

캄보디아산 케이폭 섬유의 소수성에 영향을 미치는 성분규명

성용주 · 윤수영¹ · 오성훈¹ · 신수정^{1*}

접수일(2013년 8월 19일), 수정일(2013년 10월 16일), 채택일(2013년 10월 19일)

Identification of Hydrophobic Components in Cambodian Kapok Fiber

Yong Joo Sung, Su-Young Yun¹, Sung-Hoon Oh¹ and Soo-Jeong Shin^{1*}

Received August 19, 2013; Received in revised form October 16, 2013; Accepted October 19, 2013

ABSTRACT

Hydrophobic property of Kapok fiber was investigated by sequential removal of its components by different extraction methods. Acetone extraction for the removal of the hydrophobic extractives, holocellulose preparation after the removal of lignin and xylan extraction by potassium hydroxide was applied. The degree of hydrophobicity of each samples were measured by the water sorption ability. The water sorption ability of Kapok fiber was increased by the sequential treatment of acetone extraction, holocellulose preparation and xylan removal. Based on holocellulose compositional analysis by ¹H-NMR spectroscopic method, the unusual high amount of the acetyl groups in the holocellulose of Kapok partially contributed to the hydrophobicity of Kapok holocellulose fiber.

Keywords: *Kapok (Ceiba pentandra (L.) Gaerthn), water sorption capacity, acetyl group, xylan, ¹H-NMR spectroscopy*

1. 서론

현대 사회에서 화석원료를 기반으로 생산된 다양한

재화들은 매우 중요한 위치를 차지하고 있는 광범위하게 다양한 용도로 활용되고 있다. 이러한 화석원료 기반 소재들은 제조하는 과정 중에서도 폐기 시 지구환경

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

¹ 충북대학교 농업생명과학대학 목재종이과학과 (Dept. of Wood and Paper Science, College of Agriculture and Life Science, Chungbuk National University, Cheong-Joo 361-763, Korea)

† 교신 저자(Corresponding Author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr

에 부담이 될 수 있고 특히, 주요한 원료인 석유 및 석탄 등의 고갈로 인한 경제성 악화와 고정된 이산화탄소가 지구표면으로 유출되는 문제 등을 일으킬 수 있다. 따라서 이러한 화학원료 기반 소재들을 친환경적이고 재생가능한 자원인 바이오매스 기반 소재로 대체하는 것은 현재 전 세계적인 관심의 대상이 되고 있다.

석유화학기반 다양한 소수성 물질들이 생산되고 있고 이러한 석유화학 기반 제품들을 대체하기 위하여 소수성 천연 자원을 이용하는 노력들이 시도¹⁻³⁾되고 있다. 실제 식물 바이오매스 자원은 광합성에 의하여 합성된 포도당을 기반으로 생합성과정을 통하여 만들어 지고 일부 존재하는 소수성 추출물들은 소수성을 띠기도 하지만 주요 구조를 이루는 탄수화물 계열의 고분자들은 대체로 친수성을 가지게 된다. 따라서 바이오매스 기반 소수성 물질로 사용하기 위해서는 다당류에 존재하는 수산기의 일부를 소수성 작용기로 치환시켜 친수성을 감소⁴⁾시키려는 시도들이 행하여지고 있다.

동남아시아에 주로 재배되며 동아시아와 아프리카에도 분포하는 케이폭 나무(*Ceiba pentandra*)는 성장이 빠르며 박피가 용이하여 펄프용 칩의 원료 등으로 활용⁵⁾되고 있다. 케이폭 목재뿐만 아니라 과실을 둘러싸고 있는 섬유 역시 다양한 용도로 사용되고 있고 특히, 제지용 펄프 원료로 사용하는 시도들도 이루어졌다. 강도적 성질이 우수한 케이폭 섬유를 소다 증해 후 침엽수 펄프나 활엽수 펄프에 첨가하여 인장 강도를 향상시킬 수 있었고 강도적 성질이 요구되는 포장용지 제조용으로 적합한 원료로 보고되었다.⁶⁾ 케이폭 나무의 과피 내벽에 생기는 털인 케이폭 섬유는 가벼우면서 탄력이 높고 소수성을 가지고 있어 베게나 이불의 충전재로 사용되고 있다.³⁾ 또한 세포의 해부학적 형태를 살펴보면 세포내강이 매우 커서 마치 속이 빈 튜브모양의 형태를 가지고 있어 이 관 안으로 기름을 확산시켜 해안에 유출된 기름을 복구하는데 효과적으로 사용될 수 있는 것⁷⁾으로 알려져 있다. 화학적 조성은 셀룰로오스 35% 자일란 22%, 리그닌 21.5%로 구성되어 있는 것으로 보고되었는데, 일반 목질 식물 세포벽에는 아세틸기의 함량이 1-2% 인데 비하여 케이폭 섬유는 아세틸기의 함량이 13% 정도로 매우 높은 것으로 보고³⁾되었다.

염기처리나 오존 처리를 통하여 케이폭 섬유의 특성을 변화시킬 수 있는데, 가성소다 처리나 오존 처리

를 하여 섬유 내 리그닌 함량을 감소시킬 수 있었고 섬유의 소수성이 감소하는 것으로 보고⁸⁾된 바 있다. 특히, 케이폭 섬유의 아세틸화는 기존의 케이폭 섬유의 오일 흡착 능력을 향상시킬 수 있는 특히 낮은 점도의 디젤의 흡착에 매우 효과적인 것⁹⁾으로 알려져 있다. 또한 케이폭 섬유에 NaClO₂를 처리하여 표면형태와 화학성분의 변화를 이끌어내 소수성에 기인한 기름흡착 능력을 강화하여 흡유성과 용량, 재사용율을 높여 그동안의 합성 오일 흡착제⁷⁾에 대한 대안을 제시하기도 하였다.

본 연구는 케이폭 섬유 고유의 소수성 특성을 가져오는 구성성분에 대하여 알아보고자 케이폭 섬유 구성 물질들을 단계적으로 제거하고 각각의 경우에서 소수성 특성의 변화를 비교분석하였다. 이런 연구 결과들을 통해 다소 제한적이었던 케이폭 섬유의 활용에 대한 이해를 돕고 천연 소수성 성질을 응용하는 연구의 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

케이폭 섬유는 캄보디아의 프놈펜 지역으로부터 공급받아 본 실험에 사용하였다. 육안으로 식별이 가능한 이물질들을 제거한 후 시료로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 단계적 성분 제거

케이폭 섬유의 구성 물질 별 소수성 성분을 확인하기 위하여 각 단계별 추출을 실시하였다. 우선 소수성 추출물 제거를 위하여 아세톤을 용매로 유기 용매 추출(TAPPI Standard Method 204 cm-97)을 실시하였고, 리그닌 제거를 위하여 홀로셀룰로오스 제조(TAPPI Standard Method 203 cm-99)를 실시하였다. 자이란을 제거하기 위하여 KOH(18%) 용액을 시료와 1:20 (g/mL) 비율을 맞춰 6시간 침지 후 여과하여 자이란을 제거하였다.

2.2.2 리그닌, 당 조성 및 아세틸 기 함량 분석

산 불용성 리그닌 함량은 Klason lignin 정량법(TAPPI Standard Method 222 om-02)에 따라 실시하

였고, 산 가용성 리그닌 함량은 TAPPI Useful Method UM 250 방법에 따라 실시하였다. 탄수화물의 조성 분석을 위하여 시료 40.0 mg에 0.8 mL의 72% 황산을 넣고 30°C로 한 시간 동안 반응하여 일차 가수분해를 실시하였다. 이차 가수분해 반응은 2.0 mL의 증수로 일차 가수분해 산물을 희석 후 100°C에서 한 시간 동안 반응시켰다. 가수분해 후 여과하여 가수분해 액을 수집하여 ¹H-NMR 분석을 하였다. Bruker AVACE NMR spectroscopy(500 MHz)과 Topspin program 으로 NMR 스펙트럼 상에서 anomeric hydrogen peak를 적분하여 탄수화물의 조성을 분석¹⁰⁾하였다. 아세틸기의 함량은 산 가수분해에 의하여 생성된 아세트산에 존재하는 메틸기의 수소 피크를 적분하여 함량을 계산하였다.

2.2.3 케이폭 섬유의 흡수 특성 평가

단계별로 성분이 제거된 케이폭 섬유의 흡수 특성을 평가하기 위하여 각각의 전건 시료 1.0 g에 증류수 30.0 mL 첨가하여 두 시간 동안 침지 처리하였다. 증류수 침지 처리된 시료를 1,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 원심 분리 후 시료 내 잔류하는 수분의 양을 전건 시료의 양과 비교하여 백분율로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 케이폭 섬유의 화학적 조성 분석

케이폭 섬유의 화학적 특성을 확인하기 위하여 화학적 조성을 분석하였다(Table 1). 아세톤을 용매로 사용하여 중성 추출물을 제거하였고 열수 추출로 친수성 저분자량 추출물을 제거하였다. 케이폭 섬유의 산지에 따라 화학적 조성의 차이를 보이는 것으로 보고된 바 있는데,³⁾ 필리핀산과 베트남산 케이폭 섬유의 화학적 조성 분석에서 소수성 추출물과 친수성 추출물을 더한 추출물 함량은 필리핀산 4.6%, 베트남산 4.5%로 보고되었다. 리그닌의 경우에는 필리핀산이 20.8% 베트남산이 18.8% 함유하는 것으로 보고되었다. 본 실험에

Table 1. The chemical composition of Cambodian Kapok fiber

Chemical components	Contents(%)
Acetone solubles	0.5
Hot-water solubles	6.5
Lignin	15.8
Klason lignin	12.5
Acid-soluble lignin	3.3
Polysaccharides	77.2

사용한 캄보디아산 케이폭 섬유는 리그닌 함량이 15.8%로 필리핀산이나 베트남산 보다 적은 양의 리그닌을 함유하고 있었다. 추출물 함량은 소수성 추출물(아세톤 가용성) 0.5%와 열수 추출물 6.5%로 소수성 추출물보다는 친수성 추출물이 대부분을 차지하였다.

3.2 단당 조성 분석 및 아세틸기 함량 변화.

캄보디아산 케이폭 섬유의 구성하고 있는 다당류와 아세틸기의 함량을 ¹H-NMR 분광을 통하여 분석하였다. 단당 조성분석은 각 단당의 아노머성 수소가 다른 화학 이동 값을 갖는 성질과 피크의 면적이 농도에 비례하는 성질을 기반으로 분석하였다(Fig. 1). 아세틸기 내 존재하는 메틸기는 특이한 화학 이동 값을 갖기 때문에 아세틸기의 정량도 가능하다. Fig. 2 에서 아세틸기는 2.04 ppm에서 특징적인 메틸기의 피크를 보이는데 메틸기에는 3개의 수소가 존재하기 때문에 정량 분석을 위해서 이러한 특성을 고려하여 1/3에 해당하는 값을 적용하여 농도의 정량적 계산을 실시하였다.

캄보디아산 케이폭 섬유의 구성하고 있는 단당 조성은 43.2%의 포도당과 20.7%의 자이로스가 주요 구성당이며 2.3%의 갈락토스와 0.2%의 우론산으로 만들어져 있다(Table 2). 대표적인 종피 천연 섬유인 목면 섬유의 경우에는 셀룰로오스 함량이 94%를 차지하고 다른 단당이 4%를 차지하며 우론산이나 단백질, 회분이 소량 존재하는 것으로 알려져 있는데¹¹⁾ 케이폭 섬유의 다당류 조성을 평가한 결과는 목면 종피 섬유보다는 활엽수의 다당류 조성 과 유사한 것으로 나타났다.

Table 2. The carbohydrate composition of Cambodian kapok fiber

	Poly- saccharides	Glucose	Xylose	Galactose	Acetic acid	Glucuronic acid
Kapok	77.2	43.2	20.7	2.3	10.8	0.2

(unit : %)

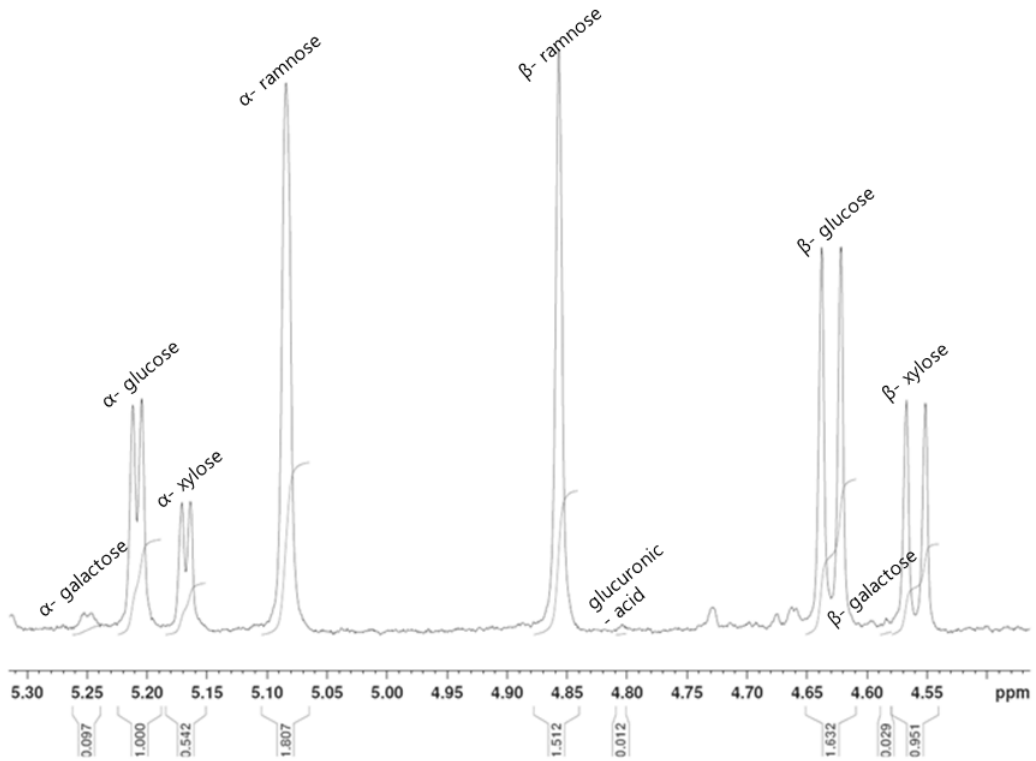


Fig. 1. The anomeric peaks of Cambodian Kapok fiber with ¹H-NMR.

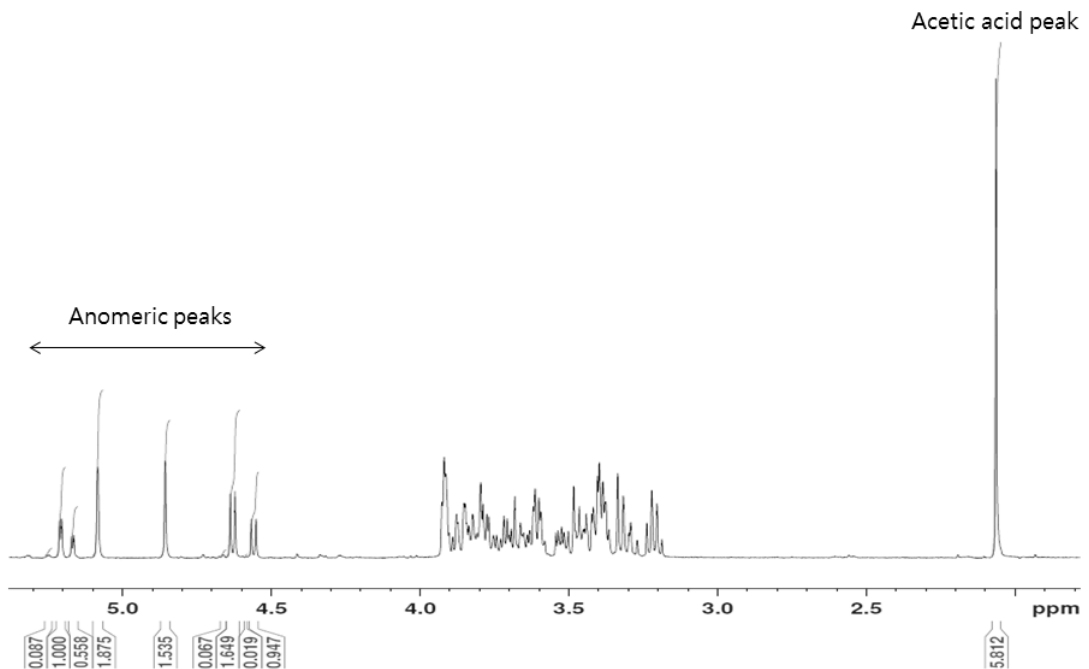


Fig. 2. The carbohydrate composition of Cambodian kapok fiber with ¹H-NMR.

추출물이 제거된 시료와 홀로셀룰로오스의 아세틸기 함량을 비교하였다. 리그닌 내에 아세틸기가 존재하기 때문에 홀로셀룰로오스를 시료로 아세틸기를 분석하는 경우 리그닌에서 유래하는 아세틸기만큼 홀로셀룰로오스의 아세틸기 함량이 감소할 것으로 생각되었다. 이를 착안하여 두 가지 시료(리그닌 제거 전과 리그닌을 제거한 홀로셀룰로오스) 아세틸기 함량을 비교하였다 (Fig. 3).

¹H-NMR에 의한 구성 당 및 아세틸기 분석은 아노머성 수소의 농도와 아세틸기의 메틸기를 구성하는 수소의 상대적인 농도비로 계산하였다. 내부 표준물질로 rhamnose를 첨가하여 정량적인 분석을 실시하였다. 아노머성 수소는 알파형과 베타형이 공존하고 있으면 ¹H-NMR에서는 포도당의 알파 수소를 기준으로 스펙트럼 상의 그 면적을 기준(1.000)으로 하고 상대적 다른 당들의 면적을 적분하여 당 조성을 정량하였다.

¹H-NMR 스펙트럼 상에서의 아세틸기의 면적을 비교해 보면, 리그닌 제거 전 시료는 5.812이고 리그닌을 제거한 홀로셀룰로오스의 경우 5.009이다. 자이로스의 함량을 정량 분석한 후 아세틸기의 함량과 비교하여 자이란 사슬에 존재하는 아세틸기의 치환도를 추정하였다.

일반적으로 활엽수의 아세틸기는 주로 자이란에서 수산기에 치환체 형태로 존재하기 때문에 자이로스 10개 단위당 아세틸기의 함량 형태로 표시된다. 자이로스 10개 반복 단위당 아세틸기의 함량은 리그닌제거 전 시료는 13.0개로 리그닌이 제거된 홀로셀룰로오스 시료 11.5개 보다 자이로스 10개 단위당 약 1.5개 함량이 높는데 이것은 리그닌에 존재하는 아세틸기의 함량으로 추정할 수 있다. 본 실험 결과 케이폭 섬유에 존재하는 아세틸기는 주로 다당류의 수산기에 결합된 형태로 존재하는 것으로 판단되었다.

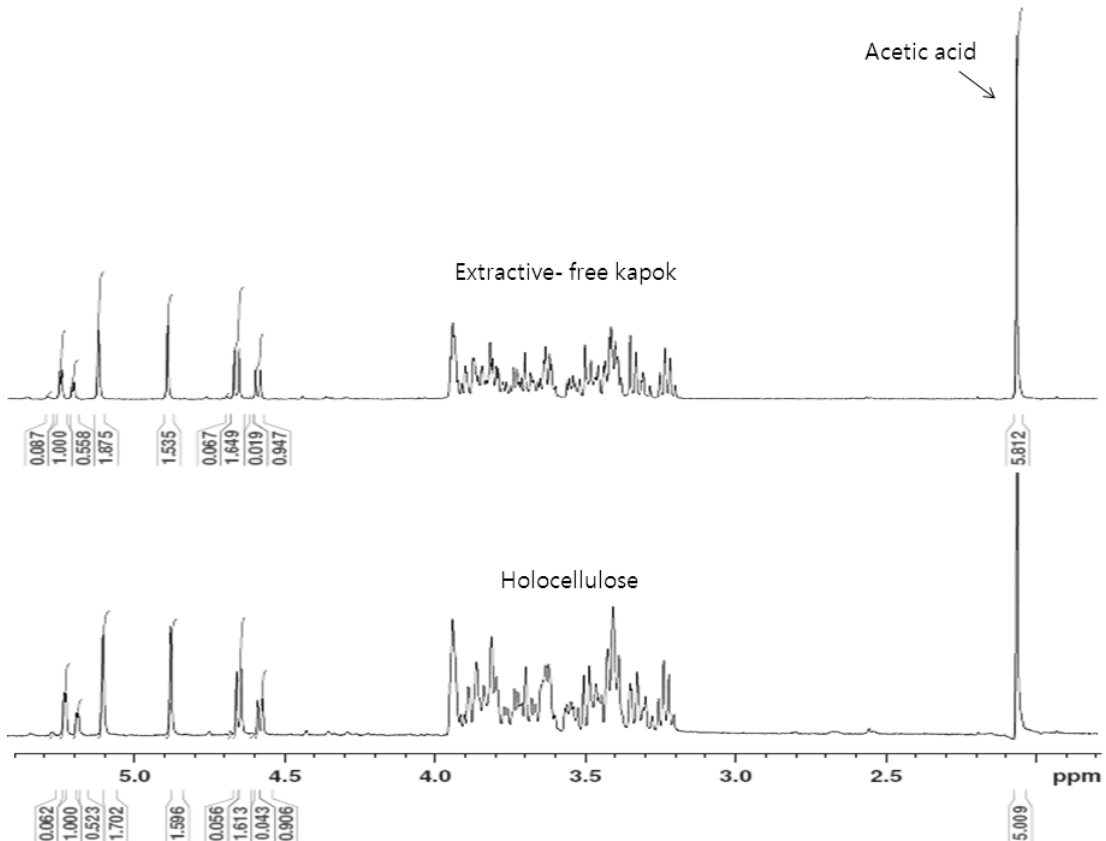


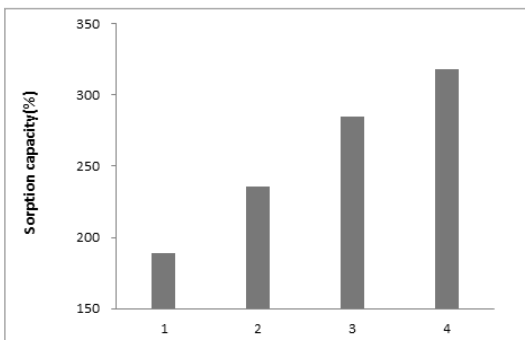
Fig. 3. Different acetic acid content between extractive-free and holocellulose of Cambodian kapok by ¹H-NMR spectra.

3.3 순차적 성분 제거와 흡수능력 변화

케이폭 섬유의 친수성을 증가시키기 위해 핵산으로 추출한 후 흡수 성능은 저하되고 흡수 성능의 향상이 보고되었다. 하지만 핵산 처리 이후에 부분적인 흡수성이 개선되었음에도 불구하고 다른 친수성 섬유에 비하여 흡수 능력이 뚜렷하게 낮기 때문에 섬유 표면을 둘러싸고 있는 소수성 추출물 이외에 다른 성분에 의하여 소수성이 발현되는지 확인하기 위하여 리그닌과 자이란을 단계적으로 제거 하였다. 리그닌 제거는 holocellulose의 제조를 통해 이루어졌고 자이란을 제거하기 위하여 18%의 수산화칼륨 수용액을 적용하여 추출하였다.

본 연구에서 홀로셀룰로오스 제조과정은 활엽수 홀로셀룰로오스 제조과정을 적용하였는데, 홀로셀룰로오스 제조과정에서 리그닌의 절반정도가 제거되었다 (Table 3). 진한 염기에 의한 자이란제거과정에서는 수산화칼륨을 염기로 사용하였다. 자이란 제거 결과 다당류내 자이란의 상대적 함량이 26.4%에서 3.2%로 감소되어 대부분의 자이란이 제거된 것을 확인하였다 (Table 4).

아세톤 추출을 통한 소수성 추출물제거 및 리그닌, 아세틸기, 자이란의 제거과정 단계별로 케이폭의 흡수성은 일정하게 상승하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 이것은 실제 케이폭 섬유의 소수성에 영향을 미치는 물질들이 각 구성성분 제거 단계별로 지속적으로 감



- 1 : Untreated kapok
- 2 : Kapok after acetone extraction
- 3 : Holocellulose
- 4 : Kapok-holocellulose after KOH treatment

Fig. 4. Water sorption capacity of Cambodian kapok fibers.

Table 3. Lignin content of kapok fiber before and after delignification

	(unit : %)	
	Extractive-free	Holocellulose
Lignin	15.8	9.3
Acid-insoluble	12.5	4.4
Acid-soluble	3.3	4.9

Table 4. Mono-saccharides compositional changes in kapok fiber before and after xylan removal by 18% KOH treatment

	(unit : %)	
	Before treatment	After treatment
Glucose	58.2	96.7
Xylose	26.4	3.2

소되기 때문인 것으로 생각된다. 천연 목화섬유에서의 소수성 발현은 목화섬유표면의 큐티클층에 의한 것이지만 케이폭 섬유의 경우에는 표면의 소수성 추출물 뿐만 아니라 구조성분 즉, 리그닌이나 다당류에 치환되어 있는 아세틸기가 소수성 발현의 주요한 요인인 것으로 판단되었다.

4. 결론

캄보디아산 케이폭 섬유의 친수성 저하 원인을 규명하기 위하여 단계적으로 성분을 추출 제거하는 방법으로 친수성 저하 원인 성분을 확인하고자 하였다. 케이폭 섬유의 친수성 저하를 가져오는 성분은 아세톤에 의하여 제거되어지는 소수성 추출물질 뿐만 아니라 리그닌과 아세틸기로 치환된 다당류에 의한 것으로 분석되었다. 이러한 소수성을 발현시키는 아세틸기는 리그닌에도 존재하지만 대부분이 다당류의 수산기에 치환된 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 단계적 추출에 의하여 이러한 아세틸기가 제거된 케이폭 섬유 셀룰로오스의 경우 상대적으로 높은 친수성을 나타내는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호:S211010L010000)’의 지원에 의해 이루어졌습니다.

Literature Cited

1. Choi, H.M., and Cloud, R.M., Natural sorbents in oil spill cleanup, *Environmental Science & Technology* 26:772-776 (1992).
2. Srinivasan, A., and Viraraghavan, T., Removal of oil by walnut shell media, *Bioresource Technology* 99:8217-8220 (2008).
3. Hori, K., Flavier, M.E., Kuga, S., Lam, T.B.T., and Iiyama K., Excellent oil absorbent kapok [*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.] fiber: fiber structure, chemical characteristics, and application, *Journal of Wood Science* 46:401-404 (2000).
4. Deschamps, G., Caruel, H., Borredon, M.-E., Boinin, C., and Vignoles, C., Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbent, *Environmental Science & Technology* 37:1013-1015 (2003).
5. Walia, Y.K., Koshore, K., Vasu, D., and Gupta, D.K., Physico-Chemical analysis of *Ceiba Pentandra* (Kapok), *International Journal of Theoretical & Applied Sciences* 1(2):15-18 (2009).
6. Chaiarekij, S., Apirakchaiskul, A., Suvarnakich, K. and Kiatkamjornwong, S., Kapok: characterization of kapok fiber as a potential pulp resource for paper-making, *Bioresources* 7:475-488 (2011).
7. Wang, J., Zheng, Y., and Wang, A., Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency, *Industrial Crops and Products* 40:178-184 (2012).
8. Shin, S.-J., Jung, W.-K., Sung, Y.J., Lee, J.-W., and Kim, S.-B., Changes in properties of tropical kapok fibers by pretreatments, *Journal of Korea TAPPI* 45(1):52-58 (2013).
9. Wang, J., Zheng, Y., and Wang, A., Investigation of acetylated kapo fibers on the sorption of oil in water, *Journal of Environmental Sciences* 25(2):246-253 (2013).
10. Shin, S.-J., and Cho, N.-S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and ¹H-NMR spectroscopy, *Cellulose* 15:255-260 (2008).
11. Lee, Y.H., Lee, J.H., Son, S.J., Lee, D.J., Jung, Y.J., and Kim, H.D., Structure and oil sorption capacity of kapok fiber [*Ceiba pentandar* (L.) Gaertn], *Textile Coloration and Finishing* 23(3):210-218 (2011).
13. Meinenrt, M.C., and Delmer, D.P. Changes in biochemical composition of the cell wall of the cotton fiber during development, *Plant Physiology* 59:1088-1097 (1977).