

고추 줄기의 화학 조성분 및 알칼리 펄프화*1

김철현*2 · 김영욱*2 · 박성배*2 · 엄태진*2†

Chemical Composition and Alkaline Pulping of a Stem of Red Pepper (*Capsium annuum* L.)*1

Chul Hyun Kim*2 · Young Yook Kim*2 · Soung Bae Park*2 · Tae Jin Eom*2†

요 약

고추줄기의 화학 조성분과 lignin 화학구조를 분석하였고, 알칼리 증해 적성과 pulp의 섬유장을 측정한 후 목재와 비교하였다. 고추줄기의 화학 조성은 목재에 비해 추출성분, 회분함량이 높았으며, Klason lignin은 침·활엽수의 중간 정도의 함량을 나타내었다. 고추줄기 Klason lignin의 원소분석은 자작나무의 Klason lignin과 비교하여 탄소와 수소는 유사한 양으로 나타난 반면 산소의 함량은 낮게 나타나고 질소의 함량은 비교적 높게 나타났다. 니트로벤젠 산화분해는 S/V가 1보다 낮으므로 고추줄기 리그닌은 vanillin의 양이 syringaldehyde보다 상당히 많은 침엽수 리그닌과 유사한 구조를 보이는 것으로 추정되었다. 고추줄기의 알칼리 증해 적성은 활성알칼리 20%, 액비 1 : 7의 조건하에서 0.2%-Anthraquinone을 첨가하여 증해하는 것이 리그닌 함량과 수율면에서 최적 증해 조건이었다. 고추줄기 pulp의 섬유장은 약 0.47 mm로 보통 목재섬유에 비해서 매우 짧아 고추대 만으로 제지용 pulp를 제조하는 것보다는 목재 pulp와 혼합하여 사용하거나 비교적 단 섬유가 많이 필요한 특수한 용도로 사용 가능하다.

ABSTRACT

Chemical compositions and chemical structure of lignin and alkali cooking condition and fiber length of red pepper were investigated and compared to those of woods. The chemical compositions of red pepper were higher component of extraction than that of wood. The contents of carbon and hydrogen of Klason lignin in red pepper were similar to that of pine and birch wood. On the other hand, the contents of oxygen and nitrogen of Klason lignin in the red pepper were higher than that

* 1 접수 2003년 7월 2일, 채택 2003년 9월 17일

* 2 경북대학교 농업생명과학대학, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

† 주저자(corresponding author) : 엄태진(e-mail: tjeom@knu.ac.kr)

of wood. The result of nitrobenzene oxidation shows that Klason lignin of red pepper was similar to lignin of softwood. The best alkali cooking condition of red pepper was 0.2%-anthraquinone, active alkali of 20% and liquor ratio of 1:7. The fiber length of red pepper was about 0.47 mm. Therefore, the red pepper fiber will be able to use special purpose of short fiber.

Keywords: red pepper, chemical composition, Klason lignin, nitrobenzene oxidation, alkali-cooking

1. 서 론

고추(*Capsium annuum* L.)는 열대 아메리카 원산으로서 조선왕조 중엽에 담배, 호박과 함께 우리나라에 도입되었다. 고추는 비타민 A와 C가 풍부하며 Capsaicin에 의한 매운 맛과 살균력을 이유로 우리나라의 대표적인 향신료로서 거의 모든 요리에 첨가되고 있다고 해도 지나치지 않다고 할 수 있다(이우승, 1994).

식물학적으로는 열대원산의 다년생 식물이지만 우리나라와 같은 온대지방에서는 일년생 식물이며, 재배학적 측면에서는 유전적으로 매우 개량되어 재배가 쉽고 수익성이 높은 경제 작물이다.

농가의 소득을 보장해주는 작물로서 연간 건고추의 생산량이 약 20만 톤(농림부, 2002)에 이르고 있으며 효율적으로 유통 관리되고 있다. 그러나 고추를 수확하고 남은 잔재로서 고추줄기(고추대)는 고추의 수확량에 대비하여 보면 연간 발생량이 수 백만 톤을 넘을 것으로 추정되나 대부분 현장에 방치되거나 소각처리 되고 있는 실정이다.

한편, 오늘날 종이는 단순히 어떤 정보를 기록하거나 전달, 보관하는 매스 미디어로서의 문화적 기능뿐만 아니라, 첨단 산업용재로까지 그 역할이 확대되고 있다. 따라서, 우리는 종이 없는 일상 생활이란 상상할 수 없게 되었으며 종이의 제조와 가공 기술 또한 하루가 다르게 진보·발전되고 있다. 전 세계에서 생산되고 있는 제지용 펄프의 약 93%가 목재로부터 얻어지고 있으나 현재 펄프·제지산업은 원재료의 확보와 더불어 가격상승 등 여러 가지 어려움을 겪고 있는 실정이다.

따라서 목재의 대체원료 개발이 시급하여 여러 방안이 제시되고 있다. 이 중에서도 수집이 용이할 뿐

아니라 생산량이 풍부하며 가격경쟁력까지 갖춘 비목질계 섬유자원의 이용이 다각도에서 시도되고 있다.

비목질 섬유는 palm, 대나무, 갈대 등의 섬유상 식물과 벚짚, baggasse 등의 농업폐기물로 나뉘어지며, 목재 펄프와 혼합하여 미표백지, fiber board에 사용하거나 표백하여 고품질의 인쇄용지, glassing 지 같은 특수용도로 사용하기도 한다(Aravamuthan et al., 1992; Fujii et al., 1993; Giovanni et al., 1994; Granfeldt et al., 1988; Perdue et al., 1961; Sharma et al., 1984).

본 논문은 고추줄기를 비목질계 섬유 자원으로서의 이용 가능성을 파악하기 위한 기초 자료로서 고추줄기의 화학 조성분, 리그닌의 화학적 성상 및 알칼리 증해 적성을 목재와 비교하여 고찰한 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

고추를 수확하고 난 후 노지에서 충분히 기건시킨 고추줄기를 채취하여 도양 등 이물질들을 제거하고 Willey's mill로 분쇄하여 60-80 mesh pass를 시료로 사용하였다. 증해 시험을 위해서는 고추줄기를 성냥개비 크기의 파티클로 만든 후 탈지시켜 사용하였다.

또한 대조구로서 기건된 자작나무(*Betula platyphylla* var. *japonica* H.)와 소나무(*Pinus densiflora*)를 분쇄하여 같은 입자크기의 목분을 비교를 위한 시료로 사용하였다.

Table 1. Condition of cooking

Liquor ratio	1 : 6	1 : 7	1 : 8	1 : 9	1 : 10
Active alkali (%)	16	18	20	22	24
Anthraquinone (%)	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0

2.2. 실험방법

2.2.1. 일반적 조성분 분석

각 시료의 냉수 추출, 알칼리 추출, 유기용제 추출물, 리그닌 및 회분의 함량을 분석하였다(박 등, 1993; 황 등, 1998).

2.2.2. 원소 분석

목분 시료 및 Klason lignin을 오산화인이 들어 있는 데시케이터상에서 5일간 건조시켜 원소 분석기(Carlo erba 1108)에 의해 원소조성을 분석하였다.

2.2.3. Klason lignin 제조

고추줄기 및 대조구 목분 10.0 g을 72% H₂SO₄를 가하여 4시간 동안 교반시킨 후 삼각플라스크에 옮겨 증류수를 가하여 H₂SO₄ 농도가 3%가 되도록 희석한 후 120°C 1.5 기압의 autoclaver에서 2시간 동안 가수분해시킨 후 남은 잔사를 얻었다.

2.2.4. IR spectrum

고추줄기 Klason lignin과 자작나무 및 소나무의 Klason lignin, 각각 2 mg을 198 mg의 KBr과 혼합 분쇄한 후 10 kg/cm²의 압력으로 1분간 압축하여 두께가 1~2 mm 정도의 투명한 펠릿으로 만들었다. 이것을 적외선 분광 스펙트로미터(Shimazu IR-435)를 사용하여 200~4000 cm⁻¹에서의 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2.2.5. 니트로벤젠 산화

고추줄기 목분과 Klason lignin, 자작나무 및 소나

무의 목분을 각각 50 mg씩 stainless steel bomb에 주입 한 후 nitrobenzene 0.3 ml 및 2 N 수산화칼륨 4 ml를 넣고 160°C에서 2시간 가열, 산화반응 시켰다.

반응액을 chloroform으로 추출하여 불순물을 제거한 후 내부표준물질로서 소정 농도의 2,6-dimethoxyphenol 수용액 10 ml를 첨가한 후 1 N-HCl로 pH 2~3으로 조절하고 다시 chloroform 추출한 후 sodium sulfate anhydride로 건조시키고 rotary evaporator로 감압 건조하여 건조 피리딘에 용해하여 TMS화시킨 후 가스크로마토그래피로 분석하였다(Kagawa, 1970; Naveau et al., 1972).

2.2.6. 알칼리 증해

파티클상의 고추줄기 시료 2 g을 소정농도의 NaOH 용액과 함께 stainless steel bomb에 넣어 밀폐시킨 후 oil bath 안에서 반응시켰다.

증해시간은 2시간, 증해온도는 170°C로 동일하게 하였으며 액비와 활성 알칼리 농도를 변화시켰다.

적정 증해조건을 결정한 후, 첨가제로 사용하는 Anthraquinone(AQ)의 농도를 달리하면서 증해를 실시하였으며 각 증해 조건의 변화는 Table 1에 나타내었다.

2.2.7. 섬유장 측정

증해 후 얻어진 pulp를 표준해리기를 이용하여 완전히 해섬한 후 Bismark Brown 액을 이용하여 염색하였다. 희석된 펄프 슬러리를 프레파라아트에 떨어뜨려 건조시킨 후 아라비아 고무액을 발라 cover glass를 덮어 건조시켜 제조한 프레파라아트를 광학현미경을 이용하여 섬유장을 측정하였다. 이때 섬유장은 표본 200개의 평균치로 하였다.

Table 2. Chemical composition of red pepper

	cold water extractive	1%NaOH extractive	EtOH-C ₆ H ₆	Klason lignin	UV lignin	Ash
Red pepper	55	228	26	25.4	1.9	2.6
Pine	35	14.7	4.9	26.9	0.5	0.2
Birch	4.6	11.3	3.9	23.6	0.8	0.6

(unit : %)

Table 3. Elementary analysis

	C	H	O	N
Red pepper	46.4	6.0	46.5	1.1
Pine	49.7	6.4	43.9	0.1
Birch	50.2	6.2	43.4	0.2

(unit : %)

Table 4. Elementary analysis of Klason lignins

	C	H	O	N
Red pepper K.L.	65.6	5.6	26.8	0.8
Pine K.L.	64.3	5.6	29.2	0.2
Birch K.L.	63.3	5.8	30.1	0.3

(unit : %)

3. 결과 및 고찰

3.1. 일반분석

고추줄기 및 목재의 일반 분석 결과를 Table 2에서 비교하였다. 냉수 및 1% NaOH 추출물량은 소나무나 자작나무에 비해 약간 많은 양을 보이고 Klason lignin은 침·활엽수의 중간 정도의 함량을 나타내고 있다. 산 가용성 함량이 높고, 회분함량이 목재에 비해 상당히 높은 결과를 보이고 있다.

원소 분석 결과는 Table 3과 같으며 고추줄기의 경우 질소 함량이 높게 나타나는 것은 일년간 성장한 유령의 조직이기 때문으로 생각된다.

3.2. 고추대 Klason lignin의 원소분석

Table 4는 고추대, 소나무, 자작나무 Klason lignin의 원소분석 결과이다.

이 결과를 볼 때 고추 줄기의 Klason lignin은 자작나무나 소나무 Klason lignin에 비해 탄소와 수소의 원소비율은 거의 비슷하게 나타났고 산소는 적은 반면, 질소 함량이 비교적 높게 나타난 것을 알

수 있다.

고추대의 Klason lignin의 산소량이 적은 것은 고추대 Klason lignin이 자작나무의 Klason lignin에 비하여 리그닌의 축합이 더 많이 일어났다는 것을 뜻한다. 또 질소의 함량이 많은 것은 고추대가 일년생 유령 조직에 속하므로 단백질 성분이 다량 함유되어 있어 그 성분이 Klason lignin에 상당량 포함되어 있는 것을 보여준다.

3.3. IR spectrum의 비교분석

Hergert(1960)와 Kawamura(1967) 등은 IR spectrum에 있어서 lignin-carbonyl 기의 특징적 흡수대는 1700~1650 cm⁻¹에 있으며 공역이중 결합의 흡수대는 1600 cm⁻¹ 부근이고 방향족의 흡수대는 1600 cm⁻¹, 1425 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹에 나타난다고 하였다.

고추줄기 Klason lignin의 IR spectrum에 있어서는 Fig. 1에서 보는바와 같이 방향족의 흡수대를 1580 cm⁻¹ 근처에서 볼 수 있고 1350 cm⁻¹~1100 cm⁻¹에서의 spectrum패턴으로 보아 고추줄기 Klason lignin은 목본류의 Klason lignin과 상당히 유사한 화학 구조를 갖고 있음을 추정할 수 있다.

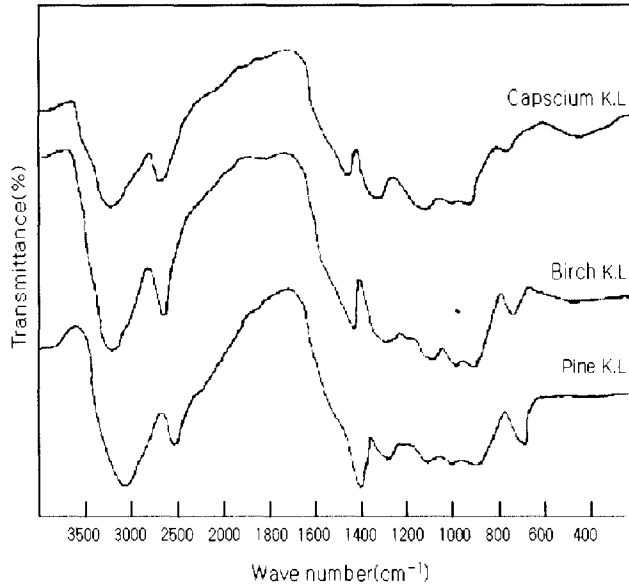


Fig. 1. Comparison of IR spectra.

Table 5. Nitrobenzene oxidation of xylems and Klason lignin

	Yield(%)			Molar ratio
	Vanillin	Syringaldehyde	<i>p</i> -hydroxybenzaldehyde	S/V
Red pepper K.L	15	12	-	0.7
Red pepper	12.4	4.1	-	0.3
Pinus K.L	28.4	-	-	-
Birch K.L	8.4	19.5	-	2.0

* S/V : Molar ratio of syringaldehyde to vanillin

3.4. 니트로벤젠 산화 분해

Table 5는 고추줄기, 소나무, 자작나무의 니트로벤젠 산화 분해물의 분석 결과이다.

위의 결과에서 볼 때 고추줄기의 vanillin의 수율이 비교적 높았으며 상대적으로 Klason lignin은 syringaldehyde의 수율이 낮게 나타났다. 이는 Klason lignin 정량시 황산에 의한 축합이 주로 guaiacyl 핵에서 일어나고 있음을 의미한다. S/V비도 1보다 적어서 고추대 리그닌에는 vanillin이 상당히 많은 양을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

또, 고추줄기 Klason lignin은 고추줄기 목분보다 그 수율이 매우 낮게 나타났는데 이것은 Klason lignin의 정량 실험 과정에서 리그닌의 축합도가 높아지는 것을 보여준다.

일반 목재의 리그닌은 침엽수의 경우에는 vanillin의 수율이 높고 S/V가 1보다 낮으며, 활엽수의 경우에는 syringaldehyde의 수율이 높고 S/V가 1보다 높게 나타난다.

그러므로 고추줄기 리그닌은 활엽수보다는 침엽수 리그닌에 보다 가까운 것을 알 수 있다.

Table 6. Pulp yield and lignin content with active alkali concentration

(unit : %)		
Content of active alkali	Yield	lignin
16	59.5	20.4
18	50.8	16.9
20	47.0	12.9
22	46.1	11.0
24	44.9	7.2

Table 7. Pulp yield and lignin content with liquor ratio

(unit : %)		
Liquor ratio	Yield	Lignin
1 : 6	47.7	13.7
1 : 7	46.7	12.3
1 : 8	47.1	12.9
1 : 9	50.8	14.8

3.5. 알칼리 증해 결과

활성 알칼리 변화에 따른 증해결과를 Table 6에 나타내었으며 증해조건은 증해온도 170°C, 액비 1 : 7, 증해시간 2시간으로 동일하다.

위의 결과에서 증해액의 활성 알칼리 농도가 16~24%로 증가함에 따라 수율과 lignin 양이 감소함을 알 수 있으며, 농도가 20~22%로 증가하는 경우를 제외하고, 각각의 농도변화에 따른 탈리그닌 정도가 유사하다. 이와 더불어 일반목재의 증해조건이 활성 알칼리 20% 내외임을 고려하면 수율과 lignin 함량 면에서 활성알칼리 농도 20%가 적합하다고 여겨진다. 이를 바탕으로 활성알칼리 농도를 20%로 동일하게 하면서 액비를 변화시켜 증해를 실시하였다. 결과는 Table 7에 나타났다.

위의 표에서 액비 1 : 7의 경우, lignin 함량이 가장 적으며 그 이상으로 액비가 증가하면 lignin 함량

Table 8. Pulp yield and lignin content with AQ (unit : %)

Concentration of AQ	Yield	Lignin
0.05	48.5	17.9
0.1	48.4	13.5
0.2	48.1	8.7
0.5	52.0	14.2
1.0	53.7	22.4

이 증가함을 알 수 있다. 수율은 액비가 1 : 6~1 : 8로 증가함에 따라 그 변화정도가 적으므로 액비 1 : 7이 적합하다고 여겨진다.

이상에서 결론지어진 활성알칼리 농도 20%, 액비 1 : 7의 조건에서 증해한 결과 일반 목재(침엽수) 펄프보다 lignin 함량이 많은 문제점이 있어 탈리그닌을 촉진하기 위해 AQ(Saad et al., 1981; Macleod, 1987; Revenga et al., 1996; Meshitsuka, 1987; Flemming et al., 1978)를 첨가하여 증해를 실시하였다.

AQ의 농도는 0.05~1.0%까지 변화시켰으며 증해 결과는 Table 8에 나타나 있다.

AQ의 농도가 0.05~0.2%로 증가할 때 펄프의 수율은 거의 일정하나 lignin 함량은 상당히 감소하여 0.2%-AQ를 첨가하였을 경우 최소치를 나타내었다. 0.2% 이상의 AQ를 첨가할 경우, 펄프의 수율은 상승하게 되나 탈리그닌 정도는 오히려 감소하게 되므로 0.2%-AQ의 첨가가 증해조건으로 적합하다고 판정된다. 위의 결과를 AQ를 첨가하지 않고 증해한 펄프와 비교하면 0.2%의 AQ의 첨가에 의해 수율은 큰 영향을 받지 않으나 탈리그닌 정도가 높게 나타나므로 0.2%의 AQ에 의한 알칼리 증해가 고추줄기의 pulp 화를 위해 가장 적합한 조건으로 생각 할 수 있다.

3.6. 섬유장 측정 결과

표본 200개의 섬유장을 측정된 결과 그 평균치가 약 0.47 mm로 나타났다. 침엽수 가도관의 길이는 약 3~5 mm이고, 활엽수 목섬유의 길이가 약 1 mm

임에 미루어 볼 때 고추대 pulp는 섬유장이 매우 짧음을 알 수 있다.

따라서, 고추줄기로부터 얻어진 pulp는 단독으로 사용하기보다는 목재 pulp와 혼합하여 사용하거나 비교적 단섬유가 많이 필요한 특수한 용도로 충분히 사용 할 수 있을 것으로 생각한다.

4. 결 론

고추줄기의 화학 조성분 및 lignin 화학구조를 분석하고 알칼리 증해 적성과 pulp의 섬유장을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 고추줄기는 목재에 비해 추출성분과 단백질 양이 많았다.
2. 고추대 Klason lignin의 원소분석 결과, 자작나무의 Klason lignin에 비하여 탄소와 수소는 유사한 양으로 나타난 반면 산소의 함량은 낮게 나타나고 질소의 함량은 비교적 높게 나타났다.
3. 니트로벤젠 산화분해물 분석 결과 S/V가 1보다 낮으므로 고추줄기 리그닌은 vanillin의 양이 syringaldehyde보다 상당히 많은 침엽수 리그닌과 유사한 구조를 보이는 것으로 추정되었다.
4. 고추줄기의 알칼리 펄프화를 실시한 결과, 활성 알칼리 20%, 액비 1 : 7의 조건하에서 0.2%-AQ를 첨가하여 증해하는 것이 리그닌 함량과 수율면에서 최적 증해조건이었다.
5. 고추대 pulp의 섬유장은 약 0.47 mm로 보통 목재섬유에 비해서 매우 짧아 제지용 보조 섬유로 사용할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 농림부. 2002. 농림통계 연보. pp. 114~115.
2. 박상진, 이종윤, 조남석, 조병목. 1993. 목재과학 실험서. 광일 문화사. pp. 473~488.
3. 이우승. 1994. 韓國의 采蔬. 慶北大學校 出版部. pp. 46~68.
4. 黃炳虎, 安元榮, 尹炳虎의. 林産化學 實驗書. 1998. 郷文社. pp. 75~94.
5. Aravamuthan, R. and I. Yayin. 1992. Tappi J. 76(1): 145.
6. Flemming, B. I, G. Kubes, J. M. Macleod, and H. I. Bolker. 1978. Soda pulping with anthraquinone. Tappi. 61(6): 43~46.
7. Fujii, Y., J. I. Azuma, R. H. Marchessault, F. G. Morin, S. Aibara and K. Okamura. 1993. Holzforschung. 47(2): 109.
8. Giovanni, G. S., A. D. Annibale, G. Perani, A. Porri, F. Pastina, V. Minelli, N. Vitale and A. Gelsomino. 1994. Tappi J. 77(6): 151.
9. Granfeldt, T., O. Danielson, S. Norden and K. Gunner Ryrberg. 1988. Tappi J. 71(11): 54.
10. Hergert, H. I. 1960. Infrared spectra of lignin and related compound. II. conifer lignin and model compounds. The olympic research division, Rayonier Inc. 22: 405~413.
11. H. P. Naveau, Y. T. Wu, D. L. Brink, M. M. Merriman, and J. G. Bicho. 1972. Oxidation Degradation of wood V. Identification of non-carboxylic aromatic products of alkaline nitrobenzene oxidation. Tappi. 55(9): 1356~1361.
12. J. M. Macleod. 1987. Alkaline Sulphite- Anthraquinone pulps from softwoods. Journal of Pulp and pepper science. 13(2): 44~49.
13. Kagawa, S. 1970. Studies on the utilization of lignin(Prat 2). on the preparation of valline by alkali nitrobenzene oxidation. Tappi J. 45: 424~428.
14. Kawamura and D. E. bland. 1967. The lignins of eucalyptus wood from tropical and temperate zones. Holzforschung. 21: 65~74.
15. Meshitsuka, G. 1987. Alkaline pulping with anthraquinone additives. Senigakkaishi. 43(8): 299~305.
16. Perdue, Jr. R. E. and H. J. Niechlag. 1961. Tappi J. 44(11): 776.
17. Revenga, J., Rodriguez, and F, Tijero, J. 1996. Solubility of anthraquinone in alkaline solution of sodium sulfide. Canadian society for chemical engineering. 74(1): 118~123.
18. Sharma, Y. K., R. Dhawan, and B. G. Karira. 1984. Indian Forest. 110(4): 401.
19. S. M. Saad et al. 1981. Soda Anthraquinone pulping of Baggasse. Holzforschung. 42(1): 67~69.