

분광분석법을 이용한 공정백수에서의 전분 정량분석

정소현 · 류정용*¹ · 김형진[†]

(2005년 9월 13일 접수: 2005년 11월 15일 채택)

A Quantitative Analysis of Dissolved Starch in White Water by UV Spectroscopy

So-Hyun Jung, Jeong-Yong Ryu*¹, and Hyoung-Jin Kim[†]

(Received on September 13, 2005: Accepted on November 15, 2005)

ABSTRACT

Natural Corn Starch(NCS) spray system has been widely used in multiply board mill for the better bonding strength between board layers. However the unsuitable NCS spray system could lead to a drop in plybond efficiency of multiply board. It could also result in the accumulation of unretained-starch in the white water system, which could not only rise in BOD and COD level but also reduce the effects of rosin-alum sizing system and other additives.

In this study, the simple and rapid method by UV-spectroscopy for measuring the starch contents in the white water was proposed, and the quantitative analysis for dissolved starch content in white water was carried out in two kinds of board production process. It could be confirmed that about 150 ppm of oxidized starch was retained in white water dewatered from undertop ply of multiply board process, and about 470 ppm of natural starch was dissolved in white water originated from unsuitable spraying system in the multiply board production lines for cup base paper.

Keywords: starch content, UV spectroscopy, multiply board, white water

• 국민대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

*1 한국화학연구원 펄프제지연구센터(Pulp and Paper Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Daejeon 305-606, Korea)

† 주저자 (Corresponding Author) : E-mail ; hjjikim@kookmin.ac.kr

1. 서론

일반적으로 전분은 종이의 지력 증강용이나 미세분의 보류 향상을 목적으로 초지 공정에서 널리 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 또한 저렴한 원가와 성능 개선을 위해 양성전분, 산화전분 등으로 개질되어 지료의 내침용 첨가제로 사용되거나 종이의 표면 처리용 사이즈 프레스에 적용되기도 한다. 이외에도 다겹지 생산 시 생전분을 층간에 분무처리 하여 층간결합강도 개선에 적용하기도 한다.^{4,5)}

최근 제지산업은 환경 규제 및 생산량 증대로 인한 폐쇄화와 고속화가 심화되고 있는 실정이며, 이에 따라 분무 처리된 생전분이 시트에 보류되지 못하고 백수로 유입되어 종이의 층간결합강도 저하 및 백수를 오염시키는 원인으로 작용하기도 한다. 분무처리가 적합하지 못할 경우 입상전분이 지속적으로 백수에 축적되어 폭기조의 처리 능력 저하⁶⁾ 및 악취 유발 등 폐수처리 시스템에 문제를 야기할 수도 있으며 백수 폐쇄화 시스템에서 circulation을 통해 습부로 재 유입되어 각종 첨가제를 무력화시키는 부작용⁷⁾을 야기하기도 한다.

따라서 분무처리를 최적화함으로써 백수 내에 미보류 입상 전분의 양을 최소화하여 전분 축적을 방지하는 것이 공정 안정화에 있어 중요하다. 백수계의 최적화를 위해서는 백수에 잔존하는 입상 전분의 양을 정확히 정량화할 필요가 있으며 이를 바탕으로 분무 처리 효율을 향상시키고자 하는 일련의 분석 및 개선안이 제시되고 있다.

본 실험에서는 전분이 요오드와 반응하면 발색이 야기된다는 점^{8,9)}에 착안하여 분광분석에 의한 흡광도를 측정하여 백수 내에 잔존하는 입상전분의 양을 정량화하는 분석법을 확립하였으며, 이를 이용하여 다층판지 제조 공정백수 내의 전분 함량 분석 및 전분의 보류거동을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 전분

전분의 비색 정량에 의한 검량선을 작성하기 위

하여 천연 옥수수 생전분 및 산화전분을 사용하였다.

2.1.2 백수

현장 백수에 잔존하는 전분 양을 분석하기 위하여 다겹지 제조 시 지층에 옥수수 생전분을 분무하는 판지제조 공정의 각 층별 현장 백수 및 Seal pit로 유입된 백수를 채취하여 전분정량을 실시하였으며, 컵 원지용 다층판지 제조공정의 백수를 채취하여 분석에 사용하였다.

2.1.3 요오드 제조

분광광도계를 이용한 비색정량 시 전분을 발색시키기 위하여 0.1N의 triiodide를 제조하였다. KI 40g과 I₂ 13g을 30 ml의 증류수에 첨가하여 충분히 교반한 후 혼합액에 증류수 70 ml를 첨가하여 1N의 triiodide를 제조하고, 증류수로 10배 희석하여 0.1N의 triiodide를 제조하였다.

2.2 실험방법

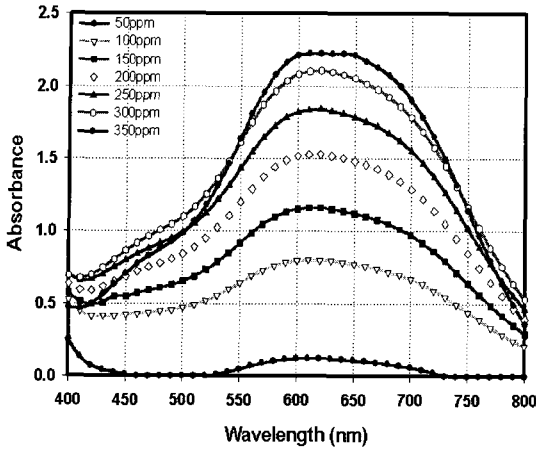
2.2.1 분광광도계

전분과 triiodide 혼합액의 비색 정량을 위하여 400~800nm의 가시광선 흡광도를 측정할 수 있는 UV/Vis-spectroscopy를 사용하였다.

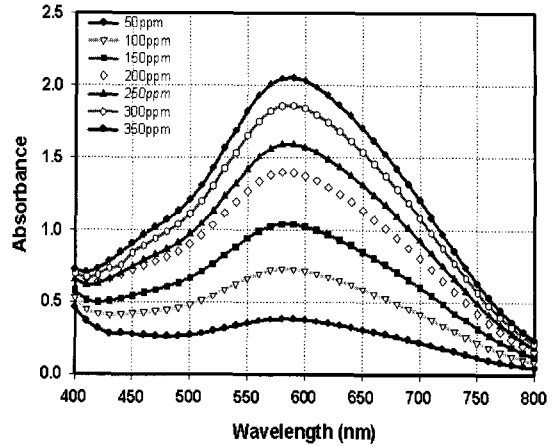
2.2.2 검량선의 측정

백수 내에 존재하는 전분 양을 정량하기 전에 각 전분의 흡광도와 고유의 파장범위를 탐색하기 위해 청수에 산화전분 및 생전분을 각각 첨가한 후 흡광도를 측정하였으며 최대흡광도에 의한 검량선을 작성하고 기울기를 이용하여 검량식을 도출 하였다.

청수에 산화전분, 생전분을 각각 50 ppm에서 350 ppm까지 50 ppm단위로 점차적으로 첨가하여 95°C에서 30분간 cooking하여 호화 시켰다. 각각의 호화된 전분용액 10g을 취하여 제조한 0.1N의 triiodide 0.1g과 반응시킨 후 UV/Vis-spectroscopy를 통해 흡광도를 분석하였다. Fig. 1~3 (a)에 나타난 바와 같이 각 전분의 종류 및 투입량에 따라 파장범위와 흡광도 변화가 나타난다. 검량선을 작성하기 위하여 각 전분의 첨가량에



(a) natural corn starch



(b) oxidized starch

Fig. 1. Absorbance changes of natural corn starch (a) and oxidized starch (b) according to addition amount of starch.

따른 최대 흡광도를 이용하여 Fig. 2 및 3에 나타낸 바와 같이 각 흡광도 값에 대한 추세선을 작성하였고, 추세선의 기울기에 대한 검량식을 구하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 생전분 및 산화전분은 각각 620nm 및 590nm의 파장범위에서 최대 흡광도를 나타냈으며, 최대 흡광도 값을 이용하여 검량선을 작성한 결과 검량선의 기울기에 의한 전분의 검량식을 얻었다. 이와 같이 계산된 검량식에 백수내의 전분에서 얻어진 흡광도를 대입하여 백수에 존재하고 있는 전분의 양을 간접적으로 계량하였다.

2.2.2 백수 내의 잔존전분 양 검정

전분함량에 따른 검량식을 이용하여 초지공정

백수에 잔존하는 전분의 양을 측정하기 위하여 판지 및 컵원지용 다층지를 생산하는 현장 공정백수를 분양받아 공정백수의 전분정량을 실시하였다. 판지 제조 시 백수 내에 잔존하는 전분은 생전분 분무 시 지필에 보류되지 못하고 유입된 입상 상태와 섬유상 원료인 폐지에서 도입된 산화전분 및 양성전분이 물에 용해된 상태로 혼합되어 존재할 수 있다. 만약 전분이 호화되어 물에 용해된 상태로 존재한다면 충분히 팽윤된 전분에 요오드가 침투, 반응하여 쉽게 발색이 야기되지만 미호화된 입상 상태의 생전분의 경우에는 요오드에 의한 발색이 저하 될 수 있다. 따라서 공정백수에 용해된 상태로 존재하는 산화전분과 양성전분의 경우 cooking 과

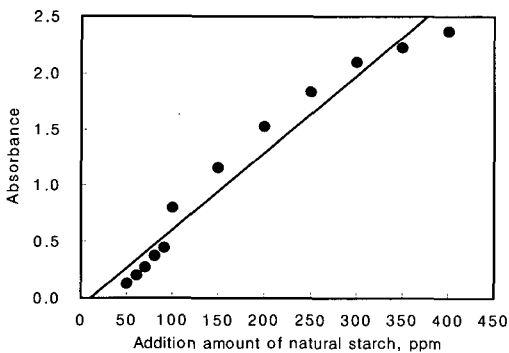


Fig. 2. Calibration curve of natural corn starch.

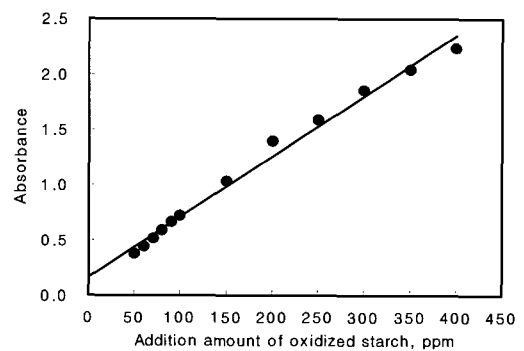


Fig. 3. Calibration curve of oxidized starch.

Table 1. Max. wavelength and calibration curve slope of starch

	Natural corn starch	Oxidized corn Starch
Max. wavelength	620 nm	590 nm
Calibration curve slope	140.0×Absorbance +18.3	181.6×Absorbance - 29.4

정을 거치지 않아도 요오드와 반응하여 흡광도를 나타내지만 생전분의 경우에는 흡광도가 나타나지 않는다. 또한 백수를 cooking 하여 흡광도를 측정할 경우 백수 내에 존재하는 입상 생전분이 용해되어 산화전분 및 양성전분과 함께 측정 될 수 있다. 따라서 공정백수를 95°C에서 30분간 cooking한 후 측정할 흡광도에서 cooking을 행하지 않고 측정한 흡광도 값을 뺀 다음 분무 처리 시 백수로 도입된 입상으로 존재하는 생전분만의 흡광도를 구하였다. 또한 전분 이외의 물질에 의한 전분의 발색저하를 막기 위하여 2100rpm에서 30분간 원심분리 한 후 상등액을 취하여 흡광도를 분석하였으며, 백수에 용해된 상태로 존재하는 이물질의 발색에 따른 흡광도의 상승을 고려하여 요오드를 첨가한 흡광도에서 요오드를 첨가하지 않은 백수만의 흡광도를 빼주었다. 백수 내 각 전분의 흡광도를 파장에 따라 산화전분 및 생전분의 검량식에 각각 대입하여 백수 내에 잔존하는 전분의 종류와 함량을 분석하였다.

를 공제하여 표시하였다. 판지의 undertop층에서 생전분에 해당하는 620nm wavelength보다 낮은 약 590nm의 wavelength에서 약 1.05정도의 높은 흡광도를 나타내는 것으로 미루어 볼 때 under-top층 백수에는 산화전분이 다량 포함되어 있다고 판단할 수 있으며, 측정된 흡광도 값을 산화전분의 검량식 $181.6 \times \text{Absorbance} - 29.4$ 에 대입했을 때 약 150ppm의 산화전분이 백수에 잔존하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 음이온성 전해질로서 양이온성 첨가제를 무력화시키는 산화전분이 다량 함유되어 있는 만큼 이에 적합한 탈수축진 및 보류시스템의 접목이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

주로 백수에 용해된 상태로 존재하는 산화전분 및 양성전분과는 달리 생전분은 백수 내에서 입상으로 존재하기 때문에 요오드를 첨가하여 반응을 야기하면 발색이 저하된다. 따라서 백수 내에 존재하는 생전분 양을 정량하기 위해 95°C에서 30분간 cooking을 실시하여 생전분을 호화시킨 후 요오드와 반응시켜 흡광도를 측정하였다. 이때 이미 백수에 용해되어 있던 산화전분에 의한 흡광도 영향을

3. 결과 및 고찰

3.1 다층판지 제조공정의 지층별 백수의 특성 분석

다층판지 제조공정의 경우 공정백수에서의 전분은 판지의 층간결합 강도를 향상시키기 위하여 층간에 분무한 생전분의 미보류로 인해 탈수된 백수에 존재하기도 하지만, 섬유상 원료로서 사용하는 폐지에서 도입된 산화전분이 해리공정을 통해 백수에 용해된 상태로 존재할 수도 있다. 또한 전분 이외에도 공정백수에는 분광광도계 측정 시 색을 발현할 수 있는 이물질도 존재할 수 있다. 따라서 Fig. 4에 나타난 흡광도 변화 결과는 공정백수에 요오드를 첨가한 후의 흡광도에서 첨가하기 전의 흡광도

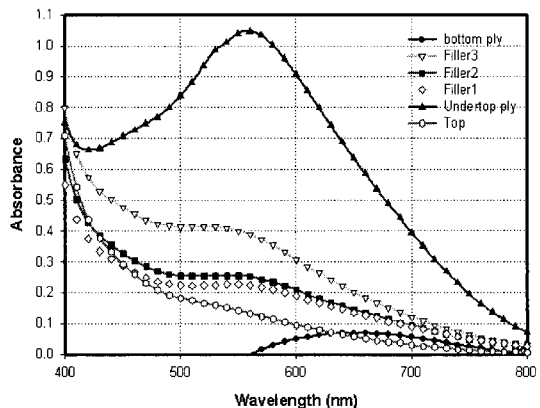


Fig. 4. Absorbance differences of ungelatinized starch between before and after iodide indicator addition.

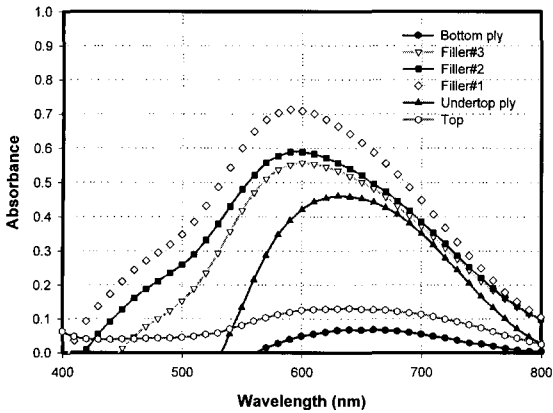


Fig. 5. Absorbance differences of starch before and after gelatinization treatment.

보정하기 위하여 백수를 호화시키기 전의 흡광도와 백수를 호화시킨 후에 얻어진 흡광도 차이를 상쇄시켜 Fig. 5와 같은 흡광도 피크를 얻었다. Undertop층 백수의 경우 620nm wavelength 영역에서 최대 흡광도를 나타냈으며, 이러한 결과는 지 펄에 분무된 생전분의 보류율이 높게 나타났기 때문인 것으로 판단된다. Filler층의 경우, 백수의 흡광도는 생전분과 산화전분이 나타나는 wavelength 영역 사이에서 최대 흡광도를 나타내는 것으로 미루어 볼 때 Stein-Hall 방식⁶⁾에 의해 조성된 골판지 접착제가 백수중에 포함된 결과로 사료된다.

Fig. 6은 Seal pit로 도입된 세척수를 cooking 처리한 후 요오드 첨가 전 백수의 흡광도와 요오드 첨가 후 백수의 흡광도를 상쇄시켜 얻은 흡광도 결과이다. Fig. 5에서 지적한 바와 같이 층간에 분무된 전분으로부터 기인하는 흡광도 피크는 발견할 수 없었으나, Seal pit로 도입되는 초지용구 세척수에 100ppm 이상의 전분이 포함된 점으로 미루어 분무된 생전분이 초지계에서 비산되면서 미처 종이에 도달하지 못하고 소실되는 문제점이 있는 것으로 판단된다.

3.2 컵 원지용 다층지 생산 공정의 지층별 백수 특성 분석

컵 원지용 다층지 제조의 경우 폐지를 주원료로 사용하는 판지와는 달리 천연펄프를 주원료로 사용

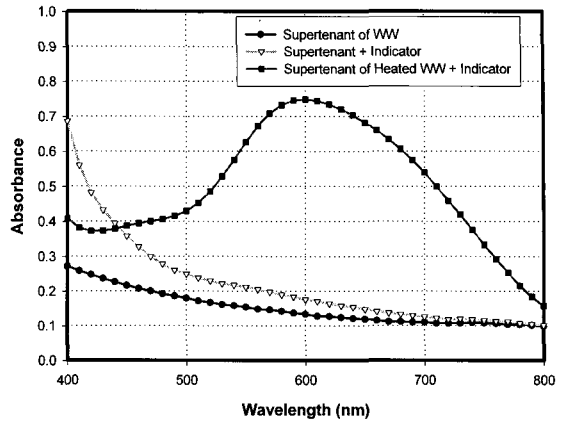


Fig. 6. Absorbance of starch in seal pit white water.

하고 있으며, 원지의 층간결합력 개선을 위해 전분 분무를 행했을 경우 지층형성에 따른 층간 백수에 생전분이 잔존할 것으로 판단되어 판지 제조에 의한 지층별 백수와 비교하고자 하였다. 생전분 이외의 물질에 의한 발색영향을 알아보기 위하여 Fig. 7 및 8에서와 같이 백수를 cooking처리하지 않고 요오드를 첨가한 경우의 흡광도와 요오드를 첨가하지 않은 경우의 흡광도 차이를 비교해 본 결과 흡광도 변화가 거의 나타나지 않음을 확인하였다.

Fig. 9는 컵 원지 생산 시 각 층의 백수를 cooking처리하고 요오드를 첨가한 경우의 흡광도 변화를 나타낸 결과이다. 컵 원지용 다층지의 각 층으로 부터 채취한 백수 모두 약 620nm의

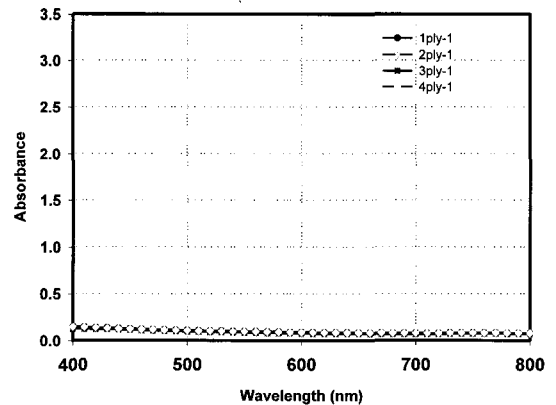


Fig. 7. Absorbance of ungelatinized starch without adding iodide indicator on cup paper.

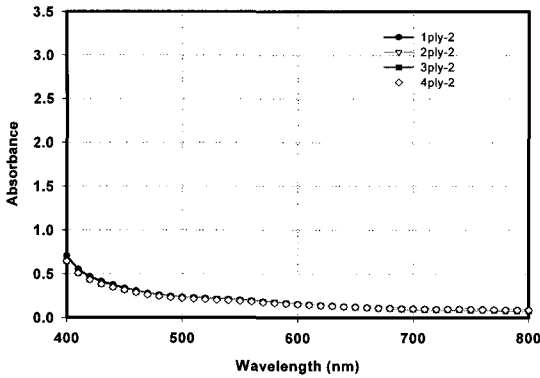


Fig. 8. Absorbance of ungelatinized starch by adding iodide Indicator on cup paper.

wavelength에서 최대 흡광도를 나타내는 것으로 미루어 볼 때 백수 내에 생전분이 잔존하고 있다는 것을 의미하며, 이 경우 약 3.2 정도의 최대 흡광도를 생전분의 검량식에 대입했을 때 약 470ppm가량의 생전분이 백수에 잔존하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 컵 원지용 다층지 제조의 경우 상당량의 분무전분이 지필 표면에 보류되지 못하고 백수로 유출되는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 실험에서는 UV/Vis-spectroscope를 이용한 간단한 전분 정량분석법을 통해 백수로 도입된 미보류 입상 생전분 및 산화전분을 정량할 수 있었으며 이를 기준으로 전분에 의한 공정의 오염상황을 판지제조 공정 백수 및 컵 원지용 다층지 공정백수를 이용하여 분석하고자 하였다. 판지 제조공정 백수의 경우 undertop층 백수 내에서는 산화전분의 함량이 다량 용존되어 있었으며, 이는 음이온성 전해질로서 양이온성 첨가제를 무력화시킬 수 있다고 판단되었으며, filler층 용존 백수에서의 용존 전분은 Stein-Hall방식으로 조성된 골판지 접착제로부터 기인한 것임을 확인할 수 있었다. 따라서 판지제조 공정의 경우 층간결합을 목적으로 층간에 분무된 생전분의 경우 대부분 종이에 보류된다는 것을 확인하였으며, 컵 원지용 다층지의 경우 다량의 분무전분이 백수 내에 잔존하고 있음을 확인할 수 있

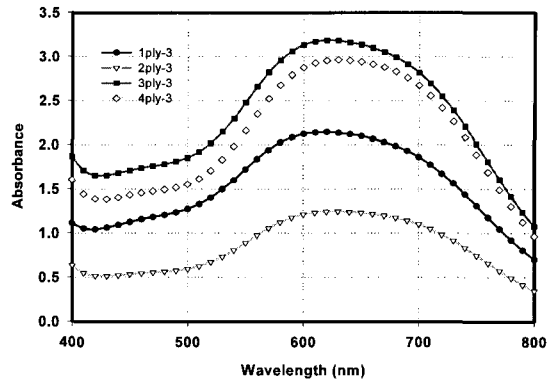


Fig. 9. Absorbance of gelatinized starch by adding iodide indicator on cup paper.

었다.

인용문헌

1. Attwood, B. and Moore, G., An introduction to the theory and practice of multiply forming, Pira International (1995).
2. Davies, B., Starch spraying, Paper Technology and Industry, 18(7):186-188 (1977).
3. Müller, H., Advanced multi-layer and multi-ply sheet forming technology for paper, tissue and board grades, Proceedings of the 21st International Conference on Pulping and Papermaking Technology, Korea TAPPI, Seoul (1994).
4. Duggan, A. P., Cobinders improve quality of coated paper, Paper Technology and Industry, 27(3):110-112 (1986).
5. Beals, C. T., Dry Strength Additives, TAPPI Press (1980).
6. Carr, M. E and Hofreiter, B. T., Chlorinated carba-moylethyl starch for wet-rub resistant paper coatings, TAPPI Coating Conference (1979).
7. Auhorn, W. J. and Linhart, F., "Anionic Trash": Controlling detrimental substances, Tappi J. 70(10): 79-85 (1987).
8. Boczkowski, R. J., Analysis of starch in unbleached pulp and paper, Tappi J., 65(12): 102-106 (1982).
9. Plunkett, R. A., Estimation of depolymerization in dialdehyde starch dispersions, Tappi J. 51(4): 152-155 (1968).