HPLC를 이용한 Hw-BKP 섬유에 흡착된 헤미셀룰로오스의 정량 평가

*이상훈[1)], 이학래[1)], 윤혜정[1)], 박수환[2)]
[1)]서울대학교 산림과학부 환경재료전공, [2)] 동해펄프(주)

1. 서론

셀룰로오스와 함께 리그노셀룰로오스를 구성하는 또 다른 주요 다당류인 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 당의 중합도가 낮은 다당류로서 목재 내에서는 셀룰로오스와 수소결합을 통해 연결되어 매트릭스 역할을 하게 된다. 그러나 크라프트 펄핑 시 헤미셀룰로오스는 리그닌과 함께 상당량 추출되어 폐액의 형태로 방출된다. 특히 헤미셀룰로오스는 펄핑 초기에 50 % 이상 제거되어 화학펄프의 수율이 낮아지는 가장 큰 원인이되기도 하지만 펄프에 잔류할 경우 종이의 강도를 향상시키는 중요한 물질이 될 수 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 여부를 평가하고자 하였다. 이를 위해 상용 헤미셀룰로오스를 Hw-BKP 펄프에 흡착시켜 종이의 강도와 광학적 성질 변화를 평가하였으며 투입된 헤미셀룰로오스 수용액의 여액을 가수분해 처리 후 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 당분석을 통해 흡착 조건에 따른 흡착율을 정량 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프(Hw-BKP, 아카시아)를 이용하였고 헤미셀룰로오스 시료로는 Sigma Aldrich사로부터 구입한 Oat Spelt(X0627)와 자작나무(X0502)에서 추출한 두 종류의 분말형 자일란을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 상용 헤미셀룰로오스 수용액 제조

전건 5g의 분말형 자일란을 500 mL 증류수에 넣고 95℃에서 15분 동안 가열하여 수용액을 제조하였다.

2.2.2 가수분해를 통한 상용 헤미셀룰로오스 구성성분 분석

전건 0.3 g의 분말형 자일란에 농도 40%의 황산 10 mL를 투입하여 50℃의 항온수조에서 1시간 동안 전처리 후, 증류수로 3배 희석하여 120℃ 오토클레이브에서 1h 동안 반응시켰다. 반응 후엔 증류수로 황산의 농도를 3 %로 희석하고 남은 이물질은 여과지로 필터링하였다.

2.2.3 HPLC를 이용한 당분석

가수분해된 자일란은 바이오 액체 크로마토그래피로 당분석을 실시하였다. 분석에는 Dionex 2500 시리즈 기기를 이용하였으며, 4*250 mm(직경*길이) Carbopacma 100 칼럼을 사용하였다. 강알칼리인 3 mM 농도의 KOH를 0.8 mL/min의 HPLC에 주입하여 당분석을 실시하였다. 총 70분간 측정하였으며 초기 0-50분은 3 mM의 KOH를 , 51-60분에는 100 mM의 KOH를, 60.1-70분에는 다시 3 mM를 주입하였다.

2.2.4 지료조성

전건 40 g의 Hw-BKP 지료 2000 mL를 해리기에서 30,000 rev으로 해리시킨 후, 0.5 %로 희석하였다.

2.2.5 헤미셀룰로오스의 흡착 실험

i) 8000 mL의 물에 1% 자일란 수용액을 전건 섬유 대비 투입하는 양과 동일하게 투입하여 충분히 교반시킨 후, 여액을 받아내어 약산(황산 3%)으로 가수분해 처리를 하고 HPLC 당분석을 실시하였다. (여액 A)

ii) 농도 0.5 %인 지료 8000 mL에 자일란 수용액(1%)을 전건 섬유대비 1.0, 2.0. 5.0, 10.0 % 첨가하고 1h 동안 교반시키면서 흡착처리한 후, 여액을 받아내어 약산(황산

3%)가수분해 처리를 한 후 HPLC 당분석을 실시하였다. (여액 B)

iii) 위의 i)과 ii)의 방법과 동일하지만 자일란 수용액을 투입하기 전 양이온성 단순전해질인 알람을 전건섬유 대비 1 % 투입하여 20분 동안 교반처리하여 흡착율을 비교평가하였다. 흡착율은 여액 A, B의 당정량 분석한 결과로 아래와 같이 구하였다.

$$\text{흡착율}(\%) = \frac{\text{여액}A - \text{여액}B}{\text{여액}A} \times 100$$

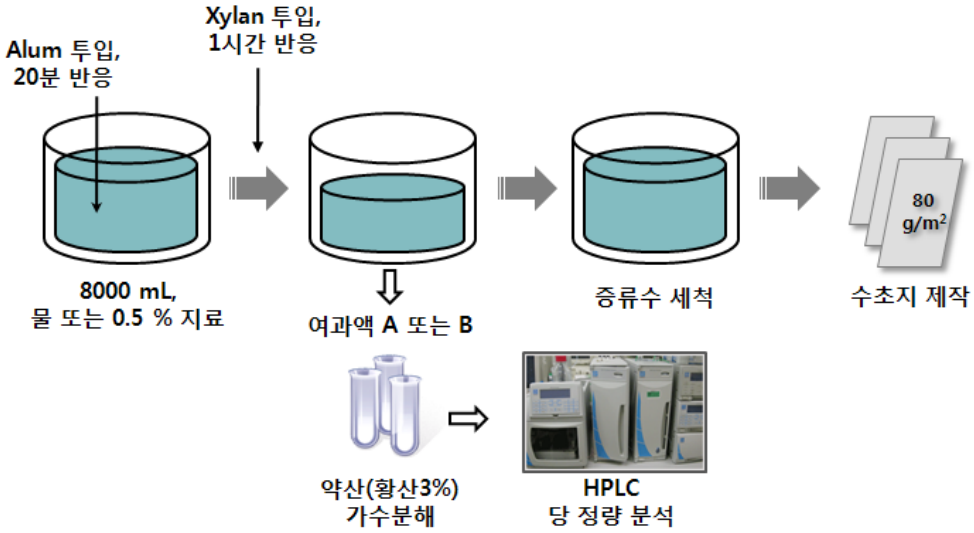

그림 1. 헤미셀룰로오스 흡착처리와 여액의 당 정량 분석 과정.

3. 결과 및 고찰

3.1 상용 헤미셀룰로오스의 당 구성성분

본 연구에 사용된 Oat Splet와 Birch wood에서 추출한 상용 자일란은 황갈색의 분말형이었다. Birch wood 자일란은 크기가 매우 작고 균일한 반면 Oat Spelt는 불균일하고 크기가 비교적 큰 알갱이가 존재하였다. Birch wood 자일란은 95℃에서 15분간 처리하면 물에 완전히 용해되었지만 Oat Spelt 자일란은 용해되지 않는 알갱이들이 존재하였다.

그림 2와 3은 각각 Oat Splet와 Birch wood에서 추출한 상용 자일란을 황산 3% 수용액을 이용하여 약산 가수분해하여 HPLC로 당 구성성분을 평가한 것이다. Oat Spelt로

부터 추출된 자일란은 Xylose의 비율이 85%정도로 대부분을 차지하였으며, Arabinose 7%, Glucose 6% 그리고 약 1%의 Galactose가 검출되었다 (그림2). Birch wood에서 추출한 상용 자일란에서는 Xylose가 97%로 거의 대부분이었고, 미량의 Glucose(1.6 %)와 Galactose(0.8 %)가 함유되어 있었다 (그림 3).

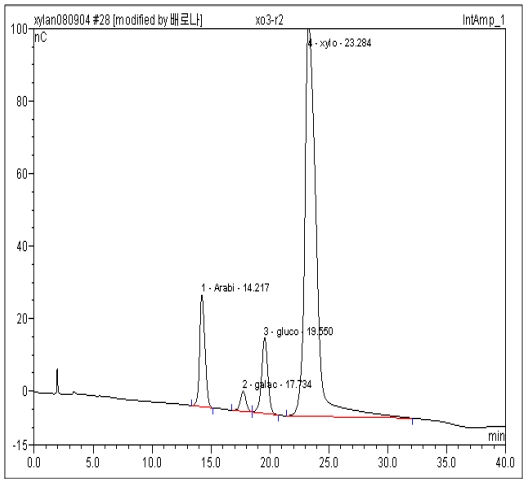

그림 2. Oat Spelt에서 추출한 자일란의 당 구성성분 분석 결과.

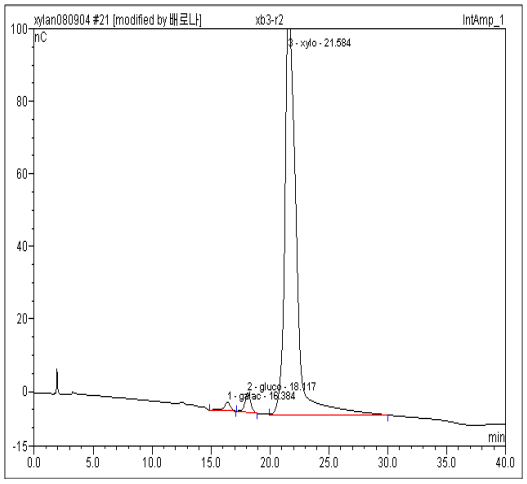

그림 3. Birchwood에서 추출한 자일란의 당 구성 성분 분석 결과.

3.2 섬유에 흡착된 헤미셀룰로오스의 정량 평가

30,000 rev으로 해리한 Hw-BKP(아카시아)에 Birch wood 자일란 수용액(1%)을 전건섬유 대비 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0% 첨가한 후, 1시간 동안 흡착 처리하여 여액 A, B를 채취한 다음 HPLC로 당정량 분석한 결과는 그림 4와 5에 나타낸 바와 같았다. Birch wood 자일란에는 Glucose와 Galactose의 함량이 매우 적었으므로 0.5~2.0%의 투입량에서는 이들이 검출되지 않았다. 여액 A는 섬유에 투입하는 양과 동일한 자일란을 물에 희석시킨 후 여액을 받아 약산(황산 3%) 가수분해하여 전건 섬유대비 투입된 자일란의 총량을 나타낸다. 여액 B는 섬유에 흡착된 헤미셀룰로오스를 제외한 나머지 부분이라 할 수 있다.

0.5%의 자일란을 투입하였을 때 흡착율이 약 27% 정도된 것을 제외하고는 여액 B의 자일로스의 함량은 여액 A와 거의 유사하였다. 해리만된 Hw-BKP에 어떤 전처리 없

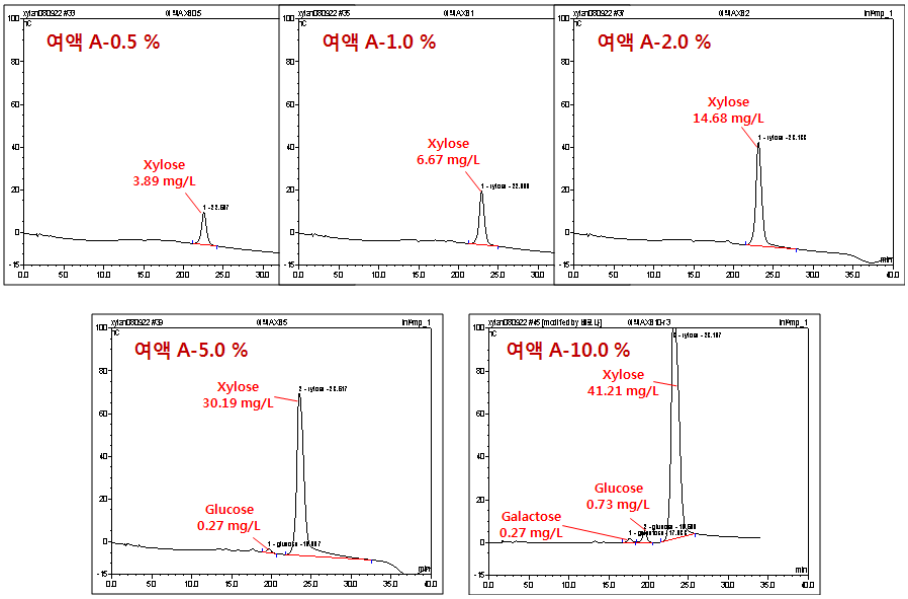

그림 4. HPLC를 이용한 여액 A의 당 구성성분 정량평가.

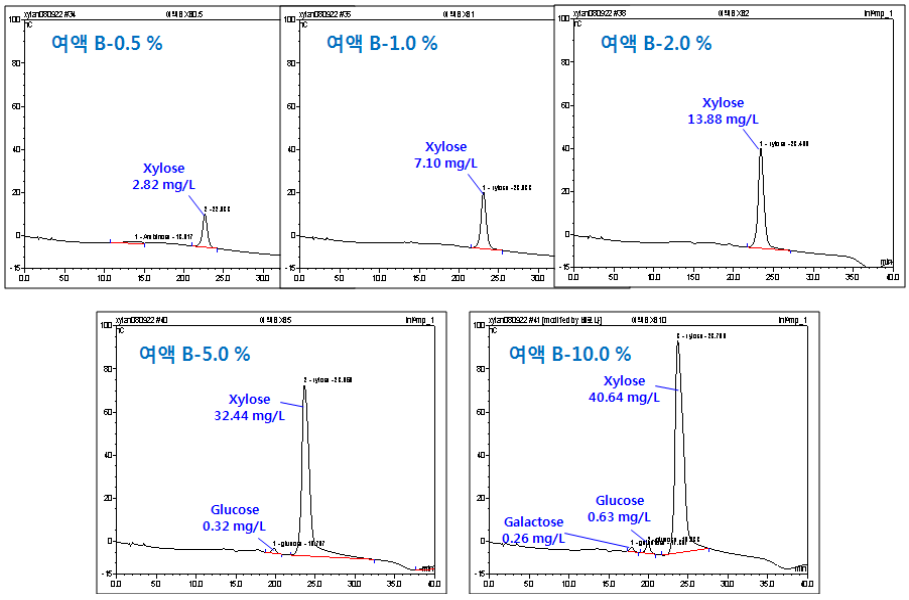

그림 5. HPLC를 이용한 여액 B의 당 구성성분 정량평가.

이 자일란을 투입하였을 경우 1시간 동안 교반 처리 하였음에도 헤미셀룰로오스와 섬유의 셀룰로오스와의 결합은 거의 이루어지지 않았다고 평가된다.

자일란을 투입하기 전 해리된 Hw-BKP의 전기전도도는 135 μS/cm, 제타전위는 -190.6 mV 였다. 강한 음전하를 띠고 있는 섬유 표면에 역시 음전하를 띤 자일란이 투입되면 정전기적 반발력으로 인해 흡착이 잘 일어나지 않고 있음을 보여주는 결과로 해석된다.

따라서 지료 조성분 주위에 형성된 전기이중층을 압축시키는 방안으로 알람과 같은 단순 양이온 전해질을 이용하여 헤미셀룰로오스를 흡착시키는 방법이나 전하밀도가 높은 양이온성 고분자전해질을 섬유 표면에 흡착시켜 반대의 표면전하를 띠는 헤미셀룰로오스가 흡착될 수 있는 환경을 만들어 주는 것이 필요할 것으로 판단된다. 또한 해리만 된 Hw-BKP는 헤미셀룰로오스와 수소결합할 수 있는 표면적 적었던 것도 흡착율이 낮아던 이유로 생각할 수 있다. 흡착율을 중가시키기 위해서는 마이크로피브릴화와 미세분 생성을 유도하는 것도 필요할 것으로 생각된다.

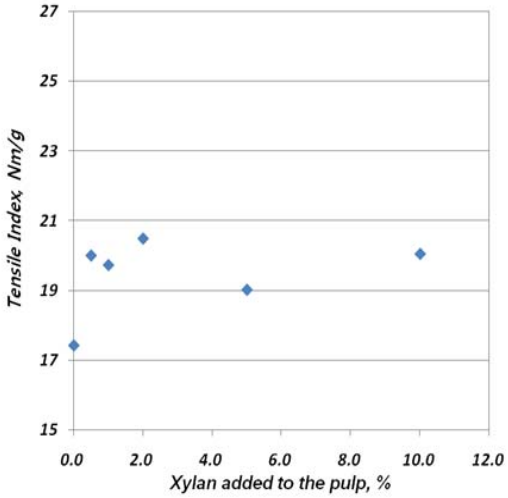

그림 6. 자일란 투입량에 따른 인장지수.

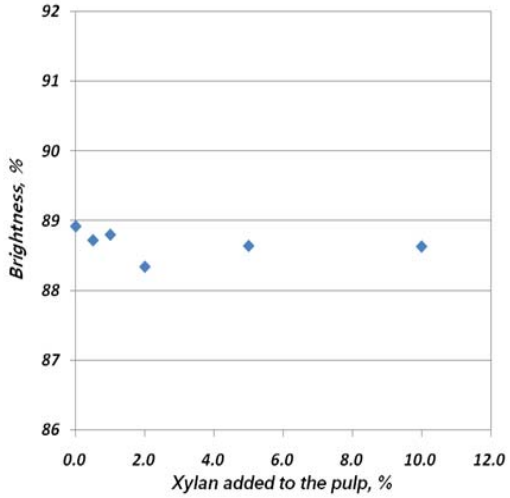

그림 7. 자일란 투입량에 따른 백색도.

자일란 투입량에 따른 종이의 인장지수는 자일란 투입 전에 비해 다소 상승하였지만 그 이후의 투입량 증가에 따라서는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 황갈색의 자일란이

섬유에 흡착된다면 백색도의 감소가 예상되지만 그림 7에서처럼 투입에 따른 백색도의 뚜렷한 감소현상은 볼 수 없었다.

4. 결론

펄핑 시 리그닌과 함께 추출되어 폐액으로 방출되는 친수성인 헤미셀룰로오스를 섬유에 재흡착시킬 수 있다면 종이의 물성을 향상 시킬 수 있는 천연 첨가제로서 이용할 수 있다. 또 이는 목재원료의 효율적 활용을 위한 방안이 될 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 이러한 가능성을 평가하기 위해 상용 헤미셀룰로오스를 수용액 상태로 제조하여 Hw-BKP에 투입한 후 흡착된 헤미셀룰로오스를 정량평가하였다. 이를 위해서 지료의 여액을 채취하여 가수분해한 후 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 여액의 당성분을 정량하였다. 해리된 Hw-BKP에 어떠한 전처리없이 자일란을 투입하였을 경우 HPLC로 평가된 흡착율은 극히 낮았으며 종이의 강도 상승 효과도 볼 수 없었다. 그러나 이 방법은 비교적 정확한 당성분을 정량 할 수 있다는 점에서 섬유에 흡착된 헤미셀룰로오스의 흡착율 평가도 가능하다고 판단되며 앞으로 헤미셀룰로오스의 재흡착 변수를 평가하는 토대가 될 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업의 지원에 의해 수행되었음.

인용문헌

1. Bhaduri, S. K., I. N. Ghosh, et al. (1995). "Ramie Hemicellulose as Beater Additive in Paper Making from Jute-Stick Kraft Pulp." Industrial Crops and Products 4(2): 79-84.

2. Brannvall, E. and M. E. Lindstrom (2007). "The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment." Tappi Journal 6(10): 19-24.

3. Canettieri, E. V., G. J. D. M. Rocha, et al. (2007). "Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of Eucalyptus grandis residue using response surface methodology." Bioresource Technology 98(2): 422-428.

Dahlam, O., J. Sjoberg, et al. (2003). "Effects of surface hardwood xylan on the

quality of softwood pulps." Nordic Pulp & Paper Research Journal **18**(3): 310-315.

4. Kohnke, T. and P. Gatenholm (2007). "The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp." Nordic Pulp & Paper Research Journal **22**(4): 508-515.

5. Lima, D. U., R. C. Oliveira, et al. (2003). "Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking." Carbohydrate Polymers **52**(4): 367-373.

6. Mobarak, F., S. F. Elkalyoubi, et al. (1992). "Hemicelluloses as Additive in Papermaking .5. Rice Straw and Bagasse Hemicelluloses as Retention Aid for Fillers." Cellulose Chemistry and Technology **26**(1): 125-130.

7. Molin, U. and A. Teder (2002). "Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength." Nordic Pulp & Paper Research Journal **17**(1): 14-+.

8. Ververis, C., K. Georghiou, et al. (2007). "Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements." Bioresource Technology **98**(2): 296-301.