

# 유기용매를 이용한 활엽수 알칼리 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 정제

윤혜정, 신희내, 심규정, 이학래

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

## 1. 서론

펄프 산업에서 펄프화 공정의 대부분을 차지하고 있는 크라프트 펄핑은 생산된 펄프의 강도가 높다는 장점을 가지고 있지만 펄핑 초기에 헤미셀룰로오스가 리그닌과 함께 흑액에 용출되어 회수보일러에서 연소되는 단점 또한 가지고 있다. 연소 시 헤미셀룰로오스의 열량은 리그닌보다 낮기 때문에 연료로서의 역할 대신 고부가가치 상품으로의 활용을 추구하는 것이 바람직하다. 이렇게 유용자원인 헤미셀룰로오스를 제지 및 바이오에너지 산업에서 활용하기 위하여 분리하고자 하는 시도들이 이루어져왔다. 흑액으로부터 헤미셀룰로오스를 분리하려는 시도 뿐만 아니라 펄핑 이전에 헤미셀룰로오스를 추출하고자 하는 선추출 기술이 활용되고 있다. Lisboa 등<sup>1)</sup>은 펄핑 시 발생하는 흑액으로부터 다당류를 분리해 그 화학적 특성을 분석하였고, Al-Dajani 등<sup>2)</sup>과 Huang 등<sup>3)</sup>은 펄핑 이전에 NaOH를 이용한 선추출로 오탄당을 분리하였다. 그러나 이들 연구는 펄핑 과정에서의 당 용출량 분석과 바이오에너지를 위한 당 추출에만 초점이 맞추어져 있다. 뿐만 아니라 추출된 헤미셀룰로오스는 리그닌과 함께 용출되기 때문에 이를 활용하기 위해서는 선추출 이후 추가적인 정제 작업이 반드시 필요하다. 또한 지금까지의 연구들은 대부분 외국 수종에 대하여 헤미셀룰로오스를 추출해 내려는 목적이었으며 리그닌과의 분리를 통해 추출 헤미셀룰로오스의 순도를 높이려는 연구는 매우 드문 실정이다. 일부 초본류에 대해서는 시도되었으나, 목질계는 초본류에 비해 더 복잡한 구조를 띠고 있어 추출물 내 헤미셀룰로오스 정제는 매우 어려운 것으로 여겨지고 있다. 따라서 본 연구에서는 국산재를 알칼리 조건에서 선추출한 후 얻어진 선추출물에 대하여 다양한 용매를 이용하여 헤미셀룰로오스를 분리하고 특성을 평가함으로써 선추출물 내 헤미셀룰로오스 정제에 대한 용매의 영향을 구명하고, 최적 용매 탐색을 위한 기초 연구 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 칩

국내 D사에서 제공한 국산 활엽수 혼합 칩 (Korean mixed hardwood chip)을 공시 칩으로 사용하였으며 25±2℃, 50±2% RH 조건에서 조습하였다.

#### 2.1.2 추출용매

알칼리 선추출 시 수산화나트륨 (bead, 98.0%, Samchun)을 사용하였다.

#### 2.1.3 침전용매

침전에 사용한 용매로는 1,4-dioxane (99.5%), isopropanol (99.0%), ethyl alcohol (99.9%, 94.0%)을 사용하였다. pH를 조절하기 위해 acetic acid (99.5%)과 HCl (1.0 M)을 사용하였다. 침전 후 세척을 위해 methyl alcohol (99.9%), acetone (99.9%)을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 선추출

헤미셀룰로오스 정제를 위한 선추출물을 얻기 위해 이전 연구<sup>4)</sup>에서 알칼리 선추출 시 최대 헤미셀룰로오스 수율을 얻을 수 있었던 조건을 선정하였다. 알칼리 함량 12%, 온도 150℃, 반응시간 90분 조건에서 추출하였고 이때 목재 내 헤미셀룰로오스 대비 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 추출 수율은 26%이었다.

### 2.2.2 유기용매에 의한 선추출물의 침전

Isopropanol, ethyl alcohol, 1,4-dioxane을 선추출물 대비 부피비로 각각 두 배 넣었다. 이 때 isopropanol과 ethyl alcohol의 경우 용매 투입 전 선추출물의 pH를 조절하였다. Isopropanol은 HCl (1 M)과 acetic acid로 각각 pH를 4로, ethyl alcohol은 acetic acid로 pH 5로 조절한 후 4℃에서 48시간동안 반응시켰다. 1,4-dioxane은 용매투입 후 acetic acid로 pH 4로 조절 후 4℃에서 48시간 침전하였다. 이후 isopropanol, ethyl

alcohol을 넣은 용액은 3000 G에서 15분간 원심분리 후 침전물에 각각의 용매를 넣고 초음파 세척기에서 10분간 세척, 원심분리 하였다. 이를 상등액이 맑아질 때까지 반복 하였다. 1,4-dioxane 용액은 원심분리 후 dioxane : water (2:1) 용액으로 맑은 상등액이 나올 때까지 세척하였다. 이후 dioxane, methyl alcohol, acetone 순으로 세척, 공기 중에서 건조하였다.

### 2.2.3 리그닌 함량 측정

TAPPI Test method 222 om-98에 의거하여 침전물의 Klason lignin 함량을 측정하였다. UV spectrophotometer를 이용하여 침전물의 acid soluble lignin 함량을 측정하였다.

### 2.2.4 침전물의 당 성분 분석

침전물 내 헤미셀룰로오스 함량을 평가하기 위해 2.2.3 의 Klason lignin 측정 시 얻은 여과액에 대해 HPLC (HPLC Spectra System P2000, TSP)를 이용하여 당분석을 실시하였다.

### 2.2.5 상대 헤미셀룰로오스 수율 측정

선추출 시 사용된 칩의 헤미셀룰로오스 함량 대비 침전물 내 헤미셀룰로오스 함량을 침전물의 상대 헤미셀룰로오스 수율이라 정의하였다 (Eq. [1]).

$$Relative\ Hemicelluloses\ yield\ (\%) = \frac{H_{prc}}{H_c} \times 100 \quad [Eq. 1]$$

where,

$H_{prc}$  = total sugar contents in precipitate

$H_c$  = hemicellulose content in initial chip

## 3. 결과 및 고찰

알칼리 선추출물을 각각의 용매를 이용하여 정제한 후 얻은 침전물 내 리그닌 함량과 헤미셀룰로오스 함량을 Fig. 1에 도시하였다. 1,4-dioxane을 이용하여 선추출물을 정제

시 헤미셀룰로오스 함량이 53%로 가장 높았고 이때의 리그닌 함량은 16%로 가장 낮았다. 에탄올을 이용한 정제도 침전물 내에 리그닌보다 헤미셀룰로오스의 함량이 더 많았다. 그러나 isopropanol을 이용한 정제 시에는 두 가지 방법 모두 침전물 내 리그닌 함량이 헤미셀룰로오스 함량보다 더 높아 정제 용매로는 적합하지 않은 것으로 판단되었다.

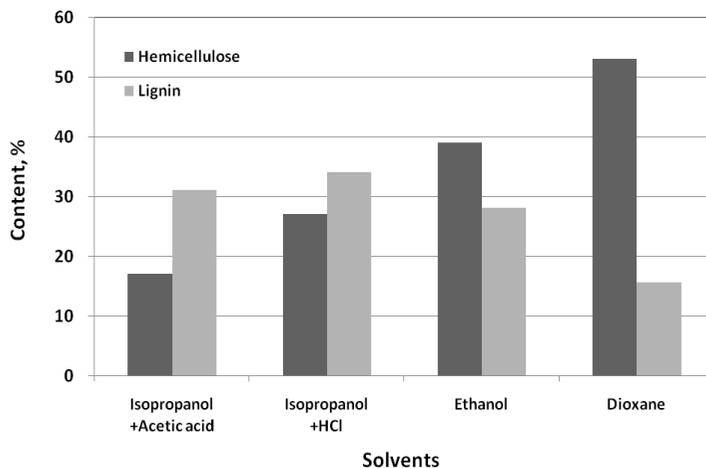


Fig. 1. Contents of hemicelluloses and lignin in precipitate after isolation of alkali pre-extractives using different organic solvents.

정제 후 침전물의 색을 관찰한 결과 황색 및 검은색을 띠었는데, HCl을 이용한 isopropanol 침전물이 상대적으로 가장 밝은 색상을 나타냈다. 겉보기 색상으로는 가장 밝은 색을 띠는 HCl을 이용한 isopropanol 침전물의 헤미셀룰로오스 함량이 가장 높을 것으로 예상되었으나, 색이 어두움에도 불구하고 1,4-dioxane을 이용한 침전물의 헤미셀룰로오스 함량이 가장 높았다. 이를 통하여 항상 색상의 밝고 어두움에 비례하여 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량이 증감하는 것은 아니라고 판단된다.

고속 액체 크로마토그래피를 이용하여 정제된 침전물의 당분석을 실시하였다. 선추출물의 정제 후 당 분석 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 동일한 양의 침전물 내 헤미셀룰로오스 함량은 1,4-dioxane을 이용한 경우 가장 높았으나 (Fig. 1), 이 때의 침전물 수율이 낮기 때문에 칩의 헤미셀룰로오스 함량 대비 얻어진 총 헤미셀룰로오스 함량은 2.5%에

그쳤다. 반면 에탄올을 이용한 정제는 1,4-dioxane에 비해 동일한 침전물 내 헤미셀룰로오스 함량이 낮았음에도 불구하고 정제 후 얻어진 총 침전물 수율이 높아 상대 헤미셀룰로오스 수율이 가장 높았다. 용매에 따라 헤미셀룰로오스 순도 및 수율에 미치는 영향이 상이하기 때문에, 목적에 따라 적절한 용매를 선택하여 이용할 수 있으리라 판단된다. 다양한 유기용매를 이용하여 평가한 결과 용매에 따라 정제 효율이 달랐지만, 본 연구의 범위에서는 헤미셀룰로오스 최종 수율이 낮은 편이었다. 따라서 이를 바탕으로 헤미셀룰로오스 분리 효율을 높일 수 있는 추후 연구가 진행되어야 할 것이다.

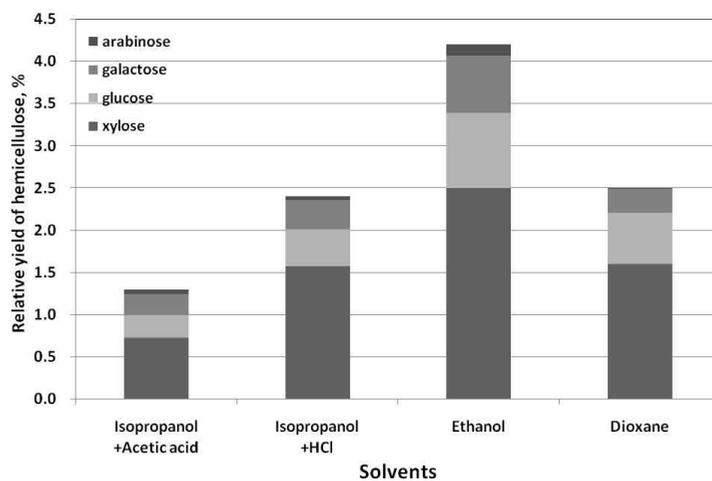


Fig. 2. Relative hemicelluloses yield of alkali pre-extractives after isolation using organic solvents.

#### 4. 결 론

선추출물의 정제에 사용되는 용매에 따라 침전물 내 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량이 변화하였다. 동일한 양의 침전물 내 헤미셀룰로오스 함량은 1,4-dioxane을 이용한 정제 시 가장 높았고 isopropanol의 경우 리그닌 함량이 헤미셀룰로오스 함량보다 높았다. 침에 대한 상대 헤미셀룰로오스 수율은 에탄올 정제 시 높은 침전물 수율로 인해 가장 높았고, 1,4-dioxane의 경우 순도는 높지만 상대적으로 적은 양의 헤미셀룰로오스가 얻어졌다. 따라서 목적에 따라 적절한 용매를 이용할 수 있을 것으로 보이며, 헤미셀룰로오스의 순도와 수율을 높일 수 있는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

## 5. 사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

## 6. 인용문헌

1. Lisboa, S.A., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Goodfellow, B.J., Isolation and Structural Characterization of Polysaccharides Dissolved in Eucalyptus globulus Kraft Black Liquors, *Carbohydrate Polymers* 60:77-85, (2005).
2. Wafa al-dajani, W., Tschirner, U.W., Pre-etration of Hemicelluloses and Subsequent Kraft Pulping Part I: Alkaline Extraction, *TAPPI J* 7(6):3-8, (2008).
3. Huang, H.J., Ramasqamy, S., Tschirner, U.W., Ramarao, B.V., A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefiners, *Separation and Purification Technology* 62:1-21, (2008).
4. 조 휘, 국산 목재 칩의 헤미셀룰로오스 선추출 특성 및 크라프트 펄핑에 미치는 영향 구명, 서울대학교 석사학위논문, pp. 41-43 (2009).