

## 목질계 바이오매스의 이용(제3보)

- 탈리그닌 처리한 폭쇄재의 산가수분해 -

양재경<sup>1</sup>, 장준복<sup>2</sup>, 임부국<sup>3</sup>, 이종윤<sup>3</sup>

## Utilization of Ligno-cellulosic Biomass(Ⅲ)

- Acid Hydrolysis of Exploded Wood after Delignification -

Jae-Kyung Yang<sup>1</sup>, Jun-Pok Chang<sup>2</sup>, Bu-Kug Lim<sup>3</sup>, Jong-Yoon Lee<sup>3</sup>

### ABSTRACT

This study was performed to obtained the optimal delignified condition of exploded wood on the acid hydrolysis with sulfuric acid.

Wood chips of pine wood(*Pinus desiflora*), oak wood(*Quercus serrata*) and birch wood(*Betula platyphyllo var. japonica*) were treated with a high pressure steam(20–30kgf/cm<sup>2</sup>, 2–6 minutes). The exploded wood was delignified with sodium hydroxide and sodium chlorite, and then hydrolyzed with sulfuric acid.

The result can be summerized as follows :

In the exploded wood treated with sodium hydroxide, the optimal concentration of sodium hydroxide was 1% as content of lignin in the exploded wood.

Lignin content of exploded wood treated with sodium chlorite was lower than that sodium hydroxide.

The maximum reducing sugar yield of exploded wood treated with 1% sodium hydroxide was lower than non-treated exploded wood.

In the case of sodium chlorite treated, the maximum reducing sugar yield was higher than non-treated exploded wood.

Sugar composition of acid hydrolysis solution was composed of xylose and glucose residue, and the rate of glucose residue was increased in high pressure condition.

---

Key word: Ligno-cellulosic biomass, Exploded wood, Acid hydrolysis, Delignification, Reducing sugar

\*1. 경북대학교 농업과학기술연구소, Institute of Agriculture Science & Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea.

\*2. 중부대학교 산림자원학과, Forest Resources, Joongbu University, Chungnam Kumsan, 312-940, Korea.

\*3. 경북대학교 농과대학, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea.

## 1. 서 론

폭쇄법은 목재를 고온, 고압의 수증기로 처리하는 방법으로 목재의 전처리법으로서 사료화, 당화, 알코올발효, 펄프화 등의 응용에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>1)</sup>

가수분해 방법은 산가수분해법과 효소가수분해법으로 대별되며, 목재의 산가수분해는 목재의 다당류를 산으로 가수분해하여 각종의 가용성 당류 및 불용성 리그닌을 각각 분리시키는 것으로 휘발성 부산물도 얻어지며 얻어진 당류나 리그닌은 화학적 처리를 하여 각종 물질자원으로 변환시킬 수 있다.<sup>2)</sup> 산 가수분해법은 농산법과 회산법으로 나누며, 농산법은 가수분해반응이 균일계로 진행되고 회산법은 가수분해반응이 불균일계로 진행된다.<sup>3)</sup>

목재의 가수분해는 1819년 프랑스의 Braconnat<sup>4)</sup>가 목재중의 셀룰로오스를 진한 황산으로 처리하여 글루코오스를 생산한 것이 그 시초로, 1차 세계대전과 2차 세계대전 사이에 미국, 일본, 독일등에서 성행하다가 그 이후 석유제품과의 경쟁에 뒤떨어져 쇠퇴하였다. 최근 천연자원인 석유, 석탄 등의 화석자원이 가까운 장래에 고갈될 것으로 예측됨에 따라 이에 대비한 목질계자원의 효율적 이용도 중요한 과제로 부각되고 있으며, 목질계 바이오매스의 가수분해도 다시 연구·검토되고 있다.<sup>5)</sup>

황산을 사용한 목재의 가수분해는 Verkelius가 70% 황산을 사용하여 60%의 환원당을 얻었으며, Classen은 목재에 50-80%의 황산을 혼합하여 가압한 후 다시 온수처리하는 방법으로 60%의 당을 얻었고, Schoen등은 텁밥 5g을 72% 황산으로 처리하여 회석한 후 가열하여 1.36g의 환원당을 얻었다.<sup>6)</sup> 묽은 산을 사용한 목재의 가수분해는 Sherrard등이 5%의 황산을 사용하여 20%의 환원당을 얻었으며, Simonsen은 묽은 산을 사용한 목분의 가수분해에서 산의 농도, 압력, 시간과의 관계를 연구하여 최적조건이 0.5%, 9기압, 15분의 조건임을 보고했고, Zetterland등은 0.1% 염산으로 목재를 처리하여 19%의 발효성 당을 얻었다고 보고했다.<sup>7)</sup> 伊藤등<sup>8,9)</sup>은 너도밤나무의 목분을 1-12% 초산으로 가수분해하여

50%의 생성당을 얻었으며, 또한 2단 가수분해시에도 70-80%의 환원당을 얻을 수 있다고 보고했다. 최근에 小川<sup>10)</sup>은 회산법에 의해 생성된 glucose의 농도와 수율과의 관계를 경제적 측면에서 연구·검토하였다. Wayman等<sup>11)</sup>은 아황산가스를 촉매로 하여 목질계 바이오매스를 가수분해하여 약 50-85%당을 얻었다고 보고하였으며, Beck等<sup>12)</sup>은 목재의 chip을 2단 가수분해하여 52-58%의 환원당을 얻었다고 보고했다.

한편 폭쇄처리한 목재는 폭쇄처리과정에서 연화된 리그닌이 목재 세포벽을 둘러싸고 있어 목재의 가수분해시 산 및 효소의 접촉을 방해하여 충분한 가수분해 반응이 일어나지 않게 됨으로서 가수분해율이 매우 낮다. 그러므로 가수분해율을 높이기 위해서는 리그닌의 제거가 반드시 필요하다.

본 연구는 목재의 우수한 전처리법으로 알려진 폭쇄법을 이용하여 우리나라 주요수종 중 소나무(*Pinus densiflora*)와 졸참나무(*Quercus serrata*) 및 사료화에 많이 이용되고 있는 수종인 자작나무(*Betula platyphylla var. japonica*)의 chip을 폭쇄처리하고 유기용제를 사용하여 탈리그닌 시킨 다음 진한 황산법으로 가수분해한 후 우수한 가수분해 조건과 가수분해율을 조사하여 목질계 바이오매스의 효율적 이용을 위한 자료를 얻는데 그 목적이 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 목재의 일반분석 및 폭쇄처리

목재의 일반 분석은 Tappi표준법 및 JIS표준법을 중심으로 하는 목재의 일반분석법<sup>13)</sup>에 의해 냉수추출, 온수추출, 알칼리추출, 유기용제추출, Klason lignin을 분석·정량하였으며, 구성당 분석은 시료를 가수분해한 후 alditol-acetate 유도체<sup>14,15)</sup>로 만들어 gas liquid chroma to graphy(GLC)로 분석하였다.

목재의 폭쇄처리는 각 수종 모두 20kgf/cm<sup>2</sup>에서 3분, 6분, 25kgf/cm<sup>2</sup>에서 2분, 4분, 30 kgf/cm<sup>2</sup>에서 2분간 폭쇄처리 하였다.

## 2.2 폭쇄처리재의 탈리그닌 처리

### 2.2.1 수산화나트륨 처리

폭쇄재 2g을 환류냉각기가 부착된 500ml용량의 등근플라스크에 넣고 0.1%, 1.0%, 5.0%, 10.0% 수산화나트륨용액 200ml를 넣어 1시간 비동처리한 후, 1G3 glass filter로 여과하여 열수, 10% 초산, 열수 순으로 세척하였다. 탈리그닌 정도는 상술한 Klason lignin 정량법에 따라 측정하였다.

### 2.2.2 아염소산나트륨 처리

폭쇄재 3g을 500ml 삼각플라스크에 넣고 2%, 10% 아염소산나트륨 용액 300ml를 첨가하여 실온에서 2시간 교반 후 1G3 glass filter로 여과한 다음 중류수, 메탄올, 아세톤의 순으로 세척하였다.

## 2.3 탈리그닌 폭쇄재의 산기수분해

폭쇄재 및 탈리그닌 처리된 폭쇄재의 산기수분해는 황산을 사용한 2단 가수분해법<sup>3)</sup>으로 하였다.

50ml 삼각 플라스크에 일정농도의 황산 2ml와 시료 0.1g을 넣은 다음 실온에서 일정시간 동안 shaking water bath에서 가수분해 시킨 다음, 중류수를 첨가하여 황산 농도를 3%로 회석한 후 100 °C에서 일정시간 다시 가수분해 한 다음 이 가수분해물을 1G3 glass filter로 여과, 이 여과액을 폐늘-황산법<sup>11)</sup>으로 환원당을 정량하였으며, 가수분해 조건은 표 1과 같다.

## 2.4 산기수분해액의 구성당 분석

산기수분해액의 구성당 분석은 농산법으로 처리한 2단 가수분해 반응 여과액을 일정량 채취하여 alditol-acetate유도체로 만들어 G.L.C로 분석하였다<sup>14,15)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시료의 일반 분석

표 2는 목재의 일반분석 결과를 표시한 것이다. 냉수추출에서는 줄참나무 및 자작나무가 소나무

Table 1. Condition of primary and secondary hydrolysis.

Materials	Primary hydrolysis		Secondary hydrolysis	
	concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Hydrolysis time(hr.)	concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Hydrolysis time(hr.)
Exploded wood treated 1% NaOH	65	1, 3	3	2
Exploded wood treated NaClO <sub>2</sub>	65	1, 3, 6, 12	3	2

Table 2. Composition of wood(%)

Characters \ Species	<i>Pinus densiflora</i>	<i>Quercus serrata</i>	<i>Betula platyphylla var.japonica</i>
Cold water extracts	0.8	1.4	1.1
Hot water extracts	3.2	2.5	2.8
Ethanol-benzene extracts	4.1	3.3	1.1
1% NaOH extracts	14.4	17.2	19.2
Klason lignin	29.0	19.8	19.1
Ash	0.4	0.7	1.1

보다 많이 추출되었으나, 온수추출에서는 소나무보다 줄참나무 및 자작나무가 많이 추출되었다. 알콜·벤젠 추출에서는 소나무, 줄참나무, 자작나무의 순으로 추출량이 감소하였으며, 전체 추출물량에서도 냉수추출과 동일하였다.

1% 수산화나트륨 추출에서는 이와 반대로 자작나무, 줄참나무, 소나무의 순으로 감소하였다. Klason lignin은 침엽수인 소나무가 활엽수인 줄참나무와 자작나무보다 약 10% 정도 많았다. 이상의 결과는 기존의 결과와 별다른 차이가 없었다<sup>16)</sup>.

표 3은 목재의 구성당분석 결과를 나타낸 것이다.

구성 당 분석 결과 소나무에서는 xylose잔기, mannose잔기 및 glucose잔기의 순으로 비율이 높게 나타났으나 줄참나무 및 자작나무에서는 xylose잔기와 glucose잔기의 비율이 높았다. 소나무의 xylose잔기는 xylan에서, mannose잔기는 mannan계 헤미셀룰로오스에서, glucose잔기의 일부는 헤미셀룰로오스에서 유래하나 대부분은 셀룰로오스에서 유래하는 것으로 생각된다.

줄참나무와 자작나무의 xylose잔기는 xylan에서, glucose잔기는 glucomannan에서 유래한다고 생각되나 거의 대부분은 셀룰로오스에서 유래한 것으로 생각된다. 또한 자작나무에서 xylose잔기의 함유량이 36.5%로 높은 것은 자작나무 특징중의 하나이다.

### 3.2 폭쇄처리재의 탈리그닌 처리

#### 3.2.1 수산화나트륨 처리

표 4는 소나무, 줄참나무 및 자작나무 폭쇄처리

재를 각종 농도의 수산화나트륨 용액으로 가열 추출한 후 그 잔사의 리그닌 함량을 나타낸 것으로서 수산화나트륨의 농도를 0.1%-10.0% 까지 변화시켜 각 조건의 폭쇄시료를 탈리그닌 처리한 것이다.

소나무 폭쇄재를 처리한 결과, 수산화나트륨의 농도가 높아짐에 따라 잔존하는 리그닌 함량이 낮아졌으며, 폭쇄처리 조건에 따라서는 큰 차이가 없었다. 또한 잔존 리그닌 함량이 35-45%로 높게 나타난 것은 수산화나트륨 추출이 폭쇄재의 탈리그닌에 효과적이지 못함을 알 수 있다. 이것은 침·활엽수재의 리그닌 함량과 분포의 차이로 인하여 침엽수재의 폭쇄처리가 탈리그닌에 크게 효과가 없는 것과 일치하며<sup>17,18)</sup>, 고압·장시간 처리일수록 저분자화된 리그닌이 재축합하여 알칼리 추출에 강한 저항성을 나타내기 때문이라고 생각된다. 또한 알칼리 농도 증가에 따라 탈리그닌도 일어나지만 동시에 알칼리에 의한 탄수화물의 추출도 많아져 전체적으로 리그닌 함량이 상대적으로 증가되었다고 생각되었다.

줄참나무 폭쇄처리재를 각종 농도의 수산화나트륨 용액으로 처리한 결과, 수산화나트륨 1%까지는 잔존 리그닌 함량이 급격히 감소하다가 그 이후의 농도에서는 큰 변화가 없었으며, 각 폭쇄처리 조건에 따라서도 큰 차이가 없었으나 처리시간에 따라서 차이가 있었다. 또한 소나무에 비해 잔존 리그닌 함유량이 20% 정도 감소한 것은 줄참나무가 소나무에 비해 탈리그닌이 잘 일어남을 의미하며 활엽수 폭쇄처리재가 침엽수 폭쇄처리재보다 탈리그닌이 쉽다는 기존의 결과와도 일치한다<sup>19)</sup>.

Table 3. Sugar composition of wood.

Species	Sugar composition(%)					
	Ara	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
<i>Pinus densiflora</i>	4.7	15.4	16.4	T	63.5	T
<i>Quercus serrata</i>	2.7	24.2	1.4	T	71.5	T
<i>Betula Platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	6.3	36.5	6.2	T	51.0	T

Notes : T: trace. below 0.1%

Table 4. Lignin content of exploded wood extracted with sodium hydroxide (boiling, for 1hr.)

Exploded Species	Concentration (%)	Exploded condition				
		20kgf/cm <sup>2</sup>	20kgf/cm <sup>2</sup>	25kgf/cm <sup>2</sup>	25kgf/cm <sup>2</sup>	20kgf/cm <sup>2</sup>
		3 min.	6 min.	2 min.	4 min.	2 min.
<i>Pinus densiflora</i>	0.1	42.9	40.9	39.5	40.3	43.6
	1.0	39.4	38.1	37.1	41.9	40.5
	5.0	37.2	34.3	36.0	38.9	43.5
	10.0	37.4	35.7	36.9	36.5	39.9
<i>Quercus serrata</i>	0.1	24.1	22.5	24.7	24.0	23.6
	1.0	15.6	15.4	13.2	14.2	14.2
	5.0	18.5	13.5	16.5	18.8	12.8
	10.0	16.7	15.9	18.5	10.9	10.2
<i>Betula Platyphylla var. japonica</i>	0.1	21.1	28.2	28.4	21.4	24.2
	1.0	21.3	15.7	20.5	13.8	11.0
	5.0	19.4	17.0	19.6	9.8	10.2
	10.0	17.6	14.5	16.0	11.0	11.4

Notes : Sodium hydroxide treatment was carried out boiling condition for 1 hour

자작나무 폭쇄처리재를 각종 농도의 수산화나트륨 용액으로 처리한 결과, 수산화나트륨 농도가 높아짐에 따라 잔존 리그닌 함량이 전체적으로 감소하며, 동일 압력의 폭쇄조건에서는 장시간 일수록 잔존 리그닌 함량이 감소하였다. 전체적인 리그닌 함량은 졸참나무와 거의 비슷한 경향을 보였으며, 역시 소나무에 비해 탈리그닌 정도가 우수하였다.

폭쇄처리재의 수산화나트륨 추출 결과에서 목재의 일반분석 결과보다 리그닌 함량이 증가한 것은 수산화나트륨 추출시 헤미셀룰로오스의 일부 및 추출성분 대부분이 추출되었고 일부의 셀룰로오스가 분해되어 용출되었기 때문에 잔존 리그닌 함량이 상대적으로 증가하였다고 생각된다<sup>20)</sup>.

### 3. 2. 2 아염소산나트륨 처리

본 처리는 폭쇄재를 2%, 10% 아염소산나트륨 용액으로 실온에서 2시간 탈리그닌 처리한 결과로 표 5에 나타냈다.

소나무 폭쇄처리재를 아염소산나트륨으로 처리

한 후 그 잔사의 리그닌을 정량한 결과로 10% 아염소산나트륨 용액의 처리가 2% 처리보다 잔존 리그닌 함량에 있어 약 10%정도 적었다. 또한 폭쇄 처리 조건이 고압력, 장시간으로 갈수록 잔존 리그닌 함량이 감소하는 경향을 나타냈다.

이것은 폭쇄처리조건이 강해짐에 따라 폭쇄처리제의 표면적이 증가하여 아염소산나트륨과의 반응성이 증가했기 때문이라고 생각된다.

자작나무 폭쇄처리재를 아염소산나트륨 용액으로 처리한 후 그 잔사의 리그닌을 정량한 결과로서 침엽수인 소나무보다 잔존 리그닌 함량이 훨씬 더 감소하였다. 동일압력의 폭쇄조건에서는 처리시간이 길수록 잔존 리그닌 함량이 감소하였으며, 10% 처리가 2%처리보다 잔존 리그닌 함량이 감소하였다. 이러한 결과는 Saddler 등<sup>21)</sup>의 연구결과와 거의 일치하였다.

소나무와 자작나무 폭쇄처리재의 탈리그닌 정도 차이는 앞에서도 언급한 것처럼 침·활엽수재간의 리그닌 함유량의 분포의 차이에서 기인한다고 생각된다<sup>16, 19)</sup>.

목질계 Biomass의 변환 이용(제1보)

Table 5. Lignin content of exploded wood treated with sodium chlorite.

Species	Exploded condition		2% NaClO <sub>2</sub>	10% NaClO <sub>2</sub>
	kgf/cm <sup>2</sup>	min.	(2hr.)	(2hr.)
<i>Pinus densiflora</i>	20	3	32.6	26.5
	20	6	34.5	24.9
	25	2	33.9	27.7
	25	4	35.0	20.5
	30	2	29.3	14.2
<i>Betula platyphylla var. japonica</i>	20	3	7.2	6.0
	20	6	5.1	3.0
	25	2	7.2	0.8
	25	4	8.3	0.3
	30	2	6.7	0.2

### 3.3 탈리그닌 폭쇄재의 산가수분해

목재의 산가수분해는 저온에서 행하는 농산법과 고온에서 행하는 회산법으로 구분되며, 사용되는 산은 주로 황산과 염산이 사용된다.

본 실험에서는 황산을 사용한 농산법으로 탈리그닌 폭쇄재를 가수분해 하였으며, 그럼 1은 폭쇄처리재를 1% 수산화나트륨으로 추출한 잔사의 2단 가수분해 결과를 나타낸 것이다.

소나무 폭쇄처리재의 경우 1% 수산화나트륨으

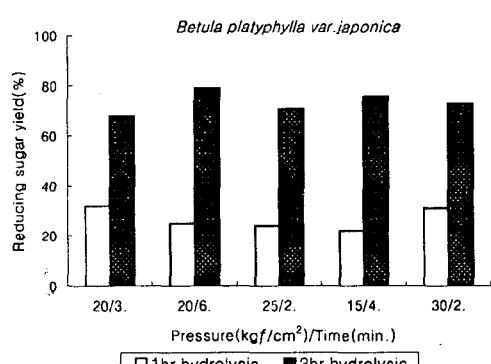
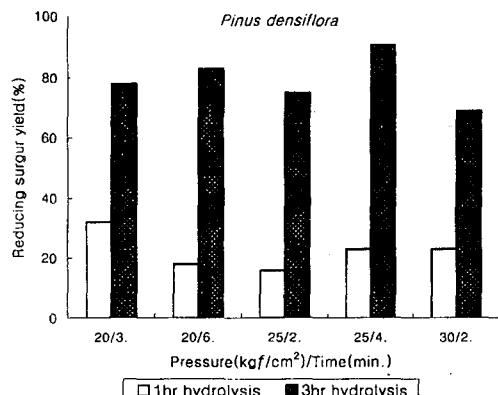
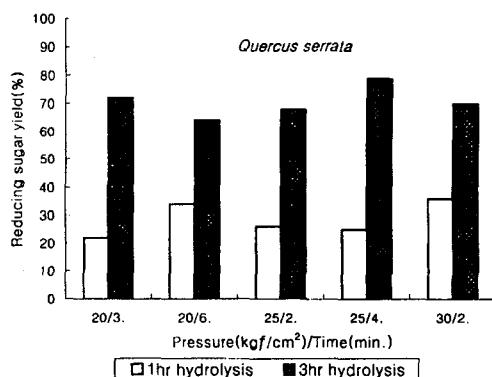


Fig. 1. The relationship between reducing sugar yield and hydrolysis time of the exploded wood extracted with 1% sodium hydroxide Conditions : 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C (primary hydrolysis) → 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, 2hour (secondary hydrolysis)

로 추출한 후 그 잔사를 2단 가수분해한 결과를 나타낸 것으로 가수분해 시간은 1시간과 3시간으로 하였다.

폭쇄처리 조건에 관계없이 가수분해시간이 길수록 환원당의 수율이 높았고 동일 폭쇄처리 조건에서는 장시간 처리가 유리하였다. 각 폭쇄처리 조건별 최대 환원당 수율은 60~90% 정도로 변화가 많았으며,  $25\text{kgf/cm}^2$ 의 압력에서 4분 처리한 폭쇄시료의 환원당 수율이 제일 높았다.

줄참나무의 경우 각 조건별 폭쇄처리재를 1% 수산화나트륨으로 추출한 잔사를 2단 가수분해한 결과를 나타낸 것으로 소나무와 마찬가지로 폭쇄처리 조건에 관계없이 가수분해시간이 길수록 환원당의 수율이 높았고 저압처리인 경우에는 단시간 가수분해가 유리하였으며, 고압처리에서는 장시간 가수분해 처리가 유리하였다.

또한 전체적으로 최대 환원당 수율은 60~80%로 소나무에 비해 변화 폭이 적었으며  $25\text{kgf/cm}^2$ , 4분 폭쇄처리가 환원당 수율이 가장 높았다.

자작나무의 경우는 폭쇄처리 조건에 관계없이 3시간 가수분해가 환원당 수율이 높았으며,  $20\text{kgf/cm}^2$ , 6분 폭쇄처리가 환원당 수율이 가장

높았다. 전체적인 경향은 줄참나무와 비슷하게 나타났다.

폭쇄처리재를 1% 수산화나트륨 처리 후 2단 가수분해 한 결과를 종합하면 이미 보고된 무처리 폭쇄재보다 환원당 수율면에서 훨씬 감소하였다. 이것은 알칼리 추출에 의해 헤미셀룰로오스가 감소되었기 때문이라고 생각된다.

그림 2는 소나무, 그림 3은 신갈나무 폭쇄재를 아염소산나트륨 용액으로 처리한 후 그 잔사를 가수분해한 결과로서 소나무와 자작나무의 폭쇄재를 2%와 10% 아염소산나트륨 용액으로 처리한 후 가수분해 시간을 변화시키면서 2단 가수분해 하였으며, 가수분해 조건은 앞의 방법과 같은 조건으로 하였다.

그림 2는 소나무 폭쇄재를 2%와 10% 아염소산나트륨 용액으로 처리한 후 그 잔사를 2단 가수분해한 결과를 나타낸 것이다.

소나무 폭쇄재를 2% 아염소산나트륨 용액으로 처리한 경우 환원당 수율은 6시간 가수분해에서 각 폭쇄처리 조건에 관계없이 최대를 나타냈으며 그 수율은 90~99%로 무처리 소나무 폭쇄재보다 환원당 수율이 다소 높았다. 또한 6시간 가수분해 이후

Sheet8

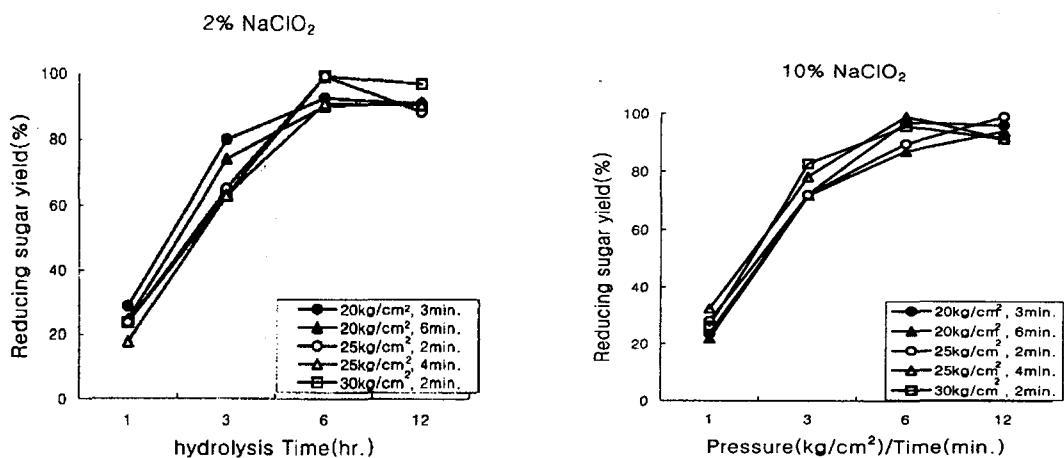


Fig.2. Effect of hydrolysis time on reducing sugar yield of pine exploded wood treated with 2% and 10% sodium chlorite. conditions : 65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20°C (primary hydrolysis) → 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100°C, 2hour (secondary hydrolysis)

에는 큰 변화가 없었고 전체적으로 각 폭쇄처리조건에 따른 환원당 수율 변화는 없었다.

소나무 폭쇄재를 10% 아염소산나트륨 용액으로 처리한 후 그 잔사를 2단 가수분해한 결과, 6시간 가수분해까지는 폭쇄처리 조건에 관계없이 급속히 증가하다가 그 이후에는 큰 변화가 없었다. 또한 최대 환원당 수율도 86-99%로 폭쇄처리 조건에 따라 큰 차이가 없었지만 전체적으로 2% 아염소산나트륨 용액 처리재보다 조금 낮았다.

이러한 결과는 Saddler 등이 폭쇄재를 아염소산나트륨으로 처리한 후에 효소가수분해를 했을 때의 결과와 거의 일치하고 있다.<sup>21)</sup>

그림 3은 자작나무 폭쇄재를 2% 및 10% 아염소산나트륨 용액으로 처리한 다음 그 잔사를 2단 가수분해 한 결과를 나타낸 것이다.

2% 아염소산나트륨 용액으로 처리한 폭쇄재는 최대 환원당에 도달하는 가수분해 시간은 6시간으로 소나무의 경우와 일치하였다.

최대 환원당 수율은 저압폭쇄재의 경우 약 83%, 고압폭쇄재의 경우 93-99%로 무처리 자작나무 폭쇄재보다 훨씬 높았으며 저압폭쇄재보다 고압폭쇄

재가 환원당 수율면에서 우수하였다. 또한 소나무에 비해서도 최대 환원당 수율이 높았다.

자작나무 폭쇄재를 10%로 아염소산나트륨 용액으로 처리한 다음 그 잔사를 2단 가수분해한 결과, 6시간 가수분해 함으로서 최대 환원당 수율에 도달 하며 고압폭쇄재와 저압폭쇄재에 있어서 뚜렷한 차이점은 없었다. 환원당 수율면에서 무처리 자작나무 폭쇄재보다 15-20% 높았으며, 2% 아염소산나트륨 용액 처리재보다 낮게 나타났다.

이상의 결과에서 아염소산나트륨 용액으로 처리한 폭쇄재의 산가수분해 결과를 종합하면 아염소산나트륨 용액으로 처리한 폭쇄재는 무처리 폭쇄재에 비하여 최대 환원당 수율에 도달하는 시간은 2배 연장되었으나 그 수율은 무처리 폭쇄재보다 훨씬 높았다.

### 3.4 산가수분해액의 구성당 분석

표 6은 1% 수산화나트륨 용액으로 폭쇄재를 추출한 잔사의 2단 가수분해액을 구성당 분석한 결과를 나타낸 것이다.

이미 李等<sup>16)</sup>이 보고한 것처럼 폭쇄재의 구성당

Sheet8

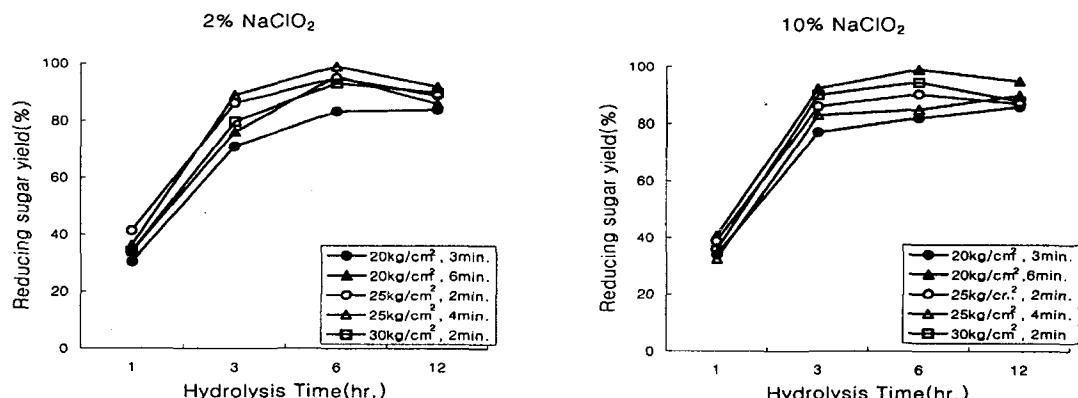


Fig.3. Effect of hydrolysis time on reducing sugar yield of birch exploded wood treated with 2% and 10% sodium chlorite. conditions : 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C (primary hydrolysis) → 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, 2hour (secondary hydrolysis)

Table 6. Sugar composition of acid hydrolysis solution of the exploded wood extracted 1% sodium hydroxide.

Species	Exploded condition			Sugar composition(%)				
	kgf/cm <sup>2</sup>	Min.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.	Rham.
<i>Pinus densiflora</i>	20	3	T	12.0	5.3	T	82.7	T
	20	6	T	8.0	2.7	T	89.3	T
	25	2	T	8.1	3.5	T	88.4	T
	25	4	T	8.5	T	T	91.5	T
	30	2	T	9.5	1.0	T	90.5	T
<i>Quercus serrata</i>	20	3	T	22.5	1.0	T	76.5	T
	20	6	T	33.0	T	T	67.0	T
	25	2	T	19.4	T	T	80.6	T
	25	4	T	11.5	T	T	88.5	T
	30	2	T	15.3	T	T	84.7	T
<i>Betula platyphylla var.japonica</i>	20	3	T	41.4	T	T	58.6	T
	20	6	T	15.3	T	T	84.7	T
	25	2	T	21.4	T	T	78.6	T
	25	4	T	13.4	T	T	86.6	T
	30	2	T	11.7	T	T	88.3	T

Notes : T: trace, below 0.1%

분석 결과와 비교하면 알칼리 추출로 인하여 상당량의 헤미셀룰로오스가 추출되었다는 것을 알 수 있으며, 소나무에서는 고압으로 갈수록 mannose 잔기가 감소하였고 상대적으로 glucose잔기가 증가하였다. 이것은 조직의 파괴가 심해져 2차벽 중층에 분포하고 있는 헤미셀룰로오스의 추출이 쉬워졌다고 생각된다.

이러한 결과는 졸참나무와 자작나무에서도 동일한 결과를 나타내고 있다. 또한 자작나무에서는 고압·장시간 폭쇄처리할수록 현저하게 xylose잔기의 함량이 줄었다.

#### 4. 결 론

소나무와 졸참나무 및 자작나무의 칩을 폭쇄 전처리한 다음 탈리그닌 처리 후 산가수분해하고 그 성상을 분석하였다.

폭쇄재를 수산화나트륨으로 추출한 결과 1% 수

산화나트륨 추출이 잔존 리그닌 함량이 비교적 낮았으며, 침엽수재보다는 활엽수재에서 탈리그닌 효과가 뚜렷하였다.

아염소산나트륨 처리는 수산화나트륨 추출보다 탈리그닌 효과가 우수 하였으며, 농도별로는 10% 처리가 2% 처리보다 효과적으로 나타났다.

1% 수산화나트륨으로 추출한 폭쇄처리재의 2단 가수분해에서 무처리 폭쇄재보다 가수분해 환원당 수율이 높았다.

아염소산나트륨으로 처리한 폭쇄재의 2단 가수분해는 6시간 반응에서 최대 환원당 수율을 나타냈으며 수율은 무처리 폭쇄재에 비해서 약 20% 정도 높았다.

1% 수산화나트륨 용액으로 추출한 잔사의 구성성분 분석 결과 상당량의 헤미셀룰로오스가 추출되어 glucose잔기의 함량이 높게 나타났으며, 폭쇄처리 조건이 강할수록 glucose함량이 높게 나타났다.

## 인용 문헌

1. Tanahashi, M., T. Higuchi, H. Kobayashi, Y. Togamura and M. Shimada., Charaterization and nutritrional improvement of steam exploded wood as ruminant feed. Cellulose chem. & tech. 19 : 687-696(1985).
2. 近藤民雄. 右田伸彦. 米澤保正. 木材化學(下). 共立出版株式會社. 東京. p387(1968).
3. 管原康里.高橋璋.. セルロース試料の酸加水分解による糖化. 纖維學會誌. 44(1) : 13-58(1988)
4. Goldstein, I. S., Organic chemicals from biomass. CRC Press Inc. Boca Raton. pp.1-100(1981).
5. Goldstein, I. S., The hydrolysis of wood. Tappi. 63(9) : 141-143(1980).
6. 西田二.. 木材化學工業(下). 朝倉書店. 東京. p980(1946).
7. 三浦伊八郎. 西田二.. 木材化學. 丸善出版株式會社. 東京. p441(1948).
8. 伊藤多賀司, 中山信子., 木材糖化の前處理に關する研究(1). 木材學會誌. 4(4) : 142-145(1958).
9. 伊藤多賀司, 中山信子., 木材糖化の前處理に關する研究(2). 木材學會誌. 4(6) : 223-226(1958).
10. 小川博嗣., セルロースの希硫酸法加水分解における糖收率と濃度の經濟性及ぼす影響について. 紙 パ 技 協 誌 . 38(10) : 1040-1046(1984).
11. Wayman, M., A. Tallevi and B. Winsborrow., Hydrolysis of biomass by sulfur dioxide. Biomass. 6 : 183-191(1984).
12. Beck, M. J., R. C. Strickland., Production of ethanol by bioconversion of wood sugars derived from two-stage dilute acid hydrolysis of hard wood. Biomass. 6 : 101-110(1984).
13. 이종윤외 3명.. 목재화학. 선진문화사. 서울. pp.369-371(1981).
14. Bochardt, L.G., C.V. Piper., A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetate. Tappi. 53(2) : 257-260(1970).
15. Vidal, T., J. F. Colom Pastor.. Determination of carbohydrates by gas chromatography. Tappi. 70(9) : 132(1984).
16. 이종윤, 박상진, 이석건, 조남석, 장준복, 안병조.. 목질계 Biomass의 이용(1). 목재공학. 17(2) : 65-73(1989).
17. Browning, B. L., The chemistry of wood. Inter Science publishers. New York. pp. 564-569(1963).
18. Wenzl, H. F., The chemical technology of wood. Academic press. New York. pp. 178-237(1975).
19. Tanahashi,H., S. Takada, T.Aoki, T. Goto, T. Higuchi and S.Hanai.. Characterization of explosion wood. Wood research. 69 : 36-51(1982).
20. 양재경, 장준복, 이종윤.. 목질계 Biomass의 이용(2). 목재공학. 17(3) : 1-7(1989).
21. Saddler, J. N., H. H. Brownell, L. P. Clermont and N. Levitin.. Enzymatic hydrolysis of cellulose and various pretreated wood fractions. Biotech. and bioeng. 24 : 1389-1402(1982).