

습식공법으로 제조한 목탄-목재섬유복합재료의
에틸렌가스 흡착력과 과일 신선도 유지 효과

Ethylene gas adsorption capacity and preserving effect of
fruit freshness of Charcoal-fiberboard by wet forming process

이화형 · 김관의

습식공법으로 제조한 목탄-목재섬유복합재료의 에틸렌가스 흡착력과 과일 신선도 유지 효과¹⁾

이화형, 김관의²⁾

Ethylene gas adsorption capacity and preserving effect of fruit
freshness of Charcoal-fiberboard by wet forming process¹⁾

Hwa Hyoung Lee, Gwan Eui Kim²⁾

목 차	
1. 서론	3. 결과 및 고찰
	3-1. 복합재료의 에틸렌가스 흡착량
	3-2. 복합재료의 과일저상시험
2. 재료 및 방법	4. 결론
2-1. 공시재료	
2-2. 실험방법	5. 참고문헌

ABSTRACT

This research was carried out for packing materials and building materials to examine thylene gas adsorption and effect of keeping fruit fresh of wet formed charcoal-fiber mposite made from defibrated fiber of *Pinus densiflora* Sieb. et Zucc. and white charcoal from *uercus variabilis* Bl.(wood fiber: charcoal=8:2, 6:4, 4:6, 2:8), with/without phenol formaldehyde resin(PF, Non volatile content:52%, resin content 1,3,5%). The results are summarized as follows:

1. The higher the charcoal content, the more the ethylene gas adsorption. At the same mixing ratio of fiber to charcoal, #100-200 of charcoal particle size gave the better reslts than # 60-100.
2. Adding PF into the charcoal fiber composite decreased the capacity of ethylene gas adsorption but there was no significant difference until 5% adding amount of PF.
3. For keeping fruit fresh for a long time, Charcoal fiber composite was 66% longer than control. The higher the white charcoal content, the longer fresh time.

Keywords: Ethylene gas adsorption, Charcoal-fiber composite, Wet forming process, Packing material, Preserving fruit freshness.

1) 본 연구는 농림기술개발사업의 지원에 의하여 수행되었음

2) 충남대학교 임산공학과, Department of Forest Product, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

1. 서론

지구환경오염의 원인으로 대두되고 있는 산업 및 생활환경으로부터 발생하는 막대한 양의 폐기물의 재처리하는 커다란 사회문제로 주목받고 있다. 따라서 최근에 많은 재료연구자들은 환경과피를 최소화할 수 있는 재료의 개발 및 재활용에 대한 많은 연구를 진행하고 있다. 한 예로 높은 비표면적에 의한 우수한 흡착력, 고알칼리성, 원적외선 방출, 풍부한 미네랄함유, 조습능력, 살균력, 방부력, 전파차단력 등의 유용한 성질을 지닌 목탄을 이용한 많은 연구들이 최근에 계속 이어지고 있다. 목탄의 특성에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔으며 신 탄소 재료로써 중간제품인 Wood ceramics에 대한 연구도 1990년대 중반이후 처음으로 개발된 일본을 중심으로 제조방법과 기초성질에 대한 연구가 진행되었고, 90년대 후반부터 현재까지 제조방법 및 물성개선에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

1)3)4)5)6)7)9)10)12)13)15)

습식공법을 이용한 섬유판의 제조에서 매트형성의 매개체가 물이므로 환경오염의 요인이 된다. 따라서 선진국의 경우는 환경오염을 제거하기 위하여 건식공법을 이용한 섬유판의 제조쪽으로 선회하고 있으나 아직까지 부분적으로 습식법을 사용한 하드보드의 제조는 이루어지고 있다. 습식공법에 의한 섬유판의 제조에서 보드강도는 섬유의 피브릴화에 의한 수산기간의 수소 또는 에테르결합과 활성화된 리그닌의 중축합에 의하여 섬유간의 접착을 도와 강도가 나타나므로 건식법의 접착제에 의한 강도와는 다르다. 따라서 위에서 언급했던 목탄의 여러 가지 유용한 성질을 최대한 나타내기 위해서는 건식법보다는 습식법의 이용이 유리하리라 생각된다. 이전의 연구에서 권등(2001)은 목탄분말과 파티클을 70:30의 비율로 혼합한 후 요소수지 10%를 첨가하여 목탄복합보드를 제조하고, 보드의 물리·기계적 성질 및 과일의 신선도 유지실험 결과를 보고한 바 있다. 그러나 이러한 건식법에 의한 목탄

과 목질재료와의 컴포지트는 컴포지트성형시 첨가되는 접착제가 목탄자체가 갖고 있는 흡착성능을 저하시키는 요인을 제공한다. 또한 김등(2003)은 목탄의 높은 비표면적에 의한 우수한 흡착력을 최대한 발현하도록 습식공법을 이용하여 접착제 첨가 없이 제조된 목탄목재섬유복합재료의 물리·기계적성질을 보고한 바 있다. 과일의 성숙과 노화를 촉진시키는 에틸렌가스는²⁾⁸⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ 중요한 식물호르몬으로서 많은 과일에서 광범위하게 연구되어 왔으며 또한 보관 중 수확 후 변화에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나 포장운반상자에 대한 연구는 전혀 보고된 바 없다. 따라서 본 연구는 접착제첨가 없이 습식공법으로 제조한 목탄-목재섬유복합재료가 가능성이 있는 건축용 재료 또는 과일포장용상자로써의 적용가능성을 알아보고자 흡착량을 측정하고 과일포장 운반상자의 신선도 유지실험을 실시하여 그 영향을 구명하기 위하여 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

2-1-1 목재섬유

목탄목재섬유복합재료를 제조하기 위하여 사용한 목재섬유는 현재 인천소재D사에서 Defibrater로 제조한 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)의 섬유를 분양받아 사용하였다.

2-1-2 목탄

목탄목재섬유복합재료를 제조하기 위하여 사용한 목탄은 강원도 홍천에서 조립되는 25년생 이상의 굴참나무(*Quercus variabilis* BL.)를 경남 산청군 달성면에 위치한 가마에서 구운 백탄으로서 목탄의 입자크기는 #100~200, #60~100 크기로 분쇄하여 실험용 재료로 사용하였다.

2-1-3 강도보강제

목탄목재섬유복합재료의 강도보강제로는 페놀대 포르말린(37%수용액)의 제조물비를 1:1.63으로 하고 NaOH를 촉매로 사용하여 제조한 수용성 알카리 페놀수지(Phenol formaldehyde resin)를 실험실에서 제조하여 사용하였으며, 내수성 향상을 위한 내수제로는 PWE(Paraffin wax emulsion: 44% 고휘분 함량)를 사용하였다. 제조된 PF의 NVC(Non volatile content):52%, pH11.4, 점도90~130cps였다.

2-1-4 침착제

내수제가 목재섬유상에 효과적으로 침착하도록 사용된 침착제로는 Aluminum sulfate (Al_2SO_4 , 8%수용액)를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1 목탄목재섬유복합재료제조

기건상태인 목재섬유를 Valley Beater내에 물과 함께 혼합하여 넣어 슬러리의 농도를 3%로 조정후 30분간 교반 시켰다. 숯입자의 크기는 #60~100, #100~200 크기의 두 조건으로 하였으며, 혼합비는 목재섬유:목탄의 비를 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80으로 하여 제조하였다. 또한 강도보강제가 목탄목재섬유복합재료에 미치는 영향을 알아보기 위하여 PF수지를 투입재료의 전건중량당 1%, 3%, 5%처리하였으며, 내수제로 파라핀왁스에멀전(PWE)를 투입재료 전건중량의 0.5%를 처리하였다. PF수지가 목재섬유상에 효과적으로 침착하도록 Aluminum sulfate (Al_2SO_4 , 8%수용액)를 사용하여 슬러리의 pH를 4.5로 조정하였다.

혼합된 슬러리를 18mesh 스크린위에 놓인 성형박스에 부어넣어 매트를 성형한 후 냉압기로 압착하여 탈수하였다. 이렇게 탈수된 매트를 열압온도 180℃, 열압압력 및 시간은 30kgf/cm²에서 1분 - 5kgf/cm²에서 2분 - 30kgf/cm²에서 7분 순으로 3단계 압착법으로 열압하

여 목탄목재섬유복합재료를제조하였다. S-1-S(smooth-one-side board)보드를 제조하였으며 보드의 크기는 20cm×20cm였고 4반복씩 제조하였다.

목탄목재섬유복합재료의 표면에서 목탄입자의 묻어나옴 현상을 개선하기 위하여 성형된 복합재료 습식매트의 양면표층에 목재섬유로 제조한 박층시트를 표층처리하였다. 예비실험결과 가장 적정조건인 평량 100g/m²의 박층 목재섬유 시트를 목탄크기#100~200, 목재섬유와 목탄의 혼합비 80:20, 60:40인 습윤된 복합재료매트 위에 적층하여 실시하였다.

2-2-2 복합재료의 에틸렌가스 흡착량 측정

제조된 목탄목재섬유복합재료의 에틸렌가스 흡착량을 조사하기 위하여 930ml짜리 유리용기내에 두께방향으로 가스흡착이 되지 않도록 파라핀왁스로 마구리면이 코팅된 5cm×5cm로 제단된 시험편을 2개씩 넣고 10000ppm짜리 에틸렌가스 10cc을 유리용기내에 주입하여 용기내 에틸렌가스 농도를 20ppm으로 조절한 후 시간에 따른 시험편의 에틸렌가스 흡착량을 측정하였다. 용기내의 잔류 에틸렌가스의 농도측정은 SHIMADZU사에서 제조한 가스크로마토그래피(Model:GC-14B)를 이용하여 4반복씩 측정하였다. 예비실험결과 48시간 후에는 소량의 에틸렌가스만 남아 측정이 곤란하므로 가스주입 후 3시간, 6시간, 12시간, 24시간, 48시간동안의 에틸렌가스 흡착량을 측정하였다.

2-2-3 목탄목재섬유복합재료의 과일신선도 외관 관찰

본 실험에서 제조된 표층처리 보드가 유통중 과일신선도에 미치는 영향을 측정하기 위한 하나의 방법으로 방울토마토와 딸기를 이용하여 신선도 평가를 위하여 과일 외관을 관찰하였다. 내부치수가 15cm×15cm×15cm인 4종류 상자(con, 80:20-surface thin layer, 60:40-surface thin layer, 일반 과일포장상자)를 제작하여, 각각의 상자에 방울토마토와 딸기를

넣고 외관의 광택과 색 및 부패정도를 관찰하였다. 이때 온도는 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 복합재료의 에틸렌가스 흡착량

목탄입자크기와 목탄의 혼합비에 따른 복합재료의 에틸렌가스 흡착량은 표1에서 보여진다. 목탄입자의 크기나 목탄의 혼합비에 상관없이 시간이 경과함에 따라 에틸렌가스의 흡착량은 증가한다. Control과 비교하여 목탄-목재섬유의 복합재료의 에틸렌가스 흡착량은 매우 우수하며, 목탄의 혼합비가 증가함에 따라 에틸렌가스의 흡착량도 증가하였다. 또한 동일한 혼합비에서 목탄입자의 크기에 따른 에틸렌가스의 흡착량은 목탄입자의 크기가 작을수록 우수하였다(흡착시간24hr이고 혼합비60:40일 때, #60~100-11.2ppm, #100~200-17.3ppm). 이러한 결과는 목탄목재섬유복합재료내 존재하는 목탄입자의 크기가 작을수록 보드내 목탄입자의 분산이 우수하여 목탄입자의 다공구조에 의한 에틸렌가스흡착의 발현이 더 유효하게 작용한 것이라 사료된다.

강도보강제 첨가량에 따른 복합재료의 에틸렌가스 흡착량은 표2에서 보여진다. Control, 80:20, 60:40 조건 모두 시간이 경과함에 따라 에틸렌가스 흡착량은 증가하며, 특히 흡착 후 6시간에서 12시간사이에서 단위 시간당 흡착량이 가장 컸다. PF수지의 첨가량이 증가할수록 3가지 목탄혼합조건에서 에틸렌가스 흡착량은 감소하였다. PF수지를 첨가하지 않은 경우와 PF수지 5%를 첨가한 보드의 흡착 후 48시간 경과후의 에틸렌가스 흡착량을 비교하여 보면, 목탄을 첨가하지 않았을 때 에틸렌가스 흡착량의 감소량은 2.53ppm, 목재섬유와 목탄의 혼합비가 80:20의 경우는 1.58ppm, 목재섬유와 목탄의 혼합비가 60:40의 경우는 1.59ppm을 나타냈다. 따라서 이러한 결과는

PF수지가 첨가되더라도 에틸렌가스의 흡착량이 많이 떨어지지 않으므로 적당량의 PF수지의 첨가는 강도 보강과 함께 유용하리라 생각된다.

3-2. 복합재료의 과일 신선도 외관 관찰 시험

목재섬유 박층시트로 표층처리한 목탄목재섬유복합재료로 만든 과일포장상자는 그림1에서 보여지며 저장시험 실시 후 과일의 신선도 정도는 그림 2와 3에서 보여진다. 방울토마토의 경우 일반 골판지 상자에 보관된 방울토마토는 저장 후 5일이 지나면서 광택이 죽고 변색이 되었고 6일부터 부패가 시작되었고, 복합재료로 제조한 상자에 보관되었던 방울토마토는 9일부터 광택이 죽고 변색이 되다가 10일 후 부패가 일어났다(그림 2). 따라서 80% 신선도 유지기간이 길어졌다. 딸기의 경우도 저장 후 3일이 지나면서 일반 골판지 상자에 보관된 딸기에서 광택이 죽고 변색이 되면서 4일부터 부패가 시작되어 곰팡이가 피기 시작하였으며, 복합재료로 제조한 상자의 딸기는 5일부터 광택이 사라지고 변색되고 6일부터 곰팡이가 피기 시작하였다.(그림3). 딸기의 경우 66% 신선도 유지기간이 길어졌다. 방울토마토와 딸기 모두 목탄의 혼합비가 높은 목탄목재섬유복합재료로 제조한 상자에서 저장될수록 상태가 양호하였다.

4. 결론

본 연구는 접착제첨가 없이 습식공법으로 제조한 목탄목재섬유복합재료의 에틸렌가스의 흡착량측정 및 과일저장시험을 통하여 목탄목재섬유복합재료가 과일 신선도유지 효과에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시하였으며 결과는 다음과 같다.

Table 1. Ethylene gas adsorption of Charcoal-fiberboard according to the charcoal particle size and mixing ratio.

	Ethylene gas adsorption (ppm)				
	3hr	6hr	12hr	24hr	48hr
con	3.66±0.14	4.30±0.16	6.06±0.89	6.84±0.33	7.19±0.28
8:2(60)	3.41±0.30	3.48±0.35	6.40±0.42	7.01±0.24	10.98±0.31
8:2(100)	7.22±0.09	7.87±1.17	10.57±0.57	11.86±0.17	14.12±0.82
6:4(60)	5.99±0.17	6.83±0.08	10.24±0.20	11.23±0.05	14.33±0.40
6:4(100)	11.62±0.20	12.29±0.05	16.03±0.49	17.30±0.45	18.11±0.02
4:6(60)	9.51±0.12	12.36±0.94	14.64±0.22	15.18±0.02	16.62±0.07
4:6(100)	11.89±0.47	12.67±0.72	16.59±0.34	17.47±0.16	18.44±0.12
2:8(60)	11.64±1.73	14.00±0.57	14.77±0.71	15.52±0.04	16.65±0.54
2:8(100)	13.35±0.06	13.84±0.54	17.11±0.37	18.21±0.53	18.66±0.35

* 8:2 → Charcoal:wood fiber=80:20,

(60) → Charcoal particle size=#60~100, (100) → Charcoal particle size=#100~200

* blank : 20ppm

Table 2. Ethylene gas adsorption of Charcoal-fiberboard according to the resin contents

		Ethylene gas adsorption (ppm)				
	resin contents	3hr	6hr	12hr	24hr	48hr
con	0%	3.66±0.14	4.30±0.16	6.06±0.89	6.84±0.33	7.19±0.28
	1%	3.30±0.06	3.15±0.23	5.75±0.37	6.25±0.53	6.83±0.33
	3%	2.06±0.07	2.93±0.02	5.03±0.30	5.32±0.61	5.55±0.29
	5%	1.55±0.18	2.64±0.44	4.27±0.79	4.54±0.36	4.66±0.16
8:2	0%	7.22±0.09	7.87±1.17	10.75±0.57	11.86±0.17	14.12±0.82
	1%	6.94±0.24	6.78±0.74	10.34±0.12	11.51±0.14	13.73±0.09
	3%	6.29±0.16	6.38±0.68	10.08±0.06	11.03±0.28	12.81±0.86
	5%	5.86±0.27	6.28±0.24	9.61±0.22	10.40±0.27	12.54±0.17
6:4	0%	11.62±0.20	12.29±0.05	16.03±0.49	17.30±0.45	18.11±0.02
	1%	11.43±0.14	12.17±0.25	15.92±0.68	16.55±0.12	17.24±0.06
	3%	11.25±0.22	11.72±0.16	15.44±0.80	16.09±0.29	16.69±0.16
	5%	11.00±0.32	11.37±0.15	15.16±0.66	15.91±0.04	16.52±0.03

* 8:2 → Charcoal:wood fiber=80:20, (60) → Charcoal particle size=#60~100

* blank : 20ppm

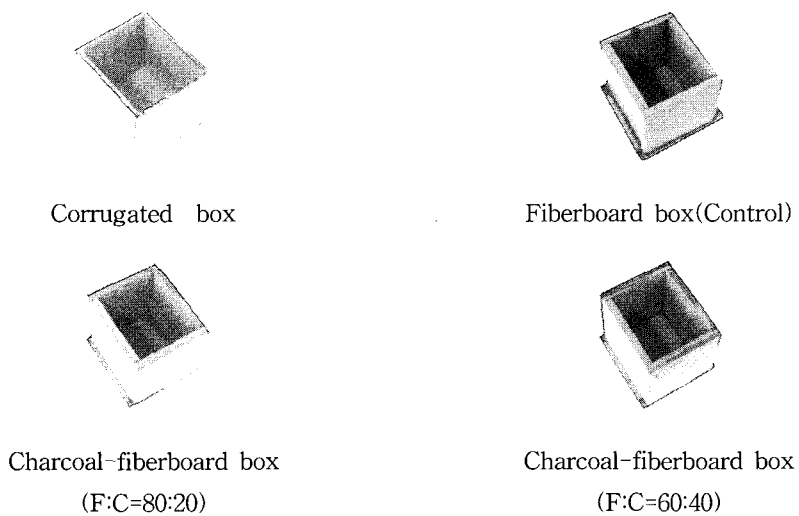


Fig 1. Charcoal-fiber composite box
Charcoal particle size : #100~200

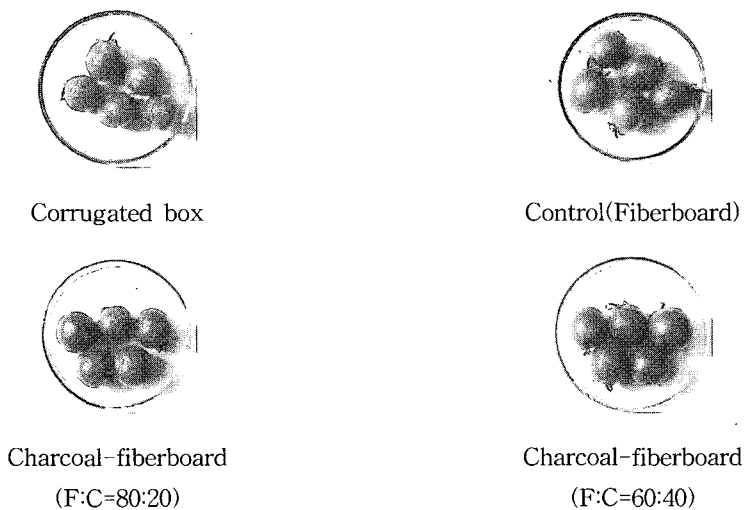


Fig 2. Decomposition of bell tomato stored in Charcoal-fiber composite box
(storage period : 5 days)

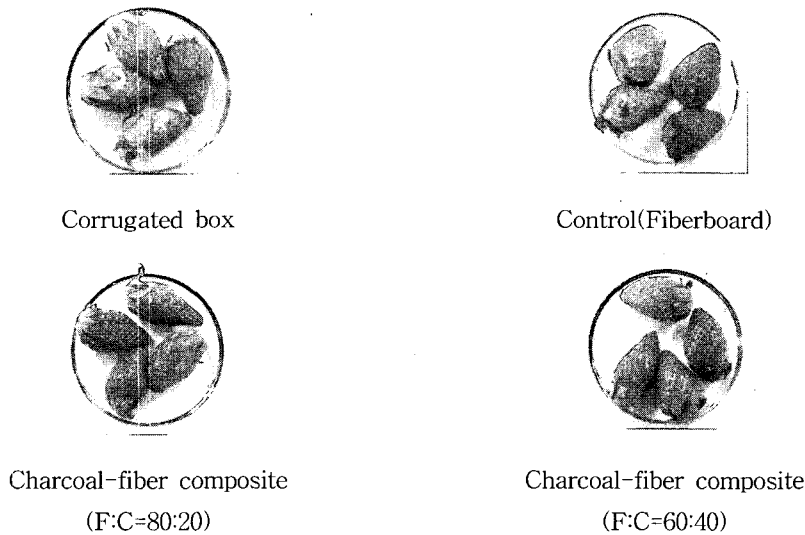


Fig 2. Decomposition of strawberry stored in Charcoal-fiber composite box
(storage period : 3days)

1. 목탄목재섬유복합재료의 에틸렌가스 흡착량은 목탄의 혼합비가 많을수록 증가하였으며 동일한 목탄의 혼합조건에서 목탄입자의 크기가 작을수록 높은 에틸렌가스 흡착력을 나타냈다.
2. 목탄목재섬유복합재료에 PF수지를 적용하였을 경우 에틸렌가스흡착력은 PF수지의 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보인다.
3. 목탄목재섬유복합재료로 만든 상자 내에 저장된 과실은 현재 유통되는 골판지 포장상자에 비하여 신선도유지효과가 뛰어났으며 목탄의 혼합비가 높을수록 증가하는 경향을 나타냈다.

5. 참고문헌

1. Fan, T. X., T. Hirose., T. Okabe. and D. Zhang. 2001. Surface Area Characteristics of Woodceramics. *Journal of Porous Materials*. 8(3):211~217.
2. Ecker JR 1995. The ethylene signal trasduction pathway in plants. *Science* 268:667~675
3. Hirose, T., T. X. Fan., T. Okabe. and M. Yoshimura. 2001. Effect of carbonization temperature on the basis properties of woodceramics impregnated with liquefied wood. *Journal of materials science*
4. Hiorse, T., T. X. Fan., T. Okabe. and M. Yoshimura. 2002. Effect of carbonizing speed on the property of woodceramics impregnated lizeufacient wood. *Materials letters*. 52(3):229~233
5. Hirose, T., B. Zhao., T. Okabe. and M. Youshimura. 2002. Effect of carbonization temperature on the basic properties of

- Woodceramics made from carbonized bamboo fiber and liquefied wood. *Journal of Materials Science*. 37(16):3453~3458
6. Izuka, H., M. Fushitani., M. Ohtsuka., T. Okabe., K. Satio. and K. Hokkirigawa. 1996. Mechanical Properties of porous carbon materials: Woodceramics. *Journal of materials science letters*. 15(20):1770~1772
 7. Kano, M., M. Michihiko., T. Okabe. and K. Satio. 1997. Specific heat capacity of new porous carbon materials: Woodceramics. *Thermochimica Acta*.292(1/2):175~177
 8. Kende H1993. Ethylene biosynthesis. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 44:283~307
 9. Kercher. A. K. and D. C. Nagle. 2002. Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications. *Carbon*. 40(2):1321~1330
 10. Kim, G. E. and H. H. Lee. 2003. Properties of Charcoal-fiberboard by wet forming process. *Proceeding of the IAWPS2003*. Vol(2):780~787
 11. Kwon, K. J., Y. J. Hwang, T. H. Han, J. H. Kwon, N. H. Kim. 2001. Application and characteristics of the charcoal-mixing board. *The korean society of wood science technology proceeding in spring*.p:496~500
 12. Lee, H. H. and G. E. Kim. 2002. Physical and Mechanical Porperties of Clay-woodceramics from 3 layers-caly-woodparticleboard. 2002 *Proceeding of the korean society of wood science and technology fall meeting*. p:62~67
 13. Lee, H. H., S. G. Kang. and M. K. Lee. 2003. Ethylene gas adsorption of Clay-woodceramics from 3 layers-clay-woodparticleboard. *Proceeding of the IAWPS2003*. Vol(2):917~920
 14. Theologis A 1992. One rotten apple spoils the whole bushel: the role of ethylene in fruit ripening. *Cell* 70:181~184
 15. Xie, X. Q., T. X. Fan., D. Zhang., T. Sakata. and H. Mori. 2002. Mechanical Properties and damping behavior of woodceramic/ZK60A Mg alloy composites. *Materials Research Bulletin*. 37(6):1133~1140
 16. Yang SF, Dong JG 1993. Recent progress in research of ethylene biosynthesis. *Bot. Bull Acad Sinica* 34:89~101
 17. Zheng XY, Wolff DW 2002. Ethylene production, shelf-life and evidence of RFLP polymorphisms linked to ethlene genes in melon(*Cucumis melo* L.) *Theor Appl Genet* (2000) 101:613~624