

Weed & Turfgrass Science was renamed from both formerly Korean Journal of Weed Science from Volume 32 (3), 2012, and formerly Korean Journal of Turfgrass Science from Volume 25 (1), 2011 and Asian Journal of Turfgrass Science from Volume 26 (2), 2012 which were launched by The Korean Society of Weed Science and The Turfgrass Society of Korea found in 1981 and 1987, respectively.

## 지칭개, 띨, 박주가리, 큰부들 잡초종자섬유의 물리화학적 특성

윤아라 · 이민우 · 김슬기 · 김진석\*

한국화학연구원 융합화학연구본부 바이오화학연구센터

### Chemical and Physical Characteristics of Four Weed Seed Fibers (*Hemistepta lyrata*, *Imperata cylindrica* var. *koenigii*, *Metaplexis japonica* and *Typha latifolia*)

A Ra Yoon, Min Woo Lee, Seul Ki Kim, and Jin-Seog Kim\*

Research Center for Bio-based Chemistry, Division of Convergence Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

**ABSTRACT.** In this study, we investigated several chemical and physical characteristics of 4 weed seed fibers; *Hemistepta lyrata* (HEMLY), *Imperata cylindrica* var. *koenigii* (IMPCK), *Metaplexis japonica* (METJA) and *Typha latifolia* (TYPLA). In chemical composition, there were 74 (TYPLA)-88.5% (METJA) of holocellulose, 17 (IMPCK)-24% (METJA) of lignin, 0.22 (METJA)-4.2% (IMPCK) of ash, 2.2 (HEMLY)-7.8% (IMPCK) of hot water extractives and 0.4 (IMPCK)-6.3% (TYPLA) of solvent extractives. Alpha-cellulose proportion to holocellulose was similar among weed seed fibers as 45-48%. The crystallinity index (CI) of raw seed fibers was 53.2 (TYPLA)-65.9% (HEMLY). However, CI of the chemical treated fibers (EDA fibers) was a little increased and showed 61.1 (IMPCK)-71.8% (METJA). The maximum thermal decomposition temperature (MTDT) of the raw seed fibers were 312, 321.8, 331.5 and 341.6°C in METJA, TYPLA, HEMLY and IMPCK, respectively. But the MTDT of the EDA fibers were 327, 327, 341.7 and 360.0°C in HEMLY, TYPLA, METJA and IMPCK, respectively. Taken together, they showed a similar or better characteristics compared to the reported or commercial natural fiber resources. Accordingly, they seem to be practically applicable as renewable resources for a new natural fibers.

**Key words:** Chemical composition of weed seed fibers, *Hemistepta lyrata*, *Imperata cylindrica* var. *koenigii*, *Metaplexis japonica*, *Typha latifolia*

Received on September 22, 2014; Revised on September 30, 2014; Accepted on October 6, 2014

\*Corresponding author: Phone) +82-42-860-7026, Fax) +82-42-861-4913; E-mail) jskim@kRICT.re.kr

© 2014 The Korean Society of Weed Science and The Turfgrass Society of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License & #160; (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted noncommercial use, distribution, & #160; and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 서론

천연식물섬유(natural plant fibers)는 인류 생존과 함께 의·식·주에 다양한 형태로 활용되어왔던 소재인데, 그동안 합성섬유가 많이 사용되었던 바람에 수요가 낮았으나 최근에는 합성화학제품의 여러 부작용과 석유자원의 고갈이 예상되면서 천연제품에 대한 관심과 수요가 증가하고 있고 따라서 이의 원료가 되는 식물천연섬유에 대한 생

산 및 활용연구가 다시 활성화되고 있다(Yun et al., 2014). 식물섬유는 기원에 따라 활엽수 섬유, 침엽수 섬유, 인피섬유, 잎섬유, 종자섬유, 짚섬유(straw fiber) 등 여러가지가 있으며(Thakur and Thakur, 2014), 식물섬유를 비롯해 매년 지구전체에서 합성, 분해되는 천연섬유는  $10^{10}$ - $10^{11}$  톤에 이른다고 한다(Helbert, 1996).

이들 식물섬유는 저비용 생산, 경량, 적당한 강도, high specific modulus, 재생성(renewability), 생분해성, 인체무해성, 화학적 변환 용이성 등의 장점 때문에(Manikandan et

al., 2004) 자체 또는 가공을 통하여 다양한 제품의 원료로 이용된다. 특히 Keijsers et al. (2013)은 식물섬유의 주성분인 셀룰로오스 시장분야를 9가지로 즉, 1) 직물, 2) 부직포, 3) 목재 및 판재, 4) 펄프, 종이 및 골판지, 5) 셀룰로오스 용해 펄프(Cellulose dissolving pulp), 6) 셀룰로오스계 필름, 7) 건축자재, 8) 셀룰로오스계 섬유 복합재료, 9) 녹색화학물(Green chemicals)로 나누어 제시하고 있다. 이들 중 최근 가장 관심을 받고 있는 것은 위에서 언급한 바와 같은 장점 때문에 바이오복합재료(bio-composite) 연구분야, 즉 식물섬유를 여러가지로 처리하여 자체만으로 또는 화학수지와 복합시켜 새로운 기능의 소재를 만들거나, 생분해성이 높은 수지 또는 경량화 소재 등을 개발하여 전자, 자동차, 화장품, 의료 및 농식품용 화학소재로 활용하려는 분야이다(Anuar and Zuraida, 2011; Faruk et al., 2012; Klemm et al., 2011; Mohanty et al., 2000; Pandey et al., 2010; Reddy et al., 2013; Siqueira et al., 2010; Thakur and Thakur, 2014). 이를 위한 소재의 원료로서 기존의 목재 또는 비목재 섬유를 이용함은(Faruk et al., 2012; Keijsers et al., 2013; Klemm et al., 2011; Pandey et al., 2010) 물론, 새로운 특징의 소재를 얻기 위해 신규 자원을 여러 식물로부터 탐색하는 연구(Fiore et al., 2011, 2014; Indran et al., 2014; Maity et al., 2014; Saravanakumar et al., 2013)도 추진되고 있는 상황이다.

그런데 신규자원을 탐색함에 있어서 특히 고려하여야 할 사항은 미래환경을 대비하여 무엇보다 친환경적이면서 저에너지 투입으로 원료가 확보되도록 하는 것이 필요하다(Yun et al., 2014). 보통 목질계 식물섬유의 획득과정은 수집, 건조, 마쇄, 전처리, 펄핑, 표백, 분리정제, 추가 가공 등의 과정을 거치는데 특히 전처리, 펄핑, 표백과정에서 고에너지 및 고농도 약품이 요구된다. 따라서 친환경적이면서 저에너지 투입으로 양질의 섬유를 확보하려면 저에너지 및 저농도 약품으로 펄핑이 용이하게 되는 식물 또는 식물기관을 사용하는 것이 필요한데(Yun et al., 2014) 그 방안중의 하나로서 목면과 같이 상대적으로 순도가 높은 섬유로 밀집되어 있는 식물종자기관으로부터 유래된 종자섬유를 이용하는 것이다(Klemm et al., 2011). 종자섬유는 불순물 제거가 보다 용이하고, 상대적으로 회수율이 높기 때문에 공정규모가 작아도 되는 장점을 가진다(Morais et al., 2013). 그리고 섬유로서의 완벽한 형태를 가지고 있어 때에 따라서는 펄핑과정 없이 여러 용도로 직접 사용할 수도 있다. 잡초 중에는 종자에 섬유를 가지고 있는 종들이 있으며 앞선 보고(Yun et al., 2014)에서 지칭개, 박주가리 등 몇가지 잡초종자섬유가 활용가능성이 높음을 제시하였다. 따라서 본 연구에서는 지칭개, 박주가리, 큰부들, 락 종자섬유에 대

해서 이들의 간단한 화학적, 물리적 분석을 통해서 활용가능성을 검토함과 동시에 향후 여러 분야로의 활용을 위한 물리화학적 기초자료를 제공하고자 실험하였다.

## 재료 및 방법

### 식물재료

지칭개(*Hemistepta lyrata*, HEMLY), 락(*Imperata cylindrica* var. *koenigii*, IMPCK), 박주가리(*Metaplexis japonica*, METJA), 큰부들(*Typha latifolia*, TYPLA)을 대상으로 야외에서 종자섬유를 채취한 다음(큰부들의 경우에는 줄기도 수집), 45°C 열풍건조기에 2-3일 건조시킨 후 지퍼백에 실온보관하면서 이를 실험용 재료로 사용하였다.

### 종자섬유의 화학적 조성분석

종자섬유는 이미 섬유화 되어 있었기 때문에 그 자체를 이용하였고, 큰부들 줄기는 분쇄후 40-60 mesh 크기의 분말을 취해 분석시료로 사용하였다. 각종 화학조성분석은 목재화학조성분석(Technical Association of Pulp and Paper Industry, TAPPI) 표준시험법에 준하여 실시하였다. 수분함량은 시료를 105±3°C에 2시간 이상 건조시킨 후 측정하였다(TAPPI T 264). 회분은 시료를 575±25°C의 도가니에서 3시간 이상 연소 시킨다음 잔류량을 평가하여 조사하였다(TAPPI T 211 om-85). 온수추출은 환류냉각기를 부착시켜 끓는 물에서 3시간 추출하였고(TAPPI T 207 om-81), 유기용매 추출은 알코올-벤젠(1:2) 혼합용매로 속슬렛 추출기에서 용매가 적어도 1시간에 6회 이상 회전하도록 조정하여 4-5시간 추출한 다음 측정하였다(TAPPI T 204 os-76). 리그닌은 Klason lignin 정량법을 이용하였는 바, 건조한 탈지시료를 72% 황산에 넣고 20°C의 물중탕에서 2시간 동안 유지시킨 다음, 증류수를 본 반응물에 가하여 황산농도가 약 3% 되도록 하고, 환류냉각기 장치에서 4시간 동안 끓인 후 잔류량을 조사하였다(TAPPI T 222 om-83). 시료내의 holocellulose 함량은 Wise법으로 조사하였는 바(Wise et al., 1946), 온수추출과 알코올-벤젠 추출이 이루어진 시료에 아염소산나트륨과 빙초산을 가하고 70-80°C의 물중탕에서 가끔 흔들어주면서 1시간 반응시켰다. 이어 다시 냉각하지 않은 상태에서 아염소산나트륨과 빙초산을 동일량으로 가하여 반복 처리하였으며, 이 과정을 적어도 4회 처리한 후 holocellulose 무게를 측정하였다. Holocellulose 시료에 17.5% 수산화나트륨 용액을 가하여 20°C 물중탕에서 반응시킨 후 α-cellulose 함량을 측정하였으며, β-cellulose는 α-cellulose에서 얻은 상등액을 모아 30% 아세트산을 이용하여 침전시킨 후 측정하였다. γ-cellulose는 다음 식으로 계산

하였다.  $\gamma$ -cellulose (%) = 100 - [ $\alpha$ -cellulose (%) +  $\beta$ -cellulose (%)].

### 종자섬유의 X선 회절분석(X-Ray Diffractometer, XRD)

네가지 잡초 유래의 종자섬유(raw seed fiber)와 이를  $\alpha$ -cellulose 함량 조사를 위해 처리한 방법과 동일하게 추출-탈리그닌-알카리처리(Extraction-Delignification-Alkali treatment)하여 얻어진 섬유(EDA fiber라고 명명함)에 대해 X-ray diffractometer (BRUKER D8 ADVANCE, Germany)을 이용하여 crystalline 구조를 Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation (40 KV, 40 mA, 1.54 Å파장)으로 1°/min의 scan speed로 하여 0-90° 범위에서 조사하였다.

각 섬유의 Crystallinity index (CI)는 Segal et al. (1959)의 계산식 {CI = (I 200-I am)/I 200}에 따라 조사되었다. 여기서 I am은 2 $\theta$  = 18.05°에서의 XRD 피크 높이값(비결정 영역에 의해서 나타난 값), I 200은 2 $\theta$  = 22.0°에서의 XRD 피크 높이값(결정 및 비결정영역 모두의 기여에 의해서 나타난 값)을 의미한다.

### 종자섬유의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)

네가지 잡초 유래의 종자섬유(raw seed fiber)와 이를  $\alpha$ -cellulose 함량 조사에서와 같이 추출-탈리그닌-알카리처리(Extraction-Delignification-Alkali treatment)하여 얻어진 섬유(EDA fiber라고 명명함)에 대해 Thermogravimetric analyzer (TGA Q 5000, TA Instruments, USA)를 가지고 Thermogravimetric (TGA) 및 Derivative thermogravimetric (DTG) curves 를 조사하였다. 종자섬유 시료 2-8 mg을 알루미늄 도가니에 넣고 25-500°C 범위에서 온도를 분당 20°C 씩 상승시키고 질소가스를 분당 35 ml 흐르도록 하면서 시료의 열분해 정도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 종자섬유의 화학적 조성

목재화학조성분석법에 준하여 잡초종자섬유의 holocellulose, 리그닌, 회분, 열수추출물, 용매추출물 함량을 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. Holocellulose는 일반적으로 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 총량을 대변하는데 식물종, 식물기관, 재배환경, 분석방법 등에 따라 차이가 있는 것으로 알려져 있다(Khiari et al., 2010; Faruk et al., 2012). 본 실험에서의 잡초 종자섬유의 holocellulose 함량은 박주가리 종자섬유가 건조중의 88.5%로서 가장 높았고 지칭개, 띪, 큰부들 종자섬유에서는 각각 78.2, 76.9, 74.0%의 함량을 보였다. 전체적으로 큰부들 줄기의 것(59.5%)보다는 높았다.

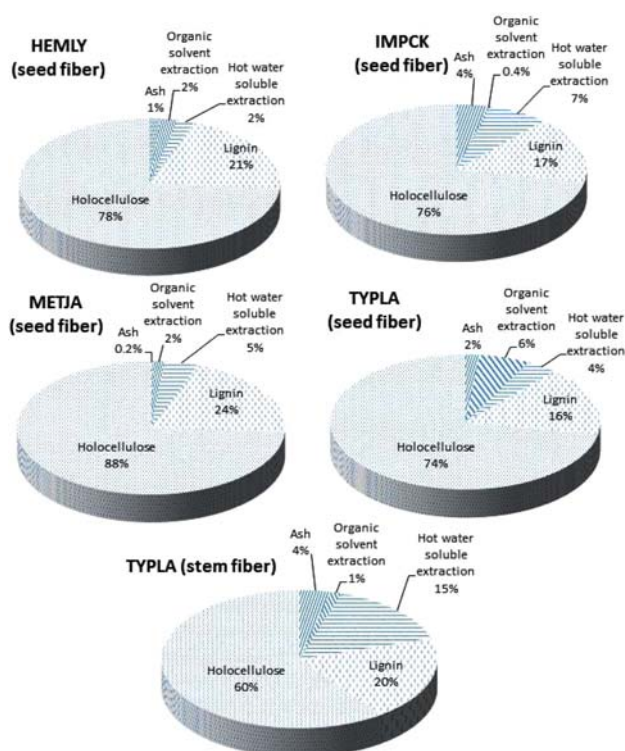


Fig. 1. Chemical composition of raw seed fibers or chemical treated stem fiber obtained from various weed species. HEMLY: *Hemistepta lyrata*; IMPCK: *Imperata cylindrica* var. *koenigii*; METJA: *Metaplexis japonica*; TYPLA: *Typha latifolia*.

다른 연구자들에 의해 분석된 여러가지 식물들의 holocellulose 함량과 비교해 보면, 목화 88.4-97% (Kabir et al., 2012) 보다는 낮았지만, vine shoots 67.1% 와 olive trimmings 64.7% (Jiménez et al., 2006), 바나나 50.9% (Guimarães et al., 2009), Jerusalem artichoke 51.6% (Fiserova et al., 2006) 등보다는 높고, sugarcane bagasse 및 sponge gourd (Guimarães et al., 2009), artichoke (Fiore et al., 2011), 밀짚, 해바라기 줄기, 목화 줄기, 갈대(reed), 유칼립투스 등(Jiménez et al., 2006)과는 비슷한 함량을 나타내었다.

Holocellulose 중 분자량이 상대적으로 커서 활용가치가 높은 것은  $\alpha$ -cellulose 이기 때문에 그 함량이 holocellulose 대비 어느 정도인지를 알아보았다. 그 결과  $\alpha$ -cellulose의 비율은 큰부들 줄기섬유에서 55.3%로서 가장 높았고, 가장 낮은 정도를 보인 것은 박주가리 종자섬유로서 44.1%를 나타내었으며 기타 큰부들, 지칭개, 띪의 종자섬유는 45-48%의 정도를 나타내었다. 그런데 holocellulose 대비  $\alpha$ -cellulose 함량 비율이 낮을지라도 초기원료 무계에서 얻어질 수 있는 전체  $\alpha$ -cellulose 함량은 종자섬유에서 더 높은 경향이 있었다. 다른 식물기원의 섬유와 비교해 볼 때, 본 연구의 종자섬유는  $\alpha$ -cellulose의 비율이 vine shoot 보다는 높았지만

좁부들 지상부(Kim et al., 2010), 밀짚, 해바라기 줄기, 유칼립투스, pine 보다는 낮은 경향이였다(Jiménez et al., 2006). 한편 해조류(seaweeds)와 비교해 볼 때는 클라도포라목(Chladophorales) 및 모자반목(Fucales)의 일부 식물들보다는 낮았지만, *Ulva lactuca*, *Caulerpa taxifolia*, *Gracillaria debilis* 등보다는 높았다(Siddhanta et al., 2011).

조직의 무기염류 함량을 대변하는 회분의 경우, 띠 종자 섬유가 4.15%로서 가장 높았고, 박주가리 종자 섬유가 0.22%로서 가장 낮았다. 지칭개와 큰부들의 종자 섬유는 각각 1.36, 1.75%를 보여 부들줄기 3.59%보다는 낮은 회분 함량을 나타내었다. Jiménez et al. (2006)의 보고에 의하면 식물 섬유의 회분 함량은 식물종마다 달랐는데 벚짚 15.39%, 밀짚 7.22%, 해바라기 줄기 7.9%, 갈대(reed) 4.87%, 목화 줄기와 sugarcane bagasse는 2.1%, 목재는 1% 이하였다.

조직내 왁스, 지질, 기타 지용성 화합물 함량을 대변하는 유기용매추출물의 경우, 큰부들 종자 섬유에서 6.26%로서 가장 높았고 띠 종자 섬유는 0.4%로서 가장 낮았다. 박주가리와 지칭개 종자 섬유에서는 각각 1.73, 2.31%를 나타내어 큰부들줄기 1.29%에 비해 약간 높은 경향을 보였다. Jiménez et al. (2006)의 보고에 의하면 알코올-벤젠 추출물 함량은 식물종마다 달랐는데 olive trimmings는 11.49%로 높았고, 4-5% 수준을 보인 것은 vine shoots, 밀짚, 해바라기 줄기, 갈대(reed) 이었으며, 3% 내외의 것은 Esparto와 아마 섬유, 1-2% 수준의 것은 목화줄기, 벚짚, sugarcane bagasse, 유칼립투스, pine 등 이었다.

한편 조직내 단백질, 당류 및 기타 수용성 화합물 함량을 나타내는 열수 추출물 함량은 본 연구의 띠, 박주가리, 큰부들, 지칭개 종자 섬유에서 각각 7.84, 4.78, 3.76, 2.19%를 나타내어 큰부들 줄기 섬유 15.03%에 비해 낮았다. 열수 추출물의 경우도 식물종에 따라 매우 다양한 함량 변화를 보이는데 대체적으로 목재는 낮고(2-3%), 일년생 및 다년생 초본성 식물에서는 높은 수준(6-30%)을 보였다(Khiari et al., 2010). Jiménez et al. (2006)의 보고에 의하면 10% 이상 높은 함량을 보인 종은 vine shoots, olive trimmings, 밀짚, 벚짚, 해바라기 줄기, 갈대(reed) 이었고, 4-9% 수준을 보인 것은 목화 줄기, sugarcane bagasse, 아마 섬유, Esparto 이었으며, 3% 이하로 낮은 함량을 보인 것은 유칼립투스, pine 과 같은 목재였다.

고등식물의 세포벽 구성에 중요한 비중을 차지하고 있지만 섬유 활용시 이를 제거하기 위해 화학약품 및 에너지가 높게 소요되는 리그닌 함량의 경우, 박주가리, 지칭개, 띠, 큰부들 종자 섬유에서 각각 23.96, 22.04, 17.71, 17.04%를 나타내어 큰부들 줄기 섬유 19.53%와 거의 비슷한 함량을 보였다. 이는 종자 섬유라 할지라도 특별한 경우를 제외하고

는 다른 섬유와 비슷한 리그닌 함량을 가짐을(Faruk et al., 2012) 시사해 주었다. Jiménez et al. (2006)의 보고에서도 해바라기 줄기와 아마 섬유가 13% 수준이었지만 기타 vine shoots, olive trimmings, 밀짚, 벚짚, 갈대(reed), 목화 줄기, sugarcane bagasse, Esparto, 유칼립투스, pine 등은 모두 18% 이상의 리그닌 함량을 보였다. 리그닌 함량이 거의 없는 섬유종은 해조류(Siddhanta et al., 2011), 종자 섬유로서의 목화와 인피 섬유로서의 ramie (Thakur and Thakur, 2014) 등이 보고되고 있다.

이상의 결과를 볼 때 본 연구의 종자 섬유는 현재까지 보고된 각종 식물들과 비교하여 셀룰로오스 함량 및 리그닌 수준 등에 있어서 실용적으로 많이 사용되고 있는 목재, 인피 섬유, 잎 섬유, 종자 섬유원들과 적어도 대등한 정도의 화학적 조성을 나타내었다.

#### 종자 섬유의 X선 회절 분석(X-Ray Diffractometer, XRD)

본 연구의 잡초 종자 섬유 XRD 분석 결과, 그 패턴은 Fig. 2와 3에서 보여주는바와 같이 셀룰로오스 섬유에서 보여주는 것과 동일한 양상을 나타내었다. 섬유내의 cellulose 결정(crystalline) 영역이 비결정(amorphous) 영역과 대비하여 어느 정도 인지를 나타내주는 crystallinity (%)와 cellulose crystallites order (crystallinity index, CI)는 섬유의 물성을 나타내는데 있어서 매우 중요한 지표로 사용되고 있다. 즉 동일한 섬유 구조에서 crystallinity가 높다는 것은 결정 영역이 많음을 의미하여 따라서 섬유의 강도(strength and stiffness)가 높고, 수분 및 화학물질 흡수 정도가 상대적으로 낮아지는 특징을 보인다(Reddy and Yang, 2005).

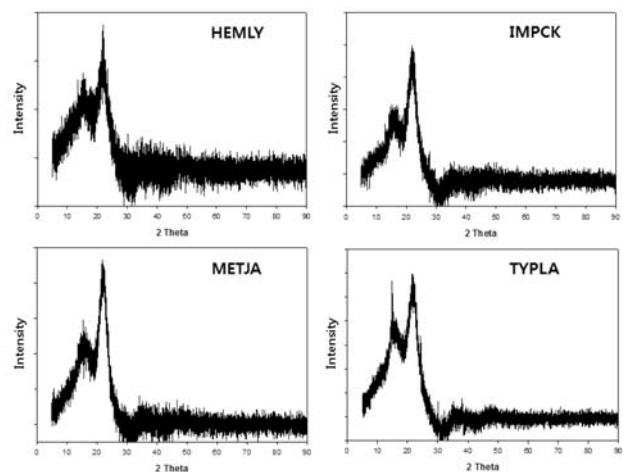
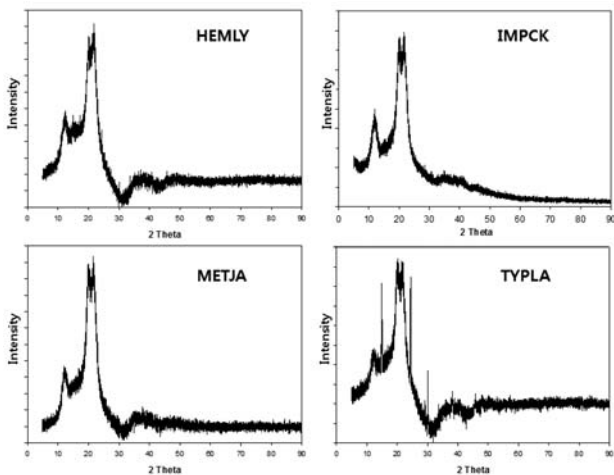
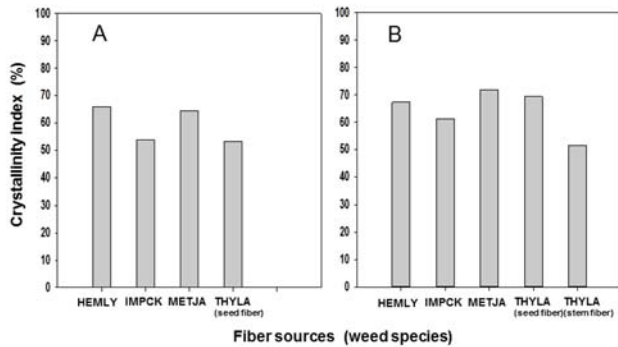


Fig. 2. XRD pattern of raw seed fibers obtained from weed species. HEMLY: *Hemistepta lyrata*; IMPCK: *Imperata cylindrica* var. *koenigii*; METJA: *Metaplexis japonica*; TYPLA: *Typha latifolia*.



**Fig. 3.** XRD pattern of EDA fibers obtained from raw seed fibers of four weed species. HEMLY: *Hemistepta lyrata*; IMPCK: *Imperata cylindrica* var. *koenigii*; METJA: *Metaplexis japonica*; TYPLA: *Typha latifolia*.

본 연구의 무처리 종자섬유(raw seed fibers)간의 crystallinity index (CI)는 지칭개와 박주가리가 높았고 큰부들은 상대적으로 낮았다. 그러나 추출-탈리그닌-알카리 처리(EDA) 후 얻어진 섬유간의 CI는 박주가리가 71.8%로서 가장 높았고 미소한 차이이지만 큰부들과 지칭개는 보다 낮아 각각 69.3%, 67.2%를 나타내었다(Fig. 4). 한편 큰부들의 경우, 종자 유래의 EDA 섬유 CI가 줄기 유래의 EDA 섬유 CI보다 높은 경향이였다(Fig. 4). 그리고 EDA 섬유가 무처리 종자 섬유(raw seed fiber) 보다 CI가 전반적으로 높았는데(Fig. 4) 이는 화학처리과정동안 리그닌 및 기타 불순물이 제거되어 순도가 높아진 것과 어느정도 관계가 있는 것으로 여겨진다. 다른 종의 CI 조사결과와 비교해 볼 때, 지칭개와 박주가리의 무처리 종자섬유는 *Prosopis juliflora* 목피섬유 46% (Saravanakumar et al., 2013), Kapok 45.8% (Mwaikambo and



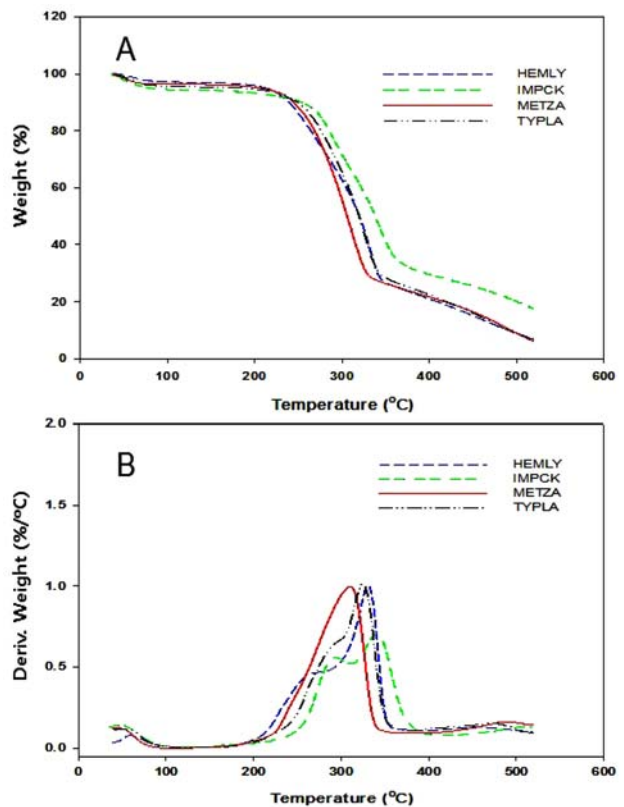
**Fig. 4.** Crystallinity index (%) of raw seed fibers (A) and EDA fibers (B) obtained from four weed species. HEMLY: *Hemistepta lyrata*; IMPCK: *Imperata cylindrica* var. *koenigii*; METJA: *Metaplexis japonica*; TYPLA: *Typha latifolia*.

Ansell, 2002), *Wrightia tinctoria* 종자섬유 49.2% (Subramanian et al., 2005), *Cissus quadrangularis* 뿌리섬유 56.6% (Indran et al., 2014), *Sansevieria cylindrica* 잎섬유 60%, ramie 58% (Sreenivasan et al., 2011) 보다 높았고, *Raffia textilis* 64% (Elenga et al., 2009)와는 비슷하였으며, 옥수수대 74% (Reddy and Yang, 2005), 대마 87.9%, Sisal 70.9%, Jute 71.4% 보다 는(Mwaikambo and Ansell, 2002) 낮은 경향이였다. 그러나 일부 정제과정을 거친 지칭개, 큰부들, 박주가리 EDA 섬유는 70% 내외의 CI를 보여 Sisal 70.9%, Jute 71.4% (Mwaikambo and Ansell, 2002)와 유사한 수치를 보였다.

이들의 결과를 볼 때, 본 종자섬유는 식물 또는 기타 분야에서 고급 품질로 알려진 섬유와 거의 비슷한 특성을 보이고 있기 때문에 향후 실용화에 적용할만한 충분한 가치가 있다고 볼 수 있었다.

**종자섬유의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)**

어떤 섬유의 열적 특성 분석은 용도개발에 매우 중요한 자료를 제공하는데 특히 다른 고분자와 혼합시켜 복합재료를 제조하고자 할 때에는 서로 호환되는 열적 조건에서



**Fig. 5.** TGA (A) and DTG (B) thermograms showing the thermal stability of raw seed fibers harvested from four weeds. HEMLY: *Hemistepta lyrata*; IMPCK: *Imperata cylindrica* var. *koenigii*; METJA: *Metaplexis japonica*; TYPLA: *Typha latifolia*.

작업해야 하므로 필수적으로 파악되어야 할 물적 성질이다.

본 연구에서의 무처리 종자섬유(raw seed fiber)의 경우, 섬유분해가 급격히 진행되기 시작되는 온도는 지칭개, 박주가리, 큰부들 모두에서 213°C였고, 띠는 이보다 높은 250°C였으며, 급격한 분해가 종료되는 온도는 지칭개, 박주가리, 큰부들, 띠에서 각각 340°C, 330°C, 340°C, 360°C여서 전형적인 리그노셀룰로오스 섬유의 열분해양상을(Saravanakumar et al., 2013; Yao et al., 2008) 나타내었다(Fig. 5). 한편, 가장 높은 분해율을 나타낸 온도는(%/°C) 박주가리, 큰부들, 지칭개, 띠에서 각각 312°C, 321.8°C, 331.5°C, 341.6°C로서 박주가리가 가장 낮고 띠가 가장 높은 편이었다. 본 연구에서 조사한 섬유중에서는 박주가리가 가장 좁은 온도범위(213-330°C)에서 분해가 신속히 진행되었고 헤미셀룰로오스 분해가 뚜렷하여 shoulder peak를 가진 것은 지칭개, 부들, 띠 등이었으며 박주가리는 뚜렷한 shoulder peak를 보이지 않았다(Fig. 5). Yao et al. (2008)의 보고에서도 Jute, 목화 줄기, 벼 종피, wood maple 등의 재료는 헤미셀룰로오스 분해 때문으로 여겨지는 shoulder peak가 뚜렷하게 나

타났지만 대마, kenaf, 벚짚, wood pine 등은 shoulder peak가 뚜렷하지 않았다고 한 것으로 보아 종(species) 또는 식물기관에 따라 섬유 분해양상이 다른 것으로 여겨진다. 한편 350°C 이후 525°C까지의 온도범위에서 공시재료간에 큰 차이없이 완만한 속도의 비슷한 분해율이 보였는데 이는 리그닌 및 기타 성분의 분해 때문으로 여겨진다(Yao et al., 2008).

한편 종자섬유로부터 화학처리를 하여 얻어진 EDA 섬유를 가지고 열분해 분석을 수행해 보았을 때(Fig. 6), 섬유분해가 급격히 진행되기 시작되는 온도는 지칭개, 큰부들, 박주가리, 띠에서 각각 213°C, 213°C, 265°C, 300°C 이었고, 급격한 분해가 종료되는 온도는 지칭개, 큰부들, 박주가리, 띠에서 각각 347°C, 347°C, 367°C, 380.5°C여서 전형적인 셀룰로오스 섬유의 열분해양상을 나타내었다. 한편, 최대 분해율을 나타낸 온도는(%/°C) 지칭개, 큰부들, 박주가리, 띠에서 각각 327°C, 327°C, 341.1°C, 360.0°C로서 띠가 가장 높은 편이었다. 그리고 본 연구에서 시험한 EDA 섬유에서는 shoulder peak가 사라진 것으로보아 헤미셀룰로오스가 거의 제거된 것으로 판단되었다. 한편 350°C 이후 525°C까지의 온도범위에서 지칭개, 큰부들의 경우 무처리 종자섬유에서 보다는 더 완만한 속도의 분해율을 보였는데 이는 처리과정중 리그닌 및 기타 성분이 완전히 제거되지 않고 약간 남아 있었기 때문으로 여겨진다. 그러나 박주가리와 띠 EDA 섬유에서는 360°C 이후 525°C까지의 온도범위에서 분해로 인한 무게감소가 거의 없었다.

전반적으로 무처리 종자섬유와 EDA 섬유간의 열분해 특성 차이점을 비교해 볼 경우, 지칭개, 큰부들의 경우 서로 비슷한 온도에서 열분해가 일어났지만, 띠와 박주가리의 경우는 화학처리를 통해 얻어진 EDA 섬유가 무처리 종자섬유에 비해 각각 20°C와 30-37°C 정도의 더 높은 온도에서 분해현상이 일어났다. 이는 띠와 박주가리 종자섬유 기원의 EDA 섬유를 다른 고분자물질에 충전시킬 때(filling), 보다 더 높은 온도까지 견디는 물성을 부여할 수 있음을 의미하기 때문에 실용적 측면의 장점이 될 수 있는데 이의 주요 원인은 종자섬유 조직내의 셀룰로오스 순도가 보다 손쉽게 증가된 것과 관련이 있는 것으로 추측된다. 즉, 박주가리의 리그닌과 holocellulose 함량이 다른 종에 비해 상대적으로 높고, holocellulose에 대한  $\alpha$ -cellulose의 비율은 상대적으로 낮은 특성을 보였는데(Fig. 1) 이는 리그닌 및 기타 성분이 종자섬유내에 높아서 무처리의 경우 타 종에 비해 낮은 온도에서 열분해되는 특성을 보이지만 EDA 섬유에서는 함유된 리그닌 및 기타 성분이 본 연구의 처리과정중 다른 종보다 용이하게 제거되었기 때문에 타 종에 비해 높은 온도에서 열분해되는 특성을 나타내는 것으로 보

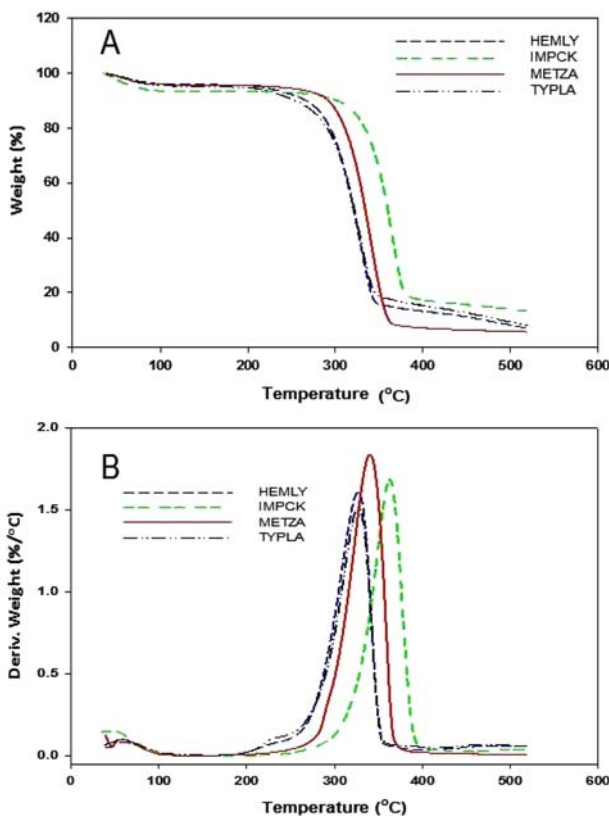


Fig. 6. TGA (A) and DTG (B) thermograms showing the thermal stability of EDA fibers obtained from raw seed fibers of four weeds. HEMLY: *Hemistepta lyrata*; IMPCK: *Imperata cylindrica* var. *koenigii*; METJA: *Metaplexis japonica*; TYPLA: *Typha latifolia*.

**Table 1.** Holocellulose components of the investigated weed seed fibers.

Sources of fiber	Portion to Holocellulose (%) <sup>y</sup>			References
	$\alpha$ -cellulose	$\beta$ - and $\gamma$ -cellulose	$\alpha / (\beta + \gamma)$	
<i>Hemistepta lyrata</i> (seed fiber)	45.25	54.75 <sup>z</sup>	0.827	This work
<i>Imperata cylindrica</i> var. <i>koenigii</i> (seed fiber)	46.57	53.43	0.872	This work
<i>Metaplexis japonica</i> (seed fiber)	44.14	55.46	0.796	This work
<i>Typha latifolia</i> (seed fiber)	47.98	52.02	0.922	This work
<i>Typha latifolia</i> (stem)	55.26	44.74	1.235	This work
Cattail leaf ( <i>T. orientalis</i> )	54.31	45.69	1.189	Kim et al. (2010)
Eucalyptus	66.01	34.61	1.907	Jiménez et al. (2006)
Pine	81.53	19.93	4.091	Jiménez et al. (2006)
Sunflower stalks	58.67	41.33	1.420	Jiménez et al. (2006)
Vine shoots	41.14	58.86	0.699	Jiménez et al. (2006)
Wheat straw	53.12	48.78	1.089	Jiménez et al. (2006)

<sup>y</sup> Holocellulose =  $\alpha$ -cellulose +  $\beta$ -cellulose +  $\gamma$ -cellulose.

<sup>z</sup> Values are relative percentage of  $\beta$ -cellulose and  $\gamma$ -cellulose to holocellulose.

인다. 그러나 어떤 다른 추가적인 이유가 있는지에 대해서는 향후 더욱 연구되어야 하겠다. 이상의 결과를 볼 때, 열안정성 부여를 위한 복합재료(filler)로서 사용코자 할 때 무처리 종자섬유를 직접 사용하고자 할 경우 박주가리 보다 큰부들, 지칭개, 띠 종자섬유를 사용하는 것이 바람직하고, EDA 섬유를 이용하고자 할 경우엔 띠와 박주가리가 큰부들, 지칭개보다 양호할 것으로 보였다.

사전 보고에 의하면 부들과 박주가리 종자섬유는 몇 가지 용도로 사용된 사례가 있다. 부들 종자섬유는 이불, 베개등의 충전제(Kim and Park, 2009), 제지, 오일흡수제(Lavoie, 2012), 위생티슈 제작(Vinson and Franklin, 2010) 등에 활용될 수 있다는 보고가 있고, 박주가리 종자섬유는 health-care fabrics 제조(Chen, 2011), 지혈용의 민간약 및 도장밥/나늘쌈지 제조 등에(Kim and Park, 2009) 쓰인 적이 보고되고 있으며, 외국에서는 박주가리와 유사한 종자섬유를 가진 종(*Calotropis procera*)의 종자섬유를 펄프제조에 이용하거나(Khristova and Tissot, 1995), *Asclepias syriaca* 종자섬유로부터 분리한 셀룰로오스를 옥수수 전분과 혼합하여 보다 물성이 개선된 바이오복합재료를 제조한 사례가 있다(Bodırlău et al., 2014). 그런데 띠와 지칭개 종자섬유의 이용사례는 거의 없었으며, 본 연구결과에 근거하여 볼 때, 지칭개 및 띠 종자섬유도 다른 종자섬유(큰부들, 박주가리)와 버금가는 화학적, 열적 특성을 보이기 때문에 대량생산만 된다면 필요에 따라 섬유로 직접 이용하든지 또는 적당한 공정을 통해 새로운 섬유소재로서의 활용방안이 강구될 수 있을 것으로 여겨진다. 셀룰로오스계 천연식물섬유는 다양한 용도에 활용될 수 있는데 사용목적에 따

라 이에 부합하는 품질 특성을 요구하고 있다. 예를 들면 직물용으로서는 순도, 색, 섬유길이 분포, 광택, 부드러움, 위생 측면에서 우수한 것을, 복합재료용 셀룰로오스계 섬유의 경우는 친화성(compatibility)이 우수한 것이 필요하다(Keijsers et al., 2013). 따라서 본 연구에서 조사된 잡초종자 섬유의 경우도 향후 제반 특성 파악과 함께 이의 활용방법의 개발이 필요할 것으로 판단된다.

## 요 약

본 연구는 지칭개, 박주가리, 큰부들, 띠 종자섬유에 대한 간단한 화학적, 물리적 특성을 파악하고 이의 활용가능성 여부를 알아보기 위해 수행되었다. Holocellulose 함량은 건조중의 74-88.5%로서 박주가리 종자섬유가 가장 높았고 전체적으로 큰부들 줄기의 것(59.5%)보다 높은 경향이 있었다. 그러나 holocellulose에 대한  $\alpha$ -cellulose의 비율은 45-48%로서 종자섬유간 서로 비슷하였다. 리그닌 함량은 17.0% (띠)-24.0% (박주가리), 회분은 0.22% (박주가리)-4.2% (띠), 열수추출물은 2.2% (지칭개)-7.8% (띠), 유기용매 추출물은 0.4% (띠)-6.3% (부들) 함량을 나타내었다. Crystallinity index (CI) 분석에 있어서는 무처리 종자섬유의 경우 지칭개와 박주가리가 약 65%로서 높았고, 띠와 큰부들은 약 54%로서 상대적으로 낮았다. 그러나 화학처리후 얻어진 EDA 섬유간의 CI는 박주가리가 71.8%로서 가장 높았고 미소한 차이이지만 큰부들과 지칭개는 보다 낮아 각각 69.3%, 67.2%를 나타내었다. 한편 열분해 특성은 전형적인 lignocellulose계 패턴을 보였는데 무처리 종자섬유의 경우,

가장 높은 분해율을 나타낸 온도는(°C) 박주가리, 큰부들, 지칭개, 띠에서 각각, 312°C, 321.8°C, 331.5°C, 341.6°C로서 박주가리가 가장 낮고, 띠에서 가장 높은 편이었다. 그런데 EDA 섬유는, 지칭개, 큰부들, 박주가리, 띠에서 각각 327°C, 327°C, 341.1°C, 360.0°C로서 띠가 가장 높은 편이었다. 이상의 결과들은 종합해 볼 때, 본실험의 종자섬유는 그 자체로 직접 이용할 수 있을 정도의 화학적, 물리적 특징을 가졌으나 일련의 화학처리를 하면 보다 우수한 품질의 섬유를 확보할 수 있으며, 이들은 여러 용도의 천연섬유 자원으로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단되었다.

**주요어:** 잡초종자섬유의 화학적 조성, 천연섬유, 지칭개, 띠, 부들, 박주가리

## References

- Anuar, H. and Zuraida, A. 2011. Improvement in mechanical properties of reinforced thermoplastic elastomer composite with bast fibre. *Compos. Part B* 42:462-465.
- Bodîrlău, R., Teacă, C.-A. and Spiridon, I. 2014. Green composites comprising thermoplastic corn starch and various cellulose-based fillers. *BioRes.* 9(1):39-53.
- Chen, G. 2011. Seed and seed fibers in fruit of *Metaplexis japonica* used in health-care fabrics or quilt fabrics. Patent No. Peop. Rep. China. CN102286797A.
- Elanga, R.G., Dirras, G.F., Goma Maniongui, J., Djemia, P. and Biget, M.P. 2009. On the microstructure and physical properties of untreated raffia textiles fiber. *Compos. Part A* 40:418-422.
- Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. and Sain, M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.* 37:1552-1596.
- Fiore, V., Valenza, A. and Di Bella, G. 2011. Artichoke (*Cynara cardunculus* L.) fibres as potential reinforcement of composite structures. *Compos. Sci. Technol.* 71:1138-1144.
- Fiore, V., Scalici, T. and Valenza, A. 2014. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydr. Polym.* 106:77-83.
- Fiserova, M., Gigac, J., Majtnerova, A. and Szeiffova, G. 2006. Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus* L., *Atriplex hortensis* L., *Helianthus tuberosus* L.) for pulp production. *Cellul. Chem. Technol.* 40(6):405-412.
- Guimarães, J.L., Frollini, E., da Silva, C.G., Wypych, F. and Satyanarayana, K.G. 2009. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Ind. Crops Prod.* 30:407-415.
- Helbert, W., Cavaille, J.Y. and Dufresne, A. 1996. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. *J. Polym. Compos.* 17:604-611.
- Indran, S., Raj, R.E. and Sreenivasan, V.S. 2014. Characterization of new natural cellulosic fiber from *Cissus quadrangularis* root. *Carbohydr. Polym.* 110:423-429.
- Jiménez, L., Angulo, V., Ramos, E., De la Torre, M.J. and Ferrer, J.L. 2006. Comparison of various pulping processes for producing pulp from vine shoots. *Ind. Crops. Prod.* 23:122-130.
- Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T. and Cardona, F. 2012. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Compos. Part B* 43:2883-2892.
- Keijsers, E.R.P., Yilmaz, G. and van Dam, J. E.G. 2013. The cellulose resource matrix. *Carbohydr. Polym.* 93:9-21.
- Khristova, P. and Tissot, M. 1995. Soda-anthraquinone pulping of *Hibiscus sabdariffa* (karkadeh) and *Calotropis procera* from Sudan. *Bioresour. Technol.* 53(1):67-72.
- Khiari, R., Mhenni, M.F., Belgacem, M.N. and Mauret, E. 2010. Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica*—A comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresour. Technol.* 101:775-780.
- Kim, D.S. and Park, S.H. 2009. Weeds of Korea—Morphology, physiology, ecology. Rijeon Agricultural Resources Publications, Seoul, Korea. (In Korean)
- Kim, W.J., Lee, S.E. and Seo, Y.B. 2010. Sugar extraction by pretreatment and soda pulping from cattail (Typhaceae) (2) Pulping characteristics. *J. Korea TAPPI* 42(3):14-21. (In Korean)
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., et al. 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50:5438-5466.
- Lavoie, M.C. 2012. Renewable oil absorbent and method thereof. US 20120111797 A.
- Maity, S., Mohapatra, H.S. and Chatterjee, A. 2014. New generation natural fiber-akund floss. *Melliand Int.* 20(1):22-24.
- Manikandan, V., Velmurugan, R., Ponnambalam, S.G. and Thomas, S. 2004. Mechanical properties of short and unidirectional aligned Palmyra fiber reinforced polyester composite. *Int. J. Plast. Technol.* 8:205-216.
- Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G. 2000. Biobibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macrom. Mater. Eng.* 266/277:1-24.
- Morais, J.P.S., Rosa, M.F., Filho, M.M.S., Nascimento, L.D., Nascimento, D.M., Cassales, A.R., et al. 2013. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydr. Polym.* 91:220-235.
- Mwaikambo, L.Y. and Ansell, M.P. 2002. Chemical modification of



- hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *J. Appl. Polym. Sci.* 84:2222-2234.
- Pandey, J. K., Ahn, S. H., Lee, C. S., Mohanty, A.K. and Misra, M. 2010. Recent advances in the application of natural fiber based composites. *Macrom. Mater. and Eng.* 295:975-989.
- Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S.K. and Mohanty, A.K. 2013. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Prog. Polym. Sci.* 38:1653-1689.
- Reddy, N. and Yang, Y. 2005. Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from corn stalks. *Polym.* 46(15):5494-500.
- Saravanakumar, S.S., Kumaravel, A., Nagarajan, T., Sudhakar, P. and Baskaran, R. 2013. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from *Prosopis juliflora* bark. *Carbohydr. Polym.* 92:1928-1933.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E.J. and Conrad, C.M. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* 29:786-794.
- Siddhanta, A.K., Chhatbar, M.U., Mehta, G.K., Sanandhiya, N.D., Kumar, S., et al. 2011. The cellulose contents of Indian seaweeds. *J. Appl. Phycol.* 23:919-923.
- Siqueira, G., Bras, J. and Dufresne, A. 2010. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polym.* 2:728-765.
- Sreenivasan, V.S., Somasundaram, S., Ravindran, D., Manikandan, V. and Narayanasamy, R. 2011. Microstructural, physico-chemical and mechanical characterization of *Sansevieria cylindrica* fibres-An exploratory investigation. *Mater. Des.* 32:453-461.
- Subramanian, K., Kumar, P.S., Jeyapal, P. and Venkatesh, N. 2005. Characterization of lingo-cellulosic seed fibre from *Wrightia tinctoria* plant for textile applications-An exploratory investigation. *Eur. Polymer J.* 41(4):853-861.
- Thakur, V.K. and Thakur, M.K. 2014. Processing and characterization of natural cellulose fibers / thermoset polymer composites. *Carbohydr. Polym.* 109:102-117.
- Vinson, K.D. and Franklin, T.J. 2010. Individualized seed hairs and products employing same. US 7691472 B2.
- Wise, L.E., Murphy, M. and D'Addieco, A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. *Paper Trade J.* 122(2):35-43.
- Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W. and Xu, Y. 2008. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.* 93:90-98.
- Yun, A.R., Lee, M.W., Kim, S.K. and Kim, J.S. 2014. Morphological characteristics of weed seed fibers. *Weed Turf. Sci.* 3(3):196-205. (In Korean)