

HPLC를 이용한 Hw-BKP 섬유에 흡착된 헤미셀룰로오스의 정량 평가

이상훈 · 이학래[†] · 윤혜정
(2008년 10월 5일 접수:2008년 11월 26일 채택)

The Quantitative Determination of Hemicelluloses Adsorbed on Hw-BKP Using HPLC

Sang Hoon Lee, Hak Lae Lee[†], and Hye Jung Youn
(Received October 5, 2008; Accepted November 26, 2008)

ABSTRACT

Adsorption of xylans extracted from birchwood and oat spelt on Hw-BKP were analyzed using HPLC. The effect of xylan adsorption on paper properties such as tensile, tear index and brightness was also investigated. The constituents of xylan was analyzed with HPLC after hydrolysis with dilute sulfuric acid. It was shown that xylose was the major constituent and small amounts of glucose and galactose were contained in the xylan samples. Adsorption of xylan on hardwood fibers was evaluated using acid hydrolysis and HPLC techniques. Results showed that the adsorption of negatively charged xylan on the fiber surface was negligible probably because electrostatic repulsion between these two materials. Pretreatment of the fiber with alum increased xylan adsorption. The amount of adsorption increased up to 30 mg/g. With the increase of xylan adsorption both tensile and tear strength of the handsheet increased suggesting xylan can be a very effective strength agents for papermaking. Brightness of the handsheets decreased, however, with the use of xylan.

Keywords : hemicellulose, xylan, birchwood, HPLC, alum, zeta potential, strength

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 및 농업생명과학연구원(Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: lhakl@snu.ac.kr

1. 서론

셀룰로오스와 함께 리그노셀룰로오스를 구성하는 또 다른 주요 다당류인 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 중합도가 낮은 다당류로서 셀룰로오스를 보호하고 매트릭스 역할을 한다.^{1,2)} 그러나 크라프트 펄핑 시 헤미셀룰로오스는 리그닌과 함께 상당량 추출되어 폐액의 형태로 방출된다. 특히 헤미셀룰로오스는 펄핑 초기에 50% 이상 제거되어 화학펄프의 수율이 낮아지는 가장 큰 원인이 되기도 한다. 하지만 헤미셀룰로오스가 펄프에 잔류할 경우 종이의 강도를 향상시키는 중요한 물질이 될 수 있다. 헤미셀룰로오스의 이러한 특징을 이용하여 제지용 첨가제로 이용하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. Bhaduri 등³⁾은 모시풀에서 추출한 자일란을 리파이닝 시 투입하면 리파이닝 에너지를 절감시키고 종이의 물성 상승시킬 수 있다는 것을 보고하였다. Lima 등⁴⁾은 씨앗류에서 추출한 자일로글루칸으로 종이의 강도를 향상시킬 수 있다고 하였다. 또 Mobarak 등⁵⁾도 벼줄기에서 추출한 헤미셀룰로오스를 제지용 첨가제로 사용한 바가 있다. 이처럼 헤미셀룰로오스를 제지분야에 활용하기 위한 연구는 다각도로 진행되었으나 활용효율 평가의 기본이 되는 헤미셀룰로오스의 흡착현상에 대한 연구는 많지 않았다. Kohnke 등⁶⁾은 전하요구량 측정을 통하여 헤미셀룰로오스의 흡착율을 평가하였으나 헤미셀룰로오스가 천연고분자이면서 전하밀도가 낮아 전하요구량을 통해 흡착량을 정확하게 측정하기 어렵다는 것을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 펄프화 시에 추출되는 헤미셀룰로오스를 셀룰로오스 섬유에 재흡착시키면 목재자원의 펄프화 수율을 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 종이의 강도 역시 향상시킬 수 있을 것이라는 가정 하에 헤미셀룰로오스의 셀룰로오스에 대한 흡착 가능성과 이에 따른 종이의 강도향상 가능성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 상용 헤미셀룰로오스의 Hw-BKP 펄프에 대한 흡착현상과 종이의 강도와 광학적 성질 변화를 평가하였다. 헤미셀룰로오스의 흡착평가를 위해서는 흡착이 완료된 펄프슬러리 상등액을 가수분해 처리 후 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 당분 분석을 실시하고 이로부터 흡착 조건에 따른 흡착율을 정량 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로써 활엽수 표백크라프트 펄프(Hw-BKP, 아카시아)를 사용하였다. 헤미셀룰로오스 시료는 Sigma Aldrich사로부터 구입한 Oat spelt(X0627)와 birchwood(X0502)로부터 추출한 두 종류의 분말형 자일란을 사용하였다. 또 펄프 섬유에 대한 헤미셀룰로오스의 흡착촉진제로서 알람(1%)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 상용 헤미셀룰로오스 수용액 제조

전건 5g의 분말형 자일란을 500 mL 증류수에 넣고 95°C에서 20분 동안 용해시켜 수용액을 제조하였다.

2.2.2 헤미셀룰로오스의 전하밀도 측정

헤미셀룰로오스 수용액(1%)의 전하밀도를 PCD(Particle charge detector, Müttek Co.)를 이용하여 측정하였다.

2.2.3 가수분해를 통한 상용 헤미셀룰로오스 구성성분 분석

전건 0.3 g의 분말형 자일란에 농도 40%의 황산 10 mL를 투입하여 50°C의 황온수조에서 1시간 동안 전처리하였다. 이후 증류수로 3배 희석하여 120°C 오토클레이브에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 후엔 증류수로 황산의 농도를 3%가 되도록 희석하고 남은 이물질은 여과지로 필터링하였다.

2.2.4 HPLC를 이용한 당분석

가수분해된 자일란은 바이오 액체 크로마토그래피로 당분 분석을 실시하였다. 분석에는 Dionex 2500 시리즈 HPLC를 이용하였으며, 칼럼으로는 직경 4 mm 길

Table 1. Charge density of hemicelluloses

	Origin	Charge density (meq/g)
Xylan 1 (XB)	Birchwood	-0.673
Xylan 2 (XO)	Oat spelt	-0.283

이 250 mm의 Carboxymethyl 100 칼럼을 사용하였다. KOH 수용액을 0.8 mL/min의 유량으로 HPLC에 주입하여 당분석을 실시하였다. 총 70분간 측정하였으며 초기 0~50 분은 3 mM의 KOH를, 51~60 분에는 100 mM의 KOH를, 60~70분에는 다시 3 mM을 주입하여 측정을 종료하였다.

2.2.5 지료조성

Hw-BKP를 해리기에서 30,000 rev.으로 해리시킨 후 0.5%로 희석하여 사용하였다.

2.2.6 헤미셀룰로오스의 흡착실험 및 수초방법

8 L의 물에 1% 자일란 수용액을 전건섬유 대비 투입하는 양과 동일하게 투입하여 충분히 교반시킨 후, 여액을 받아내었다. 이를 여액 A라고 칭하였다. 다음에 황산 3% 수용액으로 가수분해시키고 HPLC를 이용하여 당분석을 실시하였다.

농도 0.5%인 지료 8 L에 1% 자일란 수용액을 전건 섬유대비 1.0, 2.0, 5.0, 10.0% 첨가하고 1시간 동안 교

반시키면서 흡착처리한 후, 여액을 받아내었다. 이를 여액 B라고 칭하였다. 다음에 황산3%로 가수분해 처리를 한 후, HPLC 당분석을 실시하였다.

전술한 방법과 동일하지만 자일란 수용액을 투입하기 전 양이온성 단순전해질인 알람을 전건섬유 대비 1.0%, 2.0%, 3.0% 투입하고 pH를 4.8로 조절하여 20분 동안 교반시켜 알람이 섬유표면에 흡착할 수 있는 환경을 조성한 후, 자일란 흡착실험을 실시하고 이 때의 흡착율 측정하였다.

흡착율은 여액 A, B의 당정량 분석한 결과로 아래와 같이 계산하였다.

흡착율 (%) =

$$\frac{\text{여액 A의 당함량} - \text{여액 B의 당함량}}{\text{여액 A의 당함량}} \times 100$$

지료로부터 여과액 A, B를 받아낸 후에는 탈수시켜 증류수로 3회 세척하고 수초지기로 평량 80 g/m²이 되도록 수초하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상용 헤미셀룰로오스의 당 구성성분

본 연구에 사용된 oat spelt와 자작나무에서 추출한 상용 자일란은 황갈색의 분말형이었다. Birchwood 자일란은 크기가 매우 작고 균일한 반면 oat spelt는 불균일하고 크기가 비교적 큰 알갱이가 존재하였다.

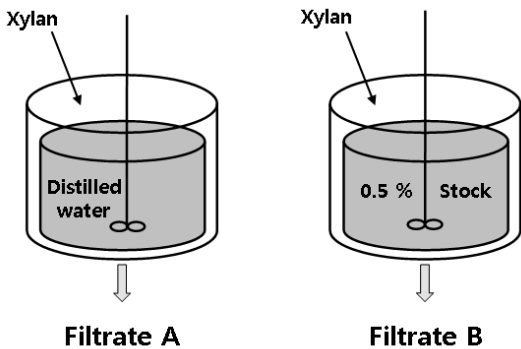


Fig. 1. The calculation of adsorption ratio.

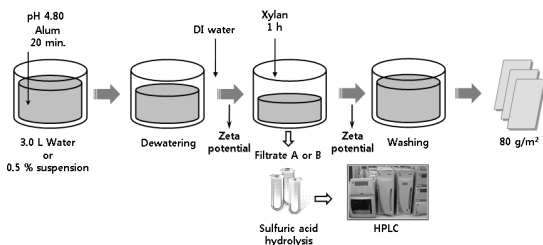


Fig. 2. Xylan adsorption and sheet forming procedures.

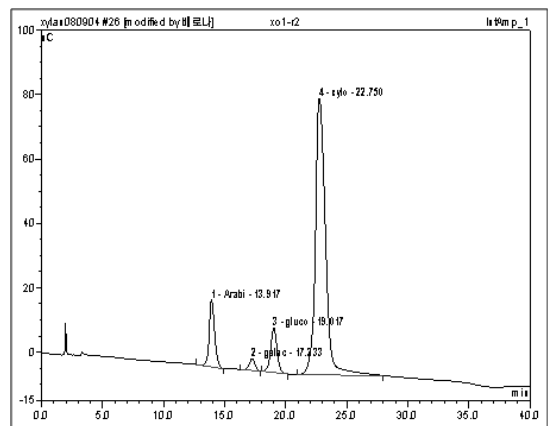


Fig. 3. Chromatogram of the hydrolysate of oat spelt hemicellulose.

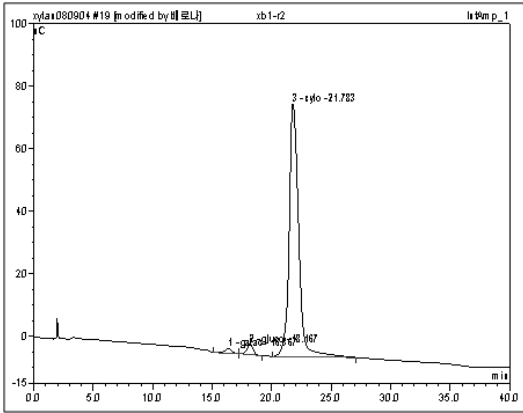


Fig. 4. Chromatogram of the hydrolysate of birchwood hemicelluloses.

Birchwood 자일란은 95°C에서 15분간 처리하면 물에 완전히 용해되었지만 oat spelt 자일란은 용해되지 않는 알갱이들이 소량 존재하였다. Figs. 3, 4는 각각 oat spelt와 birchwood에서 추출한 상용 자일란을 황산 3% 수용액을 이용하여 약산 가수분해하여 HPLC로 당 구성성분을 평가한 결과이다. Oat spelt로부터 추출된 자일란은 자일로스의 비율이 85% 정도로 대부분을 차지하였으며, arabinose 7%, glucose 6% 그리고 약 1%의 galactose가 검출되었다 (Fig.3). Birchwood에서 추출한 상용 자일란에서는 xylose가 97%로 거의 대부분이었고, 미량의 glucose (1.6%)와 galactose (0.8%)가 함유되어 있었다 (Fig.4).

3.2 섬유에 흡착된 헤미셀룰로오스의 정량 평가

30,000 rev으로 해리한 Hw-BKP에 birchwood 자일란 수용액을 전진섬유 대비 1.0, 2.0, 5.0, 10.0% 첨가한 후, 1시간 동안 흡착 처리하여 여액 A, B를 채취한 다음 HPLC로 당정량 분석하였다. Fig. 5는 여액 A, B를 자일란 주입량에 따라서 채취하여 산가수분해 시킨 후 HPLC로 자일란의 주요 구성당인 자일로스를 정량분석하여 섬유에 흡착된 자일로스의 비율을 나타낸 그래프이다. Fig. 6은 전진섬유 대비 흡착된 자일란의 양을 나타내었다. 알람을 투입하지 않았을 때 자일란은 섬유에 거의 흡착되지 않았으나 알람의 투입량이 늘어날수록 흡착되는 자일란 비율이 증가하였다. 이것은 음전하

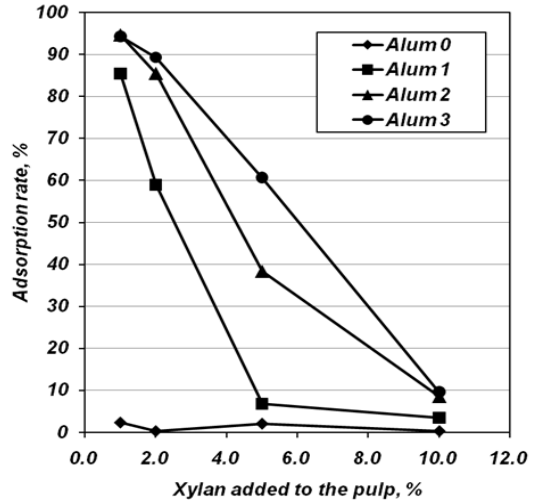


Fig. 5. Adsorption rate of xylan on fiber surface.

를 띠고 있는 섬유표면과 자일란이 정전기적인 반발력으로 인해 흡착이 잘 일어나지 않고 있음을 보여주는 결과로 해석된다. 또한 반대전하를 띠는 단순 양이온성 전해질인 알람을 섬유에 흡착시키면 헤미셀룰로오스의 흡착이 증가하였다. 이는 알람에 의해 흡착이 용이한 환경이 만들어졌다는 것을 보여준다.

전진섬유 대비 자일란을 1% 투입하였을 때의 흡착율이 85% 이상인 것에 반해 자일란을 10% 투입한 경우에는 흡착율이 10% 미만으로 낮아졌다. 이는 섬유에 대한 자일란의 흡착량은 섬유의 흡착가능면적에 의해

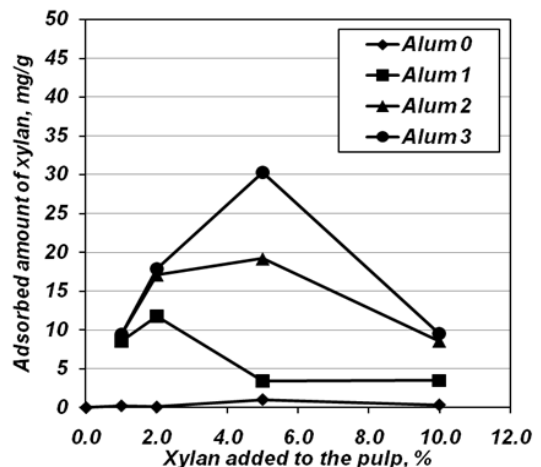


Fig. 6. Adsorbed amount of xylan on fiber.

제한된다는 것을 보여주는 것이다.

3.3 헤미셀룰로오스 흡착 후 섬유의 제타전위 변화

Fig. 7에서 보는 것과 같이 알람을 투입하지 않은 상태에서 섬유의 표면전위는 -95 mV 정도였으며 birchwood 자일란을 투입하여도 섬유의 표면전위는 크게 변하지 않았다. 이는 흡착율의 결과에서 볼 수 있듯이 대부분의 자일란이 흡착되지 않고 빠져나갔기 때문인 것으로 보인다. 알람을 1% 투입하면 섬유의 표면전위는 +30 mV로 역전되었다. 이는 pH 4.8 조건에서 알람이 $Al_3(OH)_3$ 와 같은 다핵체 올리고머를 형성하여 섬유 표면에 흡착되었기 때문이다. 이후 자일란이 투입되면 섬유에 흡착된 올리고머 형태의 알람에 음전하를 띤 자일란이 흡착되면서 섬유의 표면전위가 음전하로 재역전되었다. 그러나 자일란 투입량이 2% 이상에서는 제타전위가 일정한 수준을 보였다.

Fig. 8은 birchwood보다 전하밀도가 낮은 oat spelt를 같은 방법으로 흡착시켜 제타전위를 측정 한 결과이다. 자일란이 흡착되면서 섬유의 표면전위가 음전하 방향으로 떨어지지만 그 변화폭은 birchwood 자일란에 비해 작았다. 이것은 자일란의 전하밀도 차이에서 오는 결과로 해석할 수 있다. Table 1에서 본 바와 같이 oat

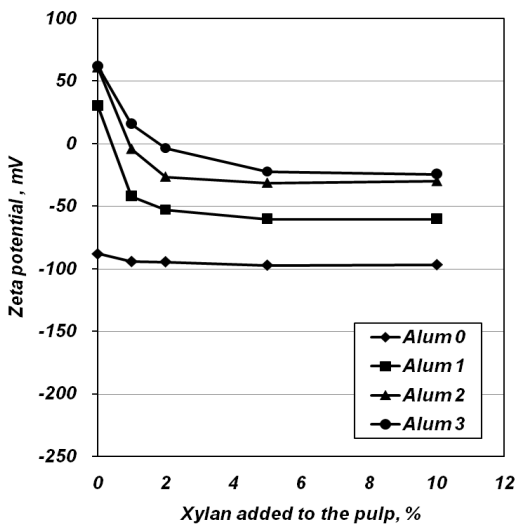


Fig. 7. Effect of birchwood xylan and alum addition on zeta potential of pulp fiber.

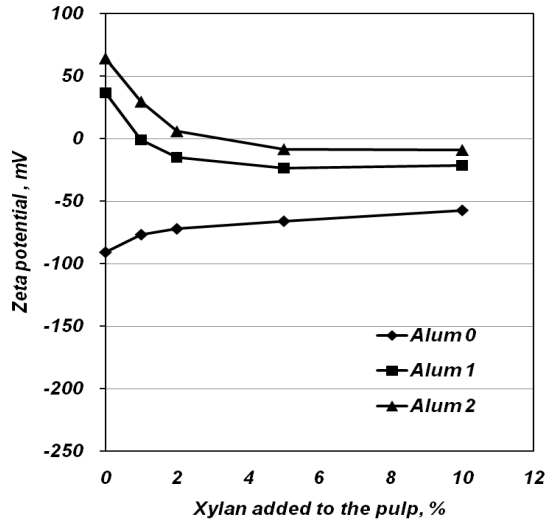


Fig. 8. Effect of oat spelt xylan and alum addition on zeta potential of pulp fiber.

spelt 자일란의 전하밀도는 birchwood 자일란에 비해 음전하밀도가 크게 낮았다.

3.4 헤미셀룰로오스의 흡착량과 종이물성과의 관계

펄프섬유에 흡착된 자일란이 종이 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 우선 여수도와 WRV를 측정하고

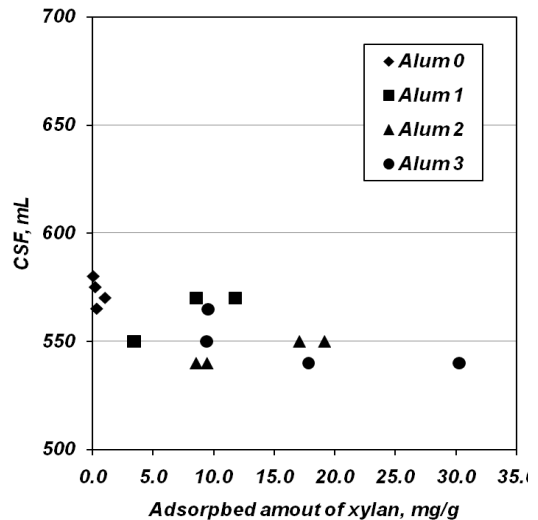


Fig. 9. Freeness as a function of the amount of adsorbed xylan.

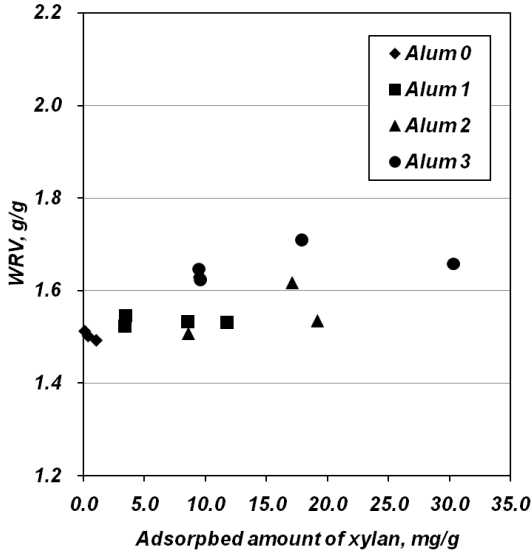


Fig. 10. WRV as a function of the amount of adsorbed xylan.

그 결과를 Fig. 9 및 10에 나타내었다. 실험결과 뚜렷한 상관관계를 볼 수는 없었으나 전체적으로 자일란의 흡착량에 따라서 여수도는 감소하고 (Fig. 9), WRV는 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 10). 이는 강한 친수성을 띤 자일란이 펄프 섬유 표면에 흡착됨에 따라 섬유의 보수성이 증가될 수 있음을 의미하지만 이러한 변화는 펄프

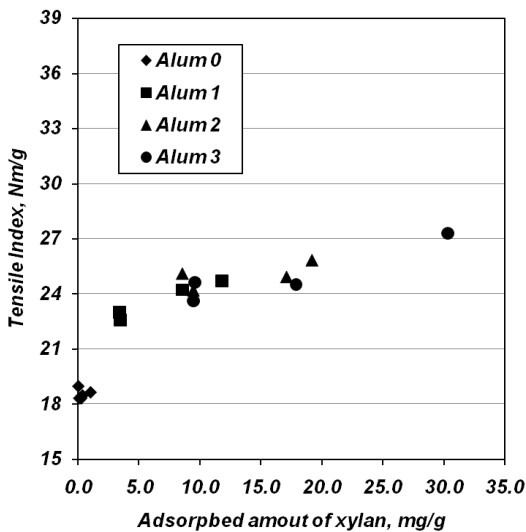


Fig. 11. Tensile index as a function of the amount of adsorbed xylan.

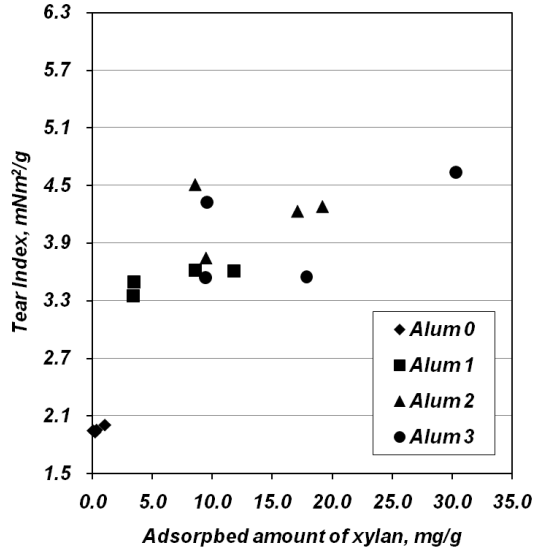


Fig. 12. Tear index as a function of the amount of adsorbed xylan.

섬유 자체의 변화라기보다는 자일란에 의한 추가적인 보수성 향상이라 할 수 있으며, 이를 통해 여수성 역시 약간 감소하는 경향을 보였다고 해석된다.

Fig. 11은 전건섬유당 흡착된 자일란의 양에 따른 인장강도의 변화를 도시한 그래프이다. 흡착된 자일란의 양이 증가할수록 종이의 인장강도는 증가하였으며, 30 mg/g의 자일란이 흡착된 경우 종이의 인장강도가 약 46%까지 향상되었다. 인열강도 역시 자일란의 흡착량에 따라서 증가하였다 (Fig. 12). 인장강도와 인열강도를 동시에 증가시킬 수 있다는 사실은 지력증강제로서 자일란이 매우 이상적인 특성을 지니고 있음을 의미한다. 일반적으로 고해나 지력증강제의 사용에 따라 인장강도를 증가시킬 경우 인열강도는 감소하는 현상을 보인다. 또한 자일란을 펄프섬유에 흡착시킬 수 있다면, 펄핑 시 낮아진 펄프의 수율을 올릴 수 있을 뿐만 아니라 천연고분자인 헤미셀룰로오스를 지력증강제로서 사용할 수 있음을 의미하므로 경제적으로 그 중요성이 매우 크다 할 수 있다. 그러나 알람 투입으로 섬유 표면을 양전하로 역전 시킨 후에 자일란이 흡착된다는 점은 흡착의 효율화를 위해 지속적인 연구가 필요하다는 것을 의미한다.

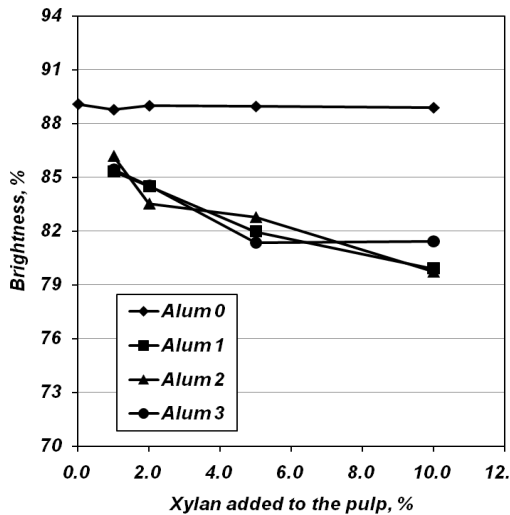


Fig. 13. Brightness as a function of the amount of adsorbed xylan.

3.5 헤미셀룰로오스 흡착에 따른 종이의 광학적 특성 변화

제조된 자일란 수용액의 색상은 황갈색에 가까웠기 때문에 흡착되었을 경우 종이의 광학적 특성 변화를 유발할 것으로 판단되어 백색도의 변화를 평가하였다. 자일란이 흡착되지 않은 종이의 경우 백색도 변화가 거의 없었지만 알람의 투입에 따라 자일란이 섬유에 흡착되자 백색도가 크게 저하되었다 (Fig. 13). 이는 상용 자일란 자체가 불순물에 의해 갈색을 띠고 있었기 때문이다. 이러한 특성을 지닌 자일란은 미표백크라프트지에 사용할 경우에는 아무런 문제를 나타내지 않겠지만 백상지에 사용될 경우 백색도를 저하시킴으로써 상품성을 저하시킬 우려가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 추출된 헤미셀룰로오스를 정제하는 기술이 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 펄프화 시에 추출되는 헤미셀룰로오스를 셀룰로오스 섬유에 재흡착시키면 목재자원의 펄프화 수율을 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 종이의 강도 역시 향상시킬 수 있을 것이라는 가정 하에 헤미셀룰로오스의 셀룰로오스에 대한 흡착 가능성과 이에 따른 종이의 강도향상 가능성을 평가하고자 하였다. 이를 위해

상용 헤미셀룰로오스의 Hw-BKP 펄프에 대한 흡착현상과 종이의 강도 및 백색도 변화를 평가하였다. 실험에 사용된 자일란을 산가수분해 하여 HPLC로 구성성분을 분석한 결과 대부분 자일로스 구성되어 있었다. 이것을 음전하를 띠고 있는 섬유표면에 투입하였을 때 흡착은 거의 이루어지지 않았다. 반면, 알람을 흡착시켜 양전하로 역전시킨 경우에는 자일란의 흡착이 크게 증가되었으며, 이를 HPLC 당정량 분석을 통해 확인하였다. 이렇게 흡착된 자일란은 종이의 인장 및 인열강도를 상승시키는 효과를 가져왔다. 특히 인장강도는 자일란의 흡착량과 매우 높은 상관관계를 보이는 것으로 나타났는데 이것은 펄핑 시 추출되는 헤미셀룰로오스를 지력증강을 목표로 한 제지용 첨가제로 활용할 수 있다는 가능성을 보여준 것이라 판단된다. 물리적 강도와는 달리 종이의 백색도는 감소하는 것으로 나타나 자일란의 효과를 향상시키기 위해서는 정제 등에 관한 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

사 사

이 논문은 2008년도 정부(산림청)의 산림과학기술 개발사업의 재원으로 동해펄프(주)의 지원을 받아 수행된 연구임.

인용문헌

1. Brannvall, E. and M. E. Lindstrom. The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment, *Tappi Journal* 6(10): 19-24 (2007).
2. Rauvanto, I., J. Pere, et al. Fibre damage in unbleached reinforcement pulp - The effect of hemicelluloses and lignin on the susceptibility of fibres to damage during oxygen delignification, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 21(3): 328-335 (2006).
3. Bhaduri, S. K., I. N. Ghosh, et al., Ramie Hemicellulose as Beater Additive in Paper Making from Jute-Stick Kraft Pulp, *Industrial Crops and Products* 4(2): 79-84(1995).
4. Lima, D. U., R. C. Oliveira, et al., Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking,

- Carbohydrate Polymers 52(4): 367-373 (2003).
5. Mobarak, F., S. F. Elkalyoubi, et al.. Hemicelluloses as Additive in Papermaking .5. Rice Straw and Bagasse Hemicelluloses as Retention Aid for Fillers, Cellulose Chemistry and Technology 26(1): 125-130.(1992).
6. Kohnke, T. and P. Gatenholm, The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp, Nordic Pulp & Paper Research Journal 22(4): 508-515(2007).