

소나무 수피의 총합적 이용 (제5보)^{*1}
-소나무 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논에 의한 탈리그닌-
문 성 필^{*2,3} · 박 성 천^{*2}

Utilization of Pine Bark (Part 5)^{*1}
-Alkaline Sulfite-Anthraquinone Delignification of Pine Bark-
Sung-Phil Mun^{*2,3} · Sung-Chun Park^{*2}

ABSTRACT

Alkaline sulfite-anthraquinone(AQ) cooking was examined for their effectiveness in delignification of pine (*Pinus densiflora* S. et Z.) bark. Better delignification was achieved with alkaline sulfite liquor compared to monosulfite liquor, but the degree of delignification was less than 90% indicating need for improvement in cooking method. Remarkable increase in the rate of cooking and delignification was obtained by the simple addition of AQ to the alkaline sulfite cooking. Selectivity of delignification was also improved by the addition of AQ. Consequently, 90% of delignification was achieved with the addition of 0.2% AQ to the alkaline sulfite cooking. The selectivity of delignification was slightly affected by cooking temperature and NaOH concentration during alkaline sulfite-AQ cooking of the bark. The selectivity of delignification was highly affected by the concentration of Na₂SO₃, and the optimum concentration of Na₂SO₃ for the high delignification was 30% as Na₂O.

Keywords : pine bark, alkaline sulfite-anthraquinone, monosulfite, delignification

- 요약 -

소나무 수피를 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AQ) 증해하고, 고도로 탈리그닌 시킬 수 있는 조건을 검토하였다. 수피의 탈리그닌은 약알칼리성 아황산염 증해 조건에서보다 알칼리성 아황산염 증해 조건에서 용이하였다. 그러나 알칼리성 아황산염 증해조건에서도 수피리그닌의 90%이상을 용출시키기는 어려웠다. AQ는 알칼리성 아황산염 증해 조건에서 수피의 증해 및 탈리그닌 속도를 현저하게 향상 시킬 뿐만 아니라 탈리그닌 선택성도 개선시켰다. 결과적으로 수피에 대하여 0.2% AQ의 첨가로 90%이상의 탈리그닌이 가능하였다. 수피 알칼리성 아황산염-AQ증해시 증해온도 및 NaOH의 투입량은 탈리그닌 선택성에 대해서 큰 영향을 미치지 못하였다. 그러나 Na₂SO₃ 투입량은 수피의 탈리그닌 선택성에 큰 영향을 미쳐 Na₂O로서 30%의 Na₂SO₃ 투입조건에서 가장 양호한 탈리그닌을 나타내었다.

^{*1} 접수 1999년 3월 30일, Received March. 30, 1999.

본 연구는 95 농림수산 기술개발사업(첨단기술개발과제)의 연구비지원으로 수행 되었음.

^{*2} 전북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Republic of Korea

^{*3} 전북대학교 농업과학 기술연구소 The Institute of Agricultural Science & Technology, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Rep. of Korea

1. 서 론

전보(Mun & Kim, 1994a,b)에서 펄프·제지공장이나 섬유관 공장 등에서 대량으로 배출되는 소나무 수피를 유효이용하기 위하여 다양한 산성 및 중아황산염 증해조건하에서 탈리그닌 특성을 검토하였다. 그 결과 산성 아황산염 증해의 경우 증해후기에 촉합반응이 현저하여 가용성 염기를 사용하는 경우에도 50%이상의 탈리그닌은 곤란하였다(Mun & Kim, 1994a) 약산성의 중아황산염 증해 조건의 경우 사용된 염기에 따라 증해성의 차이는 있었지만, 본 조건으로도 80%이상의 탈리그닌은 기대하기 어려웠다(Mun & Kim, 1994b). 따라서 수피의 유효 이용을 위해서는 소나무 수피의 주성분을 이루고있는 리그닌 및 그 관련물질의 용출을 극대화 시킬 수 있는 증해방법이 필요하다고 생각되었다.

한편, 알칼리성 아황산염 증해의 경우, 알칼리에 의한 수피조직내 침투가 용이 할 뿐만아니라 수피의 산성 및 중아황산염 증해조건에서 산에 의한 수피 리그닌 및 그 관련물질의 축합이 억제될 수 있어 리그닌 및 그 관련성분의 용출이 용이할 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 수피성분중 리그닌 및 그 관련물질을 최대한 용출시키기 위하여 우선 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해조건을 소나무 수피분말에 적용하여 그 효과를 검토하였다. 그 후 중성 아황산염(Virkola *et al*, 1981; Lim & Mun, 1992), 알칼리성 아황산염(Oh *et al*, 1987), 소다 또는 크라프트(Iiyama *et al*, 1978; Nomura & Nakamura, 1978; Gierer *et al*, 1983; Meshitsuka, 1987) 증해시 탄수화물을 안정화시켜 수율을 증가시키며, 탈리그닌을 촉진시킨다고 알려져있는 안트라퀴논(AQ)을 소나무 수피의 알칼리성 아황산염 증해시에 도입하

여 목재의 경우와 같이 탈리그닌에 도움이 되는지를 수피분말을 이용한 소량 증해조건으로 검토하였다. 이들 실험으로부터 탈리그닌도가 90%이상의 증해조건을 확립하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

소나무(*P. densiflora*)수피는 전보(Mun & Kim, 1994a,b)에서 나타낸 것처럼 전주시 소재 (주)한솔제지에서 입수한 것이며, 풍건 수피는 1×1cm의 체로 친후 체에 남는 부분을 Wiley mill로 분쇄하였다. 분말중 40~80메쉬 부분을 취하여 수피의 화학적 조성 분석 및 최적 증해조건 검토를 위한 소량 증해에 사용하였다.

2.2 수피의 분석

본 연구에 사용된 수피는 새롭게 입수한 것이며, 이들 수피에 대한 분석은 전보와 동일하게 다시 수행하였다. 그 결과 일부 추출물을 제외하고 대부분의 성분들을 이전과 거의 동일하였다. 참고로 본 실험에 사용된 수피분말의 리그닌의 함량(Klason + 산 가용성 리그닌)은 46.7%였다.

2.3 증해

Table 1에 본 실험에서 검토한 약알칼리성의 monosulfite법, 강알칼리성의 아황산염법 및 알칼리성 아황산염 조건에 촉매로 안트라퀴논(AQ)을 첨가한 증해법의 조건에 대하여 나타내었다. 증해는 35mL용량의 소형 스텐레스스틸제 볼베에 40~80메쉬의 수피분말 2.5g(o.d)과 각각의 증해액을 넣고, 자

Table 1. Cooking conditions of pine bark

Cooking method	Monosulfite	Alkaline sulfite	Alkaline sulfite-AQ
Cooking temp.(°C)	170	170~180	170~190
Na ₂ SO ₃ (% as Na ₂ O)	30	20~30	20~30
NaOH(% as Na ₂ O)	-	3.7~7.4	1.85~11.1
AQ(% on bark)	0, 0.2	-	0.1~0.5

Time to max. temp.: 90 min., Liquor to bark ratio: 6.

동 온도조절기가 부착된 PEG(polyethylene glycol) bath에서 실시하였다. 균일한 증해를 위하여 볼베를 증해 개시후 60분 이후부터 30분 간격으로 진탕하였다. 증해 종료후 볼베는 냉수 중에 투입하여 급격하게 냉각시켰다. 내용물은 1G1 글래스필터로 여과하여 폐액과 잔사를 분리하였다. 잔사는 중류이온교환수로 충분히 수세한 후 약 12시간 105℃에서 건조시키고 증해 수율을 측정하였으며, 잔사중 일부는 잔존 리그닌 함량 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해

수피중에 다량의 리그닌 및 그 관련물질이 존재하는 것을 고려하여 약알칼리성의 아황산염 증해의 경우 Na_2SO_3 의 투여량을 Na_2O 로서 30%로 하였으며, 알칼리성 아황산염 증해의 경우 Na_2SO_3 와 NaOH 를 Na_2O 로서 각각 30%와 7.4% 투여하여 증해하였다. 각 증해조건에 있어서의 증해속도를 Fig. 1에 나타내었다. 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해 조건에서는 초기 증해가 급속하게 진행되어, 증해 50분에

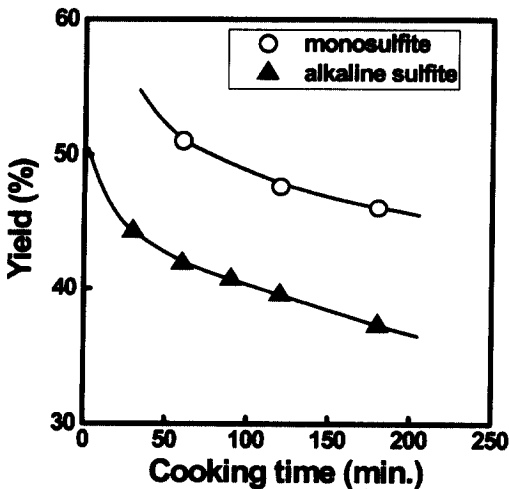


Fig. 1. Total yield as function of cooking time for monosulfite and alkaline sulfite cooking
 Monosulfite: cooking temp. 170℃, Na_2SO_3 30%(as Na_2O),
 Alkaline sulfite: cooking temp. 170℃, Na_2SO_3 30% (as Na_2O), NaOH 7.4%(as Na_2O).

수율이 40~50%를 나타내었다. 이후에는 증해 속도가 느려졌다. Fig. 2는 탈리그닌 속도를 나타낸 것으로서, 약알칼리성인 monosulfite 증해보다 알칼리성 아황산염 증해의 경우 그 속도가 빨랐으며, 증해시간 180분에 80%이상의 탈리그닌이 가능하였다. 그러나 보다 높은 탈리그닌을 위해서는 장시간이 필요할 것으로 생각되었다. Fig. 3은 탈리그닌 선택성을 나타

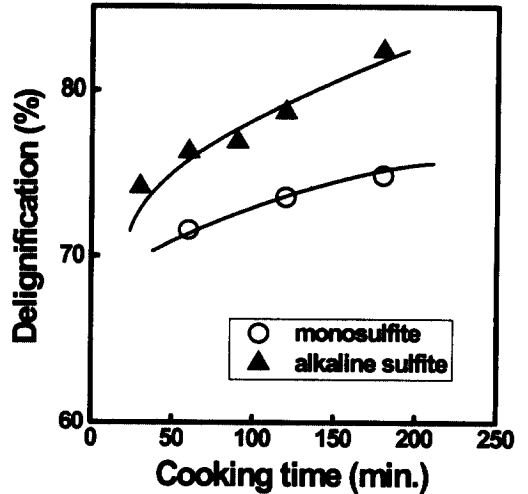


Fig. 2. Delignification as function of cooking time for monosulfite and alkaline sulfite cooking. Cooking conditions are the same as in Fig. 1.

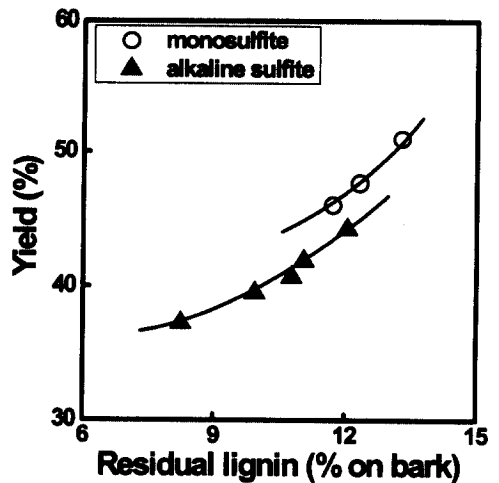


Fig. 3. Selectivity of delignification during monosulfite and alkaline sulfite cooking.

넌것으로서 monosulfite 증해조건이 알칼리성 아황산염 증해조건보다 그 선택성이 양호하였다. 이러한 사실은 증해시 약알칼리성에 의한 수피 탄수화물의 분해가 억제되기 때문으로 생각되지만, 증해속도가 알칼리성 아황산염 증해법에 비하여 매우느려 고도의 탈리그닌에는 부적합하다고 생각되었다. 이상의 결과로부터 수피증해시 pH를 높이는 것이 탈리그닌 및 증해 속도를 개선할 수 있는 방법이라고 사료되었다. 그러나 여전히 알칼리성 아황산염 증해조건에서의 최대 탈리그닌도는 82% 정도로서 90% 이상의 고도의 탈리그닌을 기대하기는 어려웠다.

한편, 1970년대 개발된 AQ는 전술한바와 같이 알칼리성 증해조건에서 증해속도와 탈리그닌 선택성을 향상시킨다고 보고되어있다. 따라서 수피의 알칼리성 아황산염 증해시 탈리그닌을 더욱 개선시킬 목적으로 AQ를 첨가하고 그 효과를 검토하였다.

3.2 알칼리성 아황산염-AQ 증해

소나무 수피의 알칼리성 아황산염 증해시 AQ의 가장 현저한 효과는 증해속도를 현저하게 향상(Fig. 4)시킨다는 것이며, 또한 Fig. 5에 나타난 것처럼 탈리그닌에 뛰어난 효과를 나타낸다는 것이다. 이들 효과는 단지 0.1%의 AQ첨가로도 현저하게 나타났으며, 0.2% 이상의 첨가부터는 탈리그닌 선택성도 현저

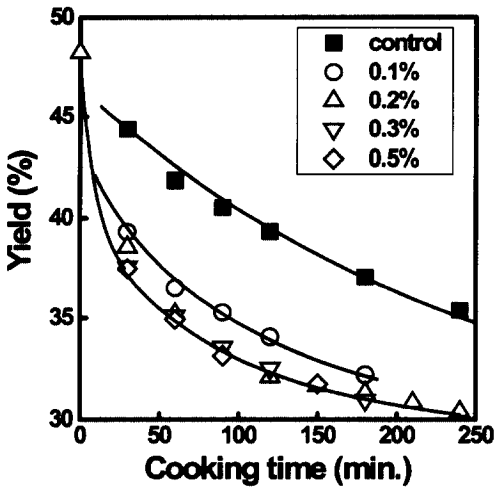


Fig. 4. Effect of AQ on cooking rate during alkaline sulfite cooking. Conditions: Cooking temp. 170°C, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O).

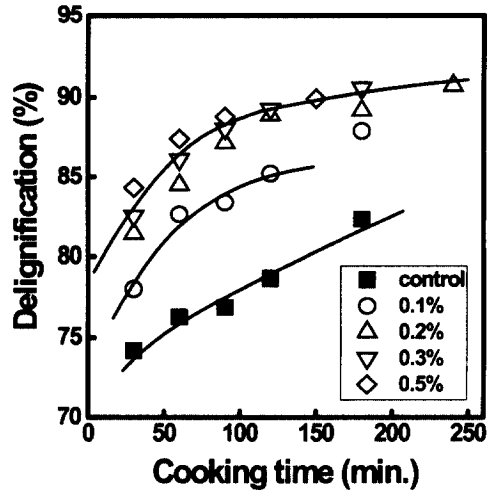


Fig. 5. Effect of AQ on delignification during alkaline sulfite cooking.

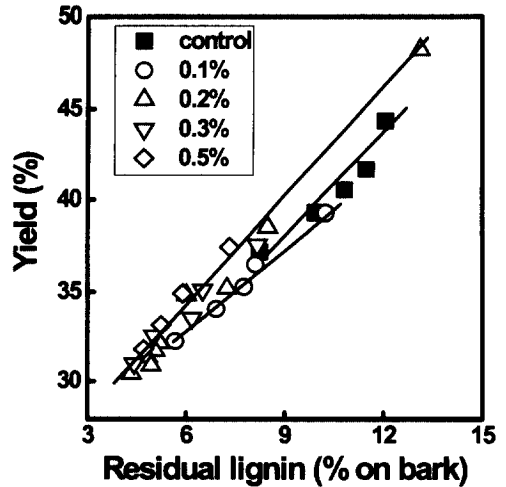


Fig. 6. Effect of AQ on selectivity of delignification during alkaline sulfite cooking.

하게 개선되었다(Fig. 6). 즉, 알칼리성 아황산염 증해에서의 최대 탈리그닌도는 약 82%였지만, 동일 조건하에서 AQ를 0.2% 첨가함으로써 약 90% 이상의 고도의 탈리그닌이 가능하였다. 이러한 결과는 증해시 첨가된 AQ가 리그닌의 분해를 촉진시키고 이들 분해된 리그닌은 설폰화되어 용이하게 용출되기 때문으로 생각되었다. 이들 결과로부터 소나무 수피의

고도의 탈리그닌 및 증해촉진을 위해서는 AQ를 도입하는 것이 유리하다고 생각되었다. 한편 0.2% 이상의 AQ첨가에서는 증해와 탈리그닌속도 및 탈리그닌 선택성에 있어서 그 차이가 거의 없었다(Fig. 4, 5, 6). 이상의 결과로부터, 소나무 수피 증해에 있어서 AQ의 효과는 목재의 그것에 비하여 더욱 현저하였으며, AQ의 적정 첨가량은 수피에 대하여 0.2%로 생각되었다.

따라서 소나무 수피의 알칼리성 아황산염 증해시의 AQ첨가량을 0.2%로 하고 약액 및 증해온도 등을 변화시켜 최적 증해조건을 도출하고자 하였다.

3.2.1 증해온도의 영향

소나무 수피의 알칼리성 아황산염-AQ(이후 AS-AQ로 약칭함) 최적 증해 조건을 찾기 위하여 증해온도에 대한 영향을 검토하였다. 증해온도를 170℃에서 180℃로 올리면, 여기서는 나타내지 않았지만, 탈리그닌 및 증해가 약간 촉진되었다. 그러나 170℃의 온도 조건에서도 증해시간을 연장함에 의하여 탈리그닌이 어려운 수피의 경우에도 90%이상의 탈리그닌은 가능하였다. Fig. 7에 나타난 것처럼 증해온도에 의한 탈리그닌 선택성은 전반적으로 큰 차이가 없었다. 일반적으로 증해온도가 10℃ 상승하면, 반응

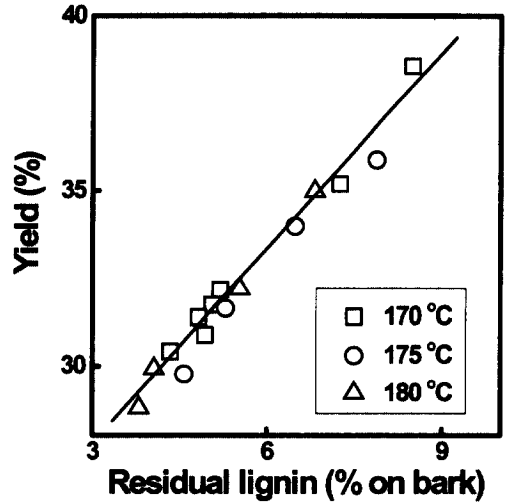


Fig. 7. Effect of cooking temperature on selectivity of delignification during alkaline sulfite-AQ cooking.

Conditions: Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O).

Table 2. Effect of Na₂SO₃ during alkaline sulfite-AQ cooking

Na ₂ SO ₃ % (as Na ₂ O)	Time (min.)	Yield (%)	Lignin (% on bark)	Delignification (%)
20	60	36.5	8.5	74.6
	120	34.1	7.2	81.9
	180	32.7	6.2	84.6
25	60	37.7	9.2	80.3
	120	34.2	7.4	84.2
	180	33.5	7.3	84.4
30	0	48.2	13.1	71.9
	30	38.6	8.5	81.8
	60	35.2	7.3	84.5
	90	34.8	6.0	87.1
	120	32.2	5.2	88.9
	150	31.7	5.1	89.2
	180	31.4	4.8	89.7
	210	30.9	4.9	89.4
240	30.4	4.3	90.7	

NaOH 7.4% (as Na₂O), AQ 0.2% (on bark), Cooking temp. 170℃.

속도에 있어서 큰 차이를 나타내지만. 본 수피의 증해의 경우, 10℃의 증해온도의 차이에서 약간의 증해 및 탈리그닌 속도의 차이는 관찰되었으나, 탈리그닌 선택성의 개선은 관찰되지 않아 고온의 증해는 바람직하지 않은 것으로 생각되었다. 그러나 본 연구의 경우, 균일한 결과를 얻기 위하여 수피분말을 사용하였으므로, 수피자체를 그대로 사용할 경우에는 증해온도가 큰 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각되었다. 본 부분에 대해서는 다음 보고의 수피 대량 증해조건에서 상세히 설명하기로 한다.

3.2.2 Na₂SO₃의 영향

증해액중의 Na₂SO₃는 리그닌의 설폰화에 있어서 중요한 약품이다. Table 2에 수피 AS-AQ증해시 Na₂SO₃의 효과에 대하여 정리하였다. 본 결과에서 Na₂SO₃를 20~25% 첨가해도 증해성에는 큰 차이가 없었다. 또한 Fig. 8에 나타난 것처럼 탈리그닌 선택성에 있어서도 거의 유사하였다. 그러나 Na₂SO₃ 30%의 조건에서는 Table 2에 나타난 것처럼 증해가 촉진되었으며, 20~25%(as Na₂O)의 경우보다 탈리그닌 선택성이 현저하게 개선되어 가장 양호한 선택성을 나타내었다(Fig. 8). 즉 Na₂SO₃ 20~25%(as Na₂O) 조건에서는 최대 탈리그닌도가 약 84~85%를 나타내었지만 Na₂SO₃ 30%(as Na₂O) 조건에서는

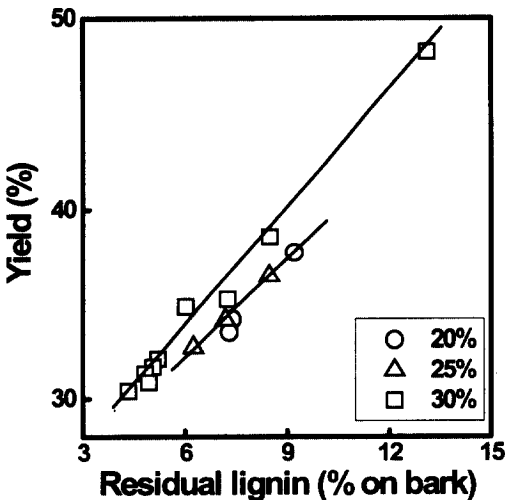


Fig. 8. Effect of Na₂SO₃ on selectivity of delignification during alkaline sulfite-AQ cooking. Conditions: Cooking temp. 170℃, AQ 0.2%, NaOH 7.4% (as Na₂O).

91%의 탈리그닌도를 나타내어 소나무 수피중 리그닌 및 그 관련물질의 설폰화물을 고도로 용출시킬수 있을 것으로 생각되었다.

3.2.3 NaOH의 영향

Na₂SO₃ 투여량을 30%(as Na₂O), AQ 0.2%로 고정하고 NaOH 투여량을 0~11.1%(as Na₂O)까지 변화시키면서 증해를 실시하였다. AS-AQ증해시 NaOH 농도를 증가시키면 증해속도가 빨라지며 탈리그닌도 촉진되었다. 그러나 Fig. 9에 나타난 것처럼 NaOH 0~7.4%(as Na₂O)의 범위에서는 탈리그닌 선택성에 큰 차이를 나타내지 않았다. 즉, NaOH 11.1%(as Na₂O)의 조건에서는 7.4%의 조건과 증해 및 탈리그닌 속도가 거의 같았으나, Fig. 9에 나타난 것처럼 탈리그닌 선택성이 나빠져 수피의 AS-AQ증해시 고농도의 NaOH는 도리어 좋지 않은 것으로 생각되었다. 따라서 AS-AQ 증해시 NaOH의 적정 첨가량은 7.4%로 생각되었다.

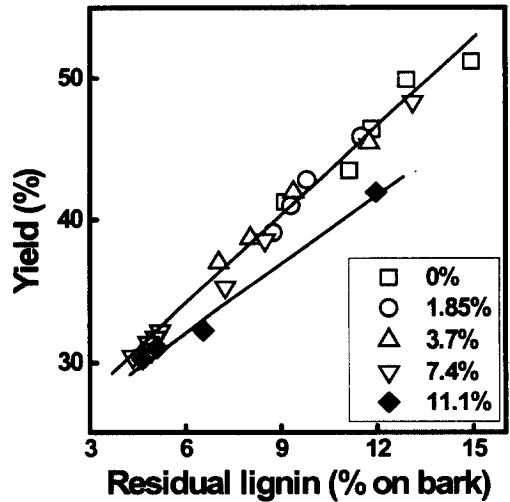


Fig. 9. Effect of NaOH on selectivity of delignification during alkaline sulfite-AQ cooking. Conditions: Cooking temp. 170℃, AQ 0.2%, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O).

3.2.4 수피분말의 최적 AS-AQ탈리그닌 조건

소나무 수피를 다양한 조건의 AS-AQ증해하여 90%이상의 탈리그닌이 가능한 조건을 검토하였다. 그 결과 수피 분말의 경우 증해온도 170~175℃, 증

해시간 2시간, Na_2SO_3 투입량 30%(as Na_2O), AQ 0.2%, NaOH 투입량 7.4%(as Na_2O)가 최적 증해조건으로 판단되었다. 단, 본 증해조건은 40~80메쉬의 수피분말을 대상으로 실험한 것으로서 앞으로 분말 상태가 아닌 수피덩어리의 경우 증해액의 침투, 증해되기 어려운 외수피의 함량등에 의하여 약간 차이가 있을 수 있을것으로 생각되었다.

4. 결 론

기계펄프 공장에서 배출되는 소나무 수피를 고도로 탈리그닌 시키기 위한 조건을 찾기 위하여 아황산염-AQ 증해액으로 처리하고 각각의 조건에서의 탈리그닌 특성을 검토하였다.

소나무 수피를 알칼리성 아황산염 조건에서 증해하면, 약알칼리성 조건에 비하여 증해 및 탈리그닌이 현저하게 개선되었다. 그러나 알칼리성 아황산염 증해만으로 고도의 탈리그닌을 시키기에는 어려웠지만 0.2%의 AQ첨가는 증해를 현저하게 촉진시킬 뿐만 아니라 탈리그닌 선택성의 향상 또한 가능하게 하여 90%이상의 탈리그닌도를 나타내었다. 또한 알칼리성 아황산염-AQ 증해시 증해온도의 상승 및 NaOH 농도의 증가는 증해속도의 향상에 기여하였으며, 아황산염 농도의 증가는 탈리그닌 선택성 향상에 기여하였다. 결과적으로 탈리그닌이 어려운 수피의 경우일 지라도 본 증해 방법에 의하여 90%이상의 탈리그닌이 가능하였으며, 수피의 약50%를 차지하는 리그닌 및 그 관련물질을 본 알칼리성 아황산염-AQ증해에 의하여 거의 대부분 용출 가능하므로 앞으로 수피성분의 분리 이용에 큰 도움이 될 것으로 생각되었다.

참 고 문 헌

1. Gierer, J., M. Kjellman, and I. Norén. 1983. Alkaline delignification in the presence of anthraquinone/anthrahydroquinone. *Holzforchung*. 37(1): 17-22.
2. Lim, K.-P. and S.-P. Mun. 1992. Neutral sulfite-anthraquinone pulping-Neutral sulfite -anthraquinone pulping characteristics of pine, oak and birch woods. *J. Korea Tappi*. 24(2): 29-39.
3. Iiyama, K., A. G. Kulkarni, Y. Nomura, and J. Nakano. 1978. Studies on anthraquinone additives in alkaline cooking. *Mokuzai Gakkaishi*. 24(10): 766-768.
4. Meshitsuka, G. 1987. Alkaline pulping with anthraquinone additives. *Senigakkaishi*. 43(8): 299-305.
5. Mun, S.-P. and J.-P. Kim. 1994a. Utilization of pine bark(I) Chemical compositions and characterization of Ca-base acid sulfite cooking of pine bark. *Mokchae Konghak(J. Korean Wood Sci. & Technol.)*. 22(1): 28-33.
6. Mun, S.-P. and J.-P. Kim. 1994b. Utilization of pine bark(II) Characterization of Mg- and Na-base acid sulfite cooking. *Mokchae Konghak*. 22(1): 34-39.
7. Nomura, Y. and M. Nakamura. 1978. Studies on quinone cooking(Part 1) Effect of quinone addition on alkaline cooking. *Japan Tappi*. 32(12): 713-721.
8. Ohi, H., A. Ishizu, and J. Nakano. 1987. Delignification rate in alkaline sulfite -quinone cooking of softwood and hardwood-Comparison with delignification rate in soda and kraft cooking-. *Japan Tappi*. 41(5): 33-40.
9. Virkola, N.-E., R. Pusa, and J. Kettunen. 1981. Neutral sulfite AQ pulping as an alternative to kraft pulping. *Tappi*. 64(5): 103-107.