

## 초임계수에 의한 현사시나무의 당화 특성\*1

최준원\*2 · 임현진\*3 · 한규성\*3 · 최돈하\*2†

### Thermo-chemical Conversion of Poplar Wood (*Populus alba* × *glandulosa*) to Monomeric Sugars by Supercritical Water Treatment\*1

Joon-Weon Choi\*2 · Hyun-Jin Lim\*3 · Kyu-Sung Han\*3 · Don-Ha Choi\*2†

#### 요 약

아임계 및 초임계수 특성에 따른 목질바이오매스의 당화특성을 분석하기 위하여 물의 초임계 압력인 23 MPa로 고정하고 아임계 온도(325°C, 350°C)와 초임계 온도(380°C, 400°C, 425°C)에서 현사시나무 목분을 각각 60초 동안 처리하였다. 생성된 현사시 목분의 분해산물에는 액상과 고형분의 분해산물이 섞여 있었다. 각 처리조건에 따른 목분의 분해율은 처리 온도가 상승함에 따라 증가하였으며 초임계 온도인 425°C에서 최고 83.1%의 분해율을 나타냈다. 아임계 및 초임계수 분해에 의해서 생성된 단당류는 액상의 분해산물을 대상으로 고성능 음이온 교환 크로마토그래프(HPAEC)를 이용하여 분석하였다. 목질바이오매스의 초임계수 분해과정에서 처리온도가 높아지면서 단당류 수율은 증가하는 경향을 보였으며, 425°C에서 가장 높은 7.3%의 단당류 수율을 나타내었다. 아임계 온도 범위에서는 현사시나무의 섬유소 성분 중에서 자일란이 우선적으로 분해되어 자일로스의 생성비율이 비교적 높았으며, 처리온도가 높아지면서 셀룰로오스의 분해에 의한 글루코오스 생성율이 급격히 상승하였다.

#### ABSTRACT

To characterize thermo-chemical feature of sugar conversion of woody biomass poplar wood (*Populus alba* × *glandulosa*) by sub- and supercritical water was treated for 60s under subcritical

\*1 접수 2006년 7월 24일, 채택 2006년 9월 7일

\*2 국립산림과학원 화학미생물과, Div. of Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

\*3 충북대학교 목재·종이과학과, Chungbuk National University, Cheongju, Korea

† 주저자(corresponding author) : 최돈하(e-mail: cdonha@foa.go.kr)

(23 MPa, 325 and 350°C) and supercritical (23 MPa, 380, 400, and 425°C) conditions, respectively. Among degradation products undegraded poplar wood solids existed in aqueous products. As the treatment temperature increased, the degradation of poplar wood was enhanced and reached up to 83.1% at 425°C. The monomeric sugars derived from fibers of poplar wood by sub- and supercritical treatment were analyzed by high performance anionic exchange chromatography (HPAEC). Under the subcritical temperature ranges, xylan, main hemicellulose component in poplar wood, was preferentially degraded to xylose, while cellulose degradation started at the transition zone between sub and supercritical conditions and was remarkably accelerated at the supercritical condition. The highest yield of monomeric sugars amounts to ca. 7.3% based on air dried wood weight (MC 10%) at 425°C.

**Keywords:** supercritical water, *Populus alba* × *glandulosa*, monomeric sugars, HPAEC

## 1. 서 론

두 차례의 석유판공을 겪으면서 인류는 화석연료에 대한 의존도를 줄이기 위한 노력의 일환으로 바이오매스를 이용한 대체에너지의 개발에 관심을 갖기 시작하였다. 최근 들어 국제 유가의 급등, 석유 자원의 고갈 등은 대체에너지에 관한 연구의 중요성을 더욱 부각시키는 계기가 되었다.

목질바이오매스는 양적으로 매우 풍부하고 재생 가능하며 지구 온실가스에 영향을 미치지 않는 장점을 지니고 있어서 환경오염을 유발하는 원유 등 화석자원을 대체할 수 있는 미래의 에너지 자원으로 크게 각광을 받고 있다. 목질바이오매스의 에너지 전환기술로는 목재의 주성분인 셀룰로오스를 글루코오스로 분해한 후에 에탄올 생산에 이용하는 기술이 보편화되어 있다. 목질바이오매스의 당화에는 산 가수분해법과 효소가수분해법을 들 수 있는데 (Chang *et al.*, 2000, Parisi 1989), 산 가수분해법은 산에 의한 반응기 부식, 산 회수의 어려움이 치명적인 단점으로 지적되었으며, 효소가수분해의 경우에는 공정 효율 및 경제성 등에서 문제점이 도출되어 이러한 고전적인 방법을 대체할 수 있는 새로운 기술개발에 관심을 가지게 되었다(Goldstein 1980).

초임계 유체란 각각의 유체가 고유하게 지니고 있

는 임계온도와 임계압력을 넘어선 상태의 유체를 말한다. 이러한 상태에서는 각 유체가 상온/상압에서 나타내는 특성과는 달리 새로운 특성을 나타내는데 (Holzapfel 1969). 물의 경우에는 초임계상태에 도달하면 물의 특성은 사라지고 산과 같이 작용하여 목질바이오매스를 산가수분해하는 효과를 나타내며, 초임계수 반응 후 다시 상온/상압상태로 되돌아오면 이러한 산의 특성은 사라진다. 목질바이오매스의 초임계수 분해반응은 매우 짧은 시간 동안 진행되며, 물을 분해매체로 이용하기 때문에 위에서 언급한 당화공정의 단점을 동시에 해결할 수 있는 특성을 지니고 있다. 최근에 이러한 초임계수 공정의 특성을 목질계 바이오매스의 당화분야에 적용하려는 연구에 많은 관심이 모아지고 있다(Ehara *et al.*, 2002, 2005, Ehara and Kawamoto, 2002, Sasaki *et al.*, 1998, 2000, Saka *et al.*, 2001, Ishikawa *et al.*, 2001, Takada *et al.*, 2004).

따라서 본 연구에서는 아임계 및 초임계수의 특성을 이용한 목질바이오매스의 분해 및 당화특성을 분석하고자 현사시 목분을 온도별로 처리하여 생성되는 단당류의 함량을 비교하였다. 또한 단당류 생성 원인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해특성에 관하여 논하였다.

Table 1. Degradation of poplar wood (*populus alba* × *glandulosa*) by sub- and supercritical conditions and analysis of undegraded solids obtained from each experimental condition

Sample	Treatment		Degradation ratio (%)	Undegraded solids (g)	Analysis of undegraded solids					
	Temp	Time (s)			Lignin (g)	Sugars (g)	Monomeric sugars (%)			
			Ara	Gal			Glu	Xyl	Man	
<i>Populus alba</i> × <i>glandulosa</i>	No Treatment		—	100	25.7	—	—	—	—	—
	325	60	37.9	62.1	24.2	24.8	—	—	81.5	18.5
	350	60	55.6	49.5	17.3	20.3	—	0.2	90.2	8.2
	380	60	55.4	44.7	14.3	18.8	—	—	94.6	5.4
	400	60	70.6	29.4	12.4	9.11	—	—	97.5	2.5
	425	60	83.1	16.9	12.6	2.4	—	—	96.8	3.2

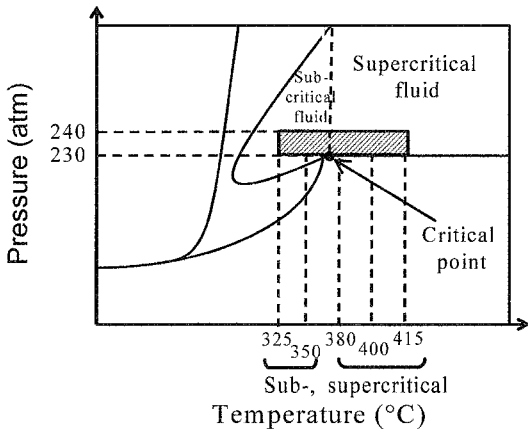


Fig. 1. Experimental scheme of sub- and supercritical treatments of poplar wood (*Populus alba* × *glandulosa*).

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

공시 재료는 현사시나무 (*Populus alba* × *glandulosa*)를 사용하였으며, 경기도 용인군 국립산림과학원 포플라 시험림에서 채취한 후에 목부 부분을 칩상으로 분쇄하여 상온에서 건조시켰다. 기건 상태의 칩은 초임계수 분해실험에 적합하도록 Planetary mono mill을 이용하여 분쇄한 후에 60 mesh

표준채로 걸러서 통과한 분말을 사용하였다. 최종적으로 실험에 사용한 현사시목분의 함수율은 약 10%로 측정되었다.

### 2.2. 초임계 분해공정

본 실험에서는 물의 초임계 압력인 23 MPa로 고정된 상태에서 아임계 온도(325°C와 350°C)와 초임계 온도(380°C, 400°C, 425°C)에서 각각 60초 동안 실시하였다. 현사시 목분은 증류수(10 g/500 ml)와 혼합된 슬러리 상을 사용하였으며 시료탱크에서 시료가 가라앉지 않도록 공기를 주입하여 교반해 주었다. 본 실험장치는 분해매체인 증류수를 공급하는 펌프와 슬러리 상태의 시료를 주입하는 펌프를 분리한 dual pump system을 사용하였다. 증류수는 미리 초임계 온도로 예열된 preheater를 거쳐 반응기로 주입되었다. 슬러리 상태의 시료는 바로 반응기에 주입되어 preheater를 거친 증류수와 혼합되도록 하였다.

### 2.3. 분해율 측정 및 리그닌 정량

현사시목분의 초임계수 분해반응에서 획득한 분해산물에서 미분해 고형분은 거름종이로 분리한 후 이를 상온에서 건조, 정량하여 초임계수 처리조건에 따른 현사시 목분의 분해율을 측정하였다. 미분해

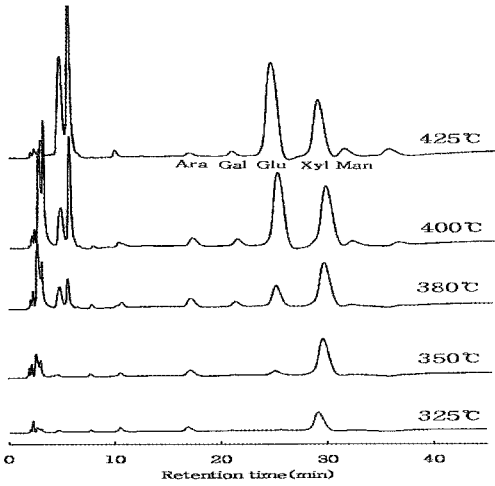


Fig. 2. High performance anionic exchange chromatograms for monomeric sugars in degradation products of poplar wood at different temperatures.

고형분의 리그닌 함량은 황산가수분해법에 의해서 측정하였다. 미분해 고형분에 잔류하고 있는 단당류 조성은 황산 가수분해액을 50배 희석한 후에 아래 단당류 분석법에 의해서 정량하였다.

### 2.4. 단당류 분석

액상의 초임계수 분해산물에 존재하는 단당류는 고성능 이온 교환 크로마토그래피(HPAEC, Dionex system)를 사용하여 측정하였다. 단당류 분석 컬럼으로는 Carbo Pac PA10 column (4 × 250 mm)을 사용하였으며, 검출기는 ED50 pulsed amperometric detector (PAD)를 사용하였다. 이동상 용매는 3 mM NaOH 수용액을 사용하여 유속 0.8 ml/min에서 45분 동안 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 초임계수에 의한 현사시나무의 분해특성

아임계/초임계수 분해조건에 따른 현사시 목분의

분해율은 Table 1에 나타내었다. 목질바이오매스의 분해율은 처리 온도가 높을수록 상승하는 것으로 나타났다. 아임계 온도인 325°C와 350°C에서는 분해율이 각각 37.9%, 55.6%였으나, 초임계 온도로 전이되면서 상승하여 425°C에선 최고 83.1%이었다.

### 3.2. 미분해 고형분의 화학 조성

현사시 목분의 분해산물에는 어느 정도의 고형분이 존재하고 있는데, 이는 아임계/초임계수 분해과정 동안 현사시 목분 성분이 완전히 분해되지 않아 반응매체인 물에 용해되지 않은 상태로 남아 있는 것으로 보인다. 이러한 고형분의 리그닌 함량과 당류분석 결과를 Table 1에 제시하였다. 현사시 목분(100 g)을 아임계 온도인 325°C로 처리하였을 때 획득한 미분해 고형분 중의 리그닌 함량은 24.2 g로 같은 양의 무처리 현사시목분의 리그닌 양(25.7 g)과 비교하여 차이가 없는 점으로 미루어 리그닌의 분해가 거의 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 그러나 처리온도가 상승하면서 미분해 고형분 내 리그닌은 활발히 분해되어 점차 감소하였으며, 425°C에서는 무처리 현사시 목분의 리그닌 함량과 비교하여 50% 이상이 감소되었다.

미분해 고형분에는 약 24.8% 정도의 섬유소 성분으로 구성되었으며, 처리온도가 높아지면서 미분해 고형분 내 섬유소 양은 계속 감소하였으며 425°C에서 획득한 고형분에는 약 2.4% 정도의 섬유소가 분해되지 않은 상태로 남아 있었다. 이들의 주성분은 글루코오스와 자일로스로 나타났으며, 온도별 초임계 분해가 진행되면서 자일로스 함량이 두드러지게 감소하는 것으로 미루어 헤미셀룰로오스 성분인 자일란(xylan)은 아임계온도 부근에서 거의 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 처리온도 425°C에서 획득한 고형분에는 대부분 셀룰로오스 성분인 글루코오스와 극소량의 자일로스가 검출되었는데, 이는 세포벽 구조상 셀룰로오스와 자일란이 리그닌과 화학적으로 결합된 상태여서 처리온도가 높아짐에도 불구하고 완전히 제거되지 않는 것으로 예측되었다 (Koshikova *et al.*, 1978, Koshijima *et al.*, 1989).

Table 2. Yields of monomeric sugars produced by sub- and supercritical water treatment of poplar wood (\*Monomeric sugars are based on oven dry weight of biomass)

Sample	Amount (g)	Treatment		Monomeric sugars (%)*					Total sugars (%)
		Temp	Time (s)	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	
	100	No treatment		0.64±0.03	0.54±0.02	29.9±1.71	18.7±0.73	2.02±0.22	51.8±0.71
<i>Populus alba</i>	100	325	60	0.17	0	0	1.01	0	1.20
×	100	350	60	0.18	0	0.03	1.59	0	1.80
<i>glandulosa</i>	100	380	60	0.32	0.14	0.63	2.05	0.19	3.33
	100	400	60	0.26	0.18	2.86	2.89	0.26	6.45
	100	425	60	0.10	0.13	3.99	2.67	0.43	7.33

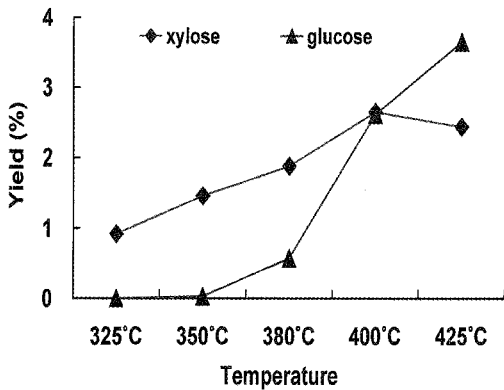


Fig. 3. Degradation feature of cellulose and xylan during sub- and supercritical water treatment of poplar wood.

이러한 결과로 미루어 셀룰로오스의 분해속도는 처리온도가 높아지면 상당히 촉진되지만, 상대적으로 리그닌의 분해속도는 단당류의 분해속도에 못 미치는 것으로 판단되었다. 이러한 분해속도의 차이는 두 성분의 화학적 구조에 기인하는 것으로 보인다. 셀룰로오스 성분은 단지 glucoside 결합의 연속인 선상구조를 하고 있지만 리그닌은 β-O-4결합을 비롯하여 화학적으로 안정된 상태인 탄소-탄소 결합 등 여러 형태의 결합양식에 의한 3차원적 구조를 하고 있다. 따라서 짧은 반응시간 동안 반응매체인 초임계수가 리그닌구조를 완전히 분해할 수 있는 충분한 에너지 공급이 불가능 하리라 예측되었다.

### 3.3. 초임계수 분해에 의해 생성된 단당류 분석

Table 2는 현사시 목분을 아임계/초임계수 처리에 의해서 생성된 단당류들에 대한 정량 분석 결과를 나타내었다. Fig. 2는 현사시 목분의 아임계/초임계수 분해산물을 각 온도별 HPAEC 분석한 크로마토그램으로서 목재를 구성하는 5종의 주요 단당류인 글루코오스, 자일로오스, 갈락토오스, 만노오스, 아라비노오스는 HPAEC분석에 의해서 명확하게 분리되었다. 현사시 목분의 황산가수분해에 의해서 생성되는 단당류 함량은 41.7%이었으며, 이를 목재를 이용한 산가수분해 공정에 의해 생산될 수 있는 당화수율로 간주하였다. 본 실험결과에 따르면 아임계/초임계수 분해에 의해 생성되는 단당류 수율은 반응온도가 상승함에 따라 증가하였으며, 반응 온도 425°C에서 가장 높은 수율인 7.3% (기건상태의 목분 중량 기준)를 나타내었다(Table 2).

이러한 초임계수에 의한 목질바이오매스의 당화율은 산가수분해공정과 비교하여 상당히 낮은 편이었지만 초임계 공정에 의해서 생성된 당류는 산이 아닌 물에 존재하고 있다는 특징을 갖고 있다. 현재 효소가수분해 분야는 상당한 연구수준에 도달해 있지만 효소에 의한 목질바이오매스의 당화율은 초임계수에 의한 당화율과 비교하여 아직 낮은 수준이고 당화기간도 시간 단위로 수행되고 있는 실정이다. 그러나 목질바이오매스의 초임계수 분해산물에서

확인된 푸란계 화합물이나 페놀성 물질은 에탄올 발효에 어떤 영향을 미칠지 아직 불분명한 상태로 남아있다(최 등 2005).

### 3.4. 초임계수에 의한 섬유소의 분해특성

아임계/초임계수 반응온도에 따른 글루코오스와 자일로스의 생성비율은 Fig. 3에 각각 제시하였다. Fig. 3에서 보듯이 325°C와 350°C에서 현사시 목분을 처리한 경우 셀룰로오스 분해에 의한 글루코오스 생성량은 거의 나타나지 않았다. 아임계 온도조건에서는 셀룰로오스의 결정체 구조를 와해시킨 후 각각의 glucoside 결합분해에 필요한 에너지 공급이 불충분하여 글루코오스가 생성되지 못한 것으로 예측되었다. 글루코오스 생성은 초임계 온도인 380°C에서 시작되었으며, 400°C와 425°C에서 글루코오스의 수율은 각각 2.62%와 3.65%까지 증가하였다. 이러한 결과로 미루어 셀룰로오스는 초임계 온도인 380°C 부근에 도달해서야 분해에 필요한 에너지가 충족되고 이후 온도가 상승하면서 생성량이 증가하는 것으로 판단되었다.

글루코오스와는 달리 자일로스는 325°C부터 검출된 점으로 미루어 자일란의 분해는 325°C를 전후로 시작된 것으로 예측되었다. 이는 목재 내에서 비결정체 헤미셀룰로오스인 자일란의 glucoside 결합분해에 필요한 최소에너지는 셀룰로오스보다 훨씬 낮은 아임계 온도(325°C) 조건에서 이미 충족된 것으로 보인다. 이러한 자일로스의 수율은 처리온도 상승과 함께 완만하게 증가하여 400°C 부근에서 최고치인 2.65%를 나타내었으며, 이후 약간 감소하는 경향을 보였다.

## 4. 결 론

아임계 및 초임계수 처리과정에서 현사시 목분의 분해속도는 반응온도에 비례하여 높아지는 경향을 보였다. 현사시 목분은 425°C에서 60초 동안 처리하였을 때 목질의 83% 정도까지 분해되는 것으로 나타났다. 이중 섬유소 성분은 거의 완전히 분해되었

으나 페놀성 고분자인 리그닌은 50% 정도만 분해되고 나머지는 미분해 고형분으로 물에 용해되지 않는 채 남아 있었다. 이러한 분해속도의 차이는 두 성분의 화학적 구조에 기인하는 것으로 섬유소 성분은 단지 glucoside 결합의 연속인 선상구조를 하고 있지만 리그닌은 β-O-4결합을 비롯하여 화학적으로 안정된 상태인 탄소-탄소 결합 등 여러 형태의 결합양식에 의한 삼차원적 구조를 이루고 있으므로 섬유소와 비교하여 상대적 이들을 분해시키는 데 많은 에너지를 필요로 하는 것으로 판단되었다. 현사시 목분의 초임계수 처리과정에 의해 생산된 단당류 수율은 처리온도에 비례하는 경향을 나타냈으며, 본 실험에서는 425°C 조건에서 기건상태 목분 중량의 약 7.3% 단당류를 획득하였다. 생성된 단당류의 처리온도별 생성비율을 살펴보면 아임계 조건에서는 헤미셀룰로오스 성분의 분해에 의한 자일로스와 아리비노오스가 주로 생산되었으며, 초임계 조건으로 올라가면서 셀룰로오스 성분인 글루코오스의 생성비율이 급격히 증가하는 경향을 보였다.

## 참 고 문 헌

1. 최준원, 임현진, 한규성, 강하영, 최돈하. 2005. 초임계수에 의한 현사시 목분의 분해특성 및 분해산물 분석. 임산에너지. 24: 39~46.
2. Chang, V. S. and M. T. Holtzaple. 2000. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. Appl. Biochem. Biotechnol. 84~86: 5~37.
3. Ehara, K. and S. Saka. 2002. A Comparative Study on Chemical Conversion of Cellulose between the Batch-type and Flow-type Systems in Supercritical Water. Cellulose 9: 301~311.
4. Ehara, K. and S. Saka. 2005. Decomposition Behavior of Cellulose in Supercritical Water, Subcritical Water, and their Combined Treatments. J. Wood Sci. 51: 148~153.
5. Ehara, K., S. Saka, and H. Kawamoto. 2002. Characterization of the lignin derived products from wood as treated in supercritical water. J. Wood Sci. 48: 320~325.

6. Goldstein I. S. 1980. The hydrolysis of wood. TAPPI. 63: 141~143.
7. Holzapfel W. B. 1969. Effect of pressure and temperature on the conductivity and ionic dissociation of water up to 100 kbar and 1000°C. J. Chem. Phys. 50: 4424~4428.
8. Ishikawa Y. and S. Saka. 2001. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol. Cellulose 8: 189~195.
9. Koshijima, T., T. Watanabe, and F. Yaku. 1989. Structure and properties of the lignin-carbohydrate complex as an amphipathic substance. In: Lignin, Properties and Materials. Eds: Glasser W. G. and Sarkanen S. American Chemical Society, Washington, DC. 11~28.
10. Kosikova B, D. Joniak, and L. Kosikova. 1979. On the properties of benzyl ether bonds in the lignin-saccharidic complex isolated from spruce. Holzforschung 33: 11~14.
11. Parisi F. 1989. Advances in lignocellulosics hydrolysis and in the utilization of the carbohydrates. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 38: 53~87.
12. Sasaki M., Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, and K. Arai. 2000. Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. Ind. Eng. Chem. Res. 39: 2883~2890.
13. Sasaki M, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai. 1998. Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water. J. Supercrit. Fluids 13: 261~268.
14. Saka, S. and R. Konishi. 2001. Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and fuels by supercritical water treatment. In Progress in thermochemical biomass conversion. Blackwell, Oxford. pp.1338~1348.
15. Takada, D., K. Ehara, and S. Saka. 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.