

목질섬유 대체를 위한 옥수수 바이오매스의 형태적 특성 및 초지 특성 평가

성용주¹ · 김완중¹ · 김동섭¹ · 서영범¹ · 신수정^{2†}

(2010년 5월 17일 접수: 2010년 6월 18일 채택)

Evaluation of morphological properties and papermaking properties of corn biomass

Yong Joo Sung¹, Wan-Jung Kim¹, Dong-Seop Kim¹, Yung Bum Seo¹, Soo-Jeong Shin^{2†}

(Received May 17, 2010; Accepted June 18, 2010)

ABSTRACT

Corn stalk, one of the most abundant agricultural residue in the world, was examined in this study to use it as an alternative fiber source of wood fiber. In order to find the proper way to utilize corn stalk more efficiently, the morphological properties and the papermaking properties of the, bast fibers and the corn pith, were evaluated respectively. Although the bast fiber fraction showed comparable properties to those for hardwoods in the fiber properties and the papermaking properties, the pith resulted in low brightness and low drainage rate. But the short and flexible fibers in pith fraction led to dense and compact handsheet structure, correspondingly the higher sheet strength. There big differences in properties between bast fiber and pith should be considered for the fully utilization of corn stalk.

Keywords : Corn stalkbiomass, Bast fiber, Pith, Papermaking Properties, Morphological Properties.

1. 서 론

화본과의 1년생 초본류인 옥수수는 전 세계적으로 가장 폭넓게 재배되고 있는 작물의 하나로서 특히, 옥수수의 종자는 인류의 중요한 식량자원일 뿐만 아니라, 가축사료 및 다양한 공업원료로 활용되는 매우 중요한

식물자원이라고 할 수 있다. 최근 들어서는 미국 등을 중심으로 생산량이 급속히 늘어나 바이오에탄올의 주요한 원료로서 그 가치 및 활용성은 더욱 커지고 있는 작물이라고 할 수 있다.

이렇게 다양한 활용성 때문에 전 세계적으로 매년 많은 양이 재배되고 있는 옥수수의 경우, 종자를 제외한

1 충남대학교, 농업생명과학대학, 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam National University, Daejeon, Yuseong-Gu, Gung-Dong, Republic of Korea)

2 충북대학교, 농업생명과학대학, 목재종이과학과 (Dept. of Wood and Paper Science, College of Agriculture and Life Science, Chungnam National University, Cheongju, Chungbuk, Republic of Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: soojeongesf@hanmail.net

옥수수 줄기 등은 특별한 용도로 활용되지 못하고 동물의 사료 또는 퇴비 등의 저급한 용도로 활용되거나 폐기되고 있는 실정이다. 이러한 옥수수대의 고도활용을 위한 다양한 연구개발들이 시도되어 왔는데 옥수수대에서 추출한 섬유자체의 특성에 관한 연구¹⁾를 포함하여 생분해성 포장소재의 제조를 위해 옥수수대 섬유적용²⁾ 최근에서는 옥수수대의 셀룰로오스를 활용하여 용해성 셀룰로오스를 제조하는 방법에 대한 연구³⁾ 등 다양한 연구개발이 이루어지고 있다.

전 세계적으로 산림자원의 보존과 환경에 대한 관심의 고조에 따른 목재펄프의 원료의 부족 등에 대한 대체 자원으로서의 옥수수대 펄핑과 종이적용에 관한 연구 등도 국내외에서 활발히 이루어졌는데 류 등은 다양한 펄핑 방법에 따른 옥수수대 펄핑 특성을 평가하였고⁴⁾ 또 원 등도 옥수수대 펄프화와 이를 통해 만들어진 옥수수대 펄프로 수초지를 제조하여 옥수수대 펄프의 종이 적용 가능성에 대한 다양한 연구결과를 보고하였다.⁵⁻⁷⁾ 또한 최근들어 옥수수대의 다양한 활용을 위한 바이오 리파이너리 기술을 기반으로 한 옥수수대 펄프의 활용성 평가 등에 대한 연구 등도 진행되었다.⁸⁾

본 연구에서는 현재 특별한 용도가 개발되어 활용되고 있지 않은 농산부산물인 옥수수대의 고품위 활용, 특히 목재펄프를 대체할 수 있는 섬유자원으로의 적용성을 평가하고자 하였다. 실제 옥수수대의 활용에 있어서 옥수수대의 인피섬유와 속부분의 특성은 매우 상이 하기 때문에 옥수수대의 최적활용을 위해서는 각각의 조성 및 펄핑특성 등에 좀 더 자세한 특성에 대한 연구가 필요함에도 불구하고 이러한 부위별 특성에 대한 깊이 있는 연구결과들이 보고된 바가 없기에 본 연구에서 옥수수대를 이루고 있는 인피부분과 속부분의 구성성분을 각각 분석하고 각 부분의 섬유특성과 초기특성을 평가하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결과를 바탕으로 향후 옥수수대의 구성성분별로 그 특성에 맞는 최적 활용 기술을 개발하기 위한 기본 자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시 재료

본 연구에서 사용된 옥수수 줄기는 충남 대전 인근에서 채취한 것으로써 채취 후 약 3개월간 음지에서 자연

건조시킨 후, 옥수수대의 뿌리 및 잎 등은 제거한 후 옥수수대 만을 적용하여 본 실험을 실시하였다. 자연 건조된 옥수수대의 수분함량은 평균 11% 정도였고, 옥수수대의 인피와 수는 수작업을 통해 분류하였다. 본 실험에 적용한 옥수수대의 경우 인피섬유와 수는 5:1의 무게비로 분리되었으며, 각 옥수수대의 불순물을 제거하기 위하여 중류수로 세척 후 전건하여 분석 및 실험을 실시하였다.

2.2 구성성분 분석

극성용매 및 비극성용매에 의한 추출 특성을 평가하기 위하여 전건된 인피와 수를 분쇄기를 통해 분쇄하여 200 mesh를 적용 미세분말을 제거한 후 사용하였다. 각 시료를 25±5°C 중류수에서 48시간 냉수추출(Cold water extraction) 하였으며 환류냉각기를 사용하여 4시간 동안 온수추출(Hot water extraction)을 실시하여 용해성 성분의 양을 평가하였다. 비극성용매에 대한 추출특성 평가하기 위하여 알코올-벤젠(1:2) 혼합용매에서 6시간동안 Soxhlet 추출(TAPPI Standard Method T204 cm-97)을 실시하였으며, 알칼리 추출은 NaOH 1%의 강알칼리조건에서 1시간동안 환류냉각기를 사용하여 실시하였다. 무기성분 추출은 525±25°C의 온도에서 4시간동안 연소시킨 후 회분의 함량으로 평가(TAPPI Standard Method T211-om-02) 하였다. 또한 시료 내 Lignin 함량은 Klason lignin 평가법 (TAPPI Standard Method T222-om-98)을 적용하여 측정하였다.

2.3 Holocellulose 분석

알콜-벤젠(1:2) 혼합용매에서 추출된 시료를 0.2ml의 빙초산과 1.0g의 아염소산나트륨을 적용하여 70~80°C의 항온수조에서 4시간동안 3회 반복 추출을 실시한 후, 글라스필터로 잔사를 여과하여 흘로셀룰로오스 양을 정량하였다. α-cellulose 측정은 알콜-벤젠(1:2) 혼합용매에서 추출된 시료를 17.5%의 수산화나트륨 용액으로 추출하여 평가하였으며, β-cellulose는 α-cellulose측정에서 걸러진 용액을 분취하여 30%아세트산으로 약 100°C 중탕에서 β-cellulose를 응집하여 추출 측정하였다. (TAPPI Standard Method T203 cm-99)

2.4 옥수수대의 펄핑 및 초지

옥수수대에서 분리한 인피섬유 및 수부분과 전체 옥수수대를 각각 NaOH 10%와 AQ 0.1%의 용매를 액비 4:1의 비율을 첨가하고 다이제스터의 증해 온도를 (17 5°C)로 하여 증해처리하였다. 이때 증해시간은 온도 상승시간 45분 후, 설정 증해온도에서 120분 동안 유지하는 것으로 설정하여 적용하였다. 증해 후 얻어진 펄프는 세척 후 40 mesh를 이용하여 미세리분을 분리하였고, 얻어진 각각의 섬유를 활용하여 수초지를 제조하였다. 수초지 제조시의 탈수속도는 TAPPI Standard Method T211-om 02에 따라 측정하였고, 제조된 수초지의 물성은 20±2°C, RH 50%에서 조습처리 한 후 TAPPI Standard Method T220 om-88에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 옥수수대 부위별 화학적 조성

옥수수대에서 분리된 인피섬유와 수부분의 성분분

석 결과를 Table 1 과 Table 2에 나타내었다. 옥수수대의 경우 전체적으로 목재와 비교하여 인피섬유 및 수에서 매우 많은 양의 열수추출물이 존재하는 것을 알 수 있고 특히, 인피섬유에서는 열수추출물이 20% 이상 존재하였다. 알칼리 추출에 의해서도 매우 많은 물질이 용해되어 추출되는 것을 알 수 있는데 특히 1%의 강알칼리 추출 시에는 무게비로 50% 이상의 물질이 용해되어 배출되었다.

전체적으로 섬유분 즉, 홀로셀룰로오스 함량은 약 65% 가량 존재하는 것을 볼 수 있다. 또한, holocellulose 중 α -cellulose의 함량이 가장 많은 조성을 보이지만 상대적으로 많은 양의 β -cellulose를 포함하고 있는 것을 알 수 있다. 리그닌은 수 부분보다는 인피섬유에 더 많이 존재하는 것으로 나타났다.

3.2. 옥수수대 부위별 소다펄핑 수율평가

옥수수대의 각 부위별로 소다펄핑을 실시하고 펄핑 수율에 대하여 조사평가 하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 인피섬유에서의 펄핑 후 수율은 32% 정도였으나 수 부분에서의 수율은 14% 정도로 매우 낮은 수율을 나타

Table 1. Extract amount of each corn biomass depending on solvents

	Cold water Extract (%)	Hot water Extract (%)	Acetone Extract (%)	0.5% NaOH Extract (%)	1% NaOH Extract (%)
Bast fibers	19.5	20.2	5.2	43.2	61.2
Core Pith	12.5	13.6	4.2	19.6	49.4

Table 2. Chemical composition of each corn biomass

Components	Bast fibers	Core Pith
Pectin (%)	5.3	1.7
Ash (%)	9.1	7.7
Klason Lignin (%)	21.0	13.1
Holo-cellulose (%)	68.6	63.0
α -cellulose (%)	56.4	46.3
β -cellulose (%)	41.6	43.7
γ -cellulose (%)	7.0	10.1

Table 3. The pulp yield of corn stalk after soda AQ pulping

	Total yield (%)	Screen yield (%)	Reject (%)	Kappa (%)	Lignin (%)
Whole crop	31.66	29.43	2.23	31.25	4.94
Bast	31.95	31.79	0.17	29.44	4.65
Pith	15.36	13.56	1.80	39.81	6.29

내는 것을 볼 수 있었다. 이는 상대적으로 약한 유세포로 이루어진 수에서는 펄핑에 의해 많은 세포벽 섬유가 용해되거나 단섬유 되어 버리는 것으로 생각되었다. 특히, 수부분에서의 잔류 리그닌 함량이 높은 것을 알 수 있었다.

3.3. 옥수수대 펄프의 섬유 특성평가

옥수수대를 펄핑하여 얻어진 섬유의 특성 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 옥수수 인피섬유의 섬유장의

경우 평균 0.5 mm 정도로 목재섬유에 비해 짧은 것으로 나타났고 섬유폭도 좁은 것으로 나타났다. 실제 양분의 저장 등의 역할을 하는 유세포가 많은 옥수수대 수의 경우에 섬유장이 짧고 폭이 넓은 형상의 세포 형태를 가지고 있는 것을 알 수 있다.

알칼리 조건에서 증해한 옥수수대 인피섬유 및 수섬유로 제조된 수초지의 표면을 전자주사현미경으로 관찰하여 섬유의 형태적 특성을 평가하였다. Fig. 1에서 보이는 것과 같이 인피섬유로 제조된 수초지의 경우 표면에서 목섬유와 유사한 형태의 섬유들이 존재하는 것을 확인할 수 있었고 섬유사이의 많은 공극을 확인할 수 있었다. Fig. 2의 경우 옥수수대 수 섬유로 제조된 수초지 표면을 나타내고 있는데 섬유자체가 두께가 얇아서 섬유의 형태를 나타내기보다는 압착되어 넉어리진 표면특성을 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 위에

Table 4. Fiber properties of corn stalk

	Bast	Pith
Average length (weighted in length)	565 μm	431 μm
Average Width	17.1 μm	30.4 μm

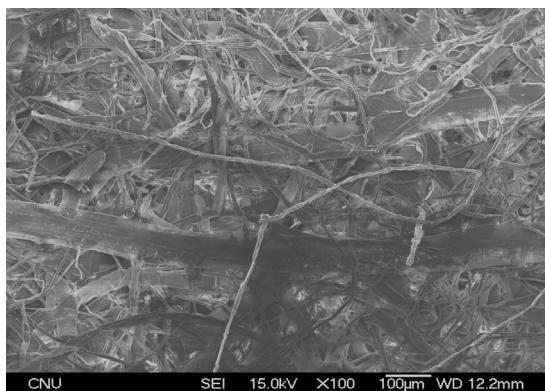


Fig. 1. Surface of handsheet paper made of the corn bast fibers detected by SEM (X 100, X 550).

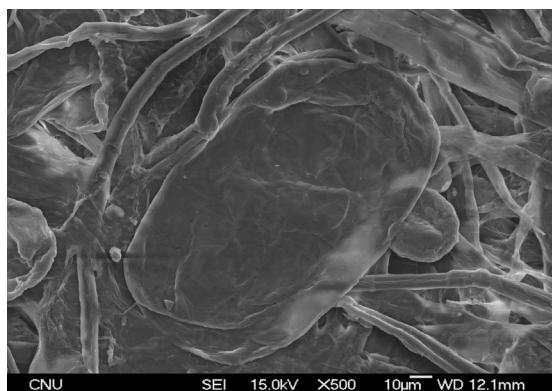
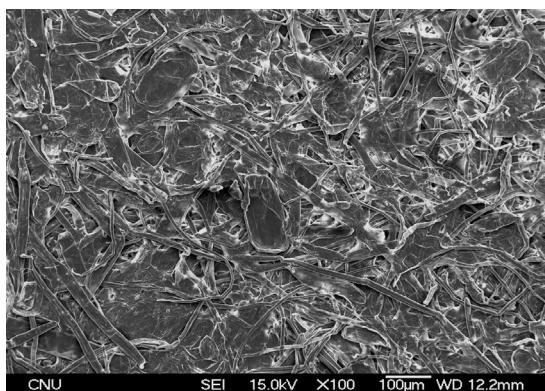


Fig. 2. Surface of handsheet paper made of the corn core pith detected by SEM (X 100, X 550).

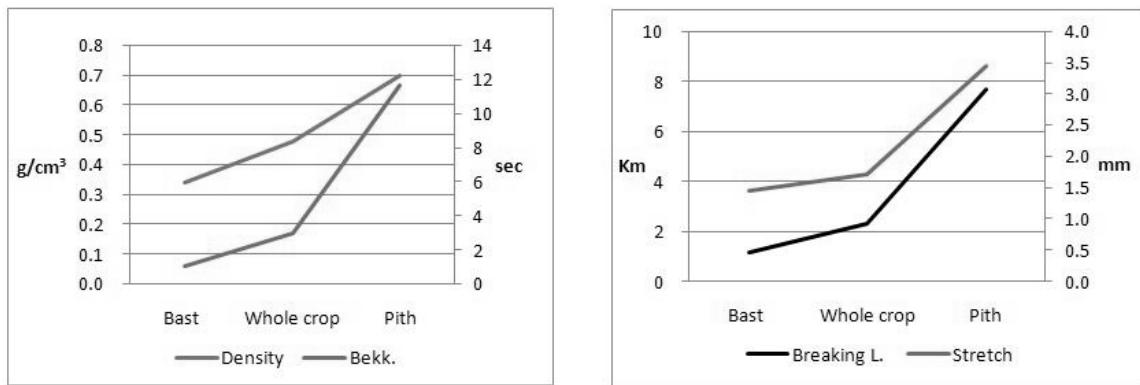


Fig. 3. The physical properties of handsheet paper made of corn stalk pulp.

서 언급했던 수의 주 구성성분인 유세포가 상대적으로 얇은 세포벽을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 옥수수대 전체를 펄핑하여 제조한 수초지의 표면의 경우 인피섬유 사이에 수 섬유가 존재함으로써 인피섬유만으로 제조된 수초지에 비해 공극 등이 상당히 감소한 것을 알 수 있었다.

3.4. 옥수수대 펄프의 초지특성 평가

인피와 수로 각각 분리된 시료를 종해한 옥수수대 부위별 펄프를 사용하여 평량 $61 \text{ g}/\text{m}^2$ 수초지를 제조한 후 수초지의 물성을 평가하여 Fig. 3에 나타내었다. 옥수수대의 수로 제조한 수초지의 경우 매우 높은 밀도를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 매우 높은 밀도는 옥수수대 수섬유로 제조한 수초지의 강도적 특성을

매우 높이는 결과를 가져왔고 표면의 평활성도 또한 매우 높은 것으로 나타났다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 옥수수대 수펄프에서의 높은 리그닌 함량은 상대적으로 펄핑 후 옥수수 수펄프에서 낮은 백색도를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 옥수수대 펄프의 현장 적용 특성을 위해 각 펄프별로 여수도와 수초지시의 탈수속도를 평가하였는데 옥수수대 수펄프의 경우 매우 낮은 여수도와 탈수속도를 나타내는 것을 볼 수 있다.(Fig. 5) 이는 옥수수대 수부분에 상대적으로 많이 존재하는 유세포와 미세한 섬유분의 영향으로 생각된다. 향후 옥수수대의 고도활용을 위해서는 적용되는 제품의 품질 및 작업성 등을 고려하여 인피섬유와 수섬유의 분리 및 분할적용 등이 필요할 것으로 생각된다.

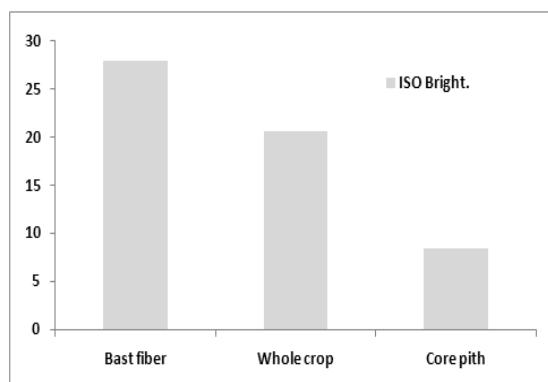


Fig. 4. The Optical properties of handsheet paper made of corn stalk pulp.

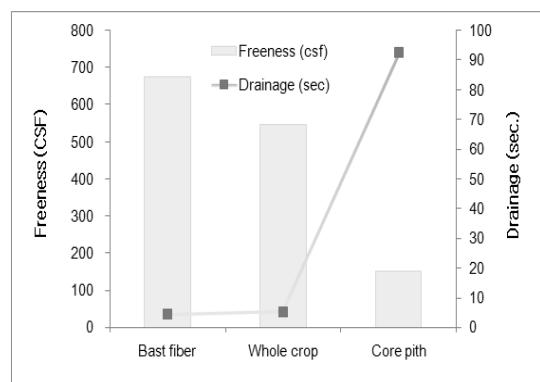


Fig. 5. Drainage properties according to the corn stalk fraction.

4. 결 론

본 연구에서는 옥수수대 섬유자원의 고도 활용을 위해서 옥수수대의 인피섬유와 수섬유 각각의 성분분석 및 펄핑특성을 평가하였으며 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 옥수수대의 경우 목재와 비교하여 열수 및 알칼리에 의해 추출물이 매우 많은 것을 알 수 있었고 이러한 특성으로 인해 펄핑 후 섬유자원의 수율이 다소 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

2. 알칼리 펄핑 후 옥수수대 인피섬유와 수섬유의 특성은 확연히 다르게 나타났는데 인피섬유의 경우에는 활엽수 목재섬유와 유사한 특성을 보여주었지만 수섬유의 경우에는 유세포로 이루어진 특성으로 인해 밀도가 매우 높고 강도적 특성이 매우 뛰어난 초지특성을 나타내었다.

3. 옥수수대 수섬유는 백색도가 매우 낮고 탈수속도도 매우 느린 단점으로 인해 기존의 일반적인 종이의 제조 시에는 적용하기에는 어려울 것으로 판단되었고, 특수한 용도로의 적용성은 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각되었다.

4. 옥수수대의 고도활용을 위해서는 조성 및 초지특성이 상이한 인피섬유 및 수섬유의 분리 및 분할활용이 필요하고 또한 향후 옥수수대의 분리방법 개발과 많은 연구를 통해 더 높은 수율을 얻을 수 있는 펄핑조건 및 기술을 개발한다면 옥수수대 섬유자원의 활용가치는 더욱 커질 것으로 기대된다.

사 사.

이 연구는 2009년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

인용문헌

1. Reddy, N. and Yang, Y., Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks, Polymer, Vol. 46: 5494-5500 (2005).
2. Ganjyal, G. M., Reddy, N., Yang, Y. Q., and Hanna, A., Biodegradable packaging foams of starch acetate blended with corn stalk fibers, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 93: 2627-2633 (2004).
3. Behin, J. and Zeyghammi, M., Dissolving pulp from corn stalk residue and waste of Merox unit, Chem. Eng. J., Vol. 152: 26-35 (2009).
4. 류해일, 백중현, 최석남, 윤주옥, 최옥병, Cornstalk의 펄프특성에 관한 연구, 환경연구, Vol. 6: 15-24 (1998).
5. 원종명, 이재훈, 한창석, 옥수수 줄기의 펄프 자원화 (1) 펄프화 및 섬유 특성, 한국펄프·종이공학회 2002년 추계학술발표논문집, 58-62 (2002).
6. 원종명, 이재훈, 한창석, 옥수수 줄기의 펄프 자원화 (2) 옥수수 줄기 펄프의 제지 특성 한국펄프·종이공학회 2002년 추계학술발표논문집, 63-67 (2002).
7. 원종명, 옥수수대 펄프의 제지용 원료로서의 잠재성, 한국 펄프종이 공학회 2004년 춘계학술발표논문집, 77-84 (2004).
8. Kadam, K. L., Chin, C. Y., and Brown, L. W., Flexible biorefinery for producing fermentation sugarss, lignin, and pulp from corn stover, J. Ind. Microbiol. Biotechnol, Vol. 35 :331-341 (2008).