

## 황산 및 수산화나트륨처리가 낙엽송과 백합나무의 주요 화학조성에 미치는 영향\*1

이수민\*2,4† · 이아람\*2 · 안병준\*2 · 김용식\*2 · 양인\*3 · 조성택\*2

### Effect of Diluted H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH Treatment on Chemical Composition of Larch and Yellow Poplar\*1

Soo-Min Lee\*2,4† · A-Ram Lee\*2 · Byoung Jun Ahn\*2 · Yong Sik Kim\*2 ·  
In Yang\*3 · Sung Taig Cho\*2

#### 요 약

본 연구에서는 산 및 알칼리 처리가 목질계 바이오매스의 주요 화학조성 변화에 미치는 영향을 확인하기 위해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaOH를 각각 1.0 wt%와 2.0 wt% 수용액으로 제조한 후 국내 주요 수종인 백합나무와 낙엽송에 상온에서 72시간 침지 처리하였다. 리그닌, 주요 구성당, 원소분석 등 화학적 특성 분석을 수행하고 그 결과를 통계 프로그램을 이용하여 분석하였다. 그 결과 동일한 화학적 처리에도 수종에 따라 95% 유의수준에서 유의한 결과를 확인할 수 있었다. 백합나무는 산 처리에 민감한 변화를 보이는 반면에 낙엽송에서는 알칼리 처리에서 유의한 결과를 얻을 수 있었다. 두 수종 모두에서 glucose보다는 헤미셀룰로오스에 미치는 영향이 큰 것으로 분석되었으며, 바이오매스의 에너지량과 밀접한 관계가 있는 H/C와 O/C 비율을 이용한 Van Krevelen 다이어그램에서는 산 또는 알칼리 처리 종류에 관계없이 수종에 따라 상반된 결과를 확인하였다. 이러한 결과는 바이오매스 종류에 따라 각기 다른 최적화된 바이오에너지 생산 공정이 필요함을 의미하며, 목재펠릿과 같은 고품 바이오연료 생산의 경우 바이오매스 내 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량 변화로 인하여 내구성에 영향을 미칠 것으로 분석되었다.

\*1 접수 2013년 5월 20일, 채택 2013년 7월 16일

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

\*3 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과. Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environments Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

\*4 국제임업연구소. Forests & Environment Programme, Center for International Forestry Research, Bogor, 16115, Indonesia

† 교신저자(corresponding author) : 이수민(e-mail: l.soomin@cgiar.org)

## ABSTRACT

In this study, both mild acid and alkali treatments with 1.0 wt% and 2.0 wt% of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH solution were applied to evaluate the effects on chemical compositions of wood biomass. Yellow poplar (*Liriodendron tulipifera* L.) and larch (*Larix kaempferi* C.) were chosen due to major species planted in Korea. Chemical treatments of biomass were carried out by being soaked in either acid or alkali solution with 1:20 ratio for 72 hours at ambient temperature. Afterward, lignin, 5 major reduced sugars, ash contents and elemental composition were determined. To statistically understand the relationship between samples and chemical treatments, the Tukey test, simple linear regression model and ANOVA analysis were introduced using a statistical software R. As results from both wet chemistry and statistical analysis, yellow poplar was more affected on the lignin and xylose contents by acid treatments under these experimental conditions. Meanwhile, larch was more affected on the composition of galactose and lignin by alkali treatments. A series of results in this study would show that equivalent chemical treatment makes a change the chemical composition of each species.

**Keywords:** Yellow poplar, Larch, chemical treatment, Klason lignin, Glucose, Xylose, ANOVA, Tukey test

## 1. 서 론

기후변화는 인류가 직면한 중요 문제로 대두되었으며, 온실가스 배출 저감 노력은 화석연료의 사용 절감과 대체에너지 이용 확대 노력으로 귀결되고 있다. 바이오매스는 탄소 중립의 대표적인 재생 에너지 자원으로 인식이 확대되고 있다. 최근 바이오매스 연료 중에서 목재펠릿은 매우 특이한 인류와의 친밀성으로 연구와 이용이 증가하고 있는 추세이다. 목재펠릿은 목재를 가공한 후 남게 되는 톱밥을 일정한 크기로 압축·가공하여 연소를 통해 에너지를 생산할 수 있는 대표적인 고형 바이오연료 자원이다. 목재펠릿이 지니고 있는 특징은 탄소 중립이라는 재생에너지의 대표적인 특징 외에도 인류에게 가장 친숙한 에너지 원료인 목재를 현대적 개념으로 에너지 자원으로 탈바꿈 시킨 사례라고 할 수 있다. 균일한 규격을 가짐으로써 연소의 자동화가 가능하게 되었다. 재생에너지 자원으로써 온실가스 배출 저감에 기여하며, 연료의 규격화를 통해 이용의 대형화와 자동화가 가능하게 됨으로써 유럽 및

북미를 중심으로 목재펠릿 사용량이 크게 증가하는 주요 원인이 되었다.

더불어, 펠릿의 제조 원료로 목재 외에도 초분류도 에너지 자원으로 사용되면서 목재펠릿의 품질에 대한 요구가 높아지게 되었다. 일반적으로 초분류를 이용한 펠릿 제조 시에는 발열량 감소, 회분 증가, 생산 효율 감소 등과 더불어 내구성 감소 등이 주요 특징으로 분류된다(Vassilev *et al.*, 2010; Vassilev *et al.*, 2012).

목재의 에너지는 주요 구성 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 함량으로 표현된다. 주요 구성 성분의 탄소함량은 에너지에 주도적인 영향을 주는데, 당기반의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 비하여 리그닌의 발열량이 높다. 바이오매스 구성 물질에 따른 탄소 비율의 차이는 바이오매스의 열량에 차이를 나타내는 근본 이유가 된다. 이러한 에너지의 차이는 바이오매스의 종류 차이에서도 주로 확인할 수 있는데 일반적으로 초분류 바이오매스는 목재에 비하여 발열량이 떨어지게 된다. 또한 연구결과에 따르면, 리그닌은 펠릿 제조 시에 입자 간

의 결합에도 영향을 주는 것으로 분석된다. 따라서, 리그닌 함량이 높은 침엽수가 활엽수 또는 초본류 바이오매스를 이용한 펄릿에 비해 내구성이 높은 것으로 분석되었다(Kaliyan and Vance Morey, 2009; Abdollahi *et al.*, 2012; Kallis *et al.*, 2013). 이와 유사한 연구 결과로, 리그닌이 천연 결합제로서 작용하여 목재펠릿 성형과정에서 다이(die)의 온도가 140°C 이상으로 상승하는 경우, 리그닌에 비가역적인 화학구조의 변화가 발생하여 목재입자간의 가교 결합을 증대시킨다(van Dam *et al.*, 2004). 리그닌 이외에도 목재펠릿의 입자 간 결합에 관여하는 인자들로는 바이오매스 내 함수율, 섬유질 함량 및 추출물 등이 목재펠릿의 내구성에 복합적으로 영향을 미친다(Kaliyan and Vance Morey, 2009). 목재펠릿은 성형과정에서 별도의 결합제를 사용하지 않기 때문에 물리적인 조건이 목재펠릿의 강도를 결정한다. 결합과정의 이해는 바이오매스를 이용한 고품 바이오연료 제조 기술 개발에 중요하다.

에너지밀도는 일반적으로 바이오매스에 있어서 단위 무게(또는 부피)에 대한 에너지량의 관계를 의미한다. 바이오매스에 있어서 에너지밀도는 매우 다양하게 나타나는데 여기에는 수종, 부위, 및 리그닌 함량 등 다양한 요인이 영향을 미친다. 잘 알려진 바와 같이 일반적으로 바이오매스의 주요 조성 분석은 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 등으로 구성되며, 발열량은 주로 바이오매스에 포함된 탄소 함량과 함수율의 관계로 표현된다(Vassilev *et al.*, 2010; Rabemanolntsoa *et al.*, 2011). 따라서, 바이오매스의 탄소함량의 변화는 에너지밀도 변화에 직접적인 영향을 준다. 따라서, 바이오매스의 산 또는 알칼리 처리는 바이오매스의 화학조성에 변화를 유발하며 이는 주요 구성당의 함량 변화와 더불어 에너지특성 및 기타 바이오매스의 화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

바이오매스의 산 및 알칼리 처리는 바이오에탄올 제조 시 당을 얻기 위해 많이 사용되어 왔으며, 강한 조건의 산을 사용할 경우에는 당이 분해되어 수율이 낮아지는 문제점도 있다(Shin *et al.*, 2009). 이를 개선하기 위해 약산을 사용하여 바이오매스에서 헤미

셀룰로오스와 리그닌 만을 선별적으로 제거하여 효소 당화 효율을 증대시키는 위한 연구도 수행되고 있다(Kim *et al.*, 2009). 바이오매스의 산 및 알칼리 전처리는 효소의 셀룰로오스 분해율에 영향을 주는 주요 방법으로 연구되어 왔는데 리그닌 및 구성당의 함량 변화를 유도하여 바이오매스 내에 구조를 변화 시킴으로써 효율을 높이는 방향으로 연구되어 왔다.

고형 바이오연료 중 잘 알려져 있는 목재펠릿을 제조하기 위해 Kraft 펄프 제조 시 부산물로 발생하는 리그닌의 첨가가 목재펠릿의 내구성에 미치는 영향등이 연구된 바가 있다(Abdollahi *et al.*, 2012). 첨가되는 리그닌의 양이 증가함에 따라 생산된 목재펠릿의 내구성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 최근, Berghal 등(2013)이 수행한 Kraft 펄핑 과정에서 생산된 Kraft 리그닌을 목재펠릿 첨가물로 이용하여 목재펠릿의 품질을 분석한 결과에 따르면, Kraft 리그닌의 첨가가 목재펠릿의 물리적 특성인 내구성, 생산성, 겉보기 밀도 등에 긍정적인 효과를 주는 것으로 보고하였다(Berghal *et al.*, 2013).

이러한 목재펠릿의 품질과 관련된 연구는 목재펠릿 산업 확대를 위하여 국내에서도 지속적으로 수행되어 오고 있다. 다양한 바이오매스를 첨가하여 제조한 목재펠릿의 내구성에 관련된 연구를 수행하여 왔으며, 향후 지속적인 목재펠릿 원료 자원의 확보와 펄릿의 품질관리를 위해서도 목재펠릿의 제조 시 바이오매스 입자 간 결합 기작에 대한 이해는 필수적이다(Ryu *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2011). 다양한 바이오매스 자원을 이용한 고품 바이오연료 생산에서 생산공정의 효율 증대와 고품질의 연료 생산이다. 바이오매스가 지니고 있는 화학적 특성을 변화시킬 수는 없기 때문에 생산 조건을 최적화하여 품질 향상에 기여하는 방향으로 연구가 진행되고 있다(Fasina, 2008; Gilbert *et al.*, 2009; Gil *et al.*, 2010; Kaliyan and Morey, 2010). 특히, 목재가 아닌 목질계 바이오매스 자원 발굴이라는 관점에서 중요한 연구 주제가 되고 있다. 펄릿 연료의 내구성 항목은 주요 품질 기준 중 하나이다. 본 연구에서는 목재펠릿 제조 공정 중 성형과정에서 리그닌이 목재펠릿 성형 조건 하에서 입자 간

의 결합에 미치는 영향 구명을 위한 기초 연구로서 국내 주요 수종 낙엽송(*Larix kaempferi*, C.)와 백합나무(*Liriodendron tulipifera* L.) 목분에 산과 알칼리 처리를 하였다. 그 결과로서 바이오매스 내 주요 화학조성 변화를 확인하여 바이오매스의 헤미셀룰로오스와 리그닌에 미치는 영향을 통계적으로 구명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료 및 산/알칼리 화학처리

본 연구에 사용된 재료는 국내 주요 조림 수종인 낙엽송(*Larix kaempferi* C.)와 활엽수 주요 조림 수종인 백합나무(*Liriodendron tulipifera* L.)를 톱밥 형태로 이용하였다. 낙엽송 톱밥은 제재 톱밥으로 산림조합중앙회 목재유통센터에서 공급받아 사용하였으며, 백합나무는 충북 청주에 위치한 충북대학교 구내에서 벌목한 백합나무에서 수피를 제거한 후 제재과정을 통해 얻은 톱밥을 이용하였다.

공시된 바이오매스의 산 처리는  $H_2SO_4$  1.0 wt%와 2.0 wt% 수용액을 이용하였으며, 알칼리 처리는 NaOH 1.0 wt%와 2.0 wt% 수용액을 사용하였다. 처리 방법은 각 용액에 바이오매스를 침지시키는 방법을 사용하였으며, 이 때 수용액과 바이오매스는 무게 비로 1 : 20 비율이 유지되도록 하였다. 바이오매스 침지는 상온에서 72시간 동안 수행하였으며, 침지 후 증류수로 충분히 세척하여 건조하였다. 대조구로는 증류수에 72시간 침지한 바이오매스를 사용하였다.

### 2.2. 화학조성분석

#### 2.2.1. 함수율과 회분 측정

함수율과 회분은 국립산림과학원의 목재펠릿 품질 기준에서 제시하는 분석 방법을 이용하여 측정하였다(국립산림과학원, 2009).

#### 2.2.2. 유기용매추출물

바이오매스의 추출물 함량은 원통여과지에 담은

2 g의 시료와알코올과 벤젠을 2:1로 혼합한 용액 200 mL을 Soxhlet 추출기를 이용하여 8시간 추출한 후 감압농축기를 이용하여 용매를 증발시킨 다음 105°C 오븐에서 건조하여 무게를 측정하였다.

#### 2.2.3. 리그닌 분석

유기용매 추출물이 제거된 바이오매스를 이용하여 국립산림과학원 임업시험실시요령에 따라 리그닌 분석을 수행하였으며, Klason 리그닌과 산 가용성 리그닌을 측정하였다. 짧게 요약하여 서술하면, 0.2 g의 시료에 72%  $H_2SO_4$  용액 3 mL을 첨가하고 2시간 반응시킨 후 증류수를 첨가하여  $H_2SO_4$ 가 3 wt%가 되도록 희석하였다. 121°C, 1.5기압에서 1시간 동안 반응을 수행한 후 상온으로 냉각하였다. 냉각된 당화액을 1G4 글라스필터를 이용하여 필터링한 뒤 항량에 이르도록 105°C 오븐에서 건조하여 Klason 리그닌 무게를 측정하였다. 산 가용성 리그닌은 위의 필터링에서 걸러진 당화액을 분광 광도계를 이용하여 205 mm 영역에서 정량적으로 분석하였다.

#### 2.2.4. 바이오매스 주요 구성 당 분석

바이오매스의 주요 구성당은 Klason 리그닌 정량을 위한 당화액을 희석하여 시료로 사용하였다. Glucose, xylose, galactose, arabinose, mannose에 대하여 정량 분석을 수행하였다. 측정장비는 BioLC (Dionex, USA)로 검출기는 ED50을 이용하였으며, 정량 분석을 위해 1 uM 2-deoxy-galactose를 내부표준물질로 사용하였다. 분석에는 용매는 2 mM NaOH 수용액을 사용하였다. 분석된 당은 피크 면적을 기준으로 내부표준물질과의 비례관계를 이용하여 최종 구성 비율을 시료 건조 무게 대비 wt%로 나타내었다. PA-1 (Dionex, USA) 컬럼을 사용하였으며, 용매 속도는 1 mL/min으로 분석을 수행하였다.

#### 2.2.5. 원소분석

각 시료의 원소분석은 국립산림과학원 목재펠릿 품질 기준(국립산림과학원 고시 제2009-2호)에 따라 분석을 수행하였다(국립산림과학원, 2009). 원소

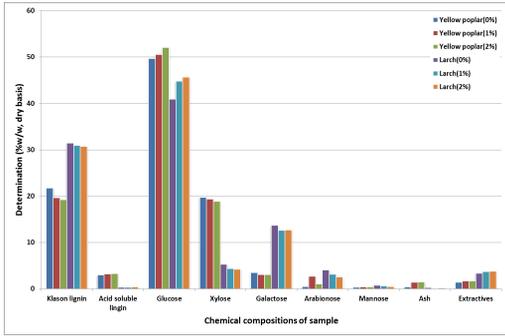


Fig. 1. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on chemical composition of biomass sample.

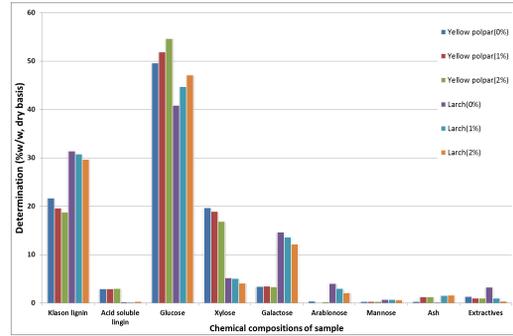


Fig. 2. Effect of NaOH on chemical composition of biomass sample.

분석에 사용된 장비는 국립산림과학원이 보유하고 있는 EA-1112A (Thermo, USA)이며, 켈럼온도는 990°C로 유지하였고, TCD검출기를 이용하여 탄소, 수소, 질소의 정량분석을 수행하였다. 분석 표준물질은 BBOT (2,5-(Bis(5-tert-butyl-2-benzo-oxazol-2-yl)thiophene, Thermo, USA)를 이용하였다. 시료의 분석결과 재현성은 3회 이상 반복 수행하여 EN 14918에 따라 검증하였다. 건조 기준 바이오매스 중량당 비율로 결과를 확인하였으며, 바이오매스 내 산소함량은 별도 측정되지 않았으며, EN 14918:2009에 따라 건조기준 바이오매스 중량을 기준으로 아래와 같이 식 (1)에 따라 일부 변형하여 계산하였다(EN14918, 2009).

$$w(O)d = 100 - w(C)d - w(H)d - w(N)d - w(A)d \quad (1)$$

여기에서,

w(O)d = 산소 함량(wt%)

w(A)d = 회분(wt%)

w(C)d, w(H)d, w(N)d = 탄소, 수소, 질소의 원소 분석 결과(wt%)

### 2.3. 통계분석

분석결과 유의성 검증을 위해 통계분석을 수행하였다. 실험군 간의 유의성은 Tukey test를 통해 검증하였고 화학처리에 따른 시료의 분석결과 유의

성 확인을 위해 일반 선형 회귀 모델을 사용하였으며, ANOVA 분석을 수행하였다. 통계 분석에 사용된 프로그램은 공개 프로그램인 R(2.15.3)을 사용하였으며, 모든 통계분석은 95% 유의수준에서 검증하였다(Hothorn *et al.*, 2008; Wickham, 2009).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산 및 알칼리 처리에 의한 바이오매스 주요 화학조성 변화

산 및 알칼리 처리가 바이오매스 화학 조성에 미치는 영향을 분석한 결과 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. Fig. 1에서는 산 처리에 의한 백합나무와 낙엽송의 화학조성 변화를 나타내었다. 대조구로는 증류수로 3일간 침지한 시료를 사용하였다. 백합나무의 Klason 리그닌 함량은 증류수 처리구에서 약 21.7 wt% 수준이었으나, 황산 처리 농도에 따라 감소하는 경향을 관찰하였다. 2.0 wt% 황산 처리 시료에서는 Klason 리그닌 함량이 약 19.1 wt%로 감소하는 것을 확인하였다. 반면, 산 가용성 리그닌의 함량은 증가하여 전체적인 리그닌 함량은 약 21 wt% 수준을 유지하였다. 이는 산 처리에 의하여 리그닌 구조에 변화를 가져오는 것으로 산 가용성 리그닌 함량의 일부 증가를 설명할 수 있다. 백합나무의 주요 구성당은 glucose, xylose, galactose, arabinose, mannose 순인 것으로 분석되었는데, 구성당의 약 50%는 glu-

cose인 것으로 나타났다. 이는 cellulose가 바이오매스의 주요 구성 물질임을 나타낸다. 산 처리 농도가 증가함에 따라 glucose 함량이 49.7 wt%에서 50.5 wt% 및 53.0 wt%로 증가하였는데 이는 산 침지로 인하여 바이오매스의 화학조성에 변화가 발생하였기 때문으로 판단된다. 반면, 백합나무에서 xylose 함량은 유의성 있는 변화를 관찰하기 어려웠다. Galactose는 백합나무에서는 5 wt% 미만으로 분포하고 있으나, 낙엽송에서는 10 wt% 이상을 차지하여 glucose 다음의 주요 구성당으로 분석되었다. Galactose는 낙엽송에 주로 많이 분포하는 당으로 알려져 있으며, 이러한 경향은 본 연구에서도 확인되었다(조남석 등, 1982). 낙엽송에서는 arabinose 또한 백합나무에 비하여 구성 비율이 높았으며, xylose와 유사한 수준을 나타내었다. 반면, mannose는 매우 소량이 포함되어 있어, 산처리에 의하여 이들의 영향을 유의성있는 분석을 수행하지 않았다.

낙엽송은 대조구인 증류수 침지 시료에서 약 31.4 wt%의 Klason 리그닌을 함유하고 있는 것으로 분석되었으며, 주요 구성당은 glucose (40.9 wt%), galactose (13.6 wt%), xylose (5.3 wt%), arabinose (4.1 wt%) 등이었으며, 소량의 mannose가 포함되어 있는 것으로 분석되었다.

산 처리 농도가 1.0 wt%에서 2.0 wt%로 증가함에 따라 Klason 리그닌 함량은 31.4 wt%에서 30.9 wt%와 30.6 wt%로 매우 약간 감소하는 것으로 분석되었다. 이와는 달리 glucose 함량은 40.9 wt%에서 44.8 wt%와 45.7 wt%로 처리 농도가 증가함에 따라 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다. Galactose 함량 또한 13.6 wt%에서 산의 처리 농도에 관계없이 1.0 wt% 정도 감소한 12.6 wt% 수준에서 분석되었다. 백합나무에서는 산처리에 따라 회분이 증가하는 반면, 낙엽송에서는 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 더불어, 산 처리 후 제조된 시료의 유기용매 추출에서는 백합나무의 경우, 1.4~1.6 wt% 수준으로 분석되었으나, 낙엽송에서는 3.3~3.7 wt%로 백합나무보다 높은 것으로 분석되었다.

Fig. 2와 같이 알칼리 처리가 화학 조성분석에 미치는 영향은 대체로 산 처리에서와 유사한 경향을

보이는 것으로 분석되었다. 알칼리처리에서는 1.0 wt%와 2.0 wt%의 NaOH를 이용하여 처리하였으며, 대조구로는 증류수 침지 시료를 사용하였다. 백합나무 Klason리그닌 함량은 대조구의 21.7 wt%에서 처리농도 증가에 따라 19.6 wt%과 18.8 wt%로 각각 소량 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 산 가용성 리그닌 함량은 백합나무에서 약 3% 수준이었으며, 낙엽송의 경우에는 0.3 wt% 수준으로 백합나무에 비하여 10배 낮게 분석되었다. 다만, 백합나무와 낙엽송 모두에서 알칼리 처리 농도 변화에 따른 산 가용성 리그닌의 함량 변화는 관찰하지 못하였다.

알칼리 처리 후에는 대조구에 비하여 회분이 상대적으로 증가하는 것으로 분석되었다. 백합나무의 경우에는 약 0.3 wt%에서 1.3 wt% 수준으로 증가하였으며, 낙엽송에서는 0.2 wt%에서 1.5 wt%와 1.7 wt%까지 증가하는 것을 관찰하였다. 수중에 따라 산 및 알칼리 처리가 회분에 미치는 영향이 다른 것으로 분석되었다. 백합나무에 에서는 이는 상대적으로 당이 추출됨에 따라 바이오매스 내에 잔존하는 무기물의 함량이 증가하는 것으로 판단된다.

산 및 알칼리 처리 조건에 따른 주요 구성 성분 함량의 변화는 구성 성분의 유출에 따른 화학조성의 변화와 다른 종류의 구성 성분 함량에 영향을 받아 화학적으로 변화가 발생하지 않았음에도 통계적으로 유의한 값을 도출할 수 있다. 따라서, 이러한 통계적 기법을 도입을 통해 체계적인 분석을 수행하여 정확한 주요 화학조성 물질 사이의 변화와 화학조성에 미치는 영향을 도출할 필요가 있을 것으로 판단되었다.

### 3.2. Tukey test를 이용한 바이오매스 주요 화학조성 변화의 유의성 분석

바이오매스에 대한 산 또는 알칼리 처리가 주요 화학조성 변화에 통계적으로 유의한 변화를 유도하는지 여부를 확인해 보고자 Tukey test를 수행하였다. Tukey test는 시험구간의 평균이 유의성이 있는 차이를 보이는지 여부를 비교하는 것으로 시험구 전체에 대하여 수행하였다. 유의수준은 95% 수준에서

Table 1. Tukey analysis between klason lignin contents of samples depend on chemical treatments

Klason lignin Significance	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						NaOH						
	Yellow poplar			Larch			Yellow poplar			Larch			
	DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Yellow poplar	DW	-										
		1%	+++	-									
		2%	+++	NS <sup>1)</sup>	-								
	Larch	DW	+++	+++	+++	-							
		1%	+++	+++	+++	NS	-						
		2%	+++	+++	+++	NS	NS	-					
NaOH	Yellow poplar	DW	-	+++	+++	+++	+++	+++	-				
		1%	+++	ns	ns	+++	+++	+++	+++	-			
		2%	+++	ns	ns	+++	+++	+++	+++	NS	-		
	Larch	DW	+++	+++	+++	-	ns	ns	+++	+++	+++	-	
		1%	+++	+++	+++	++	ns	ns	+++	+++	+++	++	-
		2%	+++	+++	+++	ns	ns	ns	+++	+++	+++	NS	NS

1) NS: Not Significance

Table 2. Tukey analysis between glucose contents of samples depend on chemical treatments

Glucose Tukey analysis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						NaOH						
	Yellow poplar			Larch			Yellow poplar			Larch			
	DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Yellow poplar	DW	-										
		1%	NS <sup>1)</sup>	-									
		2%	NS	NS	-								
	Larch	DW	+++	+++	+++	-							
		1%	+++	+++	+++	++	-						
		2%	+++	+++	+++	+++	NS	-					
NaOH	Yellow poplar	DW	-	NS	NS	+++	+++	NS	-				
		1%	NS	NS	NS	+++	+++	+++	NS	-			
		2%	+++	+++	+	+++	+++	+++	NS	+	-		
	Larch	DW	+++	+++	+++	-	++	+++	+++	+++	+++	-	
		1%	+++	+++	+++	++	NS	NS	+++	+++	+++	++	-
		2%	+++	++	+++	+++	NS	NS	NS	+++	+++	+++	NS

1) NS: Not Significance

Table 3. Tukey analysis between xylose contents of samples depend on chemical treatments

Xylose Tukey analysis		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						NaOH						
		Yellow poplar			Larch			Yellow poplar			Larch			
		DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Yellow poplar	DW	-											
		1%	NS <sup>1)</sup>	-										
		2%	NS	NS	-									
	Larch	DW	+++	+++	+++	-								
		1%	+++	+++	+++	NS	-							
		2%	+++	+++	+++	NS	NS	-						
NaOH	Yellow poplar	DW	-	NS	NS	+++	+++	+++	-					
		1%	NS	NS	NS	+++	+++	+++	NS	-				
		2%	+	NS	NS	+++	+++	+++	+	NS	-			
	Larch	DW	+++	+++	+++	-	+++	+++	+++	+++	+++	-		
		1%	+++	+++	+++	NS	NS	NS	+++	+++	+++	+++	-	
		2%	+++	+++	+++	NS	NS	NS	+++	+++	+++	+++	NS	-

1) NS: Not Significance

수행하였으며, Klason 리그닌과 glucose, xylose, galactose, arabinose 등 주요 목재 구성당 사이에 산 및 알칼리 처리에 의하여 유의성 있는 변화가 발생하는 지를 분석하였다. Table 1은 Klason 리그닌 사이의 변화를 보여준다. 화학처리 조건에 따른 Klason 리그닌 함량 변화는 백합나무에서는 산과 알칼리 처리 모두에서 유의한 것으로 분석되었다. 특히, 대조구와 비교에서 1.0 wt% 및 2.0 wt%의 산 처리는 95% 유의수준에서 모두 유의성이 있는 것으로 분석되었다. 그러나, 1.0 wt%과 2.0 wt% 사이에서는 유의성있는 차이를 확인하지 못하였다. 이는 산 처리에 따라 백합나무 시료에 포함된 리그닌 일부가 제거되거나 주요 구성당 성분 함량의 변화로 인하여 상대적으로 함량이 변화되었다는 것을 의미한다. 산 처리 낙엽송 시료의 경우에는 대조구 및 처리 농도에 따른 시험구 간의 리그닌 함량에서 유의한 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 낙엽송의 알칼리 처리에 의해서도 유사한 결과를 얻을 수 있었는데, 1.0 wt% 알칼리와 대조구를 제외하면 큰

영향을 받지 않는 것으로 분석되었다. 따라서, 백합나무가 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

반면에, Table 2에서 나타난 바와 같이 바이오매스의 주요 구성당인 glucose의 함량 변화에서 있어서는, 산 처리에 의한 백합나무의 glucose 함량은 유의성 있는 변화가 있었음을, 낙엽송에서는 처리 조건에 따라 대조구에 비하여 유의성 있는 변화가 있었음을 알 수 있다. 알칼리 처리에서도 백합나무에서는 glucose의 유의성 있는 차이를 관찰할 수 없었으나, 낙엽송에서는 유의한 변화가 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Klason 리그닌 분석결과와 상관관계를 지니는 것으로 판단된다.

앞서 3.1에서 기술한 바와 같이 백합나무는 낙엽송에 비하여 3배 이상 많은 xylose 포함하고 있다. 따라서, 산 및 알칼리 처리에 의한 구성성분 변화에서 백합나무에 미치는 영향이 클 것으로 예상하였으나, Table 3에서 확인할 수 있는 것과 같이 백합나무와 낙엽송 모든 시험구에서 산 처리에 의한 유의한 함량의 차이를 얻을 수 없었다. 이는 화학처리 조건

Table 4. Tukey analysis between galactose contents of samples depend on chemical treatments

Galactose Tukey analysis		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						NaOH						
		Yellow poplar			Larch			Yellow poplar			Larch			
		DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	DW	1%	2%	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Yellow poplar	DW	-											
		1%	NS <sup>1)</sup>	-										
		2%	NS	NS	-									
	Larch	DW	+++	+++	+++	-								
		1%	+++	+++	+++	NS	-							
		2%	+++	+++	+++	NS	NS	-						
NaOH	Yellow poplar	DW	-	NS	NS	+++	NS	+++	-					
		1%	NS	NS	NS	+++	+++	+++	NS	-				
		2%	NS	NS	NS	+++	+++	+++	NS	NS	-			
	Larch	DW	+++	+++	+++	-	NS	NS	+++	+++	+++	-		
		1%	+++	+++	+++	NS	++	++	+++	+++	+++	NS	-	
		2%	+++	+++	+++	+	NS	NS	+++	+++	+++	+	+++	-

1) NS: Not Significance

이 시료의 xylose 함량 변화에 영향을 미치지 못하였다는 것을 의미하는 것으로 분석된다. 반면, 백합나무의 알칼리 처리 시험구에서는 2.0 wt% 알칼리 처리에서 대조구와 유의성 있는 차이가 확인되었으며, 낙엽송에서는 모든 알칼리 처리 농도에서 대조구와 유의성 있는 차이를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Table 4에서 확인할 수 있는 것처럼 galactose에서도 확인되었는데 산 처리 시험구에서는 백합나무와 낙엽송 모두에서 galactose 함량의 유의성 있는 차이가 확인되지 않았다. 알칼리 처리 시험구에서는 백합나무의 경우 유의성 있는 차이가 확인되지 않았으나, 낙엽송에서는 알칼리 처리 농도(2.0 wt%)에 따라 일부 확인할 수 있었다.

백합나무 산 처리 시료의 경우, 리그닌 함량에 변화가 유의하게 발생하였으나, glucose 함량과 xylose의 함량 변화를 관찰할 수 없었다는 것은 산 처리에 의하여 리그닌과 주요 구성당의 일부가 제거되었으며, 리그닌의 제거율이 상대적으로 높았기 때문인 것으로 판단된다.

반면, 알칼리 처리 시료의 경우 백합나무에서는 Klason 리그닌 함량에 유의한 변화가 관찰되었으나, glucose와 xylose 함량에서는 변화가 관찰되지 않았다. 이는 알칼리 처리에 의하여 리그닌 제거율이 glucose와 xylose 제거율에 비하여 상대적으로 높았기 때문으로 분석된다. 낙엽송의 알칼리 처리 영향은 Klason 리그닌 함량 변화는 유의하지 않은 것으로 분석되었으나, glucose와 xylose 함량 변화에서는 유의한 것으로 분석되었다. 이는 알칼리 처리에 의하여 리그닌 제거 효과에 비하여 glucose와 xylose와 같은 주요 구성당의 제거율이 높았기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 산 및 알칼리 처리에 따른 바이오매스 화학 조성 변화에 미치는 영향을 해석하는데 어려움을 준다. 그 이유는 처리 효과가 수종에 따라 다르게 나타나기 때문인데, 예를 들어 동일한 처리를 수행하였음에도 바이오매스 조직의 조밀성에 따라 약제의 침투 효과가 달리 나타나는 것도 원인이 될 수 있다. 다른 수종에서는 동일한 화학 처리에 의한 결과가 다르게 나타날 수 있다는 것을

황산 및 수산화나트륨처리가 낙엽송과 백합나무의 주요 화학조성에 미치는 영향

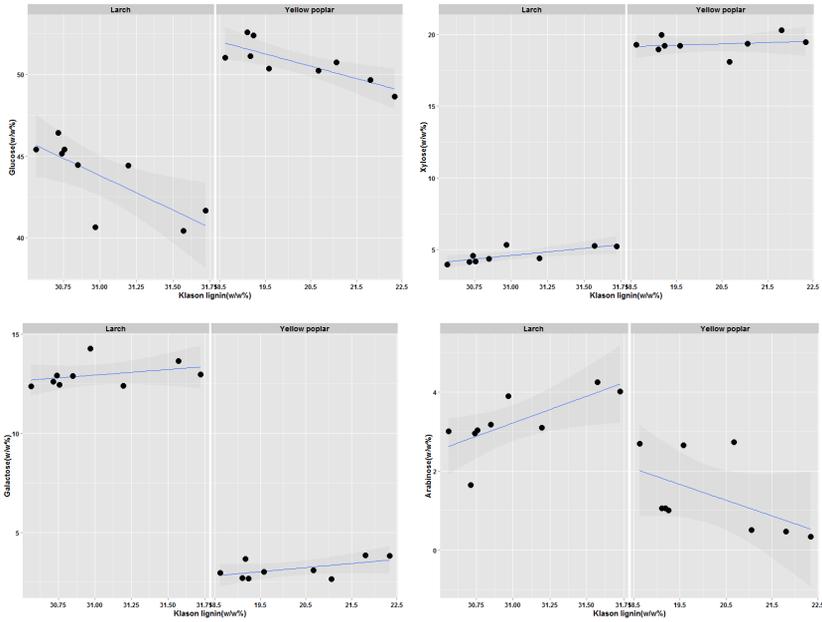


Fig. 3. Correlation plot between contents of major reduced sugars and Klason lignin by diluted  $H_2SO_4$  treatment of yellow poplar and larch.

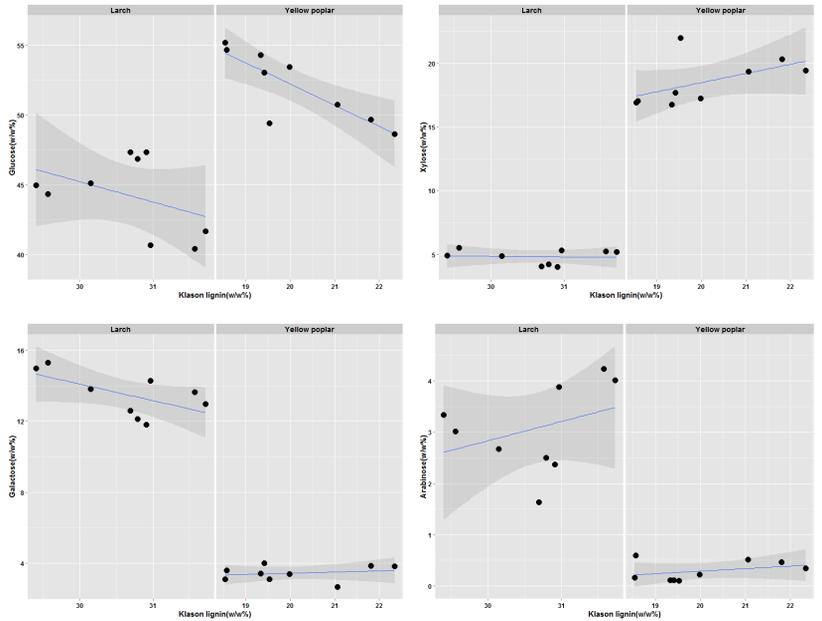


Fig. 4. Correlation plot between contents of major reduced sugars and Klason lignin by NaOH treatment of yellow poplar and larch.

Table 5. Two way ANOVA table of Yellow poplar and Larch pretreated by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on Klason lignin and reduced sugars

Yellow poplar

Source	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (> F)	Significance <sup>1)</sup>
Glucose	1	3,653.35	3,653.35	8,425.45	0	***
Xylose	1	10.31	10.31	23.78	0.0082	**
Galactose	1	1.71	1.71	3.95	0.1179	
Arabinose	1	0.75	0.75	1.73	0.2589	
Mannose	1	10.14	10.14	23.38	0.0084	**
Residuals	4	1.73	0.43			

Larch

Source	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (> F)	Significance <sup>1)</sup>
Glucose	1	8,626.25	8,626.25	48,457.43	0	***
Xylose	1	27.97	27.97	157.11	0.0002	***
Galactose	1	0.05	0.05	0.31	0.6085	
Arabinose	1	0.61	0.61	3.42	0.1383	
Mannose	1	0.18	0.18	1.03	0.3674	
Residuals	4	0.71	0.18			

1) 유의수준(Significance) ; 0 \*\*\*\*, 0.001 \*\*\*, 0.01 \*\*

명확히 확인하였으며, 바이오매스 수종 간에 공정을 최적화하기 위해서는 바이오매스 원료 조성에 적합한 공정 최적화가 필수적으로 요구된다.

### 3.3. 바이오매스 주요 구성당과 Klason 리그닌의 선형 회귀 모델 및 ANOVA 분석

리그닌과 수종별 주요 구성당인 glucose, xylose, galactose와 Klason 리그닌 변화와의 상관관계를 분석하여 산 및 알칼리 처리와 화학조성 변화와의 상관관계를 살펴보았다(Figs. 3, 4). 백합나무와 낙엽송 모두에서 산 및 알칼리 처리에 의해 Klason 리그닌 함량이 증가함에 따라 glucose 함량이 감소하는 상관관계가 있는 것을 확인하였다. 백합나무의 경우에는 그 경향의 차이가 크게 나타났는데 이는 백합나무가 산 및 알칼리 처리에 의해 영향을 크게 받는

다는 3.2에서의 고찰을 뒷받침한다. 반면, xylose 함량에서는 낙엽송에서는 큰 변화를 보이지 않았으나, 처리 조건에 따라 백합나무에서는 유의성 있는 변화가 관찰되었다. 이와는 대조적으로 galactose에서는 낙엽송에서 반대되는 경향을 확인하였는데, 산 처리에 따라서 바이오매스 내의 리그닌 함량과 비례적으로 증가하는 반면, 알칼리 처리에서는 리그닌 함량이 증가함에 따라 galactose 함량이 상대적으로 감소하는 것으로 분석되었다. Arabinose에서도 백합나무의 경우에 일부 산 및 알칼리 처리에 의해 차이를 확인할 수 있었으나, 이는 백합나무의 arabinose 함량이 낮아 논의에서 제외하였다.

산 처리에 의하여 glucose에 미치는 영향은 당연한 결과이겠지만, 화학처리에 따라 리그닌이 많을수록 glucose 함량은 감소한다는 것을 의미한다.

Table 5에 제시된 산 처리에 의한 주요 바이오매

스 구성당과 Klason 리그닌 간의 ANOVA 분석 결과에 따르면, 95% 유의수준에서 Klason 리그닌 함량은 glucose와 xylose에 의해 가장 큰 영향을 많이 받는다는 것을 확인할 수 있었으며, 주요 구성당이 이들을 이용한 선형 회귀 모델을 적용하면, 두 환원당에 의해 백합나무에서는 99.5% 이상 설명이 가능한 것으로 분석되었다(식(2)). 낙엽송에서는 99.9% 이상 설명이 가능한 것으로 분석되었다(식(3)). 두 모델 모두에서 바이오매스에서 리그닌이나 glucose 단일 물질로는 존재할 수 없다는 가정 때문에 모델의 절편은 0이 되도록 하였다. 따라서, 본 연구 결과에서 산 처리에 따른 Klason 리그닌과 주요 구성당과의 관계는 일반 선형 회귀 모델 하에서 아래와 같이 표시될 수 있다.

[Yellow poplar]

$$\text{Klason lignin} = -0.1088 \times [\text{glucose}] + 1.3300 \times [\text{xylose}] + e \quad (2)$$

[Larch]

$$\text{Klason lignin} = 0.4502 \times [\text{glucose}] + 2.4591 \times [\text{xylose}] + e \quad (3)$$

산 처리에 따른 Klason 리그닌과 glucose 및 xylose 사이의 선형 회귀 모델 식 (2)와 식 (3)을 비교하면, 백합나무에서는 산 처리 영향으로 glucose 함량이 감소하고 xylose의 함량이 증가함에 따라 Klason 리그닌이 증가하는 것으로 분석되었으며, xylose와 Klason 리그닌 사이의 영향이 glucose에 비하여 큰 것으로 분석되었다. 반면, 낙엽송에서는 glucose 함량과 xylose 함량이 증가함에 따라 Klason 리그닌 함량도 같이 증가한다. 더불어, xylose 함량과 Klason 리그닌 사이의 관계가 glucose에 비하여 높다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에 사용된 백합나무와 낙엽송 모두에서 헤미셀룰로오스의 주요 성분인 xylose가 산 처리에 의해 영향을 많이 받는다는 것을 의미하며, 상대적으로 glucose가 주 성분인 셀룰로오스에는 상대적으로 영향을 주지 못한다는 것을 의미한다. 이는 본 연구에 사용된 산처

리 조건 하에서 백합나무에서는 glucose 함량이 증가함에 따라 Klason 리그닌 함량이 감소하는 일반적인 결과를 보이게 되나, 낙엽송에서는 glucose 함량 증가와 Klason 리그닌 증가가 동시에 발생한다는 것을 의미한다. 결과적으로 약산 처리에 의해 백합나무에서는 glucose 함량 감소가 리그닌에 비하여 빠르게 발생한다는 것을 의미하며, 낙엽송에서는 glucose와 리그닌이 산 처리에 의해 같은 영향을 받는다는 결론을 얻을 수 있다.

알칼리 1.0 wt%와 2.0 wt% 수용액에 침지한 바이오매스의 화학조성변화 중 주요 구성당과 Klason 리그닌과의 상관관계는 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 알칼리처리에 따라 glucose 함량 변화가 가장 많이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 산처리 시료에서와 동일하게 일반 다중 선형 회귀 모델을 적용하고 이에 대하여 ANOVA 분석을 수행하여 알칼리 처리에 의한 Klason 리그닌과 구성당의 함량 변화 간의 관계를 확인해 보고자 하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 백합나무의 경우 glucose와 xylose만 유의성 있는 상관관계를 보인 반면, 낙엽송에서는 glucose, xylose와 더불어 galactose도 Pr (> F) 0.05 미만으로 유의성 있는 관계에 있음을 나타내고 있다. 따라서, 다중 회귀 선형 모델에서 백합나무는 glucose와 xylose만을 이용하고 낙엽송에서는 glucose와 xylose에 galactose를 포함시켜 일반 선형 회귀 모델을 구성하였다.

[Yellow poplar]

$$[\text{Klason lignin}] = 0.1437 \times [\text{glucose}] + 0.6781 \times [\text{xylose}] + e \quad (4)$$

[Larch]

$$[\text{Klason lignin}] = 0.6016 \times [\text{glucose}] + 5.4709 \times [\text{xylose}] - 1.6596 \times [\text{galactose}] + e \quad (5)$$

식 (4)의 경우는 백합나무로 glucose와 xylose 모두에서 약한 상관관계를 확인할 수 있었으나, xylose가 상대적으로 큰 비중을 차지하고 있으며, 이는 백합나무 산 처리에서와 유사한 결과로 분석된다. 반면, 낙엽송의 경우에는 xylose와 galactose가

Table 6. Two way ANOVA table of Yellow poplar and Larch pretreated by NaOH on Klason lignin and reduced sugars of Yellow poplar and Larch

Yellow poplar

Source	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (> F)	Significance <sup>1)</sup>
Glucose	1	3,5983	3,5983	1,50454	0	***
Xylose	1	26.11	26.11	10.92	0.0298	**
Galactose	1	2.62	2.62	1.1	0.3543	
Arabinose	1	1.73	1.73	0.72	0.4432	
Mannose	1	0.05	0.05	0.02	0.8888	
Residuals	4	9.57	2.39			

Larch

Source	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (> F)	Significance <sup>1)</sup>
Glucose	1	8,410.02	8,410.02	7,449.51	0	***
Xylose	1	27.89	27.89	24.71	0.0076	***
Galactose	1	9.62	9.62	8.52	0.0433	*
Arabinose	1	2.85	2.85	2.53	0.1871	
Mannose	1	0.01	0.01	0	0.9476	
Residuals	4	4.52	1.13			

1) Significance code 0 '\*\*\*', 0.001 '\*\*', 0.01 '\*'

glucose가 Klason 리그닌과의 관계에 많은 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 특히, 낙엽송에서는 galactose의 감소가 Klason 리그닌의 함량이 증가하는데 영향을 주며 이는 알칼리 처리에서 헤미셀룰로오스가 상대적으로 쉽게 제거된다는 것을 의미한다. 이는 실험결과를 바탕으로 한 본 모델을 이용하였을 때 R-square 값이 백합나무에서는 0.9951, 낙엽송에서는 0.9987로 매우 높은 해석율을 보이는 것으로 분석되었다.

분석결과를 바탕으로 고찰해 보면, 백합나무에서는 알칼리 처리에 의해 xylose와 Klason 리그닌 함량과의 관계가 glucose에 비해 크다는 것을 의미하며, 일부 셀룰로오스의 주요 구성 성분인 glucose의 분해가 발생하는 것으로 분석되었다. 낙엽송에서는 Klason 리그닌과 xylose의 함량 사이의 상관 계수가 5.4709로 크고, galactose가 -1.6596으로 그 다음인

것으로 분석되었다. 따라서, 낙엽송에서는 알칼리 처리에 의해 galactose 제거율이 증가할수록 xylose 함량이 증가할수록 Klason 리그닌의 함량이 높게 측정될 가능성이 높다는 것을 의미한다.

### 3.4. 산 및 알칼리 처리 시험구에서의 처리에 따른 에너지 효과 변화 비교

Fig. 5에서는 원소분석결과를 바탕으로 산 및 알칼리 처리 조건에 따른 탄소, 수소, 산소 함량 변화를 바탕으로 산과 알칼리 처리에 따른 O/C와 H/C 변화 비율을 분석하여 Van Krevelen 다이어그램을 구성하였다. 산과 알칼리 처리 모두에서 탄소, 수소, 산소간의 유사한 함량 변화를 관찰할 수 있었다. 백합나무에서는 산 및 알칼리 처리에서 O/C 및 H/C 비율이 모두 감소하였다. 이는 상대적으로 발열량

황산 및 수산화나트륨처리가 낙엽송과 백합나무의 주요 화학조성에 미치는 영향

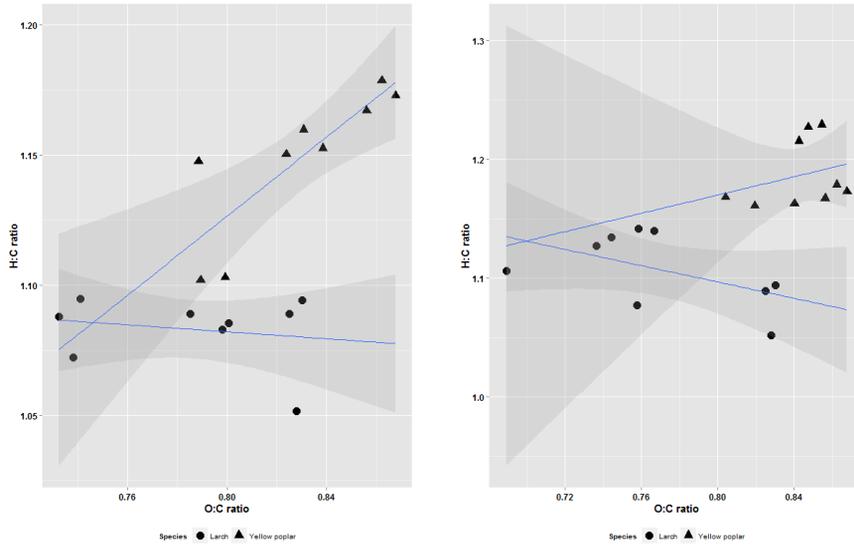


Fig. 5. Van Krevelen diagram comparison of yellow poplar and larch depending on acid (left) and alkali (right) treatment.

Table 7. Linear regression analysis of Van Krevelen results depending on species

Species	Treatment	Linear regression model	R-square
Yellow poplar	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[O/C] = 0.9235 × [H/C] - 0.2318 + e	0.6567
	NaOH	[O/C] = 0.2015 × [H/C] - 0.6047 + e	0.0776
Larch	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[O/C] = -0.5830 × [H/C] + 1.4180 + e	0.03866
	NaOH	[O/C] = -0.8142 × [H/C] + 1.6717 + e	0.1762

증가를 의미한다. 반면, 낙엽송의 산 및 알칼리처리에서는 O/C 비율은 감소하나 H/C의 비율은 큰 변화를 보이지 않았다. 백합나무와 낙엽송에서의 이러한 변화는 바이오매스의 화학처리에 따른 발열량 변화와 관련되어 있을 것으로 사료된다. 화학조성변화 관점에서 보면, 백합나무에서는 산 및 알칼리 처리 모두에서 O/C 비율과 H/C 비율 모두에서 감소가 확인되었다. 낙엽송에서는 O/C 비율은 감소한 반면, H/C 비율은 유지되거나 일부 증가하는 결과를 확인할 수 있었다. 따라서, 산 및 알칼리 처리에 따라 바이오매스에서의 발열량 변화는 수종에 따라 다를 것으로 해석된다. Table 8에서 제시된 바와 같이 바이오매스의 주요 구성 요소인 셀룰로오스, 헤미셀룰로

오스, 그리고 리그닌의 탄소, 수소, 산소의 구성 비율을 확인해 보면 백합나무에서는 리그닌에 비하여 상대적으로 구성당의 손실이 크다는 것을 나타내며, 낙엽송에서는 리그닌 유출량이 상대적으로 높다는 해석이 가능하다. 구성당에서는 탄소와 산소의 비율이 동일하며 수소는 탄소의 2배 정도 되는 비율을 유지하고 있으나, 리그닌 단량체에서는 화학구조상 탄소함량 증가로 인하여 O/C 비율은 0.22~0.36, H/C비율은 1.11~1.27로 감소하였다. 따라서, 화학처리에 의한 바이오매스 내 O/C와 H/C 사이의 변화 관계는 리그닌과 구성당의 비율 변화와 관계가 있을 것으로 사료된다.

산 및 알칼리 화학처리에 따라 바이오매스 내 수

Table 8. O:C and H:C ratios of major biomass compositions

Chemical	Fomula	[O/C]	[H/C]	[O/C]/[H/C]
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1.00	2.00	0.50
Xylose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	1.00	2.00	0.50
Galactose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1.00	2.00	0.50
Mannose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1.00	2.00	0.50
Arabinose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	1.00	2.00	0.50
p-coumaryl alcohol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0.22	1.11	0.20
Coniferyl alcohol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	0.36	1.27	0.28
Sinapyl alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.20	0.25

종에 따라 O/C와 H/C 비율에 미치는 영향에 차이가 있음을 통계적으로 확인하기 위해 앞서 적용하였던 방법인 일반 선형 회귀 모델을 구성하였다. Table 7에서 제시된 일반 선형 회귀 모델 하에서 차이를 분석하였다. 가장 큰 차이로는 수종 간에 차이가 발생한다는 점이다. 상대적으로 산 및 알칼리 등 화학처리 방법에 의해 발생하는 차이는 미미한 것으로 판단된다. 특징적으로 화학처리 방법과는 무관하게 백합나무에서는 H/C 비율이 O/C 비율과 정비례의 상관관계를 지니는데 반하여 낙엽송에서는 O/C가 H/C와 반비례의 관계를 보였다. 화학 처리에 따른 수종 내 변화에서는 백합나무의 경우 산 처리가 계수 0.9235로 알칼리 처리 0.2015에 비하여 바이오매스의 탄소, 산소, 수소 구성 비율 변화에 미치는 영향이 상대적으로 높은 것으로 분석되었으며, 낙엽송의 경우에는 백합나무에 비하여 상대적으로 유사한 효과를 거둘 수 있었으나, 알칼리 처리가 상대적으로 조성 변화에 큰 역할을 수행하는 것으로 사료된다.

향을 주요 구성당과 리그닌, 원소분석 결과를 바탕으로 통계적으로 유의성이 있는지를 분석하였다.

산 처리의 경우 백합나무에서 낙엽송에 비해 효과적으로 화학조성 변화에 영향을 주는 것으로 보이며, 알칼리 처리의 경우에는 낙엽송에서 더 큰 영향을 주는 것으로 분석되었다. 낙엽송의 galactose는 낙엽송 내 Klason 리그닌 함량 변화와 관계가 밀접한 것으로 분석되었다. Van Krevelen 다이어그램에서는 탄소와 수소 및 산소와의 비율 변화가 처리 조건 및 수종에 따라 다르게 분석됨으로써 발열량 등의 에너지 특성 변화와 밀접한 관계가 있을 것으로 사료되며, 이에 대한 연구가 추가적으로 수행되어야 할 것이다.

결론적으로 동일한 처리 조건에서 수종에 따라 결과가 다르게 95% 수준에서 유의한 결과를 얻을 수 있었으며, 이는 바이오매스를 이용한 에너지 생산 공정에서는 다양한 바이오매스 원료 자원에 적합한 공정 최적화가 필요하다는 결과를 얻을 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 1.0 wt%와 2.0 wt%의 황산과 수산화나트륨 수용액에 국내 주요 바이오매스인 백합나무와 낙엽송 톱밥을 상온에서 72시간 침치시킨 후 바이오매스의 주요 화학조성 변화를 분석하여 산과 알칼리 처리가 바이오매스의 화학조성에 미치는 영

## 사 사

바이오매스 분석을 도와준 국립산림과학원 채광석 기술사와 정보경 연구원에게 감사합니다. 본 연구는 산림청 임업기술개발 사업의 일부지원을 받아 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. 조남석, 이종윤, 안원영. 1982. 낙엽송 추출성분 이용에 관한 기초연구. 목재공학 10(2): 12~21.
2. 국립산림과학원. 2009. 목재펠릿 품질규격. 국립산림과학원 고시 제2009-2호.
3. Wickham, H. 2009. ggplot2: elegant graphics for data analysis. Springer, Newyork.
4. Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. Fuel 94(0): 1~33.
5. Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 89(5): 913~933.
6. van Dam, J. E. G., M. J. A. van den Oever, W. Teunissen, E. R. P. Keijsers, and A. G. Peralta. 2004. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermo-setting binder resin. Industrial Crops and Products 19(3): 207~216.
7. Shin, S.-J., J.-M. Park, D. H. Cho, Y. H. Kim, and N.-S. Cho. 2009. Acid Hydrolysis Characteristics of Yellow Poplar for High Concentration of Monosaccharides Production. Mokchae Konghak 37(6): 578~584.
8. Ryu, J.-Y., C.-Y. Kang, E.-S. Lee, J.-W. Seo, H.-J. Lee, and H. Park. 2010. The Study on the Characteristics of Pellets Manufactured with Morphologically Different Domestic Larix Kaemferi Carr Sawdust. Mokchae Konghak 38(1): 49~55.
9. Rabemanolntsoa, H., S. Ayada, and S. Saka. 2011. Quantitativemethod applicable for various biomass species to determine their chemical composition. Biomass and Bioenergy 35(11): 4630~4635.
10. Lee, S. M., D. H. Choi, S. T. Cho, T. H. Nam, G.-S. Han, and I. Yang. 2011. Effects of Various Factors on the Durability of Pellets Fabricated with Larix kaempferi C. and Liriodendron tulipifera L. Sawdust. Mokchae Konghak 39(3): 258~268.
11. Lee, E.-S., C.-Y. Kang, J.-W. Seo, and H. Park. 2011. A Study on Productivity and Quality Characteristics of Wood Pellets by Larix Kaemferi Carr Sawdust with Adding Vegetable Oil and Ozonized Vegetable Oil. J. Korean Wood Sci. & Tech. 39(4): 359~369.
12. Kim, H.-Y., J.-W. Lee, T. W. Jeffries, K.-S. Gwak, and I.-G. Choi. 2009. Effect of Oxalic Acid Pretreatment on Yellow Poplar(Liriodendron tulipifera) for Ethanol Production. Mokchae Konghak 37(4): 397~405.
13. Kallis, K. X., G. A. Pellegrini Susini, and J. E. Oakey. 2013. A comparison between Miscanthus and bioethanol waste pellets and their performance in a downdraft gasifier. Applied Energy 101(0): 333~340.
14. Kaliyan, N. and R. Vance Morey. 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. Biomass and Bioenergy 33(3): 337~359.
15. Kaliyan, N. and R. V. Morey. 2010. Densification characteristics of corn cobs. Fuel Processing Technology 91(5): 559~565.
16. Hothorn, T., F. Bretz, and P. Westfall. 2008. Simultaneous Inference in General Parametric Models. Biometrical Journal 50(3): 346~363.
17. Gilbert, P., C. Ryu, V. Sharifi, and J. Swithenbank. 2009. Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops. Fuel 88(8): 1491~1497.
18. Gil, M. V., P. Oulego, M. D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera. 2010. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. Bioresource Technology 101(22): 8859~8867.
19. Fasina, O. O. 2008. Physical properties of peanut hull pellets. Bioresource Technology 99(5): 1259~1266.
20. EN14918. 2009. Solid Biofuels : Determination of calorific value.
21. Berghel, J., et al. 2013. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. Fuel Processing Technology 112(0): 64~69.
22. Abdollahi, M. R., V. Ravindran, T. J. Wester, G. Ravindran and D. V. Thomas. 2012. Effect of improved pellet quality from the addition of a pellet binder, and/or moisture to a wheat-based diet conditioned at two different temperatures on performance, apparent metabolisable energy and ileal digestibility of starch and nitrogen in broilers. Animal Feed Science and Technology 175(3-4): 150~157.