

온수 선추출법을 이용한 목재 내 헤미셀룰로오스의 추출 및 특성 분석

Hot Water Pre-extraction of Hemicelluloses from Korean Mixed Hardwood Chips

윤혜정¹⁾, 조휘^{1)*}, 이학래¹⁾, 박수환²⁾

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부¹⁾

동해펄프(주)²⁾

1. 서론

전 세계적으로 원료 및 자원의 중요성이 부각되고 있고, 유가 및 환율 상승으로 인한 원료수급이 어려워지고 있는 상황이다. 따라서 생산 공정의 수율을 높이거나 고부가가치 기술을 개발하는 것이 절실하다. 펄프 산업의 경우 펄프화 공정의 대부분을 차지하고 있는 크라프트 공정은 펄핑 초기에 유용성분인 헤미셀룰로오스가 상당량 용출되어 흑액으로 방출된다. 흑액은 회수 보일러를 통하여 전력 및 스팀 생산을 위해 사용되지만, 그 외의 활용 방안이나 기술이 전무한 실정이다. 펄프 내 유용 성분인 헤미셀룰로오스를 미리 분리해 내어 펄프 생산 수율을 상승시키거나 고부가가치 산업인 바이오피파이너리 산업에 이용할 수 있다면 더 큰 이익을 창출할 수 있을 것이다. Ebringerova 등¹⁾은 여러 가지 조건에 의하여 자일란을 추출해내고 그 특성을 분석하였으며 Benko 등²⁾은 옥수수 섬유로부터 자일란을 추출해 낼 수 있음을 보고하였다. Al-Dajani 등³⁾과 Yoon 등⁴⁾은 펄핑 공정 이전에 추출을 실시하고 난 펄프의 특성을 평가한 바, 그 특성이 상용 펄프에 크게 뒤 떨어지지 않음을 보고한 바 있다.

지금까지의 연구들은 모두 외국의 수종 및 재료를 이용한 방법으로 국내에 그 연구를 바로 적용하는데는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 국산재를 이용한 선추출 기술의 기초가 될 수 있도록 추출 온도 및 시간에 따른 헤미셀룰로오스의 추출과 그 특성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시재료로서 국산 활엽수 혼합 칩(Korean mixed hardwood chips)을 사용하였다. 주요 조성은 Table 1과 같다

Table 1. Characteristics of Korean mixed hardwood chips

Dryness		60.1%
Specific weight		0.58%
Chip size (mm)	32~25.4	15.1%
	25.4~12.7	80.2%
	12.7~6.4	3.7%
Cellulose content		51.1%
Lignin content		22.1%
1% NaOH extractives content		21.4%
Hot water extractives content		7.2%
Cold water extractives content		5.6%
Ethanol-benzene extractives content		4.7%
Ash content		0.7%

2.2 실험방법

2.2.1 칩의 건조 및 보관

칩은 23℃, 50% 상대 습도 조건에서 보관하여 사용하였다.

2.2.2 추출

실험실용 다이제스터를 이용하여 공시 재료를 각각 60~160℃의 온도 조건에서 60분 및 120분간 추출을 실시하였다. 추출에 사용한 용매는 증류수를 사용하였으며 추출 시 액비는 5:1을 유지하였다.

2.2.3 추출 수율 평가

추출을 마친 칩을 20G3 글래스 필터(Daihan, 1 L)를 이용하여 흡인 여과 한 후 105℃ 오븐에서 건조하여 무게 감소량을 측정하였다. 이로부터 추출 수율을 계산하였다. 이때 여과액의 색이 맑아질 때까지 세척을 실시하였다.

2.2.4 추출 후 성분 평가

추출 후 헤미셀룰로오스의 양상을 분석하기 위해 칩과 추출액 각각에 대해 분석을 실시하였다. 칩의 경우 반응성을 증가시키기 위하여 추출을 마친 칩을 실험실용 분쇄기를 이용하여 목분을 제작한 후 40 mesh 와이어로 필터링을 실시하여 사용하였으며 추출액의 경우 보관 및 취급의 편의성을 위해 회전 농축기(Eyela, N-1000V-W)를 이용하여 2% 내외로 농축하여 실험에 사용하였다.

2.2.4.1 리그닌 함량 측정

Klason lignin 측정법⁵⁾을 이용하여 lignin 함량을 측정하였다.

2.2.4.2 헤미셀룰로오스 당 분석

전건 0.3 g의 시료에 황산 (72%) 20 mL를 투입하여 20°C의 항온수조에서 60분 동안 전처리 후, 증류수로 3배 희석하여 120°C 오토클레이브에서 60분 동안 반응시켰다. 반응 후 농도를 3%로 희석하여 남은 이물질은 1G4 글래스 필터(Corning, 50 mL)로 필터링 하였다. 황산 가수분해 처리를 마친 시료는 고속 액체 크로마토그래프(Spectra System P2000, TSP, 서울대 nicem 보유)로 당분석을 실시하였다. Dionex 2500 시리즈 기기를 이용하였으며 4 mm×250 mm (직경×길이) Carbopacma 100 칼럼을 사용하였다. 3 mM의 KOH를 0.8 mL/min의 유량으로 주입하였다. 총 70분간 측정하였으며 0~50분은 3 mM의 KOH, 51~60분은 100 mM, 60.1~70분은 다시 3 mM로 주입하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

시간과 온도에 따른 추출 수율이 Fig. 1과 Fig. 2에 나타나 있다. 추출 시간이 일정할 때 추출 수율과 온도는 지수함수적인 관계를 보였다. 즉, 일정 온도 이하에서는 헤미셀룰로오스의 추출이 미비하지만, 약 150°C 이상의 온도에서는 추출물의 수율이 급격히 증가함을 알수 있다. 이는 120분의 추출시간 결과 (Fig. 2)에서도 유사하였다. 다만 120분의 경우 120°C에서 60분에 비해 3배 이상의 추출 수율을 나타내었다. 160°C, 120분의 조건에서는 약 22%의 추출 수율을 얻을 수 있었다. 추출 수율을 다시 H - factor로 도시해 보면 추출 수율과 H - factor는 직선에 가까운 상관관계를 보인다 (Fig. 3). 하지

만 상이한 추출 시간에 대해 기울기가 다른 경향을 보였다. 즉 추출시간이 짧을 때는 온도에 의해 수율이 결정되며, 낮은 추출 온도의 경우 추출 시간을 조절하여 원하는 수율을 얻을 수 있었다.

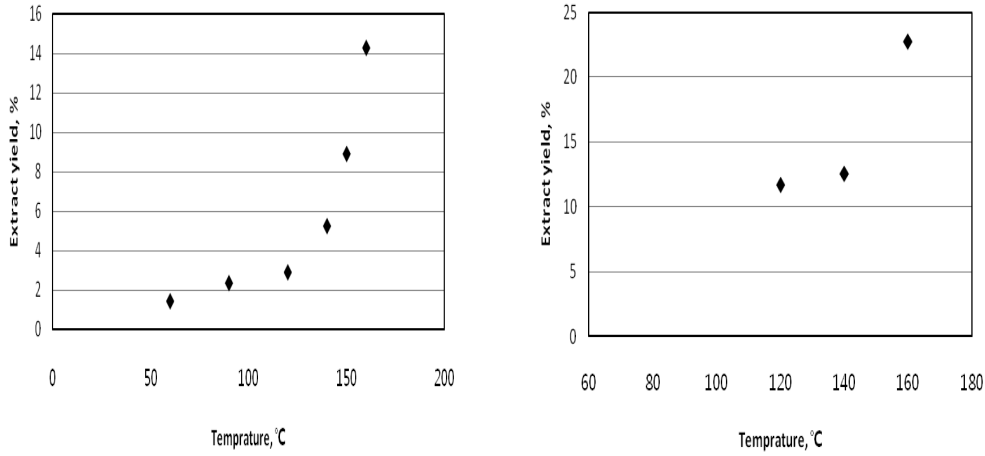


Fig. 1. Extract yield depending on temperature (extraction time of 60 min). Fig. 2. Extract yield depending on temperature (extraction time of 120 min).

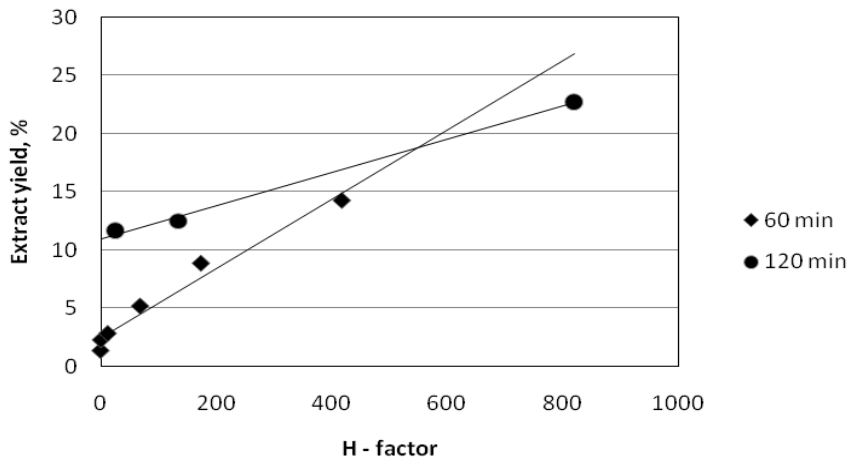


Fig. 3. Extract yield versus H - factor at the different extraction times.

고속 액체 크로마토그래프를 이용하여 추출 전의 칩과 추출물의 당분석을 실시하였다. 추출을 실시하지 않은 칩의 분석 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. 추출을 실시하지 않은 경우 글루코스와 자일로스의 피크를 명확하게 알아볼 수 있고, 글루코스가 자일로스에 비하여 양이 많은 것을 알 수 있다. 이는 목재 내부의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 구성성분의 차이에 기인한다고 생각한다. 그러나 160°C 추출액 분석 결과 (Fig. 5)를 살펴보면 글루코스의 양에 비해 자일로스의 양이 압도적으로 많은 것을 알 수 있다. 이는 추출 과정에서 상당량의 헤미셀룰로오스가 용출되어 나왔음을 의미한다.

온도에 따른 추출액의 당분석 결과를 살펴보면 (Fig. 6) 온도가 증가함에 따라 자일로스의 추출량이 150°C 이상의 영역에서 급격히 증가하였다. 자일로스를 제외한 단당의 경우 온도의 증가와 대략 무관한 양상을 보였다. 이로부터 150°C 이상의 추출 조건에서 추출 수율이 급격히 증가하는 것이 자일로스의 추출로부터 기인한다고 판단된다.

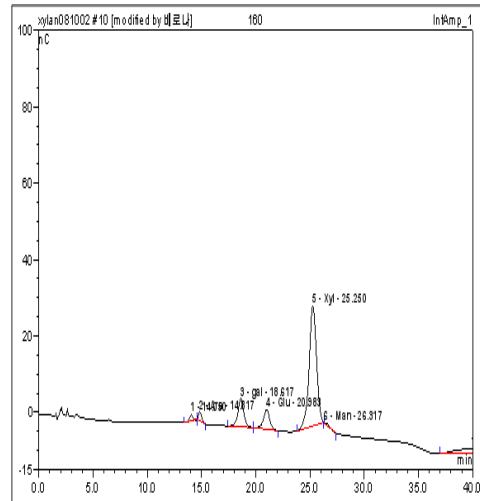
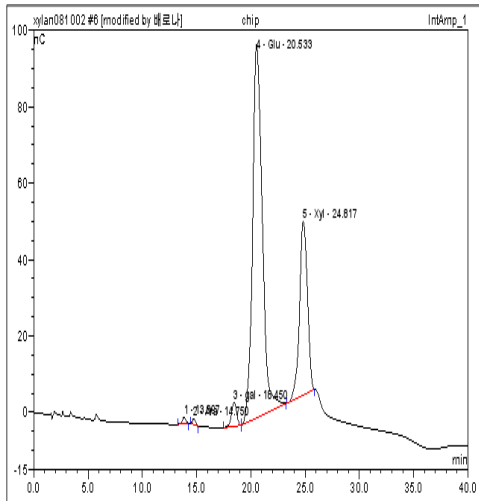


Fig. 4. HPLC graph of non-extracted chip

Fig. 5. HPLC graph of pre-extraction hemicellulose at 160°C, 60 min.

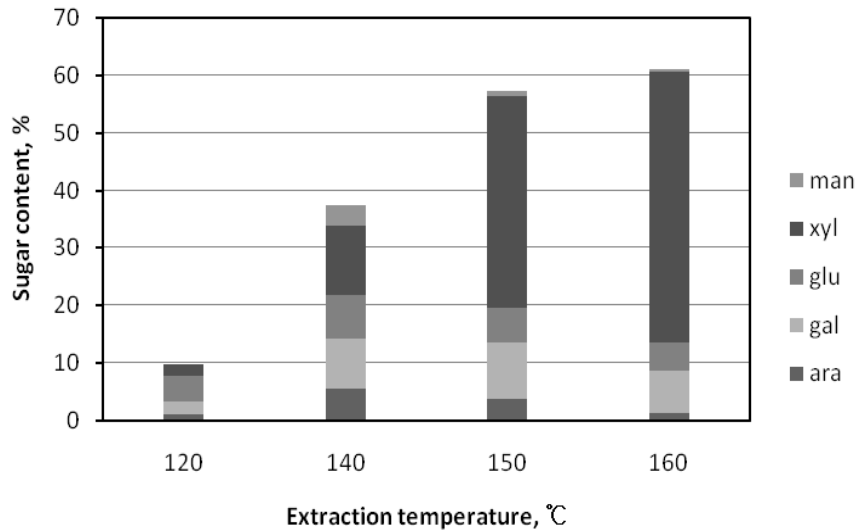


Fig. 6. Sugar content of pre-extract at the different extraction temperature.

4. 결론

동일한 추출 시간에서 추출 수율은 추출 온도의 증가에 따라 지수함수적으로 증가하였고 H-factor와 추출 수율의 상관관계는 선형에 가까운 모습을 보였다. 150°C에서 급격하게 추출 수율이 증가하였으며 60분의 경우 15%, 120분의 경우 22%에 달하였다. HPLC를 이용한 당분석의 경우 동일한 추출 시간에서 추출 온도에 따라 증가하였으며 150°C 이상의 추출 조건에서 그 수율이 급격하게 증가하였다. 반면 다른 단당류의 수율은 추출 온도와 비교적 무관한 모습을 보임을 알 수 있었다. 그러므로 추출 온도가 증가함에 따른 추출 수율의 증가는 자일로스의 추출에 기인하는 것으로 판단되며 이로부터 온수 선추출의 경우 적절한 온도와 시간의 조절을 통해 헤미셀룰로오스를 추출해 낼 수 있을 것으로 생각된다.

사사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

인용 문헌

- 1) Ebringerova, A. and Heinze, T., Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1 – Naturally occurring xylans structures, procedures and properties, *Macromolecular Rapid Communications* **21**(9): 542–556 (2000).
- 2) Benko, Z., Andersson A., et al., Heat extraction of corn fiber hemicellulose, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **137**: 253–265 (2007).
- 3) Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U. W., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part I: alkaline extraction, *Tappi Journal* **7**(6): 3–8 (2008).
- 4) Yoon, S. H. and van Heiningen A., Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery, *Tappi Journal* **7**(7): 22–27 (2008).
- 5) TAPPI test method 222 om-98