

목질 바이오매스의 열수 추출성분을 활용한 고부가가치 첨가제 개발

류정용, 송봉근

한국화학연구원 산업바이오화학연구센터

현재 국내의 화학펄프 제조업체는 주로 활엽수를 원료로 사용하고 있는데, 활엽수의 화학적 조성 (자작나무 기준)을 살펴보면 셀룰로오스가 40%, 자일란이 30-35%, 리그닌이 20-25%이며 기타 추출물이 5% 미만으로 구성되어 있다. 목질 바이오매스 성분 중 리그닌은 대부분 용해되어 폐액으로 제거되고 자일란은 절반 정도가 알칼리 가수분해에 의해 유기산으로 전환되며 셀룰로오스는 대부분 표백화학 펄프에 잔류하는데, 이 중 유기산으로 전환된 자일란은 알칼리 약액을 소비하는 문제점이 있다. 만일 이러한 자일란을 전처리 공정으로 회수하면 상당량의 자일란계 자원을 회수할 수 있다. 특히 원형대로 회수된 자일란은 고부가가치 활용이 가능하다는 장점이 있어 석유 화학계나 전분계 제지용 첨가제를 대체할 수 있는 고부가가치의 각종 첨가제의 개발에 이용될 수 있다. 만일 올리고당 형태로 자일란이 회수된다면 저부가가치 활용에 그치나 효소 가수분해나 산 가수분해에 의하여 자일로스로 전환시킨 후 자일로스를 원료로 하는 물질을 생산하거나(예, 자일리톨, 자일로스 발효 에탄올) 자일로스로 분해 후 furfural의 원료 물질로 공급하는 방안을 이용하면 고부가가치로 활용할 수 있다. 이때 furfural은 다양한 화학 공업의 중간물질이 될 수 있으며, 자일로스로 분해 후 생물학적 방법에 의하여 알코올이나 다른 석유 화학 중간물질 생성 균주의 발효 에너지원으로 공급하는 방안 역시 제안되고 있다. 그러나 경제성을 고려한다면 자일란을 활용한 고부가가치 정밀화학 제품의 개발을 고려해야 한다고 판단된다.

제지산업은 식품산업을 제외한 세계 제일의 전분 소비 산업이다. 이처럼 제지산업이 막대한 양의 전분을 소비하는 이유는 종이의 제조과정 중 표면처리와 강도개선 등을 목적으로 많은 산화전분과 에스테르화전분, 양성전분 등을 사용하고 골판지의 성형에 Stein-Hall 방식으로 제호된 전분접착제를 사용하기 때문이다. 이처럼 전분은 천연 고분자로 가격이 저렴할 뿐 아니라 개질이 용이하여 다양한 기능성 부여가 가능한 이유로 많이 이용되어왔다.

지금까지 제지공정의 첨가제로 사용된 전분이외의 천연 다당류는 해미셀룰로오스로서 legumes의 씨앗에서 얻는 구아검이 유일하다. 구아검이란 냄새가 거의 없는 백-황색의 분말로서 콩과 구아(*Cyamopsis tetragonolobus*) 종자의 배유를 분쇄하여 얻어지거나 또는 이를 온수나 열수로 추출하여 얻어지는 갈락토만난으로 구성된 다당류이다.

구아검은 냉수나 온수에 쉽게 분산, 수화되어 현재 주로 식품 첨가제로 사용되는데 아이스크림의 안정제, 디저트의 보형제 등에 많이 사용하며, 그 외에 스프류, 소스 국물류, 면류, 식육제품류, 수산연제품류, 통조림류, 케잌믹스류, 버터믹스류, 젤임류, 식이섬유 등에도 사용되는 것으로 알려져 있다.

구아검을 종이에 적용하면 내부 결합강도를 개선시키고 섬유의 수화를 촉진시킬 수 있을 뿐만 아니라 섬유의 유연성을 향상시키는 효과가 있다. 그러나 이러한 제지 공정에의 구아검 적용은 원료의 부족과 가격문제로 광범위하게 이루어지지 못하였다.

최근 목재로부터 리그닌이나 헤미셀룰로오스를 추출하여 다양한 제지용 첨가제로 활용하는 시도가 활발히 이루어지고 있는데, 이것은 식량자원이나 바이오 원료의 원료가 아닌 목재로부터 유효성분을 추출하여 기존의 전분이 담당했던 역할을 대체할 수 있다는데 의의가 있다.

헤미셀룰로오스는 섬유표면에 존재할 때 섬유간 결합을 더욱 강화시키기에 헤미셀룰로오스를 섬유로부터 미리 추출해서 그 표면에 다시 흡착시키는 처리만으로도 종이의 강도를 개선시킬 수 있다는 연구보고가 있었다. 즉 헤미셀룰로오스의 재배치만으로도 종이의 강도가 개선된다는 것인데, 이처럼 목재 추출 성분이 섬유간 결합강도를 증가시키는 효능이 있을 뿐만 아니라 재생섬유의 수화를 촉진시키고 보류도를 향상시키며 지합을 개선하는 효과가 있다는 것이다.

헤미셀룰로오스의 추출이 일반적으로 크라프트 펄프 종해에 앞선 전처리로 열수 추출에 의해 이루어진다고 할 때 목재 헤미셀룰로오스의 활용에서 가장 중요한 관건은 각각의 기능성 첨가제로서 그 역할을 다할 수 있게 선별, 분리, 정제하고 개질하는 것이다. 그러나 지금까지 목재로부터 헤미셀룰로오스를 추출하여 활용하는 사례는 단순한 추출, 적용에 국한되어 그 효율이 낮으며 헤미셀룰로오스를 미리 추출함에 따른 펄프의 수율, 강도 감소로 인해 경제성이 의심되는 등의 문제점이 있었다. 목재로부터 리그닌을 추출하여 활용하는 연구 역시 많은 시도가 있었으나 경제성과 효능 측면에서 문제점이 대두되었다.

이에 국내 크라프트 펄프 제조사의 현장 실정에 맞는 목재의 유효성분 즉, 리그닌, 헤미셀룰로오스의 분리, 정제기술과 각 첨가제의 용도에 맞춘 개질 기술의 개발이 시급히, 절실히 요구되고 있다.

즉, 수종(활엽수)에 따라 15 내지 25% 존재하는 자일란이 펄프화 과정 중 약 50% 정도는 펄프에 잔류하고 나머지 50%는 알칼리 가수분해에 의하여 유기산으로 전환되는데 유기산은 알칼리 약액의 소비를 조장하는 단점이 있으므로 이를 전처리 공정으로 회수하여 하루 약 400톤의 자일란계 자원을 얻어야 한다. 특히 올리고당 형태로 회수된 자일란의 경우 저부가가치 활용이 가능할 뿐이지만 원형 유지 회수된 자일란의 경우

목질 바이오매스의 열수 추출성분을 활용한 고부가가치 첨가제 개발

보다 고부가가치 활용이 가능하므로 전술한 목질 바이오매스의 열수 추출성분을 활용한 석유화학계나 전분계 제지용 첨가제를 대체할 수 있는 고부가가치의 각종 첨가제의 개발이 기대되며 이의 실현이 시급하다.

따라서 본 연구의 목표는 현재 국내에서 생산되는 펠프의 원료 별 최적의 헤미셀룰로오스 추출법 탐색 및 비교를 통한 목질 바이오매스 이용, 고부가가치 형성의 기초자료 확보와 바이오매스 추출 성분의 구조, 분자량, 관능기 등에 따른 특성 파악을 통한 유효 성분의 fractionation 기준 마련, 영향인자 탐색 그리고 각각의 분급된 바이오매스 추출 성분의 정선 조건, 기능성 부여를 위한 modification method 탐색을 통한 고부가 가치화 기술의 제안 및 평가 등이며, 새로운 기능성 바이오매스 추출 성분의 현장생산을 위한 국외 전문연구기관에서의 파일럿 시험 평가, 검증을 바탕으로 한 목질 바이오매스 이용산업(펠프)에 적용 가능한 열수 추출성분의 고부가가치 이용 기술의 원활한 현장 적용 방안을 확립하고자 하였다.