Journal of Radiation Industry 6 (2) : 125~128 (2012)

케나프로부터 리그닌 추출에 대한 전자선의 영향

오두리 · 전준표 · 신혜경 · 강필현*

한국원자력연구원 공업환경연구부

The Effect of Electron Beam Irradiation on the Extraction of Lignin from Kenaf

Doori Oh, Joon Pyo Jeun, Hye Kyoung Shin and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry and Environment,
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Kenaf (*Hibiscuc cannabinus* L.) is a renewable resource for industry and kenaf lignin is syringyl-guaiacyl lignin. The electron beam irradiated on kenaf core various doses range from 200 to 1,000 kGy to improve delignification. The yield of lignin, which is 2.53 g from 10 g of electron beam irradiated kenaf core. A comparison extracted lignin between from native kenaf core and electron beam irradiated kenaf core was then studied through chemical structure and bonding property by a Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Thermal stability of the extracted-purified lignin was performed via differential scanning calorimetry (DSC). These results were explained that electron beam irradiation increased performance of extracting efficiency.

Key words : Lignin, Delignification, Electron beam, Kenaf

서 론

최근 바이오매스에 대한 연구 중 50% 가량이 리그노셀룰로오스 바이오매스자원에 대한 연구로 리그닌은 풍부한 양과 재생 가능한 특성을 가지며 (Salanti *et al.* 2010), 매년 수 백만 톤의 리그닌이 펄핑 과정에서 부산물로 생산되고 있다. 리그닌은 구조상으로 방향족과 산소가 복잡하게 결합되어 있는 열가소성 물질이기 때문에 물리/화학적 처리에 의해 저분자량 페놀류로 전환이 용이하다. 이를 이용한 오일은 화학물질과 새로운 물질의 합성에 필요한 기본 물질을 대체할 수 있다 (엄 등 2009).

식물의 세포벽은 섬유소 물질인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌 등으로 크게 구분 지을 수 있다. 이들은 세포벽 속에서 리그닌과 헤미셀룰로오스가 마이크로피브릴을 형성하고 있는 셀룰로오스를 둘러싸고 있는 구조로 리그닌은 탄화수소가 기본을 이루어 미생물에 의한 분해를 저해하여 생분해성이 높지 않아 셀룰로오스 등의 분해를 방해하기 때문에 효과적인 방법의 화학적 탈리그닌이 요구되고 있다 (심 등 2008).

케나프의 리그닌은 일반 목재에서의 리그닌보다 높은 함량의 syringyl과 하이드록실기의 측쇄의 광범위한 아세틸화로 구조적으로 다른 특성을 갖는다 (John 1996). 또한 syringyl-guaiacyl 리그닌으로써 견목의 특성을 갖

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

는다. 리그닌은 비결정성의 polyphenolic 물질로서 세 가지 페닐프로파노이드(phenylpropanoid) 단량체의 중합체로, 이 단량체들은 coniferyl, sinapyl, *p*-coumaryl 알코올로 벤젠구조의 페놀에 탄소 세 분자로 구성된 프로판 구조가 부착된 C_6C_3형의 페닐프로판 구조를 기본 골격으로 하고 있다(David *et al*. 2002). 세포 벽 내부에서 탄소-탄소 결합과 에테르 결합을 통해 헤미셀룰로오스 다당류와 삼차원적인 결합을 형성한다. 리그닌은 일반적으로 용매에 용해되지 않으며 물리적 처리나 화학적 처리에 의해 분해된다(Daniel *et al.* 1998). 고온 · 고압 하에서 화학적 펄핑과정을 통해 리그닌으로부터 분해가 이루어지며, 이 탈리그닌 반응은 비페놀성 β-O-4 결합과 페놀성 α-O-4 결합의 분열을 수반한다.

본 연구에서는 효과적인 탈리그닌을 위하여 산업적으로 다양하게 활용되고 있는 전자선을 이용하여 영향을 평가하였다. 또한 전자선 조사에 따른 추출된 리그닌의 화학적 변화를 연구하기 위하여 퓨리에변환-적외선분광법 (FT-IR)과 시차주사열량법 (DSC) 분석을 실시하였다. FT-IR은 간단하고 빠른 분석이 가능하며 비파괴적인 방법으로 리그닌의 정성분석에 흔히 사용되고 있다(Pappas *et al.* 1998).

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용한 케나프 목재는 한국원자력연구원 첨단방사선연구소에서 공급받아 사용하였으며, 심과 외피를 분리하여 심만 자연 건조하여 사용하였다. 리그닌 추출에 사용한 수산화나트륨 (1945-1260), 황산 (1970-5160)과 정제에 사용된 *n*-펜탄 (1661-3160)은 Showa (Japan)에서 구매하여 사용하였다. 추출 및 정제된 리그닌과 특성 비교를 위해 상업적인 리그닌 (471003, Sigma-Aldrich, USA)을 구매하였다.

2. 전자선 조사

케나프는 자연 건조하여 외피 분리 후 심을 3 mm이하로 가늘게 분쇄하여 질소 분위기에서 전자선 가속기 (ELV-8 Accelator)로 1.14 MeV, 7.46 mA, 50 kGy scan^{-1}의 조건으로 전자선 조사를 수행하였다.

3. 리그닌 추출

리그닌의 추출은 Fig. 1과 같은 과정을 통해 이루어졌다. 다양한 흡수선량으로 조사된 케나프 심 10 g을 각각

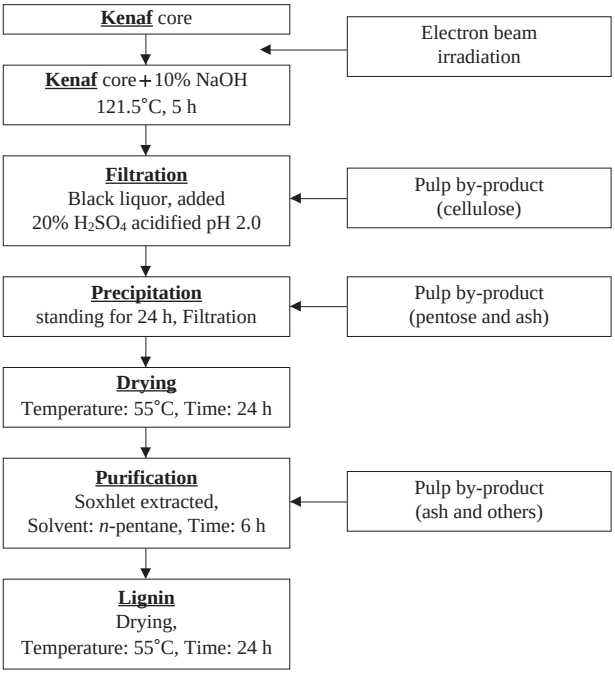

Fig. 1. Schematic of extracted-purified lignin from kenaf core.

10% NaOH용액으로 고압반응기를 이용하여 121.5°C에서 5시간 동안 처리하였다. 알칼리 물찜 후 셀룰로오스는 여과하여 걸러내고 여과액은 20% 황산을 이용하여 약 pH 2로 산화시켜 리그닌을 침전시킨다. 침전된 리그닌은 여과하여 60°C 오븐에서 하루 동안 건조하고 속슬렛 추출을 이용하여 *n*-펜탄으로 정제하였다.

4. 기기분석

추출 및 정제된 리그닌의 다양한 흡수선량에 따른 구조 및 특성을 파악하기 위해 FT-IR (Bruker, Tensor 37)을 이용하여 분석하였다. 시료는 KBr로 pellet을 만들어 측정하였으며 4 cm^{-1}의 분해능으로 64스캔을 하였다. 리그닌의 열적 안정성을 평가하기 위해 시차주사열량측정법 (DSC, TA Instruments, DSC Q100)을 사용하였으며, 질소 분위기에서 상온에서부터 승온 속도를 분당 10°C로 하여 400°C까지 측정하였다.

결과 및 논의

1. 전자선 흡수선량에 따른 리그닌 추출량의 영향

케나프에서 리그닌 추출함에 있어서 전자선 흡수선량에 따른 영향을 알아보기 위하여 다양한 선량으로 조사한 케나프 심으로 리그닌을 추출하였다(Fig. 1). 전자선을

조사하지 않은 케나프 심의 경우 10 g에서 추출된 리그닌은 정제 전 평균 2.04 g, 정제 후 1.46 g으로 약 14.6%의 수율을 가졌다. 반면 전자선을 조사한 케나프에서는 Fig. 2와 같이 최종적으로 추출된 리그닌의 함량은 흡수선량이 증가할수록 증가하여 높은 수율을 가지고 추출되었다. 결과적으로 1,000 kGy의 흡수선량을 조사한 케나프 심에서 최종 수율은 약 25.3%로 전자선 조사 전인 14.6%에 비해 약 1.8배 증가한 값을 갖는다. 이는 일반적인 펄핑 과정에서의 NaOH용매에 의한 β-O-4결합이 끊어짐으로 분리 및 용해되는 리그닌 이외에 전자선 조사에 의한 고분자 결합의 깨짐으로 인해 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로부터 리그닌의 분리가 효과적으로 늘어난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결합의 깨짐을 확인하기 위하여 FT-IR을 통하여 추출된 리그닌의 구조를 분석하였다.

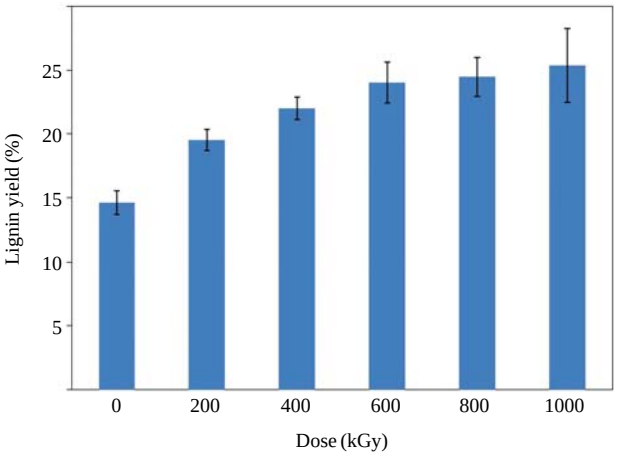

Fig. 2. Yield rate of lignin from kenaf in various dose of the electron beam irradiation.

2. FT-IR분석

전자선 조사를 이용하여 추출된 리그닌의 구조를 적외선 분광법을 이용하여 확인하였다(Fig. 3). 3,400 cm^{-1}의 흡수 밴드는 hydroxyl의 O-H stretching에 의한 것이고, 2,850～2,970 cm^{-1}의 밴드는 방향족고리의 CH_2와 CH_3 그룹의 CH 진동, 1,610, 1,514, 1,425 cm^{-1}의 밴드는 phenylpropane 골격의 방향족의 진동에 기인한 것이다(Zhao *et al*. 2010). 1,220 cm^{-1}의 밴드는 guaiacyl과 syringyl의 C-C와 C-O 진동에 기인하며 1,120 cm^{-1}는 일차 알코올과 에테르의 C-O bending의 진동에 기인한 것이다(Mohamad *et al*. 2006; Fatma *et al*. 2011). 특히, Fig. 3 (B)에서와 같이 전자선을 조사하지 않은 리그닌에서 나타나던 복잡한 형태의 1,740 cm^{-1}의 카보닐 스트레칭에 의한 피크는 상업적인 리그닌과 전자선을 조사하여 추출한 리그닌에서는 나타나지 않았는데, 이는 β-O-4결합의 깨짐으로 인해 비공액 카보닐이 생성되었음을 알 수 있다.

3. DSC분석

Fig. 4는 판매용 리그닌과 전자선을 조사하여 전 처리하여 추출한 리그닌의 불활성 분위기에서의 DSC분석결과이다. 전자선을 조사하지 않고 추출한 리그닌의 용융온도(T_m)는 약 130°C에서 나타났으며 전자선조사 후 추출한 리그닌은 89～76°C로 크게 감소하여 판매용 리그닌보다 낮게 나타났다. 이는 리그닌의 재활용 및 산업적 이용에 접근성을 용이하게 하여 다양한 산업현장은 물론 리그닌의 활용에 용이하게 사용될 것으로 기대된다. 또한 400 kGy를 조사하여 추출한 리그닌은 판매용 리그닌과 비슷한 유리전이온도(약 85°C)와 열 흐름 값을 갖는다.

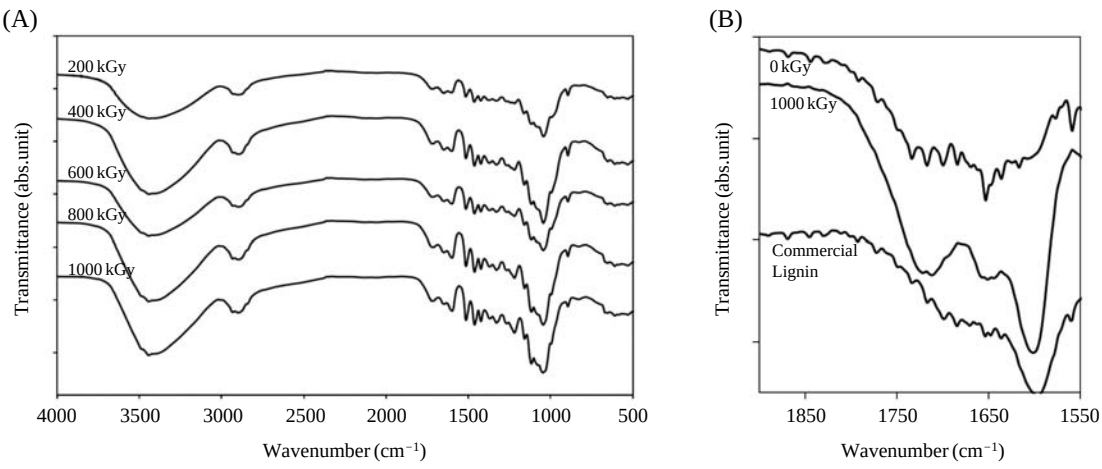

Fig. 3. Infrared spectra of extracted-purified lignin (A) in various dose of the electron beam irradiation (B) specific band of lignin.

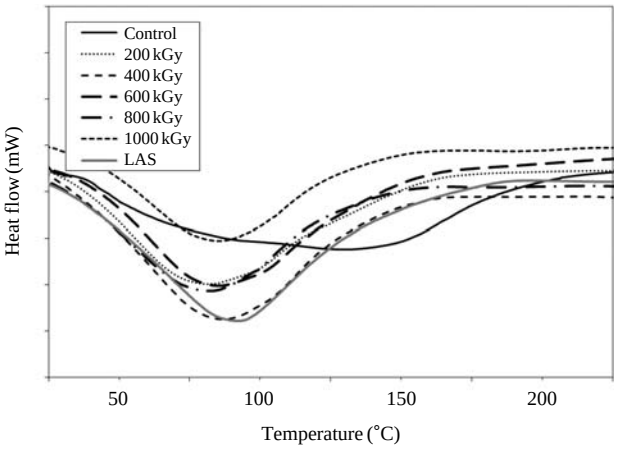

Fig. 4. The DSC curves of lignin in various dose of the electron beam irradiation. Indicate: LAS, commercial lignin (alkali, low sulfonate content).

결 론

본 연구에서는 리그닌을 케나프에서 추출하기 위하여 케나프 심을 전자선 흡수선량 별로 다양하게 조사하여 알칼리 용액처리를 하여 리그닌을 추출해내 화학적, 구조적 특성을 분석하였다. 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 추출되는 리그닌의 함량은 비례하여 증가하였으며, 전자선이 세포벽 내에 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 등과 결합되어 있는 리그닌과의 결합을 효과적으로 끊어준다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 FT-IR을 이용한 분석에서 리그닌과의 단단한 결합을 형성하는 것으로 알려진 β-O-4결합의 깨짐을 통해 확인할 수 있었으며 이로 인해 비-컨쥬게이션 결합이 생성되었음을 나타낸다. 또한 DSC를 통한 열적 안정성 평가에서 전자선을 조사하여 추출한 리그닌은 전자선을 조사하지 않은 리그닌보다 훨씬 낮아진 용융온도를 가졌으며 상업적으로 판매되는 리그닌보다 낮은 용융온도를 나타내었으며 이는 전자선의 효과적인 고분자 결합의 파괴로부터 온다. 이러한 결과로부터, 일반적으로 사용되는 알칼리 추출법보다 케나프에 전자선을 조사하여 추출하는 방법이 리그닌의 고효율 획득이 가능하며, 또한 전자선 조사 추출법을 통하여 산업적 이용이 용이한 리그닌을 얻을 수 있을 것이라고 판단된다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

심재훈, 조동환, 윤진산. 2008. 천연섬유와 바이오복합재료. *Polymer Science and Technology* **19**(4):299-306.

엄인용, 김광호, 최원준. 2009. 친환경 천연고분자 소재로서의 리그닌의 생성, 구조 및 활용. *Fiber Technology and Industry* **13**:29-38.

Daniel M, Xavier F, Joan S, Paul J and Esteban C. 1998. Fractionation of wheat straw by stream-explosion pretreatment and alkali delignification. Cellulose pulp and byproducts from hemicelluloses and lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **18**:171-191.

David F, Isabelle M and Cathrine L. 2002. Capillary zone electrophoresis of syringyl and guaiacyl monomers resulting from ligin thioacidolysis. *Phytochemical Analysis* **13**:338-342.

Fatma A, Houcine A, Brigitte R, Martine T, Rachid EG and Alain F. 2011. Structural analysis of Alfa Grass (*Stipa tenacissima* L.) lignin obtained by acetic acid/forming acid delignification. *Biomolecules* **12**:3895-3902.

John R. 1996. An unusual lignin from kenaf. *Journal of Natural Products* **59**:341-342.

Mohamad IMN, Azian H and Mohd YMR. 2006. The effects of lignin purification on the performance of iron complex drilling mud thinner. *Journal Tecnologi* **44**:83-94.

Pappas C, Tarantilis PA and Molissiou M. 1998. Determination of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) lignin in crude plant material using diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *Applied Spectroscopy* **52**(11):1399-1402.

Salanti A, Zoia L, Orlando M, Zanini F and Elegier G, 2010. Structural characterization and antioxidant activity evaluation of ligins from rice husk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**:10049-10055.

Xiao B, Sun XF and Sun RC. 2001. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability* **74**:307-319.

Zhao L and Xuegang L. 2010. Fractional isolation and purification of lignin from Pulping Black Liquor.

Manuscript Received: April 10, 2012
Revised: May 5, 2012
Revision Accepted: May 18, 2012