

제조 온도에 따른 굴참나무 목탄의 해부학적 특성*¹

김 남 훈*^{2†} · 황 원 중*² · 권 성 민*² · 권 구 중*² · 이 성 재*³

Anatomy of *Quercus variabilis* Charcoal Manufactured at Various Temperatures*¹

Nam-Hun Kim*^{2†} · Won-Joong Hwang*² · Sung-Min Kwon*² · Goo-Joong Kwon*² · Seong-Jae Lee*³

요 약

제조 온도에 따른 목탄의 해부학적 특성을 주사전자현미경법으로 조사하였다. 목탄은 실험실용 전기로를 이용하여 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C의 각 온도 조건에서 굴참나무재를 10분간 탄화시켜 제조하였다. 관찰 결과 목탄의 구조는 제조 온도에 따라 큰 차이를 보였다. 400°C에서 제조한 목탄의 횡단면은 깨끗하게 나타났으나 온도 증가에 따라 거칠고 할렬이 많은 단면을 나타냈다. 세포벽은 벽층 구조가 소실되고 유리와 같이 매끄럽고 균질한 구조를 보여주었다. 400°C에서 제조한 목탄은 유세포 상호간에 간극이 거의 없었으나 600°C 이상에서는 유세포 간에 분리가 발생하여 간극이 관찰되었다. 방사유세포와 축방향유세포의 표면에는 직경 2~4 μm의 사마귀 모양의 돌기물이 다수 관찰되었고, 600°C 이상에서 광방사조직에 커다란 할열할렬이 자주 발생하였다. 결정 세포 중에 존재하는 결정의 표면은 제조 온도에 따라 다르게 나타났다. 즉, 400°C와 600°C에서 제탄한 목탄 중의 결정은 매끄러운 표면을 나타내고 있으나 800°C 이상에서 제조한 목탄의 것은 표면이 거칠고 작은 구멍이 나타나 스폰지와 같은 외형을 보여주었다.

ABSTRACT

Anatomy of *Quercus variabilis* charcoal was investigated by scanning electron microscopy. Charcoal was

*¹ 접수 2006년 7월 4일, 채택 2006년 7월 11일

*² 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*³ 강원도 산림개발연구원 Forest Research Institute of Kangwon Province, Chunchon 200-140, Korea

† 주저자(corresponding author) : 김남훈(e-mail: kimnh@kangwon.ac.kr)

prepared in an electric furnace under nitrogen gas atmosphere at 400°C, 600°C, 800°C, and 1000°C for 10 min. The structure of charcoal was significantly affected by charring temperature. In cross section, charcoal prepared at 400°C exhibited a smooth clean surface. As the charring temperature increased, the surface became more rough and increasingly disrupted. The cell walls appeared homogeneous and glass-like. Ray parenchyma cells showed very little separation from each other in radial section at 400°C. At 600°C and above there is an apparent disintegration of the middle lamella, resulting in a separation of the ray cells. The 2–4 μm wart-like protuberances were observed on the surfaces of the parenchyma cells. These structures were seen in charcoal prepared at all temperatures. Distinctive features can be seen in multiseriate rays as large crack and split. Rhomboidal crystals in crystalliferous cells had a smooth surface at 400°C and 600°C, but the crystals had a sponge like appearance at 800°C and 1000°C.

Keywords: charcoal, *Quercus variabilis*, charring temperature, crystal, structure of charcoal, scanning electron microscopy

1. 서 론

목탄은 제조 방법에 따라 백탄과 흑탄으로 구분하며 제조 온도가 크게 다르다. 백탄은 제조 과정 중 마지막 단계에서 탄소에 공기를 통하게 함으로서 탄재 중의 산소나 수소 등 탄소 이외의 성분을 최소화 시키는, 즉 정련 과정을 거치게 되는데 이 때 탄소 내부의 온도는 1000°C가 넘게 된다. 흑탄은 제조 과정 중 정련 과정을 거치지 않으므로 600°C 정도에서 제조된다. 따라서 1000°C 내외의 고온에서 제조되는 백탄은 고정 탄소량, 비중, 전기전도도 등에서 흑탄과 크게 차이가 나는 것으로 보고되고 있다(황 등, 1998).

70년대 이후 목탄의 특성을 조사하기 위해 제조 온도와 관련한 연구가 다수 보고되어 왔다(McGinnes *et al.* 1971; Blankenhorn *et al.* 1972, 1978; Beall *et al.* 1974; Slocum *et al.* 1978; Elder *et al.* 1979; Cutter *et al.* 1980, 1981; Nishiyama *et al.* 1998). 이들의 연구에서 탄화 온도가 벽층 구조의 변화, 중량 감소, 치수변화, 흡착량, 밀도, 비중, 공극율, 전기저항성, 화학구조 등 목탄의 특성에 크게 영향을 미치는 것이 밝혀졌다.

최근 국내 목탄업계에서 생산되는 목탄의 품질을 향상시키고 규격화하고자 표면의 색, 수분, 회분, 발열량 등 여러 인자를 평가하는 품질인증제도를 실시하고 있다(국립산림과학원, 2004). 재료의 물리적,

화학적 특성은 일반적으로 그 구조와 깊은 관련성을 가지므로 제조 온도에 따라 목탄의 구조가 변화하는지 혹은 어떠한 차이가 있는지를 명확히 하는 것은 목탄의 품질을 평가하는 점에서 상당히 중요한 점으로 생각된다.

이와 관련된 목적으로 최근 저자 등은 제조 온도에 따른 목탄의 구조를 연구하여 보고하고 있다(Kim and Hanna, 2006, 권과 김, 2006). 한편, 목탄의 구조에 관한 연구는 목탄의 품질을 조사하기 위한 목적 외에 고고학적 측면에서도 연구가 수행되어 왔다(Prior and Alvin, 1983, 1986; Prior and Gasson, 1993; Angeles, 2001).

본 연구에서는 이전의 저자 등의 연구의 후속으로 목재의 제조 온도별 탄화 특성 및 탄화 기구를 구명하기 위하여 제조 온도에 따른 목탄의 해부학적 특성을 주사전자현미경을 이용하여 각 단면별로 상세히 비교 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재 료

본 연구에서는 국내 목탄 생산을 위한 원료 수준 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 굴참나무(*Quercus*

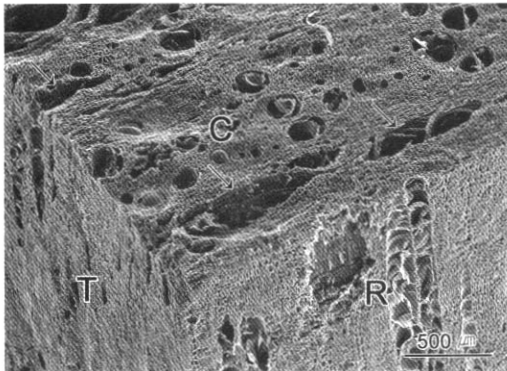


Fig. 1. Three-dimensional appearance of the charcoal prepared at 600°C. C: cross section, R: radial section, T: tangential section.

variabilis BLUME) 재를 재료로 사용하였다. 실험에 사용된 굴참나무재의 생재함수율은 변재 55%, 심재 60% 정도였고, 생재밀도는 변재 1.05, 심재 1.10 g/cm²이었다. 그 후 목탄의 변·심재부에서 각 방향별(R : T : L = 20×20×40 mm)로 시료를 제작하여 105±2°C에서 24시간 전건을 실시하여 목탄 제조용 시료로 이용하였다.

2.2. 방법

탄화는 전기로(Supertherm, HT 16/16)를 이용하여 시료의 산화를 최소화하기 위해 질소 가스 분위기 하(2 kg/cm²)에서 실시하였다. 탄화 온도는 400°C, 600°C, 800°C 및 1000°C였고 목표 온도까지 도달 시간은 30분, 탄화 시간은 10분으로 하였다. 탄화된 시료는 소분에 묻어 냉각하였다.

목탄의 각 단면을 관찰하기 위하여 인위적인 힘으로 파괴시킨 후 비교적 깨끗하고 손상이 작은 면을 갖는 시료를 제작하였다. 각 시료는 Au-Pd 증착(Ion sputtering coater, Denton Vacuum Desk II)을 실시한 후 주사전자현미경(JEOL, JSM-5800 LV, 15~25 kV)으로 관찰하였다. 600°C 이상에서 제탄한 목탄은 증착하지 않은 시료도 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 600°C에서 제조한 목탄의 3단면 사진이다. 목재의 일반적인 구조와 유사하지만 횡단면에서는 방사방향으로의 심한 할렬(화살표)이 관찰되어 목재보다 공극이 상당히 증대될 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

3.1. 횡단면 구조

Fig. 2는 각 온도에서 제조한 목탄의 횡단면 사진이다. 400°C에서 제조한 목탄(Fig. 2-A)은 조재부 도관의 경우 접선방향으로 다소 수축되고 방사방향으로 다소 신장된 특징을 나타냈지만 목재의 일반적 현미경 구조와 거의 동일한 구조를 보여주고 있다. 즉 조재부 도관내의 타일로스시스와 만재부 도관의 형태는 목재의 일반적인 형태와 거의 비슷한 모습을 보여주었다. 그러나 600°C 이상에서 제조한 목탄(Fig. 2-B, C, D)은 400°C에서 제탄한 목탄과 상당히 다른 특징을 보여주었다. 즉 방사방향으로 심한 할렬이 발생하였고 도관 내의 타일로스시스도 파괴되어 나타났다. 특히 만재부 도관의 주변에서 세포 간의 분리 혹은 할렬이 많이 발생하였다. 이와 같이 제탄 온도가 증가하면서 목탄 내부에 많은 거대 공극이 발생하는 것이 확인되었다.

Fig. 3은 목탄의 횡단면을 확대하여 촬영한 사진이다. Fig. 3-A에서 볼 수 있듯이 다소 찌그러지기는 하였지만 만재부 도관의 벽은 그대로 유지되면서 큰 공극이 발생한 것을 확인할 수 있다. 목섬유(Fig. 3-B)와 섬유상가도관(Fig. 3-C)의 세포벽은 불균질성을 나타내는 벽층 구조가 없어지고 균질성을 나타내는 매끄러운 단일 층으로 관찰되었다. Cutter *et al.* (1980)은 미국남부소나무의 가도관 벽층 구조가 600°C에서 없어지는 것으로 보고하고 있어 본 연구와 잘 일치하고 있다. 섬유상가도관에서는 유연벽공이 잘 관찰되었고 탄화 과정에서도 벽공막은 소실되지 않고 폐쇄벽공 형태로 존재하는 것이 자주 관찰되었다(Fig. 3-C, D).

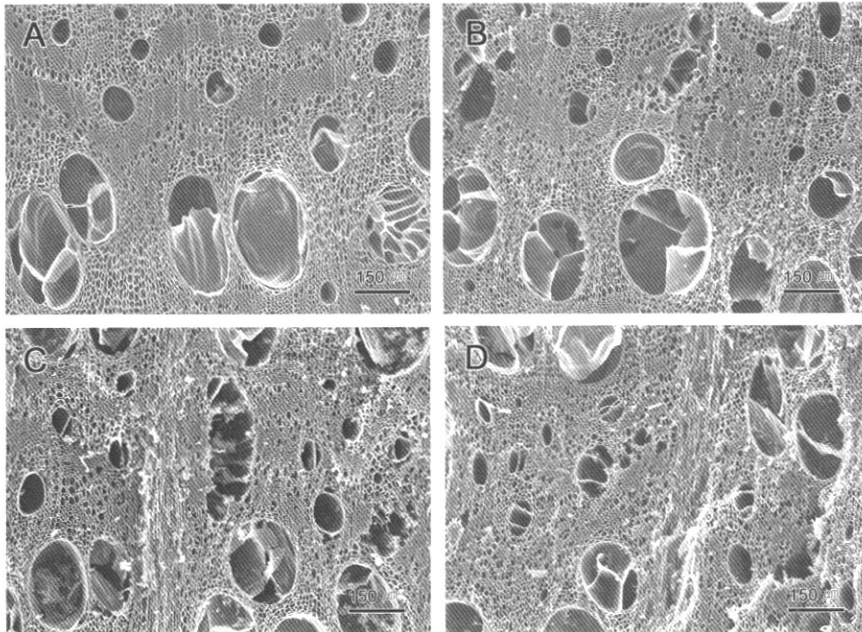


Fig. 2. Transverse surfaces of the charcoal prepared at 400°C (A), 600°C (B), 800°C (C), and 1000°C (D).

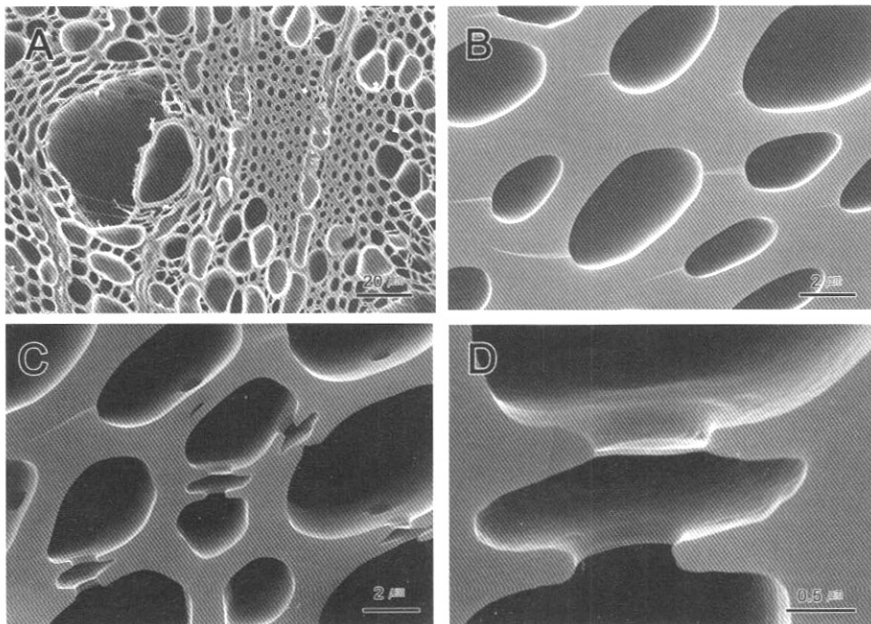


Fig. 3. Transverse surfaces of the charcoal prepared at 600°C.

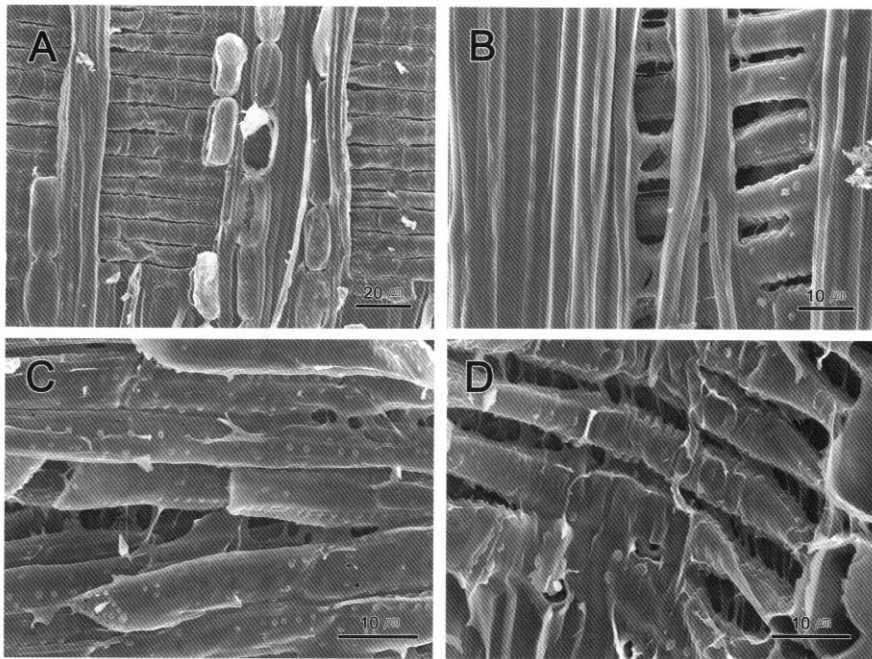


Fig. 4. Radial surfaces of the charcoal prepared at 400°C (A), 600°C (B), 800°C (C), and 1000 °C (D).

3.2. 방사단면

Fig. 4는 각 온도에서 제조한 목탄의 방사단면 사진이다. 400°C에서 제조한 목탄은 방사유세포의 형태에 변화가 작고 유세포 간의 간극 발생도 적게 나타났다. 그러나 600°C 이상에서 제탄한 시료에서는 유세포 상호간의 간극이 크게 벌어지고 특히 1000°C에서 제조한 목탄은 유세포의 변형도 심하게 나타났다. 유세포 간의 간극에는 방사된 섬유 모양의 물질이 관찰되었는데 제탄 과정의 높은 열에 의해 세포간층에 풍부한 리그닌과 헤미셀룰로오스가 연화되면서 발생한 것으로 생각된다. 방사단면에서 나타나는 흥미로운 특징의 또 다른 하나는 유세포 표면에 발생하는 사마귀 모양의 돌기물이다. 사마귀 모양의 이 돌기물은 모든 온도에서 제탄된 시료에서 공통적으로 나타났는데, 유세포 내부의 대사물질이 남아 있던 것이 열을 받아 벽공을 통해 분출되는 과정에서 형성되는 것으로 생각된다. 이러한 돌기물은 축방향유세포에서도 관찰되었으나 목섬유나 도관요소에서는 관찰되지 않았다.

Fig. 4의 A와 B에서 볼 수 있듯이 목섬유의 표면에는 다소 주름이 존재하였으나 비교적 깨끗하고 매끄럽게 나타났다. 목섬유 표면의 주름은 탄화 과정에서 과도한 수축 현상이 일어나면서 발생한 것으로 생각된다 (Beall *et al.* 1974).

3.3. 접선단면

Fig. 5는 400°C (A)와 800°C (B)에서 제조한 목탄의 접선단면 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 400°C에서 제탄한 목탄에서 광방사조직은 거의 변화가 없으나 800°C에서 제조한 목탄의 광방사조직에서는 심한 활렬의 발생이 빈번하게 관찰되었다. 또한 800°C에서 제조한 목탄의 단열방사조직에서는 유세포 간층은 유세포와 인접 세포 간의 분리도 자주 관찰되었다. 횡단면 사진(Fig. 2)에서도 볼 수 있듯이 접선단면에서도 제탄 온도의 상승에 따라 도관 내의 타일로시스가 파괴되는 현상이 자주 관찰되었다(Fig. 5-B).

Fig. 6은 각각 800°C (A)와 1000°C (B)에서 제조한

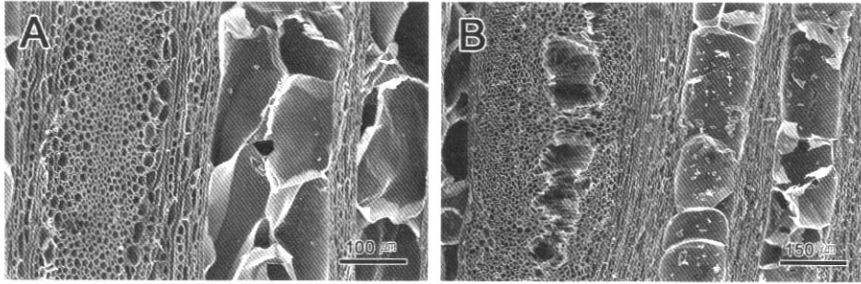


Fig. 5. Tangential surfaces of the charcoal prepared at 400°C (A) and 800°C (B).

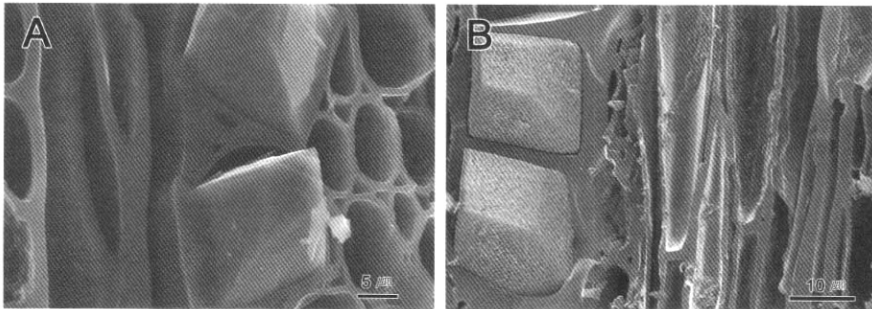


Fig. 6. Crystals in ray parenchyma cells of the charcoal prepared at 600°C (A) and 1000°C (B).

목탄의 광방사조직 중의 결정세포 내에 존재하는 결정을 촬영한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 600°C에서 제탄한 목탄 중의 결정은 매끄러운 표면을 나타내고 있으나 1000°C에서 제조한 목탄 중의 결정 표면에는 거칠고 작은 구멍이 나타나 스펀지와 같은 외형을 보여주었다. Prior and Alvin (1983)도 *Dichrostachys cinerea*를 이용한 연구에서 800°C 이상의 고온에서 제조한 목탄에서 결정의 표면이 스펀지 모양과 비슷하다고 보고하고 있어 고온에서 제조한 목탄의 특징임을 알 수 있다. 따라서 목탄 중의 결정 표면의 관찰에 의해 목탄 제조 온도를 어느 정도 유추할 수 있을 것으로 생각된다.

식물 세포내에 형성되는 결정은 단사정계로서 물분자 1개를 갖는 whewellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 정방정계로서 2개의 물분자를 갖는 weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 구분되며 결정학적으로 whewellite가 weddellite 보다 안정적인 구조를 갖고 있다(Frey-Wyssling, 1981; Franceschi and Horner, 1980; Webb, 1999). 또한 결정의 외형으로 볼 때 속경

(raphide)은 whewellite의 구조를, 집정(druse)은 weddellite와 whewellite의 구조를 가지며, 이러한 결정형의 형성은 환경에 의해 영향을 많이 받는다고 보고하고 있다(Franceschi and Horner, 1980). 즉 whewellite는 0~100°C에서, weddellite는 0~30°C에서 잘 형성되며, 또한 whewellite는 pH 4.4에서, weddellite는 pH 7에서 잘 형성되는 것으로 보고되고 있다. 이러한 사실에서 칼슘으로 이루어진 목재 중의 결정은 탄화 과정에서 열에 의해 그 특성이 다소 변화되었을 가능성도 유추할 수 있다.

Fig. 7은 접선단면에서 관찰한 결정 세포 중의 결정으로서 2차전자상과 X선산란에 의한 back-scattering상을 보여주고 있다. 2차전자상에서는 결정과 세포들을 쉽게 구분할 수 없고 특히 작은 결정의 존재는 찾아내기 어렵지만 X선의 산란에 의한 상에서는 작은 결정(화살표)조차도 쉽게 구분할 수 있다. 이것은 결정이 수산칼슘으로 이루어져 있어 전자선이 입사하였을 때 물질 고유의 X선을 발생시키기 때문이다. 따라서 목재 중의 결정을 구성하는 수산칼슘 성분은 탄화

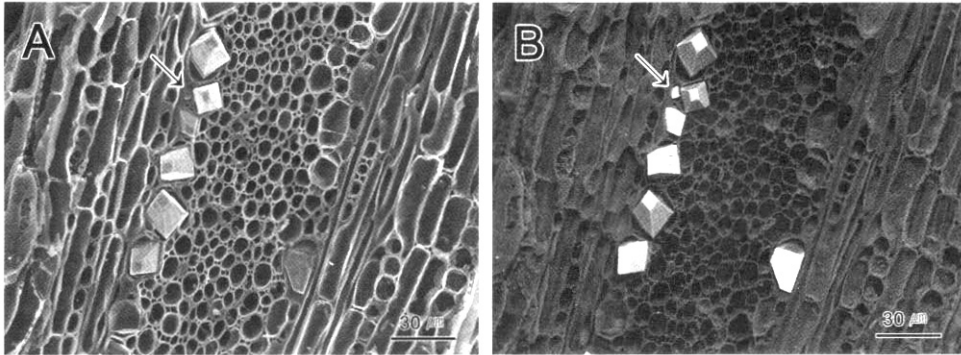


Fig. 7. Crystals in tangential surface of the charcoal prepared at 600°C. (A) Secondary electron image, (B) Back-scattered electron image.

과정에서 변화되지 않고 있는 것이 확인되었다.

4. 결 론

목재의 제조온도별 탄화특성 및 탄화기구를 구명하기 위하여 제조온도에 따른 굴참나무재 목탄의 해부학적 특성을 주사전자현미경을 이용하여 각 단면별로 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 400°C에서 제조한 목탄은 목재의 구조와 비슷하였으나 세포벽의 벽층 구조가 소실되고 매끄럽고 균질한 유리상의 세포벽 특성을 나타냈다. 600°C 이상의 온도에서 제조한 목탄은 과도한 수축에 의해 세포간의 분리 및 할렬이 크게 발생하여 목재와는 달리 많은 공극을 보여주었다.

2) 세포 사이에는 세포간층이 열에 의해 연화되어 생성된 것으로 간주되는 실 모양의 용융 물질이 자주 관찰되었고 특히 유세포의 표면에는 사마귀 모양의 돌기물이 특징적으로 나타났다.

3) 칼슘이 주성분인 결정 세포 내의 결정은 온도에 따라 표면의 외형이 다르게 나타났는데, 400°C와 600°C에서 제조한 목탄 중의 결정은 매끄러운 표면을, 800°C와 1000°C에서 제조한 목탄은 표면이 거칠고 작은 구멍이 나타나 스폰지와 같은 외형을 보여주었다.

따라서 목탄의 구조는 제조 온도에 따라 그 구조가 다르게 나타나는 것이 확인되었다.

사 사

본 연구는 강원대학교 기성희 일반연구과제(3004113-1-1 (2004494))에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Angeles, G. 2001. New techniques for the anatomical study of charcoaled wood. *IAWA Journal* 22(3): 245~254.
2. Beall, F. C., P. R. Blankenhorn, and G. R. Moore. 1974. Carbonized wood physical properties and use as an SEM preparation. *Wood Science* 6(3): 212~219.
3. Blankenhorn, P. R., G. M. Jenkins, and D. E. Kline. 1972. Dynamic mechanical properties and microstructure of some carbonized hardwoods. *Wood and Fiber* 4(3): 212~224.
4. Blankenhorn, P. R., D. P. Barnes, D. E. Kline, and W. K. Murphey. 1978. Porosity and pore size distribution of black cherry carbonized in an inert atmosphere. *Wood Science* 11(1): 23~29.
5. Cutter, B. E., B. G. Cumbie, and E. A. McGinnes Jr. 1980. SEM and shrinkage analyses of southern pine wood following pyrolysis. *Wood Sci. Technol.* 14: 115~130.
6. Cutter, B. E. and E. A. McGinnes Jr. 1981. A note on density change patterns in charred wood. *Wood*

- and fiber 13(1): 39~44.
7. Elder, T. J., W. K. Murphey, and P. R. Blankenhorn. 1979. A note on the thermally induced changes of intervessel pits in black cherry(*Prunus serotina* EHRH.). Wood and fiber 11(3): 179~183.
 8. Franceschi, V. R. and H. T. Horner, Jr. 1980. Calcium oxalate crystals in plants. The botanical review 46(4): 361~427.
 9. Frey-Wyssling, A. 1981. Crystallography of the two hydrates of crystalline calcium oxalate in plants. Amer. J. Bot. 68(1): 130~141.
 10. Kim, N. H. and R. B. Hanna. 2006. Morphological characteristics of *Quercus variabilis* charcoal prepared at different temperatures. Wood Sci Technol. (in press).
 11. McGinnes, E. A. Jr., S. A. Kandeel, and P. S. Szopa. 1971. Some structural changes observed in the transformation of wood into charcoal. Wood and Fiber 3(2): 77~83.
 12. Nishiyama, K., T. Hata, Y. Imamura, and S. Ishihara. 1998. Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. J. Wood Sci. 44: 56~61.
 13. Prior, J. and K. L. Alvin. 1983. Structural changes on charring woods of *dichrostachys* and *salix* from southern Africa. IAWA Bulletin 4(4): 197~206.
 14. Prior, J. and K. L. Alvin. 1986. Structural changes on charring woods of *dichrostachys* and *salix* from southern Africa: The effect of moisture content. IAWA Bulletin 7(3): 243~250.
 15. Prior, J. and P. Gasson. 1993. Anatomical changes on charring six African hardwoods. IAWA J. 14(1) 77~86.
 16. Slocum, D. H., E. A. McGinnes Jr., and F. C. Beall. 1978. Charcoal yield, shrinkage, and Density changes during carbonization of oak and hickory woods. Wood science vol. 11(1): 42~47.
 17. Webb, M. A. 1999. Cell-mediated crystallization of calcium oxalate in plants. The Plant Cell. 11: 751~761.
 18. 권성민, 김남훈. 2006. 목재의 탄화기구 해석(I). 목재공학 34(3): 8~14.
 19. 국립산림과학원. 2005. 임산물품질인증지침. P. 1~141.
 20. 황병호 외 11人. 1998. 목질바이오매스 선진문화사. 70~75.