

## X선 회절법을 이용한 목재세포벽중의 셀룰로오스의 구조해석<sup>1\*</sup>

김남훈<sup>2</sup>, 이선호<sup>3</sup>

### X-Ray Diffraction Study on the Cellulose Structures in Wood Cell Wall<sup>1\*</sup>

Nam-Hun Kim<sup>2</sup> and Seon-Ho Lee<sup>3</sup>

#### 요 약

목재 세포벽중의 셀룰로오스의 알칼리 팽윤구조는 리그닌에 의해 크게 영향을 받는다. 본 연구에서는 알칼리 팽윤특성에 관한 리그닌의 영향을 명확히 하기 위하여 신갈나무의 정상재 및 부후재를 이용하여 X선 회절법과 자외선 현미경법에 의해 검토하였다. 그 결과, 목재 셀룰로오스는 고농도의 알칼리 수용액 중에서 머서화 처리를 하여도 결정변태가 일어나지 않으며 탈리그닌 후에도 결정의 변화는 없었다. 즉, 목재세포벽중의 셀룰로오스 결정은 리그닌의 존재에 의해 알칼리 팽윤이 억제되어 결정의 변태는 발생하지 않으며 탈리그닌 후에도 결정의 구조는 변화되지 않는 것으로 생각되었다.

#### ABSTRACT

Lignin in wood cell walls influenced the transformation of the cellulose crystal structure during mercerization. Samples of sound and decayed woods by white rot fungus of *Quercus mongolica* were treated with 20% aqueous NaOH solution, followed by washing and drying, and delignified. The effect of delignification on cellulose structure was investigated by a series of an X-ray diffraction analysis and ultraviolet(UV) microscopy. Delignification of alkali-treated woods did not influence their cellulose crystal structures. It may be concluded that lignin prevents the swelling of wood cellulose during mercerization and restrain the intermingling of cellulose chains.

*Key words* : cellulose I, cellulose II, delignification, lignin, mercerization, X-ray diffraction, UV-microscopy

<sup>1</sup> 접수 1999년 8월 3일 Received on August 3, 1999.

<sup>2</sup> 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Science and Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

<sup>3</sup> 용인 송담대학 Yong-in Songdam College, Yong-in 449-040, Korea

\* 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(농업과학 : 1997-024-G000)에 의하여 연구되었음.

서 론

목재 세포벽중의 셀룰로오스 결정의 구조 및 변태구조를 명확히 하기 위하여 신갈나무의 정상재, 표고버섯 재배후 5년이 경과되어 폐기하는 골목 및 8년이 경과된 골목을 시료로 하여 상대결정화도, 미결정의 폭 및 배향성, 적도선과 자오선의 강도비와 머서화(Mercerization) 과정에 있어서 결정변태에 관하여 각각 보고하였다<sup>1,2,4)</sup>.

그 결과, 5년간 표고버섯 재배 후 버려지는 골목의 결정구조, 즉 상대결정화도, 미결정의 크기는 정상재와 비슷한 성질을 가지며, 표고버섯 골목인 부후재가 정상재에 비해 Na-cellulose I의 형성이 빠르고 cellulose I에서 cellulose II로의 변태가 쉽게 일어나는 사실을 밝혔다.

지금까지 목재 셀룰로오스 결정의 머서화에 관한 몇몇 연구는 주로 리그닌과 관련지어 진행되어 왔다. 즉 Revol과 Goring<sup>6)</sup>은 lignin이 알칼리 팽윤을 억제하여 목재 cellulose의 결정변화가 억제된다고 보고하였고, Murase 등<sup>5)</sup>은 목재중에서 lignin이 팽윤을 억제하는 것이 아니고, cellulose의 분자쇄의 변화(평형쇄에서 역평형쇄로)를 억제한다고 보고하고 있다.

따라서, 본 실험에서는 세포벽중의 리그닌의 양에 차이가 있을 것으로 생각되는 정상재와 부후된 목재를 시료로 이용하여 머서화 과정에서 리그닌이 결정구조의 변화에 어떻게 영향을 미치는가를 X선회절법과 자외선현미경법을 이용하여 검토하였다.

재료 및 방법

2.1 재료

신갈나무(*Quercus mongolia* F.)의 정상재와 부후재를 20% NaOH 수용액으로 머서화 처리 후 탈리그닌 처리하여 사용하였다. 탈리그닌 처리는 100ml의 증류수에 NaClO<sub>2</sub> 2g과 acetic acid 1.3g을 혼합한 액을 이용하여 40℃의 항온기 내에서 8일간 실시하였다. 부후재 시료는 표고버섯균(*Cortinellus edodes* (Berk.) Ito et Imai)으로 5년간 표고를 재배하고 폐기된 시료(골목A)와 폐기된 후 3년간 노천에 방치된 시

료(골목B)를 사용하였다.

신갈나무의 정상재와 골목A의 작은 시료를 알콜 시리즈로 탈수하여 Epoxy 수지로 포매한 후, ultramicrotome(LKB IV, Ultratome 2128)을 이용하여 1μm의 절편을 제작하여 자외선현미분광용 시료로 사용하였다. Epoxy수지의 조합비는 Quetol 812 100ml, DDSA 25ml, MNA 75ml, DMP-30 0.25ml로 하였다.

2.2 방법

X선회절법은 전보<sup>1,2,4)</sup>와 동일한 장치 및 조건하에 실시하였다. 자외선현미분석법은 Fujii 등<sup>3)</sup>의 방법에 의하여 실시하였다. 즉, 자외선분광장치로는 Carl Zeiss MPM-03을 이용하였으며, 자외선현미경사진은 파장 280nm, 폭 10nm에서 Kodark spectrum No.1 film에 촬영하였다.

결과 및 고찰

Fig.1은 정상재의 변재부 시료를 20% NaOH 수용액으로 10일간 처리한 후 수세 및 건조한 후 촬영한 X선회절도(A)와 20% NaOH수용액으로 10일간 처리한 후 수세 및 건조하고 다시 탈리그닌 처리한 시료의 X선회절도(B)이다. 이 회절도에서 탈리그닌 처리에 의한 셀룰로오스 결정구조의 변화는 거의 없는 것으로 나타났고, 단지 리그닌의 제거에 의한 back-ground의 영향이 다소 줄어든 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 골목A의 변재부(A)와 심재부(B)시료를 각각 5일간 머서화 처리 후 탈리그닌 처리한 시료의 X선회절도이다. 탈리그닌 처리에 의해 변재부의 회절도는 전보<sup>2)</sup>에서 보고한 머서화처리 후 얻은 회절도보다 cellulose II의 (110)와 (200)의 peak가 다소 명확하게 분리된 것을 보여주고 있으나, 결정구조에는 영향을 주지 않은 것으로 생각된다. 또한 심재부 시료의 회절도에서도 back-ground의 영향이 다소 제거되었을 뿐이지 결정구조의 변화에는 영향을 미치지 못한 것을 보여주고 있다.

Fig. 3은 골목A의 변재부(A)와 심재부(B)시료를 각각 10일간 머서화처리 후 탈리그닌 처리한 시료의 X선회절도로서 변재부는 5일간 머서화처리한 시료보다 다소 명확한 peak의

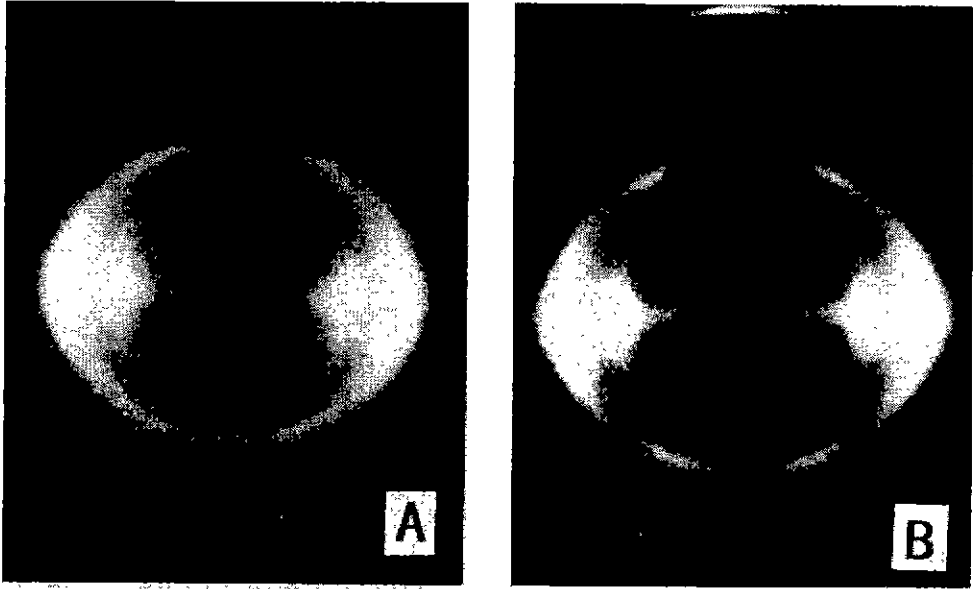


Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of the sapwood mercerized for 10 days(A) and the sapwood delignified after 10-day mercerization(B) of *Quercus mongolica*. Fiber axis is vertical.

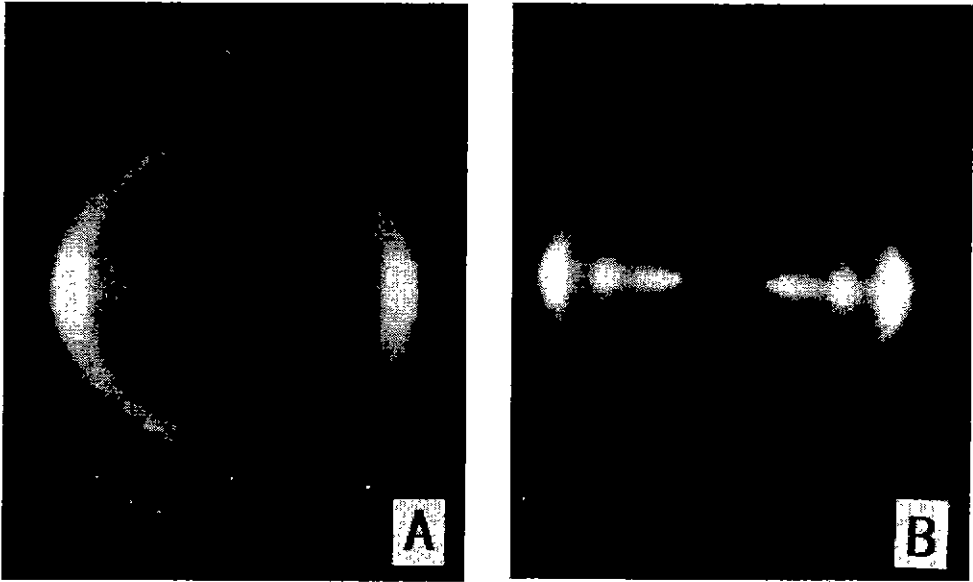


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of *Quercus mongolica* woods attacked by white rot fungus(*Corticellus edodes*) for 5 years. Sapwood(A) and heartwood(B) delignified after 5-day mercerization.

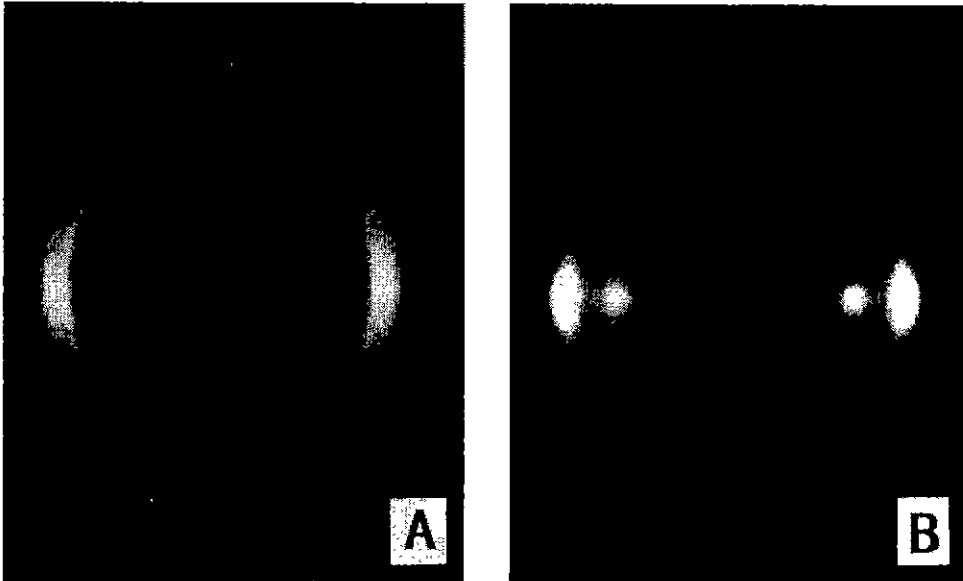


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of *Quercus mongolica* woods attacked by white rot fungus(*Corticellus edodes*) for 5 years. Sapwood(A) and heartwood(B) delignificated after 10-day mercerization.

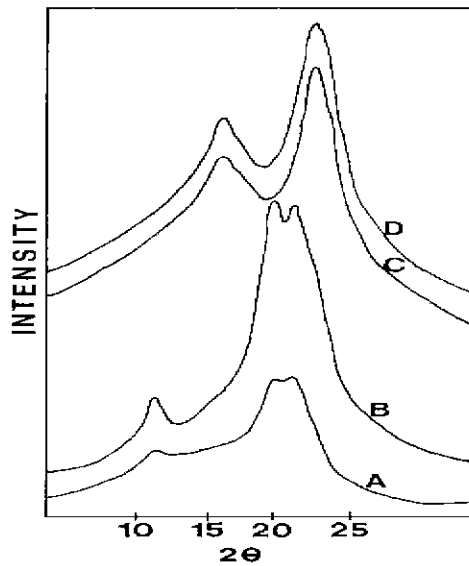


Fig. 4. Equatorial intensity profiles of *Quercus mongolica* woods attacked by white rot fungus(*Corticellus edodes*) for 5 years.

- Notes : (A) Delignificated sapwood after 5-day mercerization.
- (B) Delignificated sapwood after 10-day mercerization.
- (C) Delignificated heartwood after 5-day mercerization.
- (D) Delignificated heartwood after 10-day mercerization.

분리를 보여주는 cellulose II를 보여주고 있다. 그러나 심재부는 cellulose I의 회절도를 보여주고 있어 장시간의 알칼리 처리에서도 심재부는 변화되지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 2와 Fig. 3의 X선회절도의 적도선을 microdensitometry하여 얻은 회절강도곡선이다. 변재부는 명확한 cellulose II를, 심재부는 cellulose I을 보여주고 있다.

Fig. 5는 골목B의 변재부(A)와 심재부(B)시료를 각각 5일간 머서화처리 후 탈리그닌 처리한 시료의 X선회절도이다. 변재부는 무배향의 cellulose II형태를, 심재부는 cellulose I과 약간의 cellulose II의 결정을 가진 회절도를 나타내고 있다.

Fig. 6은 골목B의 변재부(A)와 심재부(B)시료를 각각 10일간 머서화 처리 후 탈리그닌 처리한 시료의 X선회절도로서 5일간 처리한 시료보다 cellulose II의 결정이 다소 명확히 분리되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6의 적도선 회절강도곡선을 Fig. 7에 나타냈다.

이상의 결과에서 탈리그닌 처리시간의 증가와 함께 X선회절도에 나타나는 셀룰로오스 결정의 각 면의 peak는 다소 명확해지고 비결정 영역에 의한 기여가 감소되어 상대결정화도가 다소 증가하는 경향이 있지만, 결정구조의 변화(cellulose I에서 cellulose II로)에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 정상재(A)와 부후재(B)의 자외선현미경사진이다. 정상재의 세포벽은 질계 나타나고 있어 벽중에 리그닌의 양이 많이 분포하고 있는 것을 나타내고 있으나, 부후재의 세포벽, 특히 S<sub>2</sub>층은 옅은 색을 나타내고 있어 리그닌의 농도가 낮은 것을 보여주고 있다. 정상재와 부후재 모두 세포간층에서는 리그닌이 풍부한 질은 농도를 보여주고 있으나, 부후재의 경우 방사유세포와 인접한 세포의 cell corner에서 우선적으로 부후되는 현상이 자주 관찰되었다. X선회절 실험에서 나타난 정상재와 부후재간의 셀룰로오스 결정의 변태구조의 차이는 자외선현미경 사진에서 보여준 것과 같이 세포벽중의 리그닌의 분포량의 차이에 주로 기인되는 것으로 생각된다.

목재 셀룰로오스의 알칼리 처리에 의한 결정 변화에 관한 연구에서 Revol과 Goring<sup>6)</sup>은 리

그닌이 목재셀룰로오스의 알칼리 팽윤을 억제하여 목재 셀룰로오스의 결정변화가 억제된다고 보고하고 있다. 그러나 Murase 등<sup>5)</sup>은 목재중에서 리그닌이 팽윤을 억제하는 것이 아니고 셀룰로오스 분자쇄의 변화(평행쇄에서 역평행쇄)를 억제한다고 보고하고 있다.

여기서 본 연구의 결과를 Murase 등<sup>5)</sup>의 연구결과와 비교하여 보면 탈리그닌 처리후 모든 시료는 셀룰로오스 II로 결정변화가 발생하여야만 한다. 그러나 본 실험결과는 탈리그닌 처리전후에 있어 결정구조에 아무런 변화가 나타나고 있지 않는 것을 보여주고 있다. 따라서 목재내의 리그닌은 알칼리 팽윤시 목재 셀룰로오스의 팽윤을 억제하는 것이지, 분자쇄의 packing의 변화를 억제하는 것은 아닌 것으로 생각되었다.

## 결론

목재 세포벽중의 셀룰로오스의 구조를 명확히 하기 위하여 알칼리처리 목재의 탈리그닌 처리가 셀룰로오스 구조에 어떠한 영향을 미치는가에 관하여 X선회절법과 자외선현미경법에 의하여 연구, 검토하였다.

그 결과, 탈리그닌 처리는 결정구조의 변화에는 영향을 주지 않고 back-ground의 형성을 제거하는 효과가 있었다. 부후재는 정상재보다 결정의 변태가 쉽게 일어났고 이것은 세포벽중의 리그닌의 분포량에 기인하는 것으로 자외선현미경법에 의해 증명되었다. 결론적으로 목재 내의 리그닌은 알칼리 팽윤시 목재 cellulose의 팽윤을 억제하는 것이지, 분자쇄의 packing의 변화를 억제하는 것은 아닌 것으로 생각되었다.

## 인용문헌

1. 김남훈, 이원용. 1994. 표고버섯 골목의 재활용에 관한 연구(I) -Cellulose의 결정구조를 중심으로-. 목재공학 22(3):26-31.
2. 김남훈, 이원용. 1995. 표고버섯 골목의 재활용에 관한 연구(II) -폐골목 세포벽중의 셀룰로오스 결정의 변태구조-. 목재공학 23(3):1-7.

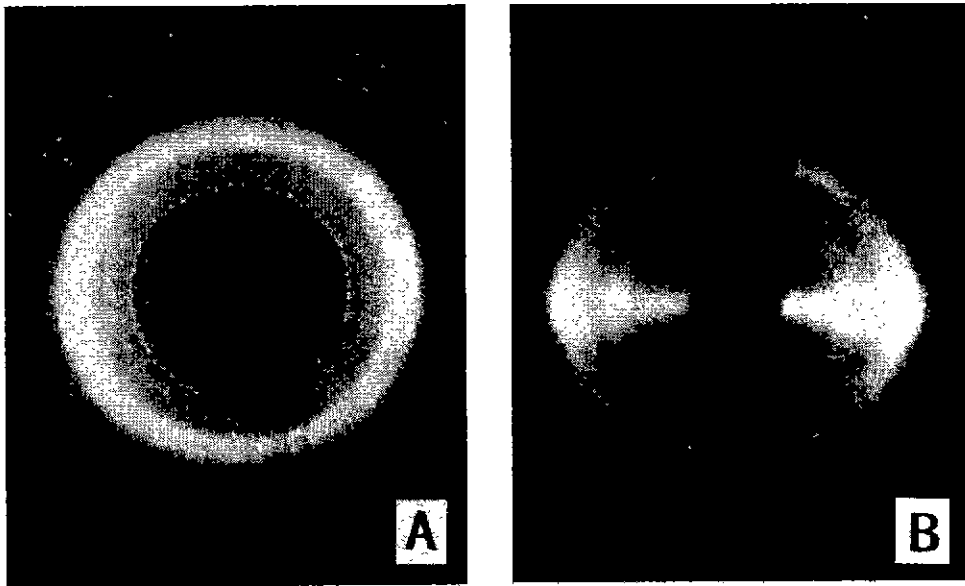


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of *Quercus mongolica* woods attacked by white rot fungus (*Corticium edodes*) for 8 years. Sapwood(A) and heartwood(B) delignificated after 5-day mercerization.

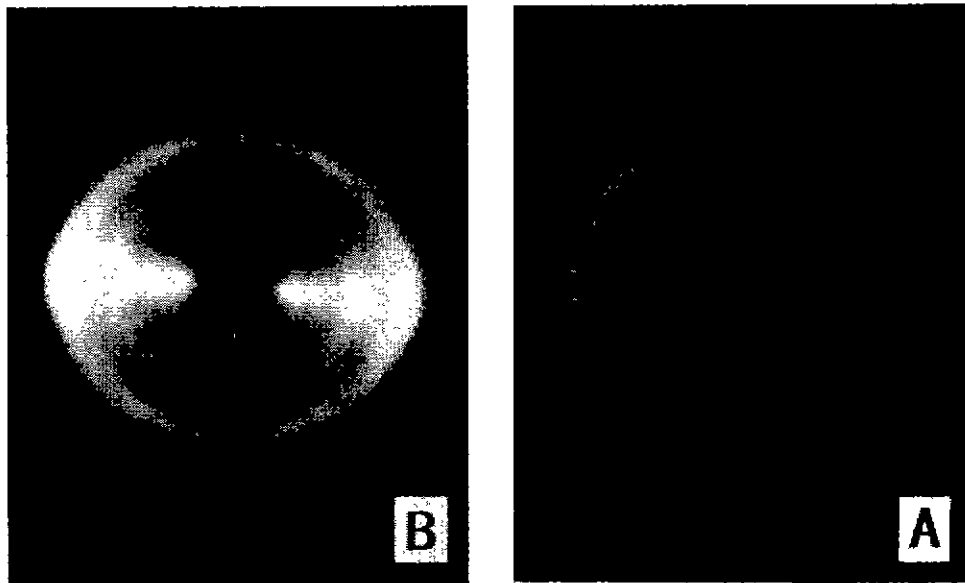
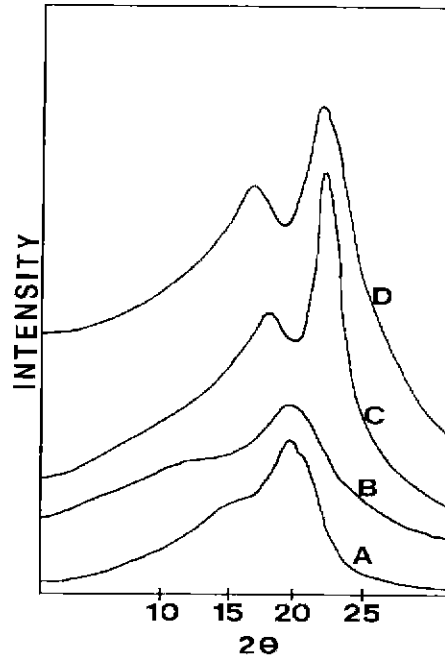
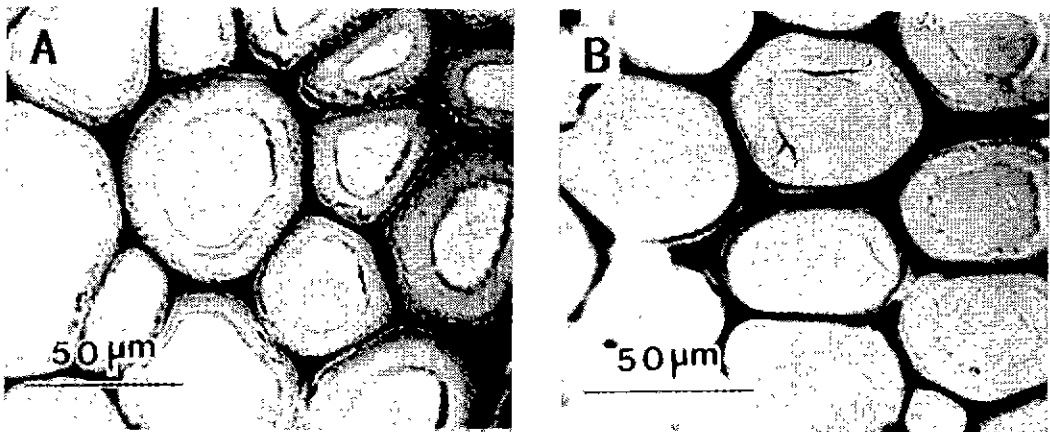


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of *Quercus mongolica* woods attacked by white rot fungus (*Corticium edodes*) for 8 years. Sapwood(A) and heartwood(B) delignificated after 10-day mercerization.



**Fig. 7.** Equatorial intensity profiles of *Quercus mongolica* woods attacked by white rot fungus(*Corticellus edodes*) for 8 years.

- Notes . (A) Delignificated sapwood after 5-day mercerization.  
 (B) Delignificated sapwood after 10-day mercerization.  
 (C) Delignificated heartwood after 5-day mercerization.  
 (D) Delignificated heartwood after 10-day mercerization.



**Fig. 8.** Ultra-violet micrographs at 280nm of *Quercus mongolica* in transverse section.  
 Sound wood in A and decayed wood by white rot fungus in B.

3. Fujii, T., K. Shimizu, K.-i. Sudo, K. Katsube and Y. Kategaru. 1992. Characterization of autohydrolyzed woods of five cultivated Legumes. *Mokuzai Gakkaishi* 38(8):786-795.
4. Kim, N.-H. and W.-Y. Lee. 1996. Fine structure and crystal transformation of the cellulose of wood used for oak mushroom cultivation. Pages 209-211 in L.A. Donaldson *et al.* (eds) *Recent Advances in Wood Anatomy*. Newzealand FRI Limited.
5. Murase, H., J. Sugiyama, H. Saiki and H. Harada. 1988. The effect of lignin on mercerization of cellulose in wood. -An electron diffraction study on the transformation from cellulose I to cellulose II. *Mokuzai Gakkaishi* 34(12): 965-972.
6. Revol, J. -F. and D. A. I. Goring. 1981. On the mechanism of the mercerization of cellulose in wood. *J. Appl. Polm. Sci.* 26:1275-1282.