 것으로 알려져 있다(Raveendran, 1996). 고품 부산물의 분석결과 가수분해 처리 전의 은수원사시나무와 비교했을 때 상이한 열분해 특성을 확인하였다. 먼저 Fig. 2(a)의 TG곡선에서 확인할 수 있듯이 최종온도에서 초기량 대비 RS18에서는 2.5%, RS36에서는 8.0%, RS72에서는 49.9%의 탄이 생성되었다. RS72는 대부분 리그닌으로 aromatic ring의 축합된 형태로 이루어져 있기 때문에 탄과 구조적으로 비슷하며 열적으로 안정해 다른 고품 부산물에 비해 다량의 탄이 생성된 것으로 추측된다.

Fig. 2(a)의 DTG곡선에서 확인할 수 있듯이 RS18과 RS36은 헤미셀룰로오스 성분이 분해되는 220~270°C 온도범위와 셀룰로오스 성분이 분해되는 300~370°C 온도범위의 피크가 나타났다. 반면 RS72에서는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 성분이 분해되는 온도 범위의 피크가 나타나지 않았는데, 이것은 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스가 거의 분해되어 존재하지 않기 때문으로 추측된다(Table 3). 또한 최대 중량 감소율은 RS72, RS36, RS18이 각각 0.31%/°C, 0.72%/°C, 0.73%/°C로 은수원사시나무(1.14%/°C)보다 낮았으며 이는 산의 농도가 높아질수록 고품 부산물 내에 열에 의해 분해되기 힘든 리그닌이 많이 포함되어 있어 최대 중량 감소율이 감소한 것으로 해석된다(Raveendran, 1996).

RC36와 RC18역시 비슷한 유형의 그래프가 나타났다. 은수원사시나무의 열중량 분석 그래프와 비교하여 헤미셀룰로오스의 분해 구간인 220~270°C의 피크가 사라지고 300~370°C의 단일피크만 나타나 염산 가수분해시 농도에 상관없이 헤미셀룰로오스가 대부분 분해된 것을 알 수 있다. 또한 셀룰로오스가 분해되는 300~370°C 부근에서 RC36, RC18의 중량 감소율이 가장 높았다. RC36과 RC18의 최대 중량 감소율은 각각 1.89%/°C, 1.84%/°C로 은수원사시나무 황산 가수분해 고품 부산물에 비하여 높게 나타났다. 이러한 결과로 미루어 염산이 셀룰로오스를 당류로 분해하는 정도는 낮지만(Table 4) 글루코오

스의 1,4-glycosidic 결합을 약하게 하는 등 열적으로 안정성이 감소하는 구조적 변화가 일어났다고 추측된다(Hoover, 2007).

## 4. 결 론

각기 다른 농도의 황산(72, 36, 18%)과 염산(36, 18%)을 무기산 촉매로 사용하여 은수원사시나무의 가수분해를 수행했으며 부산물로 생성되는 고품 성분의 화학적·구조적 특성을 조사하였다. 실험 결과 산의 농도가 높아질수록 고품 부산물 수율이 낮았고 RS36, RS18은 각각 68.3%, 71.2%의 고품 부산물이 생성된 반면 RC36, RC18은 65.0%, 67.0%로 황산과 염산 농도가 18~36%일 때 고품 부산물 생성에 큰 차이가 없었다. RS72의 경우 가장 높은 가수분해 효율 및 가장 낮은 고품 부산물의 수율을 나타냈다. 또한 가수분해 반응에서 황산은 셀룰로오스의 분해에, 염산은 헤미셀룰로오스의 분해에 효과적임을 확인하였다. 생성된 고품 부산물의 경우 RS72를 제외하고는 수율에 큰 변화는 없었지만 관능기 함량 및 원소 조성, 분석형 열분해, 열중량 분석 등을 통해 화학적, 구조적으로 차이가 있음을 관찰하였다. 특히 각 고품 부산물의 열분해산물을 분석한 결과 RS72에서는 셀룰로오스 유래 물질들이 전혀 나타나지 않았으며 가수분해 시 사용한 산의 종류와 농도에 따라 탄수화물 및 리그닌 유래 화합물들의 수율 및 종류가 크게 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 열중량 분석 결과 RS72의 최종 온도에서 잔류물질이 49.9%로 다른 고품 부산물에 비해 많았으며 DTG 결과 역시 리그닌 분해 온도 범위의 피크만 나타나, 가수분해 효율이 가장 높았던 RS72는 축합된 형태의 리그닌으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

## 사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2010-0009289).

## 참 고 문 헌

1. Adler, E. 1977. Lignin chemistry-past, present, and the future, *Wood Science Technology*, 11: 169~218.
2. Baker, S. 1996. Rapid methoxyl analysis of lignins using gas chromatography. *Holzforschung*, 50(6): 573~574.
3. Bjorkman, A. 1956. Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents, *Svensk papperstidning*, 59(13): 477~485.
4. Camacho, F., P. Gonzalez-Tello, E. Jurado, and A. Robles. 1996. Microcrystalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulphuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 67(4): 350~356.
5. Carrasco, J., M. C. Saiz, A. Navarro, P. Soriano, F. Saez, and J. Martinez. 1994. Effects of dilute acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. *Applied biochemistry and biotechnology*, 45(1): 23~34.
6. Dizhbite, T., G. Zakis, A. Kizima, E. Lazareva, G. Rossinskaya, V. Jurkane, G. Telysheva, and U. Viesturs. 1999. Lignin- a useful bioresource for the production of sorption-active materials, *Bioresource Technology*, 67(3): 221~228.
7. Gang, H., J. A. Heitmann, and O. J. Rojas. 2008. Feed stock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues, *BioResources*, 3(1): 270~294.
8. Hoover, R. 2007. Acid-treated starches, *Food reviews international*, 16(3): 369~392.
9. Kalda, J. F., S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere, and W. Griffith. 2002. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon*, 40(15): 2913~2920.
10. Kazen, R. and D. F. Othmer. 1942. Wood hydrolysis a continuous process, *Industrial and engineering chemistry*, 34(3): 314~321.
11. Kleinert, M. and T. Barth. 2008. Phenols from lignin, *Chemical Engineering & Technology*, 31(5): 736~745.
12. Lu, X., K. Yamauchi, N. Phaiboonsilpa, and S. Saka. 2009. Two-step hydrolysis of Japanese beech as treated by semi-flow hot-compressed water, *Journal Wood Science*, 55(5): 367~375.
13. Mansson, P. 1983. Quantitative determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins. *Holzforschung*, 37(3): 143~146.
14. Matsushita, Y. and S. Yasuda. 2003. Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin, *Journal of wood science*, 49(2): 166~171.
15. Pew, J. C. 1957. Properties of powdered wood and isolation of lignin by cellulytic enzymes, *Tappi* 40: 553.
16. Raveendran, K., A. Ganesh, and K. C. Khilar. 1996. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*, 75(8): 987~998.
17. Carrott, P. and M. Ribeiro Carrott. 2007. Lignin from natural adsorbent to activates carbon: A Review, *Bioresources Technology*, 98(12): 2301~2312.
18. Sluiter, A., R. Ruiz, C. Scarlata, and J. Sluiter. 2005. Templeton, D., Determination of extractives in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP).
19. Sluiter, A., B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, and J. Sluiter. 2008. Templeton, D., Determination of ash in biomass. National Renewable Energy Laboratory.
20. Wise, L. E., M. Murphy, and A. d'Addieco. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122(2): 35.
21. 고재홍. 2011. 목질계 바이오매스 에너지. *NICE*. 29(3): 351~354.
22. 신수정, 박종문, 조대행, 김용환, 조남석. 2009. 백합나무를 이용한 고농도 단당류 생산을 위한 산 가수분해 특성 연구. *목재공학*, 37(6): 578~584.
23. 신수정. 2011. <sup>1</sup>H-NMR 에 의한 Xylan의 황산가수분해 과정에서 나타나는 반응 동력학 연구. *펄프·종이기술*, 43(3): 52~58.