

초임계수에 의한 현사시 목분의 분해특성 및 분해산물 분석¹

최준원² · 임현진³ · 한규성³ · 강하영² · 최돈하²

Characterization of Degradation Features and Degradative Products of Poplar Wood(*Populus alba* × *glandulosa*) by Flow Type-Supercritical Water Treatment¹

Joon-Weon Choi², Hyun-Jin Lim³, Kyu Sung Han³, Ha-Young Kang²,
and Don-Ha Choi²

요 약

본 연구에서는 연속형 초임계수 분해장치를 이용하여 처리온도 별로 현사시목재의 당화 가능성과 현사시목재 각 성분의 분해특성을 분석하였다. 미세하게 분쇄한 현사시목분을 물의 초임계압력(23MPa)조건하에서 각각 아임계온도(275℃, 325℃)와 초임계온도(375℃, 415℃)에서 각각 2분간 처리하였다. 갈색을 띤 현사시목분의 액상분해산물에는 어느 정도의 미분해 고형분이 포함되어 있었다. 초임계수 분해온도가 높을수록 현사시목분의 분해율은 증가하여 초임계조건인 375℃에서는 현사시목분의 94%까지 분해되었다. 각 처리조건에서 생성된 환원당량을 DNS법으로 측정된 결과, 처리온도가 상승함에 따라 생성된 환원당량은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 반응 초기에 생성된 환원당들이 높은 온도의 반응기를 통과하면서 열분해와 유사한 화학적 반응에 의해 더욱 분해되어 푸란계 화합물로 전환된 것으로 예측되었다. 리그닌의 분해특성을 살펴보기 위하여 액상의 분해산물을 ethylacetate로 추출하여 유기용매 가용부를 GC-MS로 분석하였다. 리그닌의 분해산물은 대부분 페놀성 유도체인 vanillin, guaiacol, syringaldehyde, 4-propenyl syringol과 dihydrosinapyl alcohol 등으로 확인되었으며, 이들의 농도는 처리온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 리그닌 분해산물은 리그닌고분자의 주요 결합인 에테르 결합이 높은 온도조건하에서 분해에 의한 것으로 예측되었다.

1. 접수 2005년 8월 8일, Received August 8, 2005.

2. 국립산림과학원 화학미생물과 Division Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea.

3. 충북대학교 목재·종이과학과 Chungbuk National University, Cheongju, Korea.

ABSTRACT

In this study, the possibility of sugar conversion of poplar wood(*Populus alba* × *glandulosa*) and their degradation features of major wood components were characterized using flow type supercritical water treatment system. The finely ground poplar wood meals were treated for 2min. under subcritical condition(23MPa, 275 °C and 325 °C) and supercritical condition(23MPa, 375 °C and 415 °C), respectively. The degradation products of poplar wood meals appeared brownish colors, including undegraded solids. Increasing the temperature of the system, the degradation rate of poplar wood meals was accelerated and reached up to 94% at 375 °C. The total amount of reducing sugars in degradation products determined by DNS method were gradually lowered when the temperature condition became severe. This indicated that the reducing sugars formed were further degraded to furan derivatives by certain side reaction such as pyrolysis under higher temperature. In order to characterize degradation features of lignin, the degradation products were extracted with ethylacetate and the organic phases were subjected to GC-MS analysis. Main lignin degradation products were identified to vanillin, guaiacol, syraldehyde, 4-propenyl syringol and dihydrosinapyl alcohol, which could be formed by the cleavage of ether linkages in lignin polymers by high temperature condition.

keywords : poplar wood(*Populus alba* × *glandulosa*), supercritical water, GC-MS analysis, reducing sugars, lignin, furan derivatives, phenolics

서론

현대사회의 특징이라고 할 수 있는 다양한 문화에 대한 욕구는 모든 분야에서 목재의 수요량을 급속히 증가시키는 결과를 가져왔다. 이와 함께 불안정한 유가와 화석연료의 고갈에 대한 두려움은 많은 연구자들에게 이를 대체할 새로운 연료원의 개발에 많은 노력을 기울이는 계기를 마련해주었다. 이런 상황에서 매년 엄청난 양으로 생성되는 목질바이오매스는 재생가능하다는 특성뿐만 아니라 양적으로나 화학적 조성으로 보나 미래의 대체 에너지 원료로 부족함이 없다고 할 수 있다. 또한 목재는 성장하면서 광합성에 의해 대기 중의 이산화탄소를 고정하므로 이를 대체 에너지원으로 사용하게 되면 비록 연소하면서 대기 중으로 이산화탄소를 배출하지만 지구 전체 규모에서는 이산화탄소의 평형은 흐트러뜨리지 않기 때문에 환경 웰빙을

추구하는 21세기에는 귀중한 환경 조화형 에너지자원으로서 무한한 가치가 있다고 할 수 있다. 이러한 귀중한 바이오매스 자원을 활용하여 유용 화학성분을 추출하거나 대체에너지로의 전환기술 등 부가가치를 높일 수 있는 첨단 공정의 개발에 많은 연구가 집중되고 있다 (Arai. *et. al.* 1995, Saka. *et. al.* 2001, Lee *et. al.* 2003).

초임계 유체는 기존에 널리 사용되어지는 유체를 각각의 임계온도와 임계압력 이상으로 처리한 상태의 유체인데 모든 유체는 각기 고유한 임계온도와 임계압력을 가지고 있다. 초임계 분해 장치는 이러한 초임계 유체를 이용하여 자연계의 고분자물질을 분해하는 장치를 말한다. 일반적으로 기존의 유체들은 초임상태에 이르면 일반 상태에서 보다 용해력, 열전도율, 확산계수 및 침투성이 크게 향상되어 화학, 식품분야에 적용되어 새로운 고부가가치

의 물질 합성이나 식물에서 유효 성분의 효율적인 추출에 이용되어지고 있다. 최근에는 초임계 유체를 환경친화적인 산화반응 매체로 이용하여 공장에서 배출되는 환경오염 물질을 분해하려는 목적에 활용되고 있다. 본 실험에서는 물을 초임계 및 아임계 유체로 사용한 연속식 초임계수 분해장치를 이용하여 현사시목분의 산화분해에 의한 당화 가능성과 함께 목재의 주요 구성성분을 초임계수로 처리하였을 경우 생성되는 다양한 화학적 분해산물을 동정하는데 그 목적이 있다.

재료 및 방법

1. 초임계수 분해장치와 분해 조건

초임계수 분해장치의 모식도는 Figure 1에 제시하였다. 초임계장치는 시료탱크, 펌프, 히터(pre-heater와 line heater), 주 반응기(reactor)와 열교환기(heat exchanger)로 구성되어 있다. 안전장치로 두 개의 안전밸브(relief valve)를 각각 pre-heater 앞과 주 반응기 뒤에 설치하였다. 초임계수 산화분해 실험은 온도와 압력을 물의 초임계 조건까지 상승시킨 후, 시료를 증류수

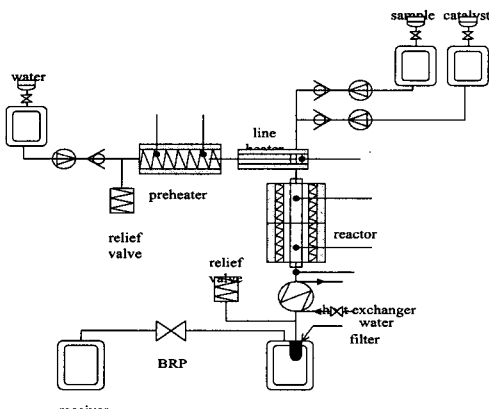


Figure 1. Schematic diagram for flow type supercritical water oxidation system(SCWO).

(25g/6L)와 혼합하고, 이어 펌프를 이용하여 초임계수 분해장치의 반응기(용량 : 100ml)로 분당 50ml 씩 흘려주었다. 본 실험의 공시재료로는 현사시나무(*Populus albaglandulosa*)를 사용하였으며, 초임계 분해실험에 적합하도록 기건 상태의 현사시목재를 볼밀로 미세한 분말상태로 분쇄하였다. 현사시목분의 초임계수 분해실험은 물의 초임계 압력(22-23MPa)을 고정한 상태에서 온도조건(275, 325℃ : 아임계, 375, 415℃ : 초임계)을 달리하여 실시하였다. 또한 분해산물의 동정을 위하여 아비셀PH-101(Fluka. 11365)과 organosolv-리그닌(Sigma 371017)을 현사시목분과 같은 분해조건에서 초임계수 산화분해 실험을 수행하였다.

2. 분해산물의 화학적 분석

초임계수 산화분해반응으로 획득한 현사시목분의 분해산물(11L)은 갈색을 띠고 있었으며, 미세한 고형분이 함께 존재하였다. 이러한 고형분을 액상의 분해산물과 분리한 후, 상온에서 건조시키고 정량하여 현사시목분의 분해율을 측정하였다. 이들 고형분의 리그닌 함량은 황산 가수분해법으로 정량하였다. 분해산물 내 총 당량은 DNS법으로 정량하였다. 목분의 초임계 분해산물은 에틸아세테이트로 분획하여 유기용매 가용부와 수용성 분획으로 분리하였다. 유기용매 가용부는 농축하여 gaschromatography(HP6890, DB1701 capillary column)로 분해성분들에 대한 정성 및 정량분석을 실시하였다. 분석조건은 다음과 같다 : 칼럼 : DB1701 capillary column(60×0.25mm×0.25μm), 온도조건 : Injector : 250℃, detector 1 : MSD(Mass Selective Detector.), detector 2 : FID at 250℃, 오븐온도 : 100℃에서 4분간 유지, 280℃까지 분당 5℃씩 승온 (총 분석시간 : 55분). 정량분석을 위한 내부표준물질은 naphthalene(Aldrich 18,450-0)을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 아임계/초임계수에 의한 현사시 목분의 분해 특성

초임계수 분해장치에 의한 현사시목분의 분해율과 분해산물의 화학적 특성은 Table 1에 제시하였다. 본 실험의 초기 온도 조건인 아임계상태(온도 : 275℃, 압력 : 22-23MPa)에서 현사시목분은 87% 정도의 분해율을 나타냈다. 처리온도가 상승하면서 현사시목분의 분해율은 점차 증가하였으며, 물의 초임계조건(온도 : 375℃, 압력 : 22-23MPa)에 도달해서는 목분의 분해율이 94%까지 이르렀다.

바이오매스의 70% 이상을 차지하는 셀룰로오스를 포함한 섬유소의 경우에는, 아임계조건에서 이미 85% 이상의 분해율을 보였으며, 실험조건이 초임계상태에 이르러서는 95% 이상이 분해되는 것으로 나타났다. 셀룰로오스 표준물질인 아비셀(셀룰로오스 결정영역)을 위의 실험조건에서 초임계수 산화분해를 실시한 결과, 모든 조건에서 95% 이상의 분해율을 나타낸 점으로 미루어보아 목질의 경우 섬유소들이 리그닌과 화학적으로 복잡하게 결합되어 있어

서 분해율이 어느 정도 낮아진 것으로 보인다. 현사시목분의 분해산물에서 분리한 미분해 고형분의 성분은 대부분 리그닌 고분자물질인 것으로 분석되었다. 현사시목분내 리그닌 성분은 아임계조건하에서 약 50% 정도 분해된 것으로 나타났으며, 이러한 분해율은 초임계 온도조건으로 전이되면서 급격히 상승하여 약 75% 이상의 리그닌이 분해되었다. 즉, 목질바이오매스를 초임계수 분해장치로 처리하면 셀룰로오스 등 섬유소 성분들은 아임계 온도조건에서 가수분해에 의해 이미 단당류나 올리고당류로 전환되었으며, 처리온도가 증가하면서 리그닌 고분자 성분들이 주로 분해되는 것으로 예측되었다. 이러한 목질성분의 초임계수 분해특성은 목재성분의 열중량 분석(thermogravimetry analysis)과 매우 유사한 것으로 분석되었다. 목재 주요성분에 대한 열중량 분석의 특징을 살펴보면 셀룰로오스는 270℃ 부근에서 분해가 시작되어 270℃에서 370℃(아임계 온도조건) 부근에서 급격하게 분해현상이 일어나며; 반면 리그닌은 200℃ 이상의 온도에서 미미한 분해가 일어나기 시작하지만 본격적인 분해는 초임계온도인 400℃ 부근에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Fenner et al. 1981).

Table 1. Characterization of supercritical water oxidation products of *Populus albaglandulosa*.

SCWO condition (22-23MPa)	Poplar powder (g)	Undegraded Solid (g)	Degradation (%)	Lignin content* (g)	Liquid degradation products		
					pH	Total sugars** (%)	
untreated	100	-	-	25.8	-	74.2	
Sub critical	275℃	100	13.1	86.9	11.1	3.66	58.3
	325℃	100	14.4	85.6	13.6	3.50	42.9
Super critical	375℃	100	6.3	93.7	6.1	3.25	30.6
	415℃	100	8.3	91.7	7.5	3.29	38.9

* : based on undegraded solids

** : determined by DNS method

이러한 분해특성을 기초로 하여 각 처리조건 별로 획득한 현사시목분의 분해산물에 존재하는 단당류의 총량을 DNS법에 의해서 측정하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 현사시목분을 275℃(압력 : 22-23MPa)에서 분해하였을 경우, 액상의 분해산물에는 실험에 사용한 목분 양을 기준으로 58% 정도의 단당류가 포함되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 단당류 함량은 처리온도가 상승하면서 감소되는 경향을 나타냈는데, 이로 미루어 섬유소들은 실험조건이 높아지면서 단당류나 올리고 당류로 전환되었다가 계속해서 퓨란계 유도체인 fufural 이나 다른 hydrocarbon 형태로 분해되는 것으로 확인되었다.

2. 초임계수 분해산물의 화학적 분석

현사시목분의 초임계수 분해과정에서 생성되는 탄수화물과 리그닌의 저분자 분해물을 분석하기 위하여 액상의 초임계수 분해산물을 ethylacetate로 추출한 후, 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 주요 분해성분의 화학적 분석을 실시하였다. Figure 2는 표준물질인 아비셀과 organosolv 리그닌의 분해산물을 가스크로마토그래피로 분석한 결과이며, Figure 3에는 현사시목분의 초임계수 분해산물을 각 온도별로 분석한 크로마토그래프를 제시하였다.

Figure 2의 표준물질 분석결과에서 보듯이 탄수화물의 분해산물은 대부분 가스크로마토그램의 전반부에서 확인되었으며, 후반부에서는 주로 리그닌 분해 산물인 페놀류가 검출되었다. 현사시목분의 초임계수 분해에 의한 리그닌 분해물들은 처리온도가 200℃에서 415℃까지 단계적으로 상승할수록 피크농도가 증가하는 것으로 보아 처리온도 상승에 따라 리그닌의 분해속도가 가속되는 것으로 판단되었다.

가스크로마토그램에 나타난 현사시목분의 분해산물은 mass selective detector(MSD)에 의해서 각각 확인하였으며, 확인된 탄수화물과 리

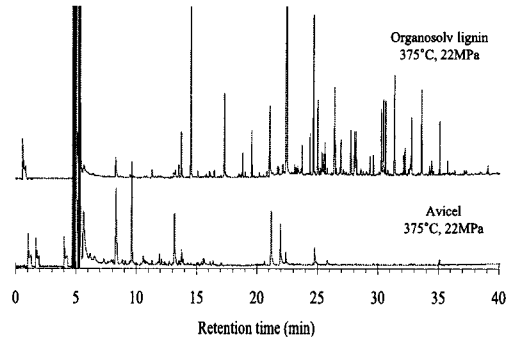


Figure 2. Comparison of degradation products from organosolv lignin(above) and avicel (below) after treatment with supercritical water condition for 2min.

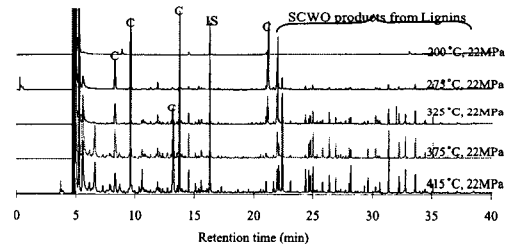


Figure 3. Gaschromatographic separation of EtOAc-soluble degradation products of *Populus albaglandulosa* under sub- and supercritical water oxidation condition [C : degradation product from cellulose, IS : internal standard(naphthalene)].

그닌의 분해물의 화학구조를 그림 4에 제시하였다. Table 2는 확인된 분해물을 초임계수 처리온도별로 정량분석한 결과이다.

탄수화물의 주요 분해산물은 2-furaldehyde(C-1), 2-cyclopenten-1-one(C-2), 5-ethyl-2 -furaldehyde (C-3)와 5-hydroxymethyl -2-furaldehyde(C-4) 등 퓨란계 유도체가 주요 분해산물로 확인되었다. 2-Furaldehyde는 모든 분해온도조건에서 검출되었으나, 2-cyclopenten-1-one과 5-ethyl-2 -furaldehyde는 초임계온도 이상에서 나타났다(Table 2).

리그닌의 분해물로는 G(guaiacyl)-리그닌과 S(syringyl)-리그닌 분해물이 동시에 검출되었는

데, 리그닌 분해물의 수율은 처리온도가 상승하면서 증가하는 경향을 보여주고 있다. 즉, 리그닌의 분해속도는 처리온도에 영향을 받고 있음을 증명해 준다. Figure 4에서 보듯이 초임계수 분해산물에서 확인된 리그닌 분해물로는 G형 리그닌의 분해에 의해서 유도된 vanillin(L-3), dihydroeugenol(L-4)과 acetoguaiacone(L-5)과 S-리그닌 유도체 syringol(L-2), 4-prophenylsyringol(L-6), syringaldehyde(L-7)과 dihydrosinapyl alcohol(L-8) 등으로 확인되었다. Phenol(L-1)은 325℃ 이상에서 검출되기 시작하였는데, 현사시목재의 리그닌은 H(p-hydroxylphenyl)-형의 전구물질을 포함하지 않는 점으로 보아 phenol은 G나 S-리그닌의 메톡실기가 높은 반응온도에 의해서 분리되면서 생성된 것으로 보인다. 위에서 확인된 페놀구조 단량체들은 리그닌의 주요 결합양식인 β-O-4 결합이 초임계수 분해 조건인 고온, 고압의 실험 조건에서 분해가 일어나 생성되었으리라 예측된다(Ehara et al.

2002). 이들 리그닌 분해물들은 275℃에서는 거의 검출되지 않는 점으로 보아 275℃에서는 리그닌의 분해가 아직 본격적으로 이루어지지 않고 있음을 알 수 있었다. 325℃에서는 G-리그닌의 분해물들은 나타나지 않았지만, syringol, syringaldehyde, acetosyringone 등 S-리그닌 분해물이 검출되기 시작한 점으로 보아 G-리그닌 보다는 S-리그닌이 쉽게 분해되는 것으로 나타났다. 실험조건이 375℃에 이르면서 G-리그닌의 분해물들이 검출되기 시작하였으며, 415℃와 비교하여 수율의 차이가 거의 없는 것으로 보아 리그닌의 분해는 375℃와 415℃ 사이에서 가장 활발한 것으로 보인다. Takada (2004) 등에 의하면 위에서 확인된 리그닌 분해산물 이외에 biphenyl, stilbene과 phenylcoumaran과 같은 중합체들이 초임계 조건에서 리그닌의 에테르 결합의 분해로 생성됨을 확인한 바 있지만 본 실험에서는 아직 이들 중합체들의 생성 여부는 확인되지 않았다. 본 실험에서 확인된 분해물

Table 2. Characterization of degradation products of *Populus albaglandulosa* by supercritical water treatment after ethyl acetate extraction

No.	degradation products identified by GC/MS	Concentration of components (mg/g sample)			
		275℃	325℃	375℃	415℃
C-1	2-furaldehyde	2.03	1.54	2.15	1.44
C-2	2-cyclopenten-1-one	0.00	0.00	3.13	3.98
C-3	5-ethyl-2-furaldehyde	0.00	0.00	0.88	0.73
C-4	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	4.49	3.07	1.22	1.07
L-1	phenol	0.00	3.05	5.24	4.97
L-2	syringol	0.49	1.41	2.18	2.19
L-3	vanillin	0.00	0.00	0.88	0.85
L-4	dihydroeugenol	0.00	0.52	0.78	0.69
L-5	acetoguaiacone	0.00	0.00	0.49	0.43
L-6	4-prophenyl syringol	0.00	0.00	0.23	0.70
L-7	syringaldehyde	0.00	0.57	0.94	1.16
L-8	dihydrosinapyl alcohol	0.00	0.35	0.51	0.47
L-9	acetosyringone	0.00	0.34	0.73	0.72

C : degradation products of cellulotics

L : degradation products of lignin

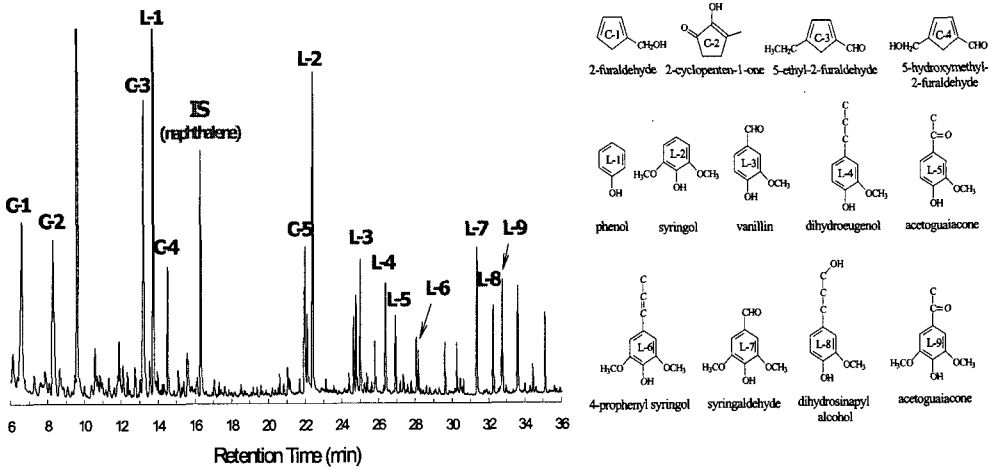


Figure 4. GC-MS identification of main components in degradation products by supercritical water treatment and their chemical structures.

이외에도 다양한 형태의 리그닌 또는 탄수화물 분해물들이 초임계 조건에서 생성되리라고 예측된다. 이들에 대한 구조 확인작업은 고온, 고압상태 하에서 리그닌과 셀룰로스 등 목재의 주요 구성성분들의 분해경로에 관한 기초 지식을 제공할 것으로 보인다.

결론

목질계 바이오매스의 효과적인 당화방법을 개발하기 위하여 현사시 목재를 아임계 및 초임계상태의 물을 이용한 연속형 초임계수 분해장치로 분해하였다. 현사시 목재성분의 분해반응은 처리 온도에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 초임계조건에서는 목분의 94% 이상이 분해되는 것으로 나타났다. 현사시목분의 분해산물의 분석 결과, 목재의 주요 구성성분들은 각기 다른 분해특성을 나타내었다. 섬유소들은 초임계조건에 이르기 전에 85% 이상이 분해되었으며, 초임계상태에서는 95% 이상이 분해되는 것으로 나타났다. 그러나 초임계상태에서 현사시 목분의 높은 분해율에도 불구하고 단당류 함량이 낮아지는 것은 고온, 고압의 실험조건하에서 분해된 당류가 퓨란계 유도체로

2차분해 반응을 하는 것으로 확인되었다. 리그닌은 아임계조건에서 50% 미만의 낮은 분해율을 보였는데, 이는 섬유소와 비교하여 보다 복잡한 부정형의 3차원 구조를 지닌 리그닌의 화학적 구조에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 초임계조건으로 전이되면서 리그닌의 분해율은 급격하게 높아져 75% 까지 분해되는 것으로 나타났다. 리그닌의 분해는 375℃와 415℃ 사이에서 가장 활발하였으며, S 리그닌이 G 리그닌보다 우선적으로 분해가 시작되었다.

인용 문헌

1. Arai, K. 1995. Biomass conversion in supercritical water for chemical recycle. Energy resources. 16. 175-180.
2. Ehara, K. and Saka, S. 2002. A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water. Cellulose. 9. 301-311.
3. Ehara, K., Saka, S. and Kawamoto, H. 2002. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. J. Wood Sci. 48. 320-325.

4. Fenner, R. A. and Lephardt, J. O. 1981. Examination of the thermal decomposition of kraft pine lignin by fourier transform infrared evolved gas analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*. 29. 846-849.
5. Lee, S. H. and Ohkita, T. 2003. Rapid wood liquefaction by supercritical phenol. *Wood Sci. Technol.* 37. 29-38.
6. Saka, S. and Konishi, R. 2001. Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and feuls by supercritical water treatment. In *Progress in thermochemical biomass conversion*. Blackwell, Oxford. pp.1338-1348.
7. Takada, D, Ehara, K. and Saka, S. 2004. Gaschromatographic and mass spectrometric (GC-MS) analysis of lignin derived products from *Cryptomeria japonica* treated in supercritical water. *J. Wood Sci.* 50. 253-259.