

청변목재의 추출물함량 변화와 펄프화특성

Changes in Extractives of Blue Stained Woods and Its Pulping

조남석¹⁾ · 이종규²⁾ · 정선화¹⁾ · Natalia Pashenova³⁾ · P.T.B. Hop⁴⁾

1) 충북대학교 산림과학부 · 2) Forest Entomology Laboratory, Kangwon National University, Chunchon, Korea · 3) V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, 660036, Krasnoyarsk, Russia · 4) Institute of Biotechnology, Center for Natural Sciences & Technology, Hanoi, Vietnam

요 약

변색목재의 화학적 성질을 조사한 결과, 처리전.후의 유기용매추출물 함량에 있어서 소나무재 및 리기다소나무재 공히 노화 및 변색균처리로 그 함량이 낮아지는 결과를 나타냈는바, fatty acids와 sterols 은 3주간 노화처리로 10.6-11.2%, 변색균처리로 36-41.1%의 높은 감소율을 나타냈다. triglycerides도 3주간 노화처리로 5.68-9.4%, 변색균처리로 38.5-40.0% 높은 감소율을 나타냈다. resin acids의 경우 3주간 노화처리로 6.1-11.3%, 변색균처리로 36-41.5%의 감소율을 나타냈다.

변색목재의 펄프화와 관련하여 소나무재 및 리기다소나무재의 크라프트펄프화결과, 알칼리펄프화에 비하여 펄프수율이 2-3% 높아졌다. 최적펄프화조건으로 활성알칼리농도 20%에서 펄프수율이 46.9-47.8%, reject율이 3.21-3.52%로 낮았다. 변색균처리한 목재도 활성알칼리 20%에서 펄프수율이 비교적 높은 43.5-45%를, reject율이 1.3-1.45%로서 변색균처리 모두에서 현저히 낮아짐을 알 수 있었다.

1. 서 론

목재의 변색은 벌채된 목재를 저장중에 있거나 이용될때까지 자연상태에 방치하였을

때 일어나며, 이러한 변색현상은 목재변색균에 의하여 일어난다. 이러한 목재의 변색은 목재의 미학적 가치를 떨어트려 재료로서의 가치를 상실하게 하는데, 목재 거래시 구매자의 거부감으로 인하여 계약이 파기되는 결정적인 역할을 하게 된다. 이용과 관련하여 건축재나 가구재로 이용될 때 목재의 미관을 떨어트려 치명적인 결함을 야기하게 되며, 경우에 따라서는 목재의 경도를 저하시키는데 소나무 변재의 경우 15-30%, 활엽수재의 경우 43-73%의 경도감소를 가져온다 (Encinas *et al.* 1998). 아울러 이러한 변색된 목재나 칩을 펄프재로 이용하여 펄프를 제조하였을 때 백색도가 낮은 저급의 펄프를 만들게 되어 펄프의 표백에 많은 약품과 비용이 소요(Chakravarty *et al.*, 1994) 되면서, 궁극적으로 최종 종이제품의 상품가치를 떨어트리게 한다 (Chidester *et al.* 1938; Roff *et al.* 1980; Blanchette *et al.* 1992; Seifert *et al.* 1987; Seifert 1993).

목재의 변색균은 Ophiostomatoid fungi 에 속하는 Ophiostoma 및 Ceratocystis 에 의해 일어나는데, 이들 변색균은 목재의 셀룰로오스 및 리그닌을 분해시키는 능력을 가지지 않으나, 수지, 추출물, 전분 및 간단한 당류를 분해시킨다. 이들이 신선함 목재에 침입하게 되면 청색, 회색, 갈색 내지는 흑색의 특징적인 변색을 변재부에 일으킨다 (Murdoch, 1992; Farrel *et al.*, 2000). *Ophiostoma* genus에 속하는 균류가 수지의 분해 및 청변균의 방제에 매우 효과적인 것이 보고(Farrel *et al.*, 1993; Farrel *et al.*, 2000)되었으며, 수지 및 수피의 제거에도 매우 효과적이었다 (Behrendt and Blanchette, 1997). 이러한 연구결과로서 시판 Cartapip 97은 *Ophiostoma piliferum* 의 분리균주들로부터 분리한 자낭포자를 mating시켜 제조되었으며, TMP를 생산하는 미국의 Bear Island Paper Co., Sandoz group 및 Robert Blanchette 및 Thomas Harrington 의 공동연구로 개발되었다 (Behrendt *et al.*, 1995a; Behrendt *et al.*, 1995b). Cartapip 97 접종을 통한 변색균의 생물학적 방제기술이 실험실적으로 실증되었으며 (Behrendt *et al.*, 1995a), 펄프제지공업을 위하여 변색균을 방제하기 위한 생물학적 방법의 개발이 진행 중에 있다 (Farrel *et al.*, 2000).

본 연구에서는 변색균에 의해 변색이 일어난 목재와 선발된 무색균주를 접종시킨 목재시료의 추출물함량을 포함한 화학적 조성의 변화를 조사하고 이들 목재의 펄프화특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 목재의 화학적 성질

성분분석용 시료는 음건 후 분쇄하여 40~60 메쉬로 분쇄한 다음, 알콜-벤젠 혼합액 (1:2)으로 8시간 탈지 처리하여 건조 후 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스, 회분등을 공시하였고, 냉수, 온수, 아세톤 및 1% NaOH추출물 등은 KS 규격에 의해 분석하였다.

2.2 아세톤추출물 구성분 측정

아세톤추출물중의 구성성분의 분석은 tetrahydrofurane에 녹인 vanillin을 내부표준품으로 가하여 HPLC(Hewlett packard HP 3396, Waters R401)를 행하였다.

2.3 목재의 펄프화특성

알칼리 펄프화는 활성알칼리 농도 18%, 20%, 22%에서, 크라프트펄프화는 활성알칼리 농도 18%, 20%, 22%, 황화도 25%의 조건에서 액비 1:6, 최고온도 170℃에서 소정 시간 증해하였다. 펄프 수율은 증해가 끝난 후 펄프를 해리기를 이용하여 해리한 후 부후너 여과기를 사용하여 여과하고, 충분히 수세한 후, 105℃의 항온 건조기에서 16시간 건조하여 총수율을 구하였으며, 펄프의 리그닌 함량은 Klason 리그닌법으로 정량하였고, 탈리그닌율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 목재의 화학적 성질

목재를 구성하는 주성분은 리그닌, 펜토산, 홀로셀룰로오스이며, 그 나머지가 부성분으로서 각종 용매에 추출되는 성분으로 이루어진다. 회분은 소나무재 0.38%, 리기다소나무 0.41%로서 유사하였으며, 아세톤추출물, 리그닌, 펜토산 함량이 리기다소나무가 1%정도 더 많았다.

3.2 변색제의 추출물함량 변화

표1은 아세톤을 사용하여 청변균 처리제의 추출성분의 함량을 측정한 자료로서 청변균의 처리에 의하여 수지의 함량이 급격히 감소됨을 알 수 있었다. 신선제의 수지함량은 천연적인 3주간의 노화처리로 약 20%의 수지함량이 감소되었으며, 청변균을 처리함

으로서 소나무재의 경우 25.1 - 30.4% 의 수지감소를 결과하였다. 한편 리기다소나무의 경우는 수지함량이 5.44%로서 소나무재보다 높았으며, 3주간의 자연노화처리로 19.3% 수지함량이 감소되었고, 청변균처리로 22.9 - 28.1% 감소되었다.

Table 1. Total acetone extractives of blue stained pine woods

Fungi	Contents, %	
	<i>P. densiflora</i>	<i>P. rigida</i>
Control 1 (fresh)	4.51	5.44
Control 2 (aged 3 weeks)	3.65	4.39
Blue staining fungi	3.14	3.96
Albino, BSFcs-1	3.23	3.91
Cartapip	3.38	4.19

표2는 소나무재의 resin 조성분의 변화에 미치는 청변균처리의 효과를 분석한 결과이다. 아세톤추출물을 분석한 결과, 정상재의 경우 그 상대함량이 fatty acids와 sterols이 23.4%로 가장 많았고, triglycerides 21.1%, resin acids 18% 로 이루어졌음을 알 수 있었으며, steryl esters은 거의 검출되지 않았고, 정성이 어려운 broad peak를 이루는 부분이 37.5% 나 있었다. 이 부분은 페놀화합물, lignan 및 non-lipid 화합물로 구성된 것(Chen *et al.*, 1994; Rocheleau *et al.*, 1998; Dorado *et al.*, 2000)으로 생각되

리기다소나무재의 아세톤추출물을 구성하는 성분들의 함량변화에 미치는 변색균처리 효과는 표 3에서 보는바와 같이 정상재의 경우 그 상대함량이 fatty acids와 sterols이 27.9%로 가장 많았고, triglycerides 22.5%, resin acids 23.8% 로 이루어졌음을 알 수 있었으며, steryl esters은 거의 검출되지 않았고, 정성이 어려운 broad peak를 이루는 부분이 25.8% 였다.

Table 2. Changes in resin components of blue stained red pine wood

Fungi	Contents in acetone extracts, %				
	Fatty acids & Sterols	Triglycerides	Resin acids	Steryl esters	Others
Control 1 (fresh)	1.07	0.96	0.82	-	1.71
Control 2 (aged 3 weeks)	0.95	0.87	0.73	-	1.76
Blue staining fungi	0.63	0.58	0.51	-	1.88
Albino, BSFcs-1	0.63	0.59	0.49	-	1.85
Cartapip	0.63	0.59	0.48	-	1.77

Table 3. Changes in resin components of blue stained pitch pine wood

Fungi	Contents in acetone extracts, %				
	Fatty acids & Sterols	Triglycerides	Resin acids	Steryl esters	Others
Control 1 (fresh)	2.18	1.76	1.86	-	2.01
Control 2 (aged 3 weeks)	1.95	1.66	1.65	-	1.96
Blue staining fungi	1.40	1.05	1.20	-	1.92
Albino, BSFcs-1	1.38	1.04	1.19	-	1.89
Cartapip	1.39	1.05	1.18	-	1.89

3.3 변색균 처리제의 펄프화특성

Table 4. The effect of active alkali on kraft pulp yields of *P. densiflora*

Fungi	Active alkali, %					
	18		20		22	
	Screened yields, %	Rejects, %	Screened yields, %	Rejects, %	Screened yields, %	Rejects, %
Control 1 (fresh)	43.0	5.61	47.8	3.52	43.6	2.95
Control 2 (aged 3 weeks)	42.8	5.09	46.6	3.31	43.7	2.87
Blue staining fungi	43.7	3.88	45.5	1.23	43.5	1.08
Albino, BSFcs-1	44.0	3.92	44.8	1.25	43.9	1.07
Cartapip	44.9	3.90	45.1	1.29	44.0	1.18

표4은 소나무재의 크라프트펄프화결과로서 알칼리펄프화의 결과와 비교하였을 때 펄

프의 수율이 2-3% 가까이 높아졌다. 활성알칼리농도에 따라 펄프의 수율이 변화하였으며, 18%의 농도에서의 펄프수율이 43.0%로 매우 낮았으며, 특히 reject율이 5.61%로서 가장 높았다. 20%에서는 reject율이 3.52%로 낮아지면서 펄프의 수율이 47.8%를 나타냈다. 활성알칼리농도 22%에서는 수율이 43.60%, reject율도 2.95%로 낮아졌다. 변색균처리한 목재도 활성알칼리 20%에서 펄프수율이 비교적 높은 약 45%를 나타냈으며, 특히 reject율이 변색균처리 모두에서 현저히 낮아짐을 알 수 있었으며, 활성알칼리 20%에서는 reject율이 1.3% 이하로 낮아졌다. 표 5은 리기다소나무재의 크라프트펄프 화결과로서 소나무펄프화의 결과와 비교하였을 때 펄프의 수율이 1-2% 가까이 낮아지는 것으로 나타났다. 활성알칼리농도에 따라 펄프의 수율이 변화하였으며, 18%의 농도에서의 펄프수율이 42.0%로 매우 낮았으며, 특히 reject율이 5.65%로서 가장 높았다. 20%에서는 reject율이 3.21%로 낮아지면서 펄프의 수율이 46.9%를 나타냈다. 활성알칼리농도 22%에서는 수율이 45.6%, reject율도 2.88%로 낮아졌다. 변색균처리한 목재도 활성알칼리 20%에서 펄프수율이 비교적 높은 약 43.5% 전후를 나타냈으며, 특히 reject율이 변색균처리 모두에서 현저히 낮아짐을 알 수 있었으며, 활성알칼리 20%에서는 reject율이 1.45% 이하로 낮아졌다.

Table 5. The effect of active alkali on kraft pulp yields of *P. rigida*

Fungi	Active alkali, %					
	18		20		22	
	Screened yields, %	Rejects, %	Screened yields, %	Rejects, %	Screened yields, %	Rejects %
Control 1 (fresh)	42.0	5.65	46.9	3.21	45.6	2.88
Control 2 (aged 3 weeks)	41.5	5.11	45.7	3.37	43.1	2.67
Blue staining fungi	40.7	3.93	43.5	1.45	42.8	1.32
Albino, BSFcs ⁻¹	41.2	3.88	43.9	1.41	42.2	1.27
Cartapip	41.8	3.86	43.8	1.45	43.5	1.29

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제 (R01-2001-000519) 및 한국과학기술기획평가단의 2002 과학기술자교류사업 (02러유·4-21-1) 의 지원으로 수행되었음.

인 용 문 헌

Behrendt C.J., and Blanchette R.A. 1997. Biological processing of pine logs for pulp and paper production with *Phlebiopsis gigantea*. Appl. Environ. Microbiol. 63(5). 1995-2000.

Behrendt C.J., Blanchette R.A., and Farrel R.L. 1995a. Biological control of blue stain fungi in wood. Phytopathology. 85, 92-97.

Behrendt C.J., Blanchette R.A., and Farrel R.L.. 1995b. An integrated approach using biological and chemical control , to prevent blue stain in pine logs. Can. J. Bot. 73, 613-619.

Blanchette R.A., Farrel R.L., and Burness T.A. 1992. Biological control of pitch in pulp and paper production by *Ophiostoma piliferum*. Tappi J. 75 (12), 102-106.

Chakravarty P., Trifonov L., and Hutchison L.J. 1994. Role of *Sporormiella similis* as a potential bioprotectant of *Populus tremelloides* wood against the blue-stain fungus *Ophiostoma piliferum*. Can. J. For. Res. 24, 2235-2239.

Chen T., Wang Z., Gao Y., Breuil C., Hatton J.V. 1994. Wood extractives and pitch problems: analysis and partial removal by biological treatment. Appita 46, 463-466.

Chidester G.H., Bray M.W. and Curran C.E., 1938. characteristics of sulfite and

kraft pulps from blue-stained southern pine. Paper Trade J. 106(14), 43-46.

Encinas O., Henningsson B., Daniel G. 1998. Changes in toughness and fracture characteristics of wood attacked by the blue stain fungus *Lasiodiplodia theobromae*. Holzforshung, 52(1), 82-88.

Farrel R.L., Blanchette R.A., and Brush T.S. 1993. Cartapip: a biopulping product for control of pitch and resin acid problems in pulp mills. J. Biotechnol., 30, 115-122.

Farrel R.L., Mulcahy J., and Nobbs R. 2000. Research in progress: resin degradation and brightness increase of radiata pine with fungal treatment in lab and mill trials. In: Proceed. of Intern. Symp. On Environmentally Friendly and Emerging Technologies for a Sustainable Pulp and Paper Industry, April 25-27, 2000, Taipei, 279-284.

Murdoch, 1992 Alternatives to Petroleum-Based Biocides for Protecting Hardwood Lumber and Manufactured Products / Transferring Technologies for Industry No. 4, ISSN 1064-3451

Seifert, K.A., W.E. Hamilton, C. Breuil, and M. Best. 1987. Evaluation of *Bacillus subtilis* C186 as a potential biological control of sapstain and mould on unseasoned lumber. Canadian Journal of Microbiology. 33(12), 1102-1107.

Seifert K.A. 1993. Sapstain of commercial lumber by species of *Ophiostoma* and *Ceratocystis*. In: *Ceratocystis* and *Ophiostoma*: Taxonomy, Ecology, and Pathogenisity. M.J. Wiengfield, K.A. Seifert and J.F. Webber, eds. American Phytopathological Society, St. Paul, MN. 141-151.