

추출 용매에 따른 선추출된 칩의 표면 특성 평가

윤혜정, 조휘, 진성민, 심규정, 이학래
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

바이오에탄올의 생산 시 효소 가수분해 이전에 전처리를 실시하는 것이 일반적인데, 이는 리그닌과 같은 방해물질을 바이오매스로부터 제거하여 효소의 셀룰로오스 접근성과 가수분해 효율을 높이는 데 목적이 있다.¹⁾ 약산, 알칼리, 열수, 암모니아수 처리 등 다양한 전처리법이 연구되고 있는데, 이는 전처리 후 바이오매스의 잔존 화학적 조성분과 표면 특성이 전처리 방법에 따라 달라져 효소 가수분해 효율이 영향받기 때문이다. 바이오에탄올 뿐 아니라, 펄프, 제지 산업에서도 전처리를 통해 목재 바이오매스로부터 헤미셀룰로오스를 선추출하고 이를 제지용 첨가제 또는 상용 헤미셀룰로오스로 이용하고자 하는 시도들이 진행되고 있다.²⁻³⁾

따라서 선추출 방법에 따른 칩의 표면 특성 구명은 목재 내 조성분 함량과 전처리 과정 중 조성분 및 구조의 변화가 이후 효소 반응성 및 펄핑 등에 미치는 영향을 구명하는데 매우 중요하다고 할 수 있다. 바이오에탄올 관련 연구 중에도 상당 부분이 이에 대한 구명에 많은 초점을 맞추고 있다.

따라서 본 연구에서는 열수 및 알칼리 전처리가 이후 칩의 표면 특성에 어떤 영향을 미치는지 구명하고자 하였다. 국산재를 열수 및 알칼리 조건에서 선추출한 후 칩 내 잔존해 있는 리그닌 함량을 평가하였고, FE-SEM과 접촉각을 이용하여 칩의 표면 특성 변화를 평가하고자 하였다. 더불어 atomic force microscope (AFM)을 이용하여 팁과 칩 표면간의 부착력 통해 칩 표면이 어떻게 변화되었는가를 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 칩

공시재료로서 국산 활엽수 혼합 칩 (Korean mixed hardwood, 무림 P&P)을 사용하였으며, 25℃, RH 50%의 항온, 항습 조건에서 조습처리 하였다.

2.1.2 선추출용매

열수 선추출 시 탈이온수를 사용하였고, 알칼리 선추출 시 NaOH (98.0%, Samchun)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 선추출

선추출된 칩을 얻기 위해 열수 및 알칼리 선추출을 실시하였다. 이전 연구²⁾를 바탕으로 선추출 수율이 서로 다른 조건을 선정하였으며 선추출 조건과 샘플명은 Table 1과 같다. 각 선추출 수율별 선추출된 칩의 모습은 Fig. 1에 있다.

Solvents	Hot water	Alkali (NaOH)
Pre-extraction yield, %	10 (H10)	10 (A10)
	15 (H15)	20 (A20)
	20 (H20)	30 (A30)



Fig. 1. Hot water and alkali pre-extracted chips as a different pre-extraction yield.

2.2.2 FE-SEM을 이용한 칩 표면 관찰

열수 및 알칼리 선추출된 칩의 표면 형상을 관찰하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)를 이용하였다.

2.2.3 접촉각 평가

선추출 처리에 의한 칩의 표면 에너지 변화를 평가하기 위해 Contact angle measuring system (Model:DSA, KRÜSS)을 통하여 50 μL 의 물방울을 칩의 표면에 맺히게 한 후 접촉각을 평가하였다.

2.2.4 AFM을 이용한 hardness 및 adhesion force 평가

AFM (XE-100, ParkSystems Co., Korea)을 이용하여 Fig. 2와 같은 힘-거리 그래프를 얻을 수 있었으며 이를 통해 선추출된 칩의 표면에서의 부착력 (adhesion force)을 평가하였다. 이 때 Si_3N_4 (Silicon Nitride) 팁이 부착된 매우 낮은 스프링 상수 ($k=0.12 \text{ N/m}$)를 갖는 캔틸레버 (Veeco Co., USA)를 이용하였다. 부착력은 힘-거리 그래프에서 얻은 pull-off 힘 (F)을 팁의 곡률반경 (R)으로 나누어 정규화시켰다. 사용한 Si_3N_4 팁의 곡률반경 (R)은 10 nm이었다.

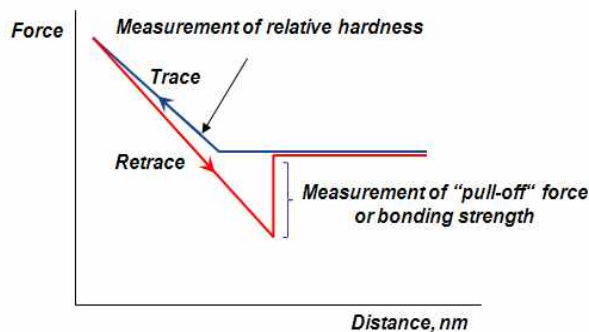


Fig. 2. Typical force-distance curve of AFM measurement.⁴⁾

3. 결과 및 고찰

이전 연구²⁾를 통해 각 선추출 조건별 선추출 수율을 알 수 있었고 그에 따른 선추출된 칩 내 리그닌 함량을 Fig. 3에 나타내었다. 열수 선추출의 경우 선추출 시 칩으로부터 소량의 리그닌 추출되었고, 선추출 수율이 증가함에 따라 잔류되는 리그닌 함량은 거의 변화가 없었다. 반면 알칼리 선추출 시 주 탈리그닌화에 의해 선추출 수율이 증가함에 따라, 즉 선추출 조건이 가혹해짐에 따라 칩으로부터 다량의 리그닌이 추출되었다.

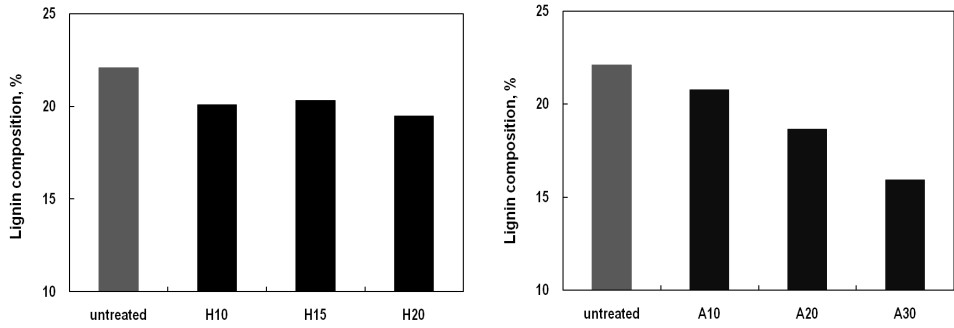


Fig. 3. Lignin composition of untreated, hot water and alkali pre-extracted chips.

FE-SEM을 이용하여 무처리 칩 (Fig. 4), 열수 선추출된 칩 (Fig. 5) 그리고 알칼리 선추출된 칩 (Fig. 6)의 표면을 관찰하였다. 무처리 칩과 알칼리 선추출된 칩의 표면과는 달리 열수 선추출된 칩의 표면에서는 방울 모양의 물질이 표면에 존재하고 있음을 볼 수 있었다. 반면 알칼리 선추출의 경우 상대적으로 매끈한 표면을 보여주고 있다.

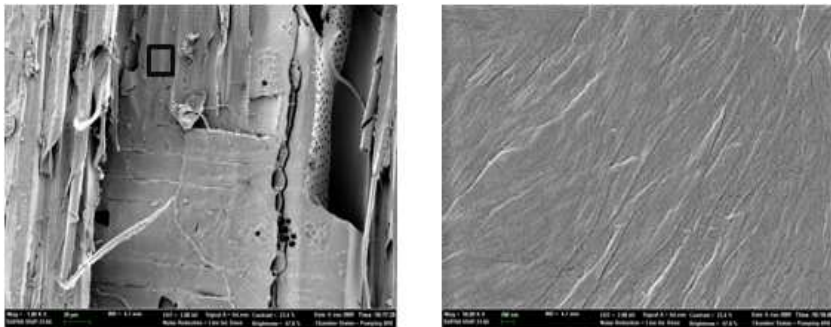


Fig. 4. FE-SEM images of untreated chip surface.

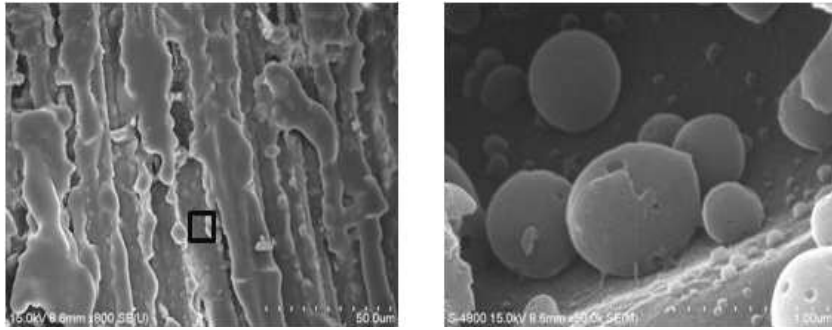


Fig. 5. FE-SEM images of hot water pre-extracted chip (H20) surface.

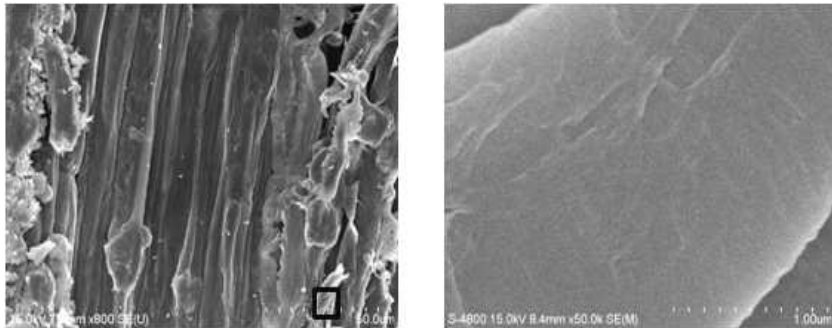


Fig. 6. FE-SEM images of alkali pre-extracted chip (A30) surface.

선추출 방법에 따라 상이한 칩 표면의 표면 에너지를 평가하여 어떤 차이가 발생하였는지를 알아보려고 하였다. Fig. 7에서 열수 선추출된 칩의 경우 무처리 칩에 비해 접촉각이 높고 선추출 수율이 증가함에 따라 접촉각이 증가하였다. Fig. 3에서 선추출이 수율이 증가하여도 추출되는 리그닌 함량에 거의 변화가 없었음에도 불구하고 접촉각이 증가하는 것으로 보아, 열수 선추출 시 칩 내 리그닌이 조건이 가혹해짐에 따라 표면으로 묻어나와 존재할 뿐 완전히 밖으로 추출되어 나오지 않는 것으로 판단된다. 따라서 일부 용출된 리그닌이 Fig. 5의 FE-SEM 사진과 같이 표면에서 방울 (droplet) 모양을 형성하는 것으로 판단된다. 알칼리 선추출의 경우 선추출 수율이 낮을 때는 무처리 칩에 비해 접촉각이 증가하였으나 이후 비슷하거나 감소하는 경향을 보였다. 선추출 조건이 가혹하지 않을 때는 열수 선추출과 마찬가지로 리그닌이 표면으로 묻어나오는 부분이 많지만, 조건이 가혹해짐에 따라 리그닌이 밖으로 완전히 추출되어 나오기 때문으로 판단된다. 이는 소수성으로 알려진 효소의 접근이 전처리 방법에 따라 가속되

거나 저해될 수 있음을 추측하게 한다.

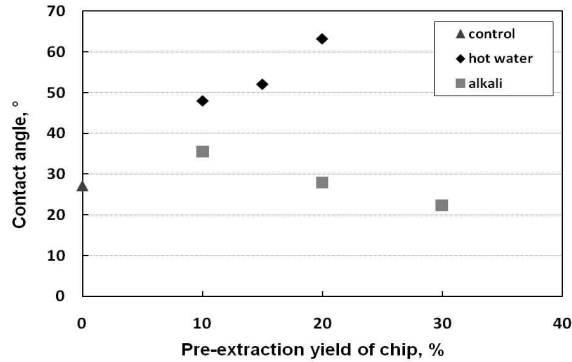


Fig. 7. Contact angle of pre-extracted chip surface.

Fig. 8과 9에 각각 AFM을 이용하여 평가한 선추출된 칩의 hardness와 힘-거리 그래프로부터 얻어진 부착력을 나타내었다. 열수 선추출된 칩은 무처리 칩보다 낮은 hardness를 보였고 알칼리 선추출된 칩은 높거나 비슷한 경향을 보였다. 부착력의 경우 알칼리 선추출 시 무처리 칩보다 팁과 칩 표면간의 부착력이 약간 감소하였으나 큰 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 열수 선추출된 칩은 무처리 칩에 비해 부착력이 감소하였고 선추출 수율이 증가함에 따라 계속 감소하였다. 칩 내 리그닌 잔류량과 접촉각 결과를 함께 고려했을 때, 알칼리 선추출된 칩의 경우 추출되는 리그닌이 대부분 밖으로 완전히 빠져나오고 칩 표면에 잔류하는 양은 적기 때문에 부착력 감소 폭이 적은 것으로 판단된다. 열수 선추출된 칩은 추출된 리그닌 대부분이 칩 표면에 잔류하기 때문에 이러한 소수성의 리그닌이 팁과 칩 표면간의 상호작용에 있어서 방해작용을 하여 부착력이 감소한 것으로 판단된다.

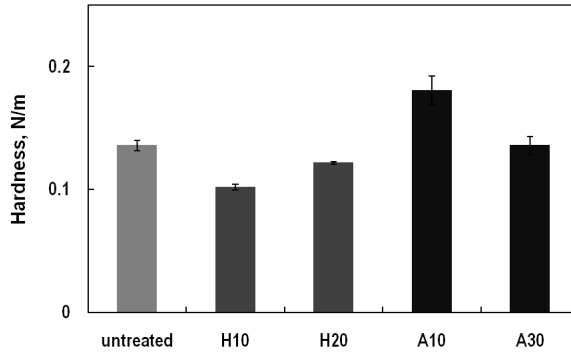


Fig. 8. Hardness of different chip surface using AFM.

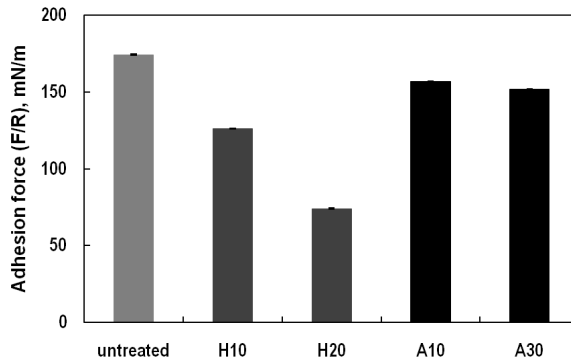


Fig. 9. Pull-off force of different chip surface from force-distance curve using AFM.

4. 결론

FE-SEM, 접촉각 그리고 AFM을 이용하여 선추출된 칩의 표면 특성이 어떻게 변화되는지를 평가하였다. 선추출 용매에 따라 리그닌 추출 양상이 달라졌고 표면에서의 잔류 여부가 결정되었으며, 이것이 칩의 표면 특성에 영향을 미쳤다. 열수 선추출된 칩의 경우 리그닌 방울로 추측되는 물질이 칩 표면에 잔류되어 있음을 FE-SEM을 통해 관찰할 수 있었다. 그리고 접촉각 평가와 AFM을 이용한 부착력 평가를 통해 열수 선추출된 칩의 표면이 더욱 소수성을 띠고 있음을 알 수 있었다. 따라서 헤미셀룰로오스 선추

출을 통해 변화된 바이오매스의 표면 특성을 평가할 수 있었고, 이를 통해 선추출 방법에 따라 이후 펄핑 공정에 미치는 영향을 예측해 볼 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

인용문헌

1. Jørgensen, H., Kristensen, J.B., Felby, C., Enzymatic Conversion of Lignocellulose into Fermentable Sugars: Challenges and Opportunities, *Biofpr* 1:119-134, (2007).
2. Youn, H.J., Cho, H., Shin, H., Lee, H.L., Investigation of Characteristics of Pre-extracted Hemicelluloses and its Effect on Subsequent Kraft Pulping, *Proceeding of Spring Conference of the Korea* pp. 59-68, (2009).
3. Wafa Al-Dajani, W., Tschirner, U.W., Pre-extraction of Hemicelluloses and Subsequent Kraft Pulping Part 1: Alkaline Extraction, *Tappi Journal* 7(6):3-8, (2008).
4. Chin, S.M., Youn, H.J., Sim, K.J., Ryu, J., Lee, S.R., Evaluation of the Adhesion Force of Modified Cellulose surface by PEM using AFM, *Proceeding of Spring Conference of the Korea* pp. 29-38, (2009).