

초음파 추출장치를 활용한 왕겨 헤미셀룰로오스의 추출 특성

홍해은, 성용주*, 박종태¹⁾

충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과,

¹⁾충남대학교 농업생명과학대학 식품공학과

Fractionation of Hemicellulose from Rice hull with Ultra-Sonic.

Hye-eun Hong, Yong Joo Sung*, Jong Tae Park¹⁾

Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea

¹⁾Dept. of Food Engineering, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea

* Corresponding author: yosung17@cnu.ac.kr

1. 서론

왕겨는 국내에서 발생하는 농산부산물 바이오매스 중 가장 대표적인 농산부산물로써 벼의 품종, 경작지, 기후 및 경작 방법에 따라 차이가 있으나 대개 쌀 중량의 20% 가량을 차지하며 국내에서만 연간 약 100만톤이 생산되고 있다¹⁾. 하지만 많은 생산량에도 불구하고 왕겨는 무기물의 함량이 높아 잘 분해되지 않고 수분흡수율이 낮으며 밀도가 낮아 취급이 곤란하여²⁾ 현재 돈사의 방습제 및 퇴비, 활성탄으로 사용되거나 연소 시 그 연소열을 얻는 단순한 방법으로써 사용되고 있는 실정이다³⁾.

왕겨는 무기물 중 특히 실리카의 함량이 높은 특징이 있는데, 왕겨를 연소시켜 실리카를 분리하는 연구⁴⁾ 및 왕겨 실리카 처리를 위한 연구⁵⁾외에도, 왕겨 자체를 자원으로써 활용하기 위하여 목재자원의 대체재로써 소재로서의 활용도에 대한 연구⁶⁾도 진행된 바 있다.

목재 및 왕겨 등의 식물의 주요 구성성분의 하나인 헤미셀룰로오스는 특히, 펄핑 후

목재 섬유내에 잔류하면서 종이 제품의 인장, 인열 강도 모두를 향상시켜 종이의 강도를 향상시킨다고 알려져 있으며⁷⁾, 헤미셀룰로오스의 활용도를 높이기 위하여 위하여 섬유화에 따른 흑액에서의 헤미셀룰로오스 추출⁸⁾ 및 헤미셀룰로오스를 열분해·액화반응을 통한 바이오 에탄올 생산을 위한 물질로도 활용하고자 하는 다양한 연구들이 최근에도 이루어지고 있다⁹⁾.

왕겨의 헤미셀룰로오스는 무기물을 제외한 전체 질량비의 32.7%를 차지하며, 그 성분은 대개 xylan으로 이루어져 있고 그 밖에 L-arabinose, methylgrucuronic acid, D-galactose로 이루어져 있다¹⁰⁾. 특히 xylan은 일찍이 가수분해 산물인 xylose를 환원시켜 xylitol의 형태로 이용되는데, 그 감미도가 설탕과 비슷하여 비충치유발성 및 당뇨병 대용당으로 인정되어 식품, 화장품 및 의약품으로 널리 사용되고 있다¹¹⁾. 이렇게 왕겨에 포함된 헤미셀룰로오스의 고도이용을 위하여 초음파 추출장치를 활용하여 헤미셀룰로오스의 추출가능성을 평가하였다.

초음파 추출은 초음파 시스템을 이용하여 초음파 에너지의 Intensity (Watt)와 Frequency (KHz)의 변화에 따라 제거, 반응, 추출의 효율성을 조절할 수 있는 추출방법이다. 초음파는 소리의 일종으로 진동의 한 특수한 형태로서 초음파는 1초 동안의 주파수이고 진동수는 단위 시간당 진동한 횟수이며 초저주파인 20 Hz 이하와 20~90Hz의 고주파가 사용되고 있다¹²⁻¹⁹⁾. 이전의 초음파는 세정 및 반응 등의 공정에 주로 적용되어 왔으나, 1990년대 이후로 특정물질의 개발 및 제한성, 정밀산업 등이 본격적으로 발달하기 시작하면서 다양한 방법으로 응용되고 있는 실정이다. 최근 초음파 기술은 생물 분리공정 및 정밀화학 분야에서 많이 적용되고 있으며, 특히 첫 번째 초음파 반응에서의 화학적 특성은 고형화된 불용성의 이물질 제거와 화학적 반응을 촉진시키기 위하여 분산, 계면활성 및 반응 등에서의 역할이 크다고 보고된 바 있다²⁰⁻²²⁾. 또한 일반적으로 쓰이는 추출법인 열수추출법, Soxhlet법, 고온용매추출법, 기계적 압착법 등의 방법은 열에 의한 성분파괴나 변성 등의 단점이 있으나 초음파 추출은 고주파와 저주파의 사용에 따라 공동화(cavitation)의 강도가 변화되며, 미세한 공동화 현상인 공동(cavity)이 발생되어 시료물질에 파장의 영향을 미세부분의 조직까지 쉽게 침투시켜 추출효과를 향상시킬 수 있기 때문에 고수율의 추출 시스템으로서 부각되고 있다²³⁾.

따라서 본 연구에서는 초음파 추출장치를 활용한 왕겨의 헤미셀룰로오스 추출을 실시하여 추출조건에 따른 추출량 및 추출액의 정성, 정량을 분석하여 왕겨를 보다 부가가

초음파 추출장치를 활용한 왕겨 헤미셀룰로오스의 추출 특성

치가 높은 자원으로써 활용하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 왕겨는 충남 논산에 위치한 RPC로부터 분양 받은 왕겨를 실험에 사용하였고, mesh를 사용하여 미세분을 제거 후 증류수로 세척하여 건조시켜 적용하였다.

표준 시료인 arabinos, rhamnose, galactose, glucose, xylose, mannose는 Sigma사와 Fluka사에서 구입하였고, 용매는 증류수, NaOH는 삼진화학에서, NH₄ OH는 Showa사와 삼진화학에서 구입하여 사용하였다.

2.2 추출 및 전처리

추출은 상온에서 수행하였으며, 건조된 시료는 분쇄하지 않은 채로 사용하였다. 완전히 건조된 왕겨 시료 20g을 500ml 비이커에 물 100%, NaOH 수용액(1%, 5%), NH₄ OH 수용액(5%)를 각각 400ml 씩 첨가하여 1시간 동안 침지 후 초음파 추출시스템을 이용하여 추출하였다. 초음파 추출시간은(10, 30, 60 min)을 각각 적용하며 초음파에너지(20 KHz, 500 Watt ±2)로 유지시키며 추출하였다. 추출 후 부호너 깔대기 및 여과지(pore size: 5 μ m)로 감압 여과하여 시료 잔사와 추출액으로 분리시키고 추출액은 시험용액으로써 정성 및 정량 분석 하였다.

2.3 사용 기기 (ultrasonic processor)

연구에 사용된 기기는 초음파를 이용한 분해 및 추출 기기로, 초음파 추출시스템은 probe형이며, (230VAC~50/60Hz Nom., Sonic & Materials, Inc. U.S.A)이며, (Model No: VC505, 규격 H 235mm×W 190mm×D 340mm)의 (Frequency 20KHz, Intensity max 500 Watt)이다. Fig.2에서는 초음파 추출시스템을 나타내었다

3. 결과 및 고찰

3.1 일반 성분 분석

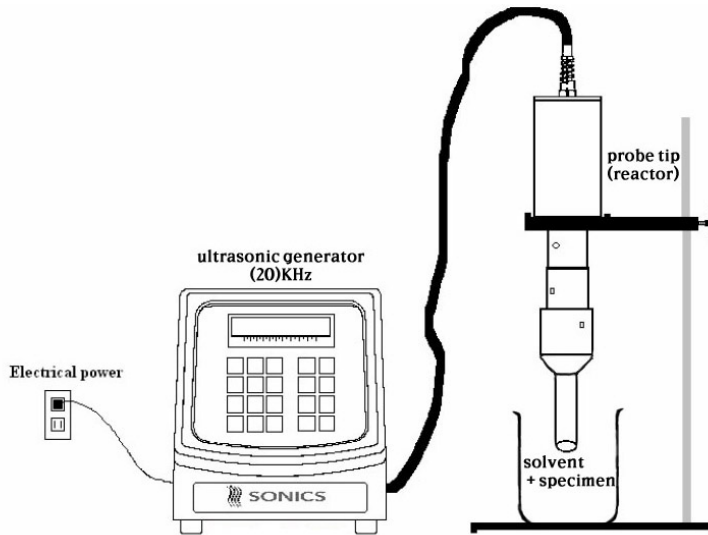


Fig. 1. Schematic diagram of ultra sonic system.

본 연구에 사용된 왕겨의 성분 조성은 아래의 Table.1과 같다.

Table.1. Composition of Rice hull components

Rice husk								Holocellulose			w.t %
sample	extract (%)				Ash	Klason lignin	Holo cellulose	α	β	γ	
	Cold water	Hot water	Alcohol-benzene	1% alkali							
composition(%)	2.54	6.49	0.59	37.73	13.7	23.45	68.83	64.82	7.43	27.74	

3.2 초음파 처리에 따른 추출량 변화

본 연구에서는 왕겨의 추출량이 용매의 종류 및 초음파 처리에 의한 영향을 분석하였다.

초음파 처리 시 그 에너지에 의해 시료 및 추출액의 온도가 약 80℃까지 증가하였으며, 예상대로 Fig.3과 같이 상온에서의 침지보다 초음파 처리한 왕겨의 잔사에서 2~8배 가량 높은 추출 수율이 나타났고, 아무 처리도 하지 않은 증류수를 용매로 추출 처리하였

초음파 추출장치를 활용한 왕겨 헤미셀룰로오스의 추출 특성

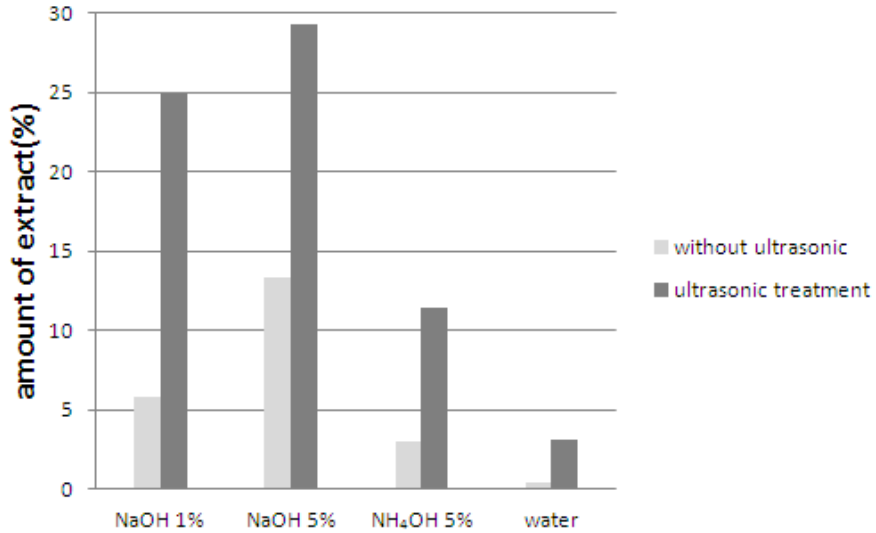


Fig.2. The change in extract amounts depending on the ultrasonic application.

을 때 추출 수율이 5%에도 미치지 못하였다. 특히 NaOH 수용액(1%, 5%)을 용매로 한 조건에서 가장 높은 추출 수율이 나타났다. 같은 알칼리인 NH₄ OH 용매(5%)가 같은 농도 조건에서도 NaOH 용매보다 추출 효율이 낮은 이유는 NH₄ OH 용매가 초음파 처리를 하는 중 NaOH 용매보다 더 많이 기화가 이루어지고, 초음파를 처리하기 전 용액의 pH가 NaOH 용액보다 더 낮기 때문이라고 사료된다. 또한, 같은 NaOH 용매 조건에서 농도에 따른 추출량의 차이를 보이게 되는데 NaOH 5% 용매의 경우 단순 침지 처리와 초음파 처리 모두 NaOH 1%의 용매보다 그 추출 수율이 더 높게 나타났지만, NaOH 1% 용매는 초음파 처리시 그 추출 수율이 약 5배 가량, NaOH 5% 용매는 약 2배가량이 증가하여 그 증가율은 더 낮은 것으로 나타났다. 따라서 추출량 변화율은 일정한 시간 및 추출 용매의 종류에 따라서는 그 추출량이 증가하지만 그 폭은 일정하지 않으며, 같은 용매 조건 시에도 그 농도에 따라 차이를 보이는 것으로 나타나게 되는데, 이는 같은 용매조건에서는 일정 추출시간에 도달하게 되면 그 추출 수율이 유사해지는 것으로 사료된다.

3.3 초음파 처리 시간에 따른 추출량 변화

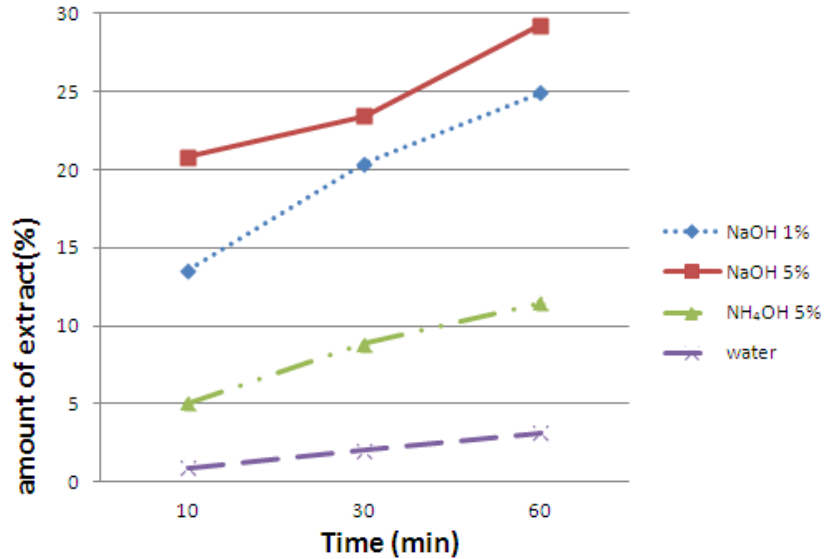


Fig.3. The change in extract amounts depending on the treatment time of ultra sonic application.

본 연구에서는 기능성 물질의 정량 분석 및 생산적 활용에 접목을 위한 왕겨의 초음파 추출시간 변화 및 추출용매의 조건에 따른 추출량을 실험적으로 고찰하였다. Fig. 2에서는 왕겨를 초음파 에너지 20KHz에서 조건 별로 (10, 30, 60 min)으로 추출한 잔사의 무게 변화로 유추한 추출량의 변화를 나타내고 있다. 왕겨가 물에 쉽게 섞이지 않기 때문에 추출을 위해 상온에서 침지추출 (60 min) 이후, (10, 30, 60 min)은 각각 초음파 처리 시간을 적용하였다. Fig.2와 같이 용매로 증류수를 이용한 추출은 예상대로 추출량이 가장 미미하며 최대로 나타난 (60 min) 조건에서도 다른 용매에 비하여 약 3~10배 낮은 효율을 보였다.

또한 NH₄ OH 용매 (5%)도 같은 알칼리 용매인 NaOH(1%, 5%) 수용액에 비하여 현저히 낮은 추출효율을 나타내었다. 반면 NaOH 용매는 농도와 추출 시간이 증가함에 따라서 추출량이 현저하게 증가하였다. 이는 추출 시간이 증가함에 따라서 알칼리 용매

초음파 추출장치를 활용한 왕겨 헤미셀룰로오스의 추출 특성

에 의해 시료 내로의 침투력이 함께 상승하여 알칼리 용해성의 헤미셀룰로오스 추출 수율이 증가하기 때문이다²⁴. 또한 용매의 농도가 가장 높은 NaOH 수용액 (5%)가 증류수 용매로 처리하였을 때보다 대략 12배 추출 수율이 높은 것으로 나타나는데, 이는 헤미셀룰로오스의 추출은 NaOH 용매의 농도가 증가함에 따라 추출용매와 시료 사이에 추출반응이 활발해지게 되기 때문에 그 수율이 추출 시간보다 추출 용매 및 그 농도에 의한 영향을 더 많이 받는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 왕겨 내 헤미셀룰로오스를 효율적으로 추출하기 위한 공정을 개발하고자 초음파 추출 처리에 의한 헤미셀룰로오스의 추출 수율 최적화를 실시하였다. 헤미셀룰로오스 추출을 위한 용매는 NaOH 수용액 (1%, 5%), NH₄ OH 수용액 (5%)와 100% 물을 사용하였으며, 그 추출 정도가 판이하게 나타났다. 왕겨 내 헤미셀룰로오스의 추출은 알칼리 조건, 특히 NaOH 조건에서 가장 많은 추출 수율이 나타났으며, 초음파 처리를 하지 않은 조건과 초음파 처리를 실시한 (10, 30, 60 min) 조건에서 시간에 따른 추출량 변화 양상을 나타내어 긴 시간 동안 초음파 처리를 하였을 시 그 추출 수율이 증가하게 된다는 것을 확인하였으며, 용매의 농도와 초음파 처리의 추출 시간이 증가함에 따라 추출 수율은 증가하지만 그 추출량의 증가율은 더 낮게 나타났다. 또한 알칼리 용매의 농도가 증가하게 되면 잔사와 추출액의 분리가 용이하지 않으므로 추출액 및 추출 잔사의 활용도와 추출 수율을 고려하게 된다면 알칼리 조건인 NaOH 용액 (5%)와 추출 시간(30 min)로 초음파 추출을 실시하는 것이 가장 적합한 것으로 판단된다.

따라서 왕겨 내 헤미셀룰로오스의 추출에 초음파 처리를 도입하여 그 추출 수율을 효과적으로 높이며, 이로써 왕겨를 섬유자원 및 바이오에너지로의 사용뿐만 아니라 의약품, 식품, 화장품 등으로써의 활용에 접목시킬 수 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 농림수산식품부 농림기술개발사업에 의해 이루어진 것임

인용문헌

- 1) Park, S.j., Kim, M.H., and Shin, H.m., Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk ash in Korea, J. of Biosystems Eng 30(4): 235-241 (2005)
- 2) Ko, G.P., and No, S.Y., Production of carbonized rice husk by a cyclone combustor(1), J. of Biosystems Eng 23(1) : 13-20 (1998)
- 3) Lee, J.M. and Kim, H.H., Preparation of activated carbon from rice hull J. of Applied Chemistry Vol.5 : 344-347
- 4) Kim, W.T., and No, S.Y., Production of carbonized rice husk by a cyclone combustor(2), J. of Biosystems Eng 24(6): 487-492 (1999)
- 5) Yalcin, N. and Sevinc, V., Studies on silica obtained from rice husk, Ceramics International Vol. 27: 219-224(2001)
- 6) Sung, Y. J., Shin, S. J., and Oh, M. T., Chemical composition of rice hull and morphological properties of rice hull fibers, Journal of Korea TAPPI, 41(3):22-28(2009)
- 7) Im, W.H., Seo, D.I., Sim, K.J., Lee, H.L. and Youn, H.J., Recovery of pre-extracted hemicellulose with ethanol isolation and effect of the pre-extractive conditions on paper properties, Department of forest sciences, Colleg of agriculture & life sciences, Seoul national university(2011)
- 8) Runcang, S., Lawther, J. and Banks W., Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw, J. of Industrial Crops and Products, Vol. 7: 121-128(1998)
- 9) Lee, J.J., Degradation Properties and Production of Fuels from Hemicellulose by Pyrolysis-liquefaction, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19(2): 199-204(2008)
- 10) Genieva, S., Turmanova, S., Dimitrova, A. and Vlaev, L., Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere J. of Thermal analysis and calorimetry, Vol. 93(2): 387-396 (2008)
- 11) Byun, J.H., Lim, B.K., Yang J.K., Chang J.P., and Lee J.Y., Manufacture of functional materials by using xylan from agricultural and forest residues(1), J. of Mokchae Konghak, 28(3): 25-33 (2000)

- 12) Hoggan, J., Ultrasonic hop extraction, J. of Ultrasonics Vol. 6(4): 217-219(1968)
- 13) Alexei, M., Christian, G., and D., Bertrand, Ultrasonic cavitation in thin liquid layers, J. of Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 12(6): 415-422(2005)
- 14) Vijayan, S., and M., Marihin, Intergrated Approach to optimization of an ultrasonic processor, Warmoeskerken reactors kinetics and catalysis, Vol. 49(1): 2918-2932 (2003)
- 15) Wu, J., Lin, L. and F., Chau, Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells, J. of Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 8(3): 347-352 (2001)
- 16) Balachandran, S., Kentish, E., Mawson, R. and M., Ashokkumar, Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger, Vol. 13(6): 417-479 (2006)
- 17) Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, P. and J., Mason, Potential for the use of ultrasound in the extration of antioxidants from Rosmarinus officinalis for the food and pharmaceutical industry, J. of Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 11(3-4): 261-265 (2004)
- 18) Iida, Y., Tuziuti, T., Yasui, K., Towata, A. and T. Kozuka, Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization, J. of Innovative Food Science and Emerging Technologies, Vol. 9(2): 140-146 (2007)
- 19) Xia, T., Shi, S. and X., Wan, Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion, J. of Food Engineering, Vol. 74(4): 557-560
- 20) Caili., F., Haijun., T., Quanhong., L., Tongyi, C. and Wenjuan, Ultrasound-assisted extraction of xyloglucan from apple pomace, J. of Ultrar Sonochemistry, Vol. 13(6): 511-516 (2006)
- 21) Schlafer, O., Onyeche, T., Bormann, H., Schroder, C., and M. Sievers, Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation, J. of Ultrasonics, Vol. 40(1-8): 25-29 (2002)
- 22) Jerkovic, I., Mastelic, J., Marijanovic, Z., Klein, Z., and M., Jelic, Comparison of hydrodistillation and ultrasonic solventextracion for the isolation of volatile compounds from two unifloral honeys of Robinia pseudoacacia L. and Castanea sativa L., J. of Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 14(6): 750-756 (2007)
- 23) Lee, K.J. and Um, B.H., Extraction of useful component from natural plants using

- ultrasound system, J. of Biotechnol. Bioeng.(2) Vol. 23: 101-108(2008)
- 24) McCleary, B., and Codd, R., Measurement of (1→3), (1→4)-β-glucan in barely and oats:
A streamlined enzymic procedure., J. of Sci. Food Agric., Vol. 55: 303-312 (1991)