Journal of Korea TAPPI
Vol. 43. No. 1, 2011
Printed in Korea

열수 및 알칼리 용액을 이용한 국산 목재 칩으로부터 헤미셀룰로오스의 선추출 및 특성 구명

조휘 · 신희내 · 심규정 · 윤혜정† · 이학래

(2011년 3월 07일 접수: 2011년 3월 22일 채택)

Pre-extraction of Hemicelluloses from Korean Mixed Hardwood Chips Using Hot Water and Alkali Solution and its Characteristics

Hwi Cho, Heenae Shin, Kyujeong Sim, Hye Jung Youn†, and Hak Lae Lee

(Received March 7, 2011: Accepted March 22, 2011)

ABSTRACT

Hemicelluloses are useful materials for papermaking and other biotechnological applications. To recover and further utilize the hemicelluloses, this study carried out the pre-extraction of the hemicelluloses from Korean mixed hardwoods chips using hot water and sodium hydroxide solution at various temperature and time conditions. Through the hot water pre-extraction, the wood components of 22% was extracted and the 35% of the hemicelluloses which were contained in the original wood chips were dissolved into the pre-extractives. The yield of the pre-extractives was more significantly influenced by the pre-extraction temperature than the time. The pre-extractives with the yield of 30% could be obtained by alkali pre-extraction and alkali concentration was the most important factor. It had lower hemicellulose content but high molecular weight, compared with the hot water pre-extractives.

Keywords *: Hemicelluloses, pre-extraction, hot water, sodium hydroxide, yield, moelcular weight*

1. 서 론

크라프트 공정은 강도가 매우 높은 펄프를 제조하는 대표적인 특징을 지니고 있으며 공정의 운전 측면에서도 효율적인 약품 회수 시스템을 통하여 약액 및 에너지의 회수율이 매우 높아 공정 가동에 추가적인 에너지 비용이 거의 들지 않는 장점을 지니고 있다. 이러한 장점을 바탕으로 크라프트 공정은 화학펄프 생산 중 가장 주

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)
† 교신저자 (Corresponding Author):E-mail; page94@snu.ac.kr

요한 기술로 자리매김하여 FAO 통계 자료에 따르면 전 세계 화학 펄프 생산량의 약 96%를 차지하고 있는 실정이다. 하지만 크라프트 펄프는 백색도가 낮고 고해적성이 아황산 펄프에 비해 떨어진다는 단점을 지니고 있다. 또한 목재의 유용 성분인 헤미셀룰로오스의 낮은 보류도 등으로 수율이 낮은 단점이 있다. 헤미셀룰로오스는 자연계에 존재하는 식물체의 25%-30%를 이루고 있는 물질로서[1] 셀룰로오스와 수소결합을 통한 일종의 매트릭스를 형성하여 식물체의 강도 발현에 주요한 역할을 하는, 실로 유용한 성분이라고 할 수 있다. 그러나 크라프트 펄핑이 진행됨에 따라 목재의 헤미셀룰로오스는 차츰 그 함량이 감소하여 펄프 수율이 50%인 경우 최종 생산된 펄프에는 초기 함량의 약 20%만 잔류한다[2]. 흑액으로 용출된 헤미셀룰로오스는 보일러의 연료로 사용되어 크라프트 공정의 에너지 순환 시스템에 일조하고 있다. 하지만 에너지 효율을 결정짓는 고위 발열량 (Higher heating value, HHV)은 탄소의 함량에 영향받기 때문에 리그닌에 비해 헤미셀룰로오스의 연료로서의 역할은 상대적으로 적다[3]. 그러므로 연소되어 제거되는 헤미셀룰로오스의 활용성을 높일 필요가 있다. 헤미셀룰로오스는 종이의 강도를 향상시킨다고 알려져 있으며[4], 최근에는 바이오 에탄올 생산을 위한 물질로도 활용하고자 많은 연구가 이루어지고 있다[5]. 따라서 크라프트 펄핑 공정에서 헤미셀룰로오스의 회수가 가능하다면 펄핑 공정의 부가가치를 극대화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

크라프트 펄핑 공정에서의 헤미셀룰로오스 회수를 위한 연구로서, Wallberg 등[6]은 맴브레인 필터를 이용하여 흑액에서 헤미셀룰로오스를 분리해 내고자 하였다. 하지만 이러한 기술은 그 분리 효율이 낮을 뿐더러, 필터의 오염으로 인한 공정의 조업성 감소라는 단점을 지니고 있다. 이처럼 크라프트 펄핑 이후 흑액으로부터 헤미셀룰로오스를 분리하는 기술의 실효성이 떨어지자 또 다른 대안으로서 헤미셀룰로오스를 크라프트 펄핑 이전에 추출하는 헤미셀룰로오스 선추출 기술이 제안되었다. 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스에 비하여 상대적으로 중합도가 낮으며 분지상 구조를 띄고 있어 약한 조건에서도 분해가 이루어진다. 따라서 추가적인 셀룰로오스의 분해를 일으키지 않으면서 헤미셀룰로오스만을 추출하는 것이 가능하다. Al-Dajani 등[7]은 약한 알칼리 조건에서 헤미셀룰로오스를 추출하는 것이 가능하며, 이러한 헤미셀룰로오스 선추출이 이후 크라프트 공정에 긍정적인 영향을 미침을 보고한 바 있다. Yoon 등[8]에 의해 연구된 바에 따르면 170°C에서 선추출을 실시하면 이후 이어지는 크라프트 공정의 탈리그닌화 속도를 40%-60% 이상 향상시킬 수 있다. 하지만 기존의 연구들은 바이오에탄올 제조를 목표로 광범위한 공정 변수에 따른 개략적인 선추출의 영향을 조사하였으며, 선추출로 인한 크라프트 펄프 물성의 변화를 단순히 보고하는데 그치고 있다. 또한 헤미셀룰로오스를 이용한 펄프 수율의 향상 또는 천연 첨가제로의 개발을 위한 헤미셀룰로오스 추출 연구는 거의 시도되지 않고 있다. 더욱이 연구 환경이 외국으로 한정되어 있어 국내 상황에 맞는 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국산재 활용 제고 및 헤미셀룰로오스를 활용성 향상을 위한 국내 기술 개발을 목적으로 국산 활엽수 칩의 선추출을 실시하였으며 선추출의 메커니즘을 구명하고자 하였다. 이를 위해 국내 펄프 제조 시 가장 많이 사용되는 국산 원료인 활엽수 혼합재를 이용하여 열수 및 알칼리 선추출을 실시하고, 각 선추출물의 특성을 분석함으로써 용매의 영향 및 선추출 조건의 영향을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시재료로서 무림 P&P (주)에서 분양받은 국산 혼합 활엽수 칩 (Korean mixed hardwood chips)을 사용하였다. 칩의 크기와 두께에 따라 펄프화 특성이 크게 영향받기 때문에 정선 과정을 통해 일정 크기의 칩을 선별하여 사용하였다. 주요 물리적 및 화학적 특성은 Tables 1 및 2와 같다. 칩은 23℃, 상대습도 50% 조건에서 보관하여 사용하였다.

Table 1. Physical characteristics of Korean mixed hardwood chips

Dryness, %		60.1
Specific weight		0.58
Weight fraction depending on chip size, %	32.0 mm - 25.4 mm	15.1
	25.4 mm - 12.7 mm	80.8
	12.7 mm - 6.4 mm	3.7

Table 2. Chemical composition of the chips

Chemical composition	Value, %
Cellulose	51.1
Lignin	22.1
Hemicelluloses	21.4
Ethanol-benzene extractives	4.7
Ash	0.7

추출 온도 및 시간에 의한 영향을 구명하기 위하여 추출매로서 열수와 수산화나트륨 (bead 98%, Samchun Chemical Co.)을 사용하였다. 열수를 용매로 사용하여 이후 추출된 헤미셀룰로오스 및 추출 후의 칩에 미치는 영향을 최소화하고자 하였으며, 펄프 공장에서 쉽게 구할 수 있고 강한 알칼리성으로 추출 반응 속도를 증가시킬 수 있는 수산화나트륨 용액을 사용하여 용매에 의한 차이를 구명하고자 하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 선추출

(가) 열수 선추출

선추출의 수율 및 영향을 평가하기 위하여 실험용 배치 다이제스터를 이용하여 열수 선추출을 실시하였다. 추출에 영향을 주는 인자를 추출 시간과 추출 온도로 결정하였다. 목표 추출 온도에 도달한 후부터의 시간을 추출 시간으로 하였으며, 본 연구에서는 60분 - 120분 사이에서 변화시켰다. 추출 온도는 120°C - 160°C 범위로 조절하였다.

(나) 알칼리 선추출

추출 시 계 내의 알칼리 농도는 반응 속도에 영향을 미치며 이는 선추출 및 선추출 이후 칩의 변화에도 영향을 미친다. 따라서 알칼리 투입량에 따른 추출 거동의 변화를 알아보기 위하여 추출 온도, 시간 및 알칼리 투입량을 달리하여 선추출을 실시하였다. 추출 시간과 추출 온도는 열수 선추출 조건과 같게 변화시켰으며, 목재 전건 칩 대비 수산화나트륨 투입량은 Na_2O 기준으로 3% - 12%로 변화시켰다.

2.2.2 선추출 수율 평가

추출을 마친 칩을 20G3 글래스 필터(Daihan, 1 L)를 이용하여 감압 여과한 후 105°C 오븐에서 건조하여 무게 감소량을 측정하였다. 추출 수율은 Eq. [1]에 의거하여 계산하였다. 이 때 충분한 양의 증류수로 여과액의 색이 맑아질 때까지 세척을 실시하여 추출된 추출물이 칩의 표면에서 완전히 제거되도록 하였다.

$$Pre-extractive\ \ yield,\ \%=\left(1-\frac{W_{ex}}{W_{od}}\right)\times 100 \quad \text{Eq. [1]}$$

where, W_{ex} = oven-dried (O.D.) weight of pre-extracted chips, g

W_{od} = Initial O.D. weight of chips, g.

2.2.3 선추출물의 특성 평가

(가) pH 측정

탄수화물은 1차 필링 반응 (peeling reaction)에 의하여 유기산으로 변화되어 아세트산의 형태로 계 내에 존재하게 되며 이는 추출물의 pH에 영향을 준다. 따라서 헤미셀룰로오스의 유기산으로의 분해를 알아보는 척도로 pH를 측정하였다.

(나) 선추출물의 구성 성분 분석

선추출물의 리그닌 함량을 알아보기 위해 TAPPI Test method T 222 om-98에 의거하여 선추출물의 Klason 리그닌 함량을 측정하였다. 여과 후 여과액은 고속 액체 크로마토그래피(HPLC, Spectra System P2000, TSP, 서울대 NICEM 보유)로 당분석을 실시하였다. Dionex 2500 시리즈 기기를 이용하였으며 4 mm (D) × 250 mm (L) Carbopacma 100 칼럼을 사용하였다. 3 mM의 KOH를 0.8 mL/min의 유량으로 주입하였다. 총 70분간 측정하였으며 0분 - 50분은 3 mM의 농도로 측정을 실시하였고, 측정을 마친 후 51분 - 60분은 100 mM로 흘려보내 세정을 실시하고, 60.1분 - 70분은 3 mM의 용액으로 안정화를 실시하였다.

(다) 헤미셀룰로오스 상대 수율 측정

HPLC를 이용하여 당분석을 실시하고 검출된 당류 중 헤미셀룰로오스를 이루는 자일로오스, 글루코오스, 아라비노오스, 갈락토오스의 함량을 합하여 얻어진 총량을 추출 이후 검출된 헤미셀룰로오스의 총량이라고 정의하였다. 이후 검출된 헤미셀룰로오스의 총량을 초기 목재 내 헤미셀룰로오스의 함량으로 나누어 백분율로 나타낸 것을 상대 헤미셀룰로오스 수율 (relative hemicellulose yield)이라고 정의하였다.

$$Relative\ hemicellulose\ yield,\ \% = \frac{H_{ex}}{H_i} \times 100$$

Eq. [2]

where, H_i = hemicelluloses content in the initial chip,

H_{ex} = total sugar content in the pre-extractives.

(라) 분자량 평가

추출된 물질의 분자량을 측정하기 위해 겔 투과 크로마토그래피 (Waters GPC system, 한국 고분자 연구소)를 이용하였다. 펌프는 Waters 515, 검출기로 Waters 2410 differential refractometer, 용매는 pH 7 버퍼 솔루션을 이용하였으며 칼럼은 2 x PLaquagel－OH 30 (7.8 x 300 mm), 측정 온도는 35℃, 유속은 10 mL/min, 주입량은 100 μ L 였다. 표준 시료로 polysaccharide를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열수 선추출에 영향하는 인자 구명

크라프트 펄핑 시 상당량 흑액으로 용출되어 나오는 헤미셀룰로오스를 선추출하여 효율적으로 이용하고자, 국산 혼합 활엽수 목재칩을 선추출하였다. 헤미셀룰로오스의 활용을 위해서는 무엇보다 높은 순도의 헤미셀룰로오스를 가능한 한 다량 얻는 것이 중요하다. 이를 위해서 본 연구에서는 열수 및 알칼리 용매를 이용하여 다양한 추출 온도 및 시간 조건에서 선추출을 실시하고, 선추출물의 수율 및 헤미셀룰로오스의 상대수율을 평가하고자 하였다.

열수 선추출 시 추출 시간 및 추출 온도의 증가에 따라 추출 수율은 증가하였다 (Fig. 1). 다만, 120°C의 추출 온도는 추출 시간이 증가하여도 추출 수율이 증가하지 않았다. 140°C 이상의 온도에서는 추출 시간이 증가함에 따라 추출 수율도 증가하였다. 추출 온도가 높아질수록 시간에 따른 추출 수율의 변화가 더 높았으며, 본 연구에서 가장 극한 조건인 160°C, 120분 조건에서 약 22%의 수율을 보였다. 추출 시간과 온도의 영향을 비교하였을 때, 시간보다는 온도에 더욱 크게 영향받음을 알 수 있었다. 상대적으로 낮은 온도인 120°C에서 추출 수율이 낮았던 것은 자일란의 용출과 관련된다. 일반적으로 헤미셀룰로오스는 100°C 근처에서 필링 반응이 시작되어

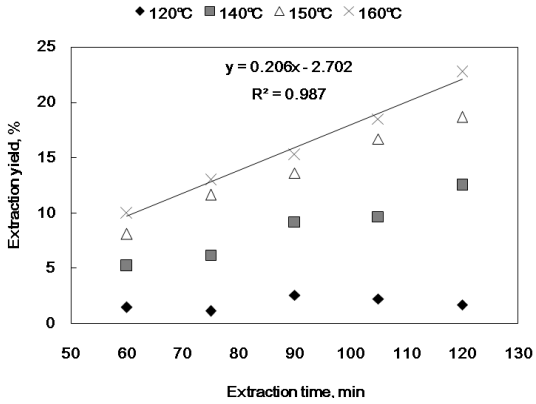

Fig. 1. Effect of the pre-extraction time and temperature on the yield of the hot water pre-extractives.

용출이 되는데[9], 이는 헤미셀룰로오스 구성당의 종류에 따라 다르다고 알려져 있다. 침엽수의 대표적 헤미셀룰로오스인 갈락토글루코만난 (galactoglucomannan)은 보통 100°C - 130°C에서 대부분 용출된다. 활엽수의 글루코만난 (glucomannan)은 130°C 이하에서 상당량 용출되지만, 자일란 (xylan)의 경우 140°C 이상에서 녹는 것으로 알려져 있다[10]. Tunc와 van Heiningen[11]에 따르면 아라비노오스와 갈락토오스는 상대적으로 낮은 온도의 추출 조건에서 추출이 완료되는 반면, 자일로-올리고머는 150°C 추출 조건의 주요 추출물로서 150°C, 100분 추출 시 자일란 추출 수율이 약 14%에 달하였다. 또한, Wang 등[12]은 옥수수를 이용한 헤미셀룰로오스의 추출 시 140°C 이상의 영역에서 헤미셀룰로오스가 추출되기 시작하며 이보다 낮은 120°C의 처리 조건은 옥수수 내부의 전분을 제거하는 수준에 그친다고 보고하였다. 따라서 국산 활엽수 칩 내 헤미셀룰로오스가 주로 자일란인 점을 감안할 때, 140°C 이하의 추출 온도는 헤미셀룰로오스를 추출하기에 적절하지 않다고 판단되었다.

이러한 경향은 열수 선추출물의 최종 pH 결과에서도 나타났다 (Fig. 2). 탄수화물의 분해로 인해 발생한 환원성 말단기는 1차 필링 반응에 의하여 다양한 유기산들을 생산하며 이러한 유기산들은 주로 카르복실기를 갖는 형태로 용출된다[3]. 계 내 유기산의 증가는 최종 추출물의 pH 감소와 직결되어 160°C 추출 조건의 경우 pH 3.5를 나타내었다. 120°C 열수 선추출 시 pH가 4.5

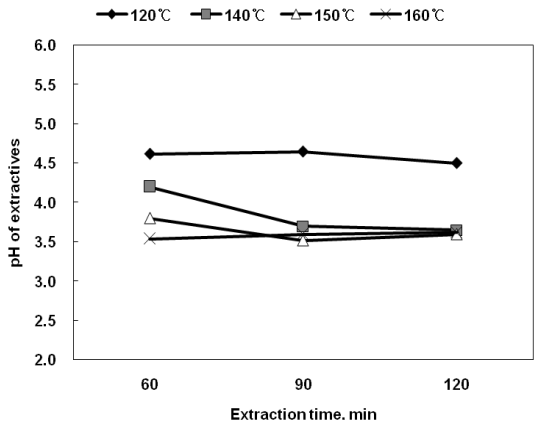

Fig. 2. Effect of the pre-extraction time and temperature on the pH of the hot water pre-extractives.

값을 가지며 추출 시간이 증가하여도 추가적인 pH의 감소가 관찰되지 않는 것은 120°C의 열수 선추출을 통하여 탄수화물의 용출이 거의 일어나지 않음을 의미한다. 이로부터 120°C의 열수 조건은 헤미셀룰로오스 선추출을 야기하지 못함을 알 수 있다.

3.2 알칼리 선추출에 영향하는 인자 구명

수산화나트륨은 펄프 공장에서 흔히 접할 수 있는 약품이며 강한 염기성으로 인하여 반응 속도를 향상시키는 데 이용되어 왔다. 따라서 알칼리 용매인 수산화나트륨을 이용하여 헤미셀룰로오스 선추출의 효과를 평가하였다.

상이한 선추출 온도에 대해 알칼리 즉, 수산화나트륨 투입량과 선추출 시간을 달리하여 얻은 선추출물의 수율이 Figs. 3 - 6에 제시되어 있다. 모든 선추출 온도 조건에서 알칼리 투입량이 증가할수록 선추출물의 수율은 선형적으로 증가하였다. 이 결과는 펄핑 시 셀룰로오스의 분해 및 탈리그닌 과정에서 알칼리의 농도가 반응 속도와 긍정적인 관계를 갖는다는 기존의 연구 결과[13]를 참고할 때 선추출 시 계 내에 다른 pH 버퍼가 존재하지 않는 조건에서 알칼리 농도가 증가하면 반응 속도가 증가하고 그로 인하여 선추출 수율 역시 선형적으로 증가하는 것으로 판단된다. 열수 선추출 결과와 달리, 선추출 시간에 따른 수율의 차이는 크지 않았다. 열수 추출의 경우 160°C의 조건에서 추출 시간을 60분에서 120분으로 증가시켰을 때 12%의 선추출물이 더 용출되어 나왔으나, 알칼리 선추출의 경우 선추출 수율은 모든 온도 조건에서 시간을 배로 늘리더라도 5% 이내의 차이 밖에 나지 않았다. 알칼리 투입에 의해 목재 성분 추출 속도가 증가되어 반응 시간의 영향은 상대적으로 줄어든 것으로 보인다. 선추출 온도의 영향을 살펴보면, 온도가 높은 경우 대체로 선추출 수율이 증가하였으며, 알칼리 투입량의 효과를 더욱 증가시키는 것으로 나타났다. 그러나 160°C의 고온으로 선추출한 경우, 낮은 알칼리 투입량에서는 높은 수율을 보였으나, 알칼리 투입량이 높은 경우 선추출이 오히려 저하되었다. 알칼리 투입량 9% 이상의 조건에서는 추출 온도에 따라 추출 수율의 최대점이 관찰되었다. 즉, 150°C에서 최대 수율을 기록하고 160°C에서 오히려 수율이 감소

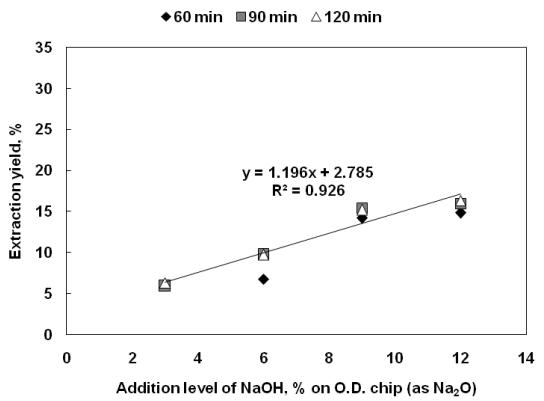

Fig. 3. Effect of the addition level of NaOH on the pre-extraction yield at 120°C.

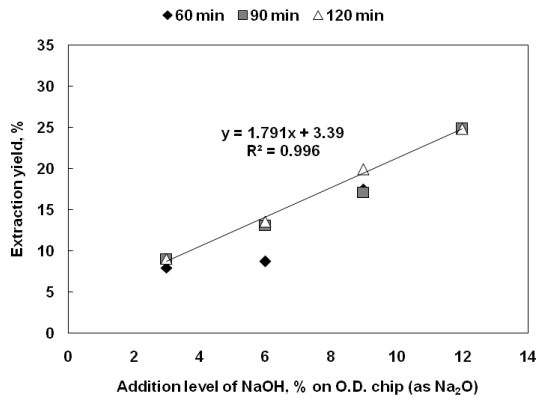

Fig. 4. Effect of the addition level of NaOH on the pre-extraction yield at 140°C.

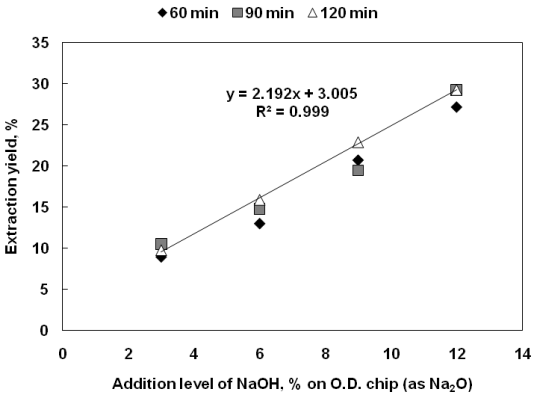

Fig. 5. Effect of the addition level of NaOH on the pre-extraction yield at 150°C.

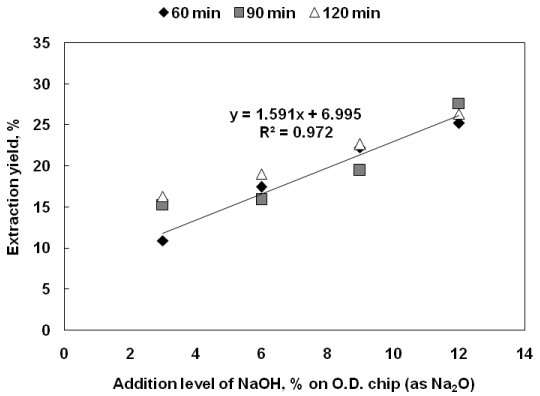

Fig. 6. Effect of the addition level of NaOH on the pre-extraction yield at 160°C.

하는 모습을 보였다. 알칼리 투입량과 추출 온도가 충분히 높기 때문에 초기 탈리그닌 반응 시의 헤미셀룰로오스 추출보다는 주 탈리그닌화 (bulk delignification) 반응이 발생한 것으로 보인다. 주 탈리그닌화 반응 시 탄수화물의 분해 속도가 감소하기[10] 때문에 상대적으로 헤미셀룰로오스의 분해가 억제되어 나타난 결과로 판단된다. 이로부터 알칼리 선추출 시 알칼리 투입량 9% 이상, 추출 온도 160°C 이상의 조건은 선추출 반응이라기보다는 소다펄핑 공정에 더 가깝다고 볼 수 있으며 이 때는 헤미셀룰로오스보다 리그닌이 더 많이 용출되는 것임을 짐작할 수 있다. 본 연구의 가장 가혹한 조건 - 목재 전건량 대비 12%의 NaOH (Na_2O 당량으로 계산) 투입 및 160°C, 120분 반응-에서 선추출물 수율은 약 27%정도였으며, 최대 30%의 선추추물을 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 선추출 시간보다는 선추출 온도 및 알칼리 투입량이 선추출물의 수율을 제어하는데 더욱 효과적이었으며, 더불어 선추출 조건을 가혹하게 잡는다 하더라도 알칼리에 의해 선추출을 할 수 있는 헤미셀룰로오스의 양에는 한계가 있음을 알 수 있었다.

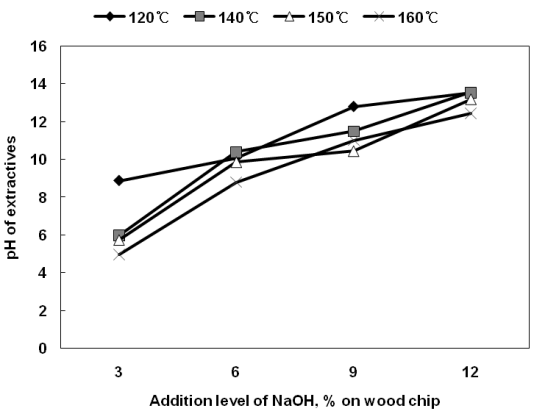

Fig. 7. The pH of the pre-extractives after alkali pre-extraction for 120 min.

알칼리 투입량과 추출 온도를 달리하여 120분 동안 국산 혼합 활엽수 칩을 선추출하여 얻은 액의 pH를 측정한 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 선추출이 진행되면 추출물의 pH가 다소 감소하는 경향을 보였다. 열수 선추출에서와 마찬가지로 목재 내 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 유기산 형태로 추출되며 이로 인해 추출 정도에 따라 pH가 감소하였다.

3.3 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 함량 변화

헤미셀룰로오스는 주로 글루코오스, 만노오스, 갈락토오스의 6탄당과 자일로오스, 아라비노오스의 5탄당으로 이루어져 있으며, 수종 및 생장 환경에 따라 주요 헤미셀룰로오스의 종류가 다소 다르다. 침엽수의 경우 헤미셀룰로오스를 이루는 주 구성이 갈락토글루코만난인 반면 활엽수는 글루큐로노자일란으로 이루어져 있다[1]. 선추출물 내 헤미셀룰로오의 함량을 측정하여 헤미셀룰로오스의 선추출 효과를 평가하고자 선추출액의 당분석을 실시하였다. HPLC를 이용하여 선추출물의 당 분석을 실시할 때 아라비노오스, 갈락토오스, 글루코오스, 자일로오스, 만노오스의 표준 시료를

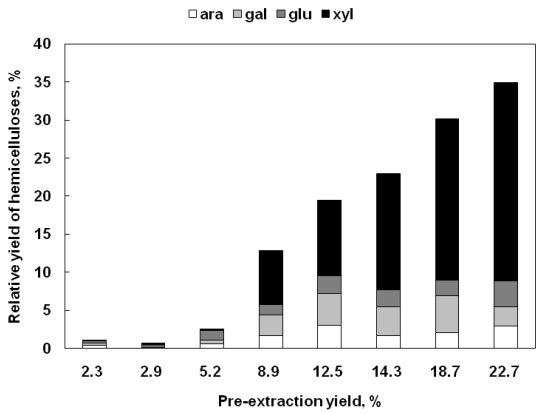

Fig. 8. Relative hemicelluloses yield and sugar composition of the hot water pre-extractives.

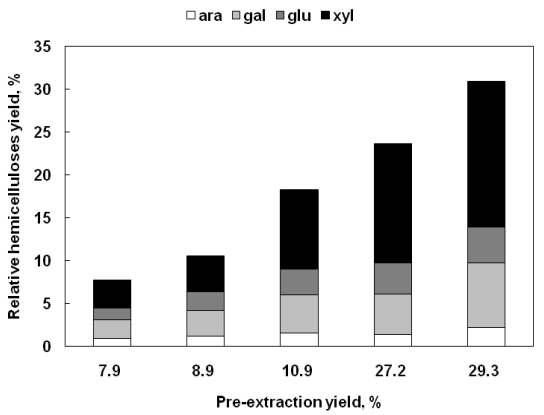

Fig. 9. Relative hemicelluloses yield and sugar composition of the alkali pre-extractives.

이용하였다. Fig. 8은 열수 선추출 수율에 따른 상대 헤미셀룰로오스의 수율을 보여주고 있다. 상대 헤미셀룰로오스 수율은 목재 내 존재하였던 헤미셀룰로오스 함량 대비 선추출액 내 헤미셀룰로오스 함량의 비를 나타낸다. 측정 결과 만노오스는 거의 존재하지 않았다. 자일로오스를 제외한 글루코오스, 아라비노오스, 갈락토오스는 비교적 낮은 선추출 수율 즉, 낮은 온도 및 시간 조건에서 대부분 추출되기 때문에 선추출 수율이 증가하는 가혹한 조건에서 처리되더라도 추출 수율이 크게 증가하지 않았다. 반면, 자일로오스는 선추출이 진행됨에 따라 그 추출량이 급증하였다. 이는 Tunc와 van Heiningen[11]이 보고한 바와 같이 다른 구성당에 비해 자일란은 150°C 전후의 온도에서 주로 분해되기 때문이다. 자일로오스의 추출이 진행됨에도 불구하고 글루코오스의 추출량은 증가하지 않았다. 열수 선추출 시 셀룰로오스는 분해 반응을 받지 않으며 이는 선추출 이후 생산되는 펄프의 강도가 기존의 펄프와 크게 차이를 보이지 않을 것이라는 예상을 가능하게 한다. 본 연구의 열수 처리 조건에서는 약 35%의 헤미셀룰로오스가 목재 내에서 선추출되었다. 이 이상의 수율로 헤미셀룰로오스를 분해하기 위해서는 더욱 가혹한 조건이 요구됨을 알 수 있었다.

알칼리 선추출의 경우 선추출 수율은 열수 선추출보다 높지만, 측정된 상대 헤미셀룰로오스 추출 수율은 상대적으로 낮은 경향을 보였다 (Fig. 9). 알칼리 선추출 수율이 열수 선추출에 비해 높음에도 불구하고 상대 헤미셀룰로오스 수율이 낮은 것은 알칼리 선추출 시 탈리그닌화 반응이 많이 일어나고 있어 헤미셀룰로오스의 추출이 상대적으로 적게 발생함을 의미한다. 알칼리 선추출이 진행됨에 따라 상대 헤미셀룰로오스 추출 수율이 증가하지만, 열수 선추출 결과와는 상이하게 알칼리 선추출 수율 20% 이상의 영역에서 글루코오스 추출 수율이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 셀룰로오스의 추가적인 분해를 의심해 볼 수 있는 부분으로 이후 펄프의 점도가 떨어질 수 있으며 수초지의 강도 역시 하락할 수 있음을 짐작하게 한다.

두 가지 추출 방법의 효율을 비교하여 보면 (Fig. 10) 선추출 수율 10% 이상의 영역에서 열수 선추출 시 상대 헤미셀룰로오스 수율이 높아지는 것을 알 수 있다. 선추출 수율 22% 정도의 영역에서 상대 헤미셀룰로오스

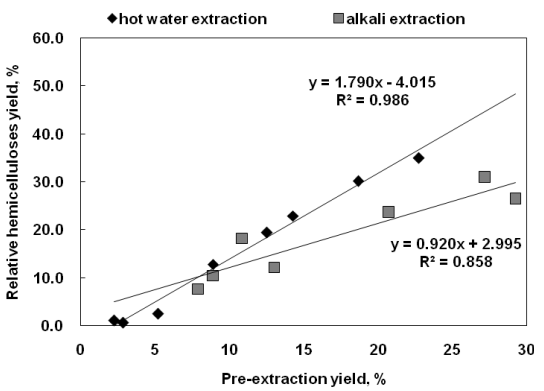

Fig. 10. Relationship between the pre-extraction yield and the relative hemicelluloses yield.

수율은 열수 선추출 시 35%, 알칼리 선추출 시 20% 정도로 열수 선추출을 통한 헤미셀룰로오스의 추출이 순도가 50% 이상 높은 방법임을 알 수 있다. 또한 열수 선추출은 셀룰로오스의 추가적인 분해 역시 관찰되지 않아 다량의 헤미셀룰로오스의 추출에 좀 더 적합한 방법이라고 판단되었다.

3.4 분자량 분석

추출된 헤미셀룰로오스를 용도에 맞게 사용하기 위해서는 그 구성 성분 뿐 아니라 구조적인 차이 역시 알아야 한다. 앞선 결과에서 다량의 헤미셀룰로오스를 추출하기 위해서는 열수 선추출이 적당하나, 헤미셀룰로오스의 활용을 위해서는 원하는 특성을 지닌 헤미셀룰로오스의 다량 추출이 필요하다. 헤미셀룰로오스의 주된 활용처로 지력증강제를 꼽고 있는 점을 감안하여 분자량 특성을 평가하였다. Fig. 11은 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 분자량을 측정한 결과이다. 알칼리 선추추물이 열수 선추출물에 비해 훨씬 높은 분자량을 보였으며, 선추출 수율이 높아질수록 분자량은 감소하였다. 열수 선추출은 추출 과정에서 발생하는 유기산으로 인하여 산 가수분해가 발생하여 분자량이 감소한 것으로 판단되며, 이는 선추출이 진행될수록 계 내의 pH가 감소하는 결과 (Fig. 2)와 일치하는 경향을 보였다. 열수 선추출물의 수율과 추출물의 분자량 감소가 일차함수적인 관계를 가지고 있으므로, 향후 열수 선추출물 수율을 추출된 헤미셀룰로오스의 분자량을 조절할 수 있는 근거로 이용할 수 있다. 알칼리 선추출의 경우 온화한 추출 조건 (선추출 수율 10% 조건)에서는 알칼리에 의한 분해 반응이 발생하지 않아 중합도의 감소를 찾아볼 수 없었으며 이로 인해 헤미셀룰로오스의 원 분자량에 가까운 값을 얻을 수 있었다. 다만 추출 조건이 가혹해짐에 따라 알칼리 선추출 수율 20% 이상에서 분자량이 급감하였는데, 이는 알칼리에 의한 분해 반응때문으로 판단된다. 이를 통해 헤미셀룰로오스를 잘 활용하기 위해서는 적절한 추출 조건을 선정해야 할 필요가 있음을 알 수 있었다.

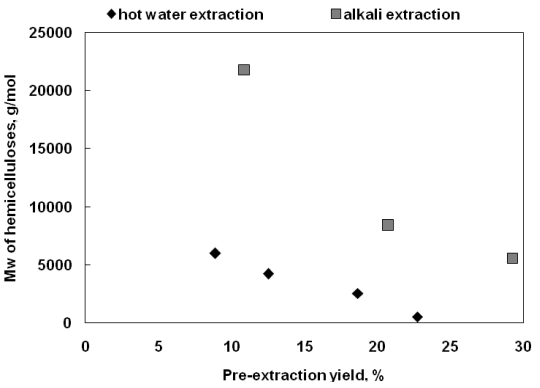

Fig. 11. Molecular weight of the pre-extracted hemicelluloses.

4. 결 론

크라프트 공정에서 흑액으로 용출되어 태워지는 헤미셀룰로오스를 회수하여 활용하기 위해 국산 활엽수 혼합 칩으로부터 헤미셀룰로오스를 선추출하였다. 선추출 시의 추출 온도, 시간, 용매에 따른 선추출 수율과 특성을 분석하였다. 그 결과, 열수 선추출 시 최대 22%의 수율을 보였으며 추출 온도가 선추출 수율에 미치는 영향이 추출 시간의 영향보다 훨씬 컸다. 알칼리 선추출 시 최대 30%의 선추출물을 얻었다. 알칼리 투입량의 영향이 가장 컸으며, 추출 시간의 영향은 거의 찾아보기 어려웠다. 열수 선추출 시 헤미셀룰로오스를 35%까지 추출할 수 있었으며, 알칼리 투입량을 12%까지 달리한 알칼리 선추출 시 헤미셀룰로오스를 26%까지 추출할 수 있었다. 헤미셀룰로오스의 추출 수율로는 열수 추출이 유리하나, 알칼리 선추출 시 더욱 높은 분자량의 헤미셀룰로오스를 얻을 수 있었다. 본 연구 결과는 최종 헤미셀룰로오스의 활용 용도에 맞추어 적절한 선추출 용매 및 조건을 선정하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업 지원을 받아 수행되었으며, 목재 칩은 무림 P&P (주)에 의해 제공되었음.

인용문헌

1. Alén, R., Basic chemistry of wood delignification, in Forest Products Chemistry, Stenius, P.(Ed.), Fapet

Oy, Helsinki, pp.28-30 (2000).

2. Smook, G.A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Angus Wilde Pub., Vancouver, p.79 (2002).
3. Vakkilainen, E., Chemical recovery, in Chemical Pulping, Gullichsen, J. and Fogelholm, C.-J.,(Ed.), Fapet Oy, Helsinki, p.B18 (2000).
4. Lima, D. U., Oliveira, R. C., and Buckeridge, M. S.,, Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking, Carbohydrate Polymers 52(4): 367-373 (2003).
5. Amidon, T.E., Wood, C.D., Shupe, A.M., Wang, Y., Graves, M., and Liu, S., Biorefinery: Conversion of woody biomass to chemicals, energy and materials, Journal of Biobased Materials and Bioenergy 2(2): 100-120 (2008).
6. Wallberg, O., Linde, M., and Jönsson, A.-S., Extraction of lignin and hemicelluloses from kraft black liquor, Desalination 199(1-3): 413-414 (2006).
7. Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U.W., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part I: alkaline extraction, Tappi J. 7(6): 3-8 (2008).
8. Yoon, S. H. Macewan, K., and van Heiningen A., Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery, Tappi J. 7(6): 27-32 (2008).
9. Alén, R., Basic chemistry of wood delignification, in Forest Products Chemistry, Stenius, P.(Ed.), Fapet Oy, Helsinki, p.70 (2000).
10. Gullichsen, J., Fiber line operation, in Chemical Pulping, Gullichsen, J. and Fogelholm, C.-J.,(Ed.), Fapet Oy, Helsinki, pp. A44-A47 (1999).
11. Tunc, M. S. and van Heiningen A.R.P., Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 degrees C: Effect of time, Industrial & Engineering Chemistry Research 47(18): 7031-7037 (2008).
12. Wang, B., Cheng, B., and Feng, H., Enriched arabinoxylan in corn fiber for value-added products, Biotechnology Letters 30(2): 275-279 (2008).
13. Gullichsen, J., Fiber line operation, in Chemical Pulping, Gullichsen, J. and Fogelholm, C.-J.,(Ed.), Fapet Oy, Helsinki, p. A49 (1999).