

표고버섯 재배용 참나무 폐골목의 화학적 성분분석

이민우 · 서영범[†]

Studies on the Composition analysis of Oak Mushroom (*Lentinula edodes*) Cultural Waste

Min Woo Lee⁺, Yung Bum Seo[†]

ABSTRACT

The chemical composition and thermal, crystal characterization of oak mushroom waste were investigated in comparison with those normal oak wood for utilization of cellulose from oak mushroom waste. The oak mushroom waste contained a higher percentage of ash, and hot water extractives than oak wood. This results indicated that the materials inside the body are easily decomposed during the oak mushroom cultivation. The lower percentage of holocellulose and α -cellulose of oak mushroom waste caused by fungal decomposition too. Whereas, the thermal decomposition behavior and crystallinity of oak mushroom waste was similar to that of normal oak wood, which indicated that the cellulose characterization of oak mushroom waste is resistant to fungal decomposition. In additionally, a degree of polymerization of oak mushroom waste must be investigate for examination of cellulose crystalline characterization, especially.

Keywords : *Oak mushroom cultural waste, thermal decomposition, crystallinity,*

⁺ : 충남대학교 임산공학과 (Dept. of Forest Products, Chungnam National Univ., Daejun, Yuseong-Gu, Gung-Dong, 220, Republic of Korea)

[†] : 교신저자(Corresponding author) E-mail : ybseo@cnu.ac.kr

1. 서론

최근에 나노($1\text{nano} = 10^{-9}\text{m}$) 크기의 재료를 이용하여 강화복합소재(나노 복합소재)를 만들려는 노력이 이루어지고 있다. 이는 나노 크기의 재료가 기계적인 성질과 열적 안정성 면에서 매우 우수한 성능을 보이기 때문이다. 대부분의 연구들은 나노 복합재를 만들기 위하여 강화재료로써 나노 클레이(nanoclay) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nanotube)와 같은 무기물질을 이용하고 있으나, 최근 들어 목재의 주성분 중의 하나인 셀룰로오스와 같은 유기물을 이용하여 강화재료로 사용하기도 한다.

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연 고분자 유기물의 하나로서 태양에너지가 존재하는 한 매년 수천억톤씩 생산되고 있고, 자연계의 법칙에 의하여 생성-분해-이용-생성의 사이클을 반복하는 소위 무한정한 자원이다. 이러한 셀룰로오스로부터 단리정제된 나노 셀룰로오스는 기계적 강도 및 열적 성질뿐만 아니라 생분해성을 부여한다는 점에서 많은 각광을 받기 시작했다. 셀룰로오스를 나노 크기로 작게 만드는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 목재펄프를 기계적으로 균질화(homogenization)시키는 과정을 통하여 마이크로피브릴 셀룰로오스(micrifibrillated cellulose, MFC)를 얻을 수 있고, 다양한 목질섬유를 화학적 처리(산 가수분해)에 의해 마이크로크리스탈 셀룰로오스(microcrystalline cellulose, MCC)를 만들어낸다. 하지만 MFC의 경우 일정한 크기의 나노셀룰로오스를 제조하기 힘들고, MCC의 경우 산 가수분해에 의한 셀룰로오스의 파괴가 불가피하다. 이러한 문제로 인해 약한 가수분해로 나노셀룰로오스를 단리 정제할 수 있는 방법을 모색코자 버섯균에 의해 부후된 폐골목을 생각하게 되었다.¹⁾

폐골목은 오랜 기간 버섯균의 작용으로 인해 목재 특유의 강도를 발현하지 못하므로 구조용재로서 사용은 거의 불가능하며, 부후에 의해 목재를 구성하는 섬유가 열화되어 펄프와도 어렵기 때문에 종이의 원료로도 사용되지 못하고 있는 실정이다. 더구나 이러한 폐골목은 열량이 낮아 에너지원으로서의 이용도 어려워, 현재 퇴비의 원료로 사용되면서 거의 버려지다시피하는 실정이다. 따라서 이러한 폐골목을 재활용하는 방안은 국내 목재 수급 실정이나 자원 재활용에 있어서 매우 중요한 일이라 할 수 있을 것이다. 더욱이, 균에 의해 침식된 셀룰로오스가 약한 가수분해에 의해서 단리 정제될 경우 산에 의한 셀룰로오스의 파괴를 줄일 수 있을 것이라는 생각을 갖게 되었다.²⁻⁴⁾

따라서 본 연구에서는 표고버섯 재배 폐골목의 화학적 성분 분석과 이로부터 정제된 셀룰로오스의 열분해특성 및 결정성 등을 확인하여, 나노셀룰로오스의 원료로서 폐골목 셀룰로오스의 사용이 효과적인지 검토해보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

15~20년생으로 추정되는 참나무과 낙엽교목인 상수리나무(*Quercus acutissima*) 원목 및 폐골목은 충청남도 논산시 벌곡면내 표고버섯 재배장에서 수집하였다. 폐골목은 4년 동안 표고버섯을 재배한 후 폐기되는 상수리나무를 사용하였다. 이들 공시재료는 목재 화학분석 시료의 기준 크기인 40~80mesh 분으로 만들기 위해 분쇄를 하였는데, 원목의 경우는 톱으로 썬 후 칩을 만든 후 믹서로 갈아 준비하였으나, 폐골목의 경우 상온서 충분히 건조시켰을 때, 쉽게 부서지기 때문에 손으로 비비기만 해도 공시 시료를 준비할 수 있었다.



Fig. 2. Oak mushroom cultural waste.

2.2 실험방법

2.2.1 참나무 폐골목의 화학적 성분 분석

참나무 원목 및 폐골목의 화학적 조성 변화를 관찰하기 위해 실시한 성분 분석에서는

회분, 추출물, lignin, holocellulose 및 α -cellulose 등을 일반 목재 분석법(윤병호 등, 1998)에 의거하여 실시하였다. 특히 리그닌 정량은, 72% 황산을 사용하여 다당류를 가수분해 시켜 얻는 잔사를 Klason lignin이라 칭하는 Klason lignin 정량법(황산법)으로 행하였으며, holocellulose의 경우는 아염소산을 이용하여 lignin을 산화분해하여 가용화하고, 다당류 성분을 잔사로 단리 조제하는 Wise법을 사용하였다. 또한 lignin 및 holocellulose의 정량에서는 회분(ash)보정을 통해 좀 더 정확한 결과를 얻고자 하였다. 목재의 각 성분을 정확하게 정량하면 분석치는 100%가 되어야 하지만, 시료의 손실과 분석성분의 중복 등의 이유로 분석치는 100% 전후가 된다.⁵⁾

2.2.2 α -cellulose의 열분해 특성 분석

열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA Q-500, TA Instrument)를 사용하여 참나무 원목 및 폐골목에서 정제한 α -cellulose의 열분해 거동을 관찰하였다. 각각의 시료는 분말로 만들어 TGA 측정용 백금용기 (Platinum pan)에 약 15mg 정도로 담아 10°C/min의 승온속도로 상온서 500°C까지 측정하였다. 연소가 이루어지는 furnace는 분당 100ml의 질소 분위기를 취하였으며, 중량에 대한 감소율 (Decrement of weight)과 미분계수 (Derivative Thermogravimetric, DTG) 곡선의 변화를 관찰하였다.

2.2.3 α -cellulose의 결정성 분석

XRD(Rigaku, D-MAX 2000 Ultima+, Japan) 측정 장치를 이용하여 참나무 원목 및 폐골목에서 정제한 α -cellulose의 결정성을 분석하였다. 정제한 α -cellulose는 Micro crystalline cellulose(MCC)(Aldrich Co., pH 5-7, bulk density was 0.6g/ml at 25°C)와 비교하여 분석하였다. XRD 측정 시료의 이상적인 조건은 시트(sheet)나 분말(powder) 형태이므로, 유리거르개로 칭량이 끝난 시료는 믹서기로 분쇄하여 100°C의 건조기에서 3시간 이상 건조한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 참나무 폐골목의 화학적 성분 분석

참나무 원목 및 폐골목의 화학적 성분 분석의 결과를 Table. 1에 나타내었다. 분석 결과 폐골목의 경우 회분과 추출물의 함량이 참나무 원목에 비해 증가함을 알 수 있었다. 특히 폐골목에 있어서 양적으로 가장 큰 변화를 나타낸 것이 온수추출물이다. 온수추출

물은 원목의 경우 4.9%인 반면, 폐골목의 경우 원목에 비해 약 3배가 더 많은 14.25%를 나타냈다. 이런 추출물의 증가는 재배기간 중 균에 의한 목재성분의 분해가 현저하게 일어났다는 것으로 생각할 수 있다. 하지만 리그닌의 함량에는 크게 차이가 없고, holocellulose 및 α -cellulose의 함량이 폐골목의 경우 원목에 비해 훨씬 적은 것으로 보아 백색부후균인 표고버섯이 리그닌을 선택적으로 분해했다고 보기는 어렵다. 즉, 목재의 부후에 따라 셀룰로오스 역시 분해가 이루어졌다고 할 수는 있으나, 부후균이 셀룰로오스의 중합도에 미치는 영향을 살펴보기 위해서는 정제된 α -cellulose의 점도를 측정할 필요가 있다.

	Oak (control)	Oak (mushroom cultural waste)
Ash (%)	0.63	1.24
Extractives (%)		
hot water	4.90	14.25
Alcohol-benzene	1.79	2.23
Lignin (%)	18.85	19.06
Holocellulose (%)	81.17	66.24
α -cellulose	<u>62.22</u>	<u>41.75</u>
Total (%)	107.34	103.01

Table. 1. Chemical composition of oak and oak mushroom cultural waste.

3.2 α -cellulose의 열분해 특성 분석

참나무 원목 및 폐골목에서 정제한 α -cellulose의 열분해 거동을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 열분해가 일어남에 따라 이루어지는 중량 감소율에 대한 미분계수 (Derivative Thermogravimetric, DTG)곡선을 살펴보면 참나무 원목의 경우 343.86°C에서 열분해가 가장 왕성히 일어나는 반면, 폐골목의 경우는 그보다 약 10°C 정도 높은 352.41°C에서 열분해가 진행된다는 것을 확인할 수 있다. 이는 비록 버섯균에 의한 목재의 부후가 진행되면서 셀룰로오스의 함량 역시 감소했지만, 셀룰로오스 자체의 특성에는 크게 영향을 미치지 않는다고 생각된다.

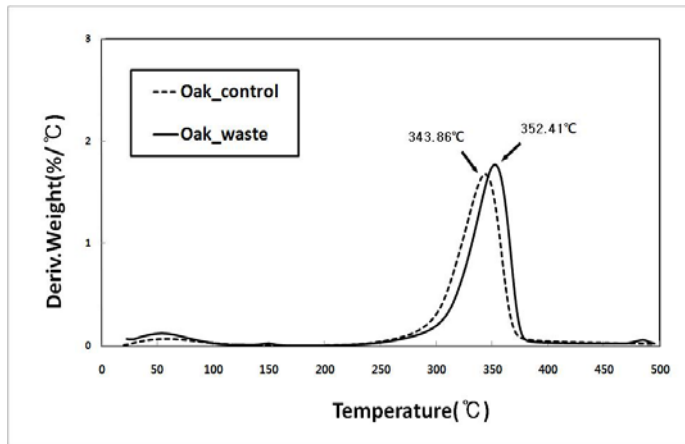
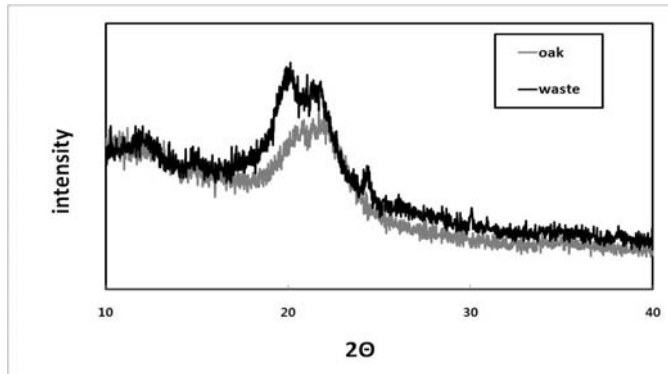


Fig. 2. DTG thermograms showing the thermal stability of α -cellulose of oak and oak mushroom cultural waste.

3.3 α -cellulose의 결정성 분석

Fig. 3은 X-선 회절을 통한 참나무 원목과 폐골목으로부터 정제된 α -cellulose의 결정성을 나타내고 있다. 관찰 결과, 목재균에 의한 부후가 상당히 진행되었음에도 셀룰로오스의 결정성은 크게 변하지 않았다. 하지만 X-선 회절을 통한 관찰만으로 셀룰로오스 내부의 결정영역에 대한 평가를 하기에는 무리가 있으므로 앞서도 언급하였지만, 점도 측정을 통한 중합도의 결과를 지켜보아야 하겠다.



4. 결 론

본 연구에서는 표고버섯 재배용 참나무 폐골목의 화학적 성분 분석 및 이로부터 정제된 셀룰로오스의 열분해특성 및 결정성을 검토하였으며, 이로 얻어진 연구결과는 다음과 같다.

1. 표고버섯 재배용 참나무 폐골목에는 회분과 추출물의 함량이 참나무 원목에 비해 많다는 사실을 알게 되었다. 특히 추출물의 증가는 재배기간 중 균에 의한 목재성분의 분해가 현저하게 일어났다는 것으로 생각할 수 있고, holocellulose 및 α -cellulose의 함량이 감소하였다는 사실로 미루어 볼 때, 목재의 부후에 의해 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스의 분해가 이루어졌다고 할 수 있다.

2. 재배용 참나무 폐골목으로부터 정제된 α -cellulose의 경우, 열분해 거동이나 결정성에 있어서 원목과 큰 차이가 없었다. 이는 부후균에 의한 침식으로 전체에 대한 셀룰로오스의 함량이 감소하였을지라도, 셀룰로오스의 열적 특성이나 결정성에는 그다지 큰 영향을 미치지 않았다고 할 수 있다. 하지만 X-선 회절을 통한 관찰이나 열분해 거동만으로 셀룰로오스 내부의 결정영역에 대한 평가를 하기에는 무리가 있기 때문에 앞서도 언급하였지만, 점도 측정을 통한 중합도의 결과를 지켜보아야 하겠다.

인용문헌

1. 이선영, 목재로부터 나노복합소재를 만든다, 산림 2월호:98-99 (2007).
2. 김남훈, 이원용, 표고버섯골목의 재활용 연구(I), 목재공학 22(3):26-31 (1994).
3. 김남훈, 이원용, 표고버섯골목의 재활용 연구(II), 목재공학 23(3):1-7 (1995).
4. 문성필, 노행남, 김무기, 표고 재배 폐골목의 이화학적 특성 Bulletin of the Agricultural college, chonbuk National University Vol 30:60-67 (1999).
5. 윤병호 등, 임산화학실험서, 향문사 pp. 75-94 (1998).