

표고버섯골목의 재활용에 관한 연구(I) *1

— Cellulose의 結晶構造를 중심으로 —

金南勳 *2 · 李元用 *2

A Study of Recycle of Waste Wood after Cultivating Oak Mushroom *1

— On the Crystal Structure of Cellulose —

Nam-Hun Kim *2 · Won-Yong Lee *2

ABSTRACT

To provide further information for reutilization of the waste wood obtained after cultivating oak mushroom in Kangwon-do, the crystal structures of the waste wood were investigated and compared to those of normal woods by a series of x-ray diffraction analysis.

The results obtained are as follows:

1. An x-ray diffraction diagram of cultivated wood for 5 years was same as that of typical cellulose with some orientation of cellulose crystallites, but that of cultivated wood for 8 years a random.
2. Crystallinity indices in normal and cultivated woods for 5 years ranged from 57 % to 60 %. In the cultivated wood for 8 years, however, the value showed about 40 %.
3. Crystallite widths of cultivated woods for 5 years and for 8 years were 3 nm and 2.5 nm, respectively.
4. Intensity ratios of equatorial and meridional layers did not show any significant differences.

From the above results, it is clear that the waste wood obtained after cultivating oak mushroom for 5 years showed basically same crystal structures with normal wood. Therefore, we think that the waste wood may be used available for cellulosic material instead of normal wood.

Keywords : Cellulose, crystallinity index, crystallite dimension, waste wood, x-ray diffraction

*1 接受 1994年 6月 3日 Received June 3, 1994

本 研究는 教育部 1993年度 地域開發에 關한 學術研究造成費의 支援에 依하여 遂行되었음.

*2 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

1. 緒 論

국내산 참나무류는 농·산촌의 소득증대사업을 위하여 표고버섯이나 목이버섯등의 골목으로 많은 양이 이용되고 있는데 그 양은 매년 약 5~6만 m³이다. 이 골목들은 표고버섯재배가 끝난 후 재활용되지 않고 그대로 폐기되고 있는 실정이다. 1990년 현재 펄프용재로서 수입되는 목재는 약 7만 M³으로 5~6만 M³의 표고골목을 펄프용재로 사용할 수 있을 경우 농산촌의 소득증대는 물론 국가적으로도 상당한 외화절약효과를 가져올 수 있을 것이다. 또한 이 골목폐재는 cellulose 자원으로 재생될 수 있는 중요한 자원으로도 생각된다.

이러한 견지에서 표고버섯 골목등 참나무류 폐재의 cellulose 자원화를 위한 연구는 자원의 개발 및 보호 측면에서 큰 과제로 남아 있을 뿐만 아니라 UR을 대비하는 농산촌지역의 발전에도 기여하게 될 것으로 생각된다.

현재까지 부후재의 cellulose의 결정구조에 관한 연구는 많지 않고, 사료화, biopulping등 cellulose의 효소나 미생물에 의한 lignin의 분해과정에서 결정화도의 변화와 관련지는 연구가 몇몇 보고되어 있다. 香山¹⁾는 부후재의 화학적연구에서 cellulose의 중합도, 결정영역량등을 측정하여 부후가 어느정도 진행하여도 중합도나 결정영역량은 정상재와 거의 차이가 없다고 보고하고 있다. Puri²⁾는 cellulose의 효소당화과정에 있어 cellulose의 중합도와 결정화도에 대하여 검토한 결과, 분자량은 현저히 감소하였지만 결정화도는 거의 변화가 없었다고 보고하고 있으며, Dermoun과 Belaich³⁾는 *Cellulomonas uda*의 배양동안에 결정화도의 변화를 검토하여 배양초기에는 결정영역과 비결정영역에서 동시에 분해가 일어나지만 결정화도에는 변화가 없고 cellulose의 약 80%가 solubilization되었을때 결정화도가 현저히 떨어진다고 보고하고 있다. Fan⁴⁾은 결정영역은 비결정영역보다 효소에 의해 분해되기 어려우므로 결정화도는 효소에 의한 cellulose분해과정에 영향을 미치는 중요한 인자라고 보고하고 있다. Caulfield와 Moore⁵⁾는 결정성분의 enzyme digestibility는 ball-milling에 의해 비결정성분보다 크게 향상된 사실로부터 효소에 의한 cellulose의 digestibility는 결정화도보다 cellulose particle의 크기감소, 표면적증가에 의해 크게 영향받는다고 보고하고 있다. 최근, cellulose의 biodegradation과 delignification에 관한 연구를 저서⁶⁾와 총설^{7,8)}에서 잘 요약하고

있다.

cellulose의 기능성화에 대한 큰 어려움은 cellulose의 構造 즉, 立體構造(結晶單位胞의 格子定數, chain conformation, chain packing등)를 비롯한 결정의 크기, 결정영역과 비결정영역의 구조등을 해명하지 못한데에 있다.

따라서, 본 연구에서는 목재 cellulose 자원의 이용개발을 위한 연구의 일환으로서 X선회절법을 이용하여 강원도산의 주요한 참나무류의 하나인 신갈나무재의 표고버섯 재배를 종료한 골목, 표고버섯재배 종료후 3년간 방치한 골목 및 정상재에 대하여 cellulose 結晶의 幅, 자오선 및 적도선의 강도비, 結晶化度 및 배향성을 조사하여 비교, 검토함으로써 cellulose자원의 이용개발에 관한 새로운 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 材料

신갈나무재(*Quercus mongolia* Fisch)를 다음의 조건으로 실험에 사용하였다.

- 1) 정상재의 변심재
- 2) 표고버섯 중균집종후 5년이 경과되어 폐기되는 재(이하 골목A라고 함)의 변심재
- 3) 폐기된 후 3년간 방치된 재(중균집종후 8년이 경과된 재, 이하 골목B라고 함)의 변심재

시험편은 밀도차에 의한 시료간의 오차를 줄이기 위하여 100kg/cm²의 압력을 가하여 두께(R方向) 약 1mm, 幅(T方向) 약 10mm, 길이(L方向) 약 20mm의 板目板을 제작하여 사용하였다. 시료의 함수율은 15±2%로 하였다.

2. 2 實驗方法

2. 2. 1 實驗裝置

眞空 카메라가 附着된 X선 회절장치(Philips, PW 1720, 50kV, 50mA)를 이용하여 투과법에 의한 Laue사진을 촬영하였다. Cu target에서 발생된 X선은 Ni filter로 單色化(Cu α , $\lambda=0.1542\text{nm}$)되었고, 촬영조건은 30kA, 20mA 노출시간 3~5시간이었다. 본 실험에서 collimeter는 직경 0.25mm의 것을 사용하였다.

2. 2. 2 Laue 사진의 해석

정상재와 표고골목폐재에 대하여 Laue사진의 赤道線 및 子午線 回折強度曲線을 이용하여 다음의 사항을 측정하였다.

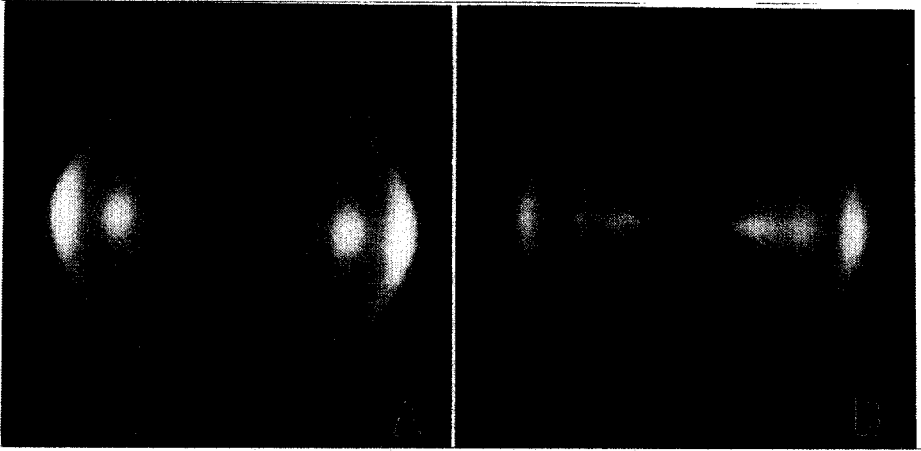


Fig. 1 X-ray diffraction diagrams of sapwood(A) and heartwood(B) of *Quercus mongolica* FISCH. Fiber axis is vertical.

- 1) 相對結晶化度
- 2) 微結晶의 幅
- 3) 자오선의 (002)와 (004)의 強度比(R1)와 적도선의 (110)+(110)과 (200)의 強度比(R2)

X선회절도의 회절강도곡선은 microdensitometer(Joyce Loeb 3CS)를 이용하여 얻었고, peak 분리 및 각 항목의 측정은 前報⁹⁾와 같은 방법으로 실시하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 相對結晶化度 및 微結晶의 配向性

Fig. 1은 신갈나무재의 정상재의 변재부(A)와 심재부(B)의 X선회절도를, Fig. 2는 이들의赤道線의 회절강도곡선을 나타낸다. 여기서 변재부가 심재부보다 peak간의 분리가 다소 좋고 (110)의 내측으로 비결정성 물질의 간섭이 적은 것을 알 수 있다. 이것은 추출물등 低角側에 非彈性散亂하는 비결정성분이 심재부에 비교적 많이 포함되어 있는 때문으로 생각하면 설명이 가능하다. Fig. 3은 골목A의 변재부(A)와 심재부(B), Fig. 4는 골목B의 변재부(A)와 심재부(B)의 X선회절도를 각각 나타낸다. 정상재의 X선회절도는 세포벽의 cellulose microfibril이 일정한 배향성을 갖는 전형적인 목재의 X선회절도를 나타내고 있지만, 골목A의 변재부는 배향성을 약간 잃은 X선회절도를, 골목B의 변재부의 X선회절도는 cellulose의 미결정이 세포벽내에서 배향성을 완전히 잃어버린 상태를 보여주고 있다. 그러나 심재부의 경우는 배

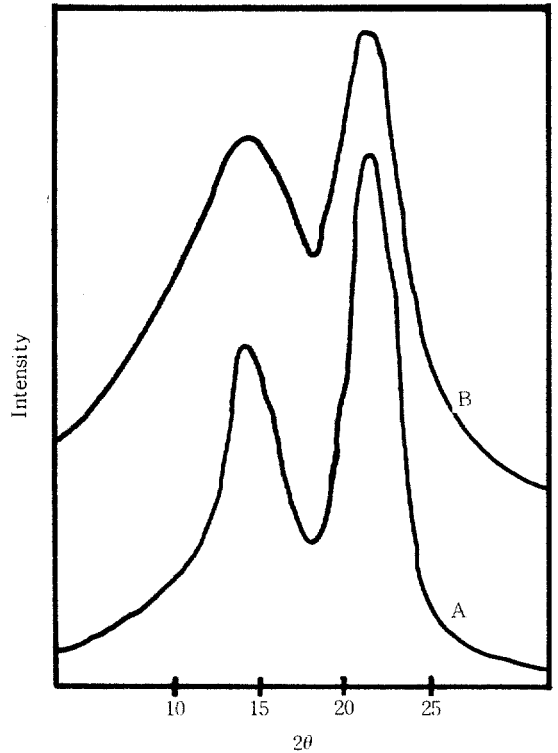


Fig. 2 Equatorial intensity profiles of the diagrams in Fig. 3 by microdensitometer(Joyce Loeb 3CS). Notes: (A)Sapwood, (B)Heartwood.

향성에 있어 거의 변화가 없는 것을 알 수 있는데 이것은 심재부가 변재부보다 추출물, 무기물등이 많이 포함되어 있어 균의 침해가 어려운 때문으로

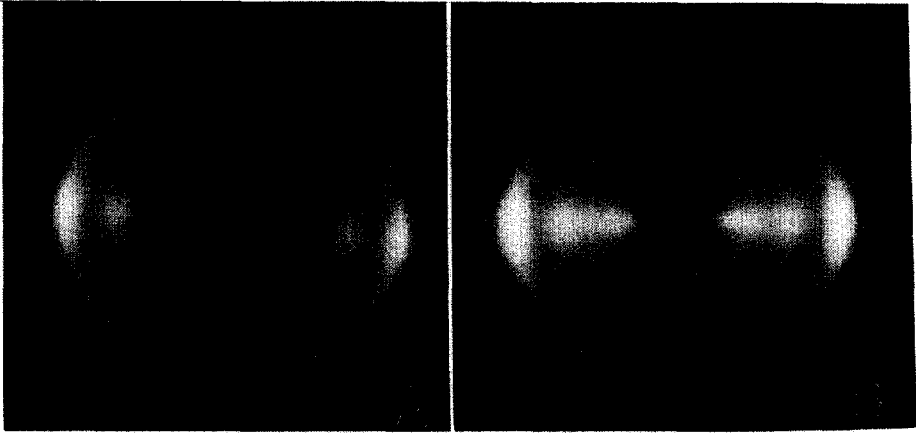


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of sapwood(A) and heartwood(B) of cultivated wood for 5 years. Fiber axis is vertical.

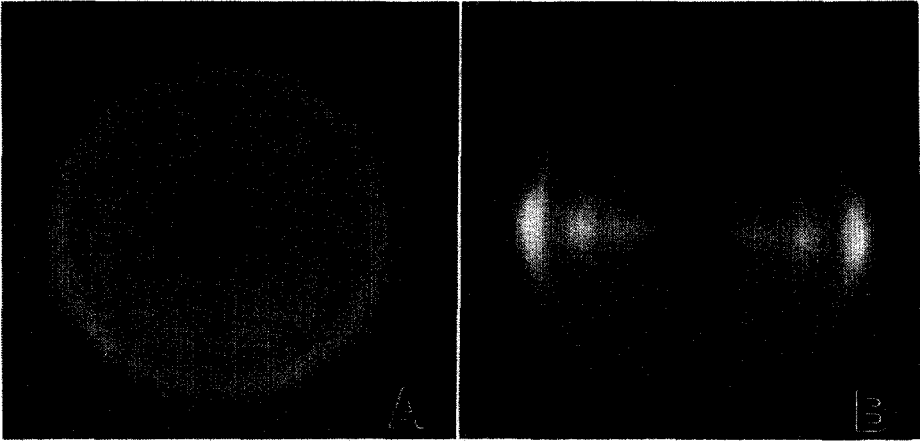


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of sapwood(A) and heartwood(B) of cultivated wood for 8 years. Fiber axis is vertical.

생각된다.

각 시료의 相對結晶化度는 Table 1에 나타냈다. 정상재와 골목A는 Segal법에 의해 계산한 결과 57~60%의 범위로 비슷한 값을 갖고 있지만, 골목 B는 40~45%정도를 나타내 부후시간증가에 따라 결정화도의 상당한 저하를 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 균접종후 5년까지는 cellulose 結晶의 配向性和 結晶領域內的 構造는 균에 의해 거의 영향받지 않는 것으로 생각된다. 그러나 8년이 경과된 재에서는 균이 cellulose의 結晶領域내까지도 침입하여 분해시키고 그에 따라서 미결정의 배향성을 잃게 하고 결정화도도 저하시키는 것으로

생각된다.

따라서 목재의 부후균은 비결정영역에서 분해하기 시작하여 결정영역으로 서서히 부후해가는 것으로 생각되고, 비결정영역이 부후되면서 세포벽 내에 공극이 생겨 microfibril내의 미결정들이 점차 배향을 잃어가는 것으로 생각된다.

3. 2 微結晶의 크기(폭)

相對結晶化度에서 차이가 나타난 것과 마찬가지로 균에 의해 가장 영향을 받을 것으로 예상되는 것은 미결정의 크기이다. Scherrer 식에 의해 계산한 微結晶의 폭을 Table 1에 나타냈다. 여기서 주

Table 1. Crystal structures of the Oak wood samples.

Samples	C. I. (%)		Width (nm)	Intensity ratio	
	S. M.	A. M.		R1	R2
5 - S	58	50	2.84	0.40	0.444
5 - H	57	51	3.04	0.43	0.435
8 - S	40	34	2.30	-	0.385
8 - H	45	39	2.66	-	0.397
N - S	60	52	3.17	0.365	0.457
N - H	58	50	3.05	0.410	0.370

* C. I. : Crystallinity index

S. M. : Segal's method

A. M. : Aerea method

5-S : Cultivated sapwood for 5 years

5-H : Cultivated heartwood for 5 years

8-S : Cultivated sapwood for 8 years

8-H : Cultivated heartwood for 8 years

N-S : Sapwood of normal wood

N-H : Heartwood of normal wood

목할 것은 역시 골목 B의 값이다. 즉 정상재와 골목 A의 결정의 폭은 3 nm 정도로서 이전의 연구결과와 거의 일치하고 있지만 골목 B는 변재부에서 2.30nm, 심재부에서 2.66nm로 다소 감소된 값을 보여주고 있다. 특히 변재부는 정상재와 골목 A에서도 다소 차이를 보여주고 있어 부후에 따른 미결정의 칫수변화는 심재부와는 다른 현상을 보여줄 수 있다. 이 사실은 Fan 등⁴⁾이 결정영역보다 비결정영역이 효소에 의해 쉽게 분해되어, 결정화도는 효소에 의한 cellulose 분해에 영향을 미치는 중요한 인자라고 보고한 결과와 같이 백색부후균에 의해 비결정부분이 먼저 분해되고 분해시간의 증가와 함께 결정영역부분도 분해되는 것으로 생각된다.

3. 3 적도선과 자오선의 主要面の 강도비

Glucose 분자 4개를 기본단위로 하여 만드는 cellulose 결정단위포의 칫수, 즉 격자상수 a, b, c, α , β , γ 는 結晶面의 면간거리의 의해 결정되며, 격자상수를 계산하는데 있어 가장 중요한 격자면은 적도선의 (110), (110), (200)와 자오선의 (002) 및 (004)이다. 이들 격자면의 강도비 즉, 적도선의 (110)+(110)과 (200)의 회절강도비와 자오선의 (002)과 (004)의 회절강도비는 cellulose의 결정구조를 나타내는 중요한 지표이다. 즉, 적도선의 회절강도비는 cellulose결정의 섬유축과 수직방향의 비틀림이나 회전등의 정보를 나타내고, 자오선

강도비는 섬유축방향의 정보를 나타낸다. X선결정학에 의하면 단위격자중의 각원자의 좌표를 (Xi, Yi, Zi)로 하면 면 (hkl)에 의한 회절강도는 $hxi + kyi + lzi$ 의 원자의 종류에 의해 결정되는 정수에서 얻어진 인자 및 그 밖의 인자의 積으로 얻어진다. 따라서 회절강도의 비를 취하면 그밖의 인자가 소거된다. 또 시료간의 원자의 종류와 수가 같음에도 불구하고 회절강도비가 다를 때에는 두개의 시료간에 원자 좌표에 차이가 있음을 추정할 수 있다. 즉, 적도선 강도비는 (hk0)로서 $l=0$ 이므로 원자의 X, Y 좌표에 차이가 있음을 나타내고 있다. 또 자오선강도비는 (00l)로서 $h=k=0$ 이므로 원자의 Z좌표에 차이가 있음을 나타내 준다.

본 실험에서 얻어진 결과는 Table 1에 나타냈다. Okano 등^{10,11)}은 강도비의 차이에 의하여 대나무, 침엽수와 활엽수간에 결정구조의 차이를 인정하고 있는데 반해, 본 연구의 결과로부터 정상재와 부후재간에 강도비의 차이를 나타내기 어려운 것으로 생각된다. 따라서 이 문제는 이후 분말시료를 이용하여 diffractometry법에 의한 보다 정밀한 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 結 論

표고골목의 재활용을 위한 목적으로, 목재성분의 약 50%를 차지하고 목재세포벽의 골격성분인 cellulose의 결정구조를 X선 회절법을 이용하여 연구, 검토하였다.

그 결과,

1. 변재부의 X선회절도에 있어, 5년 부후재는 배향을 갖는 전형적인 목재의 회절도를, 8년 부후재는 무배향의 비결정성 회절도를 나타냈다.
2. 정상재와 5년 부후재의 결정화도는 57~60%범위로 상호간에 큰 차이가 없었으나, 8년 부후재는 약 40%정도로서 상당히 낮은 값을 보여 주었다.
3. 미결정의 폭은 정상재와 5년 부후재에서 약 3 nm였으나, 8년 부후재에서는 약 2.5nm로 부후시간의 증가에 따라 결정의 폭은 감소하였다.
4. 적도선과 자오선강도비는 차이가 없었다.

이상의 결과로부터 표고를 재배하여 5년이 경과되어 폐기하는 골목은 결정구조에 있어 정상재와 큰 차이는 없는 것이 밝혀졌다. 따라서, 표고재배가 끝난 직후의 표고골목은 목재cellulose를 원료로 하는 산업의 재료로서 재활용할 수 있을 것으로 생각된다.

謝 辭

본 연구를 수행하는데 있어 X선회절장치사용에 협조하여 주시고, 결과해석에 도움을 주신 프랑스 국립과학연구소 고분자식물연구센터(CERMAV-CNRS)의 Dr. H. Chanzy와 재료채취 및 실험결과 해석에 도움을 주신 임업연구원 심상로 박사님, 강원대학교 대학원생 이승환군에게 감사드립니다.

參 考 文 獻

1. Kayama, T. 1962. Chemical Studies on Decayed Wood as a Raw Material for Pulp V. *Mokuzai Gakkaishi* 8(5):197~203
2. Puri, V. P. 1984. Effect of Crystallinity and Degree of Polymerization of Cellulose on Enzymatic Saccharification. *Biotech. Bioeng.* 26:1219~1222
3. Dermoun, Z. and J. P. Belaich. 1988. Crystalline Index Change in Cellulose During Aerobic and Anaerobic. *Cellulomonas uda* Growth. *Appl. Microbio. Biotech.* 27:399~404
4. Fan, L. T., Y. H. Lee and D. H. Beardmore. 1980. Mechanism of the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Effect of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. *Biotech. Bioeng.* 22:177~199
5. Caulfield, D. F. and W. E. Moore. 1974. Effect of Varying Crystallinity of Cellulose on Enzymic Hydrolysis. *Wood Sci.* 6(4):375~379
6. Haigler, C. H. and P. J. Weimer. 1991. Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose. Marcel Dekker, Inc. New York 259~671
7. Kuwahara, M. 1987. Microbial Transformation of Lignin. *Microbiology* 3(6):576~582
8. Blanchette, R. A. 1991. Delignification by Wood-Decay Fungi. *Annu. Rev. Phytopathol.* 29:381~398
9. 李元用, 金南勳. 1992. X線回折法에 의한 주요 침, 활엽수재의 微細構造. *木材工學.* 20(1):28~37
10. Okano, T. and A. Koyanagi. 1986. Structural Variation of Native Cellulose Related to Its Source. *Biopolymers* 25:851~861
11. Okano, T., A. Koyanagi, Y. Kondo and A. Sarko. 1989. Structural Variation of Native cellulose Related to Its Source. *Appl. Polym. Sci. Sympo.* 43:53~65