

카르복시메틸화 전처리와 고압 균질기를 통한 사과 박의 나노 섬유화

Audrey Zahra¹, 송우용¹, 임서경², 성현아^{3†}, 신수정^{4‡}

접수일(2022년 1월 7일), 수정일(2022년 4월 22일), 채택일(2022년 4월 26일)

Apple nanofiber from apple-waste powder prepared by carboxymethylation and high-pressure homogenization

Audrey Zahra¹, Woo-Yong Song¹, Seo-Kyung Lim², Hyeon-A Seong^{3†} and Soo-Jeong Shin^{4‡}

Received January 7, 2022; Received in revised form April 22, 2022; Accepted April 26, 2022

ABSTRACT

Apple powder residue obtained after a beverage-making process was evaluated to determine if it is suitable for making nanofibers by the carboxymethylation substitution reaction as pretreatment and high-pressure homogenization for nanofibrillation with three different cultivars. The sugar compositions of the three cultivars (Arisu, Busa, and Gamhong) were similar, but the uronic acid content (glucuronic acid, galacturonic acid) was lower and glucose content higher in the Gamhong cultivar than in the other cultivars. This characteristic resulted in a lower negative zeta potential of the Gamhong cultivar than of the other cultivars. In nanoparticle size analysis, the nanofiber width was 55.4–56.9 nm for the Arisu and Busa cultivars, which was smaller than the nanofiber width of 84.3–84.4 nm of the Gamhong cultivar for a 0.4 degree of substitution carboxymethylated apple nanofiber.

Keywords: Apple powder, apple nanofiber, galacturonic acid, pectin, cosmetic ingredient

1 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University), 대학원생

2 네이처코스트텍(주)(Naturecostech Inc, Cheongju Chungbuk, Korea) 연구원

3 충북대학교 생화학과(Department of Biochemistry, Chungbuk National University), 교수

4 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: haseung@chungbuk.ac.kr (Address: Department of Biochemistry, Chungbuk National University, Cheongju, 28644, Republic of Korea)

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr (Address: Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, 28644, Republic of Korea)

1. 서론

사과는 국내에서 널리 생산, 소비되고 있는 과일로 저온 저장이 가능하여 1년 내내 시장에 출시되고 있는 과일이다. 사과에는 식이섬유와 비타민 C가 풍부하고¹⁾ polyphenol계 화합물과 flavonoids 화합물이 풍부하여 다양한 항산화 성분을 지니고 있다.²⁻⁴⁾ 사과의 열매껍질에는 과육보다 2-9배 정도 항산화 성분을 함유하고 있다.⁵⁻⁷⁾

사과 표면의 왁스 층에서 확인된 ursolic acid는 트리테펜계 화합물로 항염증, 항균, 항 혈관 신생뿐만 아니라 사이토독신, 심혈관 효과를 포함하는 생리활성 물질로 알려져 있다.⁸⁾ 이런 성분들은 기능성 식품 소재뿐만 아니라 화장품 소재로 이용할 수 있다.⁹⁾

사과 박의 성분은 지역과 품종에 따라 다르지만, 수분을 제외하면 당류, 펙틴, 조섬유를 주성분으로 하고 단백질, 지방, 회분을 부성분으로 한다.¹⁰⁾ 펙틴은 과채류의 세포벽에 존재하는 다당류로, 식품이나 화장품의 겔화제, 안정제, 점증제 등으로 사용할 수 있다. 펙틴을 추출하기 위해서는 불용성의 프로펙틴에 고온의 산 용액으로 가수분해 하여 펙틴과 중성 다당류, 검류, 탄닌 등 다른 수용성 성분과 함께 추출한다.

그 외에는 헤미셀룰로오스 분해 효소를 사용하여 높은 중합도를 갖는 고기능성 펙틴을 추출할 수 있다.¹¹⁾ Exo-polygalacturonase 효소를 사용하여 사과껍질에서 펙틴을 추출할 수 있다. 효소를 사용하면 불용성 펙틴 형태로 추출할 수 있으며, 이는 수용성 형태로 추출되는 산 가수분해 공정에 비하여 산업적으로 원료 사용에 장점이 있다.¹²⁾

산, 염기를 이용하여 추출한 사과 박의 galacturonic acid은 염기로 추출하는 경우 69.0-73.8%, 중성 추출에서 76.1%, 산성 추출에서 76.8-77.5%의 함량을 확인하였다.¹³⁾ 사과 박을 효소 처리하여 용해한 후 회수한 성분의 탄수화물 조성분석 결과 galacturonic acid(94-64%), arabinose(14-23%), galactose(6-15%)와 소량의 rhamnose, xylose, glucose로 구성되어 있다.¹⁴⁾ 사과 박의 식이섬유는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 검류 등으로 구성되어 있고 이런 식이섬유는 bulk-ing agent로 장내 이동성과 대변의 수분함량을 증가시킨다고 보고되었다.¹⁵⁾

우리나라의 사과 총생산량은 2017년을 기준으로 약 54만

5천 톤이며 사과 가공품은 주로 식품으로 이용되며, 이 중 음료의 경우 과육과 과피가 부산물로서 폐기물로 처리되고 있다. 사과내에는 다양한 추출성분을 가지고 있어 이것들을 성분으로 이용한 화장품 소재화 기술들이 시도되고 있다. 사과 박을 추출하여 항산화, 미백, 항염증 활성, 세포독성에 영향을 미치는 총 polyphenol과 flavonoid 성분에 대한 효과를 조사하여 화장품 소재로 적합성을 보고하였다.¹⁶⁾

기존 사과를 화장품 원료로 사용하려는 시도들은 대부분 사과에서 생리활성 성분을 추출하여 화장품에 적용하는데 그쳤다. 하지만 본 연구에서는 사과의 생리활성 성분에 초점을 맞추는 것이 아닌, 사용하는 식품 가공공장에서 발생하는 과육과 과피를 원료로 나노 입자화 하여 화장품 소재화 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서 사용한 사과는 충주 농업기술센터에서 제공한 아리수, 부사, 감홍 품종 3종을 사용하였다. 카르복시메틸화 전처리에 사용된 약품으로 에탄올(삼전화학, 99.0% 순도), 가성소다(OCI 화학, 순도 99.0%), 모노염화아세트산(monochloroacetic acid, Denak Co, Ltd, 일본)을 사용하였다. 리그닌 함량 분석에 사용한 황산(삼전화학, 98%), 산 가수분해 단당 분석에 사용한 중수(D₂O, Sigma-Aldrich, Co, USA, 99.0%)를 사용하였다.

2.2 방법

2.2.1 사과 박 분말의 제조

공급받은 사과를 껍질을 포함하여 믹서로 분쇄한 후 여과 및 원심분리를 통해 과즙이 제거된 사과 박을 제조하였다. 제조된 사과 박은 실내에서 건조한 후 다시 오븐에서 105℃에서 6시간 이상 건조하였으며, 건조된 사과 박은 믹서로 분쇄하여 18 mesh(1 mm) 이하의 크기로 분말화 하여 이후 실험에 사용하였다.

2.2.2 건조된 사과 박 분말의 카르복시메틸화 처리

사과 분말 30.0 g을 사용하여 카르복시메틸화 치환 반응을 실시하였다.¹⁷⁾ 두 가지 다른 치환도로 반응시키기 위하여 사용한 약품의 사용량을 Table 1로 정리하였다.

Table 1. Chemical for carboxymethylation reaction with different degree of substitution reactions

Sample	Ethanol (ml)	NaOH (g)	MCA (g)	Apple (g)
DS 0	—	—	—	30
DS 0.2	200	4.44	4.33	30
DS 0.4	200	8.89	8.67	30

2.2.3 카르복시메틸화 처리된 사과 박 분말의 나노 섬유화

카르복시메틸화 전처리 된 사과 박 분말을 2.0%로 증류수를 첨가하여 현탁액을 만든 후 균질기(IKA T25 Digital Ultra Turrax, Germany)로 6,500 rpm으로 10분간 처리한 후 고압균질기(High Pressure Homogenizer, Panda PLYS 2000, GEA, Italy)로 처리하여 나노 섬유화를 시켰다. 처리조건은 600 bar의 압력을 유지 시키면 4회 장비를 통과시켰다.

2.3 분석

2.3.1 사과 박 분말 구성당 분석

사과 박 분말(20.0 mg)의 구성 당당 분석을 위하여 펙틴 및 섬유소의 다당류를 72%의 황산(0.6 ml)을 사용하여 30℃에서 1시간 동안 1차 가수분해 후 중수(D₂O, 3.0 ml)로 희석한 후 100℃에서 1시간 동안 2차 가수분해 반응을 시켰다. 냉각 후 단당이 포함된 용액을 여과하여 NMR 튜브에 넣은 후 Bruker사의 Avance 400 MHz 장비를 사용하여 ¹H-NMR 분석을 실시하였다. 분석 후 NMR 스펙트럼에서 아노머성 수소를 분석하여 구성 단당류를 정량 분석하였다.

2.3.2 나노 입도 분석기 분석 및 제타 전위차 분석

나노 섬유화된 사과 박 분말 성분을 증류수 0.02% 농도로 희석하여 분석에 사용하였다. Zeta sizer Nano ZS (Malvern Panalytical, England)를 장비를 사용하여 25℃에서 3회 측정하였다. 분석 모드를 달리하여 나노 입도 분석과 제타 전위차를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사과 박 분말 구성하는 단당 조성 분석

사과 박은 사과 껍질과 과육 내 존재하는 섬유로 구성되어 있다. 사과 껍질 내 펙틴질뿐만 아니라 폴리페놀이나 플라보노이드 성분이 풍부하다고 보고되어 왔다. 하지만 구성 당에 관련된 정보는 한정적이다. 본 연구에서 사과 박을 에탄올을 사용하여 추출물을 제거한 것을 산 가수분해하여 구성당 조성을 추정하였다.

화학 이동(chemical shift)값 4.2–5.4 ppm 피크 영역의 각 피크를 적분하여 단당 조성을 분석하였다. 각 단당의 화학 이동 값과 피크 형태를 Fig. 1로 보여주었다. 사과 품종별 단당의 함량의 차이는 있었지만, Table 2에서와 같이 주성분은 49.8–64.9% 구성하는 포도당(glucose)이며, 다른 성분은 갈락토스우론산(galacturonic acid), 갈락토스, 글루코스우론산(glucuronic acid), 아라비노스, 자일로스, 만노스, 람노스(rhamnose)가 포함되어 있었다.

감홍 품종의 경우 포도당의 함량이 높고 다른 품종에 비교하여 galacturonic acid와 glucuronic acid 함량이 낮았다. 이것은 사과껍질의 펙틴 함량이 타 품종보다 낮은 것에 기인한다. 부사 품종의 경우 다른 품종에 비하여 포도당 함량이 낮고 아라비노스 함량이 높은 경향을 보였다.

3.2 사과 박 분말과 카르복시메틸화 처리된 분말의 제타 전위차

사과 박 분말은 사과 과육의 셀룰로오스 기반 섬유질과 펙틴질이 풍부한 과피로 구성되어 있다.

사과 껍질의 건조 중량 기준으로 펙틴이 8–11%의 중량을 차지한다.¹¹⁾ 사과의 펙틴은 rhamnagalacturonan을 주성분으로 하고 있으며¹⁷⁾ 구성 당은 rhamnose와 galacturonic acid이다. 사과 박의 성분은 지역과 품종에 따라 다르지만, 수분을 제외하면 당류, 펙틴, 조섬유가 주성분이다.¹⁰⁾ 사과 박을 효소 처리하여 용해시킨 후 회수한 성분의 탄수화물 조성분석 결과 galacturonic acid(40–64%), arabinose(14–23%), galactose(6–15%)와 소량의 rhamnose, xylose, glucose로 구성되어 있다.¹⁴⁾ 사과 박 식이섬유는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 검류 등으로 구성되어 있고 이런 식이섬유는 bulking agent로 장내 이동성과 대변의 수분함량을 증

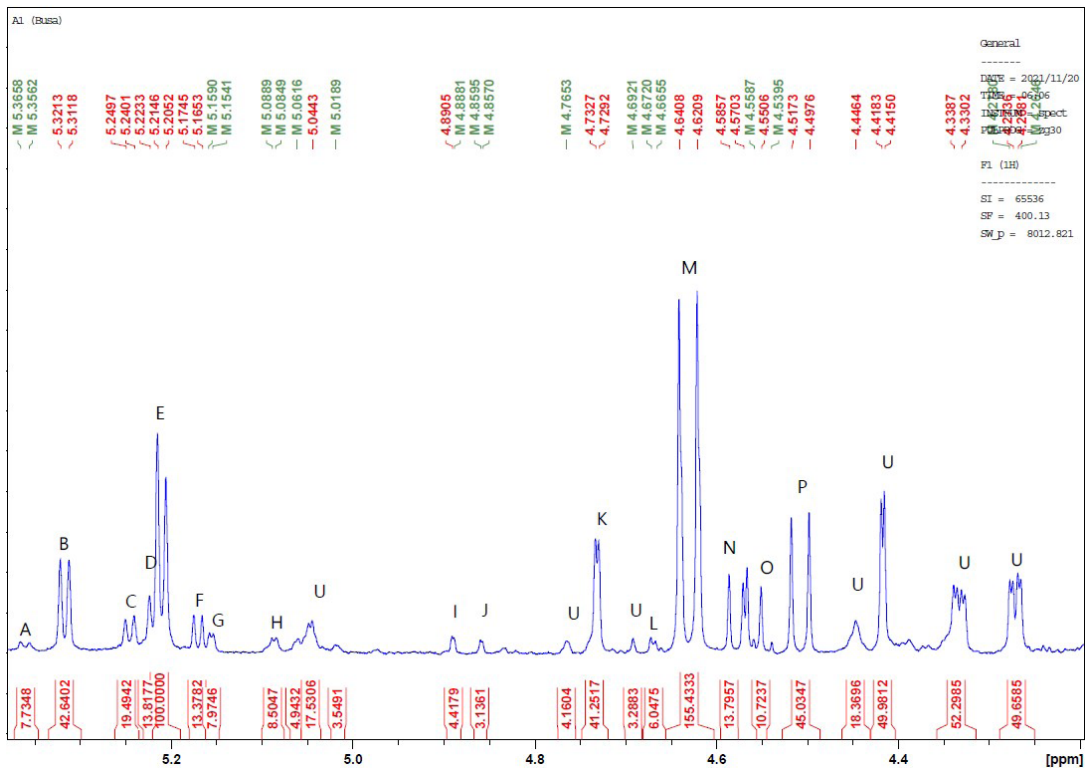


Fig. 1. ¹H NMR dried apple cultivar Busa after ethanol extraction, Signal: A, α-glucuronic acid; B, α-galacturonic acid; C, α-galactose; D, α-arabinose; E, α-glucose; F, α-xylose; G, α-mannose; H, α-rhamnose; I, β-mannose; J, β-rhamnose; K, β-galacturonic acid; L, β-glucuronic acid; M, β-glucose; N, β-galactose; O, β-xylose; P, β-arabinose; U, unknown.

Table 2. Monosaccharides composition of apple with 4 different cultivars

Sample	Polysaccharide (%)							Polysaccharide total	
	galactose	glucuronic acid	arabinose	glucose	xylose	mannose	rhamnose		
Arisu	8.13	2.28	8.50	52.93	7.92	2.05	1.99	16.19	100.0
Busa	8.91	2.74	11.53	49.80	6.72	2.17	2.05	16.08	100.0
Gamhong	4.64	1.48	9.27	67.94	5.22	2.71	1.75	6.99	100.0

가시킨다고 보고되었다.¹⁵⁾

본 연구에서 사과 박의 당류 성분으로 다당을 단당으로 전환 시킨 후 분석한 결과 Table 2에서와 같이 포도당이 가장 높은 함량을 보였으며 아리수, 부사 품종에서는 함량이 49.8-52.9%를 차지하였지만, 감홍 품종은 67.9%로 다른 품종보다 포도당 함량이 높았다. 이것은 셀룰로오스 함량의 차이로 해석된다.

셀룰로오스는 포도당이 베타-1,4-결합으로 연결되어

있어 일반적으로 카르복실기를 포함하고 있지 않다. 박테리아 셀룰로오스는 -2.6 mV의 제타 전위로¹⁸⁾ 목재 펄프의 -36.8 mV보다 매우 낮다.¹⁹⁾ 이것은 셀룰로오스는 음이온을 포함하지 않고 헤미셀룰로오스 내에 존재하는 글루쿠론산의 카르복실기가 음이온으로 이온화되기 때문이다.

사과 박의 제타 전위차가 음이온이 높은 것은 셀룰로오스보다는 galacturonic acid가 풍부한 펙틴 성분에서 기

인한 것으로 보인다. 카르복시메틸기가 도입되면 사과 박의 제타 전위의 음이온이 증가하게 되며 각 사과 품종별 카르복시메틸화에 의한 음이온의 증가 정도가 달랐다.

카르복시메틸화 전처리 하지 않은 사과 박의 제타 전위를 품종별로 측정하였다. 품종에 따라 차이가 있지만 35.9–37.7 mV의 범위 내의 음이온이 존재하였다. 사과 내 존재하는 펙틴 유래 카르복실기의 함량을¹²⁾ 추정하기 위하여 전처리 하지 않은 사과 박 분말을 이용하여 확인하였고 (DS 0) Fig. 2에서와 같이 카르복시메틸 치환반응 후 음전하 제타 전위가 증가하였다. 감홍 품종은 Table 2에서와 같이 glucuronic acid와 galacturonic acid 함량이 타 품종에 비하여 떨어지고 이것은 무 처리

사과 박 분말의 제타 전위가 -35.9 mV로 타 품종에 비하여 음이온 전위가 떨어지는 것이 Fig. 2에서 확인되었다. 같은 약품을 사용한 카르복시메틸화 치환반응에서 감홍의 음이온 전하 증가 정도가 가장 효과적인 것으로 Fig. 2에서 확인되었다. 이것은 카르복시메틸화 반응에 포도당 기반의 셀룰로오스가 치환반응이 잘 반응한 것으로 생각된다. 셀룰로오스의 경우 카르복시메틸화 처리 전 전위차 -36.8 mV에서 -58.1 mV까지 증가한 것이 보고되었다.¹⁹⁾

3.3 사과 박 나노 섬유입자의 크기

사과 박의 나노 섬유화는 음전하 밀도, 화학적 조성, 펙틴과 셀룰로오스 비율 등 다양한 요소에 의하여 결정된다. 목재 펄프를 원료로 나노 섬유를 만드는 경우 치환도를 증가시키면 폭이 더 작은 나노 섬유가 만들어진다.

카르복시메틸 전처리로 카르복실기 음이온의 함량이 증가하면 기계적 처리 공정에서 입자가 쉽게 나노화 된다.¹⁸⁾ 사과 박 분말의 나노 섬유화 공정에서도 이런 경향이 확인되었다. 나노 섬유화가 진행됨에 따라 Table 3에서와 같이 폭뿐만 아니라 길이도 감소하였다. 아리수와 부사 품종의 사과 박 분말이 다른 품종에 비하여 나노화가 쉽게 진행되어 치환도 0.4로 전처리 된 경우 55.4–56.9 nm의 평균 폭의 나노 섬유를 생산하였다. 감홍의 경우 치환도 0.4로 전처리 된 경우 84.3 nm의 폭을 가진 것으로 확인되었다. 하지만 목재 펄프를 카르복시메틸화한 후 나노 섬유화 공정에 비하여 폭이 더 넓은 나노 섬유가 만들어졌다.

치환도 0.2보다 치환도를 0.4로 제조한 나노 섬유의 폭이 더 좁게 제조되었다. 이런 경향은 목재 펄프의 카르복시메틸화 치환도가 높아질수록 폭이 좁아지는 것과 유사한 경향으로 생각된다.²²⁾

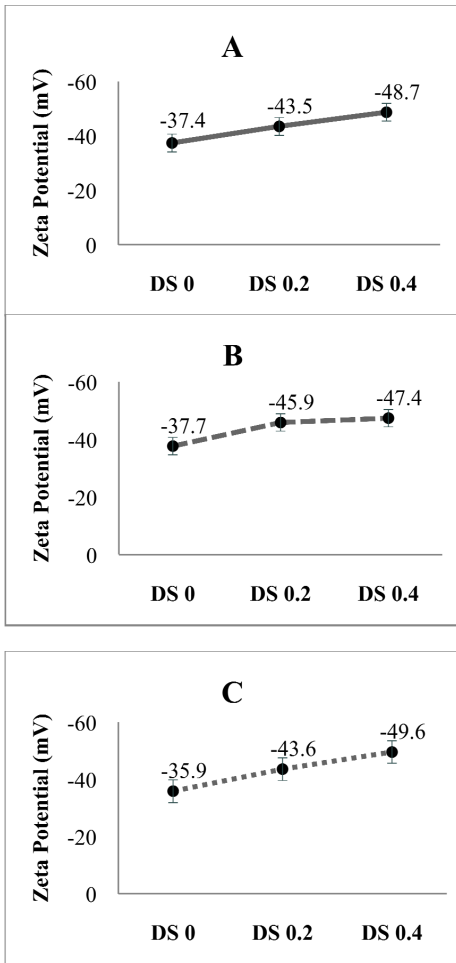


Fig. 2. Zeta potential of different DS carboxymethylated apple powder. A, Arisu; B, Busa; C, Gamhong.

Table 3. The particle size of apple nanofiber measured by nano particle analyzer

Sample	Width (nm)	Length (nm)
Arisu DS 0.2	118.1 ± 13	1556 ± 74.8
Busa DS 0.2	139.7 ± 19.2	1257.7 ± 40.6
Gamhong DS 0.2	146.5 ± 38.9	1309.3 ± 41.4
Arisu DS 0.4	56.9 ± 4.6	376.2 ± 29.6
Busa DS 0.4	55.4 ± 0.8	415.7 ± 87.2
Gamhong DS 0.4	84.3 ± 3.2	411.3 ± 35.3

4. 결론

카복시메틸화 전처리 후 나노 섬유화 공정을 적용하여 3가지 품종의 사과 박 분말을 나노 섬유화하였다. 원료의 당 분석 결과 3가지 품종(아리수, 부사, 감홍)의 당 조성은 유사하였지만 감홍 품종은 우론산 함량(glucuronic acid, galacturonic acid)이 다른 품종에 비하여 떨어지고 포도당 함량이 높았다. 이러한 우론산 함량의 차이는 제타 전위차 분석에서 낮은 음전하 함량을 보였으며, 전처리 없이 나노화 할 경우 아리수와 부사 품종이 유리할 것으로 판단되었다. 나노화 과정에서 셀룰로오스의 원활한 나노화를 위하여 카르복시메틸화 치환반응으로 카르복시메틸기를 도입한 후 나노섬유화를 시도하였다. 치환도가 높은 전처리를 실시한 후 나노섬유화한 경우 입자의 크기가 작았으며 치환도 0.4로 치환된 아리수와 부사 품종은 나노 섬유화의 폭이 55.4-56.9 nm로 감홍의 84.3-84.4 nm보다 작았다.

사 사

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2020)지원을 받아 작성되었음.

This research was supported by Chungbuk National University Korea National University Development Project (2020).

Literature Cited

1. Park, J. Y., Ryu, H. U., Shin, H. S., Lim, H. K., Son, I. C., Kim, D. I., Jeong, H. S., and Lee, J. S., Effects of CuEDTA and FeEDTA foliar spray on antioxidant activities of apple, *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41:1305-1309 (2012).
2. Alvarez-Parrilla, E., Laura, A. D., Torres-Rivas, F., Rodrigo-Garcia, J., and Gonzalez-Aguilar, G. A., Complexation of apple antioxidants: chlorogenic acid, quercetin and rutin by β -Cyclodextrin (β -CD), *J Inclusion Phenom* *Macrocyclic Chem* 53:121-129 (2005).
3. Stracke, B. A., Rufer, C. E., Bub, A., Seifert, S., Weibel F. P., Kunz C., and Watzl, B., No effect of the farming system (organic/onventional) on the bioavailability of apple (*Malus domestica* Bork., cultivar Golden Delicious) polyphenols in healthy men: a comparative study, *Eur J Nutr* 49:301-310 (2010).
4. Kim, S. H. and Park, I., Comparison of anti-oxidant activities of various meat broths served with oriental noodles, *Korean J Food Nutr* 26:150-153 (2013).
5. Lee, K. W., Kim, Y. J., Kim, D. O., Lee, H. J., and Lee, C. Y., Major phenolics in apple and their contribution to the total antioxidant capacity, *J Agric Food Chem* 51:6516-6520 (2003).
6. Schieber, A., Hilt, P., Streker, P., Endre, H.U., Rentschler, C., and Carle, R., A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace, *Innovative Food Sci Emerging Technol* 4:99-107 (2003).
7. Tsao, R., Yang, R., Young, J. C., and Zhu, H., Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC), *J Agric Food Chem* 51:6347-6353 (2003).
8. Alvarado, H. L., Abrego, G., Garduno-Ramirez, M. L., Clares, B., Garcia, M. L., and Calpena, A. C., Development and validation of a high-performance liquid chromatography method for the quantification of ursolic/oleanic acids mixture isolated from *Plumeria obtusa*, *J Chromatogr B* 983:111-116 (2005).
9. Lee, K.-H., Yoon, Y.-J., Kwon, H.-W., and Lee, E.-H., Antioxidant component and activity of different part extracts in apple (*Malus domestica* cv Fuji), *Korean J Food Nutr* 31(6): 858-864 (2018).
10. Hang, Y. D., Production of fuels and chemicals

- from apple pomace, *Food Technol* 41:115-117 (1987).
11. Choi, D.-W., A study on pectin extraction from apple cell wall by enzyme, *Korean J Food Nutr* 9(4):413-418 (1996).
 12. Lee, S.-C., Yuk, H.-G., Bae, Y.-J., Hwang, Y.-I., Choi, J.-S., and Cho, Y.-J., Extraction of pectin with exo-polygalacturanase from apple pomace, *Korean J Food Sci Technol* 31(1): 68-73 (1999).
 13. Kim, H.-J., Hur, J.-K., Huh, C.-S., and Baek, Y.-J., Effects of extractants on the characteristics of soluble dietary fiber from apple pomace, *Korean J Food Sci Technol* 33(2):161-165 (2001).
 14. Sudha, M. L., Baskaran, V., and Leelavathi, K., Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect of the rheological characteristics and cake making, *Food Chem.* 104:686-692 (2007).
 15. Kim, J., Shin, J., and Yang, J.-Y., Nutritional analyses and antioxidant activity of apple pomace, *Journal of the Life Science* 31(7):617-625 (2021).
 16. Barreira, J. C. M., Arraibi, A. A., and Ferreira, C. F. R., Bioactive and functional compounds in apple pomace from juice and cider manufacturing: potential use in dermal formulations, *Trends in Food Science & Technology* 90:76-87 (2019).
 17. Kravtchenko, T. P., Voragemn, A. G. J., and Pilnik, W., Analytical comparison of three industrial pectin preparations, *Carbohydrate Polymers* 18:17-25 (1992).
 18. Kono, H., Tsukamoto, E., and Tajima, K., Faciel post-carboxymethylation of cellulose nanofiber surface enhanced water dispersibility, *ACS Omega* 6:34107-34114 (2021).
 19. Azrak, S. A., Gohl, J. A., Moon, R. J., Schueneman, G. T., Davis, C. S., and Youngblood, J. P., Controlled dispersion and setting of cellulose nanofibrils-carboxymethyl cellulose pastes, *Cellulose* 28:9149-9168 (2021).
 20. Song, W.-Y., Juhn, S., Gwak, J. H., Shin, S.-J., and Seong, H.-A., Width and length measurement of cellulose nanofibril by nanoparticle analyzer-compariusion with TEM image analysis, *Journal of Korea TAPPI* 51(1):121-127 (2019).
 21. Im, W., Lee, S., Rajabi Abhari, A., Youn, H. J., and Lee, H. L., Optimization of carboxymethylation reaction as a pretreatment for production of cellulose nanofibrils, *Cellulose* 25:3873-3883 (2018).