

표고버섯골목의 재활용에 관한 연구 (Ⅱ)*1

— 폐골목 세포벽 중의 셀룰로오스 결정의 변태구조 —

김 남 훈*2 · 이 원 용*2

A Study of Recycle of Waste Wood After Cultivating Oak Mushroom (Ⅱ)*1

— On the Structure of Cellulose Crystal Transformation
of the Waste Wood —

Nam-Hun Kim*2 · Won-Yong Lee*2

ABSTRACT

The crystal transformation from cellulose I to cellulose II during alkaline swelling of waste wood, which has been used for cultivating oak mushroom(*Cortinellus edodes* (Berk.) Ito et Imai), was investigated and compared to that of normal wood by a series of X-ray diffraction analysis.

When the sapwood of cultivated wood was treated with 20% NaOH solution for 2 hours, the cellulose I can be easily transformed into Na-cellulose I than normal wood or heartwood of cultivated wood. Certainly, the formation of Na-cellulose I in wood is proportional to alkali swelling duration, and the formation of cultivated sapwood was faster than that of the other woods.

Cellulose I in the sapwood of cultivated wood was easily transformed into cellulose II during mercerization, but the sapwood of normal wood and the heartwood of cultivated wood hardly converted to cellulose II. Namely, most of Na-cellulose I in normal wood can be reconverted to cellulose I in the process of washing and drying.

Therefore, it can be concluded from this study that in cell wall lignin and hemicellulose can prevent the alkaline swelling of cellulose in wood and the transformation from cellulose I to cellulose II as well.

Keywords : Cellulose I, cellulose II, mercerization, cultivated wood, X-ray diffraction

* 1 접수 1994년 11월 8일 Received November 8, 1994

본 연구는 교육부 1993년도 지역개발에 관한 학술연구조성비의 지원에 의한 일부임.

* 2 강원대학교 임과대학 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

1. 緒 言

현재까지 셀룰로오스의 結晶構造에 관한 미해결 문제는 글루코스 잔기의 형 (conformation), 분자쇄의 형 (chain conformation), 분자쇄의 配置(packing), 수소결합의 질과 수, 결정의 크기, 세포벽 중의 결정의 配向, 結晶領域과 非結晶領域의 構造, 기본단위의 유무, 전자현미경으로 관찰되는 마이크로피브릴과의 대응, 수종과 구성세포에 따른 結晶構造의 차이 및 cellulose I系에서 cellulose II系로의 變態 메카니즘 등으로 생각된다.

이러한 미해결점을 究明하기 위한 연구가 계속되고 있고 그 중에서도 cellulose I系와 cellulose II系와의 不可逆性 문제는 분자쇄의 형과 배치 문제와 관련되어 상당히 관심 깊게 연구되고 있다. Nishmura와 Sarko (1987), Okano와 Sarko (1984, 1985)는 알칼리 팽윤 단계에서 분자쇄의 배치가 變化함으로써 불가역성을 나타낸다고 주장하고 있으나 Hayashi 등(1973, 1976, 1987, 1989)은 水洗단계에서 분자쇄의 형이 變化함으로써 불가역성을 나타낸다고 주장하고 있다. 또한 Fink 등(1982, 1985)과 Hayashi 등(1973, 1976)은 낮은 알칼리의 농도에서 생성된 Na-cellulose에는 cellulose I 과 가역적인 부분이 존재한다고 보고하고 있다. 또한 Revol과 Goring(1981)은 알칼리 처리에 의한 목재 셀룰로오스의 변태를 연구하여 리그닌이 알칼리 팽윤을 억제하여 결정의 변태를 방해한다고 보고하고 있고, Murase 등(1988)은 리그닌이 알칼리에 의한 목재 셀룰로오스의 팽윤을 억제하는 것이 아니라 셀룰로오스 분자쇄 배치의 변화를 방해한다고 보고하고 있다.

최근, Kim 등(1989, 1990, 1991, 1993)은 알칼리 팽윤초기에 형성된 Na-cellulose는 불완전한 팽윤에 의해 불완전한 結晶構造를 갖고 있기 때문에 cellulose I 과 가역적일 수 있지만 완전히 팽윤된 Na-cellulose I 은 cellulose I 과 불가역적이라고 결론짓고 있어 알칼리 셀룰로오스의 가역성 혹은 불가역성 문제는 아직 명확한 결론을 내리기 어려운 것으로 생각된다.

따라서 본 논문에서는 부후재 셀룰로오스의 구조를 이해함과 동시에, 머서화(mercerization)과정에서의 셀룰로오스의 결정변태기구를 밝히기 위한 연구의 하나로 腐朽材와 正常材를 이용하여 연구, 검토하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 재료

신갈나무재(*Quercus mongolia* FISCH)를 前報(金·李, 1994)에서와 같이 다음의 조건으로 실험에 사용하였다.

- 1) 정상재의 변심재
 - 2) 표고버섯 종균접종후 5년이 경과되어 폐기되는 재 (이하 골목A라고 함)의 변심재
 - 3) 폐기된후 3년간 노천에 방치된 재(종균접종 후 8년이 경과된 재, 이하 골목B라고 함)의 변심재
- 시험편은 밀도차에 의한 시료간의 오차를 줄이기 위하여 100kg/cm²의 압력을 가하여 두께(R方向) 約 1mm, 幅(T方向) 約 10mm, 길이(L方向) 約 20mm의 板目板을 제작한후 머서화 시료는 성냥개비 정도의 크기로 제작하여 사용하였다. 시료의 함수율은 15±2%로 하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 實驗裝置

본 실험에서는 前報(金·李, 1994)와 동일한 장치 및 조건을 사용하였다.

2.2.2 머서화 및 X선회절실험

정상재와 부후재의 Na-cellulose I 의 형성을 조사하기 위하여 20%의 NaOH수용액에 실온에서 2시간 및 1일간 처리하고, 시료의 건조를 막기 위하여 직경 1mm의 유리모세관에 넣어 X선 회절을 실시하였다.

또한, 각 시료는 동일조건에서 1일, 5일, 10일간 머서화 처리하여 1% 초산으로 중화시킨 후 증류수로 수세하고 실온에서 건조시켜 X선회절 측정에 사용하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 Na-cellulose I 의 형성

그림 1은 정상재와 부후재를 20% NaOH 수용액에 2시간 처리한 후 촬영한 X선 회절도이다. 정상재(A)는 cellulose I 과 Na-cellulose I 의 결정이 함께 존재하고 부후재(B)는 Na-cellulose I 의 결정만이 존재하는 것을 알 수 있다. 그림 2는 각 시료를 1일간 처리하여 촬영한 X선 회절도로서 모두 Na-cellulose I 만을 보여주고 있다.

여기서 Na-cellulose I 의 형성은 정상재보다 부후재에서 빠르게 일어나는 것을 알 수 있는데 이것은 리그닌 등 목재세포벽의 구성물질이 부후균에 의해 부후되어 공극이 증대되고 따라서 알칼리수용액이 세포벽내로 용이하게 침투할 수 있기 때문으로 생각된다. 정상재의 셀룰로오스도 그 속도는 다소 느리지만 장시간 처리에 의해 Na-cellulose I 으로 완전히 변태됨을 알 수 있다.

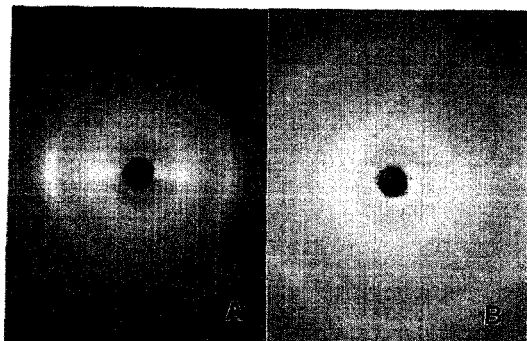


Fig. 1 X-ray diffraction diagrams of the sapwoods of *Quercus mongolica* FISCH., mercurized with 20% sodium hydroxide solution for 2 hours.

Notes : A: normal wood .
B: cultivated wood for 5 years .

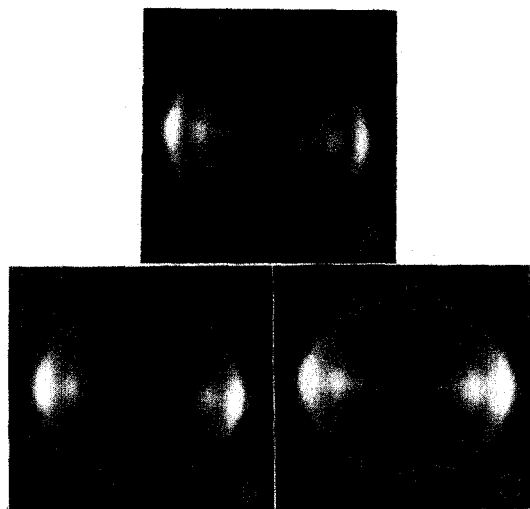


Fig. 3 X-ray diffraction diagrams of the sapwoods of *Quercus mongolica* FISCH.

Notes: A: normal wood .
B: normal wood mercerized for 1 day.
C: normal wood mercerized for 10 days.

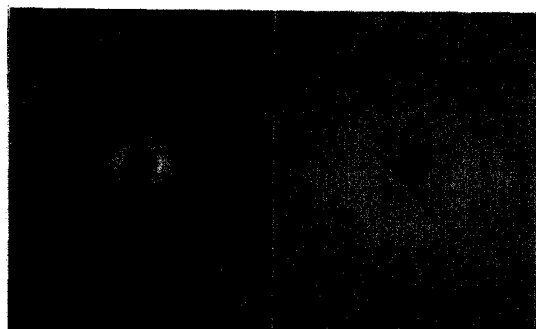


Fig. 2 X-ray diffraction diagrams of the sapwoods of *Quercus mongolica* FISCH., mercurized with 20% sodium hydroxide solution for 1 day.

Notes: A: normal wood .
B: cultivated wood for 5 years .

Na-cellulose I 의 형성에 관하여 Kim 등(1989, 1990)은 라미 셀룰로오스의 경우 약 6분처리에 의해, Hayashi 등(1987)은 박테리아 셀룰로오스의 경우 3분처리에 의해 cellulose I의 회절점이 없어지고 완전히 Na-cellulose I이 형성되었다고 보고하고 있어 목재의 경우는 다른 셀룰로오스 재료보다 다소 늦게 Na-cellulose I이 형성됨을 시사하고 있다.

3. 2 Mercerization 에 의한 결정변화

그림 3은 정상재의 변재(A)를 20%의 NaOH 수용액

으로 1일(B), 10일(C) 처리하여 수세 및 건조한 시료의 X선 회절도이다. 정상재의 변재는 10일간 처리에서도 結晶構造에는 거의 變化가 일어나지 않은 cellulose I의 회절도를 보여주고 있다. 이것은 X선 회절도에서 판단할 때 cellulose I이 알칼리 팽윤에 의해 Na-cellulose로 변태되었던 것이 수세과정에서 cellulose I으로 되돌아 온 것으로 생각된다.

그림 4는 골목 A의 변재부 시료를 1일(A), 5일(B) 및 10일(C)간 머셔화하여 얻은 X선 회절도이다. 여기서 1일간의 처리에 의해서도 많은 양의 cellulose I이 cellulose II로 변태되고 5일간 및 10일간의 처리에서는 완전히 cellulose II로 변태된 것을 알 수 있다. 이들의 microdensitometry에 의한 적도선 회절강도곡선을 그림 5에 나타냈다. 그림 6은 골목A의 심재부 시료를 1일(A), 5일(B) 및 10일(C)간 머셔화하여 얻은 X선 회절도이다. 변재부와는 달리 심재부의 cellulose I의 결정은 아무런 변화를 나타내지 않아 머셔화에 의해 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 심재부의 결정변태가 어려운 이유는 추출물 등의 영향으로 변재부에 비해 후부균에 의한 영향을 적게 받아 정상재와 거의 같은 세포벽 구성을 갖고 있기 때문으로 생각된다. 그림 7은 골목A의 심재부 시료의 X선 회절도를 microdensitometry한 것

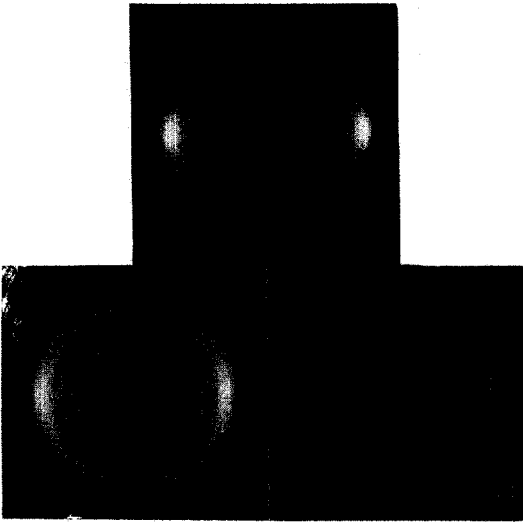


Fig. 4 X-ray diffraction diagrams of mercerized sapwood of *Quercus mongolica* FISCH., cultivated for 5 years.
Mercerization time : A : 1 day, B : 5 days, C : 10 days.

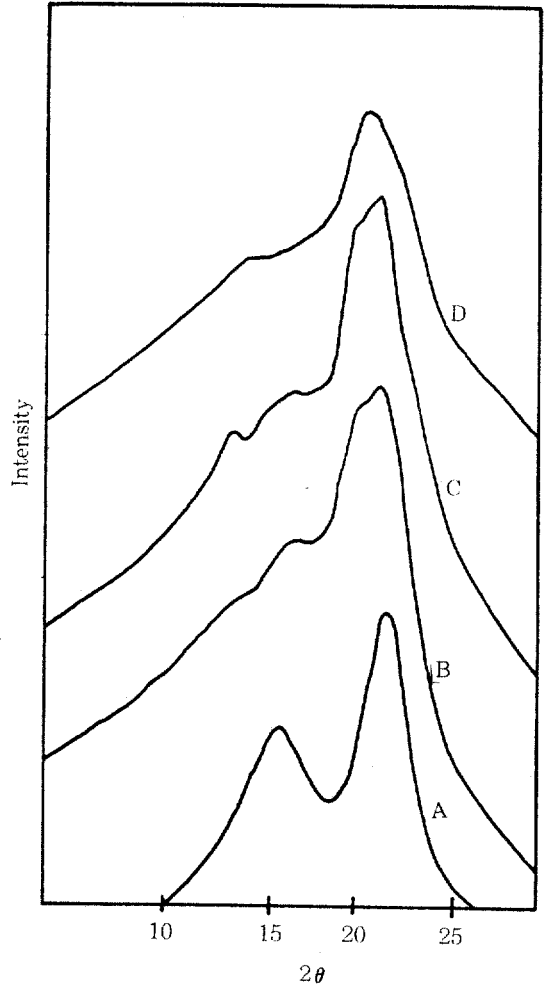


Fig. 5 Equatorial intensity profiles of the x-ray diagrams in Fig. 4.
Notes : A : untreated wood, B : 1 day, C : 5 days, D : 10 days.

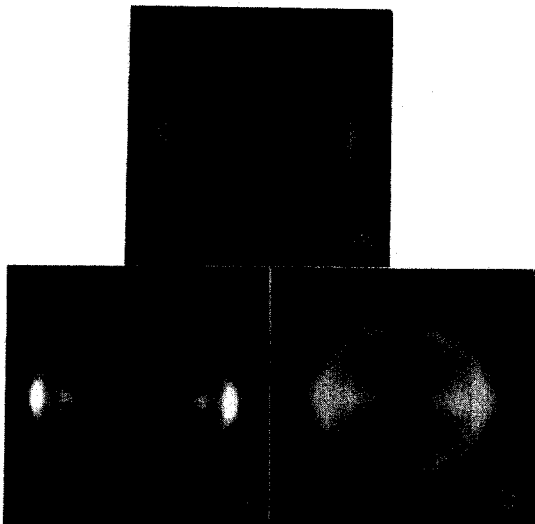


Fig. 6 X-ray diffraction diagrams of mercerized heartwood of *Quercus mongolica* FISCH., cultivated for 5 years.
Mercerization time : A : 1 day, B : 5 days, C : 10 days.

이다. 여기서 심재부의 cellulose I 은 머셔화 처리에 거의 영향을 받지 않는 것을 더욱 명확히 알 수 있다. 그림 8은 골목B의 변재부를 1일(A), 5일(B) 및 10일(C)간 머셔화한 시료의 X선회절도를 나타낸 것이다. 1일간의 처리에 의해서 변재부 시료의 cellulose I 은 완전히 비결정 셀룰로오스로 변화되고 처리시간 증가에 따른 변화는 거의 없이 비결정 셀룰로오스의 회절도를 보여주고 있다.

골목B의 머셔화처리에 의한 결정의 변화를 micro-densitometry한 결과를 그림 9에 나타냈다. 여기서 X

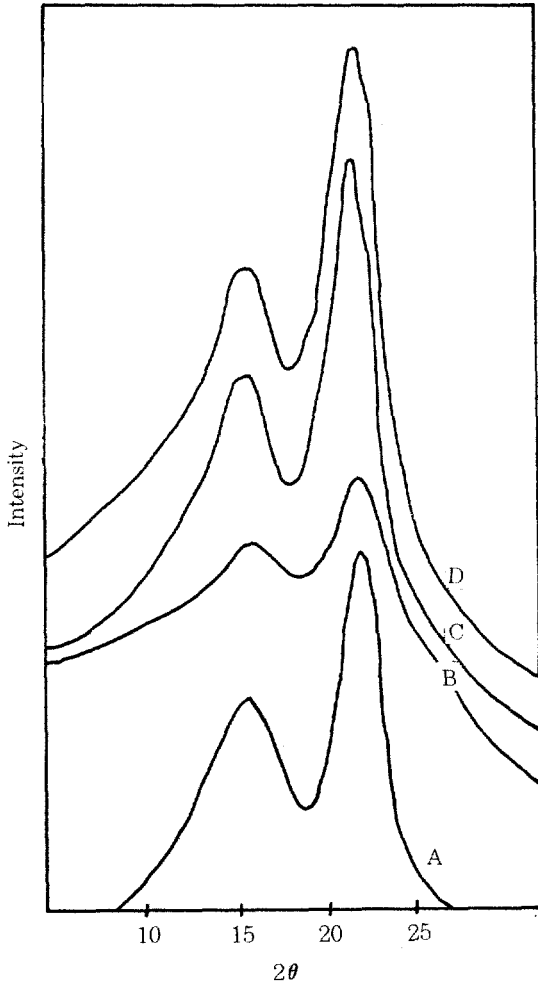


Fig.7 Equatorial intensity profiles of X-ray diagram in Fig 6.

Notes : A : untreated wood, B : 1 day,
C : 5 days, D : 10 days

선 회절사진에서는 알 수 없었던 결정의 변화를 보여주고 있다. 즉 1일 처리재는 비결정 셀룰로오스를, 5일과 10일 처리재는 cellulose II 에 가까운 회절강도곡선을 각각 보여주고 있어 처리시간 증가에 따른 결정의 변화를 나타내고 있다.

따라서 짧은 시간 처리에서는 미결정들이 무질서한 상태를 그대로 유지하다가 처리시간 증가에 따라 서서히 안정된 逆平行鎖의 cellulose II의 결정으로 변태되는 것으로 생각된다. 그림 10은 골목B의 심재부의 시료를 1일(A), 5일(B) 및 10일(C)간 머셔화처리한 시료의 X선

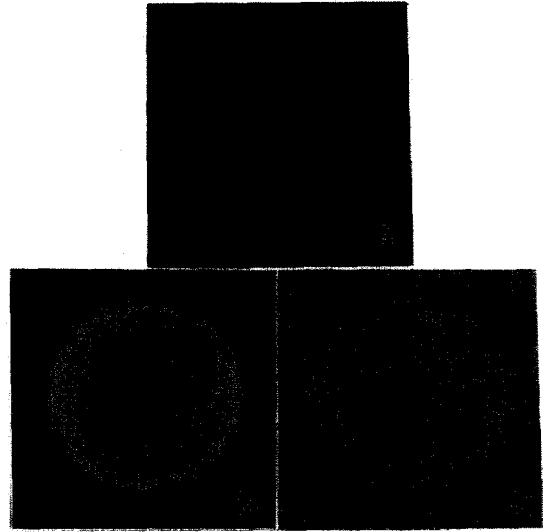


Fig.8 X-ray diffraction diagrams of mercerized sapwood of *Quercus mongolica* FISCH., cultivated for 8 years.

Mercerization time : A : 1 day, B : 5 days
C : 10 days.

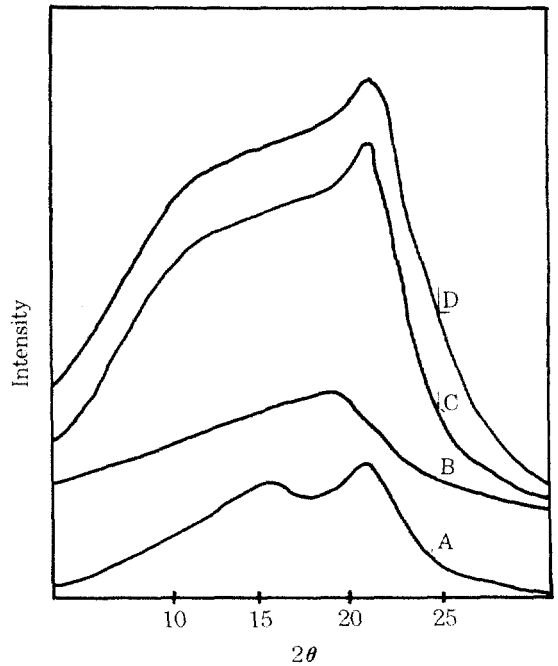


Fig.9 Equatorial intensity profiles of X-ray diagram in Fig 8.

Notes : A : untreated wood, B : 1 day,
C : 5 days and D : 10 days.

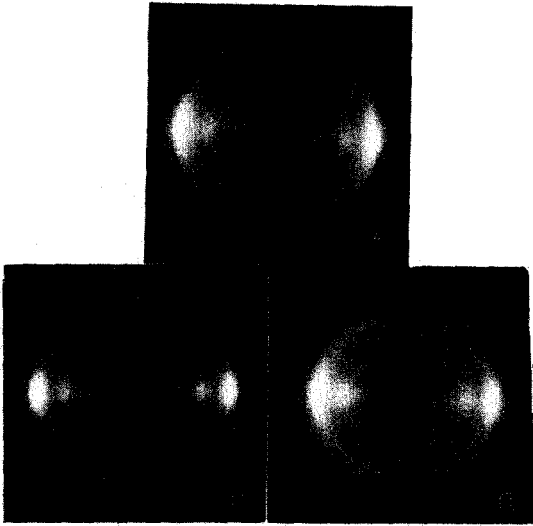


Fig. 10 X-ray diffraction diagrams of mercerized heartwood of *Quercus mongolica* Fisch., cultivated for 8 years.

Mercerization time : A: 1 day, B: 5 days,
C: 10 days.

회절도이다. 각 회절도의 회절점의 형태와 적도선의 (200)면의 분포로부터 변재부의 시료에 비해 結晶의 변화가 상당히 적고 1일간 처리한 때의 변화된 약간의 양의 이상은 처리시간이 증가되어도 증가되지 않는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 부후재의 셀룰로오스는 알칼리처리에 의해 쉽게 결정의 변화가 일어나는데 비해, 정상재의 셀룰로오스는 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 목재의 머서화에 대해 밀도, 수종 등 시료의 조건이 영향을 준다는 보고(Lonikar 등, 1986)도 있으나, 현재까지는 리그닌에 의한 영향이 가장 큰 것으로 생각되고 있다(Revol & Goring, 1981; Murase *et al.*, 1988). 부후재가 정상재보다 쉽게 결정변화가 일어나는 이유는, 부후재는 정상재에 비해 세포벽 충전물질인 리그닌과 헤미셀룰로오스 등이 감소되어(魏 等, 1993; Blanchette, 1985·1991; Kayama, 1961) 세포벽 물질이 충전되어 있던 곳에 공극화가 일어나기 때문으로 생각된다. 이러한 공극으로 알칼리 수용액의 침투가 용이하여 Okano와 Sarko(1985)가 제안한 모델처럼 인접 마이크로피브릴간의 셀룰로오스 분자쇄가 알칼리 팽윤 동안에 상호 결합하여 역평행체로 바뀌기 쉬운 것으로 생각된다. 따라서 목재중의 셀룰로오스의 알칼리 팽윤과정에서의 결정 변화는 세포벽 강화물질인 리그닌의 충전상태의 정도에

의해 영향을 받는 것으로 생각된다.

4. 結 論

X선 회절법을 이용하여 신갈나무재의 정상재와 표고 버섯재배 후 폐기되는 부후재의 셀룰로오스의 결정의 변태과정을 조사하였다.

그 결과, 부후재의 변재부는 20%의 NaOH 수용액에 2시간 처리로 완전히 Na-cellulose I이 형성되고 그 형성속도가 정상재 보다 빨랐다. 또 부후재의 변재부의 cellulose I은 mercerization에 의해 쉽게 cellulose II로 변화되지만 정상재나 부후재의 심재부는 거의 변화되지 않았다.

따라서 리그닌 등 세포벽 구성성분은 목재셀룰로오스의 알칼리 팽윤 및 cellulose I에서 cellulose II로의 변화를 방해하는 중요한 인자로 생각되었다.

謝 辭

본 연구를 수행하는데 있어 X선 회절장치의 사용에 협조하여 주시고 실험과정에 조언을 주신 프랑스 국립과학연구소 고분자식물연구센터(CERMAV-CNRS)의 Dr. Henri Chanzy에게 감사드립니다.

參 考 文 獻

1. Blanchette, R. A. 1991. Delignification by Wood-Decay Fungi. *Annu. Rev. Phytopathol.* 29 : 381~398
2. Blanchette, R. A. L. Otjen, M. J. Effland and W. E. Eslyn. 1985. Changes in structural and chemical components of wood delignified by fungi. *Wood Sci. & Tech.* 19 : 35~46
3. Fink, H. -P., D. Fanter and F. Loth. 1982. Röntgen - Weitwinkeluntersuchungen zur Phasenumwandlung bei der Alkalisierung der Cellulose. *Acta Polym.* 33 : 241~245
4. Fink, H. -P., D. Fanter and B. Philipp. 1985. Röntgen-Weitwinkeluntersuchungen zur übermolekularen Struktur beim Cellulose-I-II-Phasenübergang. *Acta Polym.* 36 : 1~8
5. Hayashi, J., A. Sueoka and S. Watanabe.

1973. The Transition among the Various Crystalline Modifications of Cellulose. *Nippon Kagaku Kaishi* : 153~159
6. Hayashi, J., T. Yamada and K. Kimura. 1976. The Change of the Chain Conformation of Cellulose from Type I to II. *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* 28 : 713~727
7. Hayashi, J. and Y. Yaginuma. 1987. "Wood and Cellulosics." J.F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Eds., Ellis Horwood Ltd. : 47~53
8. Hayashi, J., T. Yamada and Y. Shimizu. 1989. Memory Phenomenon of the Original Crystal in Allomorphs of Na-Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* 43 : 77~102
9. Kim, N. H., J. Sugiyama and T. Okano. 1989. The behavior of cellulose fibers in the early stage of alkaline swelling. *Mokuzai Gakkaishi* 35 : 387~391
10. Kim, N. H., J. Sugiyama and T. Okano. 1990. X-ray and electron diffraction study of Na-cellulose I. *Mokuzai Gakkaishi* 36 : 120~125
11. Kim, N. H., J. Sugiyama and T. Okano. 1991. X-ray electron diffraction study of Na-cellulose I. *Mokuzai Gakkaishi* 37 : 637~643
12. Kim, N. H., J. Sugiyama and T. Okano. 1993. Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects. Kennedy, J.F., Phillips, G.O. and Williams, P.A., Eds., Ellis Horwood : 75~80
13. Lonikar, S.V., N. Shiraishi and T. Yokota. 1986. Lattice Conversion of Cellulose within Wood(II). *Holzforschung* 40 : 1~8
14. Murase, H., J. Sugiyama, H. Saiki and H. Harada. 1988. The Effect of Lignin on Mercerization of Cellulose in Wood. *Mokuzai Gakkaishi* 34 : 965~972
15. Nishida, T. 1989. Lignin Biodegradation by Wood-Rotting Fungi IV. *Mokuzai Gakkaishi* 35 : 649~653
16. Nishimura, H. and A. Sarko. 1987. Mercerization of Cellulose. III. Changes in Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* 33 : 855~866
17. Nishimura, H. and A. Sarko. 1987. Mercerization of Cellulose. IV. Mechanism of Mercerization and Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* 33 : 867~874
18. Okano, T. and A. Sarko. 1984. Mercerization of Cellulose. I. X-ray Diffraction Evidence for Intermediate Structures. *J. Appl. Polym. Sci.* 29 : 4175~4182.
19. Okano, T. and A. Sarko. 1985. Mercerization of Cellulose. II. Alkali-Cellulose Intermediates and a Possible Mercerization Mechanism. *J. Appl. Polym. Sci.* 30 : 325~332
20. Revol, J.-F. and D.A.I. Goring. 1981. On the Mechanism of the Mercerization of Cellulose in Wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 26 : 1275~1282
21. 김남훈·이 원용. 1994. 표고버섯골목의 재활용에 관한 연구(I). *목재공학* 22 : 26~31
22. 위 흡, 고대식, 은종선, 강진하, 정인수. 1993. 백색 부후균에 의한 목재의 분해에 관한 연구. *임산에 너지* 13 : 7~19