

제42회 일본목재학회대회 참가기 -셀룰로오스, 목재구조 및 재질분야의 연구동향*1-

김 남 훈*2

The 42nd Meeting of The Japan Wood Research Society -Research Aspects of Cellulose, Wood Structure and Wood Quality*1-

Nam-Hun Kim*2

1. 머리말

제42회 일본목재학회대회(The 42nd Annual Meeting of The Japan Wood Research Society)가 1992년 4월 2일부터 4일까지 3일간 일본 Nagoya(名古屋) 시의 Nagoya대학에서 개최되었다. 본 대회에는 총회원 2092명(1992년 4월 현재)의 회원중 837인이 참가하였고, 총 547건의 연구 발표가 있었다. 이러한 발표건수는 지난해의 41회 Matsue(松江) 대회보다는 26건이 많은 것으로 해마다 연구발표와 참가자수가 늘어나고 있다. 분야별 발표수는 Table1에 정리하였다. 필자는 이상의 여러분야 중에서 셀룰로오스, 조직구조 및 재질분야에 관심을 갖고 이 세 연구발표장을 중심으로 돌며 경청하였다. 여기서 이들 세분야의 발표에서 배운 연구의 내용과 느낀 소감에 대한 간단히 서술하고자 한다.

해 4건, 당분석 3건, 그외 키토산의 응용등 3건

Table 1. Presented papers

Research section	No. of papers
Wood formation and culture	14
Wood structure	26
Habitation	24
Wood quality	22
Physical and mechanical properties	36
Strength	32
Wood drying	13
Wood machining	30
Timber engineering	30
Boards	22
Adhesives	16
Chemical processing	38
Pulp and paper	23
Cellulose and hemicellulose	44
Lignin	35
Extractives	35
Preservation	37
Mushroom	19
The others	11
Poster	31
Total	547

2. 연구동향

2.1 셀룰로오스 분야

셀룰로오스 분야는 헤미셀룰로오스도 함께 다루어져 총 44건의 발표가 있었다. 내용별로는 결정구조해석 10건, modification 9건, bacteria 균에 의한 다당의 합성 6건, 올리고당 및 당질 중합체의 화학합성 5건, 형태변화 4건, 효소분

* 1. 接受 1992年 5月 19日. Received May 19, 1992.

* 2. 강원대학교 임과대학, College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

으로 결정구조해석의 내용에 대해서만 서술한다.

cellulose의 결정구조에 관한 연구는 1937년 Meyer-Misch 모델⁵⁾이 제안된 이래 1970년대부터 Sarko 연구팀^{6-12, 18)}과 Blackwell 연구팀²⁻⁴⁾에 의해 괄목할만한 성과를 이루었다. 1980년대에 들어 valonia cellulose 결정의 격자상을 전자현미경으로 촬영하는데 성공한 Sugiyama 등¹³⁻¹⁴⁾의 연구는 가설로만 설명되던 결정의 실체를 밝혀주므로 해서 셀룰로오스 연구의 전환점을 만들어주는 대단한 업적으로 평가 받고 있다. 그러나 현재도 cellulose chain의 packing과 conformation, cellulose I family에서 cellulose II family로의 변태메카니즘등은 미해결의 문제로 남아있는데 이번에도 이와 관련된 내용이 주로 발표되었다.

첫번째 발표자인 和田 등은 diffractometry를 이용하여 천연셀룰로오스의 2相性($I\alpha/I\beta$)을 과제화하여 즉 algal-bacterial type($I\alpha$ rich)과 cotton-ramie type($I\beta$ rich)으로 구분하였다. 구분할 수 있는 근거로서 algal-bacterial type의 주요 결정면인 (100), (010), ($\bar{1}\bar{1}2$), (110) 및 $\{(1\bar{2}3), (\bar{1}\bar{1}4)\}$ 의 면간격이 260°C의 가열처리에 의해 cotton-ramie type의 주요 면간격인 (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (102), (200) 및 $\{(023), (004)\}$ 으로 변화하는 것을 들고 있다. Sugiyama 등^{1, 15-17)}은 전자선회절법, NMR 및 IR법을 이용하여 algal-bacterial type은 삼사정계(triclinic unit cell)이고 cotton-ramie type은 단사정계(monoclinic unit cell)로 설명하고 있다.

두번째 발표자인 齊藤 등은 전자선회절법과 SEM을 이용하여 valonia와 tunicin의 microfibril구조를 조사하였다. 이들은 cellulose 결정이 전자선손상을 가능한 받지않는 방법에 의해 지금까지 얻은 전자선회절도보다 훨씬 많은 회절점(자오선 약 14층선까지) 있는 전자선회절도를 촬영하여 단사정계와 삼사정계가 공존하는 것을 보여주었다. 또 시료면을 경사시켜(0-45°) 얻은 회절도에 의해 면배향의 정도를 조사한 결과 Tunicin의 면배향은 일정한 경향이 없이 상당한 변화가 있었다. SEM 관찰한 결과 Tunicin의 microfibril은 층진물에 묻혀있고 알칼리 처리에 의해 felt모양으로 나타났으며 microfibril은 막면에 평행한 라멜라를 형성하고 있으나 배향성은 없었다고 보고하였다.

세번째로 岡野 등은 셀룰로오스 및 chitin의

결정변태에 관하여 지금까지의 연구결과를 토대로 심도있는 고찰을 하였다. 요약하면 1)셀룰로오스 $I\alpha$ 는 $I\beta$ 로 고온처리에 의해 변화하고 이 변화는 불가역적이다. 2)셀룰로오스 I은 평행쇄 구조이고 셀룰로오스 II는 역평행쇄 구조이다. (이것은 Sugiyama 등¹⁴⁾의 연구를 증거로 잘 설명되었다.) 3)셀룰로오스는 cellulose I family와 cellulose II family가 있다. 4)셀룰로오스 I은 적당한 농도의 알칼리 처리에 의해 알칼리셀룰로오스 I로 변화하고 이것은 또 IIA, IIB, III, IV등으로 변하여 이들은 결국 cellulose II로 변태된다. 5) chitin은 산처리에 의해 그 구조가 변화한다. (β chitin에서 α chitin으로). 이 변화과정중 산팽윤 상태에서는 결정은 모두 무정형으로 존재하므로 분자쇄의 packing 혹은 conformation의 변화(C1-01 bond와 01-C4' bond)가 일어날 수 있다고 결론짓고 있다.

네번째로 杉山 등은 強磁場에 의한 셀룰로오스 미결정의 배향거동을 편광현미경, X선 및 전자현미경법에 의해 해석하였다. 즉 valonia와 tunicin을 66% 황산으로 가수분해하여 그 현탁액을 강한 균일자장내에 두고 cross nicol 하에서 복굴절의 변화를 측정하였다. 또 현탁액을 강자장 중에서 건조시켜 film을 제작하였다. 측정결과 분자쇄축이 자력선과 수직으로 배향하고 film내에서 미결정은 2축배향하고 있는 것을 알 수 있었다. 杉山 등은 이 실험을 통하여 셀룰로오스를 생합성할 경우 이와같은 방법을 이용하면 새로운 셀룰로오스 재료의 개발가능성을 시사하였다.

다섯번째로 空閑 등은 mercerization에 의한 결정의 변태기구를 설명하기 위한 실험의 하나로 알칼리 처리 농도변화에 따른 해섬 셀룰로오스의 형태변화를 관찰하였다. 그 결과 10% NaOH에서는 microfibril의 형태와 회절점에 변화가 없었으나 12%부터 변화가 일어나기 시작하여 16% 이상에서는 완전한 결정변태가 일어났다. 알칼리 팽윤시 NaOH분자는 결정격자내에 들어가 microfibril을 붕괴시켜 미세한 입자를 만들고 결국 셀룰로오스는 용해상태로 되어 재생시에는 구슬모양입자(beads)를 만든다고 추찰하였다. 이렇게 팽윤된 입자들의 전자선회절 결과가 얻어질 수 있으면 결정의 변태기구를 설명할 수 있는 중요한 정보가 될 것으로 생각되었다.

여섯번째로 秋島 등은 비결정셀룰로오스의 성

질을 구명하기 위하여 중수(D₂O) 치환법에 의해 accessibility를 측정하였다. 그 결과 반복된 건조처리에 의해 비결정셀룰로오스의 accessibility는 감소하지만 결정화는 일어나지 않았고 열수처리에 의해 결정화도가 비교적 낮은 셀룰로오스 IV로 변태하였다고 보고하였다.

磯具 등은 NaOD/D₂O 용액에서 팽윤된 ramie 섬유의 raman spectrum을 편광레이저로 측정하고 알칼리농도와 ramie 섬유의 수산기량의 변화와 분자쇄배향의 변화를 조사하여 셀룰로오스 I에서 셀룰로오스 II로의 변화기구를 검토하였다. 그 결과 셀룰로오스의 알칼리팽윤시 모든 수산기의 proton은 교환가능하고(모든 분자내 및 분자간 수소결합은 적어도 1회는 끊기므로), 알칼리 팽윤상태에서는 분자쇄의 배향이 없어진다는 결론을 얻어 X선에 의한 결과와의 차이(X선의 결과는 팽윤중에도 어느정도 배향성을 가짐)를 보고하고 있다.

岩田 등은 분자동력학을 적용하여 결정구조해석을 시도하였다. 분자의 3차원적구조를 이론적으로 취급하기 위하여는 양자화학적방법을 이용하는 것이 타당하지만 몇개의 원자로 이루어지는 단순한 구조이외에는 계산에 비현실적인 시간을 필요로 하므로 고전역학에 기인하여 경험적인 원자가역장으로 근사시키는 것이 보편적이다. 본연구에서는 두종류의 셀룰로오스 유도체의 3차원구조 즉, 분자내의 원자간 결합거리, 결합각, rotation각 및 비결합원자간 상호작용등을 컴퓨터를 이용하여 분자쇄의 potential energy가 가장 작은 값을 갖도록 시뮬레이션하였다. 같은 연구그룹인 田中 등은 셀룰로오스 분자쇄의 분자운동과정과 분자쇄형태의 변화를 온도조건을 바꾸어 시뮬레이션하였다. 이와같은 분자동력학적인 연구는 당유도체를 monomer 단위로한 기능성다당의 합성에 의해 얻어지는 다당유도체의 합성경로를 설계하고 그 성질과 기능을 예측하여 목적인 성질과 기능을 가진 다당의 구조를 선별하며 연구개발에 요하는 경비와 시간을 절약하여 연구 효율을 높이기 위하여 수행되고 있다. 현재 의약품개발분야에서는 많은 성과를 올리고 있으며 drug design으로서도 알려지고 있다. 이 방법은 셀룰로오스의 구조연구는 물론 많은 유도체의 구조해명 및 응용연구에 유효한 방법으로 많은 주목을 받을 것으로 생각되었다.

이상에서 셀룰로오스의 결정구조에 관한 몇가

지의 연구발표를 보면서 필자가 공부하던 때에 비교하여(만2년밖에 지나지 않았지만) 새로운 결정단위포의 도입, 새로운 연구방법의 진전등의 큰 변화를 확인할 수 있었다. 또 학회의 이틀째 저녁에 있었던 간담회에서 Dr. 空閑의 자문에 찬 말("지금 셀룰로오스 II를 생합성하고 있는데 곧 분자쇄의 packing이 평행인지 역평행인지 알 수 있을 것")은 지금도 필자의 뇌리를 떠나지 않는다. 그네들의 연구에 언제나 찬탄만 보내고 있을 수는 없기 때문이다.

2.2 목재구조분야

일본목재학회가 발행하는 목재신문인 "WOODIENCE" 제21호는 조직구조분야의 발표내용을 "목질의 형성을 동적으로 파악하려고 하는 시도를 비롯하여 기초에서 응용까지, 또 화학이나 물성등의 부문과도 관련된 종합적인연구가 두드러진다"고 평하고 있다. 이 분야에서는 총 21건의 발표가 있었으나 여기서도 관심있게 경청한 내용만 요약한다.

藤田 등은 최근 수년동안 fuerior transformation image analysis를 이용하여 목재구조의 연구에 많은 업적을 쌓고 있고 이번에도 이와 관련하여 두편의 논문을 발표하였다. 이 방법은 목재의 각 단면의 사진 혹은 광학현미경상을 그대로 화상해석장치에 입력시켜 그 수종이나 단면의 특성을 파악할 수 있는 것이다. 특히 fuerior 변환에 의해 얻어지는 power spectrum으로부터 수종특유의 세포의 배열상태, 간격, 배향등을 알 수 있다. 또 藤田는 이와같은 방법을 파티클보오드의 구성요소의 배향성 해석에 도입하여 FFT 화상처리법은 목질보오드의 배향해석에도 유효하다고 결론짓고 있다.

宮本 등은 삼나무의 심재성분의 퇴적과정을 시뮬레이션하였다. 이 실험에서 宮本 등은 심재화 과정에서 가도관 내강에 나타나는 유적(油滴)은 수분증발과 함께 소실되지만 오스뮴산으로 고정된 경우는 구형의 형상을 한 것이 남아있었고 특히 벽공부분에는 고정에 관계없이 심재물질의 퇴적이 관찰되었다고 보고하고 있어 심재화중의 벽공폐쇄의 한 원인으로 생각하였다.

鈴木 등은 퍼스날 컴퓨터를 이용하여 형성총활동 즉, 단일 방추형시원세포가 분열되어 목부세포, 사부세포로의 형성과정을 연속적으로 해석하기 위하여 시뮬레이션을 실시하였다. 그 결과 목부세포의 형성과정은 설득력 있게 설명하고

있으나 사부세포의 형성과정은 아직 문제가 있는 것으로 해석하고 있다. 이것은 지금까지의 문헌을 참조하여 시뮬레이션을 한 때문으로 생각되나 이러한 시도는 방사조직시원세포의 분열과정 또는 구성성분의 퇴적과정등을 추측하는데 이용될 수 있을 것으로 생각되었다.

中島등은 급속동결치환고정법을 이용하여 활엽수재 목부세포벽의 내층부를 TEM으로 관찰하여 microfibril의 배향이 외층부와 다르고, 목화현상은 세포벽 전체에서 구심적으로 일어나는 것이 아니고 어느 한부분에서 시작되어 그 부분들을 연결하는 식으로 일어난다고 결론짓고 있다.

같은 방법으로 猪服등은 침엽수 가도관벽의 형성메카니즘을 조사하여 퇴적직후의 세포벽은 수분과 hemicellulose로 이루어진 sol 상태의 얇은 층이고 그 속에는 cellulose microfibril이 존재하는데 결국 목화는 세포벽의 수분을 배제하면서 진행되어 소수성의 세포벽을 완성시킨다고 고찰하여 세포벽구축과정의 새로운 사실을 보고하였다.

安部등은 SEM 관찰을 통해 침엽수 가도관의 2차벽의 microfibril의 퇴적과정을 조사하여 band상의 물질이 microfibril의 퇴적에 관련된 것으로 생각하였다. 이와같은 세포벽의 퇴적(구축)과정은 앞으로도 당분간 많은 연구가 계속될 것으로 생각되었다.

이외에 UV현미분광 및 IR분광에 의한 리그닌의 분포, 방사조직의 형태 및 microfibril의 변동등에 관한 논문이 발표되었으나 필자가 모두 경청하지 못한 것을 죄송하게 생각하며 여기서 매듭을 짓는다.

2.3 재질분야

재질의 연구는 물성을 조직구조 또는 성장과 관련시켜서 해명하고 이용하기 위한 목재과학의 가장 기본이 되는 연구분야로 이번 대회에는 총 22건의 발표가 있었다.

山本등은 Cave가 제안한 microfibril 경사각의 측정법을 요소결정침전법에 의한 방법과 비교검토하여 새로운 측정법을 제안하였다. 즉 Cave법에 의해 구한 경사각과 요소결정침전법에 의해 구한 경사각의 관계가 직선관계가 아닌 역 S자형의 곡선으로 나타나, 이들의 관계를 3차함수로 곡선회귀시키는 방법에 의해 이 역 S자형의 결과를 잘 설명하였다.

吉田등은 미국의 주요 활엽수재를 시료로 하여 성장용력과 미세구조 및 물성을 측정하였다. 그 결과 성장용력의 증가에 따라 α -cellulose의 양, 결정화도 및 섬유방향 전수축율이 증가하고 microfibril 경사각 및 lignin이 감소한다고 보고하고 있다. 이러한 결과는 새로운 사실은 아니지만 지금까지의 결과를 뒷받침하는 자료로 중요하다 생각되었다.

松村등은 낙엽송과 삼나무의 축방향의 기체투과성을 조사하였다. 끓는 물에 1일간 처리후 알팔에 침적한 경우는 두수종의 변·심재부 및 이행재부에서 모두 투과성이 증가하였다. 여기서 변재부가 심재부보다 투과성이 좋은 것은 유연벽공의 폐쇄와 관련시켜 설명될 수 있지만 이행재부가 다른 부위에 비해 낮은 원인은 유연벽공의 폐쇄와 관계없이 다른 이유(내강내용물의 변화과정등)로 설명해야 한다고 보고하고 있다.

澤邊등은 낙엽송의 침투성에 미치는 pre-steaming 처리의 영향을 조사하였다. 그 결과 130°C이상의 처리에서는 충격흡수에너지가 감소하였고 재색이 상당히 변화하여 변심재의 구분이 힘들었다. 그러나 presteaming 결과 흡수성이 증가하고 건조시간이 단축되는 효과가 있었고, 흡수성의 증가현상은 유연벽공의 torus의 파손 및 제거에 의한 것으로 설명하고 있다.

村田등은 재면에 존재하는 용이의 존재를 인식하는 방법으로 열전도율을 측정하고, 재면의 온도분포를 퍼스널컴퓨터의 화상해석법을 사용하여 산출한 결과 용이의 열전도율은 다른 재부보다 2배정도 높고 온도는 다른 재부보다 낮아 재면의 온도의 차이에 의해 용이를 인식할 수 있다고 보고하고 있다.

이상 필자가 흥미있게 경청한 내용을 요약하였는데 이번대회도 예년과 비슷하게 일본의 대표수종인 삼나무에 관한 연구가 많았다. 필자는 잣나무와 낙엽송의 생재함수율과 섬유경사각에 관하여 발표하였는데 森林總合研究所의 太田博士와 東京大學의 岡野教授에게 측정방법등에 대해 좋은 조언을 받았다. 이제부터의 재질연구는 단순히 자연산 목재의 재질판단이 아닌 품종간의 유전특성을 고려하여 재질이 우수한 목재를 생산할 수 있는 육종기술과의 협력이 더욱 중요하게 생각되고 있는 것을 피부로 느꼈다.

2.4 기타

이번 학회기간중 여러사람이 흥미롭게 느낀

테마의 하나는 일본의 주택의 전문업체인 三井ホーム(Mizui Home)의 지원과 Hokkaido대학의 寺澤교수의 연구에 의해 제작된 "부엌쓰레기 자동분해 소멸기(GADE)"이다. 이 장치는 톱밥에 박테리아를 접종시킨 분해매체를 사용하여 가정, 레스토랑, 호텔등의 주방에서 나오는 소위 부엌쓰레기(밥, 생선, 고기, 야채등의 찌꺼기)를 무취, 무해로 처리하며, 완전분해된 쓰레기는 유기비료나 토양개량제로 사용할 수 있는 일석이조의 장치라고 생각되었다.

또 현재 나고야대학의 조수인 安藤는 SEM의 경통내에 시료인장장치를 설치하여 시료의 인장 파괴과정과 파괴시 발생하는 시료의 AE(Acoustic Emission)를 검출시켜 이들을 대응시키는데 성공하였다. 이러한 연구는 목재의 파괴를 연구하는 분야에서는 처음으로 시도되어 많은 관심을 모았다.

3. 맺는말

귀국후 2년만에 일본을 다시 볼 기회가 있었던 것은 필자로서는 참으로 다행스러운 일이었다. 547건이라는 놀라운 정도의 발표논문수와 2년만에 이루어낸 성과라고는 생각하기 힘든 성과를 거기에서 볼 수 있었다.

학회 첫날저녁은 일본 각지에서 공부하던 우리 유학생들이 함께 모이는 자리가 항상 이루어져 왔는데 올해도 예외없이 15명 정도의 유학생들이 모여 그동안의 안부를 묻고 서로를 격려하는 따뜻한 분위기의 만찬을 함께했다. 한국에서는 필자외에 九州대학에 1년간 연구차 나와계신 충남대학교의 장상식교수가 목구조부문에서 발표하셨고, 高知대학에 역시 연구차 나와계신 원광대학교의 전철교수가 참석하셨다. 이번 학회에서 우리 한국유학생을 포함한 한국인이 발표한 논문수는 18편에 이른다. 앞으로 우리나라의 임산학의 발전에 많은 기여를 하실 분들로 믿어 마지 않는다. 내년의 43회 일본목재학회대회는 盛岡(Morioka)의 岩手대학에서 7월 중순경 개최됨을 참고로 알려드리며 이 글을 맺는다.

사 사

본 대회의 참가비 일부를 지원해 주신 한국과 학재단에 깊이 감사드립니다.

1. Debzi, E. M., Chanzy, H., Sugiyama, J., Tekely, P. and Excoffier, 1991. Transformation of Highly Crystalline Cellulose by Annealing in Various Mediums. *Macromolecules*, 24 : 6816-6822.
2. Gardner, K. H. and Blackwell, J. 1974. The Structure of Native Cellulose. *Biopolym.* 13 : 1975-2001.
3. Kolpak, F. J. and Blackwell, J. 1976. Determination of the Structure of Cellulose II. *Macromolecules*, 9 : 273-278.
4. Kolpak, F. J., Weih, M. and Blackwell, J. 1978. Mercerization of Cellulose : 1. Determination of the Structure of Mercerized Cotton. *Polym.* 19 : 123-131.
5. Meyer, K. H. and Misch, L. 1937. Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose. *Helv. Chem. Acta*, 20 : 232-244.
6. Nishimura, H., Okano, T. and Sarko, A. 1991. Mercerization of Cellulose. 5. Crystal and Molecular Structure of Na-cellulose I. *Macromolecules*, 24 : 759-770.
7. Okano, T. and Sarko, A. 1984. Mercerization of Cellulose. I. X-Ray Diffraction Evidence for Intermediate Structures. *J. Appl. Polm. Sci.*, 29 : 4175-4182.
8. Okano, T. and Sarko, A. 1985. Mercerization of Cellulose. II. Alkali-Cellulose Intermediates and a Possible Mercerization Mechanism. *J. Appl. Polm. Sci.*, 30 : 325-332.
9. Sarko, A. 1987. "Wood and Cellulosics". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Eds., Ellis Horwood Ltd., p. 55-69.
10. Sarko, A. and Muggli, R. 1974. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II. *Macromolecules*, 7 : 486-494.
11. Sarko, A., Nishimura, H. and Okano, T.

1987. "The Structures of Cellulose. Characterization of the Solid State". R. H. Attalla, Eds., ACS Symposium Series 340, P. 169-177.
12. Stipanovic, A. J. and Sarko, A. 1976. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. *Macromolecules*, 9 : 851-857.
 13. Sugiyama, J., Harada, H., Fujiyoshi, Y. and Uyeda, N. 1984. High resolution observations of cellulose microfibrils. *Mokuzai Gakkaishi*, 30 : 98-99.
 14. Sugiyama, J., Harada, H., Fujiyoshi, Y. and Uyeda, N. 1985. Lattice images from ultrathin sections of cellulose microfibrils in the cell wall of *Valonia macrophysa* Kutz. *Planta*, 166 : 161-168.
 15. Sugiyama, J., Okano, T., Yamamoto, H. and Horii, F. 1990. Transformation of *Valonia* Cellulose Crystals by an Alkaline Hydrothermal Treatment.
 16. Sugiyama, J., Persson, J. and Chanzy, H. 1991. Combined Infrared and Electron Diffraction Study of the Polymorphism of Native Celluloses. *Macromolecules*, 24 : 2461-2466.
 17. Sugiyama, J., Vuong, R. and Chanzy, H. 1991. Electron Diffraction Study on the Two Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose from an Algal Cell Wall. *Macromolecules*, , 24 : 4168-4175.
 18. Woodcock, C. and Sarko, A. 1980. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 11. Molecular and Crystal Structure of Native Ramie Cellulose. *Macromolecules*, . 13 : 1183-1187.