

최 종
연구보고서

미세다공성 흡착소재에 의한 기능성 목탄소재
활용기술 개발

Development of Application Technique of
Functional Charcoal Material on Fine Porous
Adsorbent

주관연구기관

경 북 대 학 교

협동연구기관

동 국 대 학 교

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “미세다공성 흡착소재에 의한 기능성 목탄소재 활용기술 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006년 7 월 14 일

주관연구기관명 : 경 북 대 학 교
총괄·세부연구책임자 : 이 원 희
세부연구책임자 : 이 중 윤
세부연구책임자 : 박 희 동
협동연구기관명 : 동 국 대 학 교
협동연구책임자 : 이 인 자
연 구 원 : 임 부 국
연 구 원 : 김 동 은
연 구 원 : 강 태 욱
연 구 보 조 원 : 김형재, 오태경
김재범, 서성수, 김기욱, 이오석,
최상훈, 김종현, 김동환, 박영미,
서성희, 김민희

요 약 문

I. 제 목

미세다공성 흡착소재에 의한 기능성 목탄소재 활용기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

본 연구과제에서는 목질계 탄화소재의 특성을 고려하여, 탄화조건에 따른 물리화학적인 특성 및 타 재료와의 복합화 및 응용화를 통한 기능성 소재로의 개발을 목표로 하고 있다. 기존의 방법을 탈피한 목탄의 고부가 신 이용법의 개발을 위하여 목재 소재에 황토나 탄화소재를 흡착시켜 이들의 각종 기능성 발현소재개발과 응용화를 통한 산업적 이용성을 검토하는데 본 연구개발의 목표가 있다.

2. 연구개발의 필요성

목재를 탄화시킨 목탄은 미세다공성 흡착소재로서 근년들어 기능성 나노소재개발의 재료로서 널리 활용되고 있다. 그 용도는 최근 들어 타 재료와의 복합화, 미분쇄화 등의 기술 개발에 의해 더욱 다양화되고 있다. 그러나 그 전반적인 결과들을 보면 충분한 데이터의 수집아래 과학적인 증명이 되기 전에 실용화가 먼저 이루어지고 있어 각종 용도의 소재 기술개발에 있어서 탄화소재의 과학적 실증을 위한 데이터 축적이 무엇보다도 필요한 시점이며 선결해야 할 필요성이 있다고 할 수 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구과제의 개발목표는 목질 다공질체를 기재로 한 목질탄화 무기물 혼합재료 개발 및 이들 소재를 이용한 농·생물학적 이용소재 및 이들소재의 생산과정에 있어서의 물리·화학적 특성을 구명하는데 있다. 본 연구프로젝트는 3개의 소재개발 세부과제와 이들 세부과제를 분자레벨에서 원인규명을 위해 참여한 1개의 협동과제로 구성되어 있다. 본 연구과제의 연구내용은 다음과 같다.

1. 목질 다공질체를 기재로 한 기능성 복합마루판제조
 - 가. 목질계 소재를 이용한 기능성 무기계 복합탄화소재 제조
 - 탄화조건 설정 및 제조 & 황토 소재와의 혼합물 설계
 - 무기물 복합 탄화소재의 흡착능 분석
 - 나. 목질 다공질체를 기재로 한 마루판용 복합보드의 제조
 - 목재와 숯과 황토소재와의 주입기술 탐색
 - 목질탄화소재 및 무기재료의 목재내 고정화 기술개발
 - 다. 마루판용 복합보드의 특성분석 및 산업화 방안
 - 마루판용 복합소재의 물리적/기계적 특성분석
 - 산업화 검토 및 경제성 분석

2. 목질 다공질체를 기질로하는 완효성 비료제조 기술개발
 - 가. 목질다공질체를 이용한 완효성 비료 제조기술개발
 - 목질 다공질체의 제조 조건별 성상 분석
 - 완효성 비료 제조 기술 개발
 - 나. 제조된 완효성 비료의 기능성 검증
 - 제조된 완효성 비료의 이화학적 분석
 - 제조된 완효성 퇴비가 식물에 미치는 효과 분석
 - 다. 종합평가 및 시제품제작 및 경제성 분석
 - 완효성 시비의 기능발현기구 분석 및 종합평가
 - 완효성 비료의 시제품 제조 및 경제성 분석

3. 목질 다공질체를 이용한 농업 미생물 고정화 기술 개발
 - 가. 유용 산업미생물 효소 자원의 분리 및 확보
 - 유기산 분해 미생물의 분리 및 동정
 - 유기산 분해 미생물의 특성
 - 나. 목질 다공질체를 이용한 미생물 효소자원의 고정화 특성 분석
 - 분리 미생물의 고정화 장치 개발
 - 목질 다공질체의 종류별 미생물의 고정화 특성
 - 다. 고정화 미생물의 종균제 가능성 분석 및 시제품제조
 - 미생물 균체의 효율적 고정화 기술

- 고정화 미생물의 특성 분석 및 이용성 검토

4. 목질 다공질체의 물리·화학적 특성 분석 및 탄화 메카니즘 규명

가. 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석
(일본산 삼나무)

- 가열처리 및 탄화처리 목재의 조건 설정
- 가열처리 및 탄화처리 목질 다공체의 물리적 성질 분석(가열처리온도의 영향 집중 분석)
- 가열처리 및 탄화처리 목질 다공체의 화학적 성질 분석(가열처리온도의 영향 집중 분석)

나. 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석
(한국산 소나무)

- 가열처리 및 탄화처리 목재의 조건 설정
- 가열처리 및 탄화처리 목질 다공체의 물리적 성질 분석
- 가열처리 및 탄화처리 목질 다공체의 화학적 성질 분석
- CE
- 황토의 특성

다. 목탄의 특성에 미치는 활성화 및 탄화시간의 영향

- 목질 다공체 및 목초액의 특성에 미치는 탄화 시간의 영향
- 목탄의 활성화에 따른 목질 다공체의 특성 변화

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발결과

가. 목질 다공질체를 기체로 한 기능성 복합마루판제조

1) 숯과 황토 혼합물의 흡착능은 숯의 양이 많을수록 평형흡수율은 높았습.

2) 목탄을 기체로 한 황토 무기계 소재와의 혼합물의 적정성형조건은 무기물 복합 탄화소재의 성상 및 흡착능은 숯과황토의 비율에 의해 결정되므로 용도에 따라 적절하게 배합할 필요가 있음.

- 3)부직포를 이용하여 가능한 목탄과 황토 혼합물을 마루판재 내부에 물리적으로 주입 또는 부착할 수 있는 방법을 발견하여 접착제 없이 황토숯 마루판 제조가능함.
- 4)바닥재 전체중량 3%수준의 헤리섬유를 첨가함으로써 할렬 방지가 가능함
- 5)마루판재의 하단부에 홈을 내어 숯이나 황토 등의 친환경 소재를 삽입하는 경우에 압축강도, 휨강도, 표면경도에 상관없이 마루판재로서 충분히 사용 가능함.
- 6)경제성 측면에서 인체건강을 지키기 위한 웰빙소재로서 마케팅을 한다면 경제성은 충분할 것으로 판단되었습.

나. 목질 다공질체를 기질로하는 완효성 비료제조 기술개발

- 1) 감압 주입 처리를 통한 목탄공극 내 복합비료 주입
- 2) 감압 주입 시 최적 공정 조건 확인
- 3) 목탄 공극 내 함침 처리된 복합비료의 완효성 확인
- 4) 탄분과 복합비료를 이용한 펠렛형 비료제조
- 5) 작물 발아능 향상을 통한 완효성 비료의 기능성 검증
- 6) 펠렛형 비료의 발아능 향상 확인

다. 목질 다공질체를 이용한 농업 미생물 고정화 기술 개발

- 1) 유기산 분해 미생물의 분리 및 동정
- 2) 분리 균주에 의한 유기산 분해 최적 조건 확립
- 3) 미생물 균체의 효율적 고정화를 위한 목질 다공질체 선정
- 4) 유기산 분해 미생물 균체의 효율적 고정화 기술 개발
- 5) 국산 굴참나무 숯과 Na-alginate를 이용한 미생물 고정화 bead 제조
- 6) 미생물 균체 고정화 bead의 특성 및 이용성

라. 목질 다공질체의 물리·화학적 특성 분석 및 탄화 메카니즘 규명

- 1) 목탄의 성질을 SEM, 원소 분석, 질소 기체 흡착-탈착 실험, ir, raman 및 GC/MASS 를 이용하여 연구하였다.
- 2) 목탄의 특성은 탄화 온도에 크게 의존하였다.
- 3) 탄화 온도가 800 °C가 될 때 까지는 평균 pore 지름이 감소하였으며, 비표면적은 증가하였고, 800 °C 이상에서는 pore filling 및 sintering 효과에 의하여 역현상이 관찰되었

다.

- 4) hwd와 swd를 이용하여 탄화한 숯은 정성적인 특성은 거의 비슷하였으나, 목질의 경도 때문에 hwd를 탄화한 경우가 swd를 탄화한 경우보다 비표면적은 크고, 평균 pore 지름은 작았다.
- 5) 흡착제로의 이용을 위한 최적의 탄화 온도는 삼나무와 소나무에서 모두 800 °C 이다.
- 6) 800 °C 이상에서 탄화한 숯에서 pore의 안쪽에 뿌리를 둔 새로운 육각 기둥 형태의 결정이 관찰되었다.
- 7) 100-500 °C 사이의 탄화 과정에서 휘발성 액체와 목탄을 동시에 수집하여 분석하였다. 질량 감소를 감안하고, ir 스펙트라의 변화, 원소 분석, GC/MASS 결과는 셀룰로스 ac1 헤미셀룰로스는 2-furan 유도체로 분해되었다.

Summary

I. Title of Research Project

Development of Application Technique of Functional Charcoal Material on Fine Porous Adsorbent

II. Target and Importance of Project

1. Purpose of Research

1) Manufacture of composite flooring board based on wood porous material

To examine the mixing materials with charcoal and loess.

To manufacture of wood flooring board with charcoal.

To analysis of wood composite properties as flooring board and industrialization plan.

2) Manufacture of Slow release fertilizer based on wood porous material.

Mismanagement of fertilizer, whether organic or inorganic that used in conventional agriculture are well known in inefficiencies of plant nutrient use, leading to a loss in farmer profits, potential damage to the environment and insufficient use of energy. Nutrient leaching in soils, with low nutrient retention capacity causes low crop yields and contaminates the ground water. The risk of soil salinization and damage to seedlings with poor water quality must be taken into account. Slow-release fertilizer have low solubility and can provide a gradual nutrient supply for a long period of time, which improves the nutrients efficiency of fertilizer and reduce leaching losses. In the last two decades several types of slow-release fertilizer have been developed and tested to keep the environment eco-friendly.

There are 20 essential nutrients required for plant growth. Among them N, P, K, Ca, Mg and S are the macro nutrients and the others are micro

nutrients. By impregnation of common pellet type fertilizer into the charcoal will supply major macro nutrient (N, P and K) for plant slowly. The main important advantage of using impregnated fertilizer into charcoal is that, it doesn't need any microbial activity or temperature requirement to be released because fertilizer solution is impregnated into the cell through the cell pit aperture. It has been reported that wood derived charcoal is useful for soil amendment, purification of river water, waste water and other similar functions. These utilizations are based on charcoal's high stability. However, making slow-release fertilizer is the new dimension of wood use. The objectives of this study focused on impregnation of fertilizer into the charcoal and also observe the release kinetics of fertilizer.

3) Immobilization of microbial cells with industrial application using Korean wood charcoal material.

Tartaric acid and malic acid are the major organic acid in grapes. These two acids not only contribute to 70-90% of the organic acids in the grape juice and wine but also significantly influence the sensory properties and qualities of wines. In this study, microorganisms, which degrade the organic acids, were isolated and immobilized using Korean oak charcoal and sodium alginate to investigate its possible application for degradation of organic acids in wines.

4) Study of the physical and chemical properties of the porous wood materials and the mechanism of the carbonization process

- . To extend the knowledge of the physical and chemical properties of the porous wood charcoals.
- . To understand the carbonization mechanism.
- . To provide the information needed for selecting the appropriate carbon materials for the further applications.

2. Necessity of Research

1) Technological Aspect

There has been an elevating utilization of wood charcoal in various fields

ranging from a residential building to environmental friendly materials. Even though the wood charcoal is still a section of the forest products industry, relatively low density and safe handling as well as utilization of natural adsorbents make it attractive to manufacturers and consumers of wood charcoal. Generally, loess is a reddish brown soil which loam was weathered by water and wind for a long time naturally. The loess has been widely applied with some advantageous properties such as the radiation of far-infrared, adsorption-condensation-precipitation of a toxic substance. It was also reported that loess shows the high sound and impact absorption, thereby showing the proper flexibility and releasing the burden of the human body and activating the metabolism.

However, very little data were available on the relationship between thermal treatment temperatures and wood charcoal properties. The objectives of this project were to investigate the influence of wood charcoal, loess, and to find the use and effect of wood charcoal and loess on the physical & mechanical properties of the wood composites.

2) Economic and Industrial Aspect

Wood and woody waste can be easily converted to charcoal. Wood charcoal material has been widely applied with some advantageous properties such as the radiation of far-infrared, adsorbent of a toxic substance such as VOC and so on. It can be applicable to various fields such as wood flooring board with environmental friendly and Slow release fertilizer, immobilization of microbial cells with industrial application. Therefore, we can foresee a large benefit in the future by the use of wood charcoal from an economic and industrial angle.

3) Social and Cultural Aspect

A lot of useless wood could be formed from forest, construction work and also from different wood industry. It has been reported that wood deriver

charcoal is useful for some advantageous properties such as adsorbent of a toxic substance, soil amendment, purification of river water, waste water and other similar functions. Therefore, the more we use carbonized wood, the more useless or waste wood volume would be reduced.

III. Results of the Project

1. Research Results

1) Manufacture of composite flooring board based on wood porous material.

(1) Equilibrium moisture content (EMC) of composite was increased with the amount of wood charcoal. In water vapor sorption properties, adsorption ability of charcoal was about six times higher than that of loess.

(2) Charcoal-based loess composite can be easily made by blending method with water. But the composites had much brittle fracture pattern with the increase of charcoal content. That is due to the lack of loess that takes linkage role of composites.

(3) Fixations method of charcoal-based loess composite in wood flooring board was found. Nonwoven was effectively used to mobile stabilization of wood charcoal and loess.

(4) Floor composites of wood charcoal and loess were easily cracked in places owing to the drying. This phenomenon was prevented effectively by use of above 3 percent defiberated fiber as an additive.

(5) Flooring board with cut a groove for insert the wood charcoal and loess was safe for practical use, because of the success in a strength test such as compressive strength, bending strength, hardness.

(6) It was concluded economical efficiency of wood charcoal-based loess composite flooring board is very excellent for the well-being life as a good marketing method.

2) Manufacture of Slow release fertilizer based on wood porous material.

(1) Fertilizer injection technology into Charcoal

Fertilizer injection technology into Charcoal was developed through Physical configuration investigation of *Quercus variabilis* and *Pinus densiflora*.

(2) The optimum condition verification of Slow release fertilizer manufacture. The optimum condition of Slow release fertilizer manufacture is 40°C temperature of fertilizer saturated solution for 40 minute.

(3) Slow releasing characteristic inspection of Injected Charcoal.

Through continuance test using distilled water and soil solution, Injected Charcoal was inspected Slow releasing characteristic. We definite Slow releasing characteristic of manufactured fertilizer using Charcoal.

(4) Pellet type fertilizer manufacture using Charcoal powder and fertilizer.

Pellet type fertilizer is more useful than other shape fertilizers about store and management. Using Charcoal powder and fertilizer is able to manufacture Pellet type fertilizer without specific treatments.

(5) Functional revelation of Slow release fertilizer with Charcoal.

Through Germination test using Radish, Chinese cabbage, Lettuce, Slow release fertilizer with Charcoal revealed functional characteristic. This was more effect than other using fertilizers.

(6) Germination elevation verification of Pellet type fertilizer.

Germination test proved plant growth elevation that between using Pellet type fertilizer and non-treat condition. but pellet type fertilizer does not continuance characteristic.

3) Immobilization of microbial cells with industrial application using Korean wood charcoal material.

(1) Microorganisms degrading tartaric and malic acids were isolated and identified to be *Acetobacter tropicalis* and *Issatchenkia orientalis*, respectively.

(2) The optimal media and culture conditions were studied for the production of tartaric and malic acid degrading enzymes.

- (3) Korean oak charcoal was the best for the immobilization of the isolated microbial cells among several charcoal materials.
- (4) Sodium alginate was useful as a side material for the immobilization of microbial cells using Korean oak charcoal.
- (5) Immobilized microbial cells were prepared using Korean oak charcoal and sodium alginate.
- (6) The immobilized cells of *I. orientalis* could degrade malic acid efficiently in the wine prepared with Campbell's Early grape which is the major grape variety in Korea.

4) Study of the physical and chemical properties of the porous wood materials and the mechanism of the carbonization process

- (1) The properties of the woos charcoals were investigated using SEM, elemental analysis, nitrogen gas adsorption-desorption, ir, raman, and GC/MASS.
- (2) The characteristics of the wood charcoals were greatly influenced by the carbonization temperatures.
- (3) As the carbonization temperature increases up to 800 °C, the average pore diameter decreases and the specific surface area increases. Above 800 °C, the reverse is true because of the pore filling and the sintering effects.
- (4) The optimal carbonization temperature for the adsorbent application of the wood charcoal is 800 °C.
- (5) The new hexagonal phase is observed at the wood charcoal carbonized at above 800 °C.
- (6) The volatile liquids and the wood charcoals simultaneously obtained during the carbonization process were analyzed. Based on the significant weight loss, changes in the ir spectra and the results of the GC/MASS data indicate that the cellulose and hemicellulose were decomposed to give 2-furan derivatives.

Contents

Presentation sentence -----	1
Summary -----	2
Contents -----	15
Chapter 1. Outline of research -----	16
Section 1. Purpose of research -----	16
Section 2. Necessity of research -----	17
Section 3. Range of the research -----	18
Chapter 2. Technical present situation of Korea and Foreign Nations -----	22
Chapter 3. Results of the Study & Development -----	24
Section 1. Manufacture of composite flooring board based on wood porous material -----	24
Section 1-1. Production of composite materials with wood and charcoal and loess -----	24
Section 1-2. Manufacture of wood flooring board with charcoal -----	39
Section 1-3. Analysis of wood composite properties as flooring board and industrialization plan -----	52
Section 2. Manufacture of Slow release fertilizer based on wood porous material -----	76
Section 2-1. Research & Development of Slow release fertilizer based on wood porous material -----	77
Section 2-2. Functional Examination of Manufactured Slow release fertilizer -----	85
Section 2-3. Comprehensive evaluation, Prototype & Economical analysis -----	103
Section 3. Immobilization of microbial cells with industrial application using Korean wood charcoal material -----	131
Section 3-1. Isolation of microbial strains with industrial application -----	131
Section 3-2. Immobilization of microbial enzyme and cells using porous charcoal material -----	152
Section 3-3. Characteristics and utilization of immobilized microbial cells -----	175

Section 4. Study of the physical and chemical properties of the porous wood materials and the mechanism of the carbonization process -----	196
Section 4-1. Analysis of structure and physical and chemical properties of the carbonized porous wood materials (Japanese sugi) -----	197
Section 4-2. Analysis of structure and physical and chemical properties of the carbonized porous wood materials (Korean red pine) -----	205
Section 4-3 Effects of activation and carbonization time on the characteristics of wood charcoals -----	225
Chapter 4. Objection performance and contribution of related field -----	241
Chapter 5. Application plans of research results -----	247
Chapter 6. Science technology knowledge in research course -----	249
Chapter 7. References -----	251

목 차

제 출 문 -----	1
요 약 문 -----	2
목 차 -----	15
제 1 장 연구개발과제의 개요 -----	16
제 1 절 연구개발의 목적 -----	16
제 2 절 연구개발의 필요성 -----	17
제 3 절 연구개발의 목표 및 내용 -----	18
제 2 장 국내외 기술개발 현황 -----	22
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 -----	24
제1절 목질다공질체를 기재로 한 복합마루판 제조기술 -----	24
제1-1절 목질계 소재를 이용한 기능성 무기계 복합소재 제조 -----	24
제1-2절 목질 다공질체를 기재로 한 마루판용 복합보드 제조 -----	39
제1-3절 마루판용 복합보드의 특성분석 및 산업화 방안 -----	52
제 2 절 목질 다공질체를 기질로 하는 완효성 비료제조 기술 개발-----	76
제 2-1 절 목질 다공질체를 이용한 완효성비료 제조기술 개발-----	77
제 2-2 절 제조된 완효성 비료의 기능성 검증 -----	85
제 2-3 절 종합평가 및 시제품 제작 및 경제성 분석 -----	103
제3절. 목질 다공질체를 이용한 농업 미생물 고정화 기술 개발-----	131
제3-1절. 유용 산업 미생물 효소자원의 분리 및 확보 -----	131
제3-2절. 목질 다공질체를 이용한 미생물 효소자원의 고정화 특성-----	152
제3-3절. 고정화 미생물의 종균제 가능성 분석 및 시제품 제조-----	175
제4절. 목질 다공질체의 물리·화학적 특성 분석 및 탄화메카니즘 규명-----	196
제4-1절 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석(일본산 삼나무) -----	197
제4-2절 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석(한국산 소나무) -----	205
제4-3절 목탄의 특성에 미치는 활성화 및 탄화시간의 영향-----	225
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 -----	241
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 -----	247
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학 기술정보-----	249
제 7 장 참고문헌 -----	251

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

탄소재료는 인류역사속에서 가장 옛날부터 이용되어온 재료중 하나로서 그 역할을 해 온 탄소재료가 목탄이고, 현재 널리 이용되고 있는 탄소재료의 기초가 된 것도 목탄이다. 예를들면, 옛날에는 연료로서 의식적으로 만들어졌다고 생각되는 목탄이 30수만년정도 옛날의 유적이 세계 각처에서 발견되고 있고, 약 5000년전부터 시작된 것으로 알려진 금속문명의 탄생과 발전은 열원과 환원제였던 목탄을 따로 분리시켜 생각할 수 없는 것이다. 목탄을 기반으로 한 금속문명도 동, 청동, 철의 문명으로 변천되어 산업혁명에 의해 석탄이 목탄으로 변하기까지 철의 세계를 지배한 것은 목탄이었다.

흡습, 방부, 여과 등 목탄의 표면특성을 이용한 예는 기원전 5세기경, 중국 長沙馬王堆1호 漢墓목곽의 2천여년에 걸친 보존이 있으며, 또 1천년이상의 옛날, 헤이안초기의 우물에 목탄을 두껍게 쌓아 여과기능을 한 시도도 있다. 나아가 이 헤이안시대의 화장실의 한쪽 모서리에 목탄을 두어 냄새제거를 도모한 예도 있다.

목탄이용의 경위는 우여곡절이 있다고 하더라도 문명의 변영이나 산업의 성쇠에도 관련이 있고, 일상생활의 구석구석에도 관계를 유지하면서 오늘에 이르고 있다.

국내에 있어서 목탄의 역사는 오래되었고, 제탄기술이나 목탄의 품질은 극히 고도의 것으로서, 그 이용범위도 넓고 다양하다. 특히 중국으로부터 전래된 백탄과 국내 독자적으로 생긴 흑탄도 그 제조기술과 목탄의 품질은 해외의 그 어느 것에 못지 않다.

목탄이 가지는 성질은 다종다양하고, 그 성질을 기능으로서 파악하여 응용하면, 그 용도는 한없이 넓고 깊고 다양하지만, 현재 생산되는 목탄이나 대나무탄의 이용에는 현상에 있어서 밝은 전망이 충분하다고는 말할 수 없다.

활성탄공업, 금속규소공업 등의 대량의 용도로 제공되는 목탄의 대부분은 해외로 이전된 기술에 의해 현지에서 생산된 목탄으로 수입에 의존하고 있고, 조리업무용도 가정에서의 조리나 바비큐용의 그것조차도 똑같은 형편이다. 그 원인의 하

나로, 국내의 목탄은 성질은 좋지만, 고가로 생산량이 적다. 또 목탄에 첨단적인 기능성 탄소재료소재로서의 가능성이 시사되고 있음에도 불구하고, 전개가 없는 것은 우수한 전통적인 탄화방법, 기술을 살리는 대책이 없고, 또 이들 기술로부터 탈피하지 못한채 균일하고 대량으로 소정기능을 가지는 목탄의 생산기술, 제조장치의 개발이 없는 것도 그 원인의 하나가 될 것이다. 여기에 더하여, 최대원인은 목탄의 우수한 성능, 기능에 만족하여 적재적소의 용도로 제공되지 않는 것, 특히 그 용도에 적정한 형상을 목탄에 부여할 수 없는 것에 있다. 적재적소의 형상확보도 없이 기능향상을 도모하기 위한 공급형태에 연구없이 목탄을 그대로 사용하여, 목탄의 성능을 죽이고 있는 것은 간과할 수 없는 일이다. 기능성 재료로서의 새로운 전개를 위해서는 목재의 조직구조를 macro적으로 그대로 살린 구조와, 탄화세포벽에 생기는 나노구조가 만들어지고 발현하는 목탄의 특성을 살리기 위한 공리와 상성이 좋은 타재료소재와의 복합도 불가결하다.

기능제어된 목탄의 특성을 살린 이용방법의 제안은 여러 가지지만, 그 용도로 제공하기 위한 형태를 가지는 것에 의해, 또 타재료와의 복합에 의해 새로운 재료로서의 전개를 펼쳐나가야 할 것으로 생각되고 있다.

본 연구과제에서는 목질계 탄화소재의 특성을 고려하여, 탄화조건에 따른 물리화학적 특성 및 타 재료와의 복합화 및 응용화를 통한 기능성 소재로의 개발을 목표로 하고 있다. 기존의 방법을 탈피한 목탄의 고부가 신 이용법의 개발을 위하여 목재탄화 소재에 황토나 물유리 등의 무기물을 흡착시켜 이들의 각종 기능성 발현소재개발과 응용화를 통한 산업적 이용성을 검토하는데 본 연구개발의 목표가 있다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

목재를 탄화시킨 목탄은 미세다공성 흡착소재로서 근년들어 기능성 나노소재개발의 재료로서 널리 활용되고 있다. 그 용도는 최근 들어 타 재료와의 복합화, 미분쇄화 등의 기술 개발에 의해 더욱 다양화되고 있다. 그러나 그 전반적인 결과들을 보면 충분한 데이터의

수집아래 과학적인 증명이 되기 전에 실용화가 먼저 이루어지고 있어 각종 용도의 소재 기술개발에 있어서 탄화소재의 과학적 실증을 위한 데이터 축적이 무엇보다도 필요한 시점이며 선결해야 할 필요성이 있다고 할 수 있다.

나. 경제·산업적 측면

활성탄 및 graphite 등의 탄화소재는 특이적 생물작용이 있는 것으로 오래 전부터 인정되어 왔으며 특히 활성탄은 식물의 생장을 촉진하거나 미생물의 생육 촉진을 목적으로 토양에 첨가하기도 하였다(Feeley et al.1979). Matsuhashi et al.(1995)에 의하면 graphite와 활성탄의 첨가가 stress 조건하 세균의 성장과 포자에 대한 세포의 저항성을 증가시켜 미생물에 의한 발효산업에 있어서 그 생물학적 기능이 지대할 것으로 기대되고 있다. 이것은 단순한 일례를 나타낸 것이며, 현재 목탄과 이들 소재를 주원료로 한 기능성 재료개발은 그 가능성이 무한하며, 경제산업적인 차원에서의 이익은 매우 클 것으로 기대되므로 연구의 필요성이 매우 크다고 하겠다.

다. 사회·문화적 측면

환경소재로서 일반화되어 있는 목재 및 목탄을 소재로 한 생활주변의 소재들은 실생활면에서 사람들의 생활을 풍요롭게 해주는 근간이 될 수 있다. 거주성에서부터 농산물생산 및 가공, 식생활면에 이르기까지 이들 소재가 차지하는 비율은 매우 크며, 사회문화적인 측면에서 우리들의 삶을 충족시키며 풍요로운 건강한 생활을 지탱해 줄 수 있는 기반이 될 것으로 기대되며, 과학적인 뒷받침을 위해서 반드시 본 연구과제의 수행 필요성이 있다고 하겠다.

제 3 절 연구개발의 목표 및 내용

본 연구과제에서는 목질계 탄화소재의 특성을 고려하여, 탄화조건에 따른 물리화학적 특성 및 타 재료와의 복합화 및 응용화를 통한 기능성 나노소재로의 개발을 목표로 하고 있다. 한편으로는 기존의 방법을 탈피한 목탄의 고부가 신 이용법의 개발을 위하여 목재 탄화 소재에 황토나 graphite 등의 무기물을 흡착시켜 이들의 각종 기능성 발현소재개발과 응용화를 통한 산업적 이용성을 검토하는데 본 연구개발의 목표가 있다.

본 연구과제의 연차별 목적을 크게 요약하면 다음과 같다.

- 1) 1년차: 무기재료와의 복합화에 의한 기능성 탄화소재의 최적화 방안
- 2) 2년차: 미세다공성 흡착소재의 성상 분석 및 생물학적 활성 검증
- 3) 3년차: 미세다공성 흡착소재에 의한 기능성 나노소재 활용기술 개발 및 평가

1. 연구개발 목표와 내용

본 연구과제의 개발목표는 목질다공질체를 기제로 한 목질탄화 무기물혼합재료 개발 및 이들소재를 이용한 농·생물학적 이용소재 및 이들소재의 생산과정에 있어서의 물리·화학적 특성을 구명하는데 있다. 본 연구프로젝트는 3개의 소재개발 세부과제와 이들 세부과제를 분자레벨에서 원인규명을 위해 참여한 1개의 협동과제로 구성되어 있다. 각 과제별 연구내용은 다음과 같다.

제1연구과제명 : 목질다공질체를 기제로 한 복합마루판 제조기술

제2연구과제명 : 목질 다공질체를 기질로하는 완효성 비료제조 기술개발

제3연구과제명 : 목질 다공질체를 이용한 농업 미생물 고정화 기술 개발

제4연구과제명 : 목질 다공질체의 물리·화학적 특성 분석 및 탄화 메카니즘 규명

이들 연구과제는 목재소재가 미세다공성 흡착소재인 점에 주목하여, 생활환경소재로서 목질계 무기물 복합 마루판재의 개발과 농업 및 식품응용소재로서의 활용성을 통한 관련 산업체의 소득증대에 기여할 수 있을 것으로 판단하여 연구내용을 구성한 것이다. 현재 WTO체제하에서의 우리나라 농업은 실로 위기의 국면을 맞이하고 있는 현실에 있다. 이러한 시점에서 완효성 비료의 제조 기술 확보에 관한 연구는 현재 우리가 안고 있는 농업 경작 체제의 일대 변환을 일으킬 수 있는 연구과제라 할 수 있으며, 기존 농업용 비료로써 그 기능을 인정받고 있는 목탄을 이용하여 화학비료의 주입에 따른 완효성을 부여하고, 이에 따른 효능을 검증하여 농가에 실질적인 보급을 실시함이 본 연구의 구체적인 목표라 할 수 있다. 또한 미생물활성 촉진제로서 활용할 수 있는데, 토양 미생물은 식물체의 뿌리세력 강화, 광합성 촉진, 유해 미생물의 번식 억제, 토양의 활성화, 식물체의 생육 촉진, 병원균의 증식 억제 작용을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 토양 미생물을 효율을 극대화함으로써 국제 경쟁력이 약한 우리나라의 농업 발전에 기여하기 위하여 목질 다공질체를 이용한 토양 미생물의 활성을 촉진할 수 있는 고정화 미생물의 제

조 기술 개발에 그 목적이 있다. 이들 목질 다공체의 열처리시의 조건에 따라 소재의 기능과 성상이 완전히 다르게 나타나는 것으로 알려져 있는데 아직 그 이유에 대해서 해명되어 있는 내용이 매우 부족한 형편이다. 이에 각종 미세다공성 흡착소재의 구조 및 물리·화학적 성질을 규명하고, 비료성분의 용탈 메카니즘을 살펴봄으로써 최적의 목질계 복합소재의 탄화메카니즘 분석 및 선별에 필요한 정보를 제공하는 것을 그 목표로 한다. 이러한 목적을 위하여, X-ray 회절법, 주사전자현미경, NMR, IR, 원자흡광 분광법, 모세관 전기영동법, ICP, 흡착실험 등을 수행할 것이며, 목질 다공체에 대한 다당류 막과 부분적인 에스테르화 반응이 용탈 속도에 미치는 영향들을 살펴볼 것이다. 이 기술의 개발이 성공한다면 비료의 종류에 따라 선택적으로 완효성 비료를 제조하는 방법도 제시할 수 있을 것이다.

2. 연차별 연구개발 목표와 내용

세부과제별 연구과제명과 연차별 연구목표는 다음과 같다.

제 1세부과제 : 목질다공질체를 기재로 한 복합마루판 제조기술

제1차년도 : 목질계 소재를 이용한 기능성 무기계 복합소재 제조

제2차년도 : 목질 다공질체를 기재로 한 마루판용 복합보드의 제조

제3차년도 : 마루판용 복합보드의 특성분석 및 산업화 방안

제 2세부과제 : 목질 다공질체를 기질로하는 완효성 비료제조 기술개발

제1차년도 : 목질다공질체를 이용한 완효성 비료 제조기술개발

제2차년도 : 제조된 완효성 비료의 기능성 검증

제3차년도 : 종합평가 및 시제품 제작 및 경제성 분석

제 3세부과제 : 목질 다공질체를 이용한 농업 미생물 고정화 기술 개발

제1차년도 : 효율적인 미생물 고정화 기술 개발

제2차년도 : 제조된 고정화 미생물의 특성 분석 및 기능 검증

제3차년도 : 고정화 미생물의 종균계 가능성 분석 및 시제품제조

제 4세부과제 : 목질 다공질체의 물리·화학적 특성 분석 및 탄화 메카니즘 규명

제1차년도 : 가열처리 및 탄화처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적
특성 분석 (일본산 삼나무)

제2차년도 : 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적
특성 분석 (한국산 소나무)

제3차년도 : 목탄의 특성에 미치는 활성화 및 탄화 시간의 영향

제 2 장 국내 외 기술개발 현황

1. 국내 · 외 관련기술의 현황

현재 탄화목질계 복합소재의 경우, 원료자체를 물리적으로 혼합한 소재나 추출물 등을 표면에 도포한 소재들이 있으나, 목질계 소재내부에 이들 원료소재를 액상주입 고정화한 마루판 개발 관련기술은 아직 존재하지 않고 있다. 또한 목질계 소재를 활용한 완효성 비료의 경우, 국내 · 외에서 제조 시판되고 있으나 현재까지 완효성비료의 국내 · 외 농업용 비료 시장 점유율이 극히 미약한 것은 완효성 비료의 특성을 완전히 보완한 비료가 개발되지 못한데 많은 이유가 있다. 특히 요소수지 피복 완효성 비료의 경우 인산, 가리 성분을 내부에 두고, 요소수지 코팅에 의한 완효성 비료를 제조하는 것이며, 이것은 열경화성 수지의 특성상 요소수지가 코팅된 후에는 자연 환경(풍화)에 의해 요소가 쉽게 분해되지 못하는 원인이 있으며, 이러한 원인으로 수용성 효능이 뛰어난 기타 고분자 복합소재의 개발이 현재에도 진행 중에 있다. 한편 수용성화의 정도가 각기 다르기 때문에 토양에 따른, 지역에 따른 시비의 효과가 각기 다르게 발생하여 현재의 완효성 비료는 농민에게 그 효능을 검증 받지 못하고 있다. 탄화소재의 생물체 복원력 향상에 관한 연구로는 주로 식물의 생육을 촉진하거나 각종 미생물의 증식을 유도할 목적으로 활성탄을 토양에 첨가하여 그 효과를 조사하는 방법으로 진행되어 왔다. 특히 미생물의 증식을 위한 활성탄의 효과로서 *Bacillus subtilis*, *Bacillus carbophilus*, *Legionella pneumophila*, *Haemophilus pertussis*, *Neisseria gonorrhoeae* 등의 미생물에 대하여 잘 알려져 있다. 그러나 현재까지 미생물의 고정화를 목적으로 활성탄의 이용에 관한 연구는 거의 보고된 바가 없으며 물질의 흡착, 이취의 제거, 각종 생물체 영양성분의 흡착 등에 관한 연구가 주로 진행되어 왔다.

한편, 현재 미생물을 고정화하는 방법으로는 주로 각종의 불용성의 담체에 미생물을 화학적으로 결합시키거나 또는 각종의 polymer를 이용하여 미생물을 포괄하는 방법이 대부분이다. 이러한 방법에 의한 미생물의 고정화 경우에는 미생물 군체가 불활성화 될 위험이 높고 고정화에 소요되는 가격이 높은 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 각종의 미생물 부착력이 강한 다당류를 첨가하여 목질 다공질체에 미생물을 고정화함으로써 고정화 미생물을 제조하고자 한다.

그런데 이들 목질계 탄화물이나 황토, 제올라이트 등의 경우, 열처리온도에 따라서 그 성상이나 미생물활성 등에 있어서 큰 차이가 있으며, 그 근본적인 기구가 무엇인지에 대

해서는 아직 물리·화학적인 특성해명이 되지 못하고 있어, 이들 소재의 물리·화학적 응용 및 활용에 큰 걸림돌로 작용하고 있는 것이 매우 큰 문제점으로 부각되고 있다.

2. 앞으로 전망

현재까지 시판되고 있는 목질계 탄화소재 복합재 및 완효성 비료의 경우 그 경제성이나 제품의 완효성 자체가 아직 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있는 실정에 있으며, 우리나라의 경우에도 요소-포르알데히드 수지 코팅된 완효성 비료의 개발에 힘써왔지만, 그 실효성이 미흡한 현실에 있다. 그러나 향후 노동력 부재에 따른 우리나라의 농업 기반에 근거한다면, 시비의 효과가 지속되는 완효성 비료의 시장은 점차 확대될 수 있는 요소가 많으며, 본 연구과제의 수행에 의한 물리화학적 특성구명에 의한 연구결과는 WTO 체재하에서의 농·임업 기반 기술 확립을 위해서 반드시 필요하며, 미세다공성 흡착소재에 의한 기능성 나노소재 활용기술 개발은 경제·산업계를 포함한 다방면에서 많은 기여를 할 수 있을 것으로 전망된다고 하겠다.

3. 기술도입의 타당성 및 현재의 위치

본 연구과제의 연구내용은 기술도입을 할 만한 대상이 못되며, 선진각국에서 현재 나노소재 기술개발의 일환으로 집중투자를 하고 있는 현실로서, 외국기술의존도 배제 및 국내기술력제고를 위해 국내기술진에 의해 반드시 개발해야 할 필요성이 있는 선결과제라 하겠다.

본 연구결과가 국내·외 기술개발현황에서 차지하는 위치는 지금까지 추상적이면서 정성적으로만 평가하여 사용해 온 목탄소재의 활용에 대해 보다 과학적인 측면에서 접근하여 구체화된 데이터의 집적에 의해 우리나라 고유의 생활용 소재 및 식품, 친환경 농업자재에 적용할 수 있게 되어 명실상부한 세계적인 수준의 기술력을 보유하고 있다고 해도 과언이 아니라고 하겠다.

앞으로 본 연구결과를 가지고 관련 산업체와의 접목을 통한 실용화에 중점을 두어 산업체에 연결하거나 신기술 창업으로 연결시켜 연구결과가 사장되는 일이 없도록 힘쓸 생각이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절 목질다공질체를 기재로 한 복합마루판 제조기술

제1-1절 목질계 소재를 이용한 기능성 무기계 복합소재 제조

1. 서론

목재자원이 부족한 한국의 현실을 생각해 볼때, 목질폐재의 유효이용에 대해서 사회적 요청이 높아지고 있지만, 폐재를 소각하지 않고 탄화하여 재이용하는 시스템을 확립할 수 있으면 이산화탄소의 고정이라고 하는 점에서 합리적이다. 따라서 목질계 건축폐기물이나 임지폐잔재를 어떻게 처리할 것인가가 현재 큰 문제가 되고 있다. 폐재의 소각에 의한 에너지 리사이클은 이미 일부에서 행해지고 있지만, 그 전의 단계에서 탄화물질로서의 이용이 이루어진다면 이산화탄소의 저장이라고 하는 점에서 합리적이다. 이런 배경으로부터 목질폐기물의 탄화에 의한 재이용이 모색되고 있고, 목탄의 흡착성을 이용한 주택의 마루밑 조습, 탈취, 표면반응성을 이용한 NOx의 분해, 공극구조를 이용한 토양개량외, 수질정화, 전자과 실드 등의 많은 연구가 행해지고 있다.

목재를 탄화하면 200℃부터 500℃부근까지 헤미셀룰로스, 셀룰로스, 리그닌이 분해하고, 목초액이나 목타르의 부산물이 동시에 얻어진다. 표면에 잔존한 관능기의 영향으로 산성을 나타내지만, 탄화온도를 높이면 차츰 함유하고 있던 알칼리염의 영향으로 알칼리성을 나타내게 된다. 800℃이상에서는 전기전도성이 상승한다. 이것은 탄소육각망평면의 형성이 진행되기 때문이라고 말해지고 있다. 더 높은 온도영역인 1800℃정도가 되면 탄소육각망평면의 퇴적구조가 발달하여 흑연에 가까운 구조로 되어간다. 그러나 목탄의 경우, 다양한 구성성분으로부터 이루어진 세포벽의 이력을 받아오기 때문에 배향이 다양한 모습으로 탄화가 진행되기 때문에 흑연만큼의 규칙성은 얻어지지 않고, 「亂層구조탄소」인채 흑연화는 진행하지 않지만, 2000℃이상의 처리에 의해 구조규칙성은 상승해 간다. 100

0°C 전후에서 탄소육각망 평면의 형성이 진행되기 시작했지만 아직 구조규칙성이 별로 높지 않는 1000°C 전후의 처리는 층간화합물 등의 형성에 의한 나노테크놀러지의 대조로서의 가능성을 가지는 매력있는 온도영역이다.

나무를 태우는 공정, 즉 탄화공정은 결합의 종류에 의해 다양한 재료를 얻을 수 있는 매력적인 재료창제의 방법이다. Sp₂결합을 가지고 흑연구조를 부여하는 것은 가장 일반적으로, 목탄의 대부분은 sp₂로부터 이루어진 구조로서, 탄소육각망 평면의 퇴적이 모자이크상으로 배치한 무배향 亂層구조탄소이지만, 목재를 유래로 독특한 구조가 보이는 일이 있다. 500~1000°C 처리한 목탄은 관능기가 잔존한 무정형탄소이다. 이 온도영역에서 처리한 목탄에는 흡착성능이 기대된다.

이와같이 목재를 탄화하여 얻은 숯, 이른바 탄화물은 일반 유기물로서 인체에 무해한 성분인 휘발성 유기화합물이나 새집증후군의 주요 환경저해 물질인 포름알데히드의 흡착에 효율적으로 대처할 수 있는 흡착물질이라고 할 수 있겠다. 또한 이와는 별도로 무기계 재료인 황토는 우리나라에 풍부한 자원의 하나로서 원적외선 등의 방출에 의한 인체에 유익한 소재로 잘 알려져 있다.

따라서 본 연구과제에서는 황토나 목재 탄화물을 이용하여 거주공간 내에서 가장 활용도가 높은 거실공간의 마루판재에 적용하는 것을 목적으로 복합화 재료에 대한 제법 및 물리적 특성을 분석, 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

1) 탄화조건 설정 및 제조

소나무 심재 및 변재를 이용하여 목탄제조를 위해 각각 10kg씩 소각재(싸이콜로 형)로 둥근톱을 이용하여 제재하여 400°C 탄화로에서 예비탄화한 후 본 연구과제의 시료로 이용하였다. 솔리드형의 소각재이외에 톱밥도 탄화소재의 원료로 이용하였다.

먼저 약 300~400°C에서 예비탄화한 후, 예비탄화한 시료는 그 형상을 유지한채로 2660Pa 정도의 감압하에서 고온전기로에 의해 2차 탄화하였고, 100°C/6min의 조건으로 승온시켜 소정온도(각 500,600,700,800,900,1000°C)에서 1시간 유지한 후 실온까지 자연 강온시켜 시료를 전기로에서 끄집어내어 실험재료로 사용하였다..

2) 황토 등의 각종 무기계 소재와의 혼합물 설계

거주공간의 쾌적성과 유해공기로부터의 보호를 위해 최근 숯과 황토사용이 늘고 있는 것을 고려하여, 접착제를 사용하지 않고 황토를 접착제 대용으로 숯을 벽장이나 바닥재로서의 활용을 고려하여 혼합물을 조제하였다. 황토는 전남 목포대학교 건축학과의 황토박사인 황혜주교수로부터 제공받았으며 화장품으로 사용되는 원료로 입도가 100메쉬이상되는 미분말상이었다. 목탄 역시 밀링머신과 체를 이용하여 황토와 같은 입도로 조정된 후 숯과 황토를 중량비로 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 0:100의 6단계로 배합하여 일정량의 물을 사용하여 두께 0.5~0.7cm로 조정하여 판상제품을 제조하였다. 판상제품으로 만든 직후 치수 및 중량을 측정된 연후에 100℃ 건조기속에서 24시간 건조한 후 전건시켜 치수 및 중량을 각각 측정하였다. 목탄과 황토는 현재 초배지와 페인트형태로 시중에 판매되고 있으며, 벽시공시 두께가 두꺼운 페인트형태가 온습도조절 성능이 보다 우수한 것으로 나타났기에, 미장하는 경우를 고려하여 두께를 가지는 판상으로 제조하여 흡습성능 등을 검토하는 재료로 제공하였다.

한편, 숯과 황토 두 소재의 밀도가 서로 달라 동일 중량에서도 체적이 다르다. 따라서 혼합비를 중량기준으로 설정할 경우 목표치 밀도에 비해 소재의 투입량이 증가되어 목표밀도와 많은 차이가 발생하게 된다. 따라서 실험에서는 두 소재를 체적기준으로 혼합 성형하였다.

표 1-1에서 중량비와 체적비에 따른 실제 소재 투입량을 비교하였다.

표1-1. 목탄과 황토의 체적비와 중량비에 의한 배합양 계산

<중량비 : 밀도 1g/cm³>					
황토 함유율 (%)	중량(g)		체적(cm³)		
	숯	황토	숯	황토	합계
20	360	90	859	131	990
30	315	135	752	196	948
40	270	180	645	261	906
50	225	225	537	326	864
60	180	270	430	392	821
70	135	315	322	457	779
80	90	360	215	522	737

<체적비 : 밀도 1g/cm³>					
황토 함유율 (%)	체적(cm³)		중량(g)		
	숯	황토	숯	황토	합계
20	360	90	151	62	213
30	315	135	132	93	225
40	270	180	113	124	237
50	225	225	94	155	249
60	180	270	75	186	261
70	135	315	57	217	274
80	90	360	38	248	286

* 성형매트의 크기는 30cm×30cm×0.5cm이며 체적은 450cm³, 목표밀도는 1g/cm³

3) 무기물 복합 탄화소재의 흡착능 분석

복합소재를 만들기전에 목탄과 황토만의 수분흡습성을 20℃상온상태에서 50%RH의 항온습실에서 평형함수율의 경시변화로써 조사하였다. 각각의 소재자체만의 흡습능 실험이 종료된 시점에서 황토와 목탄의 각 배합비율에 따른 복합관상소재를 100℃건조기속에서 급속건조로 전건시킨 후, 표면의 할렬상태 등을 면밀하게 조사한 후, 포화염수용액을 이용한 데시케이터법에 의해 평형함수율의 추이를 관찰하였다. 종래 미장하는 경우에 있어서 온돌거주공간에서 온도의 변동이 심한 탓에 바닥이나 벽의 할렬이 큰 문제로 제기되고 있는 점을 고려하여, 할렬이 생기면 이에 대한 대처방안에 대하여 다각적으로 실험계획을 세워두고 있었다. 복합재의 흡착성능은 초기 각 소재자체만의 흡착성능만 알면 각 원료소재의 혼합비율에 의해 조절할 수 있는지도 검토하였다.

4) 특성분석에 의한 최적 무기물 복합탄화소재의 제조조건 분석 및 평가

최적의 벽장재료와 바닥재료로서 무기물 복합 탄화소재가 그 성능을 발휘할 수 있는지에 대하여 흡착성능과 배합비율, 급속건조후의 외관의 상태로부터 최적의 제조조건을 검토, 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 목질계 원료조건으로부터 탄화조건 설정 및 제조

소나무 심재 및 변재를 이용하여 목탄제조를 위해 각각 10kg씩 소각재(싸이콜로 형)로 등근톱을 이용하여 제재하여 400℃ 탄화로에서 예비탄화한 후 본 연구과제의 시료로 이용하였다. 솔리드형의 소각재이외에 톱밥도 탄화소재의 원료로 이용하였다. 이것은 제4세부과제의 탄화메카니즘 구명에 도움이 될 것으로 생각했기 때문이다. 이와 동시에 제2,3,4세부과제에도 이들 시료를 제공하여 실험에 이용되었으며, 제4세부과제에서 연구할 시료는 이 시료를 고온에서 열처리(2단계 탄화)한 것을 제공하였다. 예비탄화에는 내부가로세로치수 54×104cm, 높이 70cm, 내벽에 3cm 두께의 단열재를 이용한 원료목재 용량 50kg의 스테인레스제 옥외탄화로를 이용하였다. 착화에서 자연소화까지 3시간 정도 지난후, 외기 차단하에 있어서 실온까지 온도를 강하시켰다. 최고도달온도는 탄화로내의 위치에 의해 다소 다르지만, 열전대에 의한 측정에서 300~400℃였다. 예비탄화한 시료는 그 형상을 유지한채로 2660Pa정도의 감압하에서 고온전기

로(주식회사 덴켄제, 탁상진공가스치환로 KDF75)에 의해 2차탄화하였다. 100℃/6min의 조건으로 승온시켜 소정온도(각 500,600,700,800,900,1000℃)에서 1시간 유지한 후 실온까지 자연강온시켜 시료를 전기로에서 끄집어냈다. 탄화처리한 시료는 분쇄하여 진탕기에 걸어 입경 2.00mm이하인 것을 이하의 실험측정에 제공했다. 소나무재와는 별도로 똑같은 탄화조건으로 일본산 삼나무재를 탄화한 시료를 이용하여 구조분석과 화학적 구조분석을 위하여 제4세부과제에 제공되었다. 이는 지금까지 한국에서의 목탄연구가 이용하는 측면에서의 연구에만 주력해 온 반면에 일본에서는 탄화재를 이용한 물리화학적 메카니즘구명에 많은 연구결과들이 행해져 왔고 이들의 주수종인 삼나무인 점에 착안, 그 결과들과 대비하여 검토하기 위한 것이다.

소나무재와 삼나무재의 예비탄화에는 단열재를 이용한 원료목재 용량 50kg의 실험실용 소형의 스테인레스재 옥외탄화로를 이용하였다. 착화에서 자연소화까지 3시간 정도 지난후, 외기 차단하에 있어서 실온까지 온도를 강하시켰다. 최고도 달온도는 탄화로내의 위치에 의해 다소 다르지만, 열전대에 의한 측정에서 300~400℃였다. 그러나 입방체 형태의 목재와 대팻밥은 예비탄화를 실시하는 경우, 대팻밥의 경우가 보다 빨리 탄화되었으며 탄화되는 기구가 두 재료에 있어서 매우 다르게 나타나는 것으로 생각되었다. 또한 목탄제조시 배출되는 가스를 온도 별로 냉각, 포집하여 제4협동과제의 화학적 분석시료로 제공하였다. 다만, 예비탄화가 끝난 시료를 2단계 고온탄화하는 경우, 가스포집은 어려웠으며 이는 예비탄화단계에서 휘발성분이 소진되었기 때문으로 판단되었다. 진술한 바와 같이 예비탄화한 시료는 그 형상을 유지한 채로 2660Pa정도의 감압하에서 고온전기로에 의해 2차탄화하였고, 100℃/6min의 조건으로 승온시켜 소정온도(각 500, 600, 700, 800, 900, 1000℃)에서 1시간 유지한 후 실온까지 자연강온시켜 시료를 전기로에서 끄집어내어 각 과제별로 필요량을 제공하였다.

2) 황토소재와의 혼합물 설계제조

(1) 숯과 황토의 혼합성형에 있어 할렬의 발생은 매트성형시 큰 문제점으로 나타난다. 따라서 이러한 할렬의 발생을 방지하기 위한 방법으로 해리한 신문고지를 각 소재를 연결시켜주는 가교제로 첨가하여 성형하였다. 첨가량은 숯과 황토의 혼합시의 중량비로 control(미첨가) 및 1~5%까지 첨가하였다. 실험 결과 섬유를 첨가하지 않은 매트인 경우 부분적으로 상당한 할렬이 발생하였다. 그러나

2~5%까지 섬유를 첨가한 매트 경우에는 할렬이 전혀 일어나지 않았다. 또한 5%섬유 첨가후 105℃에서 12시간 건조시킨 경우에는 할렬이 발생하지 않았지만 고온으로 인한 수분의 건조 응력차이로 인한 뒤틀림이 발생하였다. 결과적으로 숯과 황토의 혼합성형시 섬유를 2%이상 첨가한다면 할렬 방지에 효과가 있을 것으로 판단된다.



그림 1-1. 목탄(좌) 미세분말과 황토(우) 미세분말

(2) 석고보드판 위에서 숯과 황토 배합 비율에 따라 매트를 성형하였다. 이때 체적배합비는 숯과 황토 각각 20:80, 40:60, 60:40, 80:20으로 하였으며, 섬유의 첨가량은 3%로 고정하였다. 항온항습실에서 약 48시간 건조 후 각 매트의 할렬 상태를 관찰하였다. 황토의 비율이 80%일 경우 부분적으로 할렬이 발생한 반면, 다른 매트에서는 할렬이 발생하지 않았다.

숯과 황토를 체적비 1:1로 혼합한 경우에 있어서, 폐지를 해리하여 중량비로 첨가하였을때 할렬예방에 몇% 정도가 유효한지 알아본 결과, 5% 첨가량 정도에서 105℃ 고온건조를 하더라도 평활한 할렬없는 평면을 얻을 수 있음이 확인되었다 (그림1-4~1-5).



그림 1-2. 폐지섬유 1%첨가시 건조후
할렬상태



그림 1-3. 폐지섬유 1%첨가시 표면상
태



그림 1-4. 폐지섬유 3% 첨가시



그림 1-5. 폐지섬유 5%첨가시 105°C로
고온건조후의 상태

그러나 숯의 비율을 80%로 한 경우 매트 표면의 경도는 손으로도 쉽게 눌러질 정도로 약했다. 따라서 건축미장용 소재로 사용이 어려울 것으로 생각된다. 그러나 숯과 황토의 비율이 40:60, 60:40으로 성형한 경우는 표면 강도가 비교적 우수하여 황토의 첨가량이 클수록 두 소재의 복합 성형시 재료의 강성을 증가시켜주는 것으로 판단된다. 그러나 황토의 함유량이 많을수록 할렬의 발생정도가 높아



그림 1-6. 숯과 황토 체적비 1:1 혼합한 경우, 건조후의 판상시편의 표면
할렬

지는 것을 알 수 있었다.

한편, 석고보드와 성형매트와의 결합력은 거의 없어 석고보드판에서의 성형시
미장용으로는 사용이 불가능할 것으로 보인다

황토무기계소재와 목탄소재의 배합은 전건시킨 미세분말 상태에서 일정비율로 혼
합하여, 적당량의 물을 첨가하여 판상소재로 성형가능하도록 조정하였다. 황토소재는
수분흡습성이 거의 없었고, 목탄이 흡습에 관여하는 이유로 황토비율이 클수록 복합
소재 제조직후의 밀도는 작지만(표1-2), 건조후에는 황토가 숯보다 밀도가 큰 탓에
숯이 많이 들어간 복합소재에 비하여 높은 값을 나타내었다(표1-3).

이 결과로부터 황토는 수분흡착력이 거의 없는 반면, 숯의 수분흡수 보유력이 매우 큰
것을 알 수 있다. 온돌방에 바닥재 원료로서 시공할 경우, 열의 바닥열의 증감에 따라

할렬이 생겨 문제가 되는 것으로 알려져 있어, 본 연구에서는 황토와 숯을 혼합한 재료의 할렬특성에 대하여 검토하였다. 그 결과, 복합재 제조직후 100℃의 고온건조기 속에서 급속건조를 되풀이하여도 표면은 인장응력에 의한 할렬은 전혀 나타나지 않았다. 이 결과는 황토와 숯의 비율이 다른 6가지 전체 제품에서 같은 결과를 나타내어, 황토-숯 복합소재가 건축 내장 미장재로서 활용할 수 있음을 시사하는 것이라 할 수 있다.

표 1-2. 숯과 황토의 배합에 의한 성형직후의 밀도변화

배합비 (숯:황토)	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
평균두께 (cm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5
1회	1.200	1.260	1.150	1.175	1.765	1.749
2회	1.163	1.011	1.232	1.359	1.647	1.691
3회	1.229	1.192	1.186	1.202	1.773	1.467
평균 (표준편차)	1.197 (0.033)	1.154 (0.129)	1.189 (0.041)	1.245 (0.099)	1.728 (0.071)	1.636 (0.149)

표 1-3. 숯과 황토의 혼합에 의한 복합소재의 전건밀도 변화

배합비 (숯:황토)	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
평균두께 (cm)	0.700	0.633	0.567	0.617	0.517	0.400
1회	0.629	0.867	0.757	0.915	1.216	1.586
2회	1.611	0.723	0.805	1.060	1.110	1.542
3회	0.654	0.833	0.852	1.131	1.124	1.347
평균(표준편차)	0.631(0.022)	0.808(0.075)	0.805(0.048)	1.035(0.110)	1.150(0.058)	1.492(0.127)
성형직후와 의 밀도차	0.566	0.346	0.384	0.210	0.578	0.144

3) 무기물 복합 탄화소재의 성상 분석 및 흡착능 분석

황토를 접착매체로 하여 숯을 마루바닥재, 벽장재로서 사용하고자 하는 본 연구 과제는 무엇보다도 거주공간의 습도 조절능을 판별할 수 있는 수분흡착성능의 분석이 가장 중요하다고 할 수 있다. 목탄과 황토소재 각각의 전건시료를 칭량병을 이용하여 항온항습실 (20℃, 50%RH)내에 방치하여 약 270시간동안 흡착 평형흡수율의 경시변화를 측정된 결과, 황토의 평형흡수율은 약 1.9%(±0.1)였으며, 목탄의 경우는 12.0%(±0.1)였다 (그림1-7,1-8). 시트카 스프루스에 의한 평형흡수율 실험치 회귀값이 약 9.2%인 것을 생각할 때, 황토만의 재료인 경우에는 평형치의 20.6%에 불과하며 수분흡착이 거의 이루어지지 않고 있음을 잘 알 수 있다. 또한 목탄의 경우에는 평형에 이를 것으로 예상되는 흡수율 값보다도 약 3%나 높은 값을 나타냄으로서 흡착능이 황토의 6배 이상이나 됨을 파악할 수 있었다. 따라서 이들 각 원료소재의 배합 비율을 달리함에 따라 복합체의 밀도변화는 원료구성상태에 따라 다양하게 조절될 수 있고, 수분흡착능을 다양하게 조정할 수 있음을 알 수 있었다. 아래 그림 1-9에는 6가지 원료구성비율로 제조한 복합보드를 도시하였다.

4) 특성분석에 의한 최적 무기물 복합탄화소재의 제조조건 분석 및 평가

목탄이 많이 들어간 복합재료는 적은 양의 황토만이 가교제역할을 하기 때문에 부서러지기 쉬웠으며, 접착제를 사용하지 않는한 실용성이 없을 것으로 판단되었다. 다만, 미세분말재료이기 때문에 제조된 제품의 표면은 깨끗하였다(그림1-8, 9). 또한 전술한 바와 같이 고온급속건조와 습윤반복실험에 의해서도 표면할렬은 발생하지 않았으며, 이 현상은 황토와 목탄의 다양한 혼합조건에서도 변함이 없었다.



그림 1-7. 황토를 매개체로 한 목탄계 복합보드의 외관상태
 [목탄과 황토의 체적배합비율. 상단: 80:20(좌), 60:40(가운데), 50:50(우),
 하단: 0:100(좌), 20:80(가운데), 40:60(우)]



그림 1-8. 황토: 목탄=40:60
 비율의 복합판상제품의 표면상태



그림 1-9. 황토 : 목탄=80:20 비율
 의 복합판상제품의 표면상태

표1-4. 숯과 황토배합에 의한 복합소재의 각 흡착습도조건에서의 평형함수율(%)

배합비(숯:황토)	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
33%RH (EMC=6.6%)	3.6	2.9	2.6	1.7	1.3	0.4
85%RH (EMC=18.2%)	9.9	7.7	7.0	5.8	4.5	2.6
95%RH (EMC=24%)	10.2	8.2	7.4	6.0	4.8	2.4

표 1-4에는 숯과 황토의 배합에 의한 복합소재의 3종류의 흡착조건에서의 평형함수율을 정리하여 나타냈다(그림1-10,11,12). 황토의 비율이 높을수록 흡습량은 적어졌으며, 80%비율의 숯을 혼합시킨 경우에는 이론적인 평형함수율의 약 1/2 값을 나타내었다. 숯만으로는 접착제 혼합 없이 판상재료제조가 불가하여 여기서는 실험하지 못하였지만, 목탄만으로 된 제품이라면 이론적 평형함수율에 가까운 값을 나타낼 것으로 생각된다. 따라서 습기에 대한 저항성은 황토가 강한 반면에 습도제어에는 목탄이 효과적인 것으로 판단되며, 황토를 접착제 대용으로 하여 무기계 목탄 복합소재를 그 용도에 맞추어 건축내외장의 미장재 및 바닥재, 목재와의 혼용 등, 다용도로 활용 가능성을 알 수 있었다.

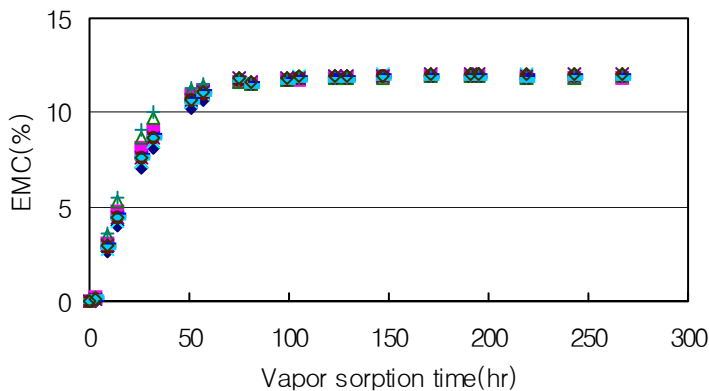
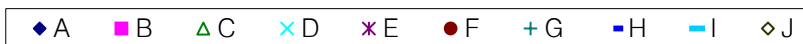


그림1-10. 숯의 평형함수율(20도, 50%RH)



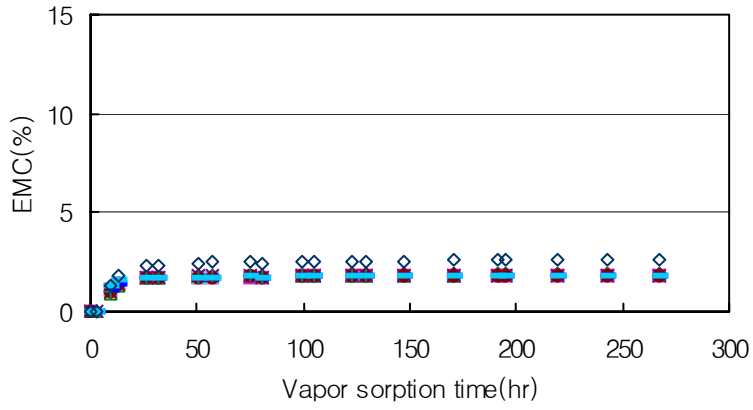


그림 1-11. 황토의 평형함수율 (20도 50%RH)

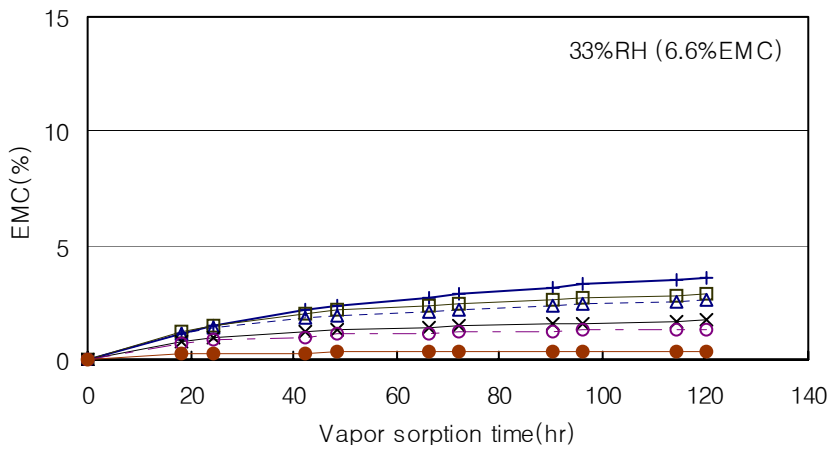


그림 1-12. 온도20도, 평형함수율 6.6%상태에서의 흡습양(EMC) 변화

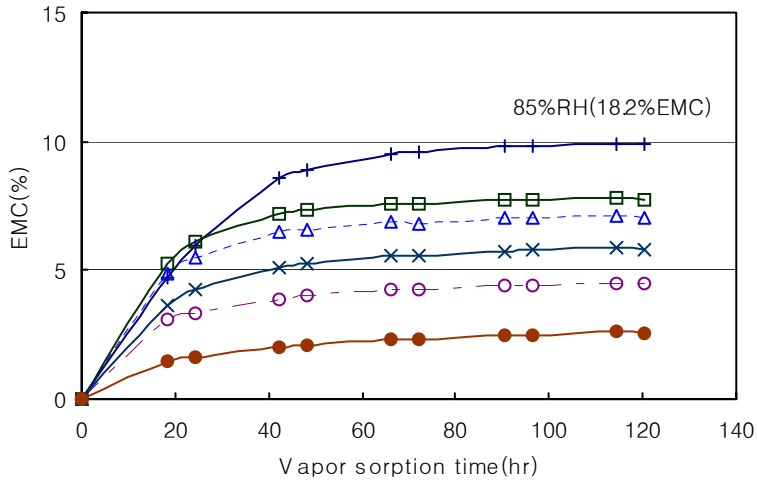


그림 1-13. 온도20℃, 평형함수율 18%상태에서의 흡습양(EMC) 변화
[범례. 그림1-12,13,14]

배합비(숯:황토)	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
mark	+	□	△	×	○	●

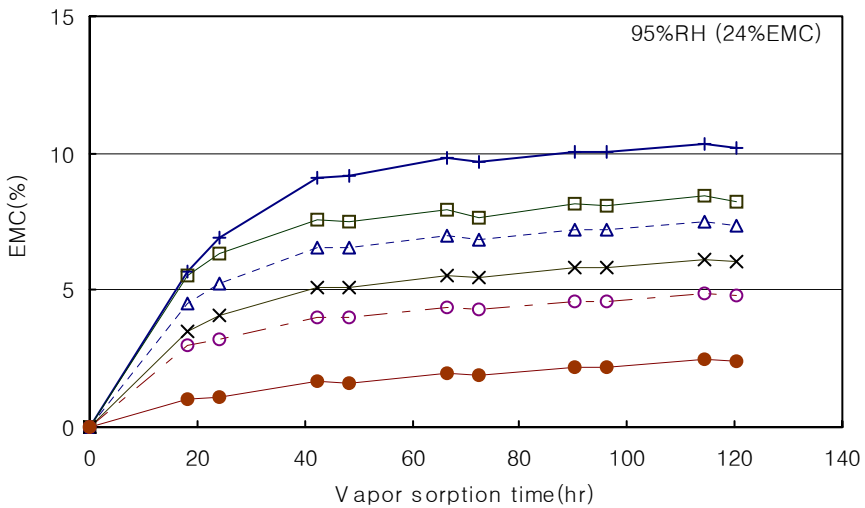


그림 1-14. 온도20℃, 평형함수율 24%상태에서의 흡습양(EMC) 변화

4. 결론

목질계 소재를 이용한 기능성 무기계 복합소재 제조를 위해 황토와 목탄을 원료로 이용하였다. 이들 소재를 건축물의 바닥재 및 벽장 미장용의 친환경소재로서 사용하기 위하여 체적비와 중량비에 의해 복합 판상소재를 제조하여, 혼합비에 따른 기초물성, 즉 밀도의 변화와 거주 공간 내에서의 수분 흡착 및 탈착 가능성을 알아보기 위하여 흡착실험을 실시하였다.

특히, 목질계 복합소재의 제조에서 사용되는 열경화성 수지 접착제의 사용을 줄이고 포름알데히드 방산을 없애는 수단으로서 가교제 역할을 황토가 해 줄 수 있을 것이라는 기대감에 황토와 목탄을 사용하게 되었다. 또한 황토는 예로부터 친환경소재 및 인간의 건강에 유익한 소재로서 널리 사용되어져 온 점을 비추어 이들 두 소재의 결합은 친환경소재로서 사용함에 손색이 없다고 할 수 있겠다. 그 결과, 숯의 양에 비해 황토량이 지나치게 적어지게 되면 가교성이 떨어져서 판상소재 성형시 매트가 형성되지 않으며, 황토가 다량 함유되는 경우에는 매트 성형성은 뛰어나나 조습기능성 측면에서는 성능이 떨어짐을 알 수 있었다. 특히 황토의 흡습성은 20℃, 50% 상대습도 조건에서 평형함수율 약 2~3%였으며, 동일한 조건에서 숯만의 흡습성은 약 12.5%였다. 따라서 황토와 숯의 배합에 의해 흡습성은 임의로 조절이 가능함을 알 수 있었으며, 매트 성형성을 위해서는 황토를 가능한 많이 넣되 흡습성을 고려하기 위해서는 숯의 함량을 조절해야 함을 잘 알 수 있었다. 그러므로 형태유지가 어느정도 필요한 벽장용소재로서 사용시에는 숯의 양을 적게 넣든가 숯의 양이 상대적으로 많아서 매트성형이 어려운 경우에는 매트유지를 위한 다른 지지대나 지지판이 필요할 것으로 생각된다. 바닥재인 경우에는 전혀 문제가 없으며, 황토와 배합하여 적절하게 사용한다면 친환경소재로서 다양한 용도로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

또한 바닥재나 벽장소재로서 이들 복합물을 사용하게 될 경우에, 건조에 의한 할렬이 문제시 되는 것이 예상되었으며 이를 방지하기 위하여 신문고지 건식해리 섬유를 1%부터 1%단위로 5%까지 혼합하여 성형하였다. 그 결과, 중량대비 약 3% 섬유배합에서 복합판상소재의 할렬은 거의 사라졌으며, 5% 수준에서는 105℃에서 급속건조해도 할렬이 일어나지 않는 평활한 표면재를 얻을 수 있음이 확인되었다.

목탄과 황토소재 각각의 전건시료를 칭량병을 이용하여 항온항습실 (20℃,

50%RH)내에 방치하여 약 270시간동안 흡착 평형흡수율의 경시변화를 측정된 결과, 황토의 평형흡수율은 약 1.9%(±0.1)였으며, 목탄의 경우는 12.0%(±0.1)였다 이와 같이 목탄의 경우에는 일정 온습도조건에서 평형에 이를 것으로 예상되는 흡수율 값보다도 약 3%나 높은 값을 나타냄으로서 흡착능력이 황토의 6배 이상이나 됨을 파악할 수 있었다. 따라서 이들 각 원료소재의 배합비율을 달리함에 따라 복합체의 밀도 변화는 원료구성상태에 따라 다양하게 조절될 수 있고, 수분흡착능을 다양하게 조정할 수 있음을 알 수 있었다.

따라서 폐자원으로 버려지는 목재자원의 최종용도인 목탄은 무기계 소재인 황토와 어울려서 친환경 소재의 원료로서 적절하게 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

제1-2절 목질 다공질체를 기재로 한 마루판용 복합보드의 제조

1. 서론

거주공간에 있어서 최근에는 거의 모든 주택에서 최소한 거실부분은 목질 마루판을 설치하여 거주자로 하여금 친환경 소재로서 보다 친밀함을 느끼도록 하는 것이 최근의 추세라고 할 수 있다. 한국은 거실부분의 활용이 과거 매우 작았지만 최근의 방안의 크기를 줄이는 대신 거실공간의 활용을 주목적으로 가족공간으로서 부여하고자 하는 의미에서 거실공간의 친환경 소재화, 고급화 추세로 나아가고 있다.

목질계 마루판은 과거 오래전부터 마루공간에 사용되어온 재료의 하나이며, 근래에 들어서는 MDF등의 강화마루나 합판마루로 대체되고 있으며, 접착식과 장선식의 공법에서 최근에는 락&락 공법으로 접착제의 사용없이 압수결합방식으로 마루판을 설치, 시공하고 있다. 이들 모두가 휘발성 유기화합물이나 포름알데히드의 휘산에 따른 거주자의 건강에 나쁜 영향을 미친다는 의식 때문에 생산자가 소비자의 의식을 고려하여 만들어진 제품이며, 세계 각국에서 수입되는 제품도 상당히 많다고 할 수 있다.

현재 시판되는 마루판의 주요수종은 수입산 활엽수재가 대다수이며, oak, ash,

cherry, birch, beech, maple 등이 있으며 이들은 표판으로서 사용될 뿐이며 주로 합판마루의 표층재로서 이용되고 있다. 또한 표층은 UV코팅을 다층으로 하여 표면경도의 향상을 기하고 있으며 여전히 대부분의 마루판은 접착식으로 시공하고 있는 사례가 대부분이다.

한편, 새집증후군 문제가 사회 문제화 되면서 접착제의 사용을 친환경 소재화 하는 것으로 규정하고 있고 포름알데히드 방산량에 대한 규제가 사람이 거주하는 공간에 사용하는 소재에 한층 더 규제를 강화해 나가고 있다. 이런 상황에서 휘발성 유기화합물의 방산을 줄이거나 억제하기 위한 방법의 하나로서 슛페인트나 황토시공, 또는 피톤치드물질의 분무 등, 다양한 방법들이 동원되고 있는 것이 현실이다. 본 연구에서는 기존의 마루판의 충진재로서 황토와 슛을 이용하여 휘발성 유기화합물의 흡착 및 기능성 소재로서 이용하고자 마루판용 복합보드를 제조하고자 하였다.

참고로 일반 시중에서 판매하는 마루판 슛보드나 황토보드는 형식상은 슛과 황토를 이용했다고는 하지만, 실제로는 황토나 슛의 양이 거의 없고 흔적만 있는 상태에서 소비자를 우롱하고 있는 실정이라고 할 수 있다.

2. 재료 및 방법

1) 목재와 각종 무기계 소재와의 주입기술 탐색

목재마루판을 재료로 슛마루판을 만들기 위한 원료소재로는 슛(거여목초산업 제공, 참나무스�)을 200mesh로 분쇄하여 조정한 것을 사용하였으며, 황토 역시 200mesh로 조정하여 사용하였다. 그리고 두 소재를 할렬방지 목적으로 폐신문 해리섬유를 가교제로 사용하였다. 그리고 슛과 황토를 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80으로 각각 배합하여 mat상으로 성형하여 실험에 사용하였다. 소나무재와는 별도로 똑같은 탄화조건으로 일본산 삼나무재를 탄화한 시료 및 황토원료를 이용하여 구조분석과 화학적 구조분석을 위하여 제4세부과제에 제공되었다. 황토는 그 물리화학적 특성이 일반 토양과 상당한 차이가 예상되고 있고, 기능성 물질로서 활용되고 있는 만큼 면밀한 조사 연구가 제4세부과제에서 수행할 필요가 있을 것으로 생각된다.

목재내 무기물의 주입은 입자의 크기관계상 물리적인 방안을 고려하여 실시하였다. 다만 이 경우에 있어서는 접착제를 사용하지 않고, 물리적인 지지력만으로 부착력을 유지할 수

있도록 고안하였다.

2) 목질탄화소재 및 무기재료의 목재내 고정화 기술개발

거주공간의 쾌적성과 유해공기로부터의 보호를 위해 최근 숯과 황토사용이 늘고 있는 것을 고려하여, 접착제를 사용하지 않고 황토를 접착제 대용으로 숯을 벽장이나 바닥재로서의 활용을 고려하여 혼합물을 조제하였다. 황토는 화장품으로 사용되는 원료로 입도가 200메쉬 이상되는 미분말상이었다. 목탄 역시 밀링머신과 체를 이용하여 황토와 같은 입도로 조정 후 숯과 황토를 중량비로 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 0:100의 6단계로 배합하여 일정량의 물을 사용하여 주입원료로 사용하였다. 목재내 목탄의 고정은 부직포나 종이류 등을 사용하여 적절한 방법을 이용하면 목탄의 이탈을 막을 수 있으며, 온돌마루판으로서 사용이 가능할 것으로 판단되어 실험에 이용되었다.

3) 마루판용 복합재 제조를 위한 적정 성형조건의 도출을 위한 실험분석

적정성형조건 도출을 위해 두가지로 검토하였다. 첫째는 숯과 황토의 복합소재를 만들어 그 자체로써 마루판용으로 이용할 목적으로 미장하여 바닥에 시공할 경우, 수분에 대한 결함발생을 최소화할 수 있는 적정 성형조건 도출에 대하여 검토, 고찰하였다. 둘째는 목질마루판재에 숯을 복합화시키는 경우에 있어서의 적정 성형조건을 설정하는 방법상의 문제에 대하여 검토하였다. 황토와 목탄의 각 배합비율에 따른 복합판상소재를 100℃ 건조기속에서 급속건조로 전건시킨 후, 표면의 할렬상태 등을 면밀하게 조사한 후, 포화염수용액을 이용한 데시케이터법에 의해 평형함수율의 추이를 관찰하고, 온돌거주공간에서 온도의 변동이 심한 탓에 바닥이나 벽의 할렬이 큰 문제로 제기되고 있는 점을 고려하여, 각 원료소재의 혼합비율에 의해 조절할 수 있는지도 검토하였다.

4) 마루판재용 복합보드의 현미경적 관찰 및 무기계복합보드의 최적제조 시스템의 도출
가교제로써 목재섬유를 다양한 비율로 첨가시킬 경우에, 할렬의 발생여부와 각 상태에서의 복합보드의 내부 구조를 관찰하여 현미경적인 레벨에서 안정된 구조가 언제인지를 검토 고찰하였다.

5) 무기계복합보드의 최적제조 시스템의 도출

상기의 다양한 실험분석에 의거하여, 최적의 복합보드의 제조조건을 고려하여

제조공정상의 시스템을 확보하고자 검토, 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 목재에 무기계 원료의 주입기술 탐색

목재내 무기물의 주입은 입자의 크기관계상 물리적인 방안을 고려하여 실시하였다. 다만 이 경우에 있어서는 접착제를 사용하지 않고, 물리적인 지지력만으로 부착력을 유지할 수 있도록 고안하였다. 먼저 가장 유력하게 생각한 것은 목재마루판에 요철의 홈을 내어 직접 숯을 부어넣는 방법을 생각할 수 있었으며, 섬유내강을 통한 물질이동은 생각할 수 없기 때문에, 이들 방법을 폭넓은 범위에서 고려하여 주입기술을 탐색하였다.

따라서 가장 쉽게 접근할 수 있는 방법은 시중에 판매하고 있는 기존의 마루판을 구입하여, 수분에 의한 변형방지를 위해 만든 홈의 크기를 다양화시켜 목재내 숯을 물리적으로 부착시키는 방법에 대하여 실험을 실시하였다.



그림 1-15. 실험제공용 시판 마루판(한화종합화학, 표층두께4mm, 10(t)×70×600 참나무합판마루)

그 결과, 홈의 크기를 크게 4가지로 분류하여 35개의 평균과 표준편차를 조사한 결과, 3.15mm(0.137)(탄성계수 E=80MPa, 좌상), 3.28mm(0.127)(E=98MPa, 좌하), 6.13mm(0.299)(E=110MPa, 우상), 4.63mm(1.517)(E=59MPa, 우하), 또 우하의 그림에서 교

호로 배치된 광/협폭으로 나누어 좁은것의 평균이 3.23mm(0.077)이고 넓은 것이 6.20mm(0.260)였다.



그림 1-16. 숯 주입정착을 위한 목재마루판 뒷면의 흠모양 정비(4종류)

각 재료의 흠의 크기를 4가지로 정비한 후, 황토와 숯을 4:6의 체적비로 최소한의 물을 가미하여 혼합한 후, 흠을 이 혼합물로 채워 넣었다. 이렇게 하는 이유는 숯보드라고 하는 시중의 목질마루판은 숯물을 칠한 형태일뿐 실제적인 환경에 대한 효과는 없고 영업판매상의 자료로만 활용하고 있었기 때문이다(대구한화건장 총판). 또한 실제적으로 숯초배지보다도 액상의 숯을 물감형태로 바르는 것이 탈취 및 흡착제로서 효과적이었으며, 이보다 더 효과적인 것은 숯자체를 물리적으로 그대로 이용하는 것이 가장 효과적인 것(이화형, 2004농림부보고서)을 알 수 있었기 때문에 가능한 숯을 고유의 형태로 이용하고자 한 것이다.

그림1-17은 황토-숯 복합원료를 주입한 후의 마루판재 모양을 나타낸 것이다. 여기에는 접착제를 사용하지 않고 황토와 숯이 배합될 수 있을 최소한의 물만을 사용하였기 때문에, 건조후에는 목재흠에서 이들 혼합물이 용탈될 가능성이 있었고 이 현상을 방지하기 위하여 목탄의 목재내 고정화 기술을 고안하게 되었다.

2) 목탄의 목재내 고정화 기술개발

목질마루판의 이면에 난 흠은 온돌마루판에 있어서 열의 출입과 이에 따른 수분의 증



그림 1-17. 황토-숯 혼합물 주입 후의 마루판 모양

감에 의해 목재의 수축과 팽윤현상에 의한 치수불안정을 방지하는 목적에서 이루어졌다. 따라서 황토-숯 혼합물의 용탈방지를 위해 단판 등으로 오버레이할 경우에는 심각한 치수불안정효과가 일어날 가능성을 배제할 수 없으며, 목질마루판으로서의 능력을 상실할 우려가 있겠다. 이에 목재내 목탄의 고정은 부직포나 종이류 등을 사용하여 적절한 방법을 이용하면 목탄의 용탈을 막을 수 있으며, 온돌 마루판으로서 사용을 하더라도 부직포의 미세한 치수변형에 의한 목질마루판의 치수변형은 일어나지 않을 것으로 판단되어, 부직포와 종이사용이 가능할 것으로 판단되어 실험에 이용되었다. 특히 부직포와 종이는 습기투습성이 뛰어나고, 단위질량당 수분보유량이 많지 않아, 목질판재에 비하여 수분이동에 따른 치수의 불안정화는 거의 없는 것으로 판단되었다.

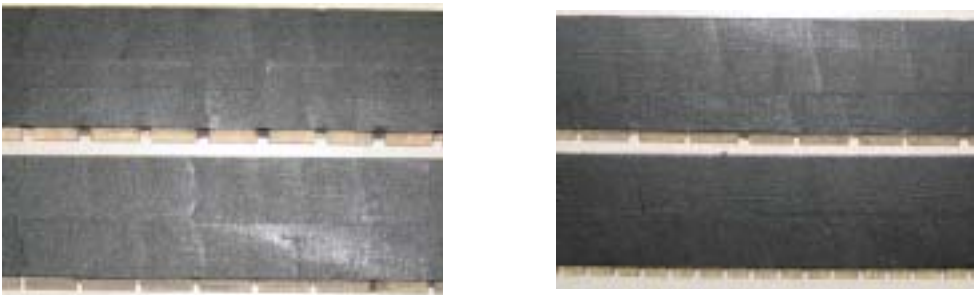


그림 1-18. 부직포로 마무리한 황토-숯 복합마루판의 모양. 측면과 종단면의 결합부분은 혼합물 주입을 하지 않고 비워둠.

3) 마루관용 복합재 제조를 위한 적정 성형조건 도출을 위한 실험분석

적정성형조건 도출을 위해 두가지로 검토하였다. 첫째는 숯과 황토의 복합소재를 만들어 그 자체로써 마루관용으로 이용할 목적으로 미장하여 바닥에 시공할 경우, 수분에 대한 결합발생을 최소화할 수 있는 적정 성형조건 도출에 대하여 검토, 고찰하였다. 둘째는 목질마루관재에 숯을 복합화시키는 경우에 있어서의 적정 성형조건을 설정하는 방법상의 문제에 대하여 검토하였다.

특히 숯과 황토의 배합비율에 따른 건조시 복합재료의 할렬 등이 단순 바닥재로서 시공될 경우에는 문제점이 많은 것으로 노출되어 적정 성형을 위한 심도있는 조건 탐색이 필요하였다.

가. 숯과 황토 배합비율별 밀도변화와 함수율변이

표 1-5에는 숯과 황토의 배합비율에 따른 성형을 위한 건조전후의 밀도변화와 함수율 변이를 나타내었다. 이 결과로부터 숯의 비율이 높아질수록 건조 후 밀도가 감소하고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 숯보다 황토의 비중이 크기 때문이며, 건조를 하는 과정에 감소된 것은 수분밖에 없으므로 감소된 밀도만큼 수분이 감소한 것이라 할 수 있다. 또한 숯의 비율이 높을수록 함수율이 증가되는 결과를 나타내었다. 결과적으로 숯의 비율이 높아질수록 그 시편이 함유하는 수분도 비례하여 증가한다는 사실로부터 황토에 비해 숯의 수분흡수량이 매우 큰 사실을 확인할 수 있었다.

표 1-5. 숯과 황토의 배합비율에 따른 건조전후의 밀도변화와 함수율

배합비율 (숯:황토)	건조전 밀도 (g/cm ³)	건조후밀도 (g/cm ³)	밀도차 (g/cm ³)	함수율 (%)
80:20	1.197	0.631	0.566	46.27
60:40	1.154	0.808	0.346	37.02
50:50	1.189	0.930	0.259	29.91
40:60	1.245	1.035	0.210	29.23
20:80	1.357	1.150	0.187	28.10

나. 복합소재의 할렬에 미치는 요인

먼저 시편의 크기에 대하여 검토한 결과, 크기가 3cm×3cm, 10cm×15cm, 15cm×15

cm의 세 가지로 만들어 할렬 정도를 실험하였는데 큰 차이가 없었다. 두 번째로 숯과 황토의 배합비율을 50:50으로 고정한 후 물의 양을 각각 62.5ml, 75ml, 80ml, 100ml로 조정하여 50℃ 항온 건조기속에서 완전 건조시켰다. 그림 21에서는 각각의 할렬의 총 길이를 보여주고 있으며, 할렬의 총 길이를 통해 그 정도를 알 수 있었다. 물은 복합소재의 성형가능한 범위내에서 일정량 이상이 필요하며, 이때 물의 양에 상관없이 할렬이 발생함을 알 수 있었다.

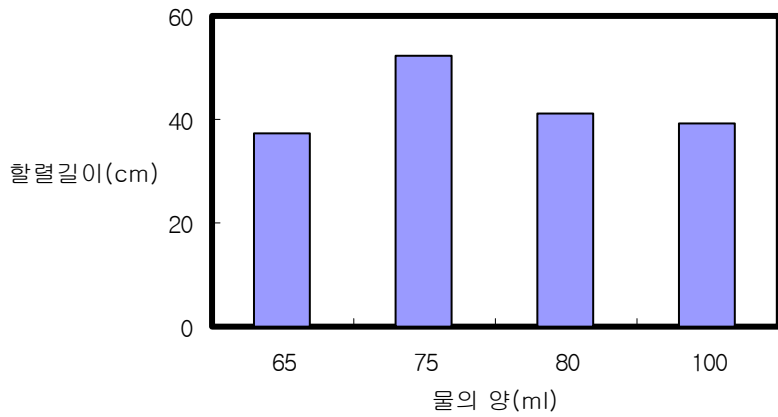


그림 1-19. 물의 양에 따른 할렬의 총 길이



그림 1-20. 건조 조건에 따른 할렬의 발생정도

건조방법으로는 실내에서의 자연건조, 급속 건조(100℃), 항온기(50℃)의 세 가지 조건에서 숯과 황토의 중량 배합 비율을 50:50으로 고정하고 물의 양을 60ml로 하여 실험하였다. 그림 1-20에서 알 수 있듯이 자연건조시킨 시편은 세 가지 조건 중에서 가장 할렬이 느리고, 할렬 양도 가장 적게 발생하였다. 그리고 건조

기속에서 급속 건조한 경우와 항온기속에서 건조시킨 것은 할렬이 발생한 정도가 자연건조한 경우보다 높았지만, 두 조건 간에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

다. 숯과 황토의 배합비율에 따른 복합소재의 할렬 발생정도

숯과 황토를 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80의 배합비율로 혼합하여 자연건조 후 할렬 발생정도를 비교하였다. 할렬 발생의 정도는 할렬의 전체 길이의 합으로 평가하였으며, 그림 1-21에서 배합비율 20:80에서는 3.5cm, 60:40에서는 42.87cm, 50:50에서는 56.12cm, 40:60에서는 83.5cm, 20:80에서는 102.5cm, 100:0에서는 106cm였다. 숯의 비율이 높을수록 할렬의 발생이 점진적으로 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이는 다공성 재료인 숯의 건조시 수분의 증발이 쉽게 일어나 건조 응력의 발생이 적기 때문으로 판단된다.

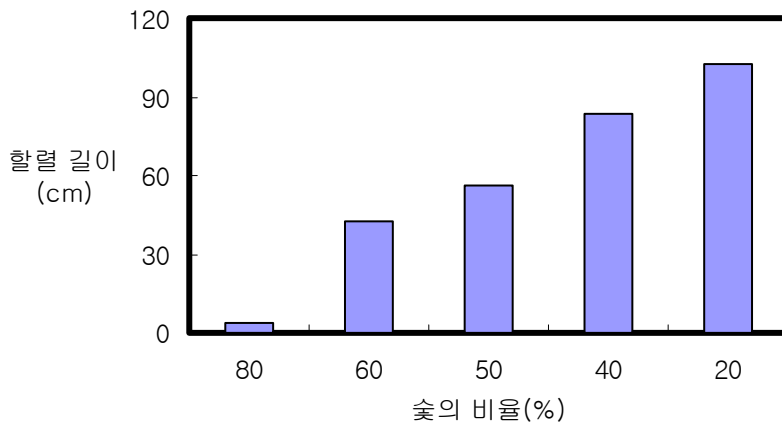


그림 1-21. 숯과 황토의 배합 비율에 따른 할렬의 총 길이

라. 숯과 황토의 복합소재의 섬유 첨가에 따른 특성

(1) 중량기준과 체적기준 혼합비

숯과 황토의 체적기준 혼합비율과 중량기준 혼합비율에 따라 필요한 재료의 실중량을 표 1-6에 표시하였다. 이 수치는 목표밀도를 $1g/cm^3$ 로 하여 계산한 값으로서, 부피기준혼합은 중량기준혼합결과와 상당한 차이를 나타내었다. 실제로 체

적기준 혼합비율이 숯과 황토가 1:1 이라면 중량을 기준으로 하면 실제로 1:1.65로 혼합되어 있는 것이다. 따라서 목표하는 밀도로 성형시 체적비로 배합한다면 재료의 양적인 측면에서 보다 효과적이라고 판단되었다.

표1-6. 숯과 황토의 배합비율에 따른 혼합원료의 체적비와 중량비의 비교*

배합비 (숯 : 황토)	실제 중량 (g)					
	체적비			중량비		
	숯	황토	숯/황토	숯	황토	숯/황토
80:20	151	62	2.43	859	131	6.58
60:40	113	124	0.91	645	261	2.47
50:50	94	155	0.61	537	326	1.65
40:60	75	186	0.41	430	392	1.10
20:80	38	248	0.15	215	522	0.41

* 실험에 사용한 숯과 황토의 비중은 각각 0.42, 0.69였으며, 성형매트의 크기는 30cm×30cm×0.5cm으로 체적은 450cm³, 목표밀도는 1g/cm³ 임.

(2) 섬유첨가에 따른 할렬 예방여부

숯과 황토의 비율을 체적비로 50:50으로 고정된 후 할렬의 발생을 방지하기 위해 해리한 신문고지를 각 소재를 연결시켜주는 가교제로 첨가하여 성형하였다. 첨가량은 숯과 황토의 혼합시의 중량비로 control(미첨가) 및 1%, 2%, 3%까지 첨가하였다. 실험 결과 섬유를 첨가하지 않은 매트와 경우 부분적으로 상당한 할렬이 발생하였고, 섬유를 1% 및 2%를 첨가한 경우는 약간의 할렬이 발생하였다. 그러나 3~5%까지 섬유를 첨가한 매트와 경우에는 할렬이 전혀 발생하지 않았다. 이러한 결과를 토대로 섬유의 함량을 3%로 고정된 후 숯과 황토의 비율을 각각 20:80, 40:60, 60:40, 80:20으로 하여 이에 따른 할렬의 발생여부를 관찰하였다. 그림 4에서 황토의 비율이 80%일 경우 부분적으로 할렬이 발생한 반면, 다른 매트에서는 할렬이 발생하지 않았다. 결과를 종합해 볼 때 숯과 황토의 혼합성형시 숯과 황토의 비율 80:20을 제외한 다른 배합비에 섬유를 3%이상 첨가한다면 할렬방지에 효과가 있을 것으로 생각된다.

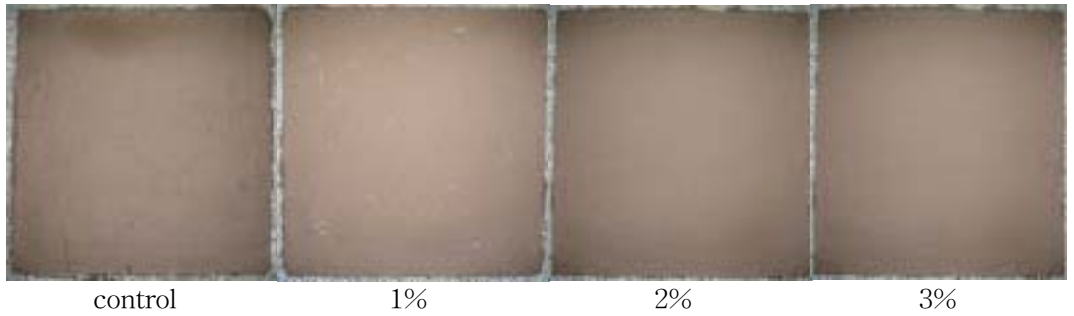


그림 1-22. 섬유 함유율에 따른 숯과 황토 비율 50:50으로 성형한 mat의 모습

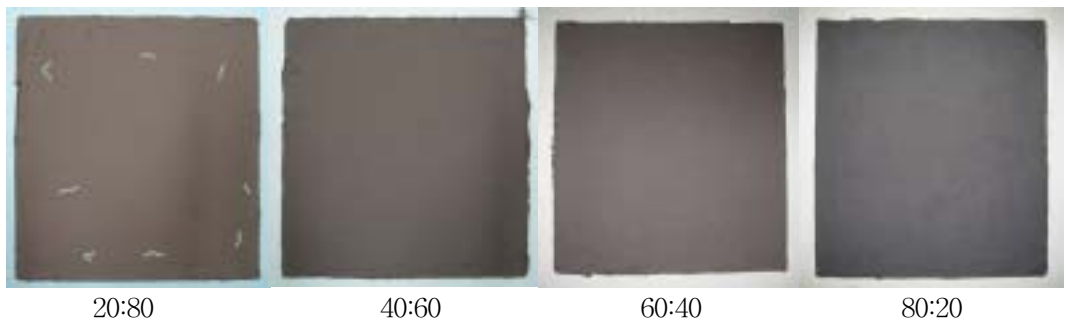


그림 1-23. 3%의 섬유를 첨가한 숯과 황토의 배합 비율에 따른 mat의 모습 (숯: 황토)

4) 마루판재용 복합보드의 현미경적 관찰

가. 전건시편의 표면 관찰

최적 할렬 조건인 숯 : 황토(20 : 80)의 비율로 두고 섬유를 5%, 10%, 15%, 20%씩 첨가한 시편 표면을 보면 시편의 크기(30×30×10mm)가 작아 복합소재의 할렬은 알아볼 수 없었다(그림 1-24). 그러나 시편 성형을 한 후에 밀도와 함유율측정을 위한 시편 제조 시 나이프로 절단할 경우, 섬유비율이 높아질수록 절단하기가 힘들었다. 위의 사진으로는 엄밀한 차이가 보이지 않으나 직접 육안에 의한 시편관찰에 의해 섬유가 덩어리진 표면을 볼 수 있었다.



A(5%)



B(10%)



C(15%)

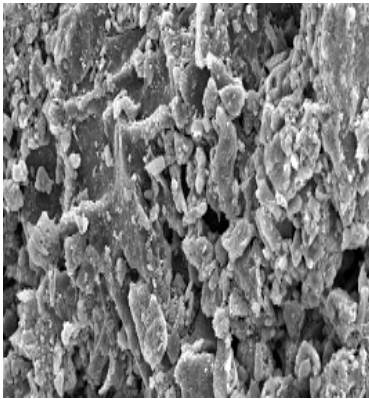


D(20%)

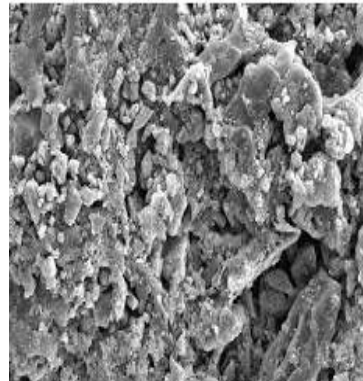
그림 1-24. 고지해리섬유 첨가 비율

나. 조직관찰

최적 할랄 조건인 숯 : 황토(20 : 80)의 비율로 두고 섬유를 5%, 10%, 15%, 20%씩 첨가한 시편 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 보면 숯과 황토를 정확히 구별하기란 어려우나 그림 1-25의 C와 D에서는 긴 섬유상의 다발진 부분이 폐지섬유로 관찰되었고, 폐지함량이 비교적 적은 사진 A와 B에서는 섬유의 모습을 뚜렷하게 볼 수 없었다.



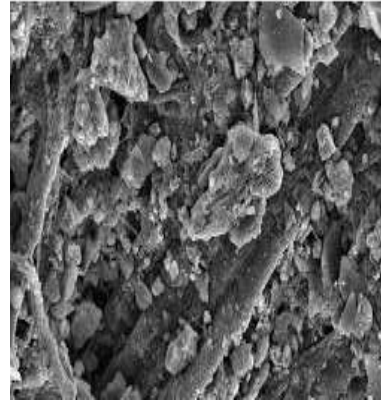
A(5%)



B(10%)



C(15%)



D(20%)

그림 1-25. 고지해리섬유 함유율에 따른 주사 전자현미경 관찰 (X1000)

5) 복합보드의 최적 제조시스템의 도출

황토와 숯을 4:6 체적비율로 혼합하여 이 원료를 기재로 물을 배합하여 접착제 사용을 지양하고, 고지 건식해리섬유를 5% 중량비로 혼합하여 황토-숯 마루재로 하게 되면, 온돌마루재로서 건조되어도 시공후 할렬이 일어나지 않는 복합소재의 도출이 가능하였다.

이와는 다르게, 목질 온돌마루판에 이들 혼합물을 적용할 경우에는 같은 체적비율의 황토-숯 복합원료를 사용하여 목재마루판 뒷면을 오버레이 표면재 4mm두께부분을 제외한 목재홈 깊이부분까지 (본 실험의 경우, 10mm 두께중 6mm 깊이) 절삭하여 최소량의 물을 사용하여 반죽하여 이 홈에 혼합물을 채워넣은 후, 부직포로서 아랫면 접착을 하게 되면 시공과정에서 혼합물이 용탈되는 일도 없고, 이 상태에서의 휨강성은 홈의 크기나 수에 있어서 약간의 차이는 있었지만, 시공후 마루바닥에 고정되었을 때를 생각하면 생활환경하에서 휨강성 부족에 의한 강도상의 문제점은 없을 것으로 판단되었으며, 친환경 소재의 활용 및 휘발성 물질의 흡착에도 도움을 줄 수 있는 마루바닥재로서의 활용이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 연구목표는 기존 마루판의 충전재로서 황토와 숯을 이용하여 휘발

성 유기화합물의 흡착 및 기능성 소재로서 이용하고자 마루판용 복합보드를 제조하는데 있다.

먼저 목재에 무기계 원료의 주입기술 탐색에 있어서는 재내 무기물의 주입은 입자의 크기관계상 목재내 공극을 통한 주입은 불가능한 관계로 물리적인 방안을 고려하여 실시하였고 접착제를 사용하지 않고, 물리적인 지지력만으로 부착력을 유지할 수 있도록 고안하였다. 먼저 가장 유력하게 생각한 것은 목재마루판에 요철의 홈(폭 6mm, 깊이는 두께의 60%수준)을 내어 직접 숯을 부어넣는 방법을 생각할 수 있었으며, 시중에 판매하고 있는 기존의 마루판을 구입하여, 수분에 의한 변형방지를 위해 만든 홈의 크기를 다양화시켜 목재내 숯을 물리적으로 부착시키는 방법에 대하여 실험을 실시하였다. 목재내 목탄의 고정분 부식포나 종이류 등을 사용하여 적절한 방법을 이용하면 목탄의 이탈을 막을 수 있으며, 온돌 마루판으로서 사용이 가능할 것으로 판단되어 실험에 이용되었으며, 마루판으로서 활용될 경우에 있어서 강도상 문제점이 없다면 이 방법에 의해 숯과 황토소재를 마루판과 같이 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

마루판이 아닌 벽장미장용 소재나 바닥용소재로서 숯과 황토복합재가 사용될 경우에 있어서는 온돌의 특성상 열에 의한 건조할렬이 우려되지만, 신문고지 건식해리섬유를 중량 대비 3%에서 5%범위 첨가함에 의해 할렬은 예방할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 차기년도에 행해질 마루판용 보드의 특성평가에 있어서 강도상 별문제가 없다면, 황토를 가교제로 한 숯함입 마루판의 현장적용에는 아무런 이상이 없을 것으로 예상된다. 나아가 휘발성 유기화합물의 흡착과 원적외선 등의 방산에 의한 복합마루판의 성능발현에 의한 거주자의 건강에도 좋은 영향을 줄 것으로 판단되어진다.

제1-3절 마루판용 복합보드의 특성분석 및 산업화 방안

1. 서론

숯은 목재를 수백, 수천도 이상의 고열에서 열분해하여 만들어진 물질로 우리나라에서는 2,600년 전부터 제작하여 사용한 것으로 추정한다. 이러한 숯은 공기정화, 습기와 냄새 흡착, 음이온 발산, 곰팡이 및 세균의 발생 방지 효과, 해충

퇴치효과, 보온 및 습도 조절효과 등 다양한 효과가 있다. 이러한 숯의 특성은 1g 당 표면적이 300m³이상의 엄청난 표면적을 가진 다공성물질임에 기인한다. 그리고 숯은 또한 원적외선을 방사하는 특성이 있는데, 원적외선은 햇빛과 같은 열원으로 혈액순환촉진, 신진대사촉진, 세포기능 활성화 등의 효과가 있다. 한편 전통적인 건축 재료인 황토 또한 원적외선을 다량 발산한다고 알려져 있고, 최근 사회적 문제가 되고 있는 새집증후군에 대처할 수 있는 재료이다. 본 연구는 숯과 황토의 혼합물을 마루판에 합입시켜 발산되는 원적외선의 양을 측정하고, 이 혼합물이 합입된 마루판의 기초적 물성자료를 얻기 위해 실시되었다. 최근의 목질계 소재는 웰빙을 넘어 로하스로 가는 시점에서 다양한 소재와의 접목으로 가구재료에도 신개념의 기능성 재료화가 필요한 시점으로 판단되고 있다.

한편, 현재 국내외적으로 시판되어 사용하는 목질마루의 표판은 대부분 너도밤나무, 단풍나무, 참나무등의 고가 수종인데, 이 수종들은 대부분 수입에 의존하고 있어 국산재의 대체이용에 대한 연구의 필요성이 있다고 하겠다. 한편, 가구용재 및 마루판재의 표면경도는 마루판의 물리적 특성 중 가장 중요한 특징으로 마루판 사용에 직접적인 영향을 주는 요소이다. 고가의 수종을 국산수종으로 대체하여 사용할 때, 충분한 표면경도를 가지면서 두께에 따라 제작이 가능하다고 한다면 가구용 목재소재나 건축용 소재로서 더욱 효율적으로 사용될 수 있을 것이다. 또한 목재소재의 표면경도 분석을 통해, 지금까지 합판마루의 표판에 사용되지 않은 국산수종의 표면경도와 비교하여 표판재로 사용할 수 있는 수종을 찾을 수도 있을 것으로 기대된다고 하겠다. 나아가 본 연구의 또 다른 목적은 현재 사용되는 합판마루의 표판 수종과 두께에 따른 휨강도 및 표면경도를 측정하여 수종과 두께가 표면경도에 미치는 영향을 비교하고, 이 결과를 국산수종의 표면경도와 비교하여 표판재로 사용가능한 수종을 탐색하는데 있다.

따라서 본 연구에서는 숯과 황토이외의 무기물로서 액상규산나트륨을 처리한 목질소재로서의 기초 물성과 열적 성질의 변화에 대해서 조사하였으며, 또 다른 연구목적은 무기물인 숯과 황토 혼합물을 마루판에 합입시켜 발산되는 원적외선의 양을 측정하고, 이 혼합물이 합입된 목질판재의 산업용재로서의 활용을 위한 마루판용 복합보드의 특성분석을 위한 기초적인 물성자료를 얻기 위해 실시되었다. 덧붙여 판재의 표면경도는 숯이나 황토의 함유량과 무관하게 생각되지만, 이들 소재를 복합화하기 위해 목재판재의 하단부를 일정두께 절단하여 숯과 황토

를 물리적으로 함입시킨 관계로 소재제조시의 재료의 형태학적인 측면에서 경도 저하가 우려되어 원적외선 발산과 더불어 본 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

1)마루판용 복합소재의 물리적/기계적 특성분석

가. 공시재료

흡착실험을 위한 재료로서 숯은 건조 해리기에서 분쇄 후 40 mesh로 조정된 것을 사용하였고 황토 역시 건조 후 40mesh로 조정하였다. 다양한 상대습도를 조절하기 위해 포화염 수용액을 이용하였고, 정확한 함수율 측정을 위해 칭량병과 0.1mg정도의 디지털밸런스를 사용하였다.

황토소재와 목탄소재를 배합하여 판상소재를 만들어 실험에 사용하였다. 제작방법으로는 미세분말 상태의 원료소재를 일정비율(총중량100g,숯: 황토; 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80, 0:100)로 혼합하여, 적당량의 물을 첨가 후 판상소재로 성형가능하도록 조정하였다. 성형된 판상소재는 100℃의 건조기에서 24시간동안 급속 건조하여 전건상태로 만들어 시험체의 성상을 조사하였다.

Table 1-7. Amount of mixtue(Charcoal & Loess) in specimen.

Specimen type	Charcoal (g)	Loess (g)	Total amount of mixture (g)
Control	0	0	0
Type A	0.13	0.17	0.3
Type B	0.26	0.34	0.6
Type C	0.39	0.51	0.9
Type D	0.52	0.68	1.2

한편, 표면 경도실험에 사용된 목재는 밀도 0.42g/cm³, 함수율 10.1%, 평균 연륜폭 5.5mm인 잣나무(*Pinus koraiensis*)를 사용하였으며, 무기물 처리 약제로 액상규산나트륨(sodium Silicate : Na₂SiO₃)을 50% 농도로 제조하여 실험에 사용하였다. 목탄과 황토목합 공시재료는 시판되고 있는 H사의 마루판으로 20±1℃, RH 65±5%의 항온항습실에서 2주일 이상 조습시킨 후 실험에 사용하였다. 원적외선

방사율 측정실험에 사용된 마루판은 20 × 20mm 의 크기로 재단하였고, 물리적 특성실험에 사용된 마루판은 200 × 70 의 크기로 재단하였다. 숯(거여목초산업 제 공, 참나무 숯)과 황토를 200mesh로 분쇄하여 5:5 의 체적비로 혼합한 후, 시편 의 하부에 둥근 톱으로 홈을 내어 함입하였다. 이때 숯과 황토 혼합물의 함입량 은 표1-7과 같다.

나. 실험방법

실험에 앞서 숯과 황토소재 각각의 전건시료를 칭량병을 이용하여 항온항습실(20℃, 50%RH)내에 방치하여 약 270시간동안 흡착평형함수율의 경시변화를 측정하였 다.

판상소재의 건조 전후의 밀도 변화를 측정하여 분석하고 성형 후 판상소재의 표면을 조사하여 숯과 황토 비율에 따른 할렬의 정도를 파악하여 성형성을 알아 보았다. 그리고 건조기에서 꺼낸 복합소재를 3 × 1.5cm로 각각 절단하여 칭량병 에 넣어 0.1mg정도의 디지털밸런스로 전건중량을 측정한 후 각기 다른 포화염수 용액(10, 33, 54, 85, 95%의 상대습도)으로 조정된 데시케이터에 넣어서 일정한 시간 간격으로 칭량병의 질량변화를 측정하여 각기 다른 상대습도 하에서의 흡착성능을 분석하였다.

수축률 및 흡습성 실험은 한국표준시험방법인 KS F 2203, 22105에 준하여 실 시하였다. 무기물 처리된 시험편을 항온 항습실(온도 20±1℃, 습도 65±5%)에서 조습처리하여 105℃ 건조기에서 전건시킨 후, 0.01mm정밀도로 측정하였다.

흡습성은 전체면에 대하여 측정하였으며, 조습처리된 시험편을 95% 상대습도 로 조절된 데시케이터에 넣어 시간의 경과에 따른 질량을 측정하였다.

강도 실험은 만능강도시험기(Hounsfield test equipment Ltd, H50K-S)를 이용 하여 휨강도와 압축강도를 측정하였다. 이때 휨강도 시험의 스펜(span)간격은 140mm이며, 휨강도와 압축강도의 하중속도는 3mm/min이었다.

브리넬경도 실험은 KS F 2212의 목재 경도 시험방법에 의거하여 직경의 크기 가 10mm인 강구(steel ball), 압입깊이 1/π mm일때의 시험편의 접선단면에 가해지는 하중으로 산출하였다.

시험편의 열처리 실험에는 회화로(Muffle Furnace)를 이용하였다. 가열온도는 각각 300℃, 400℃, 500℃의 온도조건하에서 실시하였으며, 중량측정 및 가열시간

은 10분 간격으로 40분 동안 실행하였다.

원적외선 방사율 측정은 한국 전자재 시험 연구원에 의뢰하여 FT-IR(MIDAC사, M2410-C)을 사용하여 40℃에서 5에서 20 μm 범위를 측정하였다.

2) 특성분석 결과에 의한 최적제조공정의 모색

목질계 마루판의 가장 중요한 특성중 하나는 마루판 표면재의 재질이 내마모성이 강하고 경도가 크야 하는데, 내마모성과 경도는 상반되는 성질이라 이들의 적절한 조합이 필요하다고 하겠다. 특성분석은 밀도 및 휨강도와 경도, 흡습성에 대한 성질로서 평가하는게 맞겠지만 제조공정에서 별다른 공법을 사용하지 않는 만큼 최적제조공법은 시스템의 운영상 필요한 부분만을 분석하여 서술하기로 한다.

3)산업화 검토 및 경제성 분석

마루판 사업은 국내 건설경기에 있어서 매우 큰 분야를 차지하고 있고, 대기업에서 눈독을 들이고 있는 분야인만큼 산업화에 직결될 수 있는 여지가 많은 분야라고 할 수 있다. 국내 시도의 인구수 대비 수요량을 평가하여 경제성이 어느정도인지 실질적인 계산을 해 보기로 한다.

3. 결과 및 고찰

1)마루판용 복합소재의 물리적/기계적 특성분석

가) 복합소재의 제조특성

황토가 많이 들어갈수록 제조된 복합소재는 쉽게 부서지는, 이른바 취성과파괴의 경향을 나타냈다. 이는 숯과 황토의 접착에는 적은 양의 황토만이 가교제 역할을 함으로서 잉여분의 황토가 접착되지 않은 상태로 소재내에 남아 부서지기 쉬운 성향을 나타나게 한 것으로 생각된다. 그리고 미세분말재료이기 때문에 제조된 소재의 표면은 깨끗하였다. 또한, 전술한 바와 같이 고온급속건조와 습윤반복실험에 의해서도 표면 할렬은 발생하지 않았으며, 이 현상은 황토와 목탄의 다양한 혼합조건에서도 변함이 없었다.



그림 1-26. 황토:목탄=40:60 비율의 복합관상제품의 표면상태



그림 1-27. 황토:목탄=80:20 비율의 복합관상제품의 표면상태

나) 숯과 황토원료의 흡착성능 비교

황토의 평형흡수율을 측정한 결과, 약 1.9% (± 0.1) 였으며, 목탄의 경우는 12.0% (± 0.1)였다. 시트카 스프루스에 의한 평형흡수율 실험치 회귀값이 약 9.2%인 것을 생각할 때, 황토만의 재료인 경우에는 평형치의 20.6% 수준에 불과하며 수분흡착이 거의 이루어지지 않았음을 알 수 있다.

또한 목탄의 경우에는 평형에 이를 것으로 예상되는 함수율값 보다도 약 3%나 높은 값을 나타냄으로서 흡착성능이 황토의 6배 이상이나 됨을 알 수 있었다. 따라서 이들 각 원료소재의 배합비율을 달리함에 따라 복합체의 밀도변화는 원료구성상태에 따라 다양하게 조절될 수 있고, 수분흡착성능을 다양하게 조정할 수 있음을 알 수 있었다.

다) 배합 비율에 따른 복합소재의 밀도 변화

이와 같이 황토소재는 수분흡습성이 거의 없었고, 숯이 흡습에 관여하는 이유로 황토비율이 클수록 복합소재 제조직후의 밀도는 작지만(표1-8), 건조 후에는 황토가 숯보다 밀도가 큰 탓에 숯이 많이 들어간 복합소재에 비하여 높은 값을 나타내었다. 이 결과로부터 황토는 수분흡착력이 거의 없는 반면, 숯의 수분흡착력이 매우 큰 것을 알 수 있다. 온돌방에 바닥재 원료로서 시공할 경우, 바닥열의 증감에 따라 할렬이 생겨 문제가 되는 것으로 알려져 있어, 본 연구에서는 황토와 숯을 혼합한 재료의 할

렬 특성에 대해서도 검토하였다. 그 결과, 복합재 제조직후 100℃의 고온건조기속에서 급속건조를 되풀이하더라도 표면에는 인장응력에 의한 할렬은 전혀 나타나지 않았다. 이 결과는 황토와 숯의 비율이 다른 6가지 전체 제품에서 같은 결과를 나타내어, 황토-숯 복합소재가 건축 내외장 미장재나 가구용 친환경 복합소재로서 활용할 수 있음을 시사하는 것이라 할 수 있겠다.

Table 1-8. Density variation of charcoal-based loess composites with the mixture ratio of charcoal and loess.

Blending (charcoal : loess)	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
Green density (S.D.)	1.197 (0.033)	1.154 (0.129)	1.189 (0.041)	1.245 (0.099)	1.728 (0.071)	1.636 (0.149)
Oven-dry density (S.D.)	0.631 (0.022)	0.808 (0.075)	0.805 (0.048)	1.035 (0.110)	1.150 (0.058)	1.492 (0.127)
Density difference*	0.566	0.346	0.384	0.210	0.578	0.144

따라서 숯의 수분흡착성능이 뛰어난 점을 고려하여 친환경 소재별 재료특성에 맞추어 숯재료와 황토원료를 적절하게 배합한다면 다양한 소재로서 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

라) 혼합 비율별 복합소재의 각 상대습도조건에서의 평형함수율 변화

숯과 황토의 혼합에 의한 복합소재의 상대습도조건별 평형함수율 결과를 정리하여 그림3에 나타내었다. 황토의 비율이 높을수록 흡습량은 적었으며, 황토와 숯을 20:80의 비율로 혼합시킨 경우에는 평형함수율의 이론값의 약 1/2값을 나타내었다. 또한 황토와 숯을 80:20 비율로 혼합한 소재의 흡착량은 20:80의 배합소재에 비해 같은 상대습도 조건하에서 약 2배 이상의 값을 나타내었다. 다만 숯만으로는 집착제 없이 판상재료제조가 불가하여 여기서는 실험하지 못하였지만, 숯 한가지만으로 된 제품이라면 이론적 평형함수율에 가까운 값을 나타낼 것으로

생각되었다.

따라서 숯의 수분흡착성능이 뛰어난 점을 고려하여 친환경 소재별 재료특성에 맞추어 숯재료와 황토원료를 적절하게 배합한다면 다양한 소재로서 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

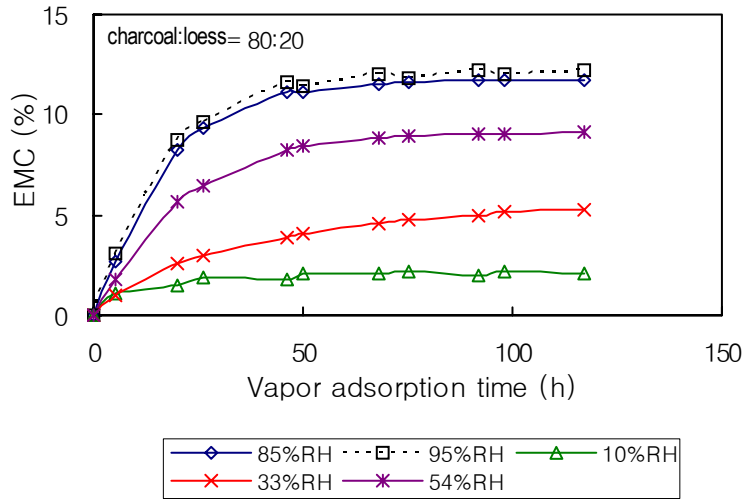


Fig.1-28 Variation of water vapor sorption in different relative humidity(RH) of charcoal-based loess composites with time.

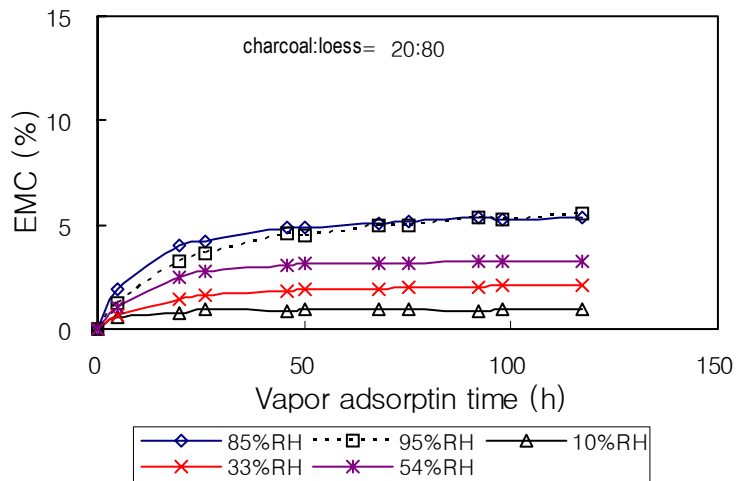


Fig.1-29 Variation of water vapor sorption in different relative humidity(RH) of charcoal-based loess composites with time.

라) 숯과 황토 혼합비율별 복합소재의 흡착속도와 비표면적

그림1-28, 29의 결과로부터 각 복합소재의 숯이 첨가된 혼합비율별 수분 흡착속도(%/h)를 정리하여 그림1-30에 나타내었다. 그림으로부터 흡착속도는 각 배합소재별 동일한 상대습도에서 숯의 함량비율이 높아질수록 직선적으로 증가하는 경향을 나타냈다.

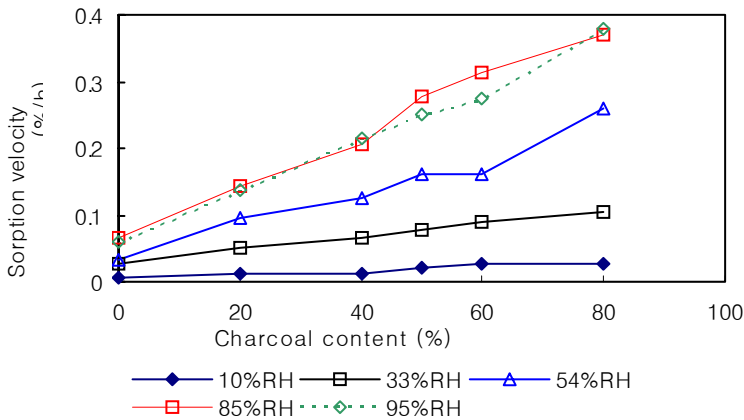


Fig.1-30 Vapor adsorption velocity of charcoal based loess composites in various relative humidity.

또한 숯의 함량비율이 같은 상태에서는 각 배합소재별로 상대습도의 고저에 의해 수분흡착량에 차이가 있었으며, 그 차이는 숯의 함량비율이 낮은 때보다 숯이 많이 함유된 복합재료일수록 흡착량의 증가와 더불어 그 차이도 크게 나타났다. 따라서 숯의 함량비율이 흡착량 증가의 결정적인 인자이지만, 수분 흡착에 대한 영향도는 상대습도가 고습도일때 현저하게 나타남을 알 수 있었다.

그림33과 표9에는 숯과 황토의 혼합비율별 복합소재의 단분자층 흡착량을 BET 식에 의거하여 구하고, 이 결과로부터 복합소재가 수분흡착에 관여하는 비표면적의 크기가 얼마인지를 산출하였다.

계산범위는 상대수증기압 0.54까지였으며, 직선회귀하여 기울기와 절편으로부터 흡착열에 관여하는 상수 C 값과 단분자층 흡착량 V_m 을 구하여 아래 표3에 정리하였다.

그림33으로부터 비표면적 S_{BET} 값은 숯의 함량비율이 높아질수록 거의 직선적으

로 증가하는 경향을 나타냈으며, 80% 숯의 함량비인 복합소재의 비표면적은 0%인 경우에 비하여 약 5배 크기의 비표면적이 존재함을 알 수 있었다.

이것은 앞의 실험결과인 흡착속도와 연관시켜 생각할 수 있으며, 숯의 양이 많아짐으로서 수분흡착에 관여하는 내부 표면적이 많아짐으로써 수분의 조절능이 우수함을 나타내는 것으로 판단되어진다.

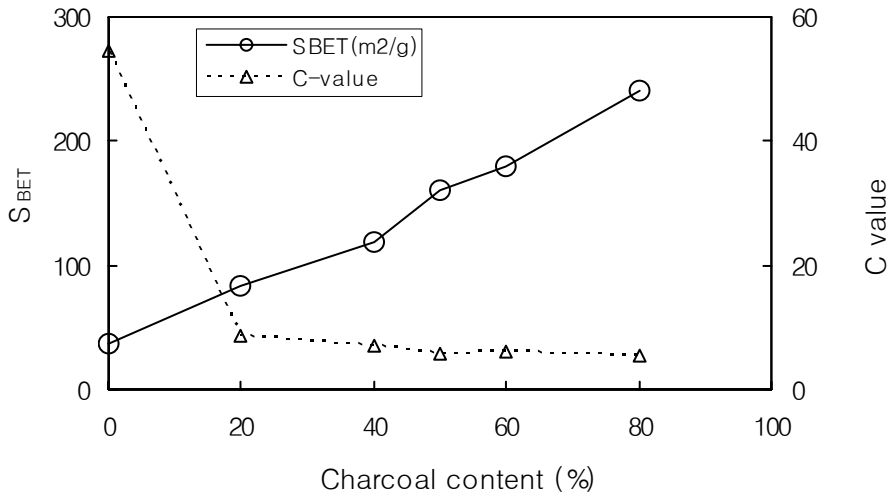


Fig.1-31 Change of specific surface area of charcoal based loess composites as mixture rate of charcoal.

한편, 수분흡착시 일어나는 열반응의 관련상수인 C값은 목재의 세포실질부와 수분흡착층 제1층의 열의 발생량의 관계를 나타내는 값이며, 클수록 열발생량이 많은 것을 의미한다. 복합소재의 숯의 함량비율이 20%가 되었을 때 C값은 급격히 저하하여 그후 숯함량이 많아지면서 점차적으로 감소하지만 급격한 감소현상은 일어나지 않았다. 이 사실로부터 알 수 있는 사실은, 흡착층 제1층의 흡착열이 발생한 이후로 제2층이상의 동종의 물분자간에는 흡착열 발생이 크게 일어나지 않음을 추정할 수 있겠다.

Table 1-9. Variation of sorption amount of monomolecular layer(V_m) and specific surface area(S_{BET}) and sorption heat(C) and moisture content(MC) of monomolecular layer in the mixture rate of raw materials.

charcoal :loess(%)	0:100	20:80	40:60	50:50	60:40	80:20
$V_m(g/g)$	0.0075	0.0168	0.0241	0.0322	0.0364	0.0486
$S_{BET}(m^2/g)$	37.2	83.2	119.4	159.7	180.2	241.0
C-value	54.4	8.8	7.2	5.8	6.0	5.3
MC(%)	0.8	1.7	2.4	3.2	3.6	4.9

마) 숯과 황토 원료혼합비율별 복합소재의 흡착등온선

그림1-32에는 이들 복합소재의 주요원료인 숯과 황토의 혼합비율에 따른 각 상대습도영역에 있어서의 흡착량을 나타내었다. 그림중의 참고치는 목재소재의 값을 나타낸 것이다. 이들 그림으로부터 상대습도 54%까지 직선으로 나타났으며, 그 이후에도 직선적인 분포를 나타내어, 이 상대습도 영역에서 변곡점이 생기는 모양을 띄고 있음을 알 수 있다. 그러나 전체적으로는 직선적으로 각 복합소재 모두 숯의 함량비율이 증가할수록 평형흡수율은 직선적으로 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 다만 목재의 경우는 고습도 영역에서 모세관 응축현상을 나타내는 반면에 이들 복합소재에서는 이런 현상이 일어나지 않고 수분이 모두 흡수되어 응축되는 현상은 일어나지 않는 것으로서 수분제어 친환 경소재로서 다양하게 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

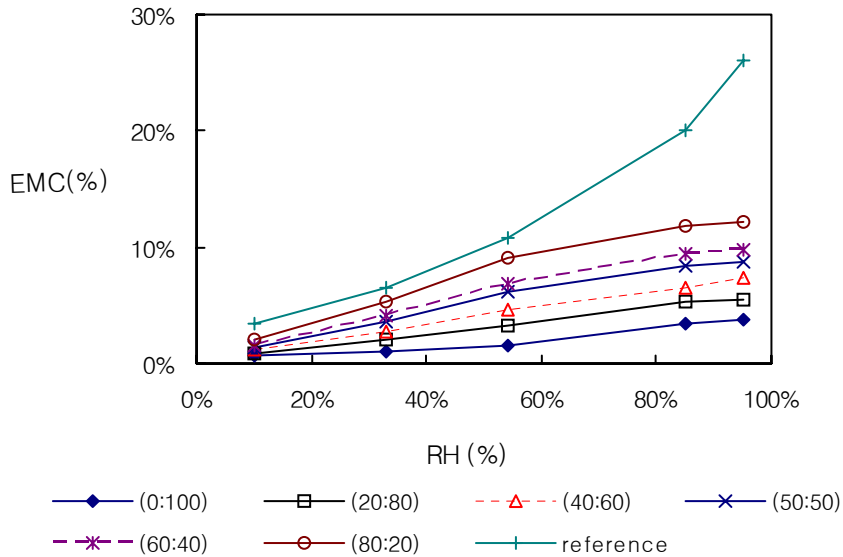


Fig.1-32 Vapor sorption isotherm(20°C) of composites with the mixture of charcoal and loess.

바) 무기물 처리재의 수축률 및 흡습성

그림1-33에는 규산나트륨 처리시험편과 무처리 시험편의 수축률(%)을 나타내었다. 규산나트륨 처리재의 경우 수축률은 방사방향이 2.01, 접선방향이 3.16, 섬유 방향이 0.27로 무처리재의 값보다 다소 높은 수축률을 나타내었다. 이는 규산나트륨이 건조되는 과정에서 발생한 bulking 현상 때문이 것으로 판단된다. 그림 436에는 규산나트륨 처리 시험편의 흡습성을 나타내었다. 120시간 후의 최종 함유율은 무처리재 15.5%, 규산나트륨 처리 시험편이 28%로 무처리재보다 상당히 높은 흡습성을 나타내었다. 이 현상은 목재에 침투된 나트륨의 높은 흡습성 때문인 것으로 생각된다.

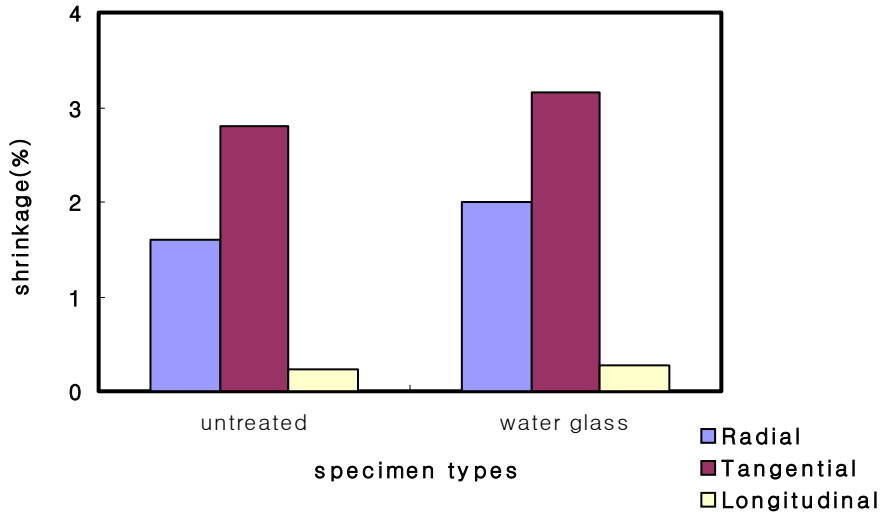


그림 1-33. 목재구조방향별 규산나트륨 처리시험편과 무처리 시험편의 수축률 (%)

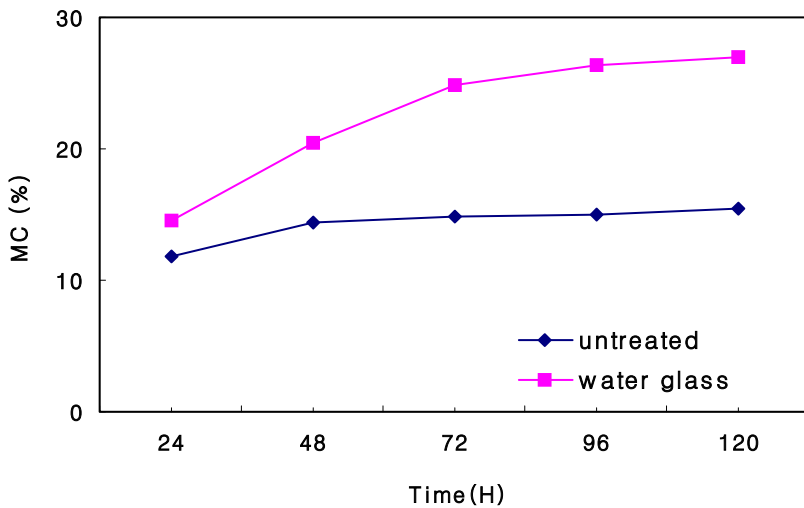


그림 1-34. 규산나트륨 처리 시험편과 무처리 시험편의 흡습성

사) 무기물 처리재의 기계적 성질의 변화

규산나트륨 처리로 인한 강도적 성질의 변화를 표1-10에 나타내었다. 무처리재와 비교하여 MOR는 4.8% 감소한 반면, MOE는 약간 증가하였고, 압축강도는

14% 정도 증가하였다. 경도는 규산나트륨 처리 시험편이 평균 2.1kgf/mm²으로 무처리재의 1.39, 2.1kgf/mm²에 비해 33.8%로 크게 증가하였다(그림1-35).

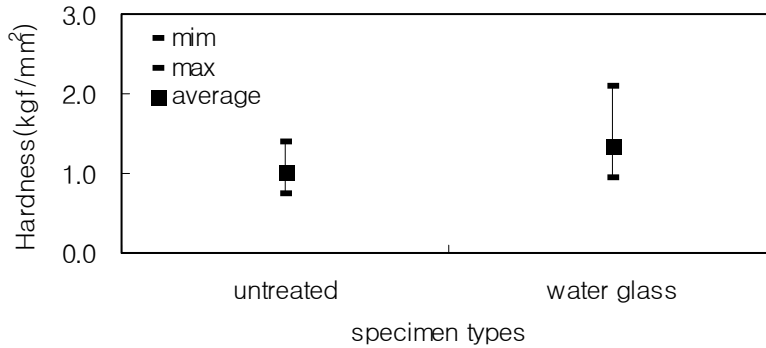


그림 1-35. 규산나트륨처리재와 무처리재의 표면경도

Table 1-10. Mechanical properties of each specimens.

specimen types	WPG (%)	MOE (10 ⁴ kg/cm ²)	MOR (kg/cm ²)	compressive strength (kg/cm ²)
Untreated	-	10.93	961.9	405.8
Water glass	5.1 (7.7*)	11.43	915.4	471.2

* : WPG of compressive test specimens

아) 무기물 처리재의 가열온도에 따른 중량 변화

그림1-36에는 각 온도 300℃, 400℃, 500℃에서 규산나트륨 처리 목재의 가열 처리에 따른 중량 감소율의 경시변화를 나타내었다. 가열 처리온도가 높을수록 처리재 시험편의 중량 감소는 직선적으로 증가하였으며, 가열 시간에 따른 중량의 변화는 초기 10분 이후부터는 서서히 증가하는 형태를 나타내었다.

. 각 온도조건에서 최종 중량 감소율은 300℃에서 46.6%, 400℃에서 60.8%, 500℃에서 71.6%를 각각 나타내었고, 이에 비해서 무처리 목재의 중량감소율이 300℃에서 69.7%, 400℃에서 97.5%, 500℃에서 98.2%의 값을 나타내는 것과 비교해볼 때 상당히 높은 내열성을 가지고 있음을 잘 알 수 있다.

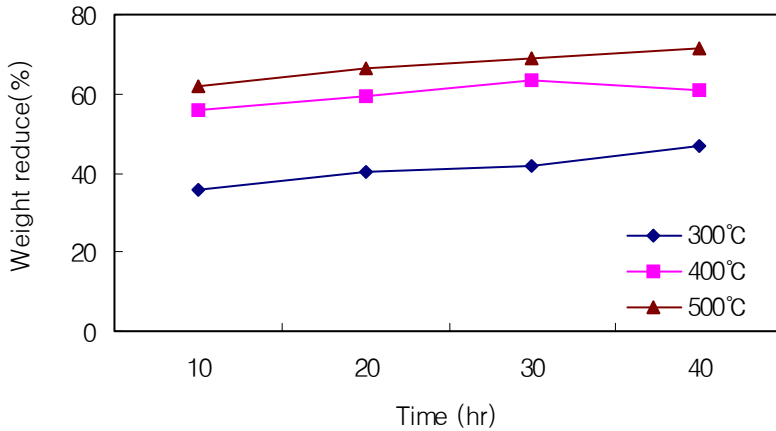


그림 1-36. 규산나트륨 처리재의 가열처리에 따른 중량 감소율

자) 함입된 숯과 황토의 양에 따른 원적외선 방사율

측정된 원적외선 방사율과 방사에너지는 표1-11에 나타내었다. 원적외선 방사율과 방사에너지는 control제와 가장 많은 양이 함입된 Type D와 비교시에도 그 양의 큰 차이가 1% 정도로 큰 차이가 없었다. 그러나 혼합물의 양이 증가할수록 방사율과 방사에너지의 양은 정비례하게 증가하였다. 이것으로 미루어 볼 때, 숯과 황토의 혼합물이 함입된 마루판이 충분히 많은 양이 시공되면 원적외선의 방사량도 그만큼 커질 것으로 기대된다.

Table 1-11. FIR emissivity and FIR emission power of specimen at 40°C.

Type	FIR emissivity (5~20 μ m)	FIR emission power(W/m ²)
Control	0.901	3.63×10^2
Type A	0.904	3.64×10^2
Type B	0.907	3.66×10^2
Type C	0.910	3.67×10^2
Type D	0.911	3.68×10^2

차) 함입된 숯과 황토의 양에 따른 마루판재의 표면경도와 휨강도

숯과 황토 혼합물의 양을 달리하여 마루판에 함입시킨 시편의 표면경도와 휨강도가 Figs.1-37, 38에 나타내었다. 표면경도의 경우 Type A에서 가장 높은 평균값을 가지고 Type C에서 가장 낮은 평균값을 나타내었다. 그러나 control제와

다른 시편을 비교할 때, 혼합물의 양이 증가할수록 표면경도가 낮아지거나 높아지는 경향은 나타나지 않는다. 이것으로 유추해 볼 때, 혼합물의 함입량은 표면경도에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 휨강도의 경우 Type C에서 가장 높은 값을 나타내고 Type B에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 휨강도도 표면경도와 같이 Control제와 다른 시편을 비교할 때, 혼합물 양의 변화와 휨강도와의 유의성은 거의 나타나지 않았다. 따라서 휨강도 역시 혼합물의 함입량은 휨강도에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

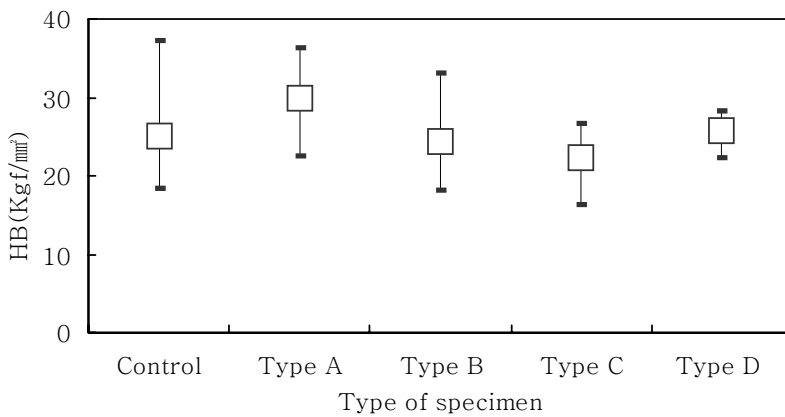


Fig. 1-37 Hardness of surface by amount of mixture.

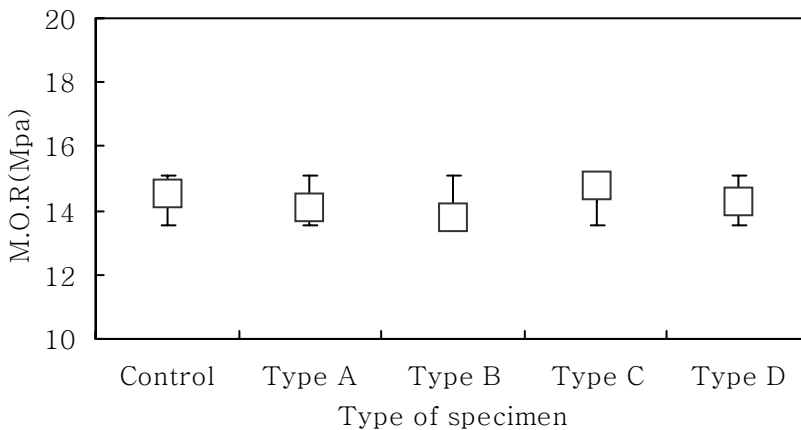


Fig. 1-38 MOR of specimens by amount of mixture.

ㄱ) 시판중인 마루판재의 표면경도

조습한 공시재료의 실험결과를 그림1-39~44와 같다. 모든 수종의 표면경도는 1~25 kgf/mm²내의 값을 나타내었고 평균적인 표면경도는 11.27kgf/mm²였다.

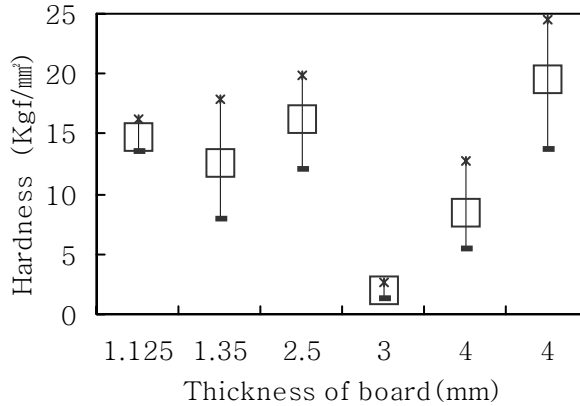


Fig. 1-39 Hardness of surface thickness (Oak).

표판두께에 따른 Oak의 표면경도(Fig.1-39)중 최고값은 4 mm 두께에서 나타났지만 1~2mm 두께의 표면강도와와의 차이는 비교적 크지 않았다. 이에 비해 3mm의 표면경도는 가장 낮은 값을 가졌다. 이것으로 유추해 볼 때 Oak의 경우 표판두께와 표면경도의 상관관계는 크지 않다고 판단되었다.

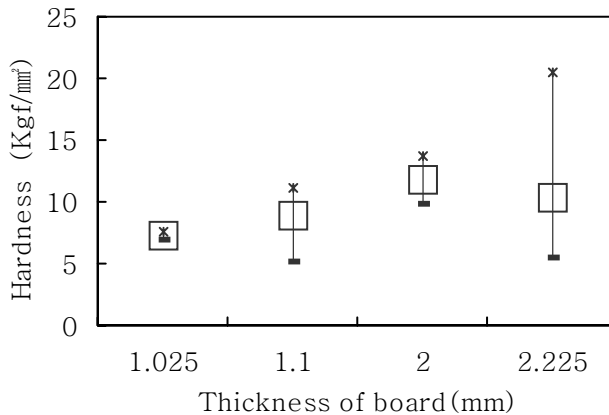


Fig. 1-40 Hardness of surface thickness (Maple).

두께에 따른 Maple의 표면경도(Fig.1-40)는 표판두께가 두꺼워질수록 높은 값을 가졌고 2 mm 두께에서 최고값을 가졌다. 하지만 2.225mm의 경우 1.1mm와 유사한 표면경도 값을 나타냈다.

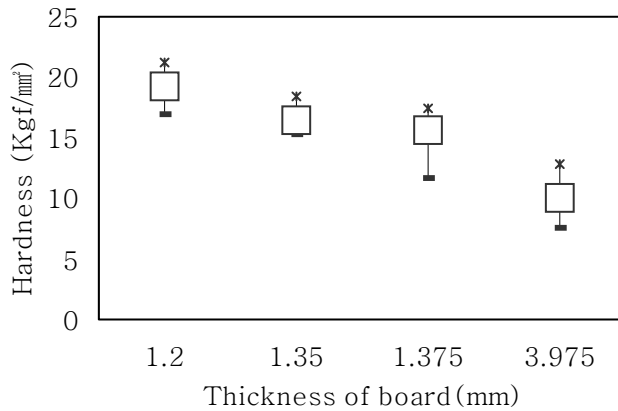


Fig. 1-41 Hardness of surface thickness (Cherry).

표판두께에 따른 Cherry의 표면경도(Fig.1-41)에서 최고값은 1.2mm 두께에서 나타났고 표판두께가 증가할수록 오히려 표면경도가 낮아지는 경향을 보여준다. 이것은 Cherry의 경우 표판두께와 표면경도가 거의 연관성이 없다는 것을 나타낸다.

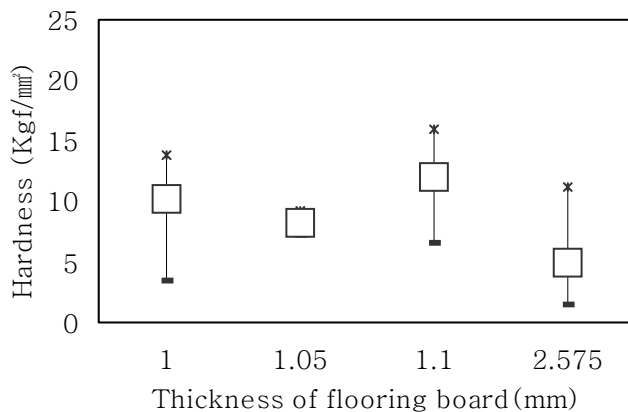


Fig. 1-42 Hardness of surface thickness (Zelkova).

표판두께에 따른 Zelkova의 표면경도(Fig.1-42)에서 최고값은 1.1 mm의 값이었고 표판두께가 두꺼워질수록 표면경도가 높아지거나 낮아지는 경향은 없었다. 4개의 수종의 표면경도를 표판두께와 비교해 볼 때, Maple을 제외한 나머지 수종에서 표판두께와 표면경도의 관계는 거의 연관성이 없으므로 일반적인 두께(1mm)정도로 시공할 시 충분한 강도가 나타날 것이라 생각된다. 그림45와 46은 수종간의 경도차를 표판두께(2mm 이하와 이상)에 따라 나누어 비교한 결과로 2mm 이하의 두께의 경우 Cherry가 가장 높은 값을 나타내었고 2mm 이상의 경우 Oak가 가장 높은 값을 나타냄을 알 수 있다.

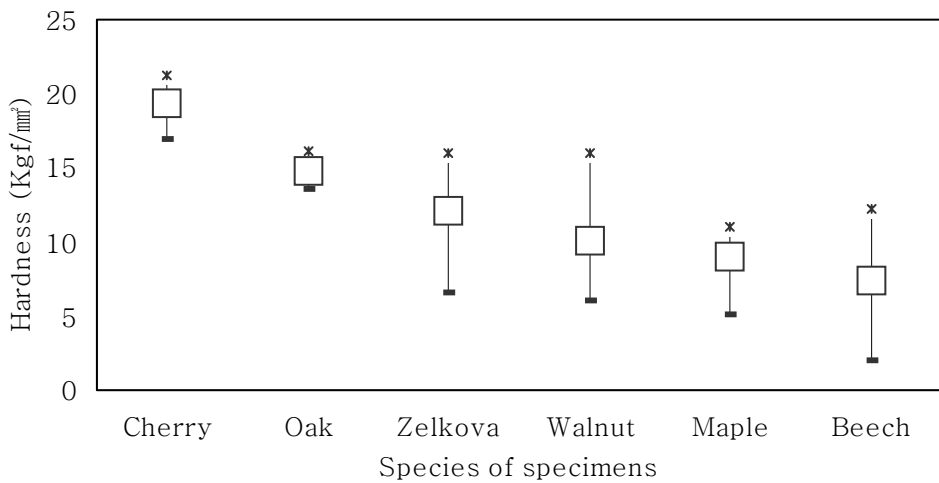


Fig. 1-43 Hardness of surface by Species (below 2 mm)

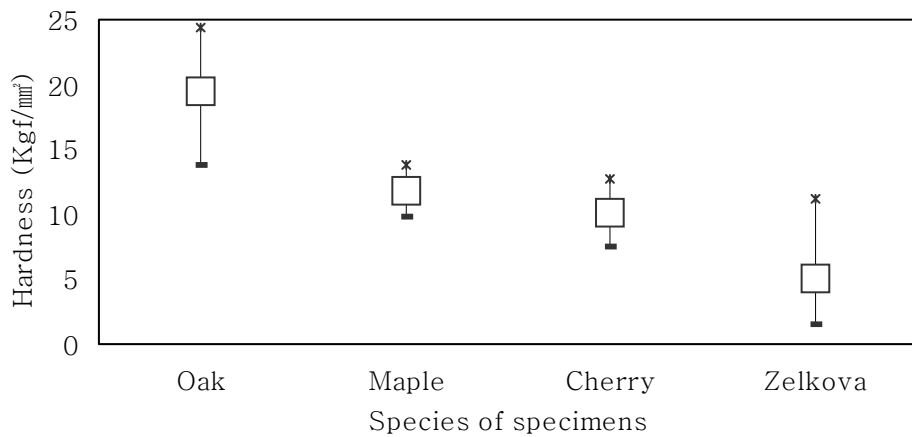


Fig. 1-44 Hardness of surface by Species (over 2 mm)

㉔) 국내산 목재소재

그림1-45~46는 현재 국내에서 자생중인 주요 수종의 표면경도를 나타낸 결과이다(국립산림과학원 연구결과). 표면경도는 1~3.6kgf/mm²의 값을 나타내었다. 이 값은 위에서 얻은 시판중인 마루판재의 표면경도보다 낮은 값이지만, 마루판의 경우 제조시 수회의 코팅작업을 하여 표면강도를 높인 상태이다. 따라서 직접적인 비교는 불가능하지만 강화마루 표판의 표면경도와 여기에 사용된 수종과 같은 수종의 표면경도를 비교하여 코팅후의 경도를 유추하면, 표판재로 사용하지 않는 수종의 사용가능 여부를 판단할 수 있다.

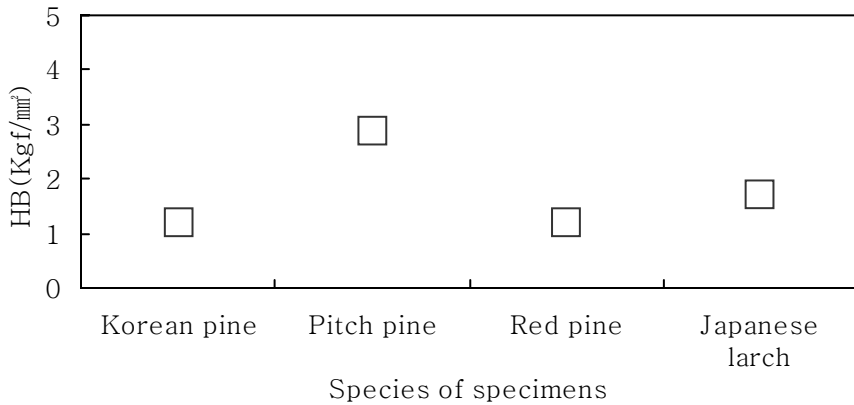


Fig. 1-45. Hardness of surface by species (Pinaceae)

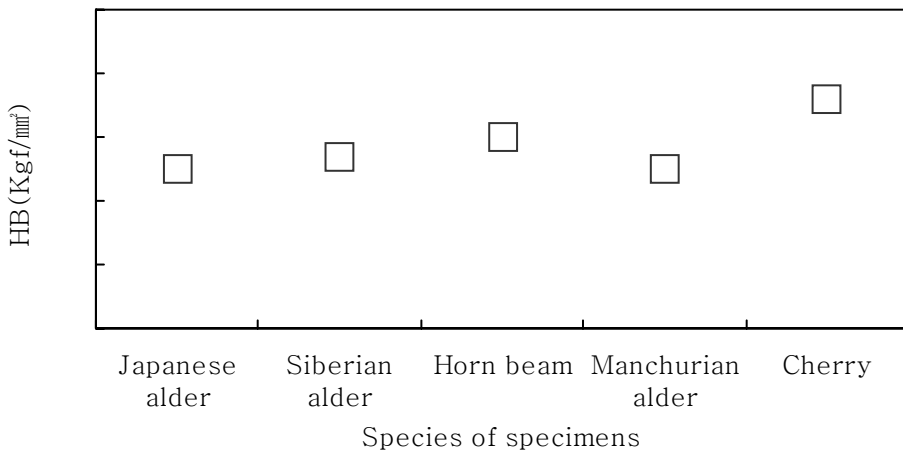


Fig. 1-46. Hardness of surface by species (Betulaceae)

표) 숯·황토 복합재료에 고지해리섬유를 첨가한 시료의 수축율 변화

그림 1-47은 숯과 황토의 각 비율에 섬유 5%를 첨가한 복합 재료에서의 길이와 두께방향의 수축율(종축)을 나타낸 그래프이다. 그림 A에서 숯과 황토의 첨가량에 따라 시료의 길이 변화율이 달라짐을 볼 수가 있었다. 숯이 많이 들어간 시료보다 숯이 적게 들어간 시료에서의 길이 변화율이 더 큰 것을 확인 할 수가 있었다. 또한 그림 B에서 숯과 황토의 첨가량에 따라 시료의 두께 수축율 역시 달라짐을 볼 수가 있었다. 숯이 많이 들어간 시료보다 숯이 적게 들어간 시료에서의 길이 수축율이 더 큰 것을 확인 할 수가 있었다. 그러나, 숯과 황토의 비가 50 : 50인 복합보드와 60 : 40인 복합보드의 두께 수축율은 시간이 지남에 따라 다른 시료와는 달리 증가하는 경향을 나타내었다. (그림우측: 숯과 황토비율)

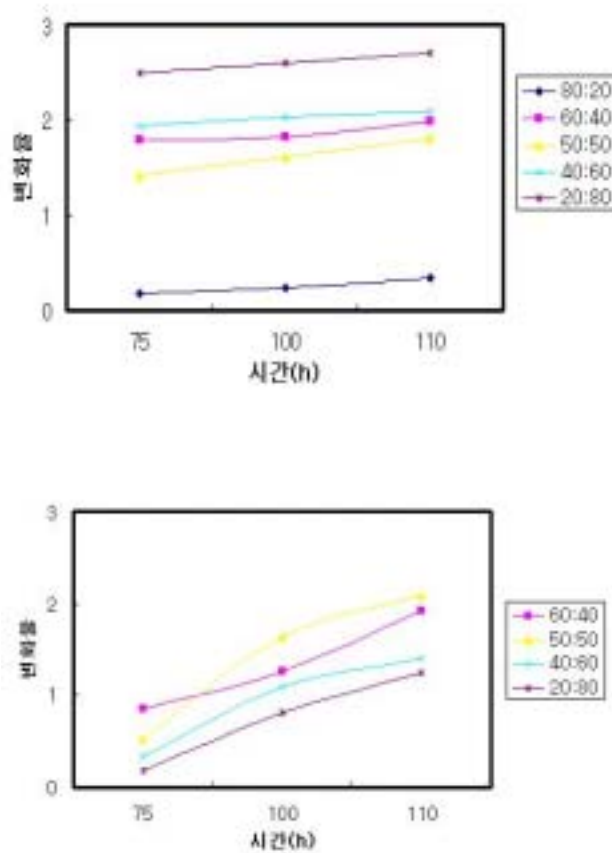


그림 1-47. 복합재료에 섬유를 5% 첨가한 시편의 수축율(상:길이, 하:두께방향)

2) 특성분석 결과에 의한 최적제조공정의 모색

목질계 마루판의 가장 중요한 요구특성은 표면경도라 할 수 있겠다. 그래서 일반 시중 유통 마루판은 대부분 6~9회 정도 자외선코팅을 표층에 하며, 그 결과 큰 집중하중이 아닌 경우에는 그 경도를 유지하고 있다. 문제는 최근들어 휘발성 유기화합물과 포름알데히드의 휘산에 의한 인체에 미치는 악영향을 고려하여 접착제를 개선하거나 사용하지못하게 법적으로 규제가 강화되고 있다. 이에 휘발성 유기화합물등의 독성물질의 흡착에 유효한 숯과 황토를 이용하여 마루판 두께의 약 60%정도 깊이까지 다양한 폭의 홈을 내어 홈속에 숯과 황토 혼합물을 배치시키고, 물리적으로 떨어지지 않게 하기 위해서 부직포를 접합함으로써 숯고유의 흡착기능을 발휘할 수 있게 하는 것이 가능하였다. 이 경우에 있어서 집중하중에 의한 휨강도나 표면경도의 저하우려 때문에 검토한 결과, 바닥재로 사용하는 경우에 하등의 문제점이 없음이 확인되었다. 바닥재에는 압축하중이 주로 작용하며 휨작용이 있다고 하더라도 마루판하부 홈의 간격이 좁은 이유로 강도저하에는 아무 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 또한 한국건설시험연구원의 평가결과, 숯과 황토의 양이 많이 들어갈수록 원적외선 방산량은 정비례적으로 증가하였으며, 수축팽윤에 숯과 황토가 큰 영향을 미치지 못하기 때문에 적당량을 충분히 사용해도 무방할 것으로 판단되었다. 따라서 목재의 공극속에 숯이나 황토의 200매쉬 수준의 미세분말을 함침시키는 것은 불가능하며, 물리적으로 함입시키는 원리를 이용한다고 한다면, 마루판 제조공정 라인에 있어서 최종 제조단계에서 숯이나 황토를 적절하게 함입하는 과정을 삽입하면, 친환경 소재로서 큰 규모의 자금을 들이지 않고 최적제조공정 라인을 확보할 수 있을 것으로 판단된다. 마루판의 특성분석은 밀도 및 휨강도와 경도, 흡습성에 대한 성질로서 평가하는게 맞겠지만 제조공정에서 별다른 공법을 사용하지 않는 만큼 최적제조공법은 시스템의 운영상 마루판 하부를 루터나 데이도로서 홈가공하여 필요한 부분만을 숯과 같은 흡착제를 함입하는 공정을 추가할 필요가 있겠다.

3) 산업화 검토 및 경제성 분석

마루판 사업은 국내 건축분야에 있어서 매우 큰 분야를 차지하고 있고, 이 아이টে으로 마루판이나 벽장재 등의 목질계 소재생산분야의 창업을 할 수도 있고 특히 대기업에서도 눈독을 들이고 있는 분야인 만큼 산업화에 직결될 수 있는 여지가 많은 분야라고 할 수 있다. 국내 시도의 인구수 대비 수요량을 평가하여 경제성이 어느정도인지 실질적인 계산을 해 보기로 한다.

우선 일반 개인주택은 제외하고 대략적으로 아파트를 대상으로 평균으로 생각하여 산출하기로 한다. 아파트는 40평형 이상과 이하에 있어서 마루판의 색조선택도 어둡고 밝게 배치하는 경향으로 매출분야의 수준은 다르지만, 24평형을 기준으로 전국 아파트 분양수 대비 5년간의 평균치로 계산한다. 평당 시공비는 제외하고 가장 저급인 경우를 선택하여 30,000원/평 수준의 마루판을 생각하기로 한다.

전국최대의 시장인 서울의 경우, 과거 5년간의 평균은 120,000평/월(1,440,000평/년)이며, 이 값을 기준으로 인구대비로 전국 대도시만 계산하기로 한다. 대비하여 평균적으로 산정해 보면, 부산광역시 36,000평/월, 대구광역시 및 인천광역시 각 12,000평/월, 광주광역시 7,200평/월, 울산광역시 8,400평/월, 경기도지역 60,000평/월, 기타 지방중소도시는 제외하여 계산해도 전국 대도시에서만 약 243,600평/월이 소요되며, 금액으로는 매월 73억8백만원이 소모되며, 연간 약 1천억원의 시장규모가 됨을 알 수 있다. 실제로는 마루판 가격이 이보다는 훨씬 더 비싸기 때문에 그 가격의 2~3배를 본다면 즉히 2~3천억원 규모가 되기 때문에 결코 작은 시장이라고는 할 수가 없을 것으로 판단된다. 따라서 제조 라인상에서 황토와 숯을 합입할 수 있는 라인을 덧붙여 친환경이라는 마케팅 전략으로 상품을 출시한다면, 소비자의 반응은 최근의 로하스라는 사회적 추세와 더불어 호감있는 반응을 나타낼 것으로 생각되어지며, 충분히 경제성이 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

목질계 탄화소재인 숯과 무기계 소재인 황토를 가교제로 하여 만든 복합소재의 수분흡착성능 및 성형가능성과 그 배합비를 조사하였다. 그 결과 숯과 황토를 원료로 한 복합소재는 성형가능한 것으로 판단되었다. 그러나 숯의 비율이 높을수록 가교역할을 하는 황토의 부족으로 쉽게 부서러지는 형태를 나타냈다. 다양한 조건의 상대습도범위에서 수분흡착 성능은 숯과 황토의 혼합비율이 80:20일때 가장 높은 흡착효과를 나타냈다. 따라서 습기에 대한 저항성은 황토가 강한 반면에 습도 제어 효과는 목탄이 효과적인 것으로 판단되었다. 흡착성능 및 흡착속도 그리고 비표면적 변화를 분석한 결과에 의하면, 숯의 비율이 높은 복합재일수록 수분에 대한 조절능력이 큰 사실을 발견할 수 있었다.

따라서 이러한 일련의 결과들로부터, 황토를 접착제 대응으로 하여 만든 무기계 목탄 복합소재는 그 용도에 맞추어 건축 내외장의 미장재 및 바닥재, 목재와의 혼용 등에 의한 친환경 가구용 소재 등, 다용도로 활용 가능성을 알 수 있었

다.

가구용재 및 마루판재의 표면경도는 목재소재의 매우 중요한 특징으로, 고가의 외국산 수종을 국산수종으로 대체하여 사용가능하다고 한다면 가구용 목재소재나 건축용 소재로서 더욱 효율적으로 사용될 수 있을 것이다. 이 목적으로 수입외산 수종과 국산수종의 표면경도를 비교하여 표판재로 사용가능한 수종을 탐색하고, 이들 소재에 숯이나 황토 혼합물을 함입한 마루판의 원적외선 방사능력을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Control재와 실험재의 원적외선 방사를 비교할 때, 비록 소량이지만 혼합물의 양이 증가할수록 원적외선 방사율과 방사에너지도 증가하였다.
2. Control재와 실험재의 휨강도와 표면경도를 비교할 때 거의 유사한 값을 나타내었다.
3. 숯은 이미 흡습성 조절능력이 뛰어난 것으로 알려져 있어 목질복합소재 및 가구소재의 기능성화에 기여할 수 있음이 시사되었다.
4. 연구대상으로 한 국산재중에서 침엽수를 제외한 모든 활엽수재는 밤나무를 제외하고 표면경도향상 목적으로 사용할 수 있음을 알 수 있었고, 표면강화처리에 의해 마루판재로서 충분히 사용할 수 있음을 알 수 있었다.
5. 최적의 제조공정은 마루판 제조공정 라인에 있어서 최종 제조단계에서 숯이나 황토를 물리적인 방법으로 적절하게 함입하는 과정을 삽입하면, 친환경 소재로서 큰 규모의 자금을 들이지 않고 최적제조공정 라인을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.
6. 경제성 측면에서 인체건강을 지키기 위한 웰빙소재로서 마케팅을 한다면 경제성은 충분할 것으로 판단된다.

제2절 목질 다공질체를 기질로 하는 완효성 비료제조

기술개발

1. 서론

현재 우리나라는 자연임지, 건축현장, 목재 공업 현장 등에서 많은 양의 임지 폐잔재가 발생하고 있는 실정이다. 이를 탄화하여 목탄을 제조하면 여러 분야에 이용할 수 있는 장점이 있다. 목탄은 예로부터, 우물물 정화, 발효유도 등의 전통적인 사용에서부터 최근 주택이나 냉장고 속 공기 청정제, 수질 정화용 흡착제, 조습제 등으로 널리 사용되고 있다. 이러한 흡착력은 목탄이 무수한 미세공극으로 이루어져 있기에 가능한 것이고 목탄은 뛰어난 흡습성을 가지고 있다고 보고되었다.

한편 농촌에서는 시비 시, 토양이 비료의 성분들을 안정적으로 보유하지 못함에 따라 작물의 비정상적인 생육을 발생시키고 이를 방지하기 위한 빈번한 시비로 인한 경제적, 시간적, 노동력 소모를 하고 또한 이에 따른 환경오염도 염려되고 있는 실정이다. 비료사용의 문제점을 해소하는 측면에서 완효성 비료의 사용은 비료의 이용률을 높여 비료 사용에 의한 환경오염을 경감하고, 비료를 3~4회 사용하는 번거로움 없앴으로서 추비를 시용하는데 소요되는 노동력을 절감 할 수 있는 장점이 있어 완효성 비료 개발의 필요성이 강조되고 있다.

따라서 본 연구는 실제로 농촌에서 산성인 토양을 알칼리성으로 바꾸어 주는 토양 개량제 역할을 하는 목탄을 이용, 완효성 비료 제조를 통해 임지 폐잔재를 줄이고 시비 시 소요되는 경제적, 시간적, 노동력 손실, 환경오염 등을 최소화 하는데 그 연구목적이 있다.

제2-1절 목질 다공질체를 이용한 완효성비료 제조기술 개발

1. 완효성 비료 시장 분석 및 목질 다공질체의 성장분석

가. 완효성 비료 시장 분석

화학비료 사용량은 (80년)828→(90년)1,104→(95년)954→(00년)801천 톤으로 90년대 초를 정점으로 화학비료 사용량은 감소추세이나 농가들의 관행적인 시비로 단위 표준시비량을 적용 시 적정수요량은 연간 620천 톤 수준정도이다. 현재 비료의 추진목표는 '02년도화학비료 절감목표로 15%정도이다. 추진시책으로는 환경친화적인 비료 및 유기질 비료 공급 확대(01년) 1,205→(02년) 1,373천 톤 정도이고 '02년 유기질비료 공급계획에서 60만 톤 정도를(가격차손보전:210억 원)공급하고 유기질 비료 가격의 25%를 보조 지원하여 농업인의 사용 확대를 유도하고 있는 실정이다.

1) 국내 비료 생산 및 소비량 추세

Fig 2-1.과 2-2.에 보는 바와 같이 시장규모를 살펴보면 공급된 실적은 1995년도를 최고점으로 하여 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 경지면적의 감소, 농산물 가격의 불안정, 친환경농법(유기농업)의 확산에 기인하고 있다.

정부의 중장기 방어에 의하면 2004년까지 화학비료의 사용량을 30% 감축하고, 2010년까지는 40%를 감축시킬 예정으로 있어 화학비료의 수요 감소는 더욱 가속화 될 것으로 전망된다. 국내 비료 생산 및 소비추세를 Fig. 2-1과 Fig. 2-2 에 각각 나타내었다.

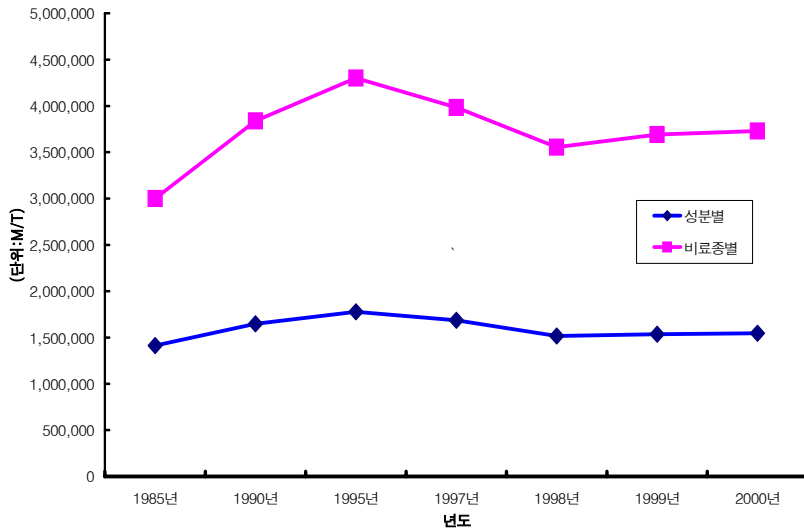


Fig 2-1. Fertilizer production tendency in Korea

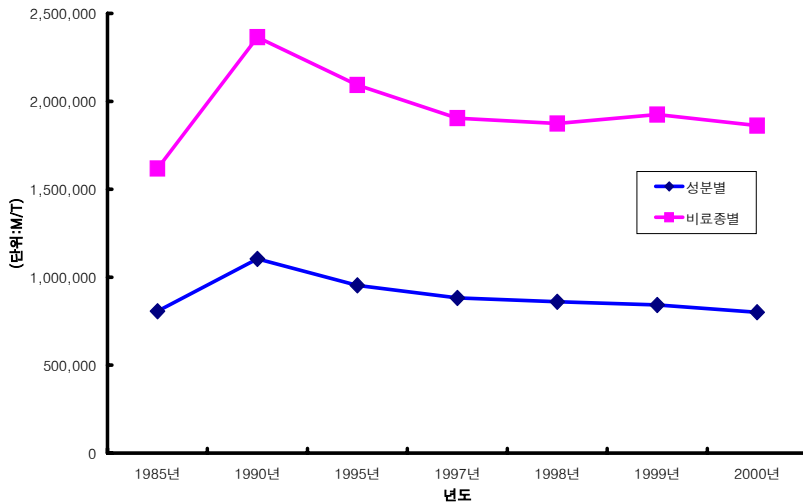


Fig 2-2. Fertilizer consumption tendency in Korea

2) 비종별 생산실적/소비실적

Fig. 2-3와 2-4에서 보듯이 2001년 국내 화학 비료 실제생산량은 3,500천 톤이고 재고와 원료용까지 4,331천 톤이 공급되었고 소비량은 3,924천 톤이 출하되었다.

비종별 생산실적/소비실적을 Fig. 2-3와 2-4에 각각 나타내었다.

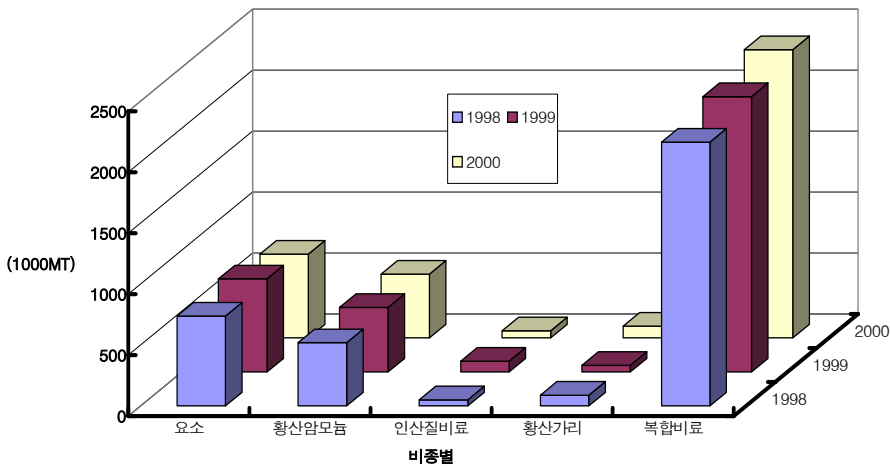


Fig 2-3. Production volume of Fertilizers

생산량 3,500천 톤은 전년 대비 93.9%로서 6.1% 감소하였는데 감소 요인은 환경 인자의 영향과 환경 그라운드에 의한 비료공업의 환경친화적인 비료 및 유기질 비료 공급계획에 의해 점차 줄어드는 경향을 보이고 있다. 또한 복합비료의 비율이 높은 경향을 보여주고 있다.

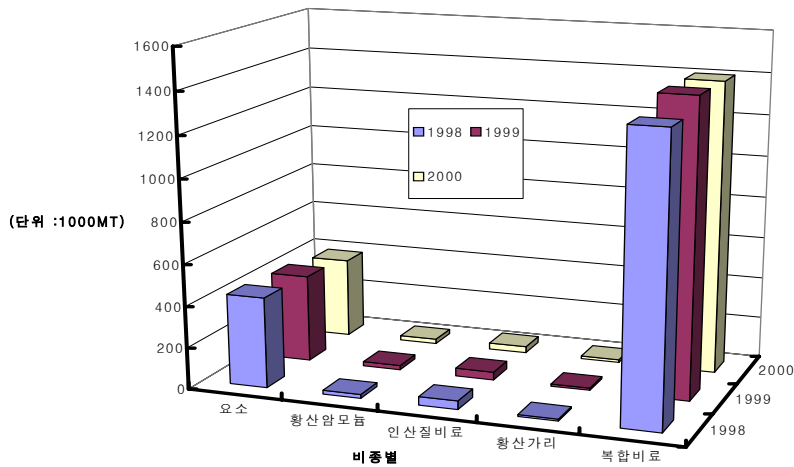


Fig 2-4. Consumption volume of Fertilizers

3) 판매가격

가) 대농민 비료 판매량 추이

Table 2-1. Fertilizer consumption volume by farmer

(unit : ton)

구분	81. 12.~ 86. 4.	88. 1.~ 88. 12.	90. 2.~ 92. 4.	92. 4~ 95. 2.	95. 2.~ 96. 12.	97. 1.~ 97. 12.	98. 1.~ 현재
요소비료	249,200	179,000	158,800	166,740	176,500	185,500	265,000
복합비료 (21-17-17)	204,400	190,000	174,000	182,700	193,000	202,500	290,000

Table 2-1. 에서 보듯이 농협의 비료 인수가격은 IMF에 따른 농업인의 영농비 부담을 감안 평균 30.1%만 인상하고 정부재정 및 농협부담으로 충당하여 97년보다 30.1%만 인상되었다.

나) 유기질 비료 생산 현황 및 판매

유기질 비료 생산 현황 및 판매 현황을 Fig. 2-5 에 나타내었다.

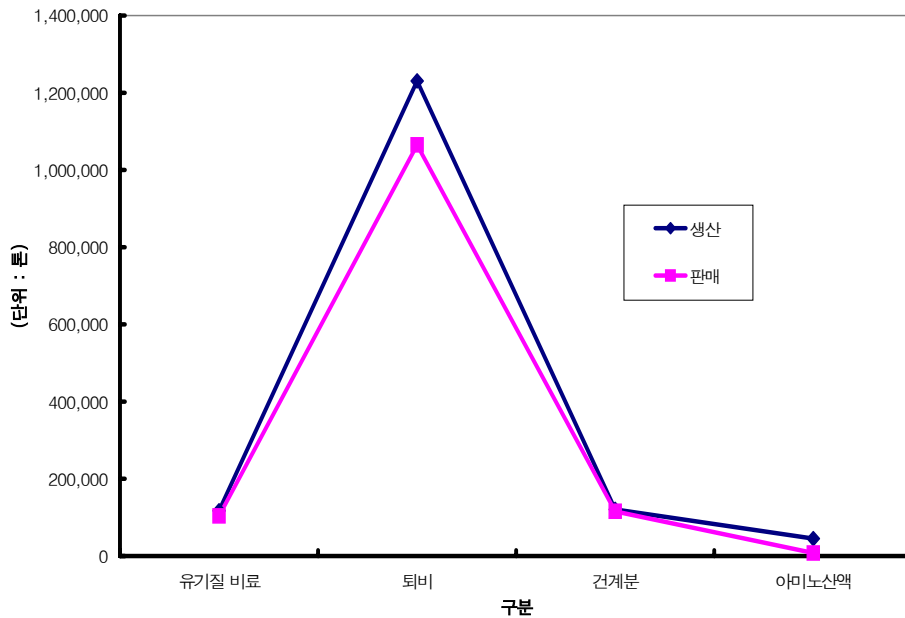


Fig. 2-5 Production and Merchandising volume of Organic Fertilizer

Fig. 2-5 에서 보듯이 유기질 비료 생산과 판매는 증가하는 경향을 보여주고 있고 특히 퇴비의 경우 상당한 비중을 차지하고 있다.

4) 향후 전망

완효성비료는 가격이 기존비료에 비해 고가이기 때문에 가격이 저렴한 농작물 재배에 사용되기보다는 부가가치가 높은 비농업부분인 원예 및 골프 잔디 등에 많이 소비될 것으로 예상된다. 농업부분에서는 고소득 작물에 우선적으로 투입될 것이며 따라서 앞으로 완효성비료는 비료가격이 보다 저렴하고 작물의 생육양상과 부합되며 최소화 할 수 있는 비료가 개발되어야 할 것이다.

나. 목질 다공질체의 제조 조건별 성장분석

1) 목탄의 무기물 분석

일반적으로 목탄의 경우 수목의 주요 구성성분 중 탄수화물(셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스)과 페놀성 화합물(리그닌) 등이 열분해되어 최종에 남는 물질로써 주된 성분은 탄소로 구성되어 있으며, 소량의 무기물이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 공시재료의 경우 제탄 온도가 약 1,500℃에서 150 ~ 170시간동안 제탄된 것으로 대부분의 유기물이 분해 유실된 것으로 예상된다. 한편 일반적으로 목탄에서 검출되는 미량의 무기물은 목탄의 원료인 목재에서는 관찰되지 않는 경우가 많으며, 이러한 무기물은 목탄의 제조 과정 동안에 수목 내에 존재하는 극미량의 무기물이 유기물의 함량 손실에 따라 그 구성 비율이 증대된 것으로 예상된다. Table 2-2. 에는 본 연구에서 사용된 공시재료(목탄)의 무기물 함량분석 결과를 나타내었다.

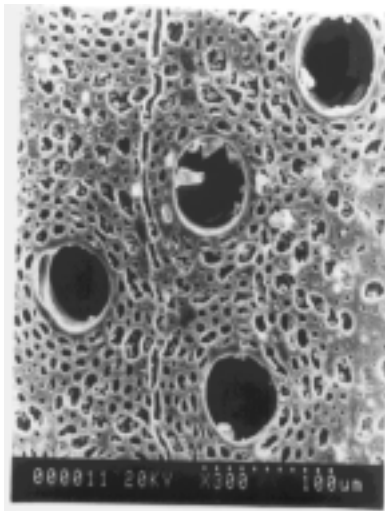
Table 2-2. Analysis of inorganic matter contents

(unit : %)

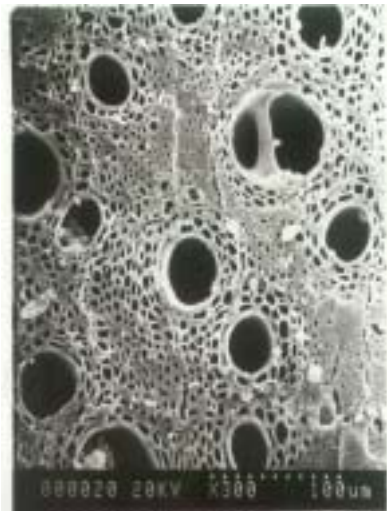
주요성분	흑탄	
수분	5.0	
회분	1.1	
휘발성분	17.0	
고정탄소	77.1	
무기물	규산	0.017
	철	0.023
	알루미늄	0.004
	티탄	0.004
	망간	0.004
	석회	0.811
	고토	0.089
	칼륨	0.290
	인산	0.046
	합계	1.36

일반적으로 목탄의 경우 다공질체로서 비교적 큰 내부 표면적을 가지게 된다. 따라서 본 연구에서 추진하고자하는 완효성 비료의 제조를 위해서 공시재료의 공극을 주사 전자 현미경(SEM ; Hitachi, S-570)으로 관찰을 행하였으며, 그 결과를 Photo 2-1. 에 나타내었다.

일반적으로 목탄의 경우 탄화과정동안 공극의 확대에 따라 일반적인 목재의 공극에 비해 상당히 커지는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 굴참나무 생재와의 현미경 비교 관찰에서 공극의 실제 크기가 목탄 제조 과정동안 커진 것으로 나타났다.



A; Wood
(공극직경1.92 μ m)



B; Charcoal
(공극직경1.64 μ m)

Photo 2-1. SEM of wood and charcoal

한편 목탄의 비표면적은 각재 목탄을 칭량병에 넣고 비표면적 분석기(Nova 2000 & autosorb-10c)에 넣고 질소가스를 47분간 표면 및 기공에 흡착시킨 후 질소가스의 양을 측정하여 BET식으로 계산하여 표면적을 구하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 Table 2-3.에 나타내었다.

Table 2-3. Surface area measurement of charcoal & control

	가스 흡착량 (m ² /g)
목탄	172.8
대조구	157.7

비표면적 측정결과에서 기공도 분석기를 이용한 실험에서 목탄의 비표면적이 목분 보다 높게 나타났다. 일반적으로 목탄의 비표면적은 수종 및 제법에 따라 다소 상이하나 통상적으로 200~300m²/g정도로 알려져 있다. 이러한 편차는 가스 흡착을 이용한 BET실험결과에서 차이가 나는 것은 시료를 만드는 과정에서 큰 덩어리의 숯을 부수어 사용하였기 때문에 입자의 크기가 일정하지 못한 점이 목탄의 비표면적을 구하는데 오차가 난 것으로 생각된다.

제2-2절 제조된 완효성 비료의 기능성 검증

1. 완효성 비료 제조 및 기능성

목탄의 주성분은 탄소로 80%이상이 탄소질이며 무수한 공극으로 이루어져 있다. 무수한 공극군은 거대한 표면적을 이루고 있으며, 목탄 1g 당 400m²나 된다. 이러한 다공성을 이용하여 목탄은 독소를 흡착하는 의학적 용도로 쓰이고 있고, 냉장고의 탈취제, 담배 필터, 방독면, 공기정화, 정수기 등에 다양하게 쓰이고 있다.

최근 일본의 연구 발표를 보면 목탄의 거대한 표면적이 토양미생물의 서식처가 되어 토양 개량 물질로 최고이며 일본 정부로부터 인정을 받은 바 있고 동물의 미생물상을 개선하여 사육중의 여러 가지 문제를 해결한다고 알려져 있다. 또한 목탄은 실제로 농촌에서 산성인 토양을 알칼리성으로 바꿔주는 토양 개량제 역할도 한다.

한편 우리나라 농촌에서는 토양에 뿌려진 비료성분들이 빗물이나 바람 등의 영향 때문에 토양에 온전히 스며들지 못하는 문제가 발생하고 있는 실정이다. 이에 본 연구는 목탄에 복합비료를 함침시킴으로서 시비 시 일정하고 안정적인 비료의 유출이 가능하도록 제조하기 위함에 그 목적이 있다.

가. 재료 및 방법

1) 목탄

경북대학교 연습림(경상북도 청송군소재)에 위치한 굴참나무(*Quercus variabilis*) 간벌재를 채집한 뒤 이를 제탄하기 위해 가로, 세로, 높이 (2cm×2cm×1cm)로 절삭한 목재를 공시재료로 하였다. 공시재료의 물리적 특성을 알아보기 위해서 105±5°C의 건조기에서 4시간 건조 후 방냉하여 무게를 반복 측정하였다.

탄화는 600±25℃의 회화로에서 4시간 동안 가열한 후 방냉하였으며 제조된 목탄의 무게를 측정한 뒤 전건무게와 비교, 탄화율을 조사하였다. 또한, 적송(*Pinus densiflora*)을 대조군으로 사용하였으며 동일 조건으로 탄화시켜 물리적 특성을 비교하였다.

2) 복합 비료

목탄에 함침 시키기 위한 복합비료는 H사에서 나오는 P를 사용하였으며, 성상은 Table 2-4.과 같다.

Table 2-4. Chemical compositions of Fertilizer P

성분	함량(%)
질소 전량	20
수용성 인산	9
수용성 가리	20
수용성 고토	2
수용성 철	0.025
수용성 붕소	0.02
수용성 망간	0.015
수용성 아연	0.0045
수용성 구리	0.003
수용성 폴리브덴	0.0015

3) 실험방법

가) 감압 주입 처리

농축기(EYELA ROTARY VACUUM EVAPORATOR, TOKYO RIKAKIAKAI CO., LTD)를 통하여 H사에서 시판되는 복합비료 P를 감압 주입하였다.

복합비료 P의 포화 수용액 속에 제조된 목탄을 침전시킨 후 농축기를 사용하여 상온에서 24시간 동안 4시간 간격으로 감압과 해제를 반복하였다. 그 후 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 건조기 속에서 4시간 건조 후 방냉하여 전건 시켰다.

나) SEM촬영

제조된 완효성 비료 속의 N, P, K 결정화 정도를 살펴보기 위하여 경북대학교 기초과학지원연구소에 의뢰하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-570)으로 촬영을 실시하였다. SEM 촬영은 굴참나무와 적송을 이용하여 제조된 완효성 비료의 종단면과 횡단면의 표면, 중심을 각각 촬영하였다.

다) 제조된 완효성 비료의 이화학적 분석

완효성 비료 속의 N, P, K 함량을 알아보기 위하여 부산대학교 기초과학지원연구소의 EA분석과 ICP 분석을 의뢰하였다.

라) 제조된 완효성 비료의 용탈 실험

제조된 완효성 비료의 지속성 정도를 판단하고자 용탈 실험을 시행하였으며, 물속에서의 용탈 정도를 판단하는 수중 용탈 실험과 토양에서 용탈 정도를 판단하는 토양 용탈 실험을 시행하였다. 농촌에서 시비 시에 비료의 용탈 정도는 날씨의 영향에 크게 좌우됨으로 인해 각 실험마다 정치법과 flow법을 구분하여 정해진 시간 간격으로 샘플을 채취하였다.

정치법의 경우 1ℓ 비커 속에 실험에 사용되는 용액 500ml를 넣은 뒤 제조된 완효성 비료를 침전시켰으며, flow상태 실험은 photo 2-2.과 같이 경북대학교 임산공학과에서 자체 도안한 flow 기구를 사용하였다. flow 기구는 콕이 달린 시험관과 시험관의 입구와 같은 크기의 구멍을 500ml의 비커 바닥에 뚫은 후 서로 접촉시켰으며 구멍에는 실리카를 부착하여 적하되는 용액이 일정시간 머물도록 장치하였다. 상부에 각각의 실험에 사용되는 용액을 완효성 비료 위에 적하시킴

으로서 그 유출수를 채취하게 하였다. 각 실험마다 샘플은 6, 12, 24, 48, 72시간 간격으로 채취하였다.

수중 용탈 실험은 제조된 완효성 비료가 수중에서의 N, P, K 용탈정도를 판단하기 위하여 시행하였다. 정지 상태 실험은 500ml의 증류수가 포함된 1ℓ의 비커 속에 제조된 완효성 비료를 침전시켰으며, flow 상태 실험은 flow 기구 상부에 증류수를 아래의 완효성 비료 위로 적하시켰다.

한편 토양 용탈 실험에 있어서 완효성 비료에 함침된 N, P, K가 토양 중 용출 정도를 정확하게 알아보기에는 많은 문제점이 있다. 이로 인해 토양에 직접 뿌려 실험을 하지 않고 토양의 구성성분을 그대로 포함하는 토양용액을 제조, 이를 사용하여 토양 용출실험을 실시하고 있다. 따라서 본 실험에서 5 mmol의 CaCl_2 , 1 mmol의 MgCl_2 , 그리고 0.25 mmol의 KCl 를 혼합한 토양용액을 제조하였고 이를 정지 상태 실험과 flow법 실험을 실시하였다.



Photo 2-2. Flow tool for flow method using in release experiment

마) 용출 성분 분석

수중 용탈 실험과 토양 용탈 실험을 통해 N, P, K 의 용출 정도와 시간에 따른 용출 속도를 시각적으로 판단하고 또한 각 실험 후 용출된 샘플의 N, P, K 양을 조사하기 위하여 N과 P, K를 부산대학교 기초과학지원연구소의 EA 분석과 ICP 분석을 통해 각각의 양을 알아보았다.

나. 실험 결과

1) 공시재료의 기초 특성

가) 공시재료의 물리적 성상

Table 2-5. 는 굴참나무와 적송을 탄화시킨 목탄의 중량과 탄화수율을 나타낸 것이다.

Table 2-5. Weight of *Quercus variabilis*, *Pinus densiflora* and Charcoal

	<i>Quercus variabilis</i>	<i>Pinus densiflora</i>
전건 중량(g)	2.82	2.03
탄화목 중량(g)	0.65	0.40
탄화수율(%)	22.94	19.54

탄화시킨 공시재료의 탄화수율이 평균 23%정도로 일정하게 탄화된다는 것을 알 수 있으며 적송의 경우 탄화수율이 평균 20%정도로 굴참나무에 비해 탄화정도가 비교적 낮다는 것을 알 수 있다. Table 2-6.는 굴참 탄화목과 적송 탄화목에 비료를 감압 주입 시킨 후 중량변화의 결과를 나타낸 것이다.

Table 2-6. Changing weight value of injected Charcoal (*Quercus variabilis*)

	중량(g)			함침율(%)
	전건(g)	함침후(g)	함침후(g)-전건(g)	
<i>Quercus variabilis</i>	0.62	0.67	0.05	8.06
<i>Pinus densiflora</i>	0.39	0.45	0.06	15.38

감압 주입시킨 목탄의 중량은 위에 표에서와 같이 0.05g 정도로 목탄마다 함침량이 일정하다는 것을 알 수 있다. 함침율은 평균 8%정도를 나타내었다.

대조군인 적송의 탄화목에 비료를 감압 주입 시킨 후 중량변화의 결과를 보면 함침되는 정도는 비교적 일정하게 나타났으며 함침율은 평균 15%정도를 나타내었다. 감압 실험결과 실험군인 굴참나무 탄화목의 비료 함침율이 대조군인 적송 탄화목이 비료 함침율 보다 7%정도가 낮게 나타났다.

나) 공시재료의 화학적 성상

Table 2-7.은 감압 주입된 공시재료의 N, P, K의 함량을 나타내었다.

Table 2-7. Amount of N, P, K present in impregnated Charcoal

	N	P	K
weight (ppm)	90.34	74.23	99.03

위의 표에서 목탄 속에 함침 되는 N, P, K의 양은 정도의 차이를 가지면서 주입되었다는 것을 알 수 있다. 정도의 차이를 가지는 이유는 우선 EA 및 ICP 분석시 생기는 오차와 공시재료의 N, P, K 혼합비율이 동일한 비를 가지는 복합비료가 아니라 N-P-K 함량이 20-9-20의 비를 가지는 비료이기 때문이라 사료된다.

통상적으로 C/N 율은 발효 유무를 나타내는 지표로서 최종 C/N율을 최초 C/N율로 나눈 값이 0.75 이하의 범위를 가지면 발효가 종결되어 비료의 기능을 가진다고 판단한다. 이에 본 실험은 시간적, 환경적인 조건이 불리한 퇴비 발효방식이 아니라 기존의 상용하고 있는 복합비료를 공시재로 하여 감압 주입시킴으로써 인체 유해 중금속 및 퇴비 유출수의 환경 영향에 문제 되지 않을 것으로 사료된다.

2) SEM을 통한 완효성 비료의 물리적 성상

Photo 2-3.~2-4.와 Photo 2-5.~2-7.은 완효성 비료의 절단면 사진과 SEM 촬영 결과이다.



Photo 2-3. Impregnated fertilizer into charcoal (Cross section)

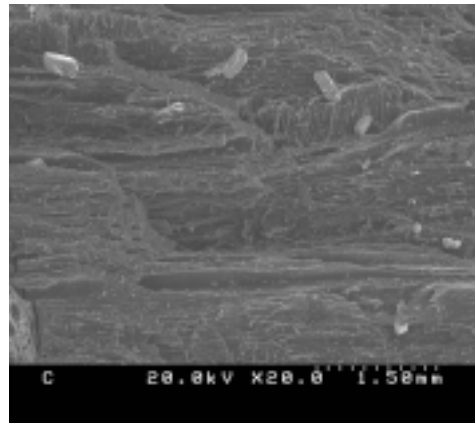
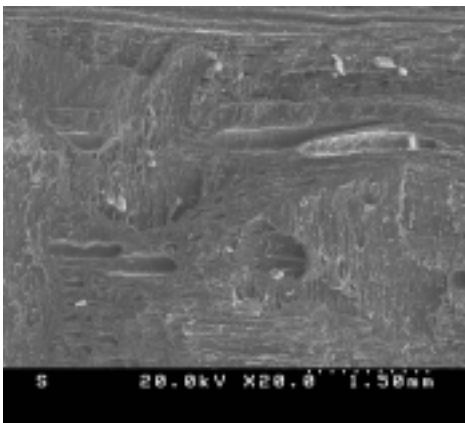
Photo 2-3.는 횡단면으로 절단된 목탄을 촬영한 사진이다. 중심부에 백색을 띠는 비료의 형상이 나타나는 것으로 보아 중심부까지 비료의 함침이 이루어진 것을 알 수 있다.



Photo 2-4. Impregnated fertilizer into charcoal (Vertical section)

Photo 2-4.은 종단면으로 절단된 목탄을 촬영한 사진이다. 표면과 중심부에 역시 백색의 비료 형상을 눈으로 확인할 수 있다.

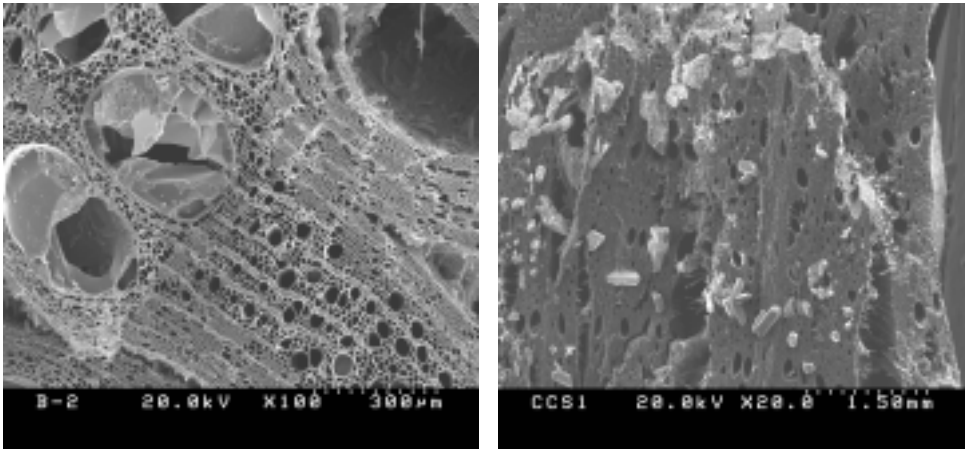
Photo 2-5.는 종단면으로 절단된 목탄 공극 속에 결정형으로 자리 잡은 비료의 모습이 잘 관찰되어 진다. 결정으로 이루어진 비료는 중심부 뿐 만이 아니라 표면부 까지 골고루 함침 되어졌음을 증명해주고 있다.



Core portion of vertical section Surface portion of vertical section

Photo 2-5. Vertical section of Impregnated Fertilizer in Charcoal

Photo 2-6.는 비료가 함침 된 완효성 비료의 종단면 공극을 확대하여 보여주고 있다. 사진에서 보다시피 중심부의 공극 속에 결정을 이루며 비료가 함침 되어 있다는 것을 알 수 있다. 표면부의 경우 비료의 결정이 공극 속에 있지 않고 돌출되어 있는 형상을 나타낸다. 이는 SEM촬영을 위해 절단 시 외부의 충격에 의해 부서져 나온 것으로 사료된다. 또한 표면부가 중심부의 사진보다 공극 속 비료의 결정이 잘 나타나지 않은 이유는 중심부에 비하여 표면부의 공극의 크기가 작기 때문에 빛이 잘 들어가지 않았고 이에 따라 내부에 자리 잡은 비료의 결정을 촬영하기 쉽지 않았기 때문이다.



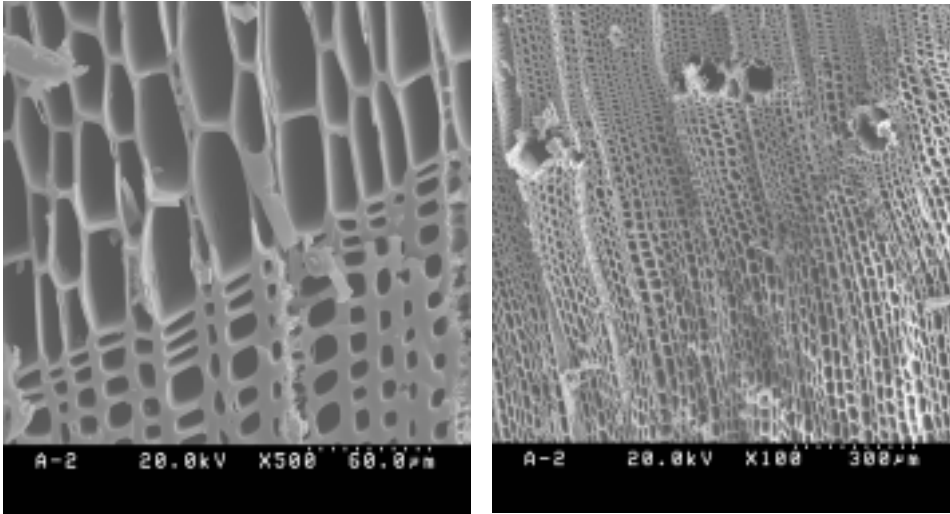
Core portion of cross section

Surface portion of cross section

Photo 2-6. Cross section of Impregnated Fertilizer in Charcoal (*Quercus variabilis*)

Photo 2-7.은 대조군의 SEM사진으로 중심부와 표면부의 비료 결정화를 실험군에 비해 찾아보기 힘들다. 이를 통해 적송 탄화목에 감압 주입시킨 비료는 공극 속에 결정을 이루며 자리 잡은 것이 아니라 주로 표면에 묻어있는 상태라는 것을 알 수 있다.

따라서 굴참나무를 이용한 완효성 비료의 종단면과 횡단면 속에 함침 된 비료의 결정이 육안으로 식별이 가능할 정도로 함침이 되어있다는 것을 알 수 있었으며 SEM을 통한 함침 된 비료의 형상은 목탄 표면과 중심부 공극 속 모두에서 함침 된 비료의 성분이 결정화가 이루어지며 부착되어 있다는 것을 알 수 있다.



Core portion of cross section Surface portion of cross section

Photo 2-7. Cross section of Impregnated Fertilizer in Charcoal (*Pinus densiflora*)

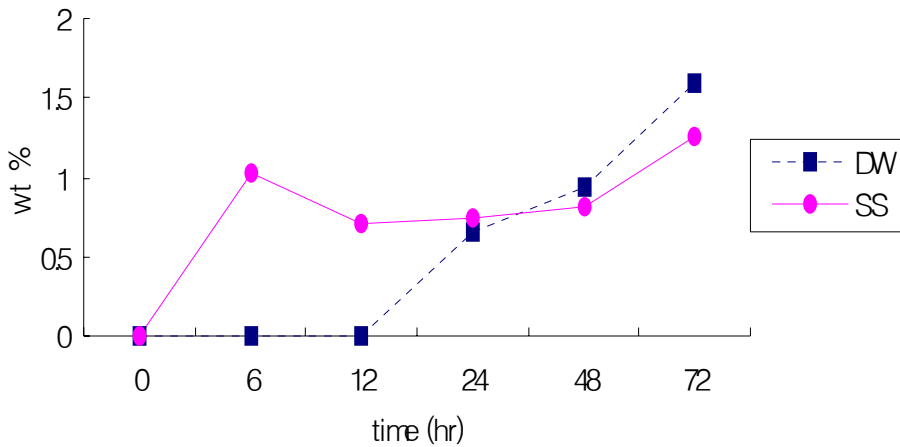
이는 목탄을 상온에서 감압 주입시킨 복합비료 P 포화 수용액이 목탄의 표면부 뿐만 아니라 중심부까지 함침 될 수 있다는 것을 알 수 있으며, 또한 건조 후에는 비료의 성분들이 결정화를 나타내며 목탄 공극 속에서 결정형태로 잘 부착되어진다는 것을 의미한다. 반면에, 대조군의 탄화목의 경우는 비료가 공극 속에서 결정을 이루어 고정되어있기 보다는 주로 표면부에 자리 잡아 묻어있는 상태라고 사료되며 복합비료 P포화 수용액 상태를 감압 주입하였기 때문에 건조함량이 미비할 수 있다.

3) 완료성 비료의 지속성 검토

가) 정치법 실험 결과

Fig. 2-6에서 2-8은 제조된 완료성 비료를 이용하여 정치 상태에서 수중 및 토양 용탈실험을 실시 한 후 N, P, K 각각의 용출량을 나타낸 것이다.

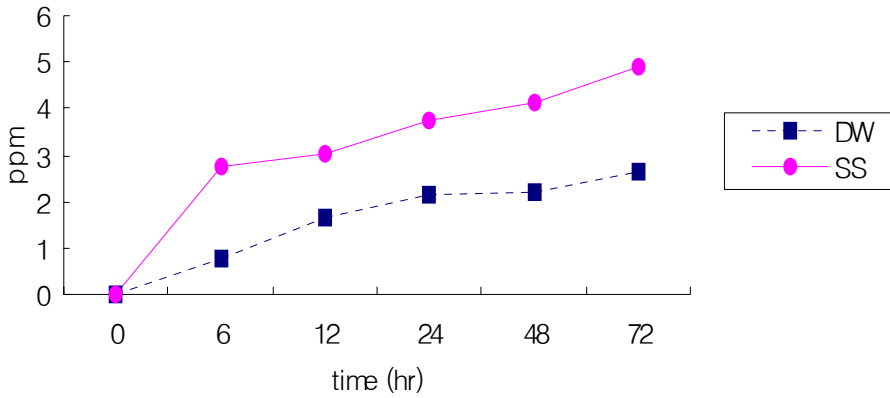
Fig. 2-6에서 용매를 증류수와 토양용액을 사용한 정지 상태 실험에서 목탄으로부터 질소는 12시간 이후부터 용출되기 시작한다는 것을 알 수 있다. 또한 시간이 흐름에 따라 일정한 양이 용출되어 나온다는 사실을 알 수 있다. 토양용액을 용매로 사용한 정지법에서 질소 성분은 증류수에 비해 비교적 많은 용출량을 나타내었다. 24시간 이 후, 증류수에서 질소 성분이 용출되는 양이 토양용액에서 보다 많이 용출되었음을 알 수 있다. 전체적으로 보아 정지 상태에서 질소는 증류수와 토양용액 모두에서 비교적 천천히 용해되어 나온다는 것을 발견할 수 있다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-6 Release pattern of N from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method

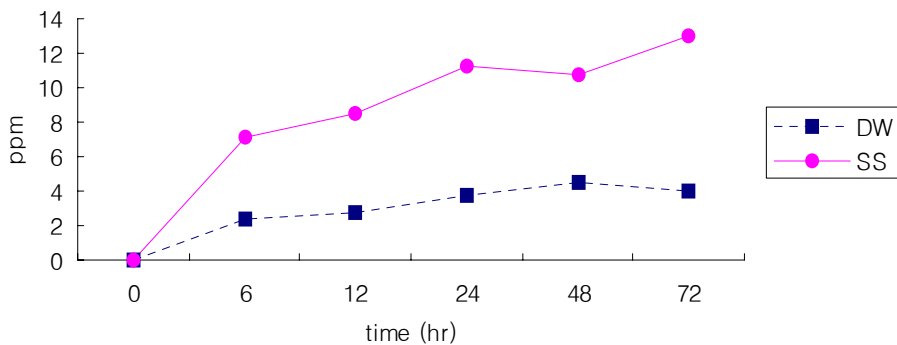
Fig. 2-7에서 보듯이 P는 증류수와 토양 용액 모두에서 일정한 패턴을 가지며 용해되어 나왔음을 확인 할 수 있다. 이는 목탄 속에 함침 되어진 P은 정지 상태에서 완효성을 나타낸다는 것을 의미한다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-7 Release pattern of P from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method

K의 실험 결과 역시 Fig. 2-8을 살펴보면 P와 비슷한 경향으로 용출되어 나옴을 발견할 수 있다. 하지만, 용출되는 양은 K가 P보다 조금 많이 용출됨을 알 수 있고 이는 공시재료의 혼합성분 비의 차이와 무관하지 않다는 것을 알 수 있다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-8 Release pattern of K from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method

실험 결과에서 볼 수 있듯이 정치 상태에서 N, P, K는 증류수와 토양용액 모두에서 비교적 목탄 속으로부터 용출되는 정도가 시간의 경과에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

이는 시간의 흐름에 따라 일정한 양이 꾸준하게 용출되어 나온다는 것을 의미하며, 용출 시간을 살펴 볼 때 한 번에 전량이 용출 되는 것이 아니라 제조된 완효성 비료에서 N, P, K가 천천히 용출되어 나온다는 것을 확인 할 수 있으며 이에 시간에 따라 서서히 용출되어 나오는 지속성을 찾을 수 있다.

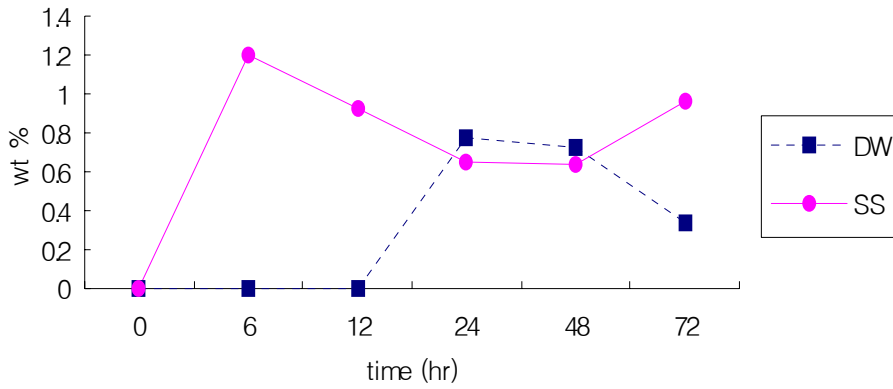
정치 상태 실험의 경우 전반적으로 N, P, K의 양 모두 토양용액을 사용했을 때가 증류수를 사용했을 경우보다 많이 양이 용출되는 경향을 나타낸다. 이는 토양용액의 경우 전하를 지니고 있기 때문에 공극 속에 있는 비료 성분들과의 전기적 결합력이 증류수를 사용한 정치 상태 실험의 경우 보다 더 강하게 일어났기 때문이라 사료된다. 이러한 양이온 교환반응뿐만 아니라 수화 및 확산반응에 의해 동시에 발생하는 복잡한 특성을 지니기 때문이다.

따라서 질소, 인, 칼륨의 용출되는 정도는 각각 양에 따른 차이는 있으나 정치 상태에서 완효성을 가진다는 사실을 알 수 있으며 이는 기존의 다른 유출실험과 유사한 형태이다.

나) Flow 상태 실험 결과

flow 상태 실험의 경우는 완효성 비료에서부터 용출수가 실험 종료 시까지 비커에 유지되는 것이 아니라 정해진 시간마다 채취되는 것이기 때문에 만일 용출이 지속적으로 되어진다면 정치 상태 실험에서 보여진 것과 같은 상승 곡선이 아니라 일정한 수치가 나타내어야 한다. Fig. 2-9에서 Fig. 2-11지는 flow 상태 실험 완효성 비료로부터 용출된 N, P, K의 양을 나타내었다.

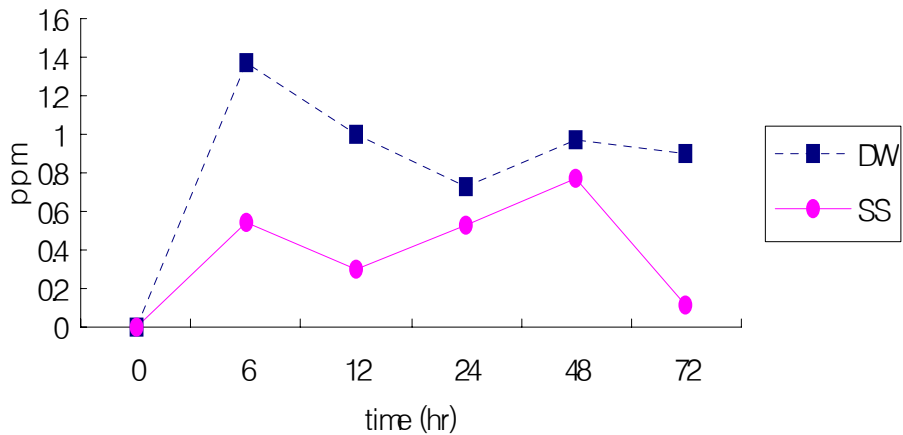
Fig. 2-9에서 보다시피 토양용액을 이용한 flow 실험 결과를 살펴보면 6시간부터 질소 성분이 용출되기 시작하였고 실험 종결 시까지 거의 일정하게 용출되었다. 증류수를 이용한 경우에는 12시간부터 용출되기 시작하였고 이것은 정치 상태실험과 유사한 형태이다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-9 Release pattern of N from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method

Fig. 2-10은 flow 실험 중 인 성분의 용출결과를 나타낸 것이다.

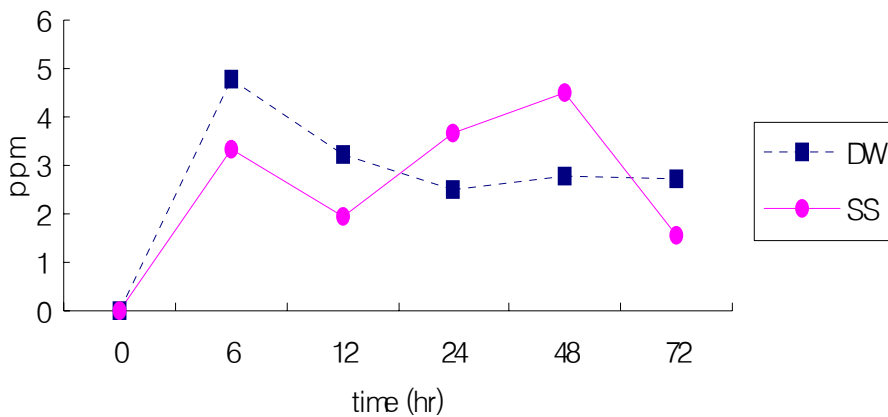


(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-10 Release pattern of P from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method

인의 경우 증류수를 이용한 경우 토양용액을 사용했을 때 보다 비교적 많은 양이 용출되어 나왔다. 48시간 이후 용출되는 양이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 증류수와 토양용액 모두 비슷한 경향을 보이며 인 성분이 서서히 용출되어 나오는 완효성을 확인할 수 있다.

Fig. 2-11은 증류수와 토양용액을 각각 적하시켰을 때의 칼륨성분의 용출정도를 나타낸 결과이다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-11 Release pattern of K from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method

Fig. 2-11에서 실험개시와 함께 완효성 비료 속에 녹아있던 칼륨 성분이 용출되어 나온다는 사실을 알 수 있으며 실험 종료 시까지 거의 일정한 양으로 서서히 용출되어 나온다는 것을 알 수 있다.

질소의 경우 증류수를 적하시켰을 때 12시간이 경과 후부터 용출이 시작되었으며, 인과 칼륨은 실험 개시와 함께 용출되기 시작하였다. 24시간이 지난 후 용출량은 모두 일정한 패턴을 가지며 유지 되는 것을 알 수 있다. 반면에 토양용액을 적하 시킨 실험에서는 질소, 인, 칼륨의 용출량은 모두 실험 개시 6시간까지 상

승하였으나, 그 이후 질소의 경우 안정하게 용출되었으나, 인과 칼륨의 경우 48 시간 후부터 감소하기 시작하였다.

정치법에서 뿐만 아니라 flow법에서도 증류수와 토양용액의 용매에 따라 N, P, K의 유출량이 차이를 나타내고 있는 것에 대한 이유는 증류수의 경우, 수화와 확산만으로 N, P, K성분이 유출되지만 토양용액에서는 그 성분 중 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 와 같은 양이온에 의한 작용 때문이라 사료된다. 즉 토양용액 중의 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 과 같은 성분이 치환성 양이온인 N^+ , P^{5+} , K^+ 와 치환반응이 일어나기 때문에 토양용액에서 N^+ , P^{5+} , K^+ 가 초기에 많이 유출되는 것으로 사료되며 이는 기존의 유출실험 결과와 비슷하다.

다. 제조된 완효성 퇴비가 식물에 미치는 효과 분석

작물 발아시험은 퇴비가 식물에 직접적으로 미치는 영향을 확인하기 위하여 시행하였다. 제조된 완효성 비료를 통한 식물의 성장 성능 및 발아능을 확인하기 위하여 배추, 무, 상추를 이용하여 실험을 하였다. 제조된 완효성 비료 1g을 여과지 2매가 깔린 직경 9cm Petri Dish에 넣고 무 및 배추, 상추종자를 각각 파종하여 실온 ($20\sim 25^{\circ}\text{C}$)에서 5일간 정치 후 발아율 및 줄기의 길이 및 굵기, 뿌리의 길이 및 굵기를 각각 측정하여 완효성 퇴비의 효과 및 작물에 직접적으로 미치는 영향을 검토하였다. 기능성 검토를 위하여 완효성 비료이외에 대조군으로써 증류수를 사용하였으며, 비교 실험을 통해 시각적으로 완효성 비료의 기능성 발현을 검증하였다. Photo 2-8.~2-10.은 무, 배추, 상추의 발육상태를 나타낸 것이다.



Distilled water Releasing Fertilizer
 photo 2-8. Development condition of radish



Distilled water Releasing Fertilizer
 photo 2-9. Development condition of chinese cabbage



Distilled water Releasing Fertilizer
 photo 2-10. Development condition of lettuce.

Photo 2-8.~2-10. 에서 보는 바와 같이 작물마다 약간의 차이가 있으나 수돗물 보다 제조된 완효성 비료를 첨가한 작물에서 줄기의 굵기, 뿌리의 활착상태 등이 좋은 것을 알 수 있다. Table 2-8. 는 작물발아상태 및 작물의 발육상태를 나타낸 것이다.

Table 2-8. Development condition of farm products

		Germination rates(%)	Stem (mm)		Root (mm)	
			Length	Thickness	Length	Thickness
Distilled Water	Radish	95	71.43	1.55	37.74	0.87
	Chinese cabbage	100	10.92	1.22	27.44	0.49
	Lettuce	100	15.95	0.77	34.69	0.70
Releasing Fertilizer	Radish	95	63.97	2.20	43.75	1.98
	Chinese cabbage	100	21.64	1.27	39.97	0.52
	Lettuce	100	13.37	0.98	35.26	0.77

Table 2-8. 에서 보는 것과 같이 작물마다 약간의 차이는 있지만 작물 줄기의 굵기 및 뿌리의 굵기는 제조된 완효성 비료에서 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 한편 줄기의 길이는 증류수가 좋은 것으로 나타났다. 발아율을 살펴보면 무를 제외한 모든 작물이 100%를 나타내고 있다. 이는 발아시험당시 같은 조건을 확립하기 위하여 씨앗을 선별하여 파종하였기 때문이라고 생각된다. 작물발아시험 결과 제조된 퇴비는 작물에 직접적인 영향이 없으며, 오히려 작물에 안정된 영양분을 공급하여 발육에 도움을 준다는 것을 알 수 있다.

라. 결론

1. 공시재료는 굴참나무 탄화목을 사용하였으며, 복합비료 P를 주입 시, 상온에서 24시간 이내에 감압 함침 처리가 가능하다.
2. 감압 함침 처리된 목탄은 표면뿐만이 중심 공극 부위까지 비료의 함침이 골고루 이루어 졌다.
3. 적송의 경우 표면 부위에 비료가 주로 자리 잡고 있으며, 공극 속에 질소, 인, 칼륨이 정도의 차이를 가지면서 목탄 속에서 결정화가 이루어진 굴참나무에 비해 결정화가 잘 확인되지 않았다.

4. 증류수를 사용한 정치 상태와 flow 상태 실험에서 제조된 완효성 비료의 질소 용출 결과는 실험개시 12시간 후부터 용출이 일어났다.
5. 정치 상태 실험에서 토양용액의 전기적 인력 때문에 증류수를 사용했을 때보다 더 많은 양의 비료가 용출 되었다.
6. 정치 상태에서 비교적 비료의 용출량은 일정하게 용출되었으며 일시에 나오지 않고 완효성을 나타내었다.
7. flow 상태의 경우 초기에 질소, 인, 칼륨 모두 일정한 패턴을 가지며 용출되지만 질소를 제외한 인과 칼륨은 48시간 이후 용출량이 줄어들었다. 하지만, 일정한 패턴으로 꾸준히 용출되는 지효성을 나타내었다.
8. 완효성 비료의 성능 검정을 위하여 작물 발아 및 발육 실험을 행한 결과 작물마다 약간의 차이는 있지만 전반적으로 좋은 발아율과 생육상태를 나타내었다.

제2-3절 종합평가 및 시제품 제작 및 경제성 분석

1. 펠렛형 완효성 비료와의 비교를 통한 완효성 비료의 종합평가 및 경제성 분석

이전의 연구에서 살펴볼 수 있듯이, 굴참나무 목탄의 공극 속에 복합비료 포화 수용액을 감압 주입시킨 비료 제조 기술에서 그 완효성을 살펴볼 수 있었다. 하지만, 보관과 관리의 측면에서 살펴보았을 때, 더 효율적이고 기능적인 비료의 크기와 모양이 요구된다고 할 수 있을 것이다. 이에 본 연구는 보관과 관리적인 측면에서 펠렛 타이저를 이용한 완효성 비료의 펠렛화를 시도해 보았고, 이렇게 제조된 펠렛형 비료의 완효성을 조사해 보았으며 이는 기존의 완효성 비료보다 더 효율적인 방법을 강구하고 제시하기 위함에 목적이 있다.

기존 연구와 달리 완효성 비료의 경우 현재 완효성 비료를 대체할 수 있는 소재가 많이 시중에 있는 관계로 본 연구에서 제조된 완효성 비료의 실질적인 평가는 현장에서 얼마만큼의 접목 가능성이 있느냐와 시장 접목시 경제성 등이 실질적으로 타당한 가의 평가가 반드시 이루어질 필요가 있다.

따라서 본 연구에서 제조된 완효성 비료의 경제성 평가(시중 비료의 대체 가능성과 효율성을 고려한 평가)를 시행하였다.

가. 실험 방법

1) 탄분과 복합비료의 혼합

본 연구에서 펠렛형 완효성 비료의 제조에 앞서 굴참나무 목탄을 아래 Photo 2-11.과 같이 건식해리기 (경북대학교 임산공학과)를 이용하여 탄분을 제조하였다. 분말시 공정 조건은 5000 rpm으로 15분 동안 행하여 졌으며 교반기를 통해 일정하고 안정적 교반을 하였다.



Photo 2-11. Dry process dissociation machine

교반 시 혼합 비율은 복합비료와 탄분 질량비 1 : 1 이었으며, 이와는 별도로 펠렛화 공정 시 안정적이 펠렛 형성화를 비교해 보기 위해 대조구로 탄분, 복합비료, 전분 각각의 2 : 2 : 1의 질량비로 혼합 비교 실험하였다.

2) 펠렛형 완효성비료의 제조

펠렛의 제조는 강원도 모 공장에 소재된 Twin Screw 압출기를 사용하여 펠렛을 제조하였다.

3) SEM 촬영

제조된 펠렛형 완효성 비료의 외관과 물리적 성상을 살펴보기 위하여 경북대학교 기초과학지원연구소에 의뢰하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-570)을 통해 살펴보고 N, P, K 및 전분의 결정화 정도를 시각적으로 조사해보았다. 촬영은 실험군과 대조군의 표면부와 심층부 각각 행하여 졌으며 탄분 펠렛의 미세 공극 속 전분과 복합비료의 결정형을 정확하게 판단하기 위하여 사전실험을 통해 결정형을 비교해 보았다.

4) 제조된 펠렛형 완효성 비료의 용출 특성 분석

정치법과 flow법을 통해 각각의 펠렛형 비료의 용출 특성을 분석해보았다. 수중 용탈 실험과 토양 용탈 실험을 통해 N, P, K의 각각의 양을 부산대학교 기초과학지원연구소의 EA 분석과 ICP 분석을 통해 살펴보았으며 완효성 정도를 확인해보았다.

나. 실험 결과

1) 제조된 펠렛의 물리적 성상

가) 펠렛형 완효성 비료의 외형적 특징

아래 Photo 2-12. 은 제조된 펠렛형 완효성 비료의 외관을 나타낸 것이다.



without starch



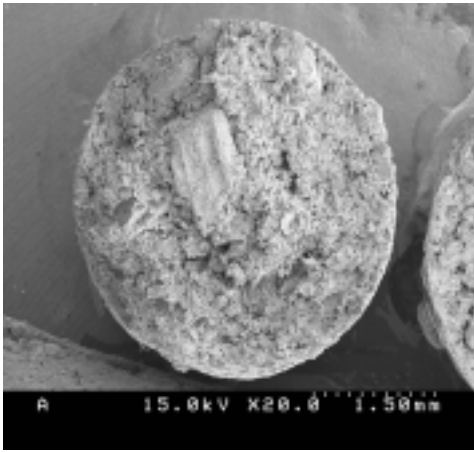
with starch

photo 2-12. Pellet type Slow releasing fertilizer

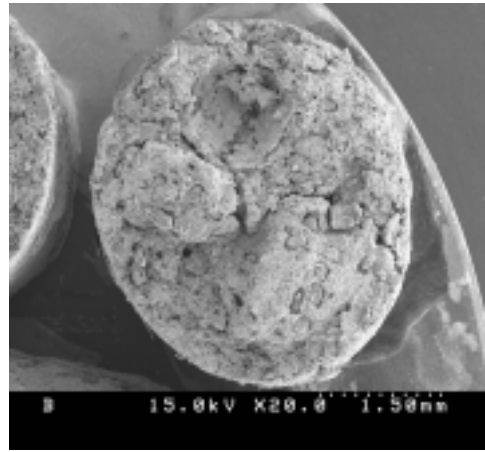
위의 좌측 사진에서 알 수 있듯이 전분 처리가 되지 않은 펠렛형 비료의 경우, 펠렛의 형상을 유지하며 충분히 제품이 형성될 수 있음을 보여준다. 우측 사진을 살펴보면 전분처리가 되어 펠렛의 색깔이 황토색을 띄고 있으며 역시 펠렛의 형상을 잘 유지함을 볼 수 있다. 이에 경제적인 측면에서 전분처리를 하지 않더라도 펠렛 형성이 무리 없이 가능할 수 있으므로 전분 처리 된 펠렛형 비료는 그 효율성이 낮다고 사료된다.

나) SEM을 통한 펠렛형 완효성 비료의 물리적 성상

Photo 2-13. 는 각각의 펠렛형 완효성 비료의 상부에서 촬영한 것이다.



without starch

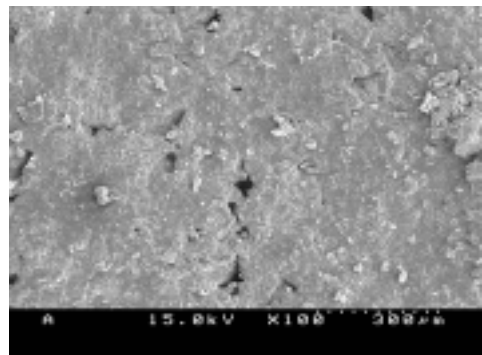
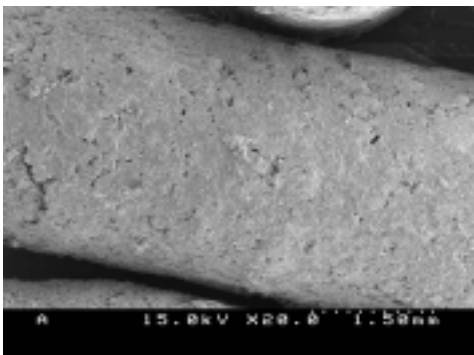


with starch

Photo 2-13. The upper part of Pellet type Slow releasing fertilizer

혼합 시 첨가된 복합비료의 형상을 전분 처리되지 않은 펠렛 비료와 전분 처리된 펠렛 비료 모두에서 살펴볼 수 있다.

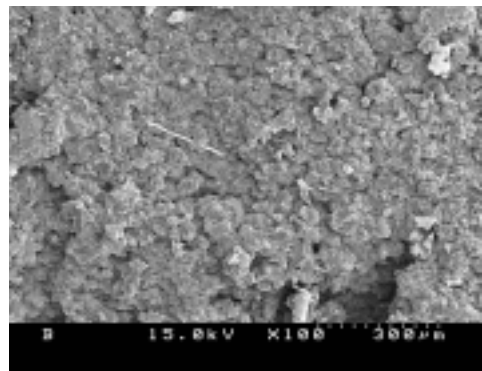
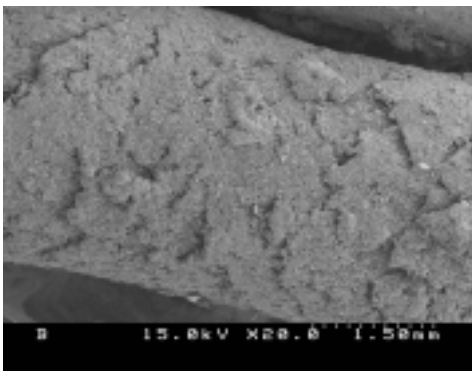
Photo 2-14.~2-15.은 펠렛형 완효성 비료와 전분 처리된 펠렛형 완효성 비료의 표면부를 촬영한 사진이다.



without starch

Photo 2-14. Surface portion of Pellet type Slow releasing fertilizer

Photo 2-14. 은 전분 처리되지 않은 펠렛의 표면부를 촬영한 사진이다. 표면부는 매끄러운 질감을 나타내고 있으며, 목탄에서 쉽게 찾아볼 수 있는 공극은 표면부에서는 잘 관찰되지 않았다. 이는 펠렛 공정 전처리 시 건식해리기를 통해 탄분이 되어 공극이 파괴되었을 뿐만 아니라, 펠렛 공정 시 고압고온과 사출과정을 통해 표면이 다듬어졌기 때문이라고 사료된다. 이로 인해서, 표면부에서 비료가 잡혀 있기보다는 부착되어 있는 것을 찾아 볼 수가 있다.

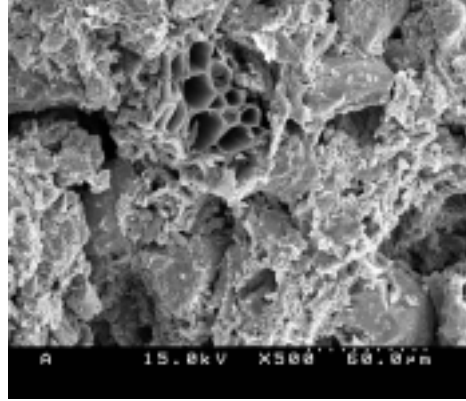
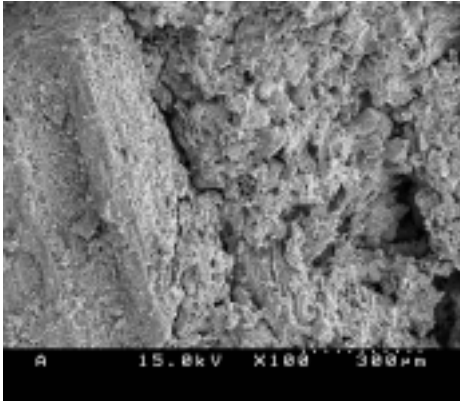


with starch

Photo 2-15. Surface portion of Pellet type Slow releasing fertilizer

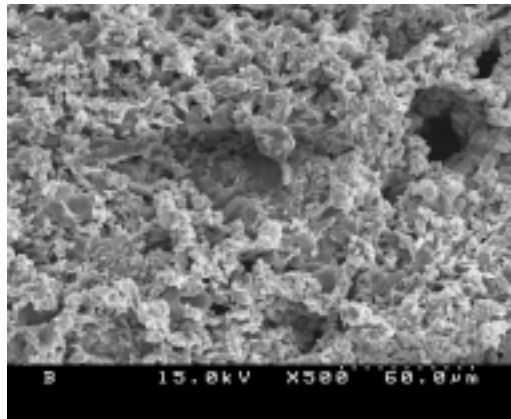
Photo 2-15.는 전분 처리가 된 펠렛의 표면부이다. 사진에서와 같이 Photo 14. 과 비교하여 표면이 비교적 거칠다는 것을 알 수 있다. 이는 전분이 펠렛 공정 시 펠렛 표면의 매끈함을 저해했음을 나타낸다. 하지만 비료의 결정은 전분 처리되지 않은 펠렛과 마찬가지로 표면부에 부착되어 있음을 알 수 있다.

Photo 2-16.~2-17. 은 펠렛형 완효성 비료와 전분 처리된 펠렛형 완효성 비료의 심층부를 촬영한 사진이다.



without starch

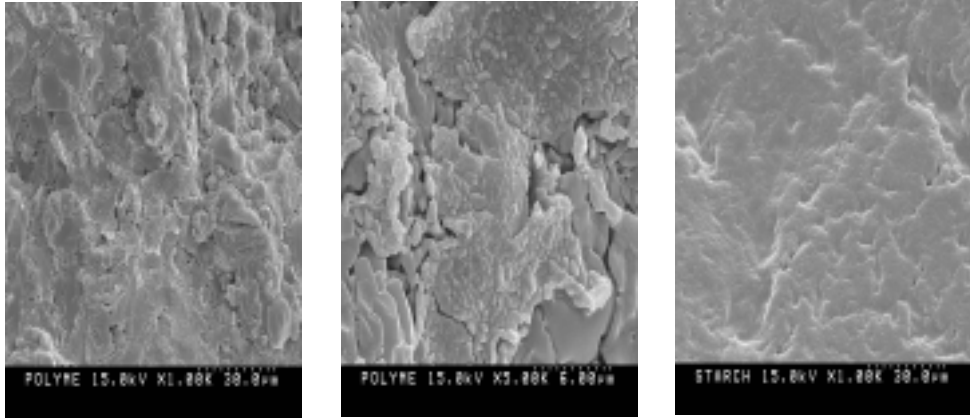
Photo 2-16. core portion of Pellet type Slow releasing fertilizer



with starch

Photo 2-17. core portion of Pellet type Slow releasing fertilizer

Photo 2-18.은 복합비료와 전분의 결정을 각각 나타낸 것이다. 각각의 사진들을 아래의 사진과 대조하여 보았을 때, 전분 처리되지 않은 비료와 전분 처리된 비료 모두 중심부까지 비료가 자리 잡혀 있었다. 또한 Photo. 2-6과 비교하여 볼 때, 목탄의 공극이 쉽게 찾아 볼 수 없었다. 이는 탄분 제조와 펠릿 공정 시 목탄이 강한 압력에 의해 분쇄되어 공극이 파괴되었음을 나타낸다. 이로 인해 비료는 목탄의 공극에 자리잡혀있지 못하고 미세 탄분과 혼합되어 굳어진 양상을 나타내고 있다.



(L.1)

(L.2)

(R)

photo 2-18. SEM of fertilizer (L.1, L.2) & starch (R)

따라서, 펠릿화 과정 시 전분을 첨가하지 않은 비료와 전분을 첨가한 비료 모두 특이한 문제점은 발견되지 않고 펠릿화가 가능하였으며 외관상 뚜렷한 차이점이 발견되지 않았다.

2) 용출 특성

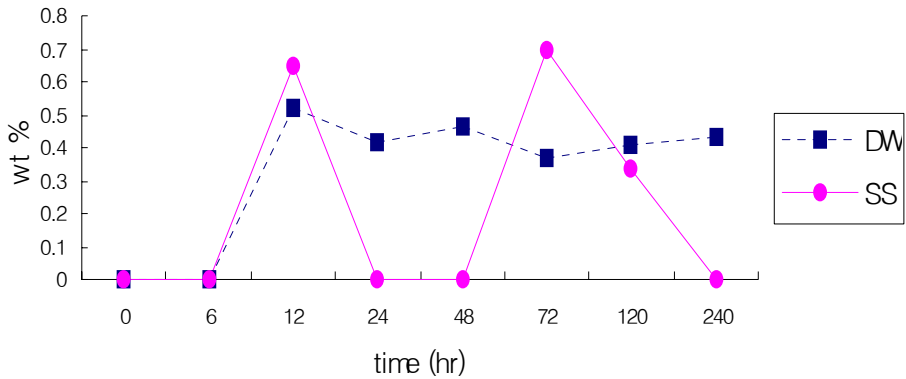
가) 전분 처리되지 않은 펠릿형 완효성 비료의 용출 특성

(1) 정치법 실험 결과

Fig. 2-12부터 Fig. 2-14는 증류수와 토양용액을 이용한 정치법에서 펠릿형 완효성 비료로부터 N, P, K 각각의 용출량을 나타낸 것이다. Fig. 2-12는 펠릿형 완효성 비료의 질소 성분 용출량을 나타낸 결과이다.

증류수와 토양용액 모두에서 실험개시 후부터 6시간 후 까지 질소 성분은 용출되지 않았으며 6시 이 후부터 용출되기 시작하였다. 증류수의 경우 실험개시 12시간 이후부터는 일정한 양이 검출되는 것으로 보아 질소성분이 더 이상 용출되지 않는다는 것을 알 수 있다. 토양용액의 경우 분석 시료의 성분이 액상임으로 인해 EA 분석 시 오차가 생겼기 때문에 24시간, 48시간 240시간에 일정한 수치

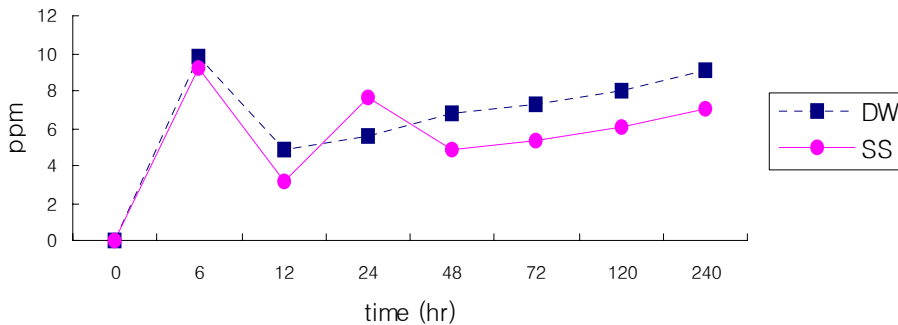
가 나오지 않았다고 사료된다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-12 Release pattern of N from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method (Pellet type)

Fig. 2-13은 펠렛형 완효성 비료의 인 성분 용출량을 나타낸 결과이다. 증류수와 토양용액 상호 비슷한 곡선을 나타내고 있다. 실험 개시 후부터 6시간까지 인 성분이 펠렛형 완효성 비료로부터 용출되어 나오는 것을 확인 할 수 있으나 6시간 이후부터 거의 일정한 양이 검출되는 것으로 보아 더 이상 용출이 되지 않는 것으로 생각된다.

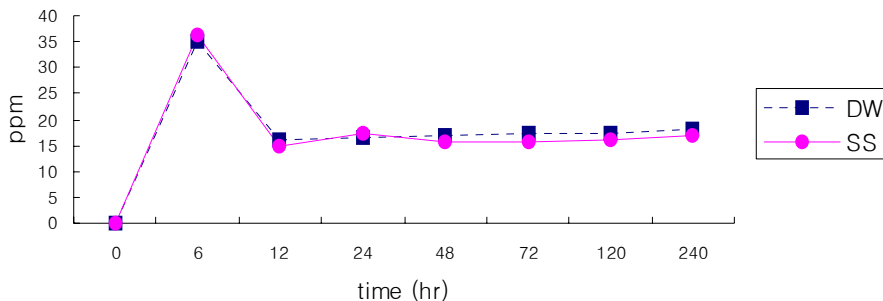


(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-13 Release pattern of P from charcoal by Distilled water and

Soil solution of static method (Pellet type)

Fig. 2-14는 칼륨 성분이 펠렛형 완효성 비료로부터 용출되어진 정도를 나타낸 결과이다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-14 Release pattern of K from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method (Pellet type)

칼륨역시 증류수와 토양용액 모두에서 일정한 패턴을 가지고 용출되었다는 것을 확인할 수 있다. 실험개시 6시간까지 칼륨은 용출되는 것을 확인할 수 있으나 그 이후 실험 종료일 까지 용출되지 않고 일정한 수치를 나타내는 것으로 보아 칼륨이 더 이상 펠렛형 완효성 비료로부터 빠져나오지 않았다는 것을 알 수 있다.

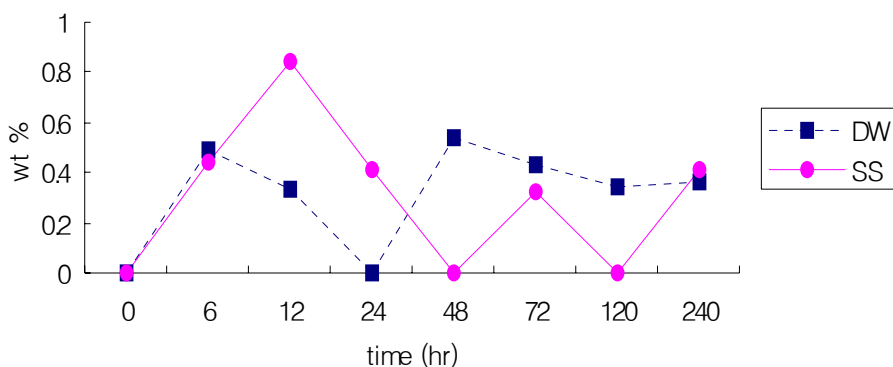
펠렛형 완효성 비료의 경우 비료 제조 시 질소, 인, 칼륨의 정량을 확인 할 수 있다는 점과 시비 시 작업능률면에서 효율적인 장점이 있으나 정치법 결과 질소, 인, 칼륨이 실험개시 48시간 이내 모두 용출되는 현상이 나타났다. 펠렛형 완효성 비료는 비료성분과 목탄 분말과의 열압에 의한 강한결합으로 인해 수화, 확산, 양이온 교환반응 등과 같은 용출특성이 잘 나타나지 않았다. 이에 정치 상태에서 지효성은 없다고 사료된다. 따라서 정치 상태의 실험에서 굴참나무 탄화목을 함침시켜 제조한 완효성 비료가 펠렛형 완효성 비료보다 지효성이 월등이 뛰

어나나는 것을 알 수 있다.

(2) flow법 실험 결과

Fig. 2-15부터 Fig. 2-17는 펠렛형 완효성 비료의 증류수와 토양용액을 적하시키는 flow 실험을 통한 질소, 인, 칼륨의 용출 결과이다. Fig. 2-15은 펠렛형 완효성 비료로부터 용출되어 나온 질소의 용출 결과이다.

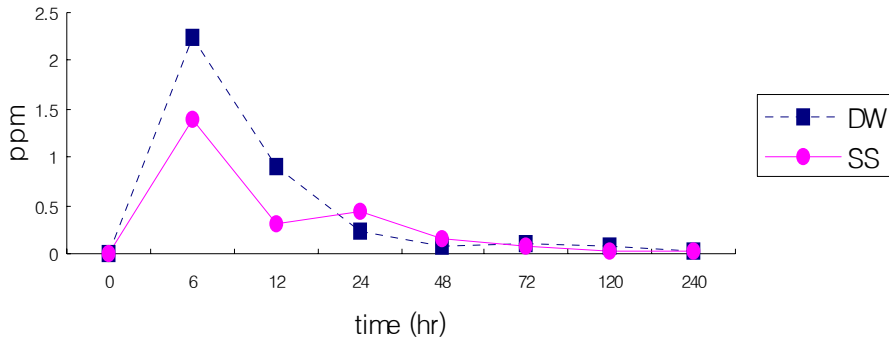
증류수를 적하시킨 경우 실험 개시 6시간 까지 일정하게 증가하였으나 다시 감소하였고 24시간 이후 다시 용출되며 48시간 이후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 토양용액을 적하시킨 경우 역시 증류수를 적하시킨 실험과 거의 유사한 수치를 나타내었다. 이는 시료자체의 성분이 액상임에 의해 EA분석 시 생기는 오차와 펠렛 자체에 질소 성분이 표면과 공극에 일정하게 결합되지 못하였기 때문에 펠렛으로부터 불규칙적으로 용출된 것으로 사료된다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-15 Release pattern of N from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method (Pellet type)

Fig. 2-16은 펠렛형 완효성 비료에 증류수와 토양용액을 적하 시키는 flow 실험 결과 인 성분의 용출 결과를 나타낸 것이다.

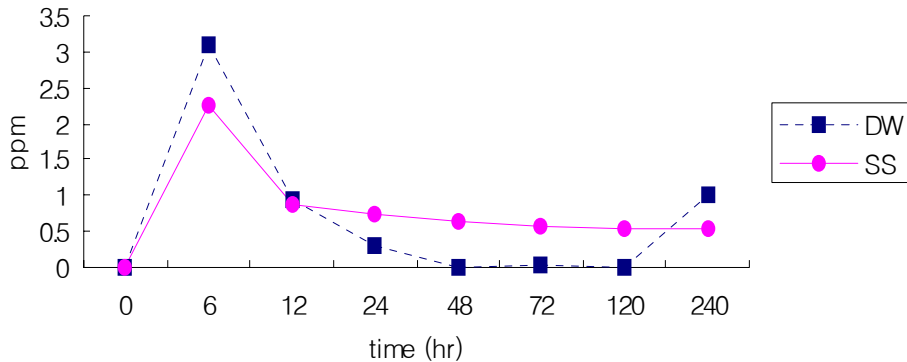


(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-16 Release pattern of P from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method (Pellet type)

인의 경우 증류수와 토양용액 모두에서 실험 개시 6시간 까지 일정하게 용출됨을 알 수 있다. 하지만 그 이후 점차 감소하다가 48시간 이후 거의 용출되지 않았다. 이는 펠렛형 완효성 비료의 정지 상태 실험 결과 맥락이 일치한다.

Fig. 2-17은 펠렛형 완효성 비료로부터 용출된 칼륨 성분의 용출 결과를 나타낸 것이다. 인과 마찬가지로 증류수와 토양용액을 적하시키기 시작한 후 6시간까지 칼륨이 용출되기 시작하였다. 하지만, 증류수를 적하시켰을 경우 48시간 이후 용출되지 않았으나 240시간이후 다시 용출되기 시작하였다. 토양용액의 경우 칼륨 성분이 12시간 이 후 일정한 양이 꾸준히 용출되는 지효성이 나타났다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-17 Release pattern of K from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method (Pellet type)

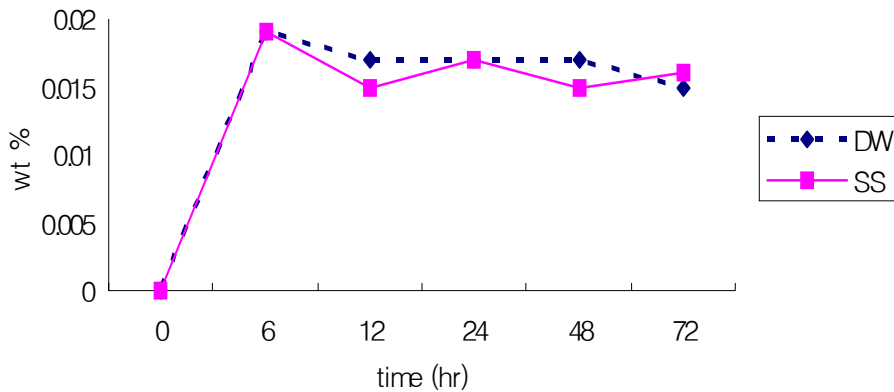
펠렛형 완효성 비료의 flow 실험 결과 질소, 인, 칼륨 모두 실험 초기에는 용출량이 증가하였으나 48시간 이후 거의 용출되지 않았음을 발견할 수 있었다. 이는 굴참나무 탄화목에 주입된 완효성 비료에 비해 지효성이 상당히 떨어지며, 펠렛 제조 시 비료와 목탄분말이 일정비로 결합되지 않음으로 인해 용출 실험 시 불규칙적으로 비료성분이 용출되어 나왔다는 것으로 사료되며 정치법에서의 전술된 바와 같이 그와 유사한 결과임에 사료된다.

나) 전분 처리된 펠렛형 완효성 비료의 용출 특성

(1) 정치법 실험 결과

Fig. 2-18은 안정화 상태에서 실험한 질소의 용출 결과를 나타낸 것이다. 전분 처리된 펠렛형 완효성 비료의 경우 전분 처리되지 않은 펠렛형 완효성 비료의 결과와는 달리 질소는 실험개시부터 용출되기 시작하였으며, 반응 6시간 이후부터 일정한 수치가 검출되었다. 이는 시비 후 6시간까지 비료의 성분이 유출되어 나오고 그 이후로는 유출되지 않는다는 것으로 알 수 있지만, 실제 현장에 적용된 경우 자연 기후 조건에 따른 시비 효능은 환경적 요인에 지배적인 영

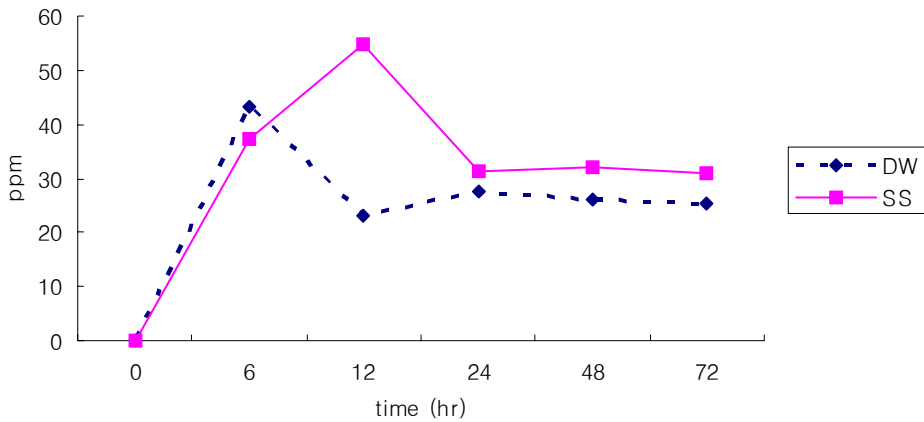
향을 받기 때문에 신중한 검토가 필요할 것으로 사료되고, 질소의 초기 용출이 과다할 경우 작물의 도복 현상이 발생할 수 있는 문제점이 제기될 수 있으므로 향후 질소질의 용출을 제한할 수 있는 방법의 연구가 필요할 것으로 사료된다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-18 Release pattern of N from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method (Pellet type with Starch)

Fig. 2-19에서는 안정화 상태의 인의 유출 결과이다.

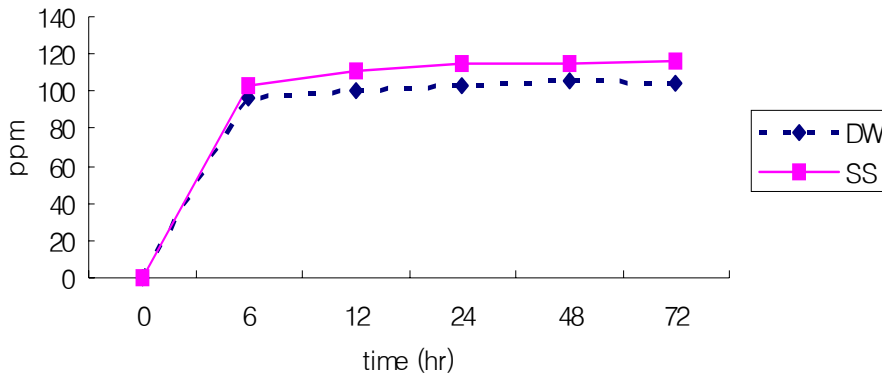


(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-19 Release pattern of P from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method (Pellet type with Starch)

현재 농가에서 일반적으로 사용되고 있는 4종 복합비료 중 인의 역할은 식물의 도복방지를 위해 사용되는 경우가 많다. 인의 경우 용출 정도가 질소질에 비해 서서히 용출되어야 하며, 초기 인의 용출정도가 많을 경우 인성분으로 인한 식물의 성장 억제 현상이 파생될 수도 있다. 인은 실험 개시부터 6시간까지 일정하게 성분이 유출되었으며, 이 후 증류수의 경우 일정하게 검출되는 것으로 보아 용출이 끝난 것으로 사료되며 토양용액은 전술된 바와 같이 양이온에 의한 치환 반응에 의해 6시간 정도 더 검출된 것으로 생각된다. 24시간 이 후 일정한 양이 검출되는 것으로 보아 용출이 종료되었다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2-20는 칼륨의 용출 실험 결과이다. 칼륨의 용출결과는 증류수와 토양용액 모두의 경우에서 실험 개시부터 용출되기 시작하였으며 개시 후 6시간까지 용출되었으며 그 이후로는 일정한 수치를 나타내어 N, P의 경우와 크게 다르지 않다는 것을 알 수 있다.



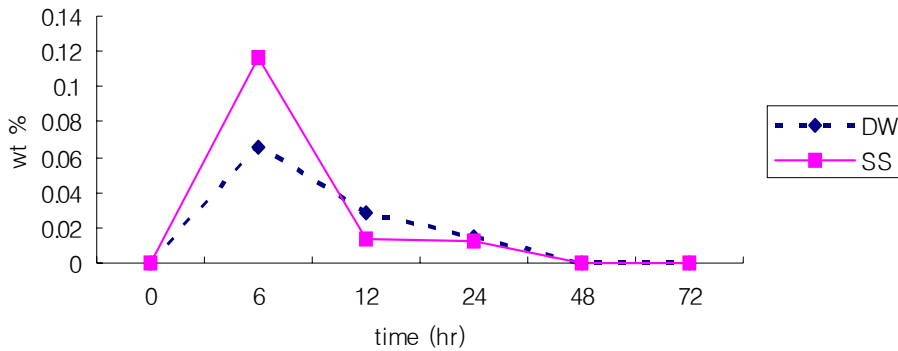
(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-20 Release pattern of K from charcoal by Distilled water and Soil solution of static method (Pellet type with Starch)

하지만, 전분 처리되지 않은 펠렛형 완효성 비료와 비교하여 용출 실험 개시 후 질소, 인, 칼륨의 성분이 용출되어 나오며 용출된 성분의 양도 많이 검출되었다는 것을 알 수 있다. 이는 전분 처리된 펠렛형 완효성 비료의 용액 침전 시, 전분이 수분에 의해 용해가 일어나며 이 과정에서 복합비료의 성분이 용출되어 검출되었다고 판단된다. 이것은 펠렛형 완효성 비료의 제조 시, 탄분과 복합비료가 혼합되어 있는 인력보다 복합비료와 전분사이의 인력이 더 강하게 결합되어 있기 때문이라 사료된다.

(2) flow법 실험결과

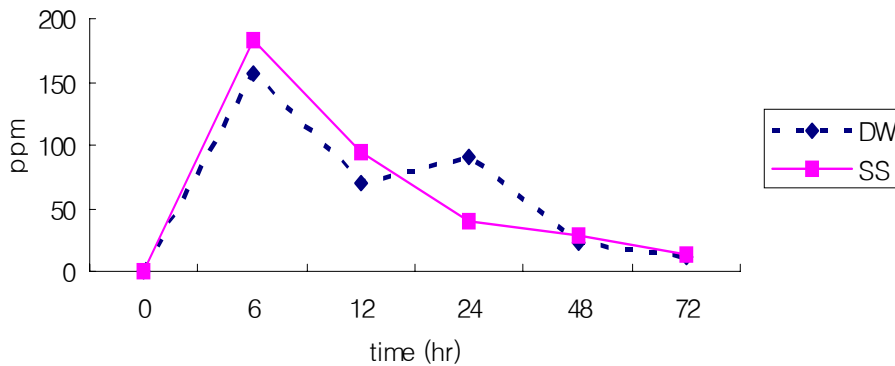
Fig. 2-21은 전분 처리된 펠렛형 완효성 비료의 flow 실험 중 질소의 결과를 나타낸 것이다. 질소의 경우 실험개시부터 6시간까지 검출이 되었으며 그 이후로는 검출되는 양이 줄어들면서 48시간 이후부터는 검출이 이루어지지 않아 용출이 완료되었다고 할 수 있다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-21 Release pattern of N from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method (Pellet type with Starch)

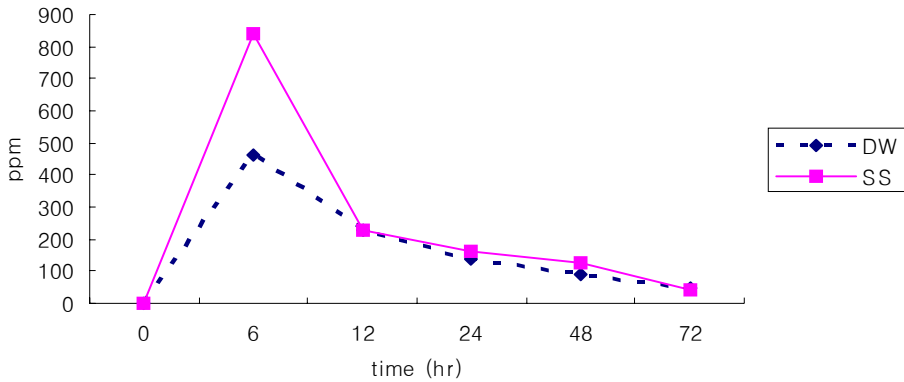
Fig. 2-22 는 인의 용출 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 개시 후 6시간 후까지 검출되는 양이 증가했으나 실험 종료 후까지 계속적으로 검출되는 양이 줄어들었다는 것을 알 수 있다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-22 Release pattern of P from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method (Pellet type with Starch)

Fig. 2-23 은 칼륨의 용출 실험 결과이다. 아래의 그림과 같이 용출은 실험개시 후부터 이루어졌으며, 실험 개시 6시간까지 검출되는 양이 증가하였으나 이후 실험 종료까지 점점 줄어들었다. 이는 인과 비슷한 양상을 나타낸다.



(DW : Distilled Water, SS : Soil Solution)

Fig. 2-23 Release pattern of K from charcoal by Distilled water and Soil solution of flow method (Pellet type with Starch)

전분을 이용한 펠렛형 완효성 비료의 flow 실험 결과에서 알 수 있듯이 전분 처리되지 않은 펠렛의 실험과 비교하여 검출되는 질소, 인, 칼륨의 양이 많았으며 실험 개시와 동시에 용출되기 시작하였다. 하지만, 초기에 다량으로 용출된 이후 급격하게 용출되는 양이 줄어드는 불규칙적인 용출특성을 나타내었다. 이는 전분 처리 되지 않은 펠렛형 비료와 그 맥락을 같이 하며, 대부분의 실험 결과에서 48 시간 이내에 용출이 정지되었기 때문에 목탄에 복합비료를 감압 주입시킨 완효성 비료에 비하여 상대적으로 지효성이 낮다고 판단된다.

따라서, 펠렛형으로 비료를 제조함에 있어 보관, 관리적인 측면에서는 효율성을 발휘 할지 모르나 완효성 비료의 목적인 시비 시 완효성, 경제성, 시간과 노동력 절감 등의 기능성 측면에서 살펴보면, 목탄에 복합비료를 감압 주입 시킨 완효성 비료의 제조가 더 이용가치가 높다고 생각된다.

다. 결론

1. 전분 처리되지 않더라도 다른 별도의 공정 과정 없이 펠렛화가 가능하다.
2. 전분 처리 되지 않는 펠렛과 전분 처리된 펠렛의 외형은 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다.
3. 펠렛화 공정은 목탄 내 공극을 파괴시키며, 공극 속에 비료의 결정을 만들기 보다는 혼합되어 부착되어진 현상을 나타낸다.
4. 정치법, flow 실험 결과 질소, 인, 칼륨 모두 실험 개시 48시간 이내 모두 용출되는 현상이 나타났다.
5. 굴참나무 탄화목에 비료를 함침시켜 제조한 완효성 비료가 펠렛형 완효성 비료보다 지효성이 월등히 뛰어나다.

2. 시제품 제조를 위한 적정 공정 조건 확립과 기능성 발현 검증 및 시장성 분석

본 연구는 목탄을 이용한 완효성 비료의 제조 시에 가장 효율을 높일 수 있는 적정조건을 찾고 완효성 비료 제조를 통해 시비 시 소요되는 경제적, 시간적, 노동력 손실, 환경오염을 최소화 하고 목탄을 이용한 완효성 비료의 실질적인 효과를 밝히는데 그 연구목적이 있다.

본 연구에서 개발된 제품의 시장 접목을 위해서는 반드시 시제품을 제조하여 현장에 적용할 수 있는 조건을 최적화 할 필요성이 있으며, 그로 인해 본 연구개발 제품의 시장 접목이 용이해질 수 있을 것으로 생각되며, 따라서 본 연구에서 최적 공정과 조건을 탐색하는데 그 연구 목적이 있다.

가. 재료 및 방법

1) 목탄

본 연구에서는 굴참나무(*Quercus variabilis*) 간벌재(경북대학교 연습림에서 채취)를 가로, 세로, 높이 (2cm × 2cm × 1cm)로 절삭한 목재를 공시재료로 하였다. 공시재료의 물리적 특성을 알아보기 위해서 105±5℃의 건조기에서 4시간 건조 후 방냉하여 무게를 반복 측정하여, 수분 함량과 각 공시재료의 흡수율을 측정하였고, 목탄 제조를 위한 탄화조건은 600±25℃의 회화로에서 4시간 동안 가열, 탄화한 후 방냉하여 목탄을 제조하고, 제조된 목탄의 무게를 측정한 뒤 전건무게와 비교, 탄화율을 각각 조사하였다.

2) 복합비료

본 연구에서 목탄에 함침 시키기 위한 복합비료는 H사(이스라엘)에서 나오는 P를 공시 복합비료로 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 복합비료의 화학적 성상은 상기에서 나타낸 Table 2-4와 같다.

3) 실험 방법

가) 감압 주입 처리

농축기(EYELA ROTARY VACUUM EVAPORATOR, TOKYO RIKAKEKAI CO., LTD)를 통하여 H사에서 시판되는 복합비료 P를 감압 주입하였다. 복합비료 P의 포화 수용액 속에 제조된 목탄을 침전시킨 후 농축기를 사용하여 Table 2-9.의 조건으로 실험을 행하였다. 그 후 105±5℃의 건조기 속에서 4시간 건조 후 방냉하여 전진 시켰다.

Table 2-9. Conditions of Impregnating Experiment

온도(℃)	시간(min)
40	20, 40, 60
60	
80	

나) SEM촬영

조건별로 제조된 완효성 비료 속의 N, P, K 결정화 정도의 차를 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-570)으로 촬영을 실시하였다. SEM 촬영은 각 조건별 완효성 비료의 표면부와 중심부를 위주로 각각 촬영하였다.

다) 기능성 검증 실험

제조된 완효성 비료가 실질적으로 식물의 생장률에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 열무종자를 사용하여 3주간 실험을 행하였다. 조건은 완효성 비료를 시비한 군, 복합비료를 시비한 군, 무처리 군 등 3군으로 설정하였으며, 각 군마다 동일한 일조량과 수분을 공급하였다. 실험 개시 3주 후 열무의 각 부분의 길이와 굵기를 측정하여 비교하였다.

나. 실험 결과

1) 공시재료의 기초특성

Table 2-10.은 굴참나무를 탄화시킨 목탄의 중량과 탄화율을 나타낸 것이다.

Table 2-10. Weight & charcoal ratio of *Quercus variabilis*

	sample1	sample2	sample3	평 균
전건중량(g)	2.98	2.97	3.35	3.1
탄화목중량(g)	0.64	0.62	0.75	0.67
탄화율(%)	78.5	79.1	77.6	78.4

Table 2-11.는 본 연구에서 제조된 탄화목에 비료를 감압 주입 시킨 후 중량변화의 결과를 나타낸 것이다.

농도가 가장 높을 때의 조건인 80℃에서 60분간 감압 주입 처리를 했을 때의 중량차이 평균과 40℃에서 40분간 감압 주입 처리를 했을 때의 중량차이 평균이 유사하게 나타는 것을 알 수 있다. 또한, 이전 연구에서 복합비료 포화 수용액 속에 목탄을 침전, 농축기를 사용하여 상온에서 4시간 간격으로 24시간 동안 감압과 해제를 반복 한 후, 105±5℃의 건조기 속에서 4시간 건조 후 방냉하여 전건 시킨 목탄의 중량차 역시 0.50g 으로서 본 실험 결과와 크게 다르지 않다는 것을 알 수 있으며 시간, 에너지, 능률적인 면에서 40℃에서 40분간 감압 주입 처리를 하는 것이 복합비료를 굴참나무 목탄의 공극 안에 주입시키기에 가장 적절한 조건이라는 것을 알 수 있다.

Table 2-11. Weight difference of before & after Impregnating experiment

		sample1			sample2			sample3		
		감압전 (g)	감압후 (g)	중량 차이 (g)	감압전 (g)	감압후 (g)	중량 차이 (g)	감압전 (g)	감압후 (g)	중량 차이 (g)
40℃	20분	0.60	0.95	0.35	0.72	1.19	0.47	0.73	1.08	0.35
	40분	0.64	1.13	0.49	0.73	1.29	0.56	0.73	1.15	0.42
	60분	0.70	1.14	0.44	0.74	1.14	0.40	0.73	1.22	0.49
60℃	20분	0.71	1.11	0.40	0.66	1.14	0.48	0.71	1.13	0.42
	40분	0.74	1.16	0.42	0.61	1.07	0.46	0.74	1.18	0.44
	60분	0.69	0.96	0.27	0.72	0.79	0.07	0.59	0.97	0.38
80℃	20분	0.64	0.94	0.30	0.74	1.11	0.37	0.71	1.11	0.40
	40분	0.74	1.04	0.30	0.75	1.07	0.32	0.72	1.02	0.30
	60분	0.70	1.24	0.54	0.63	1.03	0.40	0.71	1.27	0.56

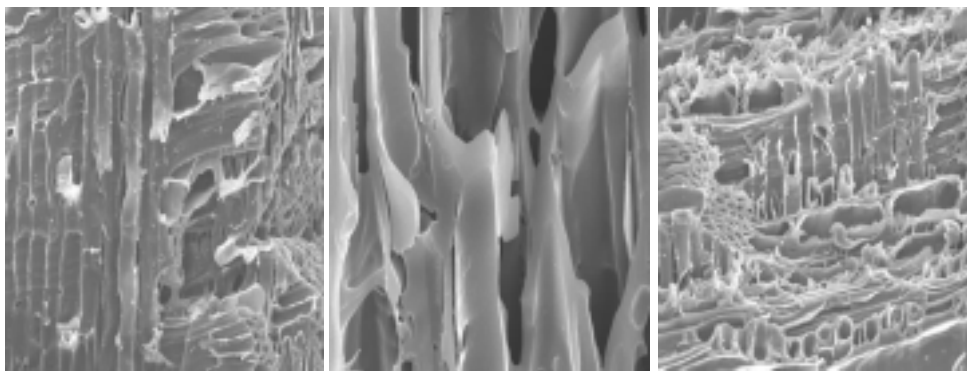
Table 2-12.는 탄화목에 비료를 감압 주입 시킨 후 중량변화의 결과 평균을 나타낸 것이다.

Table 2-12. Average weight of before & after Impregnating experiment

온 도	시 간	감압 전·후 중량차이 평균(g)
40℃	20분	0.39
	40분	0.49
	60분	0.43
60℃	20분	0.43
	40분	0.44
	60분	0.24
80℃	20분	0.36
	40분	0.31
	60분	0.50

2) SEM 을 통한 조건별 완효성 비료의 물리적 성상

Photo 2-19.~2-20.는 완효성비료의 SEM촬영 결과이다.



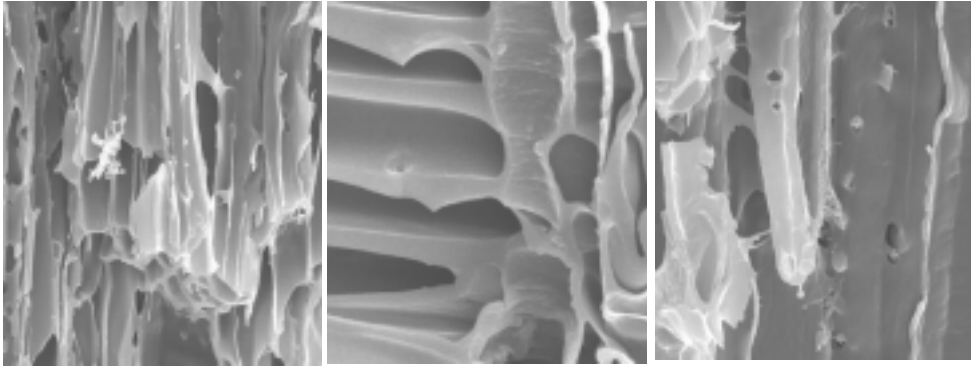
40℃ 40분

60℃ 60분

80℃ 60분

(15.0kV x1.00K 30.0μm)

Photo 2-19. Core section of Impregnated Fertilizer in Charcoal



40℃ 40분

60℃ 60분

80℃ 60분

(15.0kV x1.00K 30.0 μ m)

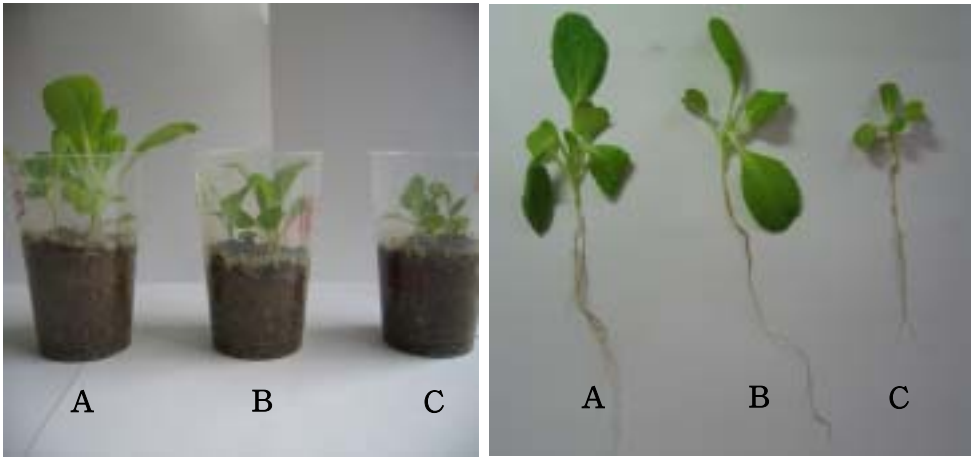
Photo 2-20. Surface section of Impregnated Fertilizer in Charcoal

Photo 2-19.~2-20. 에서 살펴보면 목탄의 중심부와 표면을 살펴본 결과 복합비료가 들어가 있다는 것이 확인되었다. 완효성비료를 제조하는데 적정조건이라고 생각되었던 40℃에서 40분간 감압 주입 시킨 sample과 80℃에서 60분간 감압 주입 시킨 sample의 SEM사진 촬영결과 두 sample 모두 공극에 복합비료 결정이 자리 잡고 있으며 그 정도 또한 비슷한 빈도로 들어있는 것이 확인되었다. 또한 감압 주입 실험 결과 감압전과 감압후의 중량차이가 가장 적었던 60℃에서 60분간 감압 주입 시킨 sample의 SEM사진을 보면 공극 속에 복합비료의 결정이 용이하게 찾아 볼 수 없는 것으로 확인되었다.

이것은 복합비료 포화수용액의 온도 40℃에서 40분간 감압 주입 처리하는 것이 가장 효율적인 감압 주입 적정 조건이라는 것을 뒷받침한다.

3) 발아능 실험을 통한 완효성 비료의 기능성 발현의 상관관계 검정

아래의 Photo 2-21.과 Table 2-13.은 열무에 완효성 비료, 복합비료, 무처리 군의 결과이다.



A : 완효성 비료 시비 B : 복합비료 시비 C : 물

Photo 2-21. Development condition of Radish

Table 2-13. Effect of Slow release fertilizer on Radish

	A(완효성비료)	B(복합비료)	C(물)
뿌리길이(mm)	135.11	89.63	69.73
줄기굵기(mm)	1.89	1.75	1.78
줄기길이(mm)	17.14	15.22	14.31
잎 길이(mm)	93.52	68.20	44.42
잎폭길이(mm)	29.24	19.68	17.12

Photo 2-21.과 Table 2-13.에서 보는 바와 같이 뿌리는 완효성 비료를 시비하는 것이 복합비료와 물만 시비하는 것 각각 150%, 190% 이상의 뿌리 길이 성장을 하는 것으로 나타났다. 줄기의 경우 113%, 120% 정도의 길이 성장을 하였으며, 잎폭의 길이는 150%, 176% 이상의 월등한 길이 성장률을 보인다는 것을 알 수 있다.

다. 완효성 비료의 판매가격 및 목탄을 이용한 완효성 비료의 가격책정

아래의 Table 2-14.은 2006년도 완효성 비료의 성분에 따른 판매가격이다.

Table 2-14. Price differences of slow release fertilizer in different seasons

(단위 : 원/20kg 포)

성분량(질소-인-칼륨)	농업인판매기준가		비농업인 판매가격
	성수기	비수기	
18-7-9	14850	14550	16830
12-8-12	11900	11700	13310
18-8-8	13650	13350	15290
22-10-10	15650	15350	15290
18-7-10	14950	14650	16940
16-9-12	14250	14000	16170
13-6-7	11150	10950	12540
11-4-5	13250	13000	14850
15-5-10	12000	11750	13420

위에 표에서 알 수 있듯이 현재 완효성 비료는 12000원에서 16000원 선을 중심으로 거래되고 있다. 또한 완효성 비료의 가격을 결정하는 것은 질소, 인, 칼륨의 구성 비율이 아니라는 것을 알 수 있다.

이는 다른 비료가 3000원에서 10000원 사이에서 판매되는 것을 비교해 보았을 때 비교적 고가로 판매되고 있다고 생각 할 수 있다. 또한 완효성 비료의 가격을 결정하는 것은 소비자의 구매성향과 인지도, 비료 제조 공정 시 생산단가가 가장 중요한 결정 사항이라 사료된다.

현재 목탄을 이용한 완효성 비료의 경우 질소, 인, 칼륨의 구성비가 Table 2-7. 에서 알 수 있듯이 9-7-10 를 가지고 있으며 Table 2-14.와 비교해 보았을 때 구성비의 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있으며 가격책정 시 위의 가격선에서 비용을 책정하여도 무방할 것으로 생각된다.

라. 결론

1. 목탄을 복합비료 포화 수용액 속에 80℃, 60분 간 처리하였을 때 0.50g 으로서 가장 큰 중량 차이를 나타내었다.
2. 60℃, 60분간 처리하였을 때 0.24g 으로서 가장 적은 중량차이를 나타내었다.
3. 에너지 효율성, 경제성, 공정 시간 단축, 노동력 절감 등을 중심으로 생각해보았을 때,
4. 0℃에서 40분간 처리하였을 때 가장 이상적인 공정조건이다.
5. 열무의 생장은 물과 복합 비료만을 시비하는 것보다 목탄 완효성 비료를 첨가할 경우 생장률이 113%~190% 이상의 월등한 생장을 하는 것으로 나타났다.
6. 목탄을 이용한 완효성 비료의 경우 질소, 인, 칼륨의 구성비는 시판 중인 완효성 비료와 비교해 차이가 없다.
7. 완효성 비료의 가격은 20kg 1포에 12000원에서 16000원 사이가 시장 경쟁력을 가진다.

제3절. 목질 다공질체를 이용한 농업 미생물 고정화 기술 개발

제3-1절. 유용 산업 미생물 효소자원의 분리 및 확보

1. 서론

포도주는 전 세계적으로 널리 소비되고 있는 대중적인 알코올 음료로서 포도주의 페놀성분은 심장질환, 암, 노화, 동맥경화와 같은 만성적인 질병을 지연, 예방하는 효과가 있다고 알려져 있다. 최근 우리나라에서 포도주 소비가 급증하고 있으나, 그 소비의 대부분이 외국수입 포도주이므로 연간 2천만 달러의 막대한 외화를 낭비하고 있다. 전통적으로 세계적인 추세는 *V. vinifera* 종의 포도를 포도주 원료로 재배되고 있으나, 우리나라의 기후는 여름에 장마가 들고 특히 겨울에는 영하의 추운 날씨가 계속 되므로 *Vitis vinifera* 종의 재배에 적합하지 않다. 우리나라는 주 재배포도 품종의 비율이 Campbell's Early 70%, 세리단 13%, 거봉 8%, MBA 3%, 기타 6%로서 Campbell's Early가 거의 대부분을 차지하고 있다.

현재 국내에서 주로 재배되는 Campbell's Early 품종은 미국에서 개량한 *Vitis labrusca* 종에 속하며 우리나라 기후조건에 매우 적합하며, 향이 좋고, 오래 동안 생과로 먹어 왔으므로 우리의 구미에 잘 맞는 포도이다. 또한 당분의 함량이 15.1%로서 과즙 및 포도주의 제조에 적합한 특성을 가지고 있으나, 신맛이 너무 강하여 포도주로의 가공에는 문제점이 있다. 포도주의 품질은 원료인 포도의 품질과 발효기술에 많은 영향을 받으며 포도의 품질은 품종 및 재배지역의 기후와 재배환경에 따라 달라진다. 포도주용 포도는 당도가 20% 이상이 되어야 알코올 농도가 11% 정도의 포도주를 만들 수 있다. 또한 pH는 3.2에서 3.6 정도가 되면 적정 수준이며 총산의 함량이 0.6%에서 0.8%가 적당한 수준인데 Campbell's Early의 경우도 총산 0.65~0.85%, pH 3.2~3.5로 포도주의 제조에

적절하지만 산미가 강한 것이 특징이다.

포도의 유기산 중 tartaric acid와 malic acid의 함량이 70~90%로서 대부분을 차지하고 있으며 보통 9 mg/ml 가량이 들어있다. 유기산 함량은 포도주의 품질을 결정하는 중요한 요인이다. 포도의 malic acid 농도는 약 1~10 mg/ml 범위이며, 재배지역의 기후에 영향을 많이 받게 되는데 따뜻한 기후에서 재배된 포도보다 서늘한 기후에서 재배된 포도에 malic acid 함량이 높다. 일반적으로 우리나라 주 재배 품종인 Campbell's Early는 약 5.3 mg/ml의 malic acid를 함유하고 있다. Malic acid는 포도주의 신선도를 유지시키고, 유해한 bacteria로부터 피해를 막아주는 천연 방부제 역할을 하나, 과다하게 함유하면 신맛이 강해진다. 고산도 포도를 사용하여 포도주를 제조할 때 가장 간단한 방법은 CaCO_3 이나 Acidex 등을 이용한 중화방법이며, CaCO_3 로 중화시키면 tartaric acid가 주로 제거되고 Acidex는 tartaric acid와 malic acid를 같은 양 제거하는 것으로 알려져 있다. 그 외 *Oenococcus oeni* 등과 같은 유산균을 이용한 malo-lactic fermentation 방법과 *Shizosaccharomyces pombe*를 이용한 malo-alcoholic fermentation 등이 있으며, 역삼투압 여과의 이용과 포도 주스의 청징화를 위한 한외여과의 이용 등에 관한 보고가 있을 뿐 포도주의 유기산 제거와 관련된 보고는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국산 포도의 주품종인 Campbell's Early를 사용한 한국 토착형 포도주의 가공상의 문제점인 산도조절을 위해, 포도주 발효과정 중에 신맛을 강하게 나타내는 유기산인 malic acid와 tartaric acid를 분해하는 미생물을 분리하고 목질 다공질체에 의한 미생물의 고정화를 통하여 포도주의 산미 조절에 적합한 방법을 찾아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

1) 균주, 배지 및 실험재료

본 실험에 사용한 균주는 본 연구실에서 보관중인 *Saccharomyces cerevisiae*

IFO 1, *S. cerevisiae* TCY1, 한국 종균협회에서 분양 받은 *S. cerevisiae* KCCM11215와 *Schizosaccharomyces pombe* 7168을 사용하였다. 또한, 포도주에 함유되어 있는 malic acid의 분해를 위하여 본 연구에서 분리 동정한 malic acid 분해 효모를 사용하였으며 그리고 tartaric acid의 분해를 위하여 본 연구에서 분리 동정한 tartaric acid 분해 세균을 사용하였다.

Tartaric acid 분해 세균의 배양에는 AE-TA 배지(L-tartaric acid 0.2%, Bacto peptone 0.3%, yeast extract 0.2%, ethanol 1.0%)를 사용하였다. Tartaric acid 분해 정도를 측정하기 위하여 AE-TA 배지 또는 Cooper배지에 0.2% 또는 0.5%의 L-tartaric acid를 탄소원으로 첨가하고 0.1%의 glutamine을 질소원으로 첨가한 배지를 NaOH로 pH 4.0으로 조정하여 사용하였다. 효모의 배양을 위한 배지로는 YPD 배지(1% yeast extract, 2% peptone, 2% glucose)를 사용하였으며 malic acid 분해 효모의 분리 및 malic acid의 분해정도를 조사하기 위한 배지로는 YNB-malic 배지(0.17% Yeast nitrogen base w/o amino acids & ammonium sulfate, 0.5% ammonium sulphate, 2% malic acid)를 사용하였다.

Table 3-1. Composition of media used in this study

Media	Ingredient	Concentration (%)
YPD medium	Yeast extract	1.0
	Peptone	2.0
	Glucose	2.0
YNB medium	Yeast nitrogen base(w/o AA&AS)	0.17
	Glucose	2.0
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5
AE-TA medium	Bacto peptone	0.3
	Yeast extract	0.2
	Ethanol	1.0
	L-Tartaric acid	0.2
Cooper medium	Minimal salts	100 ml
	10% CaCl ₂	1 ml
	Vitamins	1 ml
	Glutamine	0.1
	L-Tartaric acid	0.2

균의 배양은 30℃에서 하룻밤 동안 배양한 종배양액을 1%(v/v)되게 새로운 배지에 접종하여 30℃에서 150 rpm으로 진탕 배양하였다. 포도주 발효에 사용한 원료 포도는 2003년부터 2005년 9월 하순경 경북 상주에서 수확한 Campbell's Early 중 상품을 구입하여 사용하였으며 필요에 따라 -20℃에서 보관하면서 해동하여 사용하였다.

2) 유기산 분해 미생물의 분리

Tartaric acid 분해 세균의 분리를 위하여 포도 한 송이를 밀봉하여 30℃에 1개월 동안 방치한 후 AE-TA(1% L-tartaric acid를 함유한 AE 배지), AE-PT(1% potassium tartarate를 함유한 AE 배지) 고체배지에 도말 배양하여

콜로니를 분리하였다. 각 분리 균주를 YPD 액체 배지에 접종하여 24시간 배양 후 이 배양액을 0.2%와 0.5% L-tartaric acid를 함유한 Cooper 배지에 2%(v/v)를 접종하여 배양한 후 tartaric acid 분해정도를 조사하여 tartaric acid의 분해능이 뛰어난 균주를 분리하였다.

Malic acid 분해 효모를 분리하기 위하여 포도주 박을 실온에서 보관하면서 시료를 검체하여 YNB에 유일 탄소원으로 malic acid (2.0%, w/v)를 첨가한 액체 배지를 사용하여 30°C에서 150 rpm으로 3일간 진탕 배양하였다. 배양액을 YNB-malic acid 고체 배지에 도말하여 30°C에서 2일간 배양한 후 콜로니를 형성하는 균주를 1차 선별하였다. 선별된 균주를 YNB-malic acid 액체 배지에 다시 배양하여 잔존하는 malic acid의 함량을 측정된 후 잔존 malic acid 함량이 가장 낮은 균주를 최종 선별하였다.

3) 유기산 분해 미생물의 동정

Tartaric acid 분해 세균의 동정을 위하여 분리 균의 배양학적, 형태학적 및 생화학적 특성을 조사하여 Bergey's Manual of Systematic Bacteriology 제 2판에 따라 동정하였으며 지방산분석, API 20E kit 및 16S rDNA의 염기서열 결정 후 상동성 검색을 통하여 확인하였다. API kit를 이용한 동정은 배양된 분리균을 API kit에 몇 100 μ l를 접종하고 30°C에서 24시간 반응시킨 후 biochemical test, assimilation test 그리고 fermentation test를 하였다. Biochemical test는 saline 용액에 시험균을 현탁하여 건조된 기질이 들어있는 kit의 cupules에 접종하여 배양 후 발색시약을 첨가하여 물질의 대사유무를 색의 변화로서 판정하였고, assimilation test는 최소배지에 현탁한 시험균을 탄수화물이 유일한 탄소원으로 들어있는 kit의 cupules에 접종 배양한 후 시험균이 이들 당을 이용할 수 있는지 여부를 탁도 변화로 알아보았다. Fermentation test는 당으로부터 산을 생산하여 pH의 변화로 판정하였다. GC-fatty acid 분석에 의한 분류동정은 세포막 및 세포벽의 구성물질인 LPS, phospholipid 등을 esterification 시킨 후 fatty acid의 조성 (Length, Branched, Unsaturated, Cyclo)을 분석함으로써 각 미생물을 분류 동정하는 방법으로 Hewlett-Packard (HP) 6890 gas chromatograph

(GC)를 사용하여 세포벽의 지방산 조성을 분석하였다. 시료는 HP 7683 autosampler를 사용하여 GC에 주입하였으며 data system으로는 MIDI사의 미생물 분류동정장치 (Sherlock system)를 이용하였다 (Table 3-2).

Malic acid 분해 효모의 동정을 위하여 분리 균의 배양학적, 형태학적 및 생화학적 특성을 조사한 후 Kurtzman과 Fell의 The Yeast, A Taxonomic Study에 따라 동정하였으며 rDNA의 ITS I과 ITS II의 염기서열을 결정한 후 상동성 검색을 통하여 확인하였다.

Table 3-2. GC conditions for the determination of fatty acids

Parameters	Conditions			
Column	Ultra-2(25m×0.2mm I.D., crosslinked 5% phenylmethyl silicon, film thickness 0.33 μm)			
Carrier gas	hydrogen			
Aux gas	nitrogen			
Air	air			
Column head pressure	9 psi			
Split ratio	100:1			
GC temperature information				
Injector temperature	300°C			
Detector temperature	300°C			
Initial temperature	250°C			
Initial time	0.00min.			
Ramp				
#	Rate(°C/min.)	Temp.(°C)	Time(min.)	
1	5.00	260	0.00	
2	40.00	310	1.50	

4) rDNA 분석

Tartaric acid 분해 세균의 16S rDNA 영역을 증폭하기 위하여 forward primer 5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG와 reverse primer 5'-GGTTACCTTGTTACGACTT를 제작하였으며 분리 효모의 ITS I과 ITS II 영역을 증폭하기 위하여 primer ITS 1 (5'-CGCGGATCCGTAGGTGAACCTGCGG)과 ITS 2 (5'-CGCGGATCCCTCCGCTTATTGATATG)를 제작하였다. PCR 반응은 10 μ l의 Taq DNA polymerase 완충용액 ($\times 10$), 8 μ l의 2.5 mM dNTP 혼합용액, 2 μ l의 주형 DNA (<1 μ g), 2 μ l의 100 pmol primer, 0.5 μ l의 Taq DNA polymerase (5 units/ μ l) 및 75.5 μ l의 멸균 증류수를 혼합하여 행하였다. PCR 반응은 94 $^{\circ}$ C에서 3분간 1회 처리한 다음 94 $^{\circ}$ C에서 1분, 45 $^{\circ}$ C에서 2분, 74 $^{\circ}$ C에서 1.5분의 cycle을 31회 반복하였으며 반응 후 PCR 산물은 agarose gel 전기영동으로 확인하였다.

PCR 반응 산물을 Dynabeads PCR Clean Up kit (DynaL Biotech ASA, Oslo, Norway)를 사용하여 정제한 후 DNA 염기서열 결정에 사용하였다. Sequencing 반응은 PCR primer를 sequencing primer로 사용하여 Big Dye terminator cycle sequencing kit (Applied BioSystems, Foster city, USA)의 방법에 따라 수행하였다. 반응은 95 $^{\circ}$ C에서 36초간 처리한 후, 다시 95 $^{\circ}$ C에서 36초, 50 $^{\circ}$ C에서 36초, 72 $^{\circ}$ C에서 84초의 cycle을 25회 반복하고, 4 $^{\circ}$ C에서 1회 cooling 하였다. Sequencing 반응산물은 Applied Biosystems model 3730XL automated DNA sequencing system (Applied BioSystems, Foster city, USA)을 사용하여 염기서열을 결정하였다.

5) Tartaric acid 정량

Tartaric acid 함량 분석은 0.2% tartaric acid를 함유하는 Cooper 배지에 균을 배양한 후 배양액 1 ml를 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 얻은 상등액 500 μ l에 1% ammonium metavanadate 500 μ l를 혼합하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였다. 동일한 방법으로 표준곡선을 작성하고 표준곡선으로부터 얻은 다음 식으로 tartaric acid 함량을 환산하였다.

$$\text{Tartaric acid (mg/ml)} = \Delta_{540} \times 0.7143$$

6) Malic acid 정량

Malic acid 함량 분석은 Goodban의 방법에 의하여 시료 1 ml에 진한 황산으로 용해한 1% 2,7-dihydroxynaphtalene 용액 0.1 ml와 진한 황산 6.0 ml를 혼합하여 20분간 반응시킨 후, 분광광도계를 이용하여 390 nm에서 흡광도를 측정하였다. 동일한 방법으로 작성한 표준곡선으로부터 흡광도에 대한 malic acid의 함량을 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

1) Tartaric acid 분해 세균의 분리

Tartaric acid와 malic acid는 우리나라에서 주로 재배되는 Campbell's Early 포도에 다량 함유되어 있어 포도 유기산의 약 90%를 차지하고 있다. Tartaric acid는 포도 주스의 가공이나 포도주의 제조에 있어서 tartaric acid 칼륨의 형태로 침전물을 형성하여 품질을 열화하는 한편 malic acid는 포도주의 제조 시 강한 신맛으로 인하여 포도주의 주질을 떨어뜨린다. 따라서 tartaric acid와 malic acid를 분해할 수 있는 효소 자원을 확보하고 이를 이용하는 기술의 개발은 포도 가공에 있어서 큰 의의가 있을 것으로 생각되어 tartaric acid와 malic acid를 분해할 수 있는 미생물 효소자원을 분리 확보하고자 하였다.

Tartaric acid를 분해 할 수 있는 균주를 분리하기 위하여 경북일원의 포도 과수원 토양과 포도주 주박으로부터 0.2% tartaric acid를 유일한 탄소원으로 함유하고 있는 배지를 사용하여 tartaric acid를 이용할 수 있는 13 균주를 분리 하였다. 분리 균주에 의한 tartaric acid의 분해 정도를 알아보기 위하여 0.2%, 0.5% tartaric acid를 함유한 Cooper 배지에 균을 접종하여 4시간 간격으로 생육도와 잔존 tartaric acid 함량을 조사한 결과는 Fig. 3-1과 같다. 그 결과 대조 균주인 *S. cerevisiae* TCY1은 전혀 tartaric acid를 분해하지 못하였으나 분리 균주 모두 특히 균주 KMBL 5777과 KMBL 5778은 균의 생육과 더불어 현저한 tartaric acid의 감소 현상을 나타내었다. 특히 0.2%의 tartaric acid를 함유하는

경우보다 0.5%의 tartaric acid을 함유하는 경우 균의 증식 및 tartaric acid의 분해율이 더욱 우수하였다. 따라서 분리 균주는 우리나라 포도의 주품종인 Campbell's Early 포도의 포도 주스 제조 및 포도주 발효 시 tartaric acid의 효율적 제거를 위한 효소자원으로 사용될 수 있을 것으로 생각되었다.

그 중 가장 생육이 양호한 두 균주 KMBL 5777과 KMBL 5778을 0.2% tartaric acid를 함유하는 AE-TA 배지에 획선도말배양한 결과는 Fig. 3-2와 같이 두 균주 모두 생육이 양호하였다. 따라서 이 두 균주를 tartaric acid 분해를 위한 공시균주로 사용하였다. 두 분리 균주의 형태를 조사하기 위하여 AE-TA 배지에 균을 접종한 후 30℃에서 3일간 배양하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 3-3과 같이 두 분리 균주 모두전형적인 간균의 형태로 나타났다.

A

B

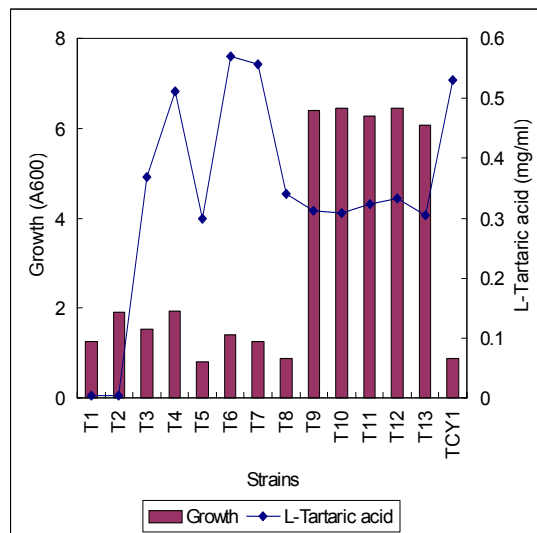
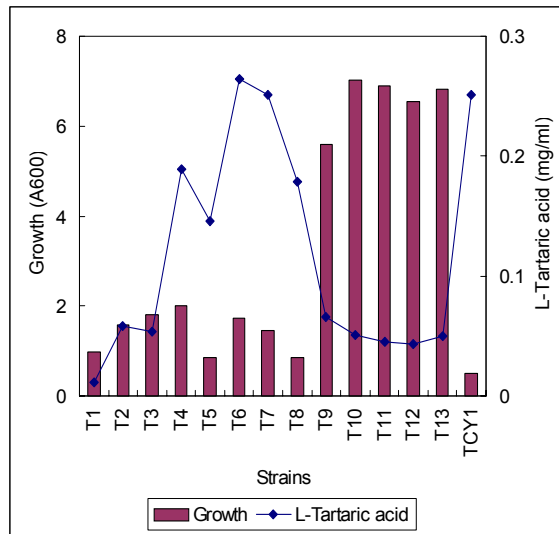


Fig. 3-1. Growth and tartaric acid degradation of the isolates in the Cooper media containing 0.2% (A) or 0.5% tartaric acid (B) as a sole carbon source.



Fig. 3-2. Growth of the isolated strains on the AE-TA agar plate containing 0.2% tartaric acid.

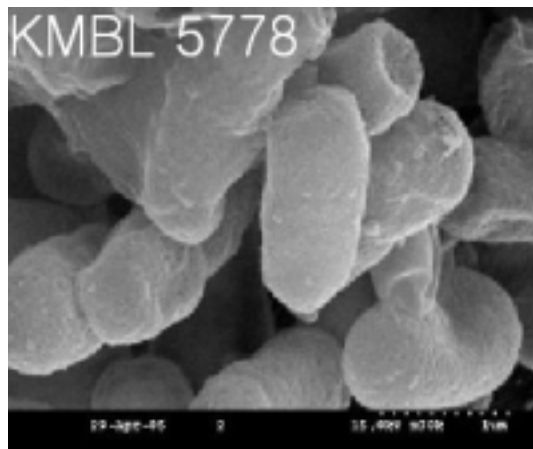
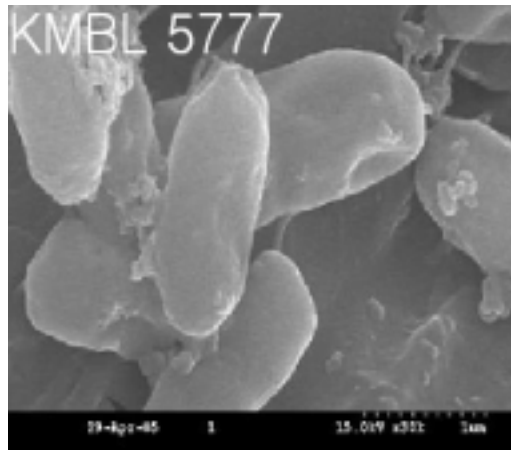


Fig. 3-3. Scanning electron microphotograph of the isolated strains KMBL 5777 and KMBL 5778.

2) Malic acid 분해 효모의 분리

포도주 박으로부터 malic acid 분해 효모를 분리하기 위하여 시료를 실온에서 보관하면서 검체하여 YNB 배지에 유일 탄소원으로 malic acid (2%,w/v)를 첨가한 액체 배지를 사용하여 30℃에서 150 rpm으로 3일간 진탕 배양하였다. 이 배양액을 YNB-malic (2.0%, w/v) 고체 배지에 도말하여 30℃에서 2 일간 배양

한 다음 콜로니를 형성하는 균주 16 주를 1차 선별하였다. 1차 선별된 균주를 YNB-malic acid (2%, w/v) 액체 배지에 30℃에서 150 rpm으로 24시간 배양하여 잔존하는 malic acid의 함량을 비교한 결과 분리한 균주 16 중 모두 malic acid를 분해할 수 있음을 확인하였으며 그 중 잔존하는 malic acid의 함량이 0.249%로 가장 낮은 균주인 KMBL 5774를 최종 선별하여 malic acid 분해를 위한 공시균주로 하였다. 분리 균주 KMBL 5774의 모양을 현미경으로 관찰한 결과 전형적인 타원형 모양을 나타내었다 (Fig. 3-4). 세포의 크기를 조사한 결과 KMBL 5777은 $0.75\sim 0.95 \times 1.8\sim 2.4 \mu\text{m}$ 이었고 KMBL 5778은 $0.8\sim 1.08 \times 1.6\sim 2.1 \mu\text{m}$ 로 두 균주 모두 크기가 유사하였다.

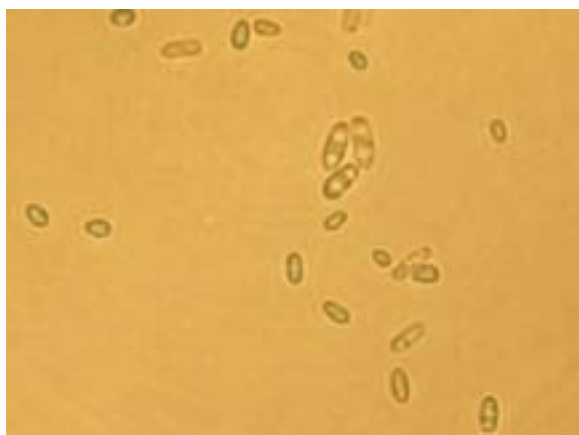


Fig. 3-4. Microphotograph ($\times 400$) of the strain KMBL 5774 isolated from wine pomace.

3) Tartaric acid 분해 세균의 동정

선발된 균주 KMBL 5777, KMBL 5778의 동정을 위하여 형태학적 및 생리학적 특성을 조사한 결과는 Table 3-3, 3-4와 같았다. 두 균주 모두 *A. aceti*와 동일하게 전형적인 그람 음성간균으로서 mobility test 결과 운동성이 없는 것으로 조사되었고, 색상은 연한 흰색이었다. 세포의 형태와 각종의 생리학적 성질이

유사하였으나 특이적으로 두 분리 균주 모두 *A. aceti*와 상이하게 운동성이 없는 것으로 나타났다. Catalase와 VP test 양성이었으며 urease, cytochrome oxidase, methyl red test, ONPG(β -galactosidase), MR test, gelatin liquefaction, arginine dehydrolase, lysine decarboxylase, ornithine decarboxylase, tryptophane deaminase, H₂S production, indole production 등의 경우 음성으로 나타났다. 또한 두 균주 모두 glucose와 melibiose, rhamnose에서 산을 생산하였으나 saccharose, inositol, mannitol, arabinose, sorbitol로부터 산을 생성하지 못하였다. 이러한 특성을 *A. aceti* 표준균주와 비교한 결과 urease와 β -galactosidase, arginine dehydrolase 생산능 및 mannitol과 sorbitol에서의 산 생성능 등이 *A. aceti*와 상이한 특성을 나타내었다.

Table 3-3. Morphological characteristics of the isolated strains KMBL 5777 and KMBL 5778

Portions observed	KMBL 5777	KMBL 5778
Gram staining	—	—
Cell size(μ m)	0.75~0.95 \times 1.8~2.4	0.8~1.08 \times 1.6~2.1
Cell shape	rod	rod
Mobility	—	—
Shape	entire, circular, convex	entire, circular, convex
Color	pale white	pale white

Table 3-4. Physiological characteristics the isolated strains KMBL 5777 and KMBL 5778

Characteristics	KMBL 5777	KMBL 5778
Catalase	+	+
Urease	-	-
Cytochrome oxidase	-	-
Methyl red test	-	-
ONPG(β -galactosidase)	-	-
VP test	+	+
MR test	-	-
Gelatin liquefaction	-	-
Arginine dehydrolase	-	-
Lysine decarboxylase	-	-
Ornithine decarboxylase	-	-
Tryptophane deaminase	-	-
H ₂ S production	-	-
Indole production	-	-
Cycloheximide resistance		
100 ppm	-	-
1000 ppm	-	-
Acid produced from		
Glucose	+	+
Saccharose	-	-
Inositol	-	-
Mannitol	-	-
Melibiose	+	+
Rhamnose	+	+
Amygdalin	-	-
Arabinose	-	-
Sorbitol	-	-

두 균주의 세포벽 지방산 분석 결과 대조균주인 *A. aceti*가 함유하고 있는 lauric acid(C_{12:0})는 없는 것으로 나타났다. 두 균주는 myristic acid(C_{14:0})와 palmitic acid(C_{16:0})를 함유하고 있었고 특히 oleic acid(C_{18:1})가 많았다. 분리 균주 KMBL 5777과 KMBL 5778 상호간에는 지방산 조성이 유사하였고 그 조성 비에서는 근소한 차이를 나타내었다 (Table 3-5).

Table 3-5. Cellular fatty acid composition of the isolated strains KMBL 5777 and KMBL 5778

Fatty acid	KMBL 5777	KMBL 5778	<i>Acetobacter aceti</i>
Fatty acid composition(%)			
C _{12:0}	—	—	11.38
C _{14:0}	2.90	2.88	4.61
C _{14:1} w5c	2.09	2.23	2.87
C _{14:0} 2OH	13.71	13.96	—
C _{16:0}	8.86	8.86	10.50
C _{16:0} 2OH	9.85	9.95	—
C _{16:0} 3OH	4.26	4.34	—
C _{18:0}	3.14	2.90	—
C _{18:1} w7c	46.69	46.23	4.40
Summed feature 2	8.51	8.65	57.16
Summed feature 3	—	—	2.38

* For fatty acid methyl ester (FAME) analysis, strains KMBL 5777 and KMBL 5778 were grown at 30°C for 3 days on GYC agar plates.

분리 균주인 KMBL 5777 및 KMBL 5778의 유전학적 방법에 의한 동정을 위하여 두 균주의 16S rDNA 염기서열을 결정하였다. 먼저 두 균주의 16S rDNA 단편을 증폭하기 위하여 primer를 Bioneer사 (Bioneer Co, Korea)에 의뢰하여 합성하였다. 합성한 primer로 PCR을 행하여 전기영동한 결과 약 1.4 kb를 나타내는 것이 확인 되었다 (자료 미제시). PCR로 증폭된 16S rDNA의 염기서열을 결정하고 이 염기서열을 기존의 데이터 베이스와 비교한 결과 두 균주가 모두 *Acetobacter tropicalis*와 유사한 결과를 얻었다. 염기서열의 상동성 검색 결과 KMBL 5777 균주는 *A. tropicalis* LMG 1663과 96% 이상의 상동성을 나타내었으며, KMBL 5778균주는 *A. tropicalis* No. 39와 99%, *A. tropicalis* LMG 1663과 98%의 상동성을 가지는 것으로 확인되었다. 본 연구에서 얻은 두 균주의 16S rDNA와 기존에 알려진 *A. tropicalis*의 16S rDNA의 염기서열을 align한 결과는 Fig. 3-5와 같이 두 균주 모두 *A. tropicalis*와 매우 유사한 특성을 나타내었다.

D55948.8 (1.82) multiple sequence alignment

```

KMBL 5777 -----GGGCGATGCTTACACGCTGCAGCTGGCAGG 60
KMBL 5778 -----ATGATGGCTGAGAGCGAAGCGTGGCGGCACTGCTTACACGCTGCAGCTGGCAGG
A. tropicalis TGAGTGGAGC-TGGCTGAGAGCGAAGCGTGGCGGCACTGCTTACACGCTGCAGCTGGCAGG
KMBL 5777 AAGGTTTGGGCTTACGTCGGGAGAGGCTGAGTACAGCTTGGAAATCATGGATGGTGGG 120
KMBL 5778 AAGGTTTGGGCTTACGTCGGGAGAGGCTGAGTACAGCTTGGAAATCATGGATGGTGGG
A. tropicalis AAGGTTTGGGCTTACGTCGGGAGAGGCTGAGTACAGCTTGGAAATCATGGATGGTGGG
KMBL 5777 GGTACACTGGGAAACTGAGGCTAATACCCAGTATACCTGAGGCTCAAGGGCTAAGT 160
KMBL 5778 GGTACACTGGGAAACTGAGGCTAATACCCAGTATACCTGAGGCTCAAGGGCTAAGT
A. tropicalis GGTACACTGGGAAACTGAGGCTAATACCCAGTATACCTGAGGCTCAAGGGCTAAGT
KMBL 5777 GCGCTGTGGGAGAGCTGCEFTGCAATACCTTSTTGGTGGATATGAGCTACCAAGGGG 240
KMBL 5778 GCGCTGTGGGAGAGCTGCEFTGCAATACCTTSTTGGTGGATATGAGCTACCAAGGGG
A. tropicalis GCGCTGTGGGAGAGCTGCEFTGCAATACCTTSTTGGTGGATATGAGCTACCAAGGGG
KMBL 5777 ATGATGGATGCTGGTGTGAGAGGATGATCAGGCAACACTGGGACTGGAGCAGGGCCAGA 300
KMBL 5778 ATGATGGATGCTGGTGTGAGAGGATGATCAGGCAACACTGGGACTGGAGCAGGGCCAGA
A. tropicalis ATGATGGATGCTGGTGTGAGAGGATGATCAGGCAACACTGGGACTGGAGCAGGGCCAGA
KMBL 5777 CTGCTACGGGAGGCGAGTGGGAAATNTTGGACATGGGGCAACCCGTAACAGCAAT 360
KMBL 5778 CTGCTACGGGAGGCGAGTGGGAAATNTTGGACATGGGGCAACCCGTAACAGCAAT
A. tropicalis CTGCTACGGGAGGCGAGTGGGAAATNTTGGACATGGGGCAACCCGTAACAGCAAT
KMBL 5777 GCGCGCTGTGTGAGAGAGGTTTGGGATGTAAAGCACTTGGCGGGGAGCAATGTGAC 420
KMBL 5778 GCGCGCTGTGTGAGAGAGGTTTGGGATGTAAAGCACTTGGCGGGGAGCAATGTGAC
A. tropicalis GCGCGCTGTGTGAGAGAGGTTTGGGATGTAAAGCACTTGGCGGGGAGCAATGTGAC
KMBL 5777 GATACCGGCGAGAGAGCCCGGCTACCTTGGTCCAGCGCCCGGATATACAGAGGGG 480
KMBL 5778 GATACCGGCGAGAGAGCCCGGCTACCTTGGTCCAGCGCCCGGATATACAGAGGGG
A. tropicalis GATACCGGCGAGAGAGCCCGGCTACCTTGGTCCAGCGCCCGGATATACAGAGGGG
KMBL 5777 GCTAGGCTTCTCGGATGACGGGCTAAGGGCGCTGTGGGGGTTTGTACAGTCAGAT 540
KMBL 5778 GCTAGGCTTCTCGGATGACGGGCTAAGGGCGCTGTGGGGGTTTGTACAGTCAGAT
A. tropicalis GCTAGGCTTCTCGGATGACGGGCTAAGGGCGCTGTGGGGGTTTGTACAGTCAGAT
KMBL 5777 GTAAATGCGGAGGCTTACCTGGGAGCTGATTTGATACCTGGAGCTAGAGCTGTAGA 600
KMBL 5778 GTAAATGCGGAGGCTTACCTGGGAGCTGATTTGATACCTGGAGCTAGAGCTGTAGA
A. tropicalis GTAAATGCGGAGGCTTACCTGGGAGCTGATTTGATACCTGGAGCTAGAGCTGTAGA
KMBL 5777 GAGGCTTGTGAAATGCGGCTGTGAGGTTGAAATCGTAAATATGGGAAAGACCGGT 660
KMBL 5778 GAGGCTTGTGAAATGCGGCTGTGAGGTTGAAATCGTAAATATGGGAAAGACCGGT
A. tropicalis GAGGCTTGTGAAATGCGGCTGTGAGGTTGAAATCGTAAATATGGGAAAGACCGGT
KMBL 5777 GCGAGAGGCGGAGGCTGACTATGACTGAGGCTGAGGCGGAAAGGCTGGGAGCGAACC 720
KMBL 5778 GCGAGAGGCGGAGGCTGACTATGACTGAGGCTGAGGCGGAAAGGCTGGGAGCGAACC
A. tropicalis GCGAGAGGCGGAGGCTGACTATGACTGAGGCTGAGGCGGAAAGGCTGGGAGCGAACC
KMBL 5777 AGATATGATACCTGTGATGTCAGGCTGTAAAGGATGTGTCTGATGATGTGGCACTT 780
KMBL 5778 AGATATGATACCTGTGATGTCAGGCTGTAAAGGATGTGTCTGATGATGTGGCACTT
A. tropicalis AGATATGATACCTGTGATGTCAGGCTGTAAAGGATGTGTCTGATGATGTGGCACTT
KMBL 5777 AGTGTTCAGTGTGCTGCTACCGGATAAAGCAACCGCTGGGAGTGGGCGGCAAGG 840
KMBL 5778 AGTGTTCAGTGTGCTGCTACCGGATAAAGCAACCGCTGGGAGTGGGCGGCAAGG
A. tropicalis AGTGTTCAGTGTGCTGCTACCGGATAAAGCAACCGCTGGGAGTGGGCGGCAAGG
KMBL 5777 TTAAACTCAAGAGGATTTACCGGAGGCGGCAACCGCTGGGAGTGTGATGTTAAATTCG 900
KMBL 5778 TTAAACTCAAGAGGATTTACCGGAGGCGGCAACCGCTGGGAGTGTGATGTTAAATTCG
A. tropicalis TTAAACTCAAGAGGATTTACCGGAGGCGGCAACCGCTGGGAGTGTGATGTTAAATTCG
KMBL 5777 AAGCAAGGCGGAGGCTTACAGAGGCTGTATGTGTGGCTGTGTGTCCAGAGTGGGGAT 960
KMBL 5778 AAGCAAGGCGGAGGCTTACAGAGGCTGTATGTGTGGCTGTGTGTCCAGAGTGGGGAT
A. tropicalis AAGCAAGGCGGAGGCTTACAGAGGCTGTATGTGTGGCTGTGTGTCCAGAGTGGGGAT
KMBL 5777 TTGGCGAGAGGACTTGGGAGAGGTTGCTGCAAGGCTGTGAGCTGTGTGTGTGTGAGA 1020
KMBL 5778 TTGGCGAGAGGACTTGGGAGAGGTTGCTGCAAGGCTGTGAGCTGTGTGTGTGTGAGA
A. tropicalis TTGGCGAGAGGACTTGGGAGAGGTTGCTGCAAGGCTGTGAGCTGTGTGTGTGTGAGA
KMBL 5777 TGTGGGTTAAGTGGCGAGAGGCGAAGCGCTATGTTAATTGCCAGCATGTTGGGT 1080
KMBL 5778 TGTGGGTTAAGTGGCGAGAGGCGAAGCGCTATGTTAATTGCCAGCATGTTGGGT
A. tropicalis TGTGGGTTAAGTGGCGAGAGGCGAAGCGCTATGTTAATTGCCAGCATGTTGGGT
KMBL 5777 GGGACCTGTGAGAGACTTCCCGTGCAGGCGGAGAGAGTGGGATGACCTCAGCTTCC 1140
KMBL 5778 GGGACCTGTGAGAGACTTCCCGTGCAGGCGGAGAGAGTGGGATGACCTCAGCTTCC
A. tropicalis GGGACCTGTGAGAGACTTCCCGTGCAGGCGGAGAGAGTGGGATGACCTCAGCTTCC
KMBL 5777 TCAAGGCGCTTATGTCTTGGCTACACAGCTGCTACAAATGGGCGTACACTGGGAGCTA 1200
KMBL 5778 TCAAGGCGCTTATGTCTTGGCTACACAGCTGCTACAAATGGGCGTACACTGGGAGCTA
A. tropicalis TCAAGGCGCTTATGTCTTGGCTACACAGCTGCTACAAATGGGCGTACACTGGGAGCTA
KMBL 5777 GATGGAGGCTGTGAGCTGTGCTCAAGAGGCGCTCAGTGGGATGACCTCAGCTC 1260
KMBL 5778 GATGGAGGCTGTGAGCTGTGCTCAAGAGGCGCTCAGTGGGATGACCTCAGCTC
A. tropicalis GATGGAGGCTGTGAGCTGTGCTCAAGAGGCGCTCAGTGGGATGACCTCAGCTC
KMBL 5777 GAGTGCATGAAAGTGGATGCGTAGTAAATGGGATCA-CGATGCCGGG-TGATAGG 1320
KMBL 5778 GAGTGCATGAAAGTGGATGCGTAGTAAATGGGATCA-CGATGCCGGG-TGATAGG
A. tropicalis GAGTGCATGAAAGTGGATGCGTAGTAAATGGGATCA-CGATGCCGGG-TGATAGG
KMBL 5777 TTGGGAGGCTTGTACACAGGCGGCTGCAC-CGATGAGAGATGATGAGCTTAAAGCGG 1380
KMBL 5778 TTGGGAGGCTTGTACACAGGCGGCTGCAC-CGATGAGAGATGATGAGCTTAAAGCGG
A. tropicalis TTGGGAGGCTTGTACACAGGCGGCTGCAC-CGATGAGAGATGATGAGCTTAAAGCGG
KMBL 5777 TGGCGAGGCTTGTACACAGGCGGCTGCAC-CGATGAGAGATGATGAGCTTAAAGCGG 1400
KMBL 5778 TGGCGAGGCTTGTACACAGGCGGCTGCAC-CGATGAGAGATGATGAGCTTAAAGCGG
A. tropicalis TGGCGAGGCTTGTACACAGGCGGCTGCAC-CGATGAGAGATGATGAGCTTAAAGCGG
  
```

Fig. 3–5. Comparison in the 16S rDNA sequences of the isolated strains KMBL 5777 and KMBL 5778 with that of *A. tropicalis* LMG 1663, which showed the highest sequence homology.

또한 KMBL 5777과 KMBL 5778을 *A. tropicalis* 근연균과의 상관관계를 조사하여 작성한 phylogenetic tree는 Fig. 3-6과 같다. 분리 균주 KMBL 5777은 *A. tropicalis* Y-1BM과 가장 가까운 것으로 나타났으며 KMBL 5778은 *A. tropicalis* 16S/CWB1/B-418과 가장 가까운 것으로 나타났다.

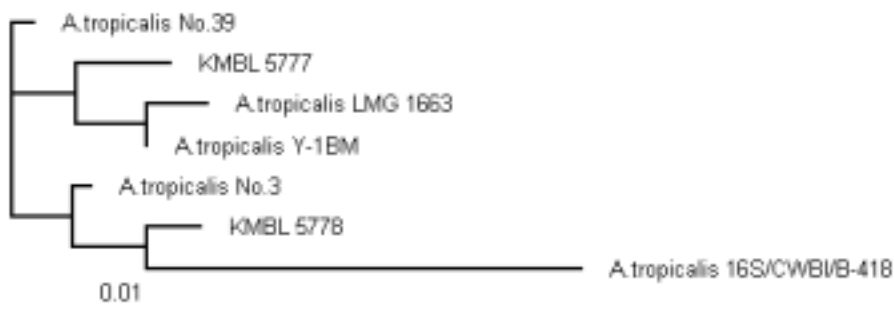


Fig. 3-6. Dendrogram demonstrating phylogenetic relationships between the isolated strains and several *A. tropicalis* strains based on their 16S rDNA sequences.

The dendrogram was generated using the ClustalW (<http://www.ch.embnet.org>).

4) Malic acid 분해 효모의 동정

분리 균주 KMBL 5774의 형태학적 특성을 조사하기 위하여 YM 한천 배지에서 배양한 후 현미경으로 관찰한 결과 대부분의 세포가 원통형이었으며 자낭 포자를 형성하고 출아에 의해 영양증식을 하였으며 진균사는 형성하지 않았다. Glucoside 분해능, 전분 유사물질 생성능, urea 분해능은 없었다. 또한, glucose로부터 산을 생성하지 않았으며, 50% glucose와 10% NaCl 농도에서 생육하였으며 cycloheximide에 대한 저항성은 존재하지 않았다. 탄소원의 발효성을 조사한 결과는 glucose, fructose 및 mannose는 발효하였으나 그 외의 탄소원은 발

효하지 못하였다. 탄소원의 자화성을 조사한 결과 glucose, fructose, ribose, mannose, inulin, succinic acid, malic acid 및 ethanol은 자화하였으며 salicin, rhamnose, trehalose, galactose, lactose, sorbose, mannitol, dulcitol 및 methanol은 자화하지 못하였다. 그리고 raffinose, arabinose, maltose 및 sucrose는 미약하게 자화하였다. 질소원 자화성은 L-lysine은 자화하였으나 nitrate, nitrite 및 cadaverine은 자화하지 못하였다.

균의 동정을 위하여 18S rDNA의 염기서열 결정 후 상동성 검색을 하였다. 분리 균주 KMBL 5774의 염기서열의 상동성 검색 결과(Fig. 3-7), *Issatchenkia orientalis*와 99% 이상의 상동성을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 분리 균주인 KMBL 5774의 형태학적, 배양학적 및 생리학적 특성과 rDNA의 ITS1과 ITS2의 염기서열을 분석한 결과 분리 균주는 *I. orientalis* 또는 그 유연군으로 동정되어 *I. orientalis* KMBL 5774로 명명하였다.

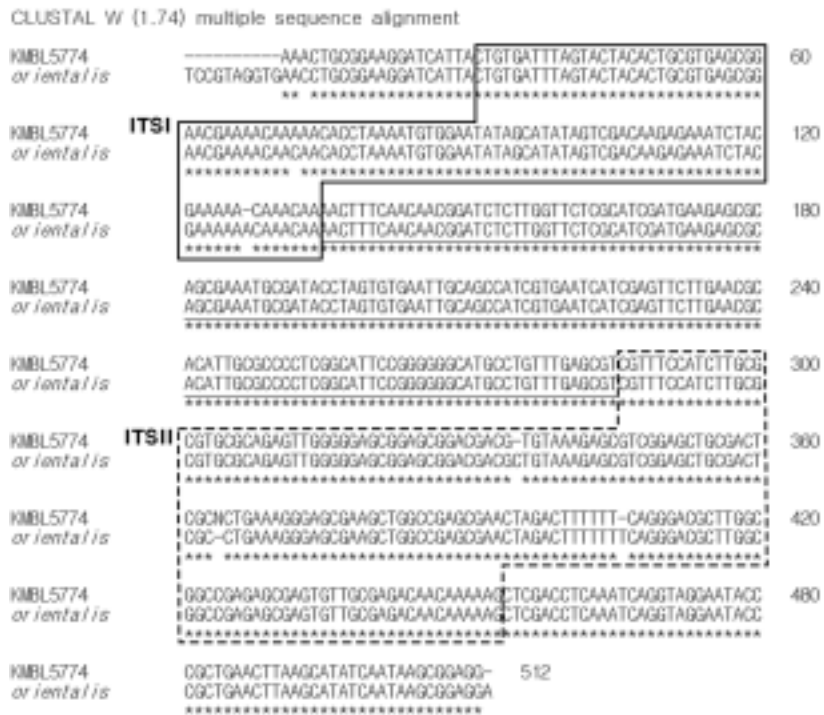


Fig. 3-7. Analysis of the internal transcribed spacers (ITS) and 5.8S rDNA

sequences of *I. orientalis* KMBL 5774.

The strain KMBL 5774 sequences were aligned with those of *I. orientalis* ATCC 24210 acquired from the BLAST search (<http://ncbi.nlm.nih.gov/BLAST>). The ITS1 and ITS2 sequences were boxed as the solid and dotted lines, respectively. 5.8S rDNA sequences were underlined as a solid line in the figure.

4. 결론

우리나라는 주 재배포도 품종의 비율이 Campbell's Early 70%, 세리단 13%, 거봉 8%, MBA 3%, 기타 6%로서 Campbell's Early가 거의 대부분을 점유하고 있다. 주 품종인 Campbell's Early는 다른 품종에 비하여 생과로서의 품질이 우수하고 우리나라 소비자의 기호에 적합할 뿐 아니라 한국의 재배환경에 적합한 특성을 가지고 있어 널리 재배되어 왔다. Campbell's Early 포도는 당분의 함량이 후지 사과(15.3%)와 비슷한 15.1%로서 과즙이나 과실주 제조 특성이 비교적 우수하다. 그러나 신맛이 강하여 과즙의 제조에는 적합하나 포도주의 제조에는 부적합한 특성을 가지고 있다. 포도의 신맛 성분은 약 90%가 tartaric acid와 malic acid로서 특히 tartaric acid는 포도 과즙이나 포도주에서 나쁜 침전을 형성하고 malic acid는 Campbell's Early를 원료로 한 포도주의 경우 신맛이 너무 강하여 품질을 나쁘게 한다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 일환으로 목질 다공질체를 사용하여 고정화하기 위한 산업용 미생물 효소자원으로서 tartaric acid와 malic acid 분해 미생물을 분리하고 그 특성을 알아보았다.

Tartaric acid를 분해 할 수 있는 균주를 분리하기 위하여 경북일원의 포도 과수원 토양과 포도주 주박으로부터 tartaric acid 배지를 사용하여 tartaric acid를 이용할 수 있는 15 균주를 분리하였다. 그 중에서 tartaric acid 분해력이 가장 뛰어난 KMBL 5777, KMBL 5778을 최종 선발하였다. 두 균주의 동정을 위하여 형태학적, 생리학적 성질을 조사하는 한편 지방산을 분석한 결과 lauric acid는 없었고, myristic acid와 palmitic acid류가 있었고 특히 oleic acid가 많았

으며 KMBL 5777과 KMBL 5778의 지방산은 유사한 것으로 나타났다. 16S rDNA의 염기서열 결정 후 상동성 검색 결과 KMBL 5777 균주는 *Acetobacter tropicalis* LMG 1663와 96% 이상의 상동성을 보였고, KMBL 5778 균주는 *A. tropicalis* No.39와 99%, *A. tropicalis* LMG 1663와 98%의 상동성을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 두 분리 균주를 *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778로 명명하였다.

또한 포도주 박으로부터 malic acid 분해능이 우수한 효모를 분리하고 rDNA의 ITS1과 ITS2 영역의 염기서열을 분석하고 균의 배양학적, 형태학적 및 생화학적 특성을 조사하여 균을 동정하였다. Malic acid 분해 효모 균주 KMBL 5774는 Kurtzman과 Fell의 *The Yeasts, A Taxonomic Study*에 따라 분류 동정한 결과 *I. orientalis* 또는 그 유연군으로 동정되어 분리 균주를 *I. orientalis* KMBL 5774로 명명하였다.

제3-2절. 목질 다공질체를 이용한 미생물 효소자원의 고정화 특성

1. 서론

유용 산업 미생물의 효율적인 사용에 있어서 담체를 이용한 세포의 고정화 기술은 여러 가지 장점을 가지고 있으므로 산업적으로 세포의 효율적인 고정화 기술이 요구되고 있으며 이에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 담체에 미생물을 고정시켜 사용하는 생물학적 처리방법은 반응기내 높은 미생물 농도를 유지할 수 있으므로 처리효율이 증가하고 처리시간이 단축된다. 따라서 기존의 반응기 크기를 축소시켜도 같은 처리 능력을 가질 수 있게 되어 소형화, 고성능화를 요구하는 현대의 추세에 부응할 수 있다. 또한 담체 입자에 미생물이 고정되어 있으므로 외부로 유출되지 않고, 담체 입자로부터 미생물을 분리시킬 수 있으므로 재생 가능성이 높은 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 담체에 미생물을 고정화 하기 위한 각종 담체에 대한 관심이 높아지고 있을 뿐 아니라 많은 종류의 담체가 제품으로 생산되고 있다. 또한 새로운 담체가 계속해서 개발되고 있으며 고정화 세포를 이용한 생물공학 산업과 생물학적 처리 공정에 유용하게 이용되고 있다.

담체에 미생물을 부착시키는 방법은 다른 방법에 비하여 많은 이점을 가지고 있다. 즉, 고정화 비용이 낮고, 담체에 부착되어 있는 미생물의 생존력과 높은 활성도를 유지할 수 있고, 재생 가능성이 높으며, 또한 기질과 생성물의 전달에 따른 확산 저항이 매우 낮다. Tartaric acid 분해 균주와 malic acid 분해 균주는 국산 포도의 주스 및 포도주 가공에 있어서 포도에 함유되어 있는 유기산의 분해에 매우 유익하게 사용될 수 있을 것으로 생각되는 균주이다. 목질 다공질체를 이용하여 이 들 균주를 고정화하는데 있어서 다량의 유기산 분해효소를 함유하는 균체를 고정화하는 것이 매우 중요하다. 따라서 tartaric acid 분해 세균과 malic acid 분해 효모에 있어서 유기산 분해를 위한 최적 배양조건을 조사하여

유기산 분해효소의 최적 생산조건을 확립하고자 하였다. 또한 목질 다공질체를 이용한 효소와 미생물 균체의 효율적인 고정화를 위하여 미생물 고정화 시스템을 확립하고 이 시스템을 사용하여 산업적으로 널리 이용되고 있는 효소의 하나인 pectinase를 고정화하여 고정화 시스템의 효율성을 조사하는 한편 분리한 두 tartaric acid 분해 세균 중의 하나와 malic acid 분해 효모의 고정화하고자 하였다. 미생물 균체의 고정화를 위한 목질 다공질체로서는 일반적으로 사용되고 있는 활성탄과 국산 참나무의 숯을 사용하여 고정화 효율성을 조사하고자 하였고 고정화된 목질 다공질체의 표면과 특성을 전자현미경으로 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

1) 미생물의 배양

Tartaric acid 분해정도를 측정하기 위하여 0.2%의 tartaric acid를 함유하는 AE-TA 배지를 사용하였고 malic acid 분해 정도를 측정하기 위해서는 2.0% malic acid를 함유하는 YNB 배지를 사용하였다. 이 배지에 탄소원과 질소원의 종류, 배지의 pH, 배양 온도, 배양 시간 및 진탕 속도를 변화시키면서 배양하여 배양액을 원심분리(8,000 rpm)한 후, 얻어진 배양 상정액에 잔존하는 tartaric acid 함량과 malic acid의 함량을 측정하였다. 미생물의 생육도 측정은 spectrophotometer(Shimazu, UV-1601, Japan)를 사용하여 600 nm에서 흡광도를 측정하여 행하였다.

2) Tartaric acid의 정량

Tartaric acid 함량 분석은 0.2% tartaric acid를 함유하는 Cooper 배지에 균을 배양한 후 배양액 1 ml를 5,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 얻은 상등액 500 μ l에 1% ammonium metavanadate 500 μ l를 혼합하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였다. 동일한 방법으로 표준곡선을 작성하고 표준곡선으로부터 얻은 다음 식으로 tartaric acid 함량을 환산하였다.

$$\text{Tartaric acid (mg/ml)} = \Delta_{540} \times 0.7143$$

3) Malic acid의 정량

배양 중의 malic acid 함량 측정은 시료 용액 1 ml에 진한 황산으로 용해한 1% 2,7 - dihydroxynaphtalene 용액 0.1 ml와 진한 황산 6.0 ml를 첨가하여 20분간 반응시킨 후, spectrophotometer를 이용하여 390 nm에서 흡광도를 측정하여 표준곡선으로부터 malic acid 함량을 구하였다. 포도주의 유기산 중 malic acid 함량을 분석하기 위하여 발효액 50 g과 methanol 160 ml를 혼합하여 일정 시간 혼든 후 8,000 rpm에서 10분간 원심 분리하였다. 상정액을 취하고 남은 잔사를 80% methanol 50 ml를 가하여 일정시간 혼합한 후 원심분리하는 조작을 2회에 걸쳐 실시하였다. 상정액을 모아서 500 ml로 정용한 후 이중 100 ml를 취하여 약 2 ml가 되도록 농축시켰다. 농축된 시료를 dry oven에 넣고 105°C에서 완전 건조시킨 후, methyl ester로 유도체화 하기위해 14% BF₃-methanol 2 ml를 첨가한 후, 여기에 chloroform 용액 2 ml를 첨가하였다. 이후 80°C에서 30분간 반응을 시키고, 시료를 시험관에 옮겨 4 ml 포화 amonium sulfate를 첨가한 뒤 유기산 methyl ester를 4 ml chloroform를 가하여 층을 분리하였다. 층이 분리된 chloroform 층을 피펫으로 취하여 소량의 Na₂SO₄를 가하여 탈수 및 여과한 후 GC로 분석하였으며, 분석조건은 Table 3-6과 같다.

Table 3-6. Operating conditions of GC for the analysis of malic acid content.

Item	Condition
Instrument	Hewlett Packard 6890 series II
Column	HP-FFAP (0.25 mm × 30 m)
Oven temp	70 °C (hold, 1 min)-5°C rise/min-210 °C (hold, 11 min)
Carrier gas	H ₂ , 12 psi
Injection volume	2.0 µl
Make-up gas	N ₂ , 30 ml/min
Detector	Flame Ionization Detector (FID)
Injector temp	220 °C
Detector temp	220 °C

4) Tartaric acid 분해 조건 검토를 위한 배지 선택

Tartaric acid는 일반적인 배지 조건과 배양 조건에서 쉽게 침전되어 균체 제거를 위한 원심분리 시 침전물로 제거된다. 이 경우 비록 tarartric acid의 분해가 일어나지 않는다 하더라도 상등액에 존재하는 tartaric acid 함량은 크게 줄어들게 된다. 따라서 tartaric acid 분해 조건 검토를 위하여는 배지의 조건과 미생물의 배양 조건에서 tartaric acid가 침전되지 않는 배지를 선택하여야 한다. 본 연구에서 tartaric acid를 분해할 수 있는 두 분리 균주를 변형된 AE 배지(glucose 0.5%, peptone 0.3%, yeast extract 0.2%, ethanol 1%)와 여기에 0.5% glucose 대신 0.2% tartaric acid를 첨가한 AE-TA 배지를 조제하여 배양하여 본 결과 생육이 양호하였다. 또한 AE-TA 배지를 실온에 5일간 보관하면서 tartaric acid 석출 여부를 조사한 결과 tartaric acid가 전혀 석출되지 않아 본 과제에서는 이 배지를 사용하기로 결정하였다.

5) 유기산 분해 최적 배지 조건 검토

분리 동정한 미생물의 tartaric acid와 malic acid 분해에 미치는 탄소원의 영향을 조사하기 위하여 AE-TA, YNB-malic acid 배지에 각종 탄소원을 최종 농도가 0.2%되게 첨가하여 30℃에서 150 rpm으로 배양하여 균의 생육도를 측정 한 다음 배양액을 원심 분리하여 배양 상정액에 잔존하는 tartaric acid와 malic acid의 함량을 측정하였다. 또한 잔존하는 유기산의 함량이 가장 낮게 나타난 탄소원의 최종 농도를 조정하여 잔존하는 유기산의 함량과 균의 생육도를 측정하였다. 유기산의 분해에 미치는 질소원의 영향을 조사하기 위하여 AE-TA, YNB-malic acid 배지에 각종 질소원을 최종 농도가 0.2%되게 첨가하여 30℃에서 150 rpm으로 배양하여 균의 생육도를 측정 한 다음 원심 분리하여 배양 상정액에 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다. 또한 잔존하는 유기산의 함량이 가장 낮게 나타난 질소원의 최종 농도를 조정하여 잔존하는 유기산의 함량과 균의 생육도를 측정하였다. 초기 유기산의 농도가 균 생육도와 유기산의 분해에 미치는 영향을 조사하기 위하여 AE-TA, YNB-malic acid 배지에 유기산의 농도를 달리 하여 30℃에서 150 rpm으로 배양한 후 균의 생육도를 측정 한 다음 원심

분리하여 배양 상징액에 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다. 유기산 분해에 미치는 초기 pH의 영향을 조사하기 위하여 최적 배지의 초기 pH를 조정하여 30°C에서 150 rpm으로 배양한 후 균의 생육도를 측정한 다음 원심 분리하여 배양 상징액에 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다.

6) 유기산 분해 최적 배양 조건 검토

유기산의 분해에 미치는 배양 온도의 영향을 조사하기 위하여 최적 배지에 균을 접종(5%, v/v)하여 20, 25, 30 및 35°C로 배양 온도를 조정한 다음 각 배양 온도에서 150 rpm으로 배양하여 균의 생육도를 측정한 다음 원심 분리하여 배양 상징액에 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다. 유기산 분해에 미치는 진탕 속도의 영향을 조사하기 위하여는 최적 배지에 균을 접종하여 회전식 진탕 배양기의 회전 속도를 0, 50, 100, 150 및 200 rpm으로 조정하여 30°C에서 배양한 후 균의 생육도를 측정한 다음 원심 분리하여 배양 상징액에 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다. 유기산 분해에 미치는 초기 균 접종량의 영향을 조사하기 위하여 최적 배지에 초기 균 접종량을 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 및 9.0%까지 조정하여 30°C에서 150 rpm으로 배양한 후 균의 생육도를 측정한 다음 원심 분리하여 배양 상징액에 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다. 이상의 실험 결과에서 얻어진 malic acid 분해 최적 배지와 최적 배양 조건에서 배양하면서 3시간 간격으로 시료를 채취하여 균의 생육도를 측정한 다음 원심 분리하여 배양 상징액의 잔존하는 유기산의 함량을 측정하였다.

7) 목질 다공질체를 이용한 유용 효소자원의 고정화

활성탄에 pectinase를 넣은 solution을 column(지름 4.5cm, 길이 6cm) 부피의 70%로 충전 한 후 초순수를 부어 공극을 일정하게 한 후 물기를 제거하였다. 고정화 효소의 작용을 확인하기 위하여 사과를 분쇄기로 파쇄하여 1,200rpm에서 10분간 원심분리 하여 얻은 상등액 250 ml를 column에 부어 3-4회 elution시킨 후 Spectrophotometer (Shimadzu Co., UV-1601, Kyoto, Japan)를 이용하여 고정화 효소에 의한 사과 주스의 탁도 변화를 600 nm에서 흡광도로 측정하

였다.

8) 목질 다공질체를 이용한 미생물 균체의 고정화

Column(지름 4.5cm, 길이 6cm)에 활성탄 또는 국산 참나무 숯을 column 면적의 70% 정도로 충전한 후 초순수를 부어 공극을 일정하게 하였다. 여기에 미생물 균체로서 알코올 효모 또는 tartaric acid 분해균을 배양하여 얻은 균체를 0.9% NaCl 용액에 현탁하여 통과 시킨 후 증류수로 수회 세척하였다. 활성탄은 회수하여 37°C에서 건조시킨 후 주사전자현미경(Hitachi Co. S-4200, Japan)으로 미생물의 고정화 정도를 관찰하였다.

9) 다당류의 미생물 균체 흡착능 조사

본 연구에서 분리한 유기산 분해 미생물의 고정화를 위하여 미생물 균체를 5% 다당류와 혼합하여 다당류에 균체의 흡착을 유도한 후 원심분리하여 얻은 균체를 37°C의 온화한 조건에서 건조하였다. 건조다당류를 주사전자현미경으로 관찰하여 미생물의 흡착정도를 확인하였으며 균체의 복원율을 조사하기 위하여는 건조다당류 1g을 0.9% NaCl 용액에 잘 녹인 후 적당한 비율로 동일용액으로 희석한 고체배지에 도말배양하여 콜로니 수를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 분리 균주에 의한 유기산의 최적 분해 조건

가) Tartaric acid 분해 세균에 의한 tartaric acid의 분해

분리 균주 *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778의 온도에 따른 생육도를 조사하기 위해 LB 배지에 증배양한 후 AE-TA배지에 접종하여 진탕속도 150 rpm으로 배양온도 20°C, 25°C, 30°C, 37°C에서 배양하였다. 그 결과 Fig. 3-8과 같이 20°C와 25°C에서 가장 잘 생육 하였으며 30°C에서 생육이 저해되고 37°C

에서는 전혀 생육되지 않았다.

분리 균주 *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778의 온도에 따른 tartaric acid 분해력을 조사하기 위해 LB 배지에 종배양 후 AE-TA배지에 접종하여 150 rpm의 속도로 진탕하면서 20°C, 25°C, 30°C, 37°C에서 각각 배양하면서 tartaric acid 분해 정도를 약 13 일간 측정하였다. 37°C에서는 균의 생장이 없었으므로 tartaric acid 분해 또한 일어나지 않았다 (Fig. 3-9). *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778 모두 25°C에서 가장 좋은 tartaric acid 분해력을 나타내었다.

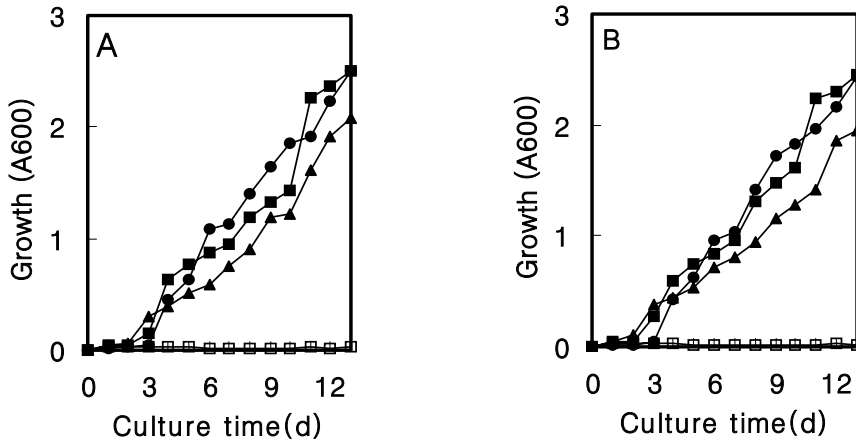


Fig. 3-8. Effects of culture temperature on the cell growth of *A. tropicalis* KMBL 5777 (A) and KMBL 5778 (B) in AE-TA media containing 0.2% tartaric acid.

—●—, 20°C; —■—, 25°C; —▲—, 30°C; —□—, 37°C

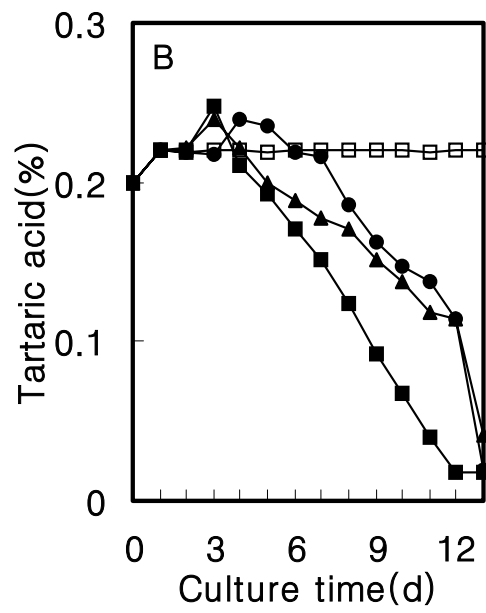
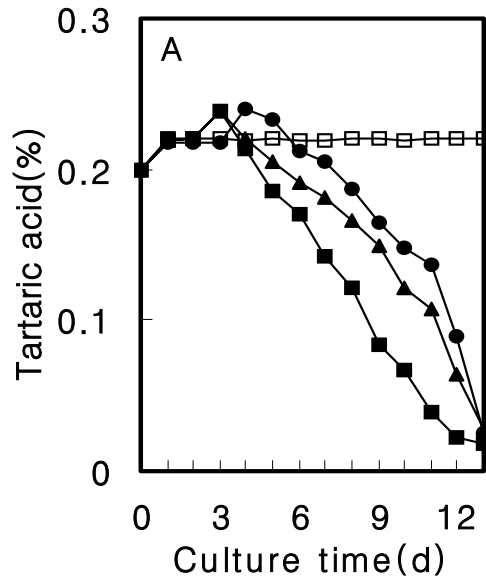


Fig. 3-9. Effects of culture temperature on the tartaric acid degradation by *A. tropicalis* KMBL 5777 (A) and KMBL 5778 (B).

—●—, 20°C; —■—, 25°C; —▲—, 30°C; —□—, 37°C

분리 균주 *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778의 pH에 따른 생육도를 조사하기 위해 YPD 배지에 종배양 한 종배양액을 pH 2~pH 9로 각각 조정된 AE-TA배지에 25°C에서 150 rpm으로 진탕 배양하였다. pH별 생육에는 확연한 차이가 있었으며 pH 2에서는 생육하지 못하였고, pH 3, 4에서는 3일까지 생육이 저해되었고 pH 4~9에서는 1일부터 양호한 생육도를 나타내었다. 이전까지 pH를 조정하지 않은 AE-TA배지보다 좋은 생육도를 보여 주었다. 특히 배양 3일 이후부터 급격한 성장을 보여 주었다 (Fig. 3-10).

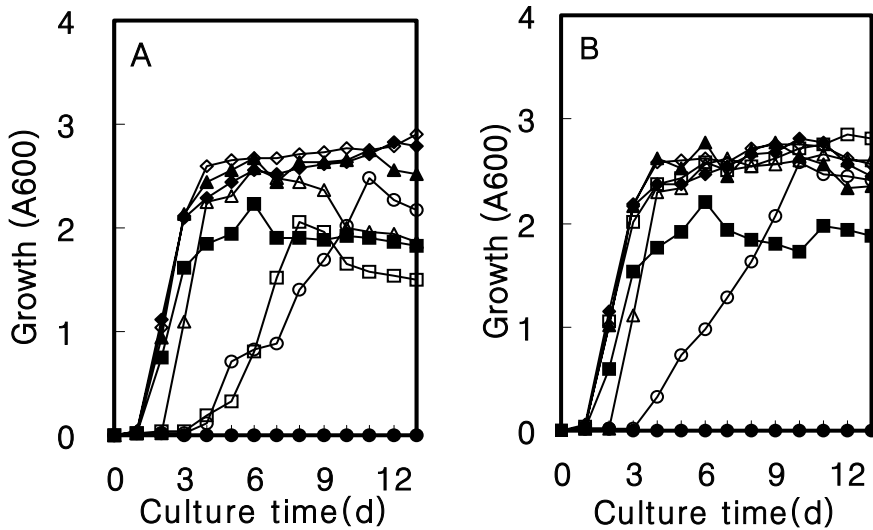


Fig. 3-10. Effects of initial pH on the cell growth of *A. tropicalis* KMBL 5777 (A) and KMBL 5778 (B).

—●—, pH 2 ; —○—, pH 3 ; —■—, pH 4 ; —□—, pH 5 ; —◆—, pH 6 ; —◇—, pH 7 ; —▲—, pH 8 ; —△—, pH 9

분리 균주 *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778의 pH에 따른 tartaric acid 분해력을 조사하기 위해 YPD 배지에 종배양 후 AE-TA배지에 진탕속도 150 rpm으로 25°C에서 pH 2~pH 9구간에서 배양하였다. pH 조정 후 급격한 생

장의 영향으로 pH 4~pH 9구간에서 급격한 tartaric acid 분해가 관찰 되었다. KMBL 5777의 경우 pH 5에서 tartaric acid 분해력이 조금 차이가 있었지만 최종적으로는 큰 차이가 없었다. KMBL 5778의 경우에는 pH 4~pH 9구간에서 tartaric acid 분해는 큰 차이가 없었다. 전반적으로 KMBL 5777와 KMBL 5778 모두 pH 조정 후 더 빠른 tartaric acid 분해력을 보여 주었다 (Fig. 3-11).

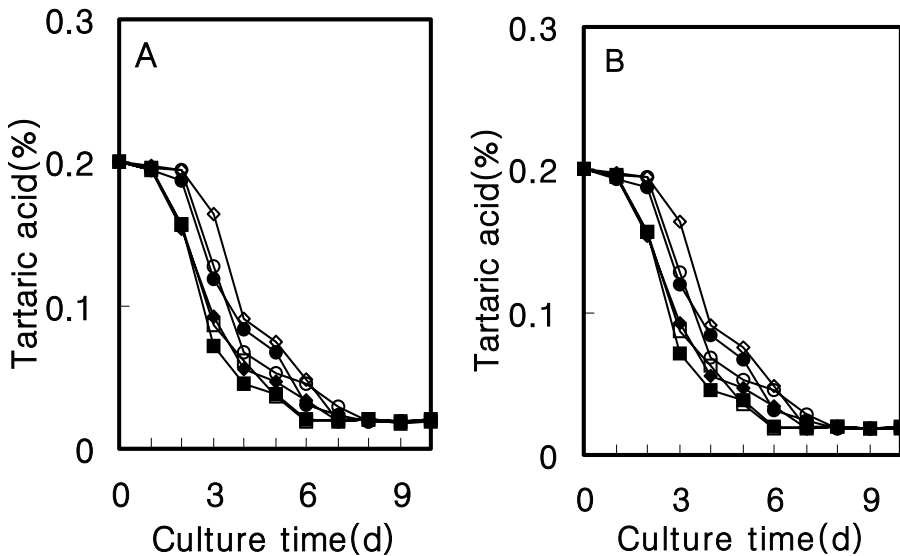


Fig. 3-11. Effects of initial pH on the tartaric acid degradation by *A. tropicalis* KMBL 5777 (A) and KMBL 5778 (B).

—●—, pH 4; —○—, pH 5; —■—, pH 6; —□—, pH 7; —◆—, pH 8; —◇—, pH 9

분리된 2 종의 세균을 0.2% tartaric acid를 함유하는 AE-TA 액체배지에서 12일간 배양하면서 균의 증식도와 tartaric acid의 분해정도를 조사한 결과는 Fig. 3-12와 같다. *A. aceti* 균주는 생육이 불가능하였으며 tartaric acid 분해능도 전혀 없는 것으로 나타났다. 그러나 분리 균주 모두 AE-TA 배지에서 생육

도가 우수하였으며 강한 tartaric acid 분해현상을 보였다. 두 균주 모두 초기 0.2%의 tartaric acid을 함유하는 배지에서 12일 배양 후 약 90%의 tartaric acid를 분해할 수 있었다. 현재까지 미생물에 의한 tartaric acid의 분해에 관하여는 많은 연구가 진행되지 못하였다. 최근 tartaric acid를 분해할 수 있는 미생물로서 *Candida tartarovorans* 균주가 분리 동정된 바 있으나 이 균주의 tartaric acid 분해능은 유일한 탄소원으로 tartaric acid를 함유한 고체배지에서 생육이 가능한 것만이 알려져 있을 뿐 액체배지에서의 tartaric acid 분해능에 관한 연구는 전혀 알려지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서 분리 동정한 tartaric acid 분해 균주는 포도의 가공 중 문제를 일으키는 tartaric acid의 조절을 위하여 큰 의의가 있다 할 것이다.

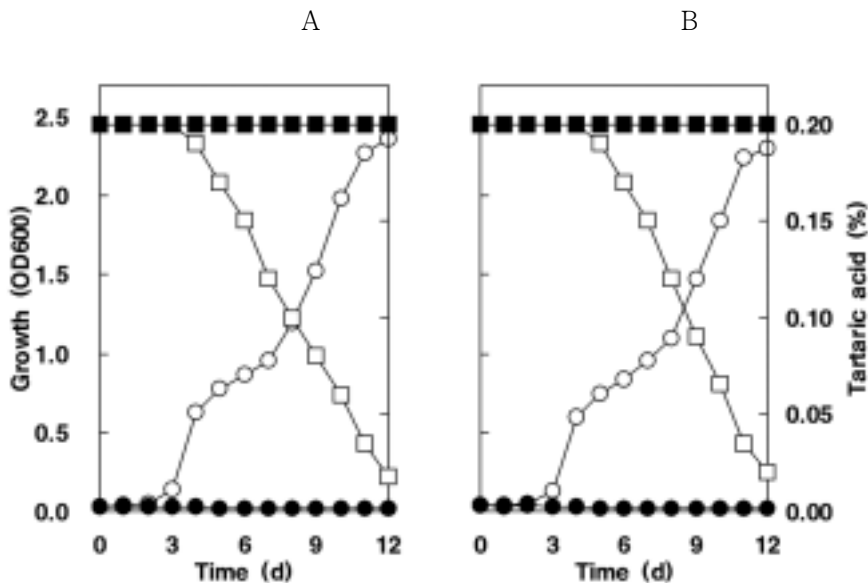


Fig. 3-12. Degradation of tartaric acid by *A. tropicalis* KMBL 5777 (A) and KMBL 5778 (B).

During culture of *A. tropicalis* (open symbols) and *A. aceti* (closed symbols) in liquid media containing 2%(w/v) tartaric acid, cell growth at 600 nm (○, ●) and residual tartaric acid contents (□, ■) were monitored.

나) Malic acid 분해 효모에 의한 malic acid의 분해

I. orientalis KMBL 5774 의 malic acid 분해능과 균 생육도에 미치는 malic acid 농도의 영향을 조사하기 위하여 YNB 배지를 기본 배지로 하여 malic acid 의 농도를 1.0%에서 10.0%까지 1.0 간격으로 첨가하여 30℃에서 150 rpm으로 24 시간 배양하여 균의 생육도를 측정하고 다음 원심 분리하여 배양액에 잔존하는 malic acid의 함량을 측정하고 결과 (Fig. 3-13), malic acid의 농도가 증가할수록 잔존하는 malic acid의 분해율이 낮게 나타났으며, malic acid의 첨가 농도가 2.0%일 때 malic acid의 분해율이 가장 우수하였다. 균 생육도는 malic acid의 첨가 농도가 3.0%까지는 증가하였고, 4.0% 이상인 경우에는 농도가 증가할수록 균 생육도가 감소하는 경향을 나타내었다.

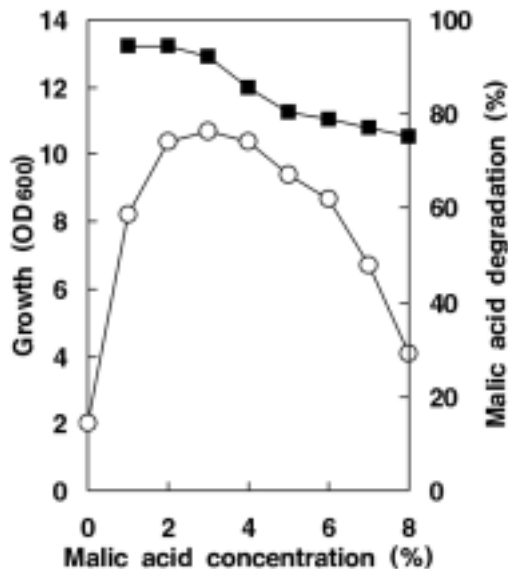


Fig. 3-13. Effects of malic acid concentrations on the degradation of malic acid by *I. orientalis* KMBL 5774.

During the culture of the yeast cells at 30℃ for 24 h with shaking (150 rpm) in YNB media containing various concentrations of malic acid, cell growth at 600 nm (○) and malic acid degradation ratio (■) were assayed.

I. orientalis KMBL 5774 의 malic acid 분해능과 균 생육도에 미치는 초기 pH의 영향을 조사하기 위하여 malic acid 분해 최적 배지인 2.0% malic acid, 0.5% sorbitol, 0.2% yeast extract를 함유한 YNB 배지의 초기 pH를 2.0에서 10.0까지 1.0간격으로 조정하여 30℃에서 150 rpm으로 24 시간 배양하여 균의 생육도를 측정한 다음 원심 분리하여 배양액에 잔존하는 malic acid의 함량을 측정한 결과 (Fig. 3-14), 잔존하는 malic acid의 함량은 pH가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 초기 pH가 2.0일 때 0.091%로 가장 낮게 나타났다. 균 생육도는 초기 pH가 3.0까지는 증가하여 pH 3.0일 때 가장 우수하였고 pH 3.0 이상에서는 균 생육도가 감소하는 경향을 나타내었다.

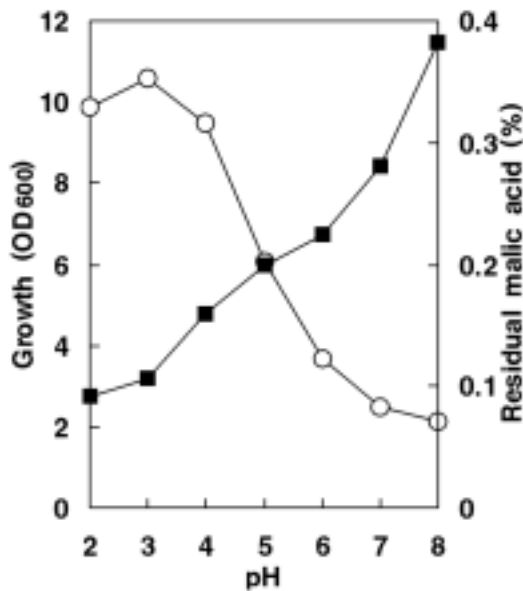


Fig. 3-14. Effects of initial pH on the degradation of malic acid by *I. orientalis* KMBL 5774.

During the culture of the yeast cells at 30℃ for 24 h with shaking (150 rpm) in YNB-2% malic acid media whose pH were adjusted as shown below the figure, cell growth at 600 nm (○) and malic acid degradation ratio (■) were assayed.

I. orientalis KMBL 5774 의 malic acid 분해능과 균 생육의 최적 배양 조건인 2.0% malic acid, 0.5% sorbitol, 0.2% yeast extract를 함유한 YNB 배지의 초기 pH를 2.0으로 하여 초기 균의 접종량을 5.0% (v/v) 접종한 후, 30℃에서 150 rpm으로 배양하면서 배양 시간에 따라 균의 생육도와 잔존하는 malic acid의 함량을 측정된 결과 (Fig. 3-15), 잔존하는 malic acid의 함량은 배양 시간이 길어질수록 감소하여 배양 24시간 이후에는 0.091%로 낮게 나타나 약 95.5%의 malic acid 분해율을 나타내었다. 균의 생육도는 배양 시간이 길어질수록 증가하여 배양 18시간이후에는 거의 일정한 수준을 유지하였다.

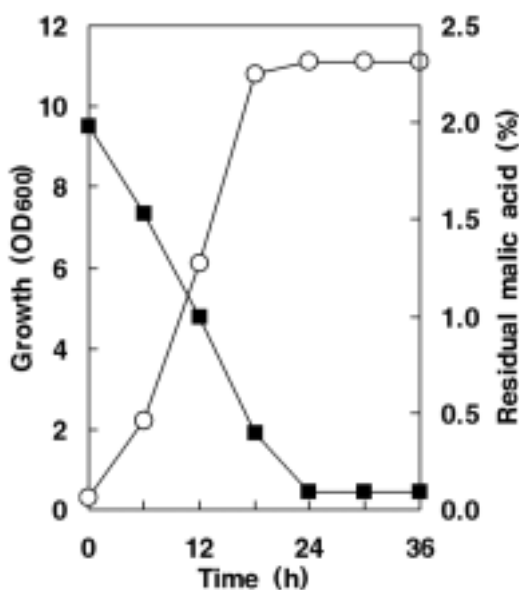


Fig. 3-15. Time course of cell growth and residual malic acid content during the culture of *I. orientalis* KMBL 5774 under the optimized conditions.

During the culture of the yeast cells at 30℃ for 36 h with shaking (150 rpm) in YNB media containing 2% malic acid as a sole carbon source, cell growth at 600 nm (○) and residual malic acid content (■) were monitored.

분리 동정한 효모인 *I. orientalis* KMBL 5774와 *S. cerevisiae* TCY1, *S. pombe* 7168 의 malic acid의 분해 정도를 비교 조사하기 위하여 최적 배지와 최적 배양 조건에서 균을 배양하면서 균의 생육도와 잔존하는 malic acid를 측정하여 비교하였다 (Fig. 3-16). 그 결과 균의 생육도는 분리 동정한 효모인 *I. orientalis* KMBL 5774가 malic acid를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 비교 균주와 대조 균주보다 생육도가 우수하였으며, 특히 malic acid를 첨가한 경우에 균 생육도가 우수하였다. 또한 잔존하는 malic acid의 함량은 분리 균주인 *I. orientalis* KMBL 5774가 배양 15시간까지 급격하게 malic acid의 함량을 감소시켰으며 비교 균주와 대조 균주는 배양 시간동안 거의 일정한 농도를 유지하였다.

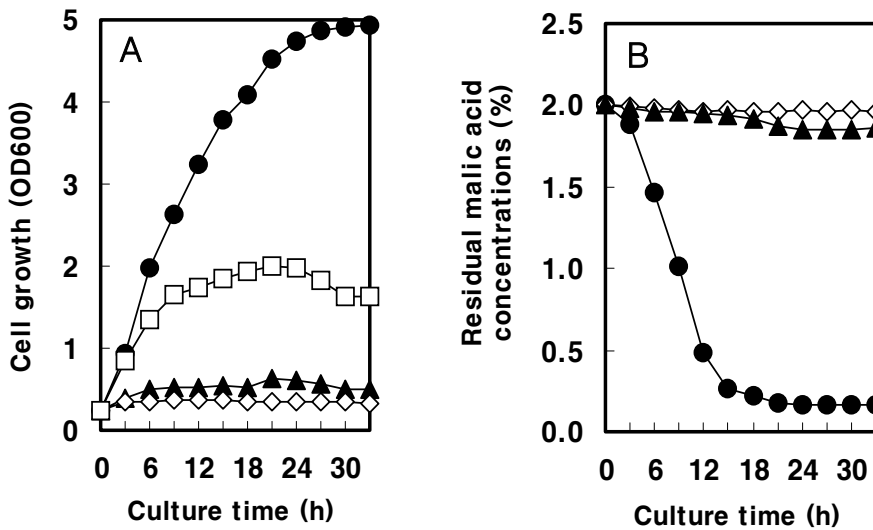


Fig. 3-16. Cell growth (A) and malic acid degradation (B) in YNB media containing 2% malic acid by *I. orientalis* KMBL 5774, *S. pombe* 7168 and *S. cerevisiae* TCY1.

● - ●, *I. orientalis* KMBL 5774 with malic acid(2%); □ - □, *I. orientalis* KMBL 5774 without malic acid(2%); ▲ - ▲, *S. pombe* 7168 with malic acid(2%); ◇ - ◇, *S. cerevisiae* TCY1 with malic acid(2%)

2) 목질 다공질체를 이용한 효소자원의 고정화

가) 효소의 고정화를 위한 장치 개발

숯의 이용성을 증대시키기 위한 일환으로 활성탄을 이용하여 유용 효소자원의 고정화를 시도하였다. 유용효소로는 산업적으로 펙틴의 분해를 위하여 널리 사용되고 있는 pectinase를 사용하였다. 과실이나 채소 주스는 일반적으로 펙틴의 함량이 높아 여과가 거의 불가능하다. 이들 원료를 사용한 주스의 청징화에는 pectinase 처리에 의한 펙틴의 분해가 필수적이다. 먼저 효소의 고정화를 위하여 Fig. 3-19와 같은 고정화 시스템을 확립하였다. 순환펌프를 이용하여 효소용액을 활성탄이 충전된 탑으로 순환하면서 효소의 고정화를 시도하였다. 다음 효소의 고정화 정도를 확인하기 위하여 효소용액의 순환을 중지하고 여과가 곤란한 혼탁 사과주스를 순환하면서 흡광도를 조사하여 pectinase에 의한 펙틴의 분해정도를 확인한 후 최종적으로 주스를 여과장치로 여과하여 청징주스를 제조하였다.

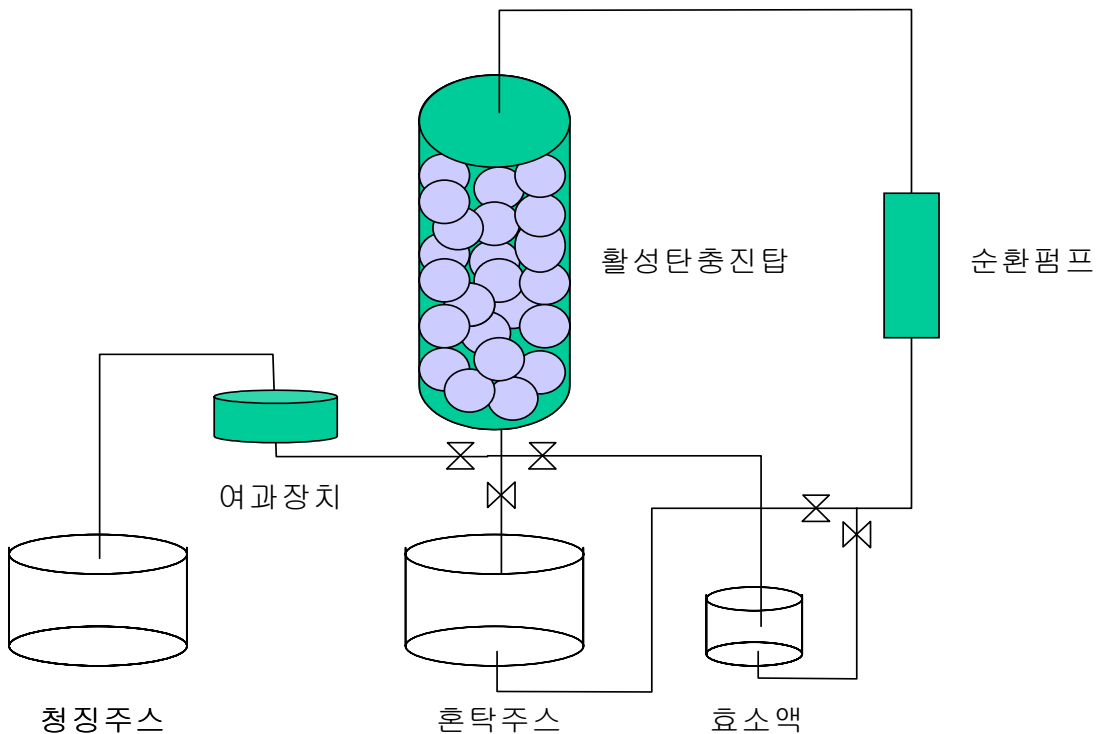


Fig. 3-19. Schematic diagram for immobilization of enzyme with activated charcoal.

나) 활성탄을 이용한 효소자원의 고정화

상기의 효소고정화 시스템을 이용하여 pectinase를 활성탄에 고정화한 후 물로 여러 회 세척한 다음 혼탁 사과주스를 통과시키면서 600 nm에서의 흡광도를 조사한 결과는 Table 3-7과 같다. 혼탁 사과주스를 원심 분리 후 흡광도를 조사한 결과 0.880이었으나 pectinase를 고정시킨 활성탄 충전탑을 통과 시킨 후에는 흡광도가 0.298로 떨어졌다. 또한 활성탄 충전탑을 통과시킨 사과주스를 여과지(Advantec toyo 2)로 여과하여 흡광도를 측정된 결과 펙틴의 분해로 인하여 양호하게 여과를 행할 수 있었으며 여과주스의 흡광도는 0.041로 감소하였다. 따라서 본 연구에서 확립한 효소고정화 시스템으로 pectinase를 활성탄에 고정할 수 있었으며 pectinase 처리와 활성탄 여과를 동시에 행할 수 있는 장치를 고안할 수 있었다.

Table 3-7. Effect of treatment of pectinase immobilized with activated charcoal on the turbidity of apple juice

	Turbid apple juice	Eluted through column	Filtered
Turbidity (A600)	0.880	0.298	0.041

2) 목질 다공질체를 이용한 미생물 균체의 고정화

가) 활성탄을 이용한 미생물 균체의 고정화

활성탄을 이용하여 알코올 효모인 *S. cerevisiae* TCY1 균주를 활성탄에 고정시킨 후 건조시켜 주사현미경(SEM)으로 촬영한 결과 효모가 활성탄에 제대로 고정되지 않음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 효모의 균체가 활성탄 공극에 비하여 크기가 너무 크기 때문인 것으로 생각되었다 (Fig. 3-20).

일반적으로 세균의 크기는 효모에 비하여 매우 작다. 따라서 알코올 효모 대신 본 연구에서 분리한 tartaric acid 분해 세균의 고정화를 시도하였다. 동일한 방법을 사용하여 tartaric acid 분해 세균 KMBL 5777과 5778을 활성탄에 고정화한 후 그 표면을 주사전자현미경으로 조사한 결과는 Fig. 3-21과 같다. 효모에 비하여 그 크기가 매우 작은 tartaric acid 분해 세균 역시 활성탄에 거의 고정화하지 못하였다.

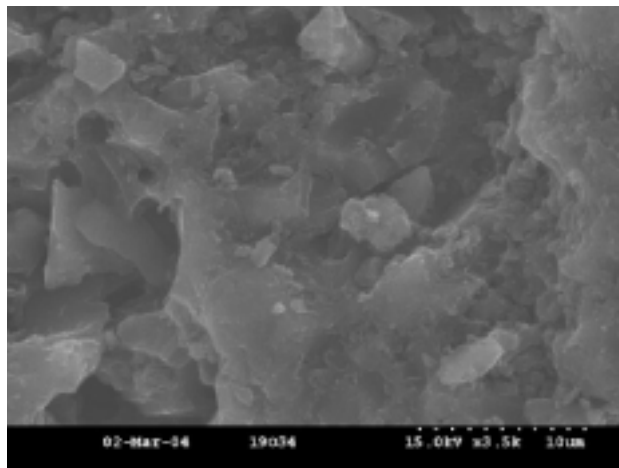


Fig. 3-20. Scanning electron microphotograph (SEM) of an activated carbon material after immobilization of *S. cerevisiae* TCY1.

A

B

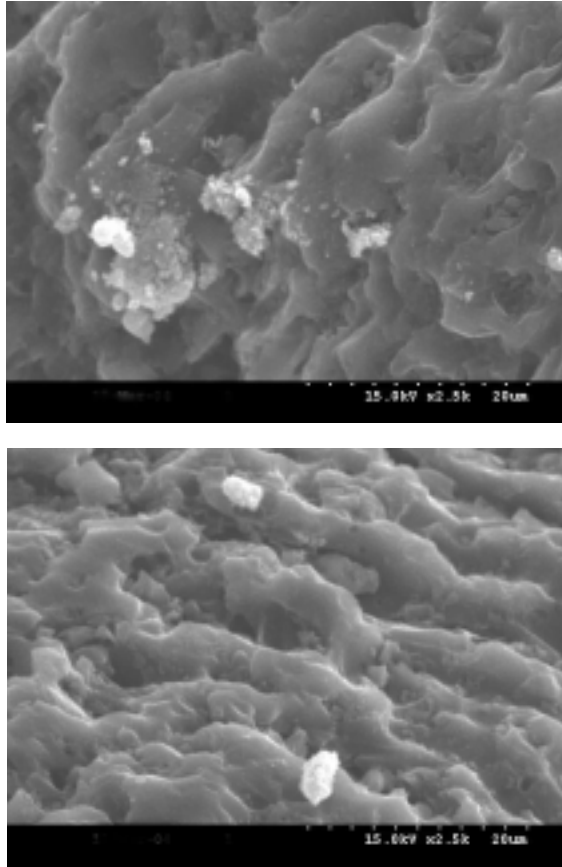


Fig. 3-21. Scanning electron microphotograph of an activated carbon material after immobilization of *A. tropicalis* KMBL 5777 (A) and KMBL 5778 (B), the tartaric acid degrading bacteria isolated from Campbell's early grape.

나) 국산 숯의 종류에 따른 미생물의 고정화 효과

활성탄이 미생물을 고정화하기에 부적합하여 국산 소나무, 굴참나무, 산벚나무의 숯들을 사용하여 tartaric acid 분해 세균의 고정화를 시도하였다. Tartaric acid 분해 세균을 고정화한 숯 시료를 건조한 후 한 주사전자현미경으로 관찰한

결과 Fig. 3-22와 같이 숯의 공극 속에 거의 균체가 고정화되지 않고 숯의 겉 표면에 극히 일부의 균체가 붙어 있음을 확인하였다. 따라서 숯에 의한 미생물의 고정은 숯 공극의 크기가 너무 작아 심지어 세균을 고정화하기에 문제가 있는 것으로 생각되었다.

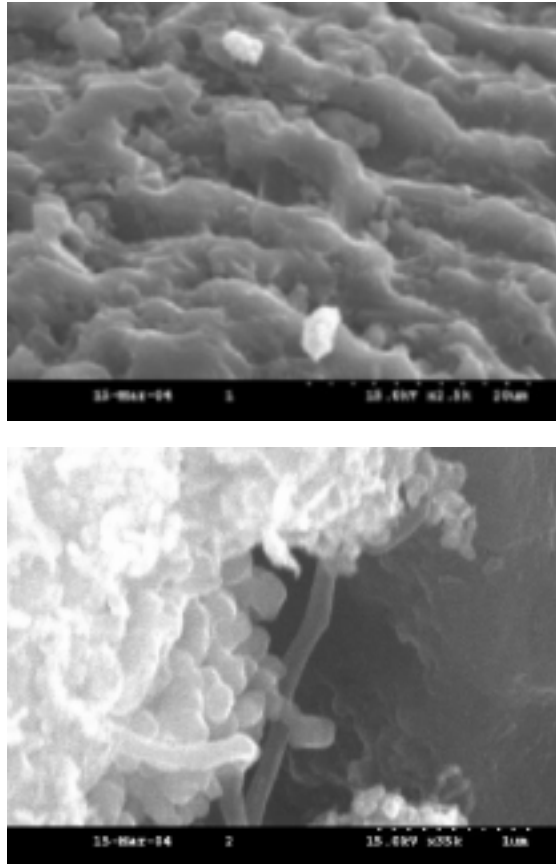


Fig. 3-22. Scanning electron microphotograph of tartaric acid degrading bacteria immobilized with Korean oak charcoal.

3) 다당류의 미생물 균체 흡착능

활성탄에 의한 미생물의 고정은 활성탄의 공극의 크기에 의해 발효미생물을 고정하기에는 문제가 있는 것으로 생각되었다. 따라서 미생물의 고정에 사용될 수 있는 고정화 부재료로서 다당류의 효과를 조사하였다. 다당류로서는 sodium alginate를 사용하여 이 다당류에 의한 미생물의 고정화 보조 효과를 조사하였다. 다당류를 물에 녹인 후 tartaric acid 분해 세균과 혼합하고 다시 건조시켜 주사 전자현미경으로 조사한 결과는 Fig. 3-23과 같다. 그 결과 다당류에 다량의 세균 군체가 붙어 있음을 확인하였다. 따라서 sodium alginate는 목질 다공질체에 의한 미생물의 고정화에 도움이 될 것으로 생각되었다.



Fig. 3-23. Scanning electron microphotograph of bacterial cells immobilized with sodium alginate.

4. 결론

유기산 분해 미생물에 의한 유기산 분해효소 최적 생산조건을 확립하기 위하

여 이들에 의한 유기산 최적 분해조건을 조사하였다. Tartaric acid 분해 균주인 *A. tropicalis* KMBL 5777과 KMBL 5778에 의한 tartaric acid 분해 최적조건을 조사한 결과 25°C, 중성 부근에서 생육이 양호하였으며 tartaric acid의 분해력 또한 우수하였다. 최적조건에서 경시적으로 균의 생육도와 tartaric acid의 분해 효과를 조사한 결과 배양 12일 후에 600 nm에서의 균의 생육도가 약 2.3~2.4에 도달하였으며 tartaric acid의 분해율은 KMBL 5777과 KMBL 5778 모두 약 90%에 도달하였다. *I. orientalis* KMBL 5774의 malic acid 분해 최적 배지 조건을 조사한 결과 초기 pH를 2.0으로 조절한 2.0% malic acid, 0.5% sorbitol, 0.2% yeast extract를 함유한 YNB 배지에서 malic acid의 분해율이 가장 우수하게 나타났다. 배양 시간에 따른 영향으로서는 균의 생육도는 배양 시간이 길어질수록 증가하여 배양 18시간 이후에는 거의 일정한 수준을 유지하였으며 24시간 후 잔존 malic acid 함량은 0.091%로 낮게 나타났다. 분리 동정한 효모인 *I. orientalis* KMBL 5774와 malic acid 분해 효모로 알려진 *S. pombe* 7168 균주와의 malic acid의 분해 정도를 비교한 결과 *I. orientalis* KMBL 5774균주가 대조 균주보다 분해능과 균 생육도가 모두 우수하였다.

Malic acid의 분해균주인 *I. orientalis* KMBL 5774를 스타터로 사용하여 와인을 발효하는 과정 중 알코올 생성과 산도의 변화를 측정하고 결과 와인 발효가 정상적으로 진행되지 못하였다. 그 결과 *S. cerevisiae* W3를 사용한 경우에는 알코올 농도가 약 7.8%에 도달하였으나 *I. orientalis* KMBL 5774를 사용한 경우에는 약 5.9%의 알코올 생성량을 나타내었다. 그러나 KMBL 5774를 스타터로 사용한 경우에는 발효 후의 산도가 약 0.65%로서 W3를 사용한 경우에 비하여 훨씬 낮게 나타났다. 또한 W3 균주를 사용한 경우에는 malic acid 함량이 1.11 mg/ml이었으나 KMBL 5774를 사용한 경우에는 0.31 mg/ml로서 W3 균주에 비하여 KMBL 5774의 경우 약 70%의 malic acid가 분해됨을 알 수 있었다.

숯의 이용성을 증대시키기 위한 일환으로 활성탄을 이용하여 유용 효소자원의 고정화를 시도하였다. 먼저 효소의 고정화를 위하여 고정화 시스템을 확립하여 순환펌프를 이용하여 효소용액을 활성탄이 충전된 탱크로 순환하면서 효소의 고정화를 시도하였다. 고정화 pectinase를 물로 여러 회 세척한 다음 혼탁 사과

주스를 통과시키면서 600 nm에서의 흡광도를 조사한 결과 혼탁 사과주스를 원심 분리 후 흡광도를 조사한 결과 0.880이었으나 pectinase를 고정시킨 활성탄 충전탑을 통과 시킨 후에는 흡광도가 0.298로 떨어져 고정화 효소가 정상적으로 작용하고 있음을 확인하였다.

활성탄을 이용하여 알코올 효모인 *S. cerevisiae* TCY1 균주를 활성탄에 고정시킨 후 건조시켜 주사현미경(SEM)으로 촬영한 결과 효모가 활성탄에 제대로 고정되지 않음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 효모의 균체가 활성탄 공극에 비하여 크기가 너무 크기 때문인 것으로 생각되었다. Tartaric acid 분해 세균 KMBL 5777과 5778을 활성탄에 고정화하였으나 효모에 비하여 그 크기가 매우 작은 tartaric acid 분해 세균 역시 활성탄에 거의 고정화하지 못하였다. 활성탄이 미생물을 고정화하기에 부적합하여 국산 소나무, 굴참나무, 산벚나무의 숯들을 사용하여 tartaric acid 분해 세균의 고정화를 시도한 결과 숯의 공극 속에 거의 균체가 고정화되지 않고 숯의 겉 표면에 극히 일부의 균체가 붙어 있음을 확인하였다. 따라서 숯에 의한 미생물의 고정은 숯 공극의 크기가 너무 작아 심지어 세균을 고정화하기에도 문제가 있는 것으로 생각되었다.

제3-3절. 고정화 미생물의 종균제 가능성 분석 및 시제품제조

1. 서론

미생물이 쉽게 부착 성장되고 상용화될 수 있는 담체는 가급적 다음의 조건을 만족해야 한다. 미생물이 쉽게 부착 성장하여야 하고, 미생물이 충분히 부착될 수 있도록 넓은 비표면적과 다공성을 가져야 한다. 유체 흐름에 대한 저항성이 적고, 화학적 생물학적 및 물리적 변화에 대해서 안정성이 높아야 하고, 휨, 파괴 및 마찰에 대한 충분한 기계적 저항과 내구성이 있어야 한다. 또한 부유 미생물을 충분히 포획할 수 있을 정도로 용량이 크고, 가격이 낮고 공급이 안정되며, 제작이 용이해야 한다. 또한, 적절한 다공성을 가지면서 담체표면의 단면적을 크게 하여 접촉비율이 커서 미생물이 잘 부착될 수 있는 조건과 내구성을 만족시키는 것이 중요하다.

최근 미생물고정화 담체로 세라믹, 섬유, 합성물질, 플라스틱 등을 소재로 만든 담체가 적용되어 왔다. 이들 담체 중 세라믹은 내화특성과 강도가 우수하고 내구성이 우수하며 큰 비표면적의 다공성 담체를 제조하기 용이한 장점이 있어 최근에 미생물 담체로 가장 각광받고 있다. 그러나 이들 고성능 담체를 얻기 위해서는 원소재와 첨가제를 혼합하여 성형 및 소결하여 제조하는 공정에서 첨가제가 2종류 이상이며, 고온 고압에서 운전하므로 운전 및 동력비가 많이 든다. 그리고 제조 공정이 다소 복잡하며, 담체가 완성되는 시간이 많이 걸린다. 또한, 대부분의 담체들이 반영구적일 뿐만 아니라, 무기물이므로 처리 시 2차적인 환경오염 문제점을 야기할 수 있다. 때문에 성능이 우수하면서 가격이 싼 담체의 보급이 절실한 상황이다.

활성탄은 표면에 존재하는 탄소 원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체에 인력을 가하여 피흡착질의 분자를 흡착하는 성질이 있어 환경(대기, 수질), 식품공업 등 제반 산업 분야에 이용한 미생물 고정화에 있어 흡착 효율을 높인다. 이

활성탄에 sodium alginate를 이용하여, 미생물의 고정화 방법 중 포괄법으로 효모를 보다 안정되게 고정화하고, 포도주는 망상 안으로 들어가고 나오기 용이하도록 고정화 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 국산 포도의 주품종인 Campbell's Early를 원료로 한국 토착형 포도주 제조에 있어 가공상의 문제점인 산도조절 기술개발을 위하여, malic acid 분해능이 뛰어난 효모인 *I. orientalis* KMBL 5774 를 활성탄과 sodium alginate를 이용하여 고정화한 bead를 이용하여 발효시킨 후 malic acid 감산 효과를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

1) 사용 균주 및 재료

본 실험에 사용한 균주는 경북대학교 식품공학과 미생물공학실에서 포도주 감산발효의 목적으로 분리 동정하여 연구실에 보관중인 *I. orientalis* KMBL 5774 균주를 사용하였다. 효모의 균체를 얻기 위하여 YPD 배지를 사용하여 30℃에서 180 rpm으로 정지기 까지 진탕 배양하였다. 배양 후 배양액을 12,000 rpm으로 10분간 원심분리하여 균체를 회수하였다. 균체를 멸균수에 현탁한 후 원심분리 과정을 두세 번 되풀이 하여 균체에 묻어있는 배지 등의 이물질을 제거하였다. 회수한 균체는 생리식염수에 현탁하여 45℃~50℃로 조절된 water bath에 보관하면서 고정화에 사용하였다. 굴참나무 활성탄은 국산 굴참나무 숯을 막자사발로 곱게 분쇄한 뒤 100 mesh의 sieve를 통해 얻었다.

2) 미생물 균체의 고정화

I. orientalis KMBL 5774 균체 8 g(wet weight)을 20 ml 생리 식염수에 현탁한 후 45℃의 water bath에서 증탕하였다. 또한 180 ml의 생리식염수를 stirrer를 통해 교반하면서 최종농도가 0.6%가 되게 1.2 g의 활성탄 또는 국산 숯을 첨가하였다. 그 후 4 g의 Sodium alginate(2%)를 넣고 autoclave (121℃,

15 min, 1.5 atm)를 통해 시약을 녹이고 멸균하였다. Autoclave 후 교반을 하면서 45°C까지 식힌 후, 45°C~50°C의 온도로 조절한 균체 현탁액을 넣고 교반하였다. 혼합액을 needle size 18G의 syringe를 통해 매우 차가운 3% CaCl₂ 용액에 압출한 다음 1시간 이상 방치하여 gel을 안정화한 후 증류수로 gel을 씻어내고 37°C로 조절한 dry oven에서 건조하여 고정화 bead를 제조하였다.

3) 고정화 미생물의 주사 전자현미경 관찰

활성탄의 공극크기, 모양과 미생물을 고정화한 bead의 표면 특성을 알아보기 위하여 막자사발을 이용해 bead를 갈아서 전기 도금 피복과정을 거쳐 표면의 상태를 주사 전자현미경에서 관찰하였다. Bead는 미생물을 포함하고 있어, 생체시료 전처리를 한 후 주사 전자현미경을 통해 관찰하였다.

4) 포도주 발효

포도주 발효에 사용한 원료 포도는 2004년부터 2005년 9월 하순경 경북 상주에서 수확한 Campbell's Early 중 상품을 구입하여 -20°C에서 보관하면서 해동하여 사용하였다. 먼저 해동한 포도를 세척한 후 제경 및 파쇄한 포도 과장 5 kg를 5 l 발효용기에 담고, 아황산 200 ppm을 첨가하였다. 일정시간이 지난 후 malt extract broth를 사용하여 30°C에서 12시간 정도 배양한 *S. cerevisiae* W3와 *I. orientalis* KMBL 5774의 증배양액을 사용하여 포도주 발효를 수행하면서 포도주의 품질변화를 조사하였다. 포도주 발효를 위하여 18°C로 품온을 유지하면서 발효를 시켰으며, 이산화탄소의 발생이 현저히 줄고 알코올 농도가 최대치에 도달한 것으로 판단될 때 발효를 종료하였고, 술덧을 여과한 다음 12°C에 저장하면서 후발효가 일어나도록 하였다.

5) 고정화 미생물에 의한 포도주의 감산발효

소나무와 굴참나무 활성탄을 첨가하고 malic acid 분해 효모를 고정화 한 bead를 포도주에 첨가 하였다. 포도주 1 l에 bead를 25 g(건조 무게)를 넣은 후 30°C에서 180 rpm 으로 48시간 shaking 하면서 6시간마다 sampling 하였다. 굴

참나무 활성탄을 첨가한 bead는 반건조 상태(수분을 보유한 기존의 부피 상태)를 이용하였다.

6) 포도주의 성분 분석

포도주의 알코올 함량은 국제청 주류분석법에 따라 알코올 함량은 상징액 80 ml에 증류수 20 ml를 첨가하여 80 ml를 증류하여 얻은 다음 이 증류액을 주정계로 측정된 값을 Gay Lussac 표를 이용해 15℃로 온도 보정하여 환산하였다.

포도주의 총산은 포도주의 술덧 여과하여 얻은 여액을 0.1 N-NaOH로 적정하여 아래의 식에 따라 malic acid으로 환산하였으며, pH는 pH meter(Metter Toledo Co., Model 340, Switzerland)를 이용하여 측정하였다.

$$\text{총산(Total acidity, \%)} = \frac{0.1\text{N NaOH(ml)} \times 0.0068 \times F}{\text{Sample(ml)}} \times 100$$

포도주의 당도는 발효액을 원심분리(12,000 rpm, 10 min)하여 얻은 상징액을 당도계(ATAGO, Japan)를 사용하여 측정하였다. 환원당 함량의 측정은 DNS(dinitrosalicylic acid) 법에 따라 다음과 같이 측정하였다. 시료 1.0 ml에 DNS 시약 3.0 ml를 첨가하여 95℃에서 5분간 반응시킨 다음 증류수를 첨가하여 25 ml로 정용한 후 분광광도계(Shimadzu Co. UV-1601, Kyoto, Japan)를 사용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하고 glucose 표준곡선으로부터 환원당 함량을 환산하였다.

Malic acid 함량 변화는 HPLC로 분석하였다. Column은 Shodex Rspak KC-811을 사용하였으며, mobile phase로는 1% phosphoric acid를 사용하였다. Flow rate 0.8 ml/min, column temperature 40℃의 조건으로 분석하였다.

포도주의 총 페놀성 화합물 함량은 Folin-Denis법에 의해 다음과 같이 비색정량하였다. 포도주 여과액 2 ml에 50% phenol reagent(Folin-Ciocalteu's reagent) 2 ml를 첨가하여 3분 동안 방치한 후 10% Na₂CO₃ 용액 2 ml를 첨가하여 실온에서 1 시간 방치한 다음 분광광도계(Shimadzu Co. UV-1601, Kyoto, Japan)를 이용하여 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 tannic acid를 표준

물질로 사용하여 상기의 방법으로 작성한 표준곡선으로부터 환산하였다.

포도주의 Hue 값과 Intensity의 측정을 위하여 포도주를 여과한 후 여액의 흡광도를 420 nm와 520 nm에서 측정하였다. 포도주의 Hue는 420 nm/520 nm의 비율로 Intensity는 420 nm과 520 nm의 합으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 국산 포도주의 발효 특성

Malic acid의 분해균주인 *I. orientalis* KMBL 5774를 스타터로 사용하여 와인을 발효하는 과정 중 알코올 생성과 산도의 변화를 측정한 결과는 Fig. 3-17과 같다. *S. cerevisiae* W3를 사용한 경우에는 정상적인 와인의 발효가 진행되었으나 *I. orientalis* KMBL 5774를 사용한 경우에는 와인 발효가 정상적으로 진행되지 못하였다. 그 결과 *S. cerevisiae* W3를 사용한 경우에는 알코올 농도가 약 7.8%에 도달하였으나 *I. orientalis* KMBL 5774를 사용한 경우에는 약 5.9%의 알코올 생성량을 나타내었다 (Fig. 3-17 A). 그러나 KMBL 5774를 스타터로 사용한 경우에는 발효 후의 산도가 약 0.65%로서 W3를 사용한 경우에 비하여 훨씬 낮게 나타났다 (Fig. 3-17 B). 따라서 KMBL 5774 균주는 단독발효에 의해 와인의 생산에는 그 이용도가 매우 낮으나 와인의 발효 과정 중 감산의 목적으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

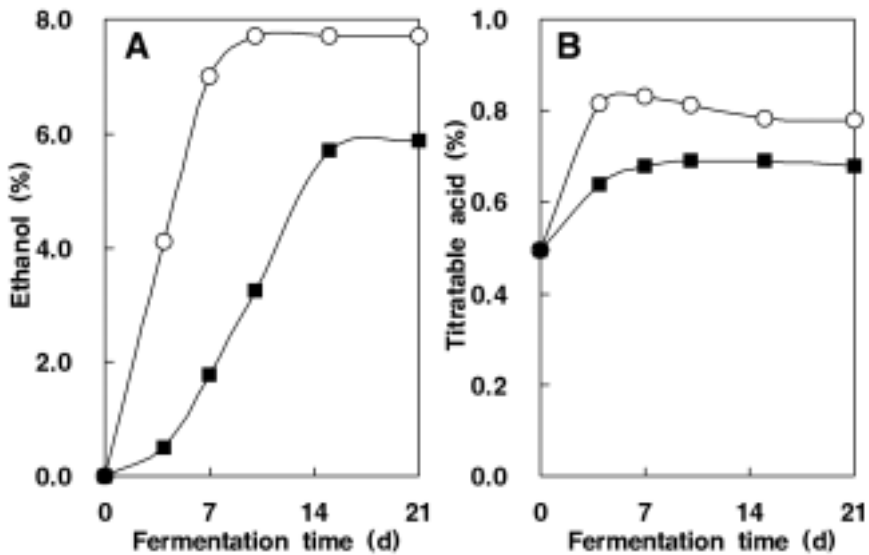


Fig. 3-17. Comparison of ethanol fermentation characteristics between an industrial wine yeast and *I. orientalis* KMBL 5774.

Fermentation was carried out at 20°C for 21 days in the grape must containing 200 mg/l of sulfur dioxide. During the fermentation, changes in the ethanol (A) and titratable acid contents (B) by an industrial wine yeast, *S. cerevisiae* W3 (○) and *I. orientalis* KMBL 5774 (■) were monitored.

와인 효모 W3와 malic acid 분해균주인 KMBL 5774를 사용하여 포도를 발효한 후 그 발효액을 여과하여 얻은 와인의 malic acid 함량을 조사한 결과는 Fig. 3-18과 같다. W3 균주를 사용하여 제조한 와인의 malic acid 함량이 1.11 mg/ml이었으나 KMBL 5774를 사용한 경우에는 0.31 mg/ml로서 KMBL 5774를 사용하여 제조한 와인의 malic acid 함량이 W3 균주의 경우에 비하여 약 30%의 수준을 나타내었다.

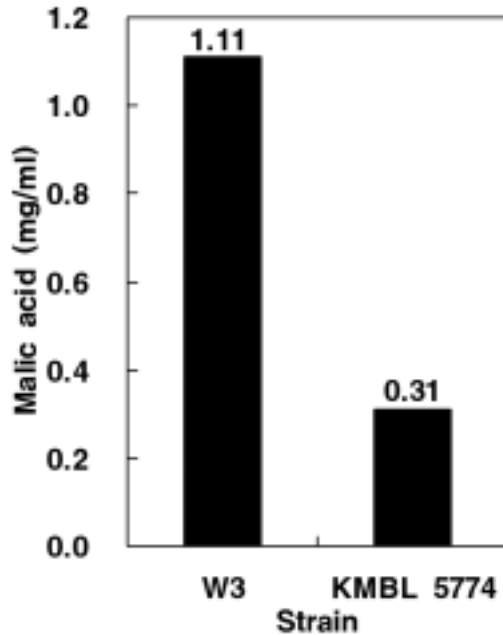
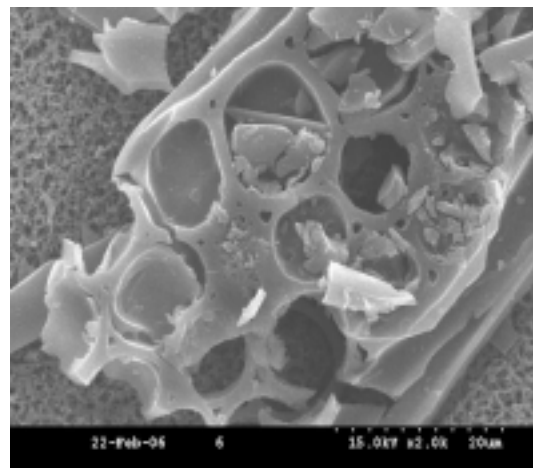
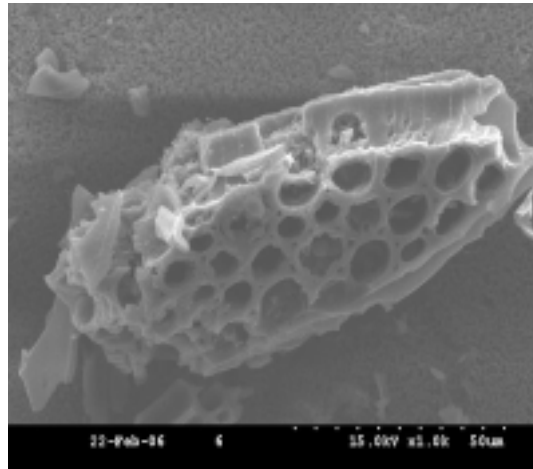


Fig. 3-18. Malic acid contents in the grape wine fermented by *S. cerevisiae* W3 and *I. orientalis* KMBL 5774.

Fermentation was carried out at 20°C for 21 days using the grape must containing 200 mg/l of sulfur dioxide by *S. cerevisiae* W3 (an industrial wine yeast) and *I. orientalis* KMBL 5774. After the fermentation, wines were prepared by filtration of the fermented mixture and their malic acid contents were determined using an HPLC.

2) 국산 참나무 숯과 Na-alginate에 의한 미생물의 효율적 고정화 기술 개발
 숯은 흡착력이 우수하고 겔화에 첨가 시 흡착면적을 높여 미생물 고정화에 있어 유용하다. 주사전자현미경에 의한 관찰에 의해 국산 굴참나무 숯이 다양한 공극모양을 가지는 것을 확인 하였다 (Fig. 3-24). 그 중 효모의 크기와 비슷하거나, 그보다 조금 더 큰 공극을 많이 찾을 수 있어 공극 사이에 효모가 고정될

수 있을 것으로 생각되었다.



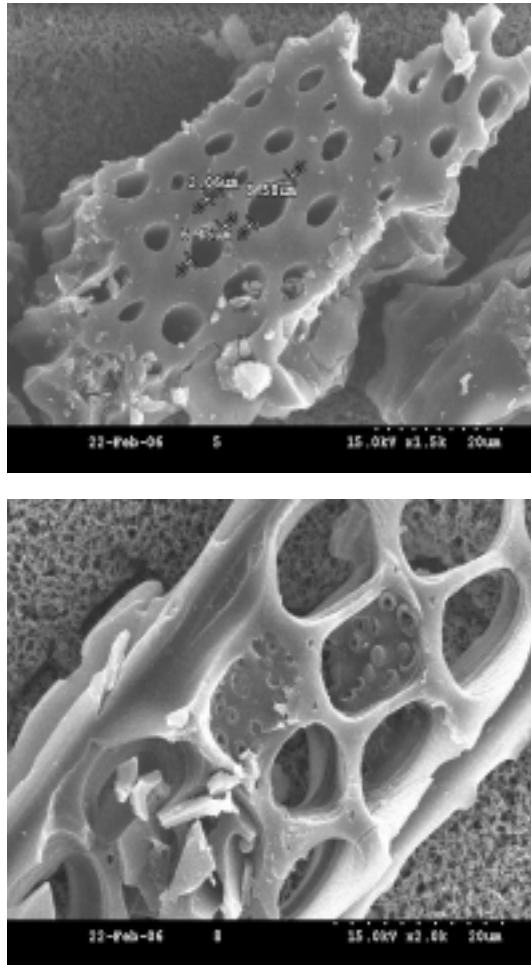


Fig. 3-24. Scanning electron micrograph of Korean oak charcoal.

따라서 *I. orientalis* KMBL 5774의 배양액을 원심분리하여 얻은 균체를 생 리식염수에 현탁한 현탁액을 준비한 후 0.6% 굴참나무 숯과 2% sodium alginate을 혼합 멸균하여 45℃로 냉각한 액과 잘 교반하여 혼합하였다. 혼합액 을 18G의 syringe로 4℃의 3% CaCl₂에 압출 성형하고 1시간 이상 정치하여 안정화시킨 후 증류수로 수회 세척한 다음 풍건하여 고정화 bead를 제조하였다.

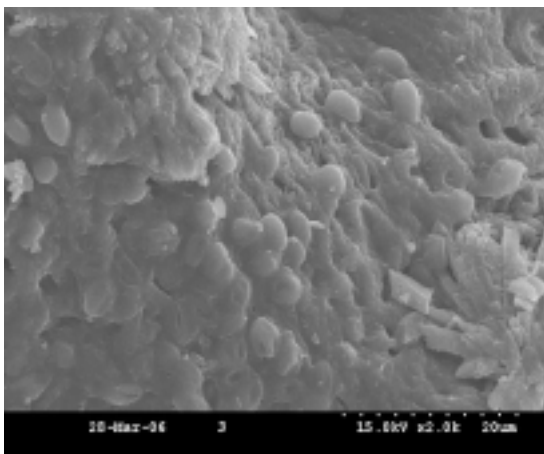
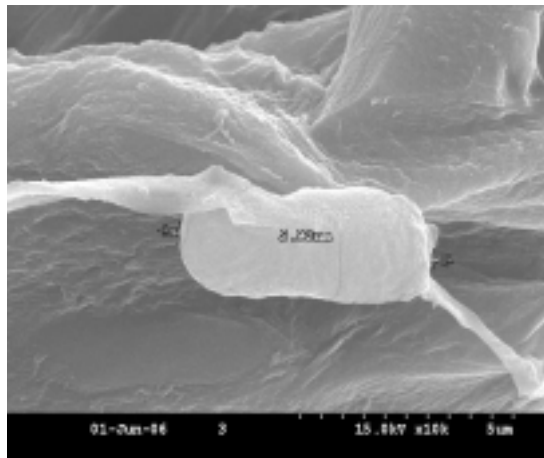
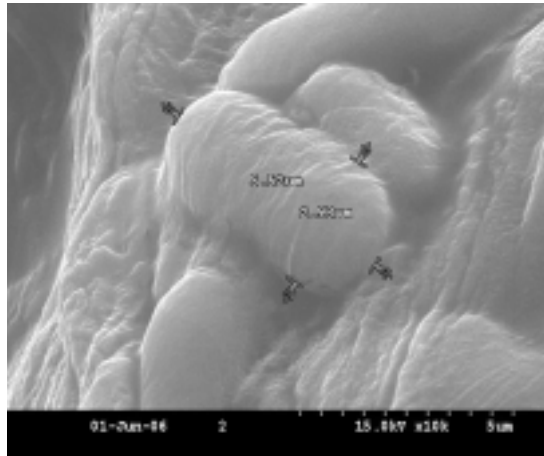
고정화 bead의 모습은 Fig. 3-25와 같다.

3) 미생물 고정화 다공질체의 특성

고정화 bead를 주사전자현미경으로 관찰하여 malic acid 분해 효모의 고정화를 조사한 결과는 Fig. 3-26과 같다. 그 결과 많은 수의 효모들이 굴참나무 숯에 고정화되었음을 알 수 있었다. Sodium alginate를 첨가하지 않은 경우에는 거의 미생물 군체가 고정되지 않았으나 sodium alginate를 첨가하여 굴참나무 숯에 미생물이 잘 고정화되는 것으로 보아 sodium alginate가 그 접착력으로 인하여 미생물 군체의 고정화에 크게 도움이 되는 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 sodium alginate와 굴참나무 숯을 이용하여 malic acid 분해 효모를 고정화한 bead를 가지고 그 이용성을 검토하고자 하였다.



Fig. 3-25. Photograph of the immobilized malic acid degrading yeast cells with Korean oak charcoal and sodium alginate for the degradation of malic acid in wine.



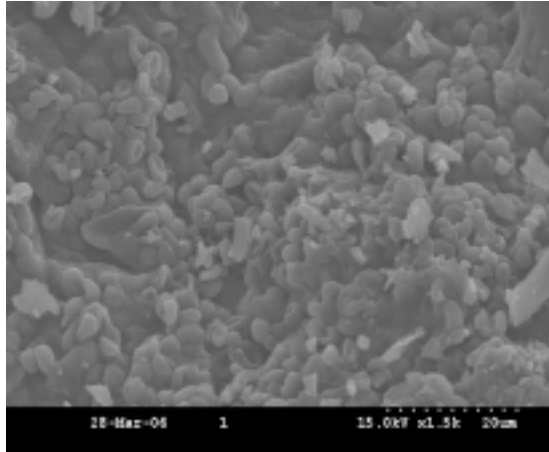


Fig. 3-26. Scanning electron microphotograph of the immobilization of malic acid degrading yeast cells with Korean oak charcoal and sodium alginate for the degradation of malic acid in wine.

4) 고정화 미생물에 의한 malic acid 분해 효과

숯과 다당류를 이용한 고정화 미생물의 이용성 검토하기 위하여 국산 Campbell's Early 포도를 원료로 제조한 와인 100 ml에 굴참나무 숯에 malic acid 분해 효모를 고정화하여 얻은 bead 2.5 g을 넣고 30°C, 150 rpm 으로 48 시간 shaking하면서 malic acid의 분해 정도를 HPLC로 조사하였다 (Fig. 3-27). 그 결과 malic acid가 고정화 미생물에 의해 급격히 감소함을 알 수 있었다.

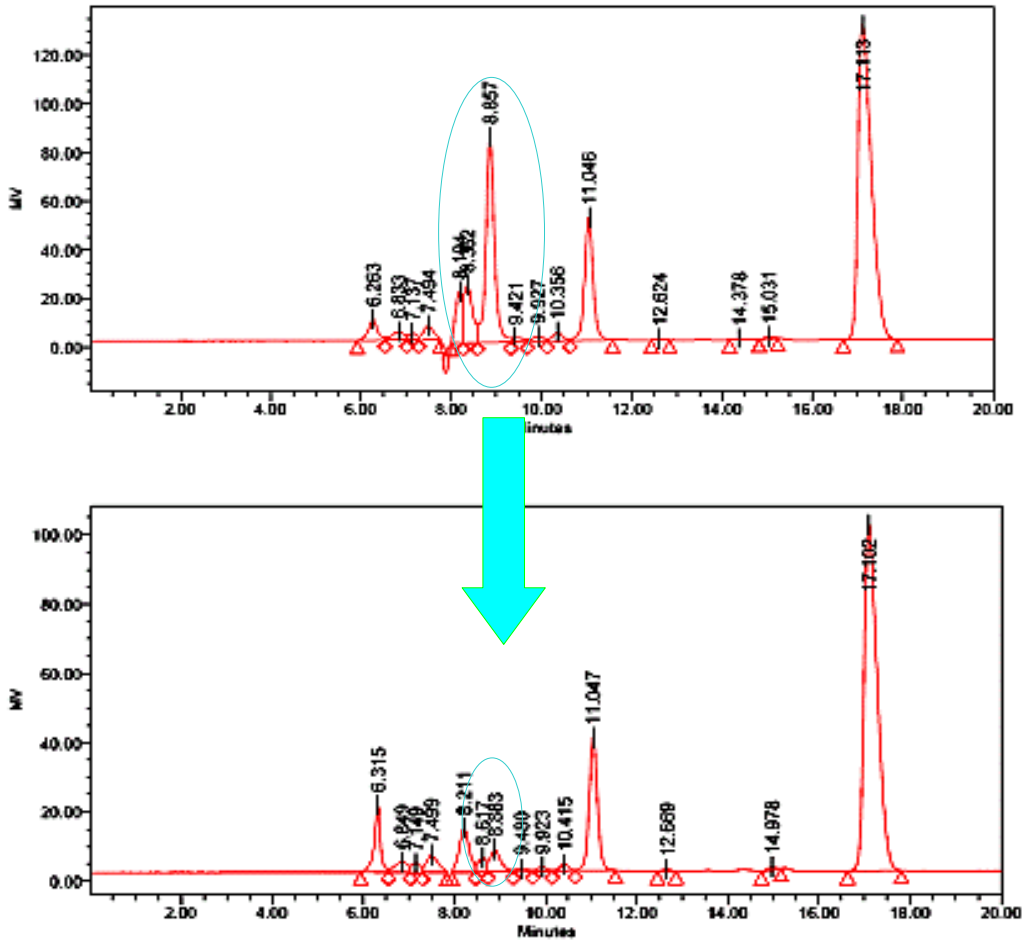


Fig. 3-27. HPLC chromatogram of organic acids in wine before (A) and after (B) treatment of wine with the immobilized yeast cells immobilized with Korean oak charcoal and sodium alginate.

5) 고정화 미생물을 이용한 포도주의 감산 발효

포도주에 검출되는 유기산으로는 tartaric acid, malic acid 및 citric acid가 있으며, 실험에 사용한 포도의 malic acid 함량은 8,900 ppm 정도로 나타났다. 이것과 비교해 보았을 때 감산 발효 중 malic acid가 급격히 감소하여 감산발효

후의 malic acid 함량은 약 1,000 ppm으로서 약 88%의 malic acid가 제거됨을 확인하였다 (Fig. 3-28).

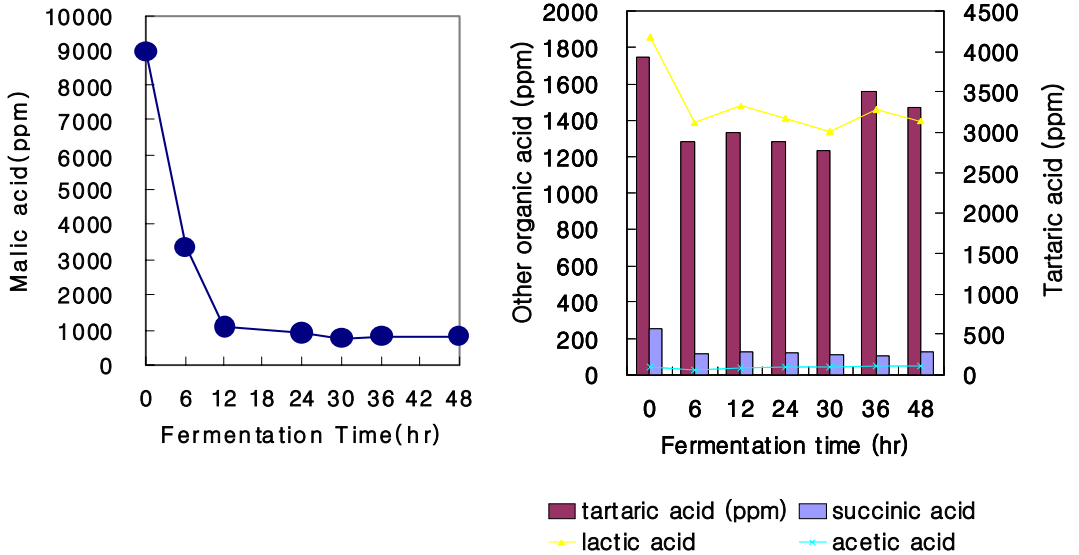


Fig. 3-28. Changes in the organic acid contents during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

6) 고정화 미생물에 의한 감산 발효가 포도주 주질에 미치는 영향

감산 발효 과정 중 알코올의 함량 변화를 측정한 결과 발효 초기에 알코올 함량이 12.2%였으나 발효 후기에는 9% 정도로 초기에 비해 알코올 함량이 다소 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 3-29). 이는 알코올의 일부가 숯에 의해 흡착된 때문인 것으로 추정되며 알코올의 농도 감소를 방지할 수 있는 방법이 강구되어야 할 것으로 생각된다. 감산 발효 과정중의 당도 변화를 조사한 결과는 Fig. 3-30과 같다. 초기 포도의 당도는 8. Brix 정도였으며 발효과정을 거치면서 6.3. Brix까지 당도가 다소 감소하는 경향을 보였다. 발효과정 중 환원당 함량은 초기에 1.6%에서 발효 후 12시간까지 급격히 감소하는 경향을 나타내었으

나 12시간 이후로는 0.2% 정도로 큰 변화가 나타나지 않았다 (Fig. 3-31). 포도의 당 구성은 대부분 포도당과 과당이지만 발효되지 않는 당이 일반적으로 아주 적은 양 존재한다. 고정화 bead를 사용한 감산 발효 중 알코올의 경우에는 약 26%가 감소한데 비하여 환원당은 약 88%가 감소하여 환원당의 경우에는 숯에 의한 흡착과 더불어 효모에 의한 환원당의 소비가 진행된 것으로 추정되었다.

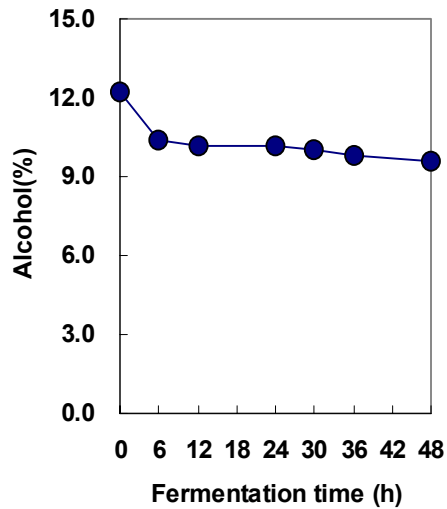


Fig. 3-29. Changes in the alcohol content during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

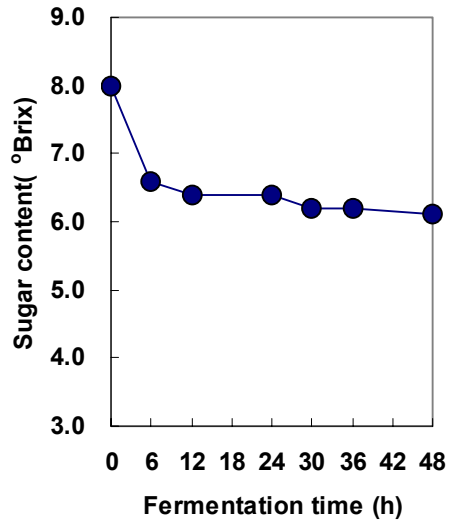


Fig. 3-30. Changes in the sugar content during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

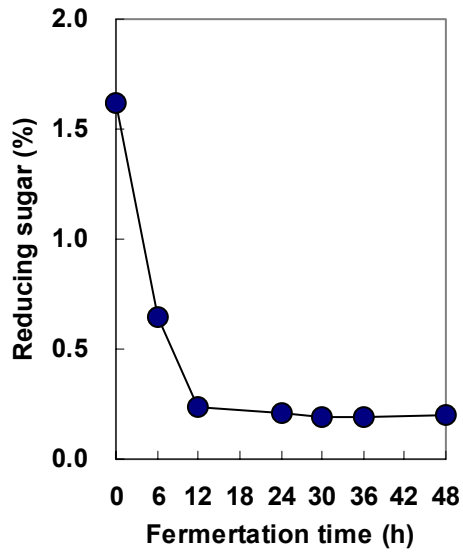


Fig. 3-31. Changes in the reducing sugar content during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

감산발효 중 총산의 함량과 pH의 변화를 조사한 결과는 Fig. 3-32와 같다. 총산의 함량은 발효 초기에 0.45%였으며 발효 동안 0.39%정도의 산도를 유지하였다. 발효 후기에는 0.34% 정도로 초기보다 총산의 함량이 줄어드는 경향을 보였다. 발효기간 중 pH의 변화는 발효 초기에 pH 3.53 정도를 유지하면서 발효가 진행됨에 따라 낮아지는 경향을 보였으며 발효과정 동안 큰 변화는 보이지 않았다. 이전 연구들을 비교하여 볼 때 포도주의 경우 pH가 3.6 이상이면 유리 아황산의 비율이 저하되어 야생 미생물에 대한 살균효과가 없어져서 잡균이 발생할 가능성이 높고, 반대로 pH가 3.2 이하가 되면 지나치게 신맛이 난다는 연구보고 결과와 8월말 수확한 Campbell's Early의 pH가 3.85였으나, 발효를 시작하면서 점점 감소하여 최종적으로 pH는 3.28 정도라고 보고한 것과 본 실험을 비교해 보았을 때 일치하지는 않았지만 유사한 경향을 보였다.

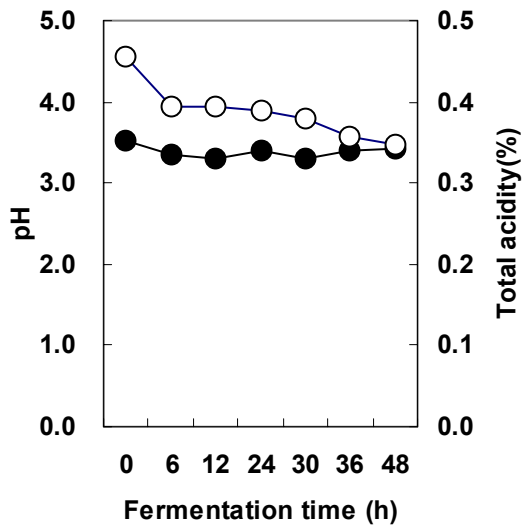


Fig. 3-32. Changes in the pH (●) and total acidity (○) during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

전 시험구에서 Hue 값과 Intensity를 측정한 결과(Fig. 3-33), Hue 값은 초기 0.64 정도로 시작하여 48시간 이후 0.56 정도를 나타내어 포도주에 적합하다고 생각되었다. 포도주의 Hue value는 결과는 포도주의 갈변정도나 포도주의 광택, 윤기와 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 숙성이 안 된 적포도주에서 0.5 부근이며 과도하게 산화된 경우 1.0 이상이 된다. A420과 A520의 합은 포도주의 적색의 Intensity를 나타내주는 값으로 갈변이 진행될수록 증가하는 경향을 보이며 1이상의 값을 나타내면 적포도주로 적합하지 않다고 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 원료 포도주는 그 Intensity 값이 2.4 정도로 매우 높았으나 발효가 진행될수록 점차 감소하여 발효 종료 시점에는 1.5를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제조한 고정화 bead는 산미의 감소뿐만 아니라 Intensity 값의 감소에도 효과가 있는 것으로 나타났다.

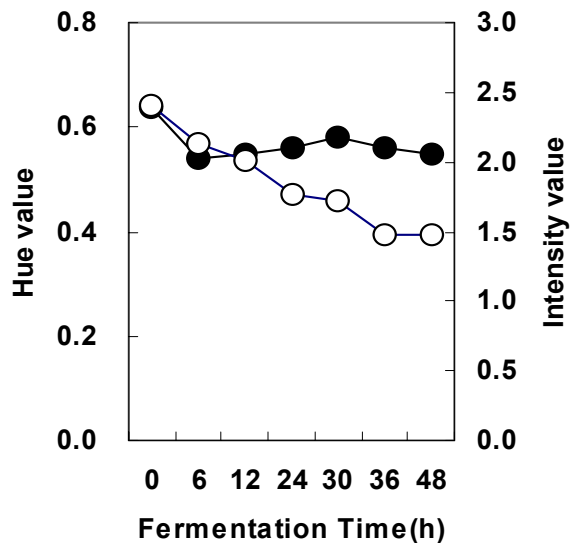


Fig. 3-33. Changes in the Hue value and Intensity during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

●, Hue value; ○, Intensity

포도주에는 페놀계 물질이 풍부하며, 이러한 페놀계 물질의 생화학적 효과가 포도주의 건강기능성을 유도한다는 보고가 있다. 적포도주의 발효 시 총 페놀 함량은 포도의 품종, 양조기술, 발효온도, 착즙의 정도 등에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 총 페놀성 화합물 함량(Fig. 3-34)은 초기에는 0.10% 정도였으며 감산 발효가 진행됨에 따라 감소하는 추세를 보이나, 그 양은 0.02% 이하의 차이로 미비하였다.

고정화 bead에 의한 감산발효가 끝난 시료를 원심 분리하여 중간층에 형성되는 부분을 채취하여 현미경으로 조사한 결과는 Fig. 3-35와 같다. 증류수를 사용하여 동일한 실험을 행한 결과 효모가 거의 검출되지 않았으나 감산발효 시료의 경우에는 많은 수의 효모가 존재함을 알 수 있었다. 이는 bead에 고정화되어 있는 효모가 떨어져 나온 것이 아니고 고정화 bead에 부착되어 있는 효모로부터 새로이 증식한 효모균체수가 증가하기 때문인 것으로 추정된다.

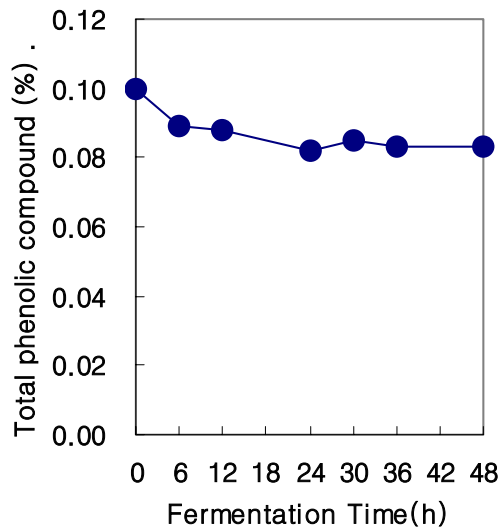


Fig. 3-34. Changes in the content of total phenolic compounds during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

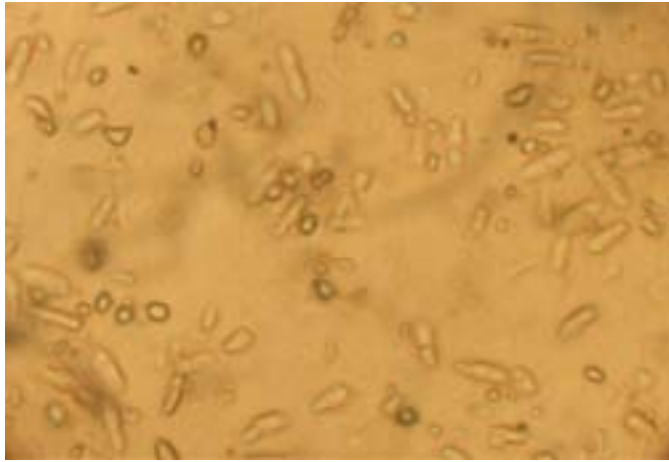


Fig. 3-35. Growth of the yeast cells during the treatment of wine with immobilized yeast cells.

4. 결론

목질 다공질체에 의한 미생물 균체의 고정은 미생물의 크기가 상대적으로 클 뿐 아니라 접착력이 전혀 없는 관계로 sodium alginate와 굴참나무 숯을 혼합하여 malic acid 분해 효모 균체를 고정화 하여 bead를 제조하였다. 고정화 bead를 주사전자현미경으로 관찰하여 malic acid 분해 효모의 고정화를 조사한 결과 많은 수의 효모들이 굴참나무 숯에 고정화되었음을 알 수 있었다. 숯과 다당류를 이용한 고정화 미생물의 이용성 검토하기 위하여 국산 Campbell's Early 포도를 원료로 제조한 와인 100 ml에 굴참나무 숯에 malic acid 분해 효모를 고정화하여 얻은 bead 2.5 g을 넣고 30℃, 150 rpm 으로 48 시간 shaking하면서 malic acid의 분해 정도를 HPLC로 조사한 결과 malic acid가 고정화 미생물에 의해 급격히 감소함을 알 수 있었다. 실험에 사용한 포도의 malic acid 함량은 8,900 ppm 정도로 나타났으나 감산 발효 후의 malic acid 함량은 약 1,000 ppm으로서 약 88%의 malic acid가 제거됨을 확인하였다. 감산 발효 과정 중 알코올의 함량 변화를 측정한다

결과 초기에 비해 알코올 함량이 다소 감소하였으며 당도 역시 다소 감소하는 경향을 보였다. 그러나 고정화 bead를 사용한 감산 발효 중 알코올의 경우에는 약 26%가 감소한데 비하여 환원당은 약 88%가 감소하여 환원당의 경우에는 숯에 의한 흡착과 더불어 효모에 의한 환원당의 소비가 진행된 것으로 추정되었다. 포도주의 총산 역시 초기 0.45%에서 발효 후기에는 0.34% 정도로 초기보다 총산의 함량이 줄어드는 경향을 보였다. 전 시험구에서 Hue 값과 Intensity를 측정 한 결과 Hue 값은 초기 0.64 정도로 시작하여 48시간 이후 0.56 정도를 나타내어 포도주에 적합하다고 생각되었다. 또한 원료 포도주의 Intensity 값이 2.4 정도로 매우 높았으나 발효가 진행될수록 점차 감소하여 발효 종료 시점에는 1.5를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제조한 고정화 bead는 산미의 감소뿐만 아니라 Intensity 값의 감소에도 효과가 있는 것으로 나타났다. 특히 고정화 효모를 사용한 감산발효 동안 초산균 오염으로 인한 초산의 증가 현상은 전혀 관찰되지 않았다. 또한 따라서 본 연구에서 제조한 고정화 효모로 국산 포도주의 문제인 강한 신맛의 주성분인 malic acid를 분해하여 국산 포도주의 품질을 높이는 데 기여할 것으로 기대된다.

제4절. 목질 다공질체의 물리·화학적 특성 분석 및 탄화 메카니즘 규명

목재, 흑연 및 화석 연료 물질의 불완전 연소에 의해 얻어지는 숯, 활성탄, 검댕이 등의 탄화 소재는 특이적 생물 작용이 있는 것으로 오래 전부터 알려져 왔으며, 또한 미세 다공성 흡착소재로서, 기능성 나노 소재 개발의 재료로서 널리 활용되고 있다. 그 용도는 최근 들어 타 재료와의 복합화, 미분쇄화 등의 기술개발에 의해 더욱 다양화되고 있다.

이러한 기능들 중 대부분은 지름이 작은 수많은 nanopore의 존재와 관련이 있다. 목재의 세포벽은 cellulose microfibril 사이에 리그닌, 헤미셀룰로즈, 추출물들이 부분적으로 채워져 있기 때문에 분자 크기 차원의 다공성을 가지고 있다. 이들 공간은 일반적으로 microvoid라고 불린다. 따라서 목재가 탄화된 후에는 주로 탄소, 수소, 산소 및 무기질로 구성된 고체가 남게 되리라는 것은 쉽게 예측할 수 있다. 이 고체가 목탄이다. 원래 "charcoal"은 wood, peat, coal 또는 몇몇 관련된 자연산 유기 물질로부터 얻어지는 숯을 일컫는 전형적인 용어이다. 이 고체 생성물은 탄화반응, 일반적으로, 비활성 분위기에서의 열분해에 의해 얻어지며, 유기 물질에서 탄소원소의 성분이 증가된 고체 잔여물을 의미한다. lignocellulose 소재의 열분해는 복잡한 과정이며, 숯, 타르, 휘발성 액체 및 기체들과 같은 다양한 생성물이 생성된다. 목탄과 같은 non-graphitized carbon의 표면은 graphene sheet 면과 산소와 같은 헤테로 원자가 있는 에지 등으로 구성되어 있다.

탄소 흡착제 분야에서 목재는 공장 규모로 활성탄을 만드는데 널리 사용되고 있다. 현재 목탄은 활성탄보다 싸며, 몇몇 응용 분야에서는 흡착제로 충분히 역할을 수행하기도 한다. 그러나, 목질계 탄화물이나 황토 등은, 열처리 온도에 따라서 그 성상이나 미생물활성 등에 있어서 큰 차이가 있는 것으로 알려져 있으나, 그 근본적인 기구가 무엇인지에 대한 물리·화학적인 규명이 아직 제대로 되어 있지 않다. 또한, 이들 소재의 활용성 확대를 위해서는 목탄의 특성 규명이 필요하다.

그러므로, 본 연구에서는 탄화 온도에 따른 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 성질의 변화를 SEM, 질소 흡착, IR, 원소 분석 및 Raman 등을 이용하여 규명하고, 최적의 목질계 소재의 탄화 시스템을 개발하는데 필요한 정보를 제공하고자 하였다.

제4-1절 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석 (일본산 삼나무) (1차년도)

1. 서론

목재 및 화석연료 물질의 불완전 연소에 의해 얻어지는 숯, 활성탄, 검댕이 등의 탄화 소재는 특이적 생물작용이 있는 것으로 오래 전부터 알려져 왔으며, 또한 미세다공성 흡착소재로서, 기능성 나노소재 개발의 재료로서 널리 활용되고 있다. 그 용도는 최근 들어 타 재료와의 복합화, 미분쇄화 등의 기술개발에 의해 더욱 다양화되고 있다. 이러한 기능들 중 대부분은 지름이 작은 수많은 nanopore의 존재와 관련이 있다.

목재의 세포벽은 cellulose microfibril 사이에 lignin, hemicellulose, 추출물 등이 부분적으로 채워져 있기 때문에 분자 크기 차원의 다공성을 가지고 있다. 그 뿐만 아니라, 목질계 탄화물의 경우, 열처리 온도에 따라서도 그 성상이나 미생물활성 등에 있어서 큰 차이가 있는 것으로 알려져 있는데, 그 근본적인 기구가 무엇인지에 대한 물리·화학적 특성해명은 아직 이루어 지지 않고 있다.

그러므로, 본 논문에서는 질소 흡착-탈착 실험을 이용하여 목질 다공체의 흡착성질과 미세 구조에 대한 정보를 탄화온도의 함수로 구하고자 하였다.

삼나무(*Cryptomeria japonica* D. Don)는 편백나무와 더불어 일본의 주요 침엽수 조림수종으로서, 현재 약 120여종의 변종이 존재한다. 이 재료를 선택한 이유는 일본에서는 무가치한 삼나무 조림목의 활용에 대한 연구가 많이 이루어지고 있고, 특히 탄화소재로서 다양한 연구가 진행되어 데이터 결과의 고찰에 많은 도움이 되리라 판단했기 때문이다.

2. 실험 방법

1) 시료

목탄은 삼나무의 변재부를 5 cm * 5 cm * 3 cm로 잘라서 400 °C에서 3 시간동안 예비 탄화시키고, 그 후 감압 하에서 600, 700, 1000 °C에서 각각 2차 탄화하여 얻었다. 탄화 처리한 시료는 분쇄하여 지름이 2.0 mm이하인 것을 선택하였다.

2) 분석 방법

가) EA

원소분석은 Thermo-Finnigan 사의 Flash 1112 Series Elemental Analyzer를 이용하여 2 mg 정도의 시료에 대하여 수행하였다. C, H, N, S를 먼저 함께 분석하였는데, 산소 충분한 조건에서 Furnace에서 연소된 뒤 catalytic column을 거쳐 CO₂, H₂O, N₂, SO₂로 변환시킨 뒤 packed column과 thermal conductivity detector를 장착한 GC로 분석하였으며, chromatogram의 면적을 표준 시료와 비교하여 정량하였다. 이때, 연소 온도는 1100 °C이다. 한편, O는 Separate O analyzer 사용하여 독립적으로 분석하였는데, 산소를 흘리지 않고 Carbon rich Furnace에서 CO로 변환시켜 역시 GC로 검출하여 분석하였다.

나) FTIR

FTIR 스펙트럼은 Bomem사의 MB-100을 이용하여 4 cm⁻¹의 분해능으로 측정하였으며, wood powder를 KBr과 함께 섞은 후 잘 갈아서 pellet을 만들어 측정하였으며, pellet의 지름은 12.9 mm 이었으며, 두께는 0.4 mm이었다. FTIR 스펙트럼에서 피크의 assign은 Pandey [8]과 Er₁in [9] 등의 방법을 따랐다.

다) 질소 기체 흡착-탈착 실험

목탄의 표면적과 동공의 크기 분포는 약 0.12g의 시료에 대하여 N₂ 기체의 흡착-탈착법으로 구하였다. 77.35 K의 항온조 내부에 시료를 장치하고 99.999

%의 질소기체를 가한 후, Micrometrics사의 ASAP 2010를 이용하여, 흡착-탈착 isotherm을 측정하였다. degassing은 목탄의 경우 200 °C, 2.6×10^{-6} mmHg하에서 12시간 동안 하였으며, 데이터는 77.35 K에서 측정하였다. 시료의 비표면적과 평균 동공 지름은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 흡착식을, micropore volume은 t-plot 방법을 이용하여 구하였으며, pore size distribution (PSD)은 세공이 서로 연결되지 않은 실린더 형이라고 가정하고 탈착 등온선에 BJH법을 적용하여 구하였다.

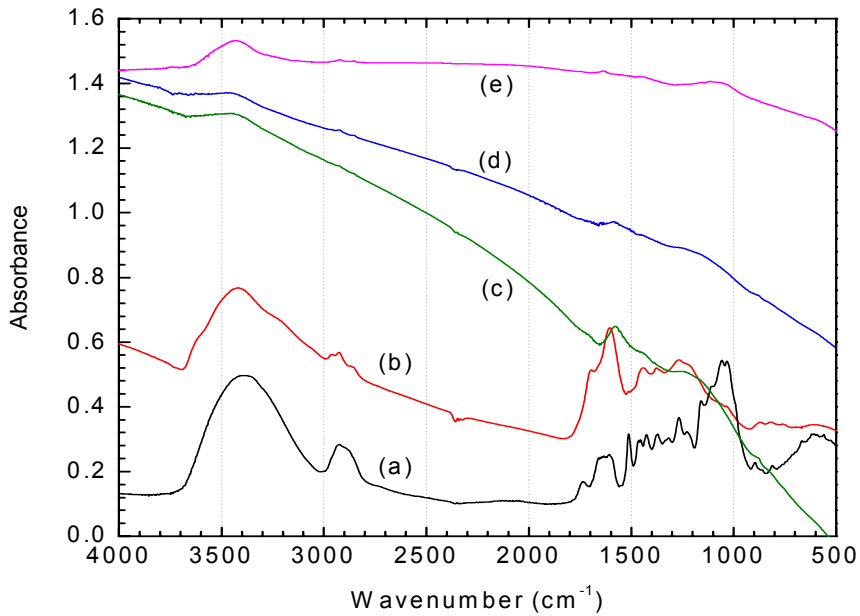
라) SEM

목탄의 물리적 해부학적 구조를 알아보기 위하여 Scanning electron microscopy (SEM)과 field emission SEM 사진은 각각 Shimadzu 사 S-4500N과 S-4300을 이용하여 15.0 kV 및 20.0 kV에서 측정하였다. 모든 시료는 옥 막자 사발과 막대를 이용하여 분쇄한 후 stub위에 흘뿌리고, platinum coating을 한 후에 측정하였다.

3. 결과 및 토의

1) IR

그림 1은 탄화시키지 않은 삼나무 (a) 및 400 °C에서 예비 탄화시킨 삼나무 (b) 및 600 °C (c) 및 700 °C (d), 1000 °C (e) 에서 2차 탄화시킨 삼나무의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. (c)는 다른 시료보다 baseline의 경사가 급했는데, 이것은 입자 크기의 분포가 크기 때문이다. 탄화시키지 않은 삼나무 (a)에서 1158 및 1048 cm^{-1} 에 위치한 피크는 각각 셀룰로스와 헤미셀룰로스의 C-O-C 및 C-O 신축, 1268 cm^{-1} 의 피크는 리그닌의 C-O 신축, 1600 cm^{-1} 에 위치한 피크는 리그닌의 방향족 골격에 의한 것이다. 한편, 1738 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 헤미셀룰로스의 비편재화된 C=O결합에 의한 것이며 [8, 9], 3400 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 강한 수소 결합을 보이는 O-H 신축에 기인한다. 400 °C에서 예비 탄화 처리한 (b)의 경우는 (a)와 비교하여 셀룰로스 및 헤미셀룰로스의 C-O, C-O-C 신축 및 C=O 결합과 관련된 피크가 상대적으로 크게 감소한 반면에 방향족 C=C band (1600 cm^{-1})은 상대적인 세기가



1. IR spectra of heat treated sugi. (a) untreated, (b) precarbonated at 400 °C, (c) carbonated at 600 °C, (d) carbonated at 700 °C, and (e) carbonated at 1000 °C, respectively.

증가하였다. 이것은 400 °C에서 예비 탄화시키는 동안에 셀룰로즈 및 헤미셀룰로즈는 대부분 분해되었으나, 리그닌은 상대적으로 안정성이 커서 일부만 분해되었다는 것을 의미하며, 특히 탈수 및 탈카르복실화 과정이 주된 분해 반응임을 의미하는 것이다. 600 °C에서 2차 탄화한 목탄의 스펙트럼 (c)에서는 대부분의 IR피크들이 사라졌는데, 이것은 주어진 탄화 온도에서는 셀룰로즈와 헤미셀룰로즈 뿐만 아니라 리그닌도 대부분 분해되었음을 나타낸다. 한편, 1575 cm^{-1} 에서 관찰되는 broad하고 비대칭적인 피크와 870 cm^{-1} 에서 관찰되는 매우 약한 피크는 graphite microcrystallites의 전형적인 peak에 해당되는 데, C=C 는 1600 cm^{-1} 부근에서 흡수하며, conjugation되면 흡수 파수가 낮아 진다는 점에서 이해될 수 있다. 탄화 온도가 700 °C로 증가하여도 IR 스펙트럼

펙트럼에는 큰변화가 없는 것으로 보아 화학적 변화는 600 °C이내에서 거의 완결되는 것으로 보인다.

2) SEM

목탄은 목재의 조직구조를 그대로 이어받아 목탄에 시포구조의 형태를 유지한 채로 연속 다공질 구조를 형성하는데, 탄화 조건, 특히 잔화 온도를 제어하므로 써 벽공에 생기는 세공과 그 분포를 제어하는 것도 가능하다.

그림 2는 600 °C 에서 탄화시킨 목탄의 SEM(x 70k) 사진이다. 지름이 약 100 nm정도인 엠보싱이 관찰되며, 20 nm미만의 세공들이 다수 존재함을 알 수 있다. 이 세공들은 wood dust에서는 관찰되지 않았으므로 탄화가 진행됨에 따라 생성된 것으로 생각되며, 목탄의 비표면적 증가는 이들 세공의 생성과 관계되는 것이다.

3) N₂ 기체 흡착-탈착

그림 3은 600 °C와 700 °C에서 탄화한 목탄의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것으로 $V_{adsorbed}$ 와 P/P_0 는흡착된 질소의 양과 상대압력이다. 목탄의 질소 흡착-탈착 등온선은 type I에 해당하며 (1), 상대적으로 작은 외부 표면적을 갖는 미세 동공체에서 관찰이 되며, 흡착 한계는 내부 표면적이 아니라 접근 가능한 미세 동공 (micropore) 부피에 의해 결정됨을 의미한다. 장시간에 걸쳐 평형시간을 주었는데도 흡착-탈착 등온선이 비가역적이며,

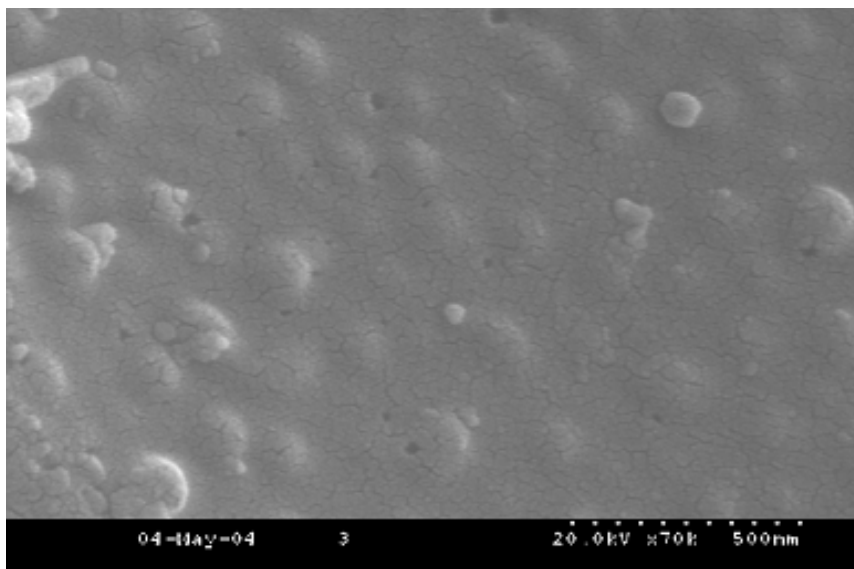


Fig. 2. SEM image of wood charcoal carbonated at 600 °C

hysteresis를 나타내는 것은 mesopore에서의 모세관 응축 때문이다. 이와 같은 비평형은 77.35 K와 같은 저온에서는 수축된 세공을 통한 확산이 상당히 제한되기 때문인 것으로 생각된다.

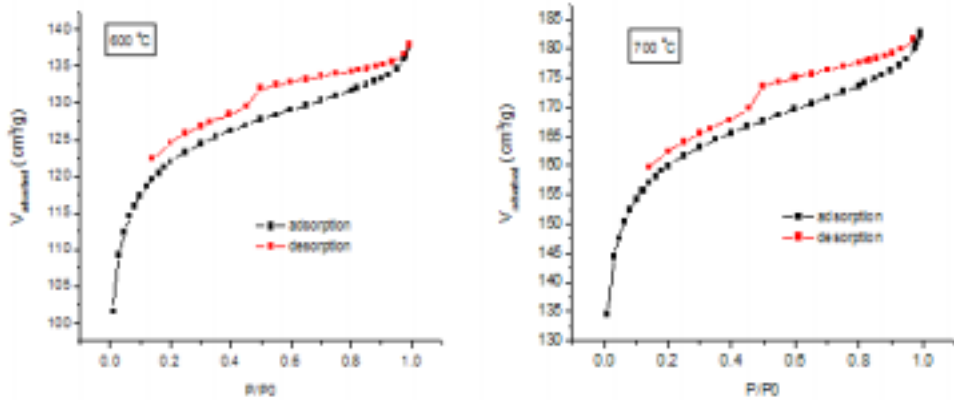


Fig.3. N₂ adsorption isotherms at 77.35 K on charcoal out-gassed at 473 K

표 1에 나타낸 바에 따르면, 탄화되지 않은 목분과 예비 탄화된 시료는 BET 비표면적이 매우 작았으나, 탄화 온도가 600, 700 °C로 증가함에 따라 점차적으로 더 많은 휘발성 물질들을 내놓으며 새로운 pore를 만들게 되므로 BET 비표면적이 각각 417 및 547 m²/g 으로 증가하였다. 이와 같이 목탄의 비표면적은 목분의 비표면적 (~5 m²/g)보다는 크며, 활성탄 (~1500 m²/g) 보다는 작다. 탄화온도를 1000 °C로 증가시키면 비표면적은 176 m²/g 으로 오히려 감소하였는데, 이것은 고온에서 소결 현상 때문에 목탄이 수축되며 구조가 재배열될 때 세공의 수가 감소하든지 또는 세공의 일부가 막혀서 질소기체가 접근하기 어렵게 되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, micropore의 비표면적은 2차 탄화한 세 시료에서 각각 319 m²/g, 422 m²/g, 155 m²/g 인 점으로 미루어 대다수의 pore가 micropore에 해당함을 알 수 있다.

예비 탄화에서 얻어진 목탄과 700 °C에서 탄화한 목탄의 동공분포는 그림 4에 나타내었는데, 예비 탄화에서는 micropore는 거의 만들어 지지 않았으며

지름이 > 10 nm 크기의 pore 들이 어느 정도 존재함을 알 수 있다. 그러나, 700 °C 에서 탄화한 목탄의 경우에는 상당량이 지름이 <10 nm 이하인 동공들의 생성이 눈에 띈다. 특히 지름이 2.6 nm 및 지름이 <2.5 nm인

Table 1. Surface area and micropore volumes of chars

탄화온도(°C)	untreated	pre	600	700	1000
BET surface area (m ² /g)	3.6	9.1	417	547	180
micropore area (m ² /g)	~0	~0	319	422	155
micropore volume (cm ³ /g)	~0	~0	0.145	0.155	0.07

동공들이 기하급수적으로 증가한 것이 관찰된다. 지름 대 축적 부피의 그림을 보면 (not shown), 지름 <1 nm 인 작은 기공들이 상당히 많이 존재할 것으로 관측되나, 기계의 측정 한계를 벗어나므로 측정할 수가 없었으며, 평균 동공 지름은 2.02 nm 및 2.04 nm이었다. 한편, pore의 양쪽 끝이 모두 열려있는 확률은 0인 것으로 관찰되었다.

4) 원소분석

앞의 5가지 시료에 대한 원소 분석 결과를 표 2에 나타내었다. 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황 등 5가지 원소에 대하여 분석하였는데, 질소와 황은 실험 오차 범위 내에서 어떤 시료에서도 발견되지 않았다. 총 성분의 합이 100 %가 안 되는 이유는 시료에 들어있는 다른 무기질의 존재로 설명될 수 있다.

표4-2에 따르면, 예비 탄화단계에서 수소와 산소의 상대적인 함량이 크게 감소하는 것으로 보아 dehydration과 decarboxylation이 일어나는 것을 알 수 있으며, 이 온도에서의 실험식은 상당량의 방향족화 및 condensation 반응이 일어났음을 보여주고 있다. 탄화온도가 600 °C가 되면 대부분의 pyrolysis 반응이 완결되기 때문에 온도가 더 증가하여도 시료의 성분은 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나, 1000 °C에서 측정한 IR 스펙트럼에 따르면 graphite의

전형적인 peak가 사라지는 대신 새로운 peak가 생성되는 것으로 보아 시료의 조성은 변함없이 탄소 골격체의 구조가 변화한다는 것을 알 수 있다.

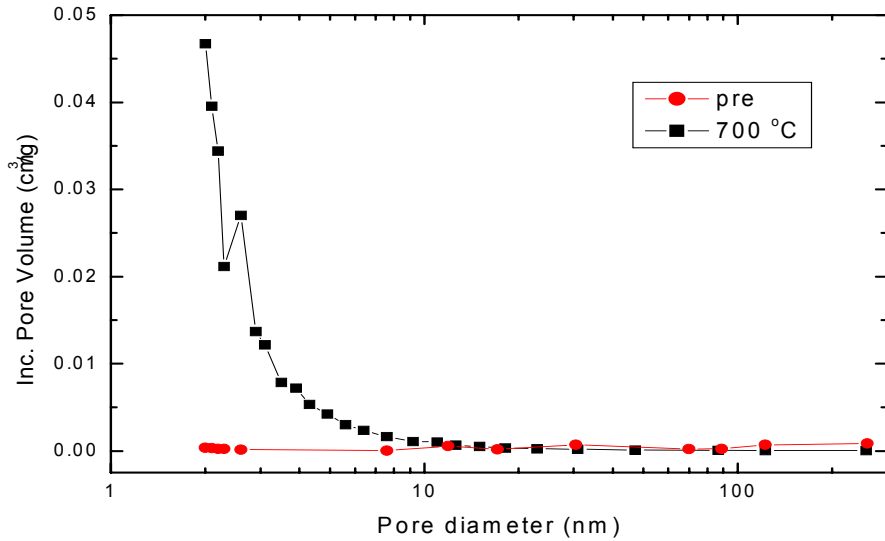


Fig. 4

°C

Table 2. Results of elemental analysis of untreated and heat treated sugi..

T _c (°C) \ contents	C %	H %	O %	total %	n _C : n _H : n _O
untreated	48.37	5.96	41.64	95.97	1 : 1.47 : 0.65
precarbonation at 400 °C	73.17	3.61	18.70	95.97	1 : 0.59 : 0.19
600	84.29	1.68	8.45	94.42	1 : 0.24 : 0.08
700	85.29	1.13	7.56	93.98	1 : 0.16 : 0.07
1000	88.20	0.53	5.98	94.70	1 : 0.07 : 0.05

4. 결론

목탄의 표면 구조 및 특성은 탄화온도에 큰 영향을 받았다. 예비 탄화에서 셀룰로스와 헤미셀룰로스는 모두 열분해 되었지만, 리그닌은 600 °C까지 열분해가 계속되었다. 700 °C로 증가함에 따라 비표면적과 미세 동공의 부피는 증가하였는데, 이것은 pyrolysis가 진행됨에 따라 질량이 감소하여 탄화처리 이전에는 관찰되지 않던 많은 수의 micropore가 생성되었기 때문이다. 그러나, 탄화 온도가 1000 °C인 경우에는 소결효과에 의하여 목탄의 비표면적 및 부피가 현저히 감소하였다.

제4-2절 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석 (한국산 소나무) (2차 년도)

1. 서론

활성탄 및 graphite 등의 탄화소재는 특이적 생물작용이 있는 것으로 오래 전부터 인정되어 왔으며, 또한 미세다공성 흡착소재로서, 기능성 나노소재 개발의 재료로서 널리 활용되고 있다. 그 용도는 최근 들어 타 재료와의 복합화, 미분쇄화 등의 기술개발에 의해 더욱 다양화되고 있다. 그러나, 목질계 탄화물이나 황토, 제올라이트 등의 경우, 열처리 온도에 따라서 그 성상이나 미생물활성 등에 있어서 큰 차이가 있으며, 그 근본적인 기구가 무엇인지에 대한 물리·화학적인 특성해명이 아직 이루어 지지 않고 있어, 이들 소재의 물리·화학적 응용 및 활용에 큰 걸림돌로 작용하고 있다.

그러므로, 본 논문에서는 탄화온도에 따른 목질 다공체의 구조 및 물성의 변화를 [SEM], 질소 흡착 및 IR을 이용하여 규명하고, 최적의 탄화시스템을 개발하는데 필요한 정보를 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

1) 시료

한국산 적송의 수피는 제거하고, 심재부와 변재부를 각각 분리한 후, 심재부와 변재부의 톱밥을 뚜껑이 달린 용기에 넣어 예비 탄화시켰다. 예비 탄화에서는 100 °C에서 1시간 동안 가열하고, 2 °C/min 의 가열 속도로 500 °C로 가열한 후, 1시간 동안 500 °C로 유지하였으며, 0.05 °C의 속도로 자연 냉각시켰다. 2차 탄화에서는 1.2 mmHg의 압력하에서 0.6 °C/min으로 2차 탄화 온도 (500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C) 까지 가열하고, 1 시간 동안 온도를 유지한 후 냉각시켰다.

황토는 전남 목포대학교 건축학과의 황토박사인 황혜주 교수로부터 제공받았으며 화장품으로 사용되는 원료로 입도가 200메쉬 이상 되는 미분말상이었다. 황토의 열처리에는 회화로에서 400, 600, 800°C 조건에서 각 한 시간씩 열처리하였다.

2) 분석 방법

EA, FTIR, 질소 기체 흡착-탈착 및 SEM은 1차 년도의 실험 방법과 같은 방법으로 수행하였다.

Raman은 FT라만 분광계를 이용하여 실온에서 측정하였다. He-Ne 레이저를 (632.8 nm) 여기 파장으로 이용하였으며, back scattering 방식으로 현미경을 이용하여 200~3500 cm^{-1} 범위에서 데이터를 수집하였다.

그림 4-5는 본 실험실에서 자체 제작한 UV 흡광 검출기를 장착한 CE 장치의 개략도이다. 용융 실리카 모세관의 양 끝은 같은 높이에 위치한 두 완충용액 저장용기에 담겼으며, 모세관 내부는 완충용액으로 채웠다. 완충액이 채워진 모세관에 높은 전압을 걸어주기 위해 고전압 전원 공급 장치 (30 kV; Glassman MJ30P400 Module)에 연결된 전선의 양 끝에 백금선(Adrich)을 연결한 뒤 저장용기 모세관과 같이 담겼다. 모세관은(내경 75 μm , 외경 350 μm) Polymicro Technology Inc.에서 구입하여 사용하였다. 그림 5 에 나타낸 것처럼 PMT검출기를 장착한 CE 시스템은 광원 D₂ 램프

(Hamamatsu E8039)에서 나온 빛을 렌즈를 사용하여 단색화 장치의 입구 슬릿 (14 mm)에 초점을 맞추었으며 원하는 파장의 빛만 선택하여 용융 실리카 모세관에 통과시킨 후 PMT (Photomultiplier tube, R928)로 검출하였다.

PMT의 signal은 Lock-in-Amplifier (Stanford research system, SR510)로 보내서 증폭시킨 뒤 PC로 transfer 하여 데이터를 처리하였다.

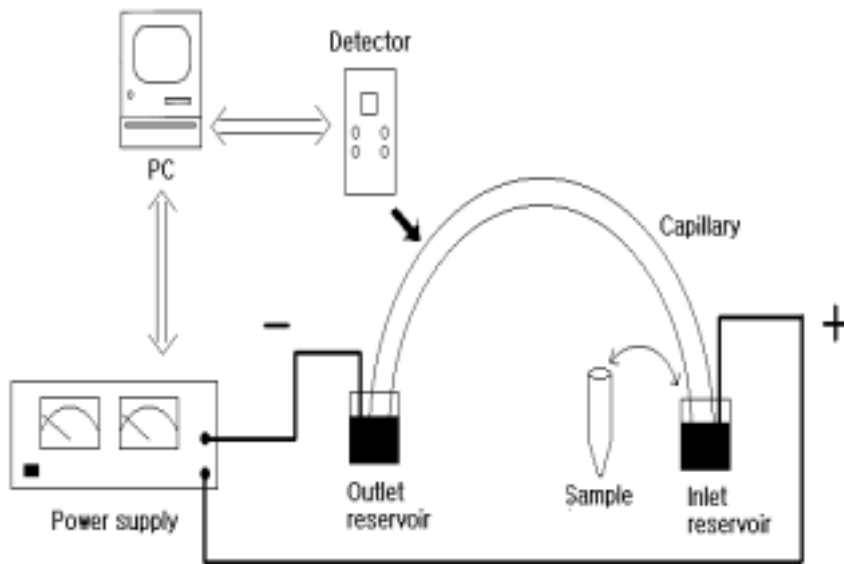


Fig 4-5. Schematic diagram of CE system

3. 결과 및 토의

한국산 소나무를 이용하여 만든 목탄의 물리·화학적 특성 분석 및 기초 물

성을 좀 더 체계적으로 규명하기 위하여 물리적인 가열처리 및 탄화처리 목질 다공체의 물리적 성질 분석을 가열처리온도의 영향에 대하여 집중적으로 분석하였다.

1) 원소 분석

Swd와 hwd로부터 얻은 char에 대한 원소 분석 결과를 표 3과 4에 나타내었다. 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황 등 5가지 원소에 대하여 분석하였는데, 황은 실험 오차범위 내에서 어떤 시료에서도 관찰되지 않았다. 탄화 온도에 따른 조성 변화를 좀 더 쉽게 알아볼 수 있도록 그림 4-6에 나타내었다. 그림 6에 따르면 hwd와 swd는 오차 범위 내에서 비슷한 경향을 나타내었다. 수소와 산소의 상대적인 함량이 예비 탄화 단계에서 크게 감소하는 것으로 보아 탈수와 탈카르복실 반응이 일어나는 것을 알 수 있으며, 예비 탄화 후에는 이미 시료의 대부분이 탄소로 구성되어 있음을 보여 주고 있다. 또한, pyrolysis 반응은 예비 탄화 단계에서 대부분 다 일어나지만, 800 °C까지는 적으나마 화학적 탄화 반응이 지속적으로 일어나며, 2차 탄화 온도가 800 °C 이상이 되면 화학적 탄화 반응이 거의 완결되어 시료의 성분은 거의 변화를 보이지 않았다.

Table 3. Results of elemental analysis of untreated and heat treated swd

탄화온도(°C) contents	untreated	Pre	500	600	700	800	900	1000
C%	53.0	86.9	84.3	86.5	90.0	91.1	88.7	93.8
H%	6.3	2.5	2.0	1.6	0.9	0.4	0.5	0.2
O%	39.7	6.8	5.9	4.5	3.4	2.7	2.2	2.0
N%	0.03	0.21	0.16	0.13	0.07	0.02	0.28	0.18
S%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 4. Results of elemental analysis of untreated and heat treated hwd

탄화온도(°C)	untreated	Pre	500	600	700	800	900	1000
C%	48.7	86.2	87.8	89.4	91.1	91.7	92.3	93.3
H%	5.9	2.5	2.4	2.0	1.1	0.5	0.3	0.2
O%	37.6	7.45	6.3	5.3	4.2	3.1	2.3	2.0
N%	0.02	0.03	0.03	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01
S%	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

2) SEM

그림 7-(a)와 (b)는 500 °C에서 예비 탄화 및 800 °C에서 2차 탄화시킨 swd의 SEM (x 100k) 사진이다. (a)에서는 지름이 약 60 nm정도인 기공이 몇 개 관찰되며, 자세히 관찰하면 극소수의 더 작은 기공들도 보인다. (b)는 800 °C에서 탄화된 swd charcoal의 SEM 사진을 (a)와 같은 배율로 측정한 것으로 지름이 약 15 nm인 slit 형태의 무수히 많은 기공들이 관찰되고 있다. 배율을 더 높이면 더 작은 많은 세공들이 관찰되리라고 생각된다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구에서 찍은 SEM 사진들은 대부분 slit 형태의 pore를 나타내고 있다.

그림 8은 저배율로 측정한 예비 탄화 (a) 및 1000 °C (b) 에서 2차 탄화시킨 char의 SEM 사진이다. a)는 가도관이 끝나, b)는 sintering 효과에 의해 형태를 잃은 모양으로 나타나고 있다.

그림 9는 900 °C에서 2차 탄화시킨 목탄의 SEM 사진이다. 동공 내에 뿌리를 둔 지름 ~ 60 nm인 육각 기둥이 무수히 자라난 것을 볼 수 있다. 또한 동공 내부에 많은 새로운 phase 들이 많이 생성된 것을 볼 수 있으며, 더 탄화시킬 경우 이들은 육각기둥이 되어 동공 밖으로 나오게 될 것으로 예측할 수 있다.

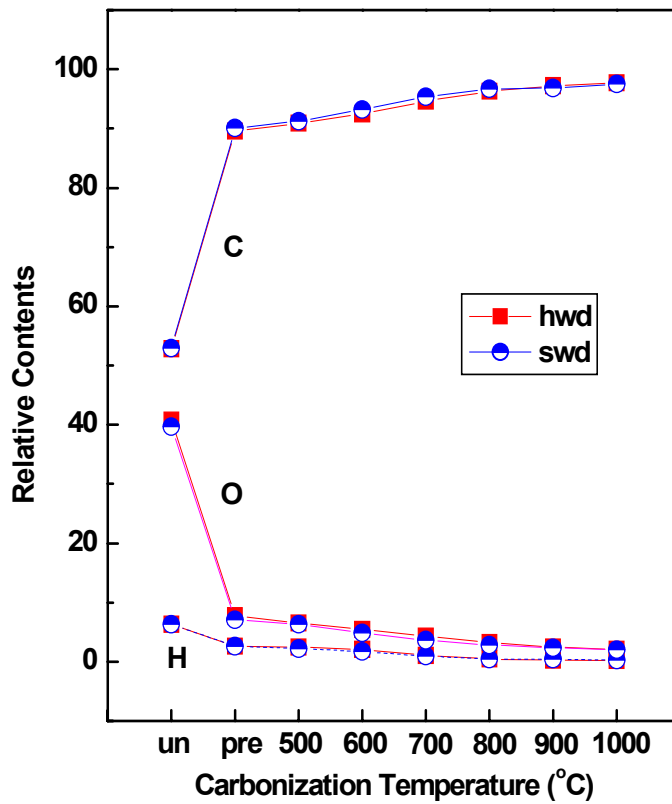


Fig. 6. Variation of the carbon, hydrogen and oxygen content as a function of carbonization temperature.

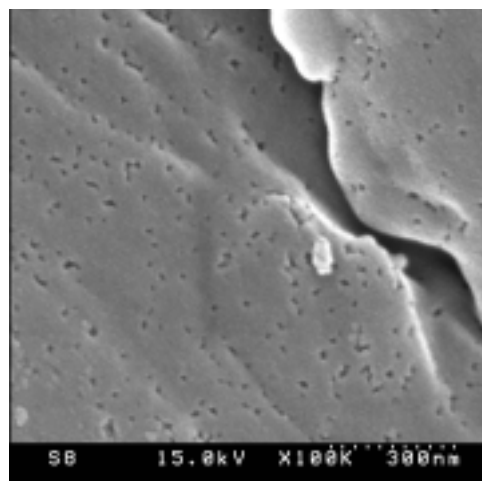


Fig. 7. SEM image (X 100 k) of swd charcoal carbonized at (a) 400 °C and (b) 800

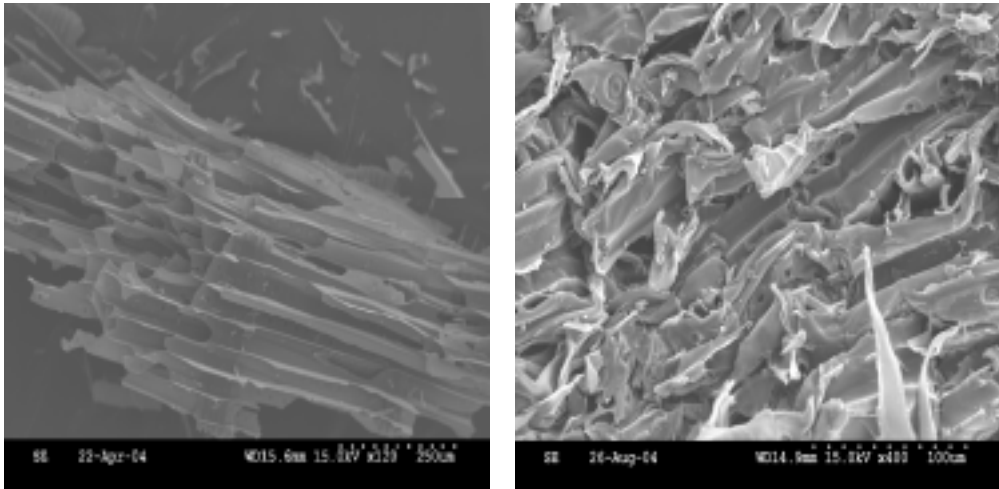


Fig. 8. SEM image of pine wood charcoal. (a) precarbonized and (b) 2nd carbonized char at 1000 °C.

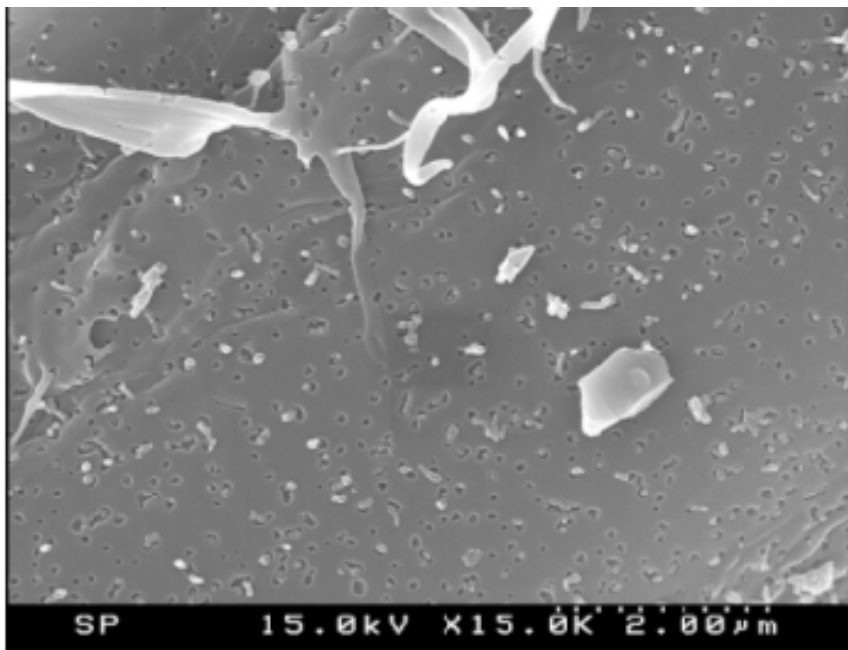


Fig. 9. SEM image of pine wood charcoal of swd carbonized at 900 °C.

3) N₂ 흡착-탈착

800 °C에서 2차 탄화시킨 swd 시료에 대해 77.35 K에서 측정한 질소기체의 흡착-탈착 등온선을 그림 10에 나타내었다. 흡착 등온선은 미세 동공체에서 주로 관찰되는 type I 으로 분류되며 [10], 흡착 등온선에서 보인 hysteresis loop는 type H4로 분류될 수 있다. H4 loop는 종종 slit-형태의 동공과 관련이 있는데, 이것은 SEM 사진 (그림 7)에서 이미 언급한 바 있다. 즉 H4 type hysteresis loop를 갖는 type I 흡착-탈착 등온선은 microporosity의 증거가 된다. 장시간의 평형에도 불구하고 등온선이 비가역적이고, hysteresis loop를 나타낸다는 사실은 mesopore내의 모세관

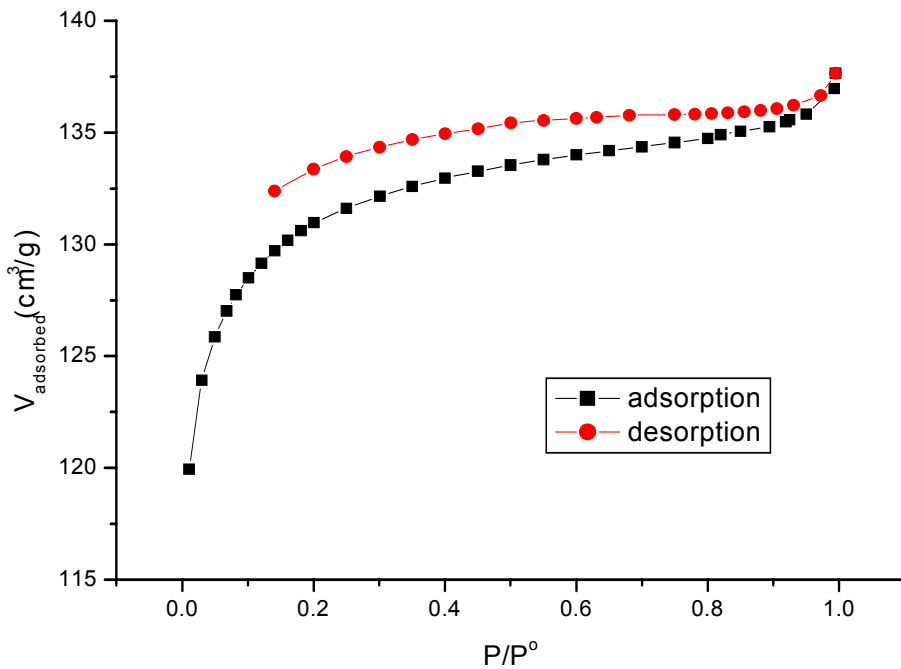


Fig. 10. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of swd charcoal (at 800 °C).

응축과 관계된 것이다. 특히 low pressure hysteresis는 흡착물이 거의 같은 크기를 갖는 동공에 비가역적으로 수용되는 것으로 설명할 수 있다.

swd와 hwd의 총 micropore area 및 BET 비표면적을 표 5와 6에 나타내었으며, 특히 swd의 비표면적을 탄화 온도의 함수로 그림 11에 나타내었는데, swd와 hwd 모두 800 °C 까지는 탄화온도가 증가함에 따라 증가하지만, 800 °C 이상에서는 micropore area 및 BET 비표면적이 오히려 감소하였다. 탄화 온도가 500 °C일 때에는 swd의 비표면적이 hwd보다 컸으나, 탄화 온도가 더 증가하면 hwd의 비표면적이 더 커졌다. 또한 평균 동공 지름과 micropore volume은 hwd가 swd보다 더 작았는데, 그 차이는 심재와 변재의 목질의 정도로 설명할 수 있다. 상대적으로 연한 변재부는 500 °C에서 열분해로 생성된 다량의 휘발성 성분의 압력을 견디지 못해 분출시키며 상대적으로 큰 동공을 만드나, 더 높은 온도에서는 단단한 목질 부분에 더 작은 반경의 동공을 만들므로 써, 미세 동공의 기여도를 높이게

Table 5. BET surface area, micropore area and average pore diameter of swd charcoal

탄화온도(°C)	untreated	Pre	500	600	700	800	900	1000
BET surface area (m ² /g)	2.2	83.7	333.7	341.4	344.8	376.8	355.6	348.4
Micropore area (m ² /g)	0.000	22.0	256.2	278.3	297.4	324.5	309.2	302.1
Ads. ave. pore dia. (nm)	4.57	3.01	22.7	2.27	2.24	2.25	2.22	2.23

Table 6. BET surface area, micropore area and average pore diameter of hwd charcoal

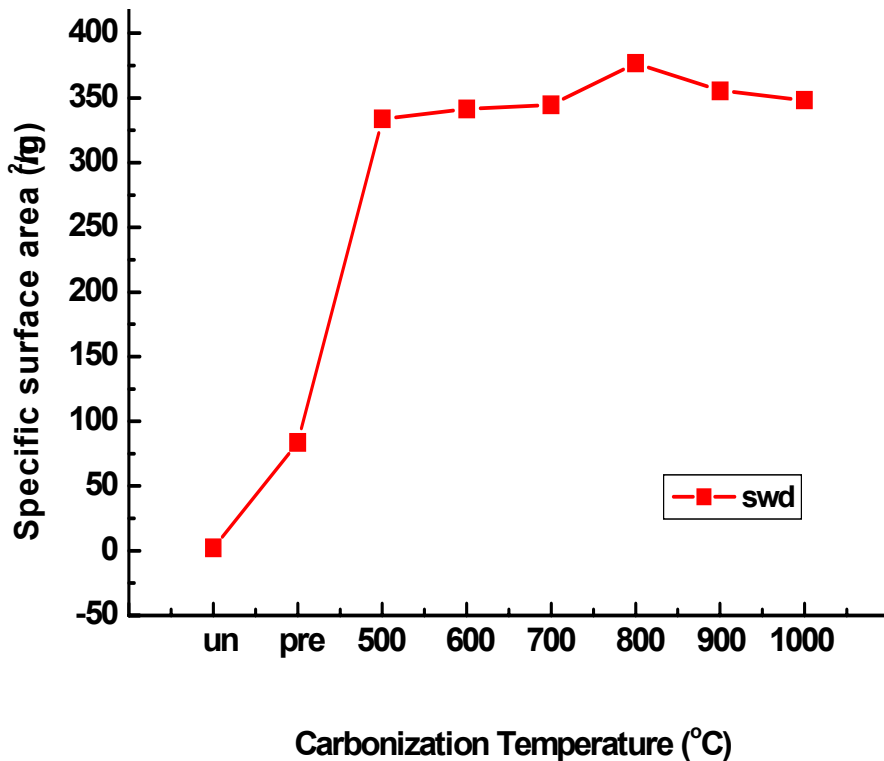
탄화온도(°C)	untreated	Pre	500	600	700	800	900	1000
BET surface area (m ² /g)	2.6	-	279.8	397.1	398.8	415.7	417.3	378.0
Micropore area (m ² /g)	0.000	-	223.4	337.2	349.4	366.7	366.3	333.6
Ads. ave. pore dia. (nm)	4.24	-	2.21	1.89	1.90	1.89	1.90	1.91

된다. 탄화 온도가 800 °C 이상이 되면 목재의 분해에서 생기는 타르가 기존에 생성된 동공을 가로 막으므로 써 동공을 없애든지 동공 지름을 줄이므로 써, 비표면적은 감소하게 된다.

이들은 그림 7에 나타낸 바와 같이 세공의 크기와 수에 밀접한 관계가 있는데, 따라서 흡착제로의 응용을 위한 한국산 소나무의 최적의 탄화 온도는 800 °C인 것으로 생각된다. 탄화 온도의 증가에 따른 비표면적의 증가는 증가하지만, 800 °C 이상에서는 micropore area 및 BET 비표면적이 오히려 감소하였다. 탄화 온도가 500 °C일 때에는 swd의 비표면적이 hwd보다 컸으나, 탄화 온도가 더 증가하면 hwddml 비표면적이 더 커졌다. 또한 평균 동공 지름과 micropore volume은 hwd가 swd보다 더 작았는데, 그 차이는 심재와 변재의 목질의 경도로 설명할 수 있다. 상대적으로 연한 변재부는 500 °C에서 열분해로 생성된 다량의 휘발성 성분의 압력을 견디지 못해 분출시키며 상대적으로 큰 동공을 만드나, 더 높은 온도에서는 단단한 목질 부분에 더 작은 반경의 동공을 만들므로 써, 미세 동공의 기여도를 높이게 된다. 탄화 온도가 800 °C 이상이 되면 목재의 분해에서 생기는 타르가 기존에 생성된 동공을 가로 막으므로 써 동공을 없애든지 동공 지름을 줄이므로 써, 비표면적은 감소하게 된다.

이들은 그림 7에 나타낸 바와 같이 세공의 크기와 수에 밀접한 관계가 있는데, 따라서 흡착제로의 응용을 위한 한국산 소나무의 최적의 탄화 온도는 800 °C인 것으로 생각된다. 탄화 온도의 증가에 따른 비표면적의 증가는 pyrolysis가 진행됨에 따라 질량이 감소하며 porosity가 증가하기 때문인데, 목탄의 비표면적은 목분의 비표면적 (~5 m²/g) 보다는 크며, 활성탄 (~1500 m²/g) 보다는 작다. 또한 oil palm stone을 열분해 해서 얻은 목탄 (318 m²/g) 이나, eucalyptus char (245 m²/g) 보다는 비표면적이 컸으며, rockrose로부터 얻은 목탄 (359 m²/g) 과는 비슷한 비표면적을 나타내었다.

일부 swd 시료에 대한 기공 크기 분포는 그림 12에 나타내었는데, untreated 시료의 경우에는 비표면적에 기여하는 특정한 pore가 관찰되지

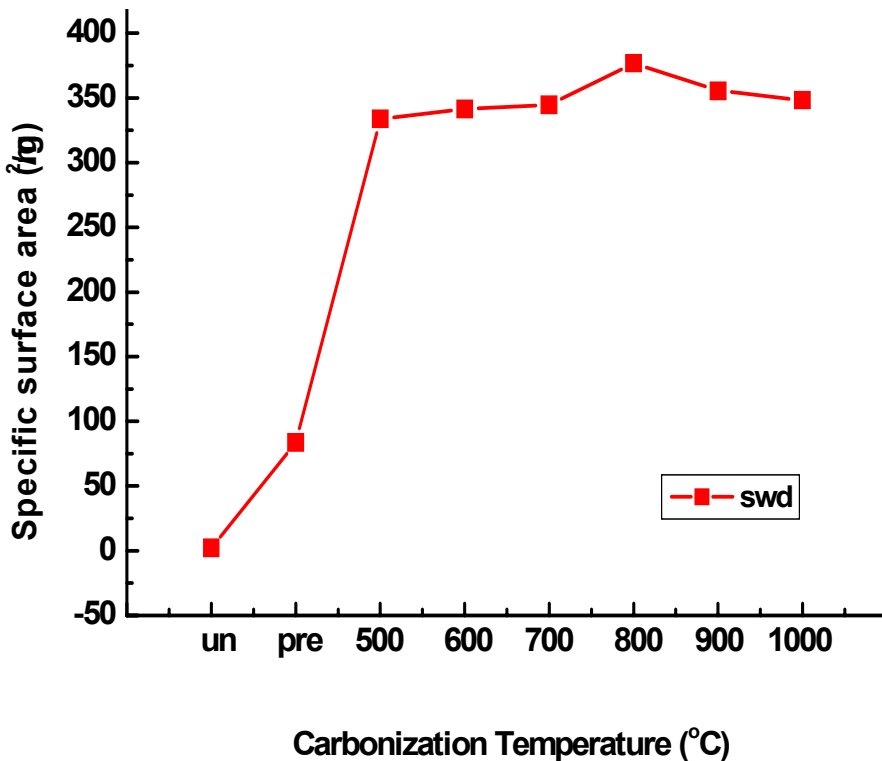


11. Specific surface areas of swd charcoal carbonized at various temperatures.

않지만, 800 °C에서 2차 탄화시킨 시료는 < 2.0 nm의 지름을 갖는 세공들이 상대적으로 매우 많으며, 지름 대 축적 부피의 그림을 보면 (not shown), 지름 <1 nm 인 작은 기공들이 상당히 많이 존재할 것으로 관측되나, 기계의 측정 한계를 벗어나므로 측정할 수가 없었다.

4) IR

Untreated wood 및 char의 ir spectra를 해석하는데 도움이 되도록 셀룰로즈, 리그닌 표준 물질 및 둘의 혼합물의 ir 스펙트럼을 그림 13에 나타내었으며, 각 피크에 대한 할당도 그림에 함께 나타내었다. 그림에 따르면, 셀룰로즈는 1250~1000 cm⁻¹ 영역에서 흡수가, 리그닌은 1350~1200



11. Specific surface areas of swd charcoal carbonized at various temperatures.

cm^{-1} , $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수가 특징적이다. 셀룰로즈와 리그닌 혼합물의 스펙트럼은 둘의 합에 해당한다.

그림 14는 untreated swd와 hwd의 ir 스펙트라를 나타낸 것으로, 그림 13의 (셀룰로즈+리그닌) 스펙트럼과 거의 유사하다. 또한 swd와 hwd의 스펙트라는 원소 분석 결과에서처럼 차이가 없었는데, 이것은 화학적 구조가 두 시료에서 비슷함을 의미하므로, 아래에서는 swd의 스펙트럼만을 논의하였다.

그림 15는 swd의 baseline correct된 IR 스펙트럼을 탄화 온도의 함수로 나타낸 것이다. 각 시료의 baseline은 입자 크기 및 분포에 따라 달랐다. untreated swd의 스펙트럼에서 1158 및 1048 cm^{-1} 는 각각 셀룰로즈와 헤미셀룰로즈의 C-O-C 및 C-O 신축, 1268 cm^{-1} 는 리그닌의 C-O 신축,

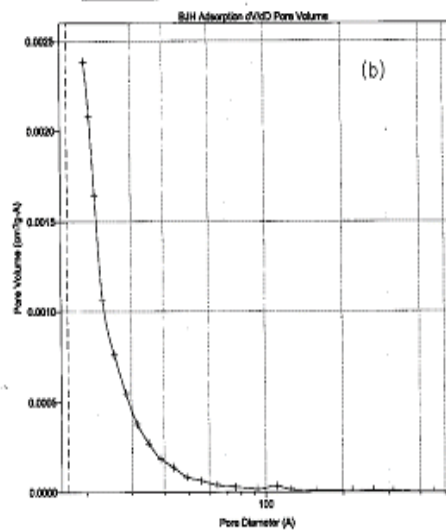
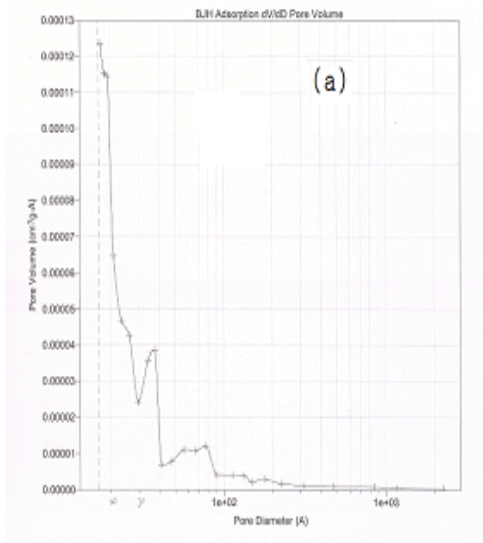


그림 12. Pore size distribution of swd charcoals. (a) untreated and (b) heat treated at 800 °C.

1600 cm^{-1} 는 리그닌의 aromatic 골격에 의한 것이며, 1738 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 헤미셀룰로스의 비편재화된 C=O결합에 의한 것이다. 한편 3400 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 강한 수소 결합을 보이는 O-H 신축에 기인한다.

500 °C에서 예비 탄화 처리한 경우는 untreated와 비교하여 셀룰로스 및 헤미셀룰로스의 C-O, C-O-C 신축 진동 및 C=O 결합과 관련된 피크가 상대적으로 많이 감소한 반면에 aromatic C=C band (1600 cm^{-1}) 은 증가하였다. 이것은 500 °C에서 예비 탄화시키는 동안 셀룰로스 및 헤미셀룰로스가 리그닌보다 더 많이 분해되는 것을 의미하며, 원소 분석 결과와 비교해 보면 탈수 및 탈카르복실 과정이 일어나기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

2차 탄화 온도가 500, 600 °C인 경우에는 ir 스펙트럼의 세부 구조는 사라졌지만 전체적인 윤곽이 예비 탄화 시료의 것과 유사하였다. 탄화 온도가 700 °C에 이르면 그림에 보인 바와 같이 대부분의 IR피크들은 사라졌는데, 이것은 700 °C에서는 셀룰로스와 헤미셀룰로스 뿐만 아니라 리그닌도 대부분

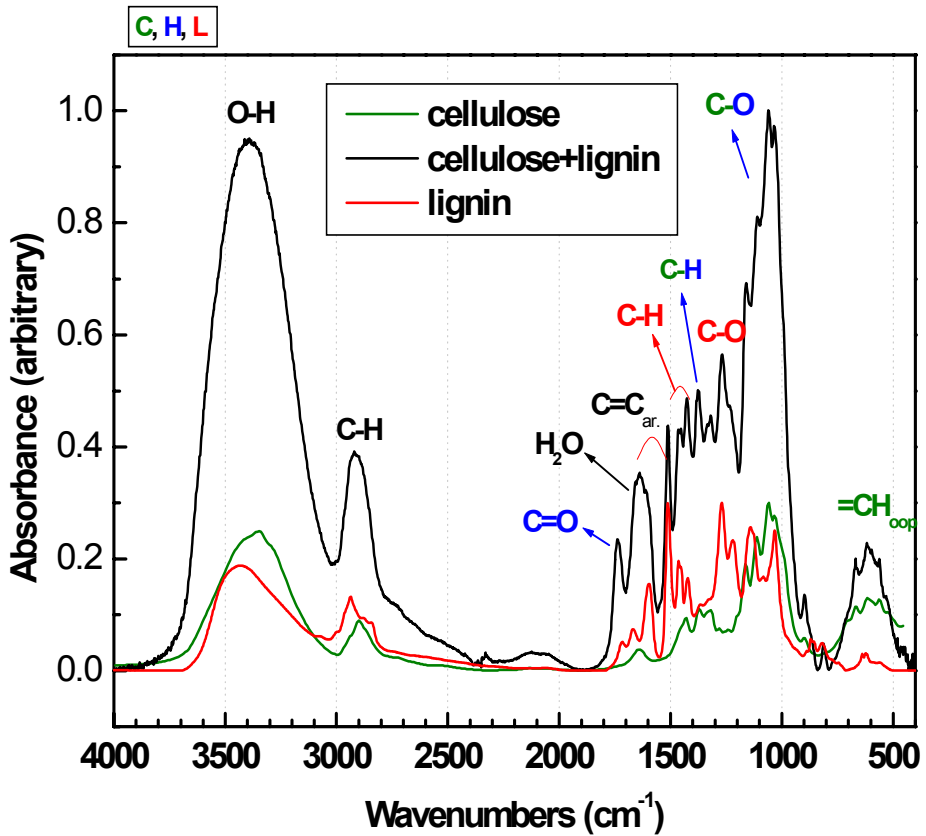


Fig. 13. IR spectra of standard sample of cellulose, lignin and their mixture.

분해되었음을 나타낸다. 한편, 1575 cm^{-1} 에서 관찰되는 broad하고 비대칭적인 피크와 870 cm^{-1} 에서 관찰되는 매우 약한 피크는 graphite micr^oCrystallites의 전형적인 피크에 해당되는 데, 탄화 온도가 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 증가하여도 IR 스펙트럼에는 큰 변화가 없었다. 그러나, 탄화 온도를 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 증가시키면 graphite에서 전형적으로 관찰되던 1575 cm^{-1} 의 피크가 사라지는 대신에 1630 cm^{-1} 에서 새로운 peak가 관찰되었다. 이것은 흡착 실험에서 탄화온도가 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상일 때 swd의 비표면적과 micropore area가 감소한 것과 관련이 있다. 이와 같은 결과는 SEM 결과에서도 나타낸 것처럼, 탄화 온도가 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 넘어가면서 sintering 현상이 일어나며 새로운 구조를

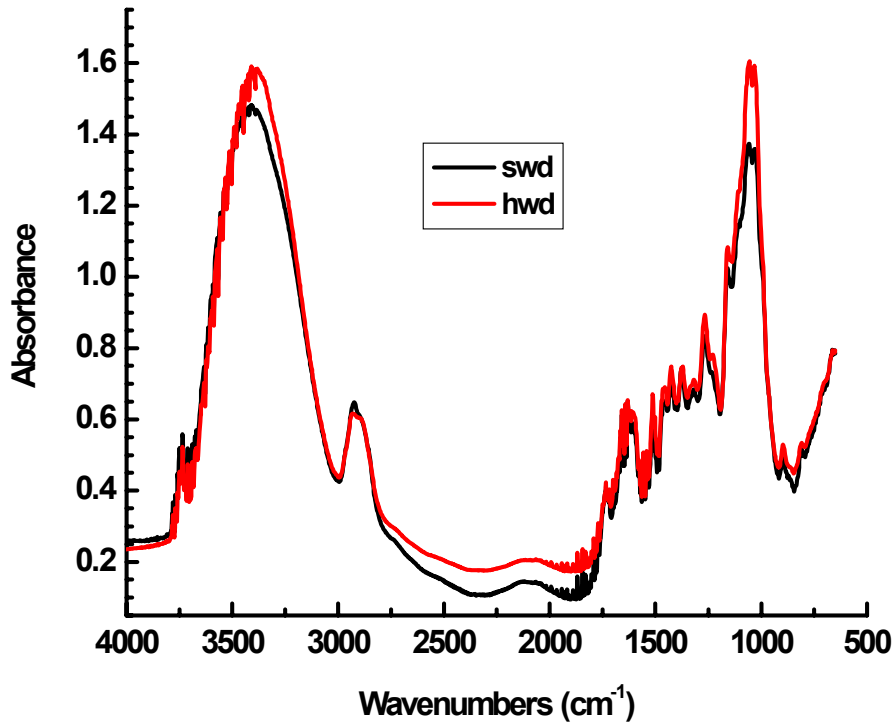
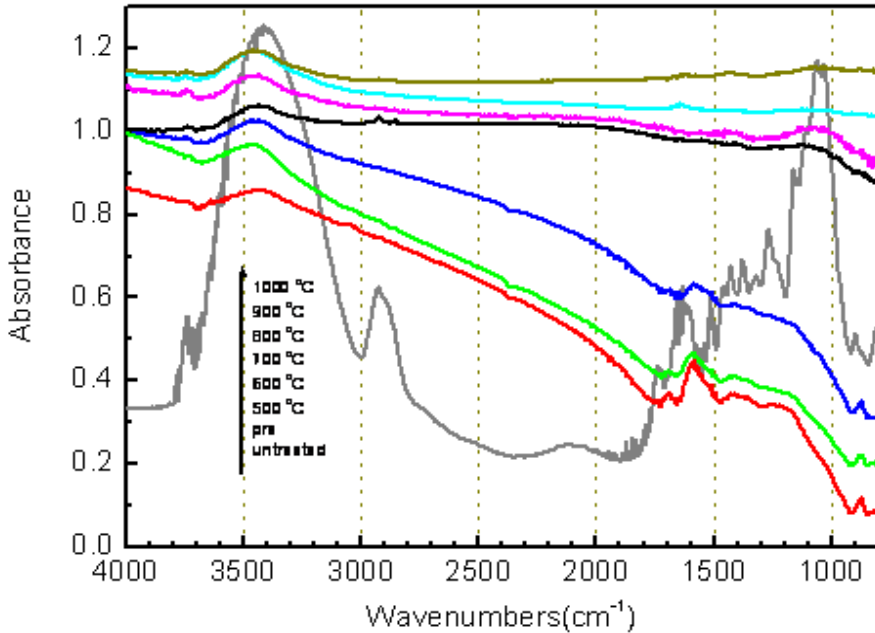


Fig. 14. IR spectra of untreated swd and hwd of pine.

갖는 탄소 구조체가 생성되는 것으로 설명할 수 있는데, 이 피크에 대한 assign은 좀 더 연구해 보아야 하겠다.

5) Raman

Tunitra와 Koenig가 aucauc 흑연에 대한 라만 스펙트라를 연구한 이후, 많은 탄소질 소재에 대한 라만 연구가 수행되어 왔다. 탄소질 소재는 라만 스펙트럼에서 흑연과 관련된 두 개의 특징적인 띠 D (1340 cm^{-1})- 및 G (1580 cm^{-1}) - 띠를 나타내는데, 일반적으로 D-띠는 micr°Crystal의 에지에 있는 뒤틀린 구조 때문에 생기는 것으로 여겨지고 있다.



untreated, (b) precarbonated at 400 °C, (c) carbonated at 500 °C, (d) carbonated at 600 °C, (d) carbonated at 700 °C, (d) carbonated at 800 °C, (d) carbonated at 900 °C, and (e) carbonated at 1000 °C, respectively

그림 16은 탄화 온도의 함수로 나타낸 목탄의 라만 스펙트라이며, baseline은 형광에 의한 변형을 없애도록 보정하였다. 매우 broad한 G-와 D-띠가 각각 1590 cm^{-1} 와 1340 cm^{-1} 에 나타났으며, 700 °C 이상에서는 1160 cm^{-1} 에 shoulder가 나타났다. 탄화 온도가 증가함에 따라 D-띠는 점차 낮은 파수 쪽으로, G-띠는 미세하지만 점차 높은 파수 쪽으로 이동하였는데, 이 결과는 Yamauchi 등이 일본산 cedar에 대하여 수행한 결과와 일치한다.

D-, G-띠의 면적 비는 탄화 온도가 증가함에 따라 증가하였는데, 이것은 결정 크기가 작아짐을 의미한다. 그러나, Johnson 등은 coal과 cokes에 대한 XRD 연구에서 탄화 온도가 증가함에 따라 결정 크기는 증가하였으며, 라만 데이터는 결정 크기에 대한 진정한 정보를 주지 못한다고 하였고. Wang 등은

열분해 흑연에 대한 연구에서 D-띠는 미세 결정 크기가 아니라 예지 밀도에 의존한다고 하였기 때문에, 라만 데이터를 이용하여 직접 결정 크기를 결정하는 것이 무리인 면도 없지 않다.

6) 기타

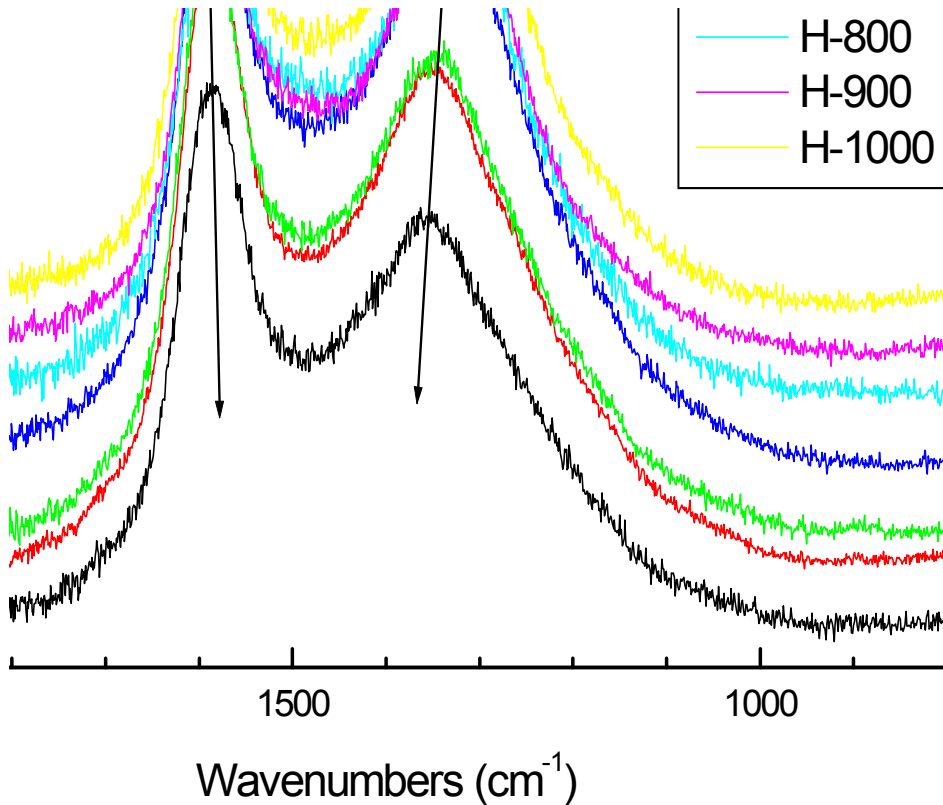
본 단락에서는 2차 년도에서 수행한 연구에 관련된 결과로, 비료의 완효성을 CE로, 황토의 특성을 IR과 SEM을 이용하여 측정한 것이다.

가) CE

그림 17은 K^+ 이온의 electropherogram이다. 용융 실리카의 총 길이는 75 cm, 유효 길이는 45.5 cm, 검출 파장은 214 nm 이었고, 완충용액은 0.5 mM 18-Crown-6 및 10 mM Imidazole을 포함하는 5 mM lactic acid 였으며, 용액의 pH는 4.5였다. 시료는 15 cm 높이에서 5초간 주입하였고, 15 kV의 전압으로 데이터를 얻었다. Na^+ 와 Mg^{2+} 는 각각 검출한계가 0.5, 0.3 ppm이었으나, K^+ 이온은 2.1 ppm으로 상대적으로 높았다. 그러므로, 비료의 완효성 분석에는 CE가 적합하지 않은 것으로 보인다.

나) 황토 무기물 복합 탄화소재

복합소재의 활용도 활성화를 위해서는 이들 무기물 복합 탄화소재의 성상 및 작용기에 대한 분석을 우선적으로 실시하였다. 황토의 가열 온도에 따른 IR 스펙트럼은 그림 18과 같은데, 일반적으로 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 피크는 아민 또는 OH 기의 존재 때문인데, 본 데이터와 같이 $>3600\text{ cm}^{-1}$ 에서는 관찰되는 피크는 매우 드문 경우이다. $400\text{ }^\circ\text{C}$ 이후에는 $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 지역의 피크가 없어지고 3400 cm^{-1} 지역의 broad한 수소결합 OH 피크만 남아있는데, 이는 Si에 결합된 OH는 비교적 열에 강하다는 것을 나타낸다. 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 470 cm^{-1} 지역의 피크는 각각 Si-O-Si 결합의 asymmetric stretching, bending, rocking에 대응되는 피크들이다. 그 외에 1200 cm^{-1} 와 1040 cm^{-1} 에 존재하는 피크들은 Si=O 및 Si-O-에



of Korean red pine carbonized at various temperatures.

대응되는 피크들이다. 그러므로 400~1000 °C의 굽는 온도범위에서는 온도가 증가함에 따라 Si-O-는 감소하고, Si=O는 증가하는 것으로 생각된다. 750~560 cm⁻¹지역은 lattice vibration에 의한 것이다.

그림 19는 1000 °C에서 구운 황토의 SEM 사진으로, 많은 수의 60 nm 크기의 입자들이 많이 관찰되고 있으며, 현재의 배율로는 표면이 비교적 매끄러워 보이며, 동공은 관찰되지 않는다. 따라서 습기에 대한 저항성은 황토가 강한 반면에 수분 흡착능력은 없을 것으로 생각된다. 그러나 황토의 경우에는 원료의 특이성으로 인하여, 구조 분석과 기초 물성 해명에는 좀 더 면밀한 연구시도가 요구된다.

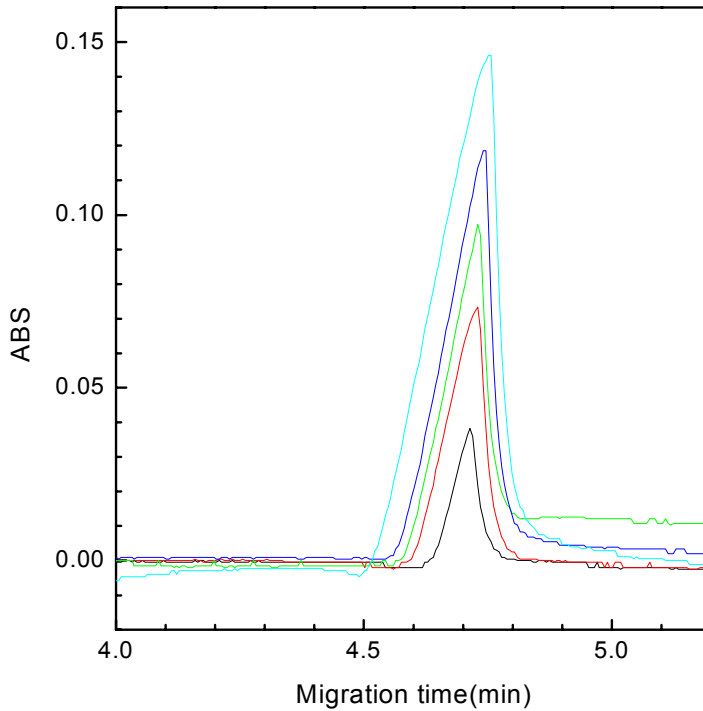


Fig. 17. Electropherogram of K⁺.

4. 결론

소나무 목탄의 표면 구조 및 특성은 탄화온도에 큰 영향을 받았다. 예비 탄화에서 셀룰로즈와 헤미셀룰로즈는 모두 열분해 되었지만, 리그닌은 700 °C까지 열분해가 계속되었다. 탄화온도가 700 °C로 증가함에 따라 비표면적과 미세 동공의 부피, micropore의 분율은 증가하였는데, 이것은 pyrolysis가 진행됨에 따라 질량이 감소하여 탄화처리 이전에는 관찰되지 않던 많은 수의 micropore가 생성되었기 때문이다. 그러나, 탄화 온도가 더 증가하면 pore filling 및 sintering 효과 때문에 이들 값은 감소하였다.

한국산 소나무의 목탄을 흡착제로 이용하기 위해서는 800 °C가 최적 탄화 온도이다.

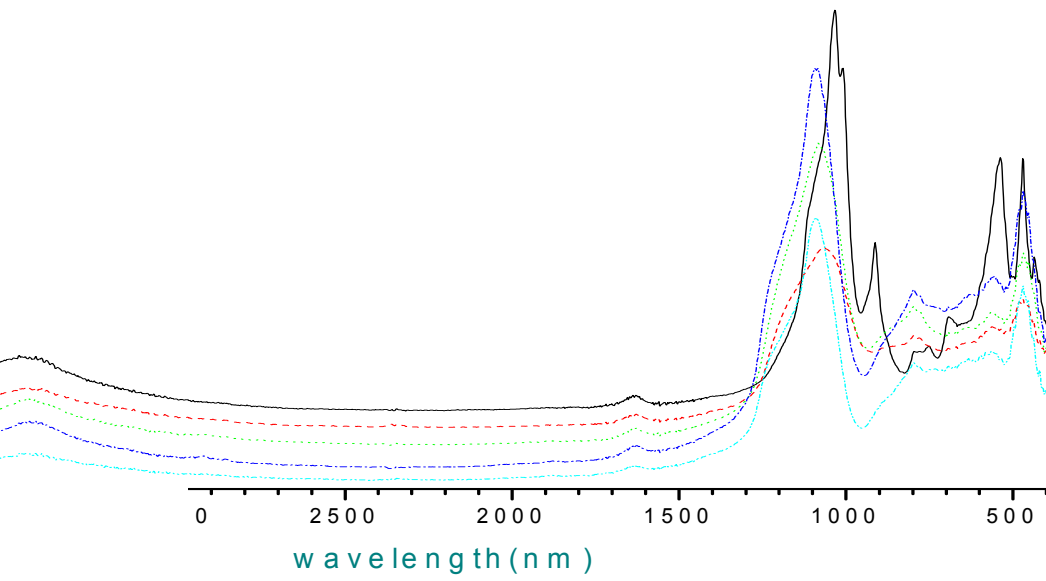


Fig. 18. IR spectra of loess as a function of baking temperature.

Fig. 19. SEM image of loess baked at 1000 °C.

탄화 온도가 500 °C일 때에는 swd의 비표면적이 hwd보다 컸으나, 탄화 온도가 더 증가하면 hwd의 비표면적이 더 커졌다. 또한 평균 동공 지름은 hwd가 swd보다 더 작았는데, 그 차이는 심재와 변재의 목질의 경도로 설명할 수 있다.

탄화 온도가 900 °C이상이 되면, 동공 내에 뿌리를 둔 지름 ~ 60 nm인 새로운 phase 육각기둥 결정이 생성된 것을 볼 수 있다.

제4-3절 목탄의 특성에 미치는 활성화 및 탄화시간의 영향 (3차 년도)

1. 서론

탄화 반응 메커니즘을 이해하기 위하여 많은 연구들이 수행되었다. 그 결과, 목재의 탄화 반응은 일반적으로 180 °C 이상에서 일어나기 시작하여 휘발성 기체가 포집되기 시작하며, 500 °C 이후에는 휘발성 기체의 발생이 거의 관찰되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, 탄화 온도가 500 °C이상으로 증가 시, 비록 휘발성 기체들의 생성은 멈추었으나 미세한 nanopore 들이 생성되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 탄화 반응은 500 °C 이하에서 얻어진 목탄과 휘발성 성분에 대한 연구 조차도 각각 독립적으로 수행되었을 뿐만 아니라, 500 °C 이상에서 얻어진 목탄에 대한 연구도 제각각 수행되어 단편적인 결과들만을 주므로, 반응 메커니즘에 대한 종합적인 이해는 아직도 미미한 실정이다.

그러므로, 본 연구에서는 500 °C 이하에서 탄화 시 얻게 되는 목탄과 휘발성 기체를 동시에 포집하여 분석하므로써, 목재의 기본 구성 물질인 셀룰로즈, 헤미셀룰로즈, 리그닌의 탄화 반응에서 생성되는 물질과 남아 있는 목탄의 구조 변화를 비교 분석하므로써 좀 더 체계적으로 탄화 메커니즘에 대한 이해를 넓히도록 하였다.

2. 실험 방법

1) 시료

한국산 소나무(*Pinus densiflora*)의 수피를 제거한 후, 하고, 톱밥으로 만들어 사용하였다. 톱밥은 등근톱으로 절단시 나오는 거친 것으로서 입도를 선별하지 않고 그대로 탄화시료로 사용하였으며, 변재와 심재로 구분하였다.

2) 탄화 방법 및 휘발성 기체의 포집 방법

시료를 탄화시키는 장치는 그림 20에 나타내었는데, 튜브 전기로에 석영관을 장착시켰고, 석영관 끝을 유리관을 꿰은 실리콘으로 막았다. 유리관 끝은 포집병에 연결시켰다. 반응이 일어나는 부분의 온도는 전기로 자체의 열전대와 따로 연결시킨 열전대의 온도가 평형상태에서 거의 같았기 때문에 전기로의 온도를 반응온도로 읽었다. 시료는 알루미늄으로 된 용기에 담아 석영관 내의 일정한 위치에 놓았고, 실험이 진행되는 동안 질소 기체를 200 cc/min 로 흐르게 하였다.

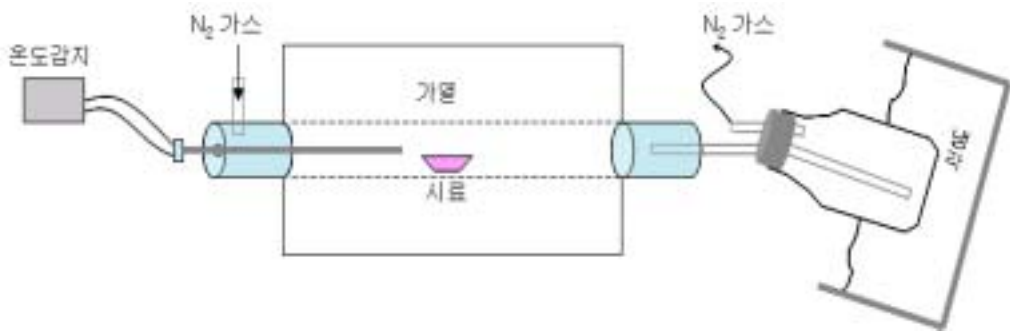


Fig 20. Schematic diagram of pyrolysis system.

시료의 탄화는 180, 210, 240, 270, 300, 365, 400, 450 °C에서 시켰으며, 각 과정에서 생성되는 휘발성 액체는 150-180, 180-210, 210-240, 240-270, 270-300, 300-350, 350-400, 400-450 °C의 8 구간에서 각각 포집하였다. 각 실험에서 최저 온도까지는 2 °C/min 로 가열하였고 최저 온도에서 20 분간 향온시켰다. 또 최저온도와 최고온도까지는 1 °C/min 로 가열하였고

최고온도에서 1 시간 항온한 후 실온으로 자연 냉각시켰으며, heating curve는 그림 21에 나타내었다.

휘발성 액체의 포집은 최저온도에 도달했을 때부터 최고온도에서 항온되는 동안 생성되는 증기가 포집병을 액체 질소로 냉각시키면서 모아 응축되도록 했다. 실온으로 냉각된 후 석영관 속에 있던 숯의 무게를 측정했다. 목탄은 IR과 EA를 이용하여 분석하였으며, 휘발성 물질은 GC/Mass로 분석하였다.

3) 목탄의 활성화

소나무 톱밥을 앞에서 사용했던 탄화 장치를 이용하여 600 °C에서 예비 탄화시켰다. 가열속도는 600 °C까지는 10 °C/min로 했으며, 600 °C에서 2 시간 항온시킨 후 실온으로 자연 냉각하였다. 그리고 질소 기체는 200 cc/min로 흘려주었다.

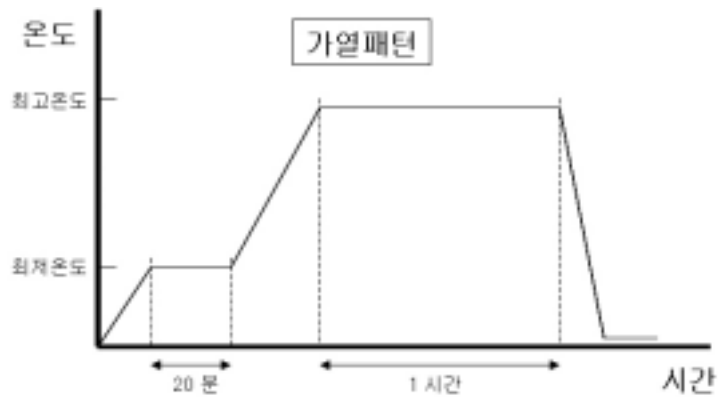


Fig. 21. Heating curve

숯을 활성화 시키는 방법은 공기를 이용하는 방법, 수증기를 이용하는 방법, 그리고 이산화탄소를 이용하는 방법이 있는데, 본 연구에서는 이산화탄소를 이용하여 활성화 시켰다. 예비 탄화된 시료를 탄화장치를 이용하여 750 °C 와 900 °C에서 각각 1 시간, 2 시간 및 3 시간 씩 활성화시켰다. 가열속도는 활성화 온도까지는 50 °C/min로 했으며, 활성화 온도에서 1 시간, 2 시간 및

3 시간 항온 시킨 후 실온으로 자연 냉각하였다. 활성화 온도까지는 질소 기체를 200 cc/min 로 흘려주었고, 활성화 온도에서 이산화탄소 기체를 200 cc/min 로 흘려주었다.

4) 분석 방법

원소 분석, SEM, N₂ 흡착-탈착, IR 및 Raman은 1차년도 및 2차년도 실험 방법과 같은 방식으로 수행하였다.

탄화 과정에서 수집한 휘발성 액체의 성분은 GC/Mass를 이용하여 분석하였다. 휘발성 물질의 조성을 살펴보기 위해 시료를 ethyl ether 로 희석하였다. 사용한 기기는 HP-Ultra 1 fused-silica capillary GC Column(50 m x 0.32 mm : 0.17 μ m film thickness)가 장착된 HP 5937 GC-MSD 를 사용하였다. Oven 온도는 40 °C에서 280 °C까지 2 °C/min 의 속도로 가열하였고, 280 °C에서 15 분 유지하였다. Carrier gas 는 He 을 사용하였고, 0.8 mL/min 속도로 흐르도록 하였다. Mass spectra 의 해석은 GC 에 연결된 automatic library search 와 목재의 주성분의 탄화에 대한 연구의 결과를 참고로 하였다.

3. 결과 및 토의

1) 저온에서의 탄화 과정

가) 원소 분석

앞의 8 단계의 탄화과정에서 얻은 목탄에 대한 원소 분석 결과를 표 7에 나타내었다. 총 성분의 합이 100 %가 안 되는 이유는 시료에 들어있는 다른 무기질의 존재로 설명될 수 있다. 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황 등 5 가지 원소에 대하여 분석하였는데, 황은 실험 오차 범위 내에서 어떤 시료에서도 발견되지 않았다. 온도가 상승함에 따라 수소와 산소의 함량이 감소하였는데 이것은 탄화단계에서 탈수반응과 탈카르복실화 반응이 일어나는 것을 나타낸다. 또, 270 °C와 300 °C에서의 원소들의 함량이 크게 차이가 났다. 실제 실험에서도 발생하는 기체의 양, 휘발성 액체의 포집량, 및 건조 톱밥에 대한

Table 7 . Results of elemental analysis of untreated and heat treated Korean Red Pine.

탄 화 온 도 (°C) contents(%)	untreated	180	210	240	270	300	350	400	450
C	48.7	49.6	50.8	52.6	56.6	70.9	75.6	78.0	82.6
H	6.3	6.2	6.0	6.0	5.8	4.9	4.4	3.3	3.0
O	41.8	41.7	39.8	38.2	34.4	19.9	16.8	13.7	11.0
N	0.02	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.07	0.06	0.06
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

목탄의 수득률 등이 온도가 상승함에 따라 증가하다가 270-300 °C에서 최대가 되었다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 270-300 °C에서 탄화되는 동안 목재의 성분의 화학변화가 활발하게 일어나기 때문이라고 해석할 수 있다. 각 온도에서 사용한 건조 톱밥, 생성된 목탄의 양 및 목탄의 수득률을 표 4-8에 나타내었다.

Table 8 . Yield values for preparation of chars

탄 화 온 도 (°C) contents	180	210	240	270	300	350	400	450
sawdusts (g)	2.65	2.72	2.70	2.59	2.84	2.36	2.82	2.79
chars (g)	2.54	2.57	2.33	1.70	1.06	0.74	0.84	0.72
yields (%)	95.8	94.5	86.3	65.6	37.3	31.4	29.8	25.8

나) ir

목재에 열을 가하면 목재의 각 성분은 열분해를 시작하며, 목재의 구성에 영향을 미친다. 이때, 변화하는 정도는 탄화온도와 가열시간에 따라 달라진다.

그림 22에는 150-450 °C사이의 탄화과정에서 얻은 목탄의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 셀룰로스를 190 °C에서 탄화시켜 얻은 목탄의 IR 스펙트럼은 탄화시키지 않은 셀룰로스의 것과 같다[는 보고가 있다. 본 실험에서도 탄화시키지 않은 톱밥과 180-270 °C사이에서 탄화시킨 목탄의 IR 스펙트럼은 피크의 크기만 조금 달라질 뿐 모양이 거의 같았다(그림 22 (a)-(e)). 이것은 270 °C까지의 열처리가 목재의 화학적 구조를 변화시키지 못한다는 것을 나타낸다.

그래서 탄화온도에 따른 목재의 화학적 변화를 알아보기 위해 270 °C이하의 목탄의 IR 스펙트럼을 모두 나타내는 대신 270 °C의 스펙트럼과 다른 온도의 스펙트럼을 그림 23에서 비교하여 보았다. (a)에서 3400 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 강한 수소결합을 보이는 O-H 신축에 기인하고, 1738 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 피크는 헤미셀룰로스의 비편재화된 C=C 결합에 의한 것이며, 1600 cm^{-1} 부근에서 나타난 피크는 리그닌의 방향족 고리의 골격에 의한 것이다. 한편, 1265 cm^{-1} 의 피크는 리그닌의 C-O 신축, 그리고 1156 및 1058 cm^{-1} 에 위치한 피크는 각각 셀룰로스와 헤미셀룰로스의 C-O-C 및 C-O 신축에 의한 것이다.

탄화 온도의 상승에 따라 스펙트럼이 (a)에서 (b)-(e)로 변하는 것은 목탄의 화학적 구조가 300 °C이상에서 급격하게 변한다는 것을 나타낸다. 1200 cm^{-1} 의 강한 흡수 띠는 목탄에서 C-O-C 구조가 증가한다는 것을 나타내며, 1700-1400 cm^{-1} 의 흡수 띠의 세기변화는 온도가 증가할수록 C=O 와 olefinic C=C의 생성이 증가하고, 그런 다음 방향족 C=C가 생성됨을 나타낸다. 또 C=O와 olefinic C=C 신축이 저 진동수 쪽으로 이동하는 것은 방향족화 반응이 일어났음을 나타내고, 이것은 C=O와 C=C 결합의 짝지음이 증가한다는 것과 일치한다.

다) GC/MASS

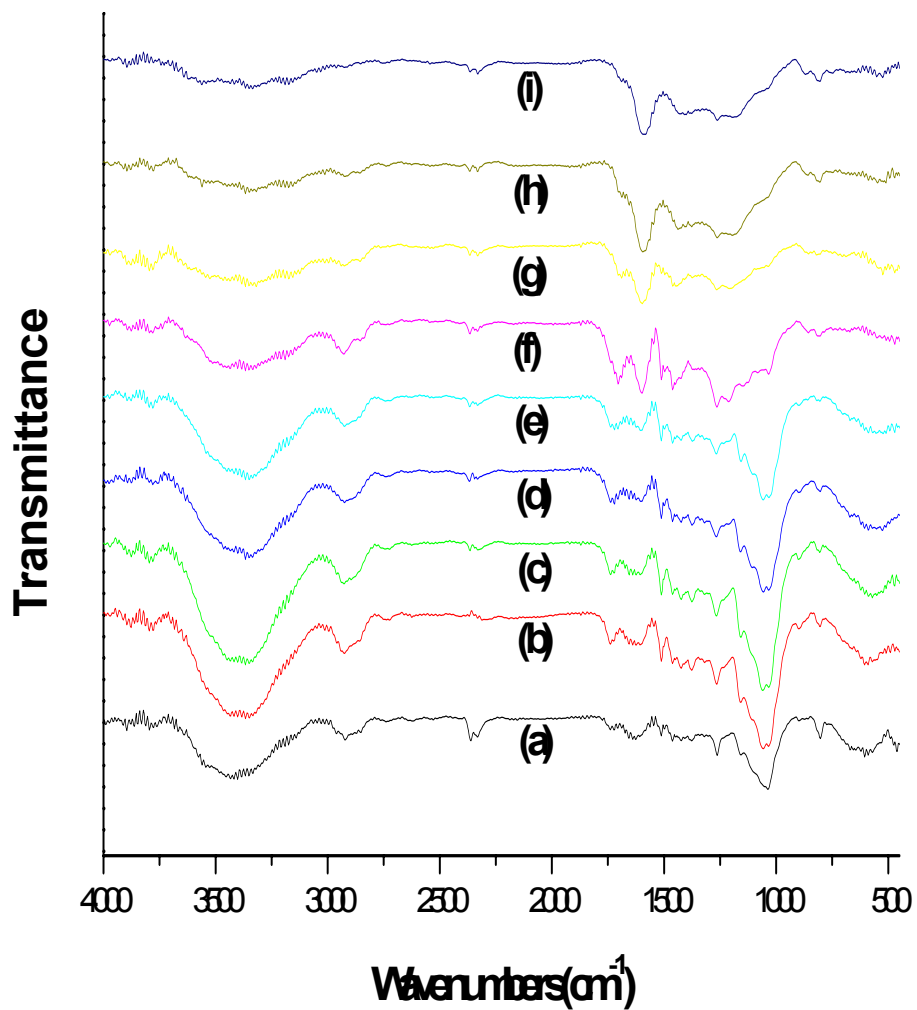


Fig. 22. IR spectra of heat treated Korean Red Pine. (a) untreated, (b) carbonated at 180 °C, (c) carbonated at 210 °C, (d) carbonated at 240 °C, (e) carbonated at 270 °C, (f) carbonated at 300 °C, (g) carbonated at 350 °C, (h) carbonated at 400 °C, (i) carbonated at 450 °C, respectively.

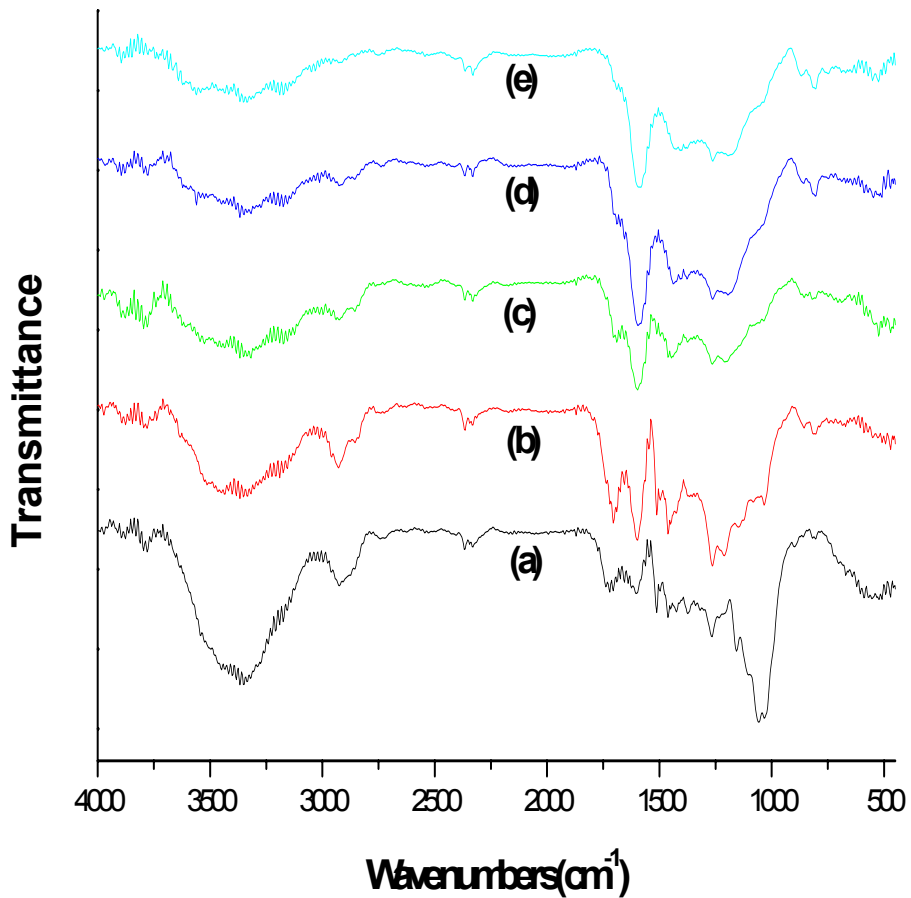


Fig. 23. IR spectra of heat treated (a) carbonated at 270 °C, (b) carbonated at 300 °C, (c) carbonated at 350 °C, (d) carbonated at 400 °C, (e) carbonated at 450 °C, respectively.

목재의 열분해는 목재의 주요 성분인 셀룰로즈, 헤미 셀룰로즈 및 리그닌의 열분해의 합으로 이루어지고, 세 성분의 분해는 여러 온도 구간에 걸쳐서 일어난다고 보고되어 있다.

셀룰로즈의 탄화 실험에 대한 반응 메카니즘에 의하면 저온 숯 제조 반응과 고온 숯 제조 반응은 경쟁적으로 일어난다. 저온 숯 반응에서는 숯, 수증기, CO 및 CO₂가 생성되고 고온에서의 반응은 고분자 분해반응에 이어 휘발

성 성분의 생성이 이루어진다. 또 헤미셀룰로스의 탄화 반응은 셀룰로스의 탄화 반응과 정량적으로는 매우 다르지만 정성적으로는 비슷하다. 리그닌은 매우 복잡한 구조로 인해 그 탄화 반응 메카니즘은 잘 이해되지 않고 있다. 다만 골격의 균등분해와 C-O-C 결합과 C-C 결합의 절단과 관련있는 것으로 예상할 뿐이다 [25]. 이와 같은 사실은 표 8에 나타낸 바와 같이 온도가 상승함에 따라 숯의 양은 감소하는데 휘발성 액체의 양이 증가하는 것으로 나타나진다.

그림 24에는 300 °C에서의 탄화과정에서 포집된 휘발성 액체의 TICs를 나타냈으며, 이 중에서 확인된 화합물을 표 9에 나타내었다. 이 결과는 다른 실험에서 보고된 것과 유사하고, 카르복시산, 알코올, 알데히드, 케톤, 페놀 류의 화합물을 포함한다.

저온에서의 탄화에서 포집된 액체의 성분은 1차 증기로 분류될 수 있다. 탄화생성물은 함수탄소화물로 표현되는 셀룰로스와 헤미셀룰로스와 정성적으로 비슷하고, hydroxyphenol, guaiacol 류는 리그닌 골격에서 생성된다.

포집된 휘발성 액체 중 몇가지 화합물의 건조된 톱밥에 대한 수득률을 그림 25에 나타내었다. 대부분의 화합물은 온도가 상승함에 따라 처음에는 증가하는 경향을 보이는데 이것은 목재 성분인 셀룰로즈, 헤미셀룰로즈 및 리그닌의 1차 분해에 의한 것임을 뜻한다. furan과 guaiacol에서 최대값이 나타나는 것은 증기 상에서 1차분해 생성물에 의한 2차 분해가 일어났음을 알 수 있다.

또한 furan과 그 유도체의 수득률이 낮은 온도에서 높은 것은 다른 논문들의 결과들과 일치하는데 이는 헤미셀룰로스의 분해에 의한 것으로 동시에 저분자량의 카르복시산, 케톤류, CO, CO₂, 수증기 등도 생성된다. 또 guaiacol과 phenol류는 리그닌 분해에서 생긴다. 한편 guaiacol 류는 중간체로서 고온에서 수득률이 감소하는 한편, phenol 류는 증가한다. 또한 acetic acid 등의 물질도 리그닌 분해에 의해 생성된다.

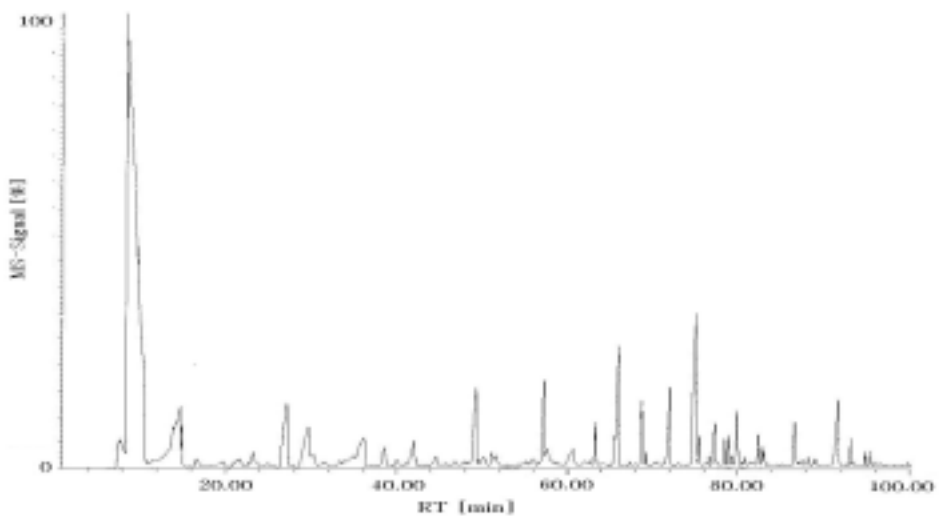


Fig. 24. Total ion chromatogram registered for the pyrolysis liquid at (240–270 °C)

Table 9. Pyrolysis Liquids Compounds Identified by GC/MS with Retention time Reported in Figure 24

ID no.	compounds	ID no.	compounds
1	Nitrogen oxide (N ₂ O)	29	2-methoxy-4-propyl-phenol
2	Ethanedial	30	Vanillin
3	Acetic acid	31	Phenol
4	1-hydroxy-2-Propanone	32	2-methoxy-4-propyl-phenol
5	1,3-Dioxol-2-one	33	2,4-Dimethyl-6-allyphenol
6	Propanoic acid	34	Acetovanillone
7	Propanoic acid	35	Phenol
8	2-Furancarboxaldehyde	36	Benzoic acid
9	2-Furanmethanol	37	4(5H)-Benzofuranone
10	2,3-Butanedione	38	Phenol
11	Cyclopentanecarboxylic acid	39	Propenyl guaiacol
12	2(5H)-Furanone	40	2-Methoxy-3-isopropyl pyrazine
13	2(3H)-Furanone	41	Propano 3-methoxy-4-hydroxyphenone
14	5-Methylfurfural	42	Ethanone
15	Phenol	43	Benzeneacetic acid
16	3-Methyl hydantoin	44	Cyclopenta (def) phenanthrenone
17	Corylone	45	Phenylacetylformic acid
18	Guaicol	46	Methyl eugenol
19	2-Furanmethanol	47	2,3-Dimethoxybenzoic acid
20	4H-Pyran-4-one	48	2-butylfuran
21	Oxanoic acid	49	12-Octadecenoic acid
22	2-Methoxy-4-methylphenol	50	2-Methoxy-5-(2',3'-dimethoxyphenyl)
23	1,2-Benzenediol	51	Xylometazoline acetate
24	5-Hydroxyfurfural	52	Benzeneacetic acid
25	Phenol	53	1-Phenanthrenecarboxylic acid
26	5-Acetoxyethyl-2-furaldehyde	54	Dehydroabietic acid
27	4-vinyl-2-methoxy-phenol	55	Catenarin
28	Eugenol		

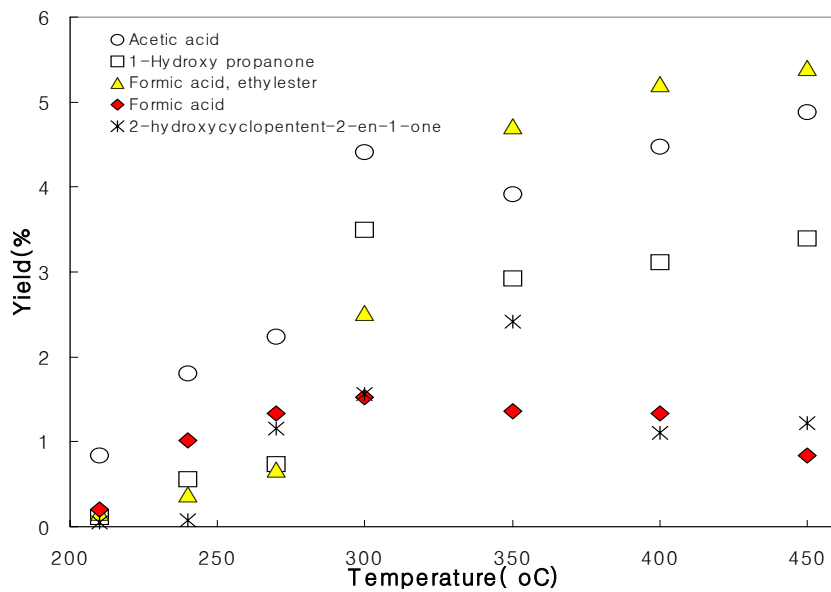


Fig. 25. Yields of Carbohydrates, expressed as percent of initial dry wood mass(wt) as a functions of the reactor temperature.

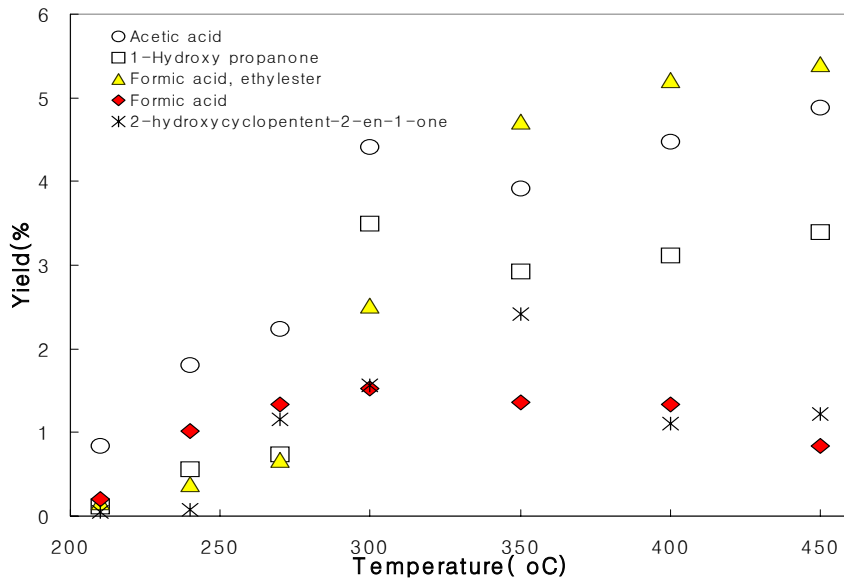


Fig. 26. Yields of Guaiacols, expressed as percent of initial dry wood mass(wt) as a function of the reactor temperature.

2) 목탄의 활성화

가) 원소 분석

600 °C에서 탄화시킨 목탄과 750 °C에서 CO₂ 기류 하에서 1 시간, 2 시간, 및 3 시간 활성화시킨 활성탄의 원소 분석 결과를 표 10에 나타내었다. 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황 등 5가지 원소에 대하여 분석하였는데, 황은 실험 오차 범위 내에서 어떤 시료에서도 발견되지 않았다. 표 10에 따르면, 목탄은 활성화 과정을 거치면서 탄소와 수소의 함량은 감소하고, 산소의 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 또, 활성화시키는 시간이 길어질수록 수소와 산소의 함량은 증가하였다.

Table 10. Results of elemental analysis of char-600 and activated carbon

탄화온도(°C) contents(%)	char-600	activated carbon at 750 °C		
		1 시간	2 시간	3 시간
C	86.1	85.8	81.2	83.3
H	1.7	0.68	0.81	0.82
O	5.44	6.82	8.67	9.00
N	0.03	0.02	0.02	0.03
S	0.00	0.00	0.00	0.00

나) IR

600 °C에서 탄화시킨 목탄과 750 °C에서 CO₂ 기류하에서 1 시간, 2 시간, 및 3 시간 활성화시킨 활성탄의 IR 스펙트럼을 그림 27에 나타내었다. 그림에서 (b)-(d)는 피크의 모양이 거의 같은 것으로 나타나므로 목탄을 활성화시키는데 걸리는 기간은 활성탄의 구조에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 3450과 3180 cm⁻¹에서 보이는 넓은 띠는 hydroxyl group의 O-H 신축에 의한 것이고, 1800 cm⁻¹의 약한 피크는 lacton과 anhydride 등에 존재하는 C=O 신축과 관련이 있다. 목탄에서 1600 cm⁻¹의 피크는 활성탄에서는 매우 약해지는데, 산소를 포함하는 원자단이나 방향족 핵과 짝지은 구조를 갖는 C=C 신축에 의한 것이다. 또 1400-900 cm⁻¹의 넓은 띠는 hydroxyl group과 ether 구조의 O-H 신축에 의한 것이다. 목탄과 활성탄의 스펙트럼의 차이는 1600 cm⁻¹ 피크의 intensity가 활성탄에서는 매우 약해지고, 반대로 1400-900 cm⁻¹에서는 intensity가 증가한다는 것이다.

4. 결론

시료의 탄화과정에서 온도에 따라 포집된 휘발성 물질의 조성을 GC/MS를 이용하여 확인하였다. 포집된 액체 중 몇 가지 화합물의 수득률이 온도에 따라 어떻게 변화하는지 그 향성을 살펴보았는데, 셀룰로즈와 헤미셀룰로즈 및 리그닌

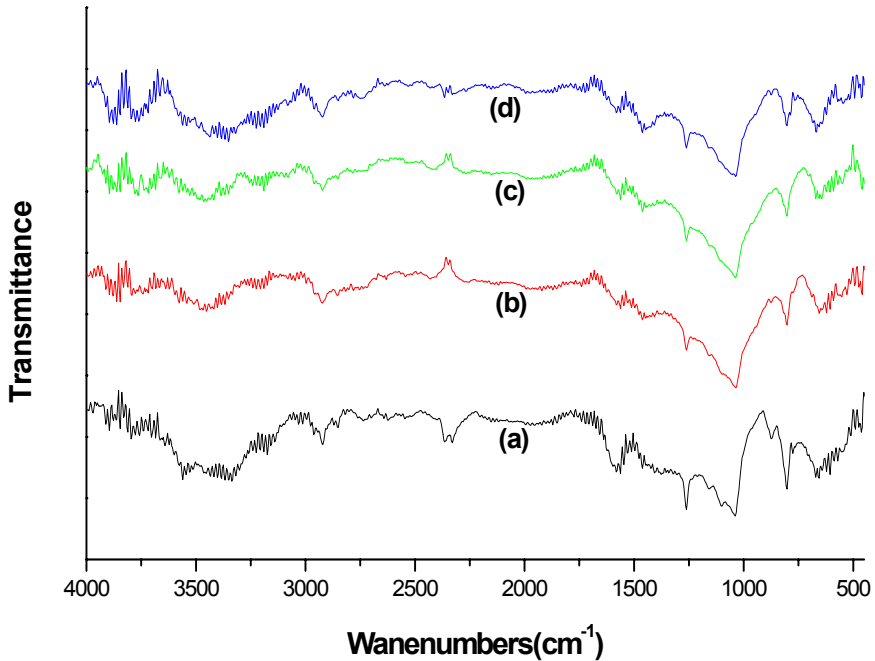


Fig. 21. IR spectra of char and activated carbons, (a) char at 600 °C, (b) activate carbon in 1 hour, (b) activate carbon in 2 hours, (b) activate carbon in 3 hours respectively.

의 열분해 결과 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해는 퓨란 류와 함유탄소화물을, 리그닌은 페놀 류를 생성한다. 퓨란 유도체는 1차 분해결과 낮은 온도 구간에서 많이 생겼다가, 2차 증기상 반응에 의해 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 보인다.

함유탄소화물 류는 acetic acid, hydroxypropanone, formic acid 등이 있는데 낮은 온도에서는 acetic acid, formic acid등의 수득률에 영향을 크게 주지 않는다. 또, guaiacol과 phenol류는 리그닌 분해에 의해 생기는데, syringol, isoeugenol 분해에 의해 생긴다. 목재의 열처리온도는 탄화온도에 따라 화학적 구조가 변한다. 300-500 °C사이에서는 방향족화 반응이 일어난다. 목탄으로부터 만

든 활성탄은 방향족 구조와 산소를 포함하는 원자단을 포함한다.

활성탄의 표면에서 밝혀진 산소를 포함하는 원자단은 hydroxyl 기와 ether구조를 갖는다. 이들 C-O결합을 갖는 원자단들은 목탄에 존재하는 C=C 결합의 산화에 의해 생성된다. 또 활성탄을 만드는 과정에서 목탄을 활성화시키는 시간에 따른 IR 스펙트럼이 같다는 것은, 활성화 시키는 시간이 활성탄의 구조에 변화를 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

본 연구과제에서 달성하고자 하는 목표는 목질계 탄화소재의 특성을 고려하여, 탄화 조건에 따른 물리적 특성 및 화학적인 특성을 면밀하게 분석하고 목재로 만든 숯을 활용하여 타 재료와의 복합화 또는 응용화를 통한 기능성 소재로의 개발을 목표로 하고 있다.

목재탄화 소재에 황토 등의 무기물을 흡착시켜 이들의 각종 기능성 발현소재개발과 응용화를 통한 산업적 이용성을 검토하는데 본 연구개발의 목표가 있으며, 여기에는 마루판소재 적용, 완효성 비료제조에 적용, 미생물 발효에의 적용에 대한 연구가 구체적으로 행해졌다.

제1세부과제의 목질계 마루판에 황토나 숯의 적용은 기존시장에 있어서 소비자를 현혹하는 방법으로 숯물이나 황톳물을 바닥에 염색하는 형태로서 숯마루판이나 황토마루판이라는 브랜드로 출시하고 있는 경우도 있다. 실제 친환경 소재로서의 효과가 있는 없는 판매사로서는 문제가 될게 없으며 매출실적에 이런 마케팅기법이 통한다는데 문제가 있는 것이다. 본 연구에서는 이런 문제점을 개선하고자 휘발성유기화합물에 의한 새집증후군이나 마루판 시공시 들어가는 접착제에 의한 인체 부적합성을 개선하기 위한 방안으로 목질마루판에 황토나 숯을 적용하는 방법을 고려하였고, 그 결과 마루판 두께 60%정도의 홈가공과 접착제없이 황토를 가교제로 숯을 물리적으로 함침할 수 있는 것을 알 수가 있었다. 부직포로 마무리할 경우, 마루판으로 출시할 수 있으며 홈가공에 따른 압축강도나 휨강도, 표면경도의 문제도 없음이 확인되어 기존 마루판 공정에 도입한다면 큰 시설비용없이 생산가능함을 알 수 있었다. 마루판 시장규모를 약 3천억원으로 볼때, 친환경 전자재를 선호하는 사람들의 수요를 충족시킬 수 있는 제품으로서 출시 가능하며, 본 연구의 목표달성도는 충분히 이루어졌다고 판단된다. 따라서 관련 전자재분야에도 그 기여도가 크게 인정되며, 새로운 창업분야에도 적용가능할 것으로 평가된다.

또한 제2세부과제에서 이루고자 한 목탄을 이용한 완효성 비료제조에서도 이론적으로 어려운 부분을 해결한 것이 본 연구의 목표달성에 크게 기여한 것으로 평가된다. 기존의 비료 성분들이 시비 후 안정적으로 N, P, K를 작물에 공급하지 못하거나 환경에 의해 불규칙적인 용출특성을 나타내고 있는 반면, 목질 다공

질체에 감압 주입을 통한 비료 함침에 성공하였고 작물 발아능 실험을 통해 그 가능성을 확인 할 수 있었으며, 비료제조 기술의 단순화에 의해 경제성 측면에서도 시판되는 가격 보다 저렴하거나 동일한 수준으로 생산 가능 할 수 있어 앞으로 관련 산업분야에의 기여가 크게 기대된다고 하겠다.

제3세부과제에서는 식품적용에 있어서 유용한 농업 미생물 고정화 기술에 관한 연구를 실시하였으며, 구체적으로는 국산 포도의 주품종인 Campbell's Early를 사용한 한국 토착형 포도주의 가공상의 문제점인 산도조절을 위해, 포도주 발효과정 중에 신맛을 강하게 나타내는 유기산인 malic acid와 tartaric acid을 분해하는 미생물을 분리하고 목질 다공질체에 의한 미생물의 고정화를 통하여 포도주의 산미 조절에 적합한 방법을 찾아보고자 하였다. 국산 주 재배 품종인 Campbell's Early는 약 5.3 mg/ml의 malic acid를 함유하고 있다. Malic acid는 과다하게 함유하면 신맛이 강해지며 이는 CaCO_3 으로 중화시키면 tartaric acid가 주로 제거되고 Acidex는 tartaric acid와 malic acid를 같은 양 제거하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 분리 균주에 의한 tartaric acid의 분해 정도를 알아보기 위하여 0.2%, 0.5% tartaric acid를 함유한 Cooper 배지에 균을 접종하여 4시간 간격으로 생육도와 잔존 tartaric acid 함량을 조사한 결과 대조균주인 *S. cerevisiae* TCY1은 전혀 tartaric acid을 분해하지 못하였으나 분리 균주 모두 특히 균주 KMBL 5777과 KMBL 5778은 균의 생육과 더불어 현저한 tartaric acid의 감소 현상을 나타내었다. 특히 0.2%의 tartaric acid를 함유하는 경우보다 0.5%의 tartaric acid을 함유하는 경우 균의 증식 및 tartaric acid의 분해율이 더욱 우수하였다. 따라서 분리 균주는 우리나라 포도의 주품종인 Campbell's Early 포도의 포도주스 제조 및 포도주 발효 시 tartaric acid의 효율적 제거를 위한 효소자원으로 사용될 수 있을 것으로 생각되었다. 포도주는 전 세계적으로 널리 소비되고 있는 대중적인 알코올 음료로서 포도주의 페놀성분은 심장질환, 암, 노화, 동맥경화와 같은 만성적인 질병을 지연, 예방하는 효과가 있다고 알려져 있다. 최근 우리나라에서 포도주 소비가 급증하고 있으나, 그 소비의 대부분이 외국수입 포도주이므로 연간 2천만 달러의 막대한 외화를 낭비하고 있다. 포도주의 품질은 원료인 포도의 품질과 발효기술에 많은 영향을 받으며 포도의 품질은 품종 및 재배지역

의 기후와 재배환경에 따라 달라진다. 숯을 부활시킨 활성탄은 표면에 존재하는 탄소 원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체에 인력을 가하여 피흡착질의 분자를 흡착하는 성질이 있어 환경(대기, 수질), 식품 공업 등 제반 산업 분야에 이용한 미생물 고정화에 있어 흡착 효율을 높이는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이며, 최근 미생물고정화 담체로서 숯의 효용성이 인정되는 점으로 미루어 본 연구결과와 목표달성도는 충분하다고 판단된다. 더불어 관련산업분야에 기여할 것은 틀림없는 사실이며, 기능성 건강음료 등의 제조업 분야에도 접목할 수 있을 것으로 크게 기대된다고 하겠다.

제4세부과제에서는 가열처리 및 탄화 처리 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석에 관한 연구를 실시하였다. 기존의 산업체에서 다양한 숯에 관한 제품이나 원료가 생산되고 있지만, 지금까지 기초적인 데이터의 확보가 어려워서 이론적인 뒷받침이 되지 못하는 가운데 숯의 사용이 이루어져 온 것이 사실이다. 본 세부과제에서는 이런 점을 염두에 두고 목탄의 열처리법에 따른 물리적 특성과 화학적 특성의 변이를 고찰하였다. 탄소 흡착제 분야에서 목재는 공장 규모로 활성탄을 만드는데 널리 사용되고 있지만, 목질계 탄화물은, 열처리 온도에 따라서 그 성상이나 미생물활성 등에 있어서 큰 차이가 있는 것으로 알려져 있으나, 그 근본적인 기구가 무엇인지에 대한 물리·화학적인 규명이 아직 제대로 되어 있지 않다. 또한, 이들 소재의 활용성 확대를 위해서는 목탄의 특성 규명이 필요하여, 탄화 온도에 따른 목질 다공체의 구조 및 물리·화학적 성질의 변화를 SEM, 질소 흡착, IR, 원소 분석 및 Raman 등을 이용하여 규명하고, 최적의 목질계 소재의 탄화 시스템을 개발하는데 필요한 정보를 제공하고자 하였다. 따라서 본 연구결과는 목재원료로 제조한 탄소소재의 기초데이터로서 관련연구 및 산업체への 적용에 매우 중요한 연구결과로 제공될 수 있으며, 정성적으로만 알고 지내왔던 이 분야의 과학적 연구결과자료로서 그 중요성이 충분하게 인지되는 만큼 연구성과는 크다고 판단되며, 관련 산업분야에의 기여효과 또한 크게 기대된다고 할 것이다.

전체적으로 목재탄화소재의 물리화학적 분석 및 이 소재를 원료로 제반 산업 분야에의 적용에 관한 연구성과는 앞으로 클 것으로 판단되어지며, 따라서 이루

고자 했던 목표달성도 및 관련분야에의 기여도는 충분히 달성했으며, 앞으로 이 결과들을 잘 활용하여 관련 산업체에 이바지 할 수 있는 방법을 모색할 예정이다.

한편 이러한 연구결과 성과자료는 다음과 같은 내용으로 국내외 전문학술지 및 학술회의에서 발표되었으며, 대학원 과정의 학생들이 다수 참여함으로써 연구 인력 양성에도 기여하였다. 앞으로 연차적으로 이들 연구성과를 적극적으로 활용하여 논문발표, 특허등록, 강연회, 제조업 창업 등에 이바지할 계획으로 있다.

그간의 연구성과를 간략히 소개하면 다음과 같다.

- 1) 숯과 황토를 원료로 한 친환경 복합소재의 흡착성능. 한국목재공학회 2004년 추계학술발표논문집. p.1-4.
- 2) 숯과 황토복합소재의 건조특성. 한국목재공학회 2005년 학술발표논문집. p.125-128
- 3) 고지해리섬유를 주입한 숯과 황토 복합소재의 기초물성. 한국목재공학회 2005년 학술발표논문집. p.400-404.
- 4) 마루판용도 개발을 위한 무기물처리재의 기초물성(I). 한국목재공학회 2006년 학술발표 요지집. p.100-101
- 5) 마루판용도 개발을 위한 무기물처리재의 기초물성(II). 한국목재공학회 2006년 학술발표 요지집. p.206-207
- 6) 국산수종의 표면경도 관찰에 의한 마루판용도 모색. 한국목재공학회 2006년 학술발표 요지집. p.204-205
- 7) 목재표층의 물성개선을 위한 무기물 처리재의 물성. 한국가구학회 2006년 춘계학술발표대회 논문집. p.49-55
- 8) 목질탄화물과 황토를 이용한 마루판재의 물성. 2006년 한국폐기물학회 학술발표대회. 2006.5 대전 지질연구소
- 9) 숯과 황토 복합소재의 흡착성능. 2006년 5월. 한국가구학회지 제1호,
- 10) 목탄과 황토함유 목질소재의 기초물성. 2006년 7월. 한국가구학회지 제2호

- 11) 무기물처리 목재의 기초물성에 관한 연구. 2006년 7월. 한국목재공학회지
- 12) Vapor Sorption Property of Charcoal-based Loess Composites (韓國慶北大) ○Won-Hee Lee, Bu-Kug Lim, Tae-Kyung OH, Gun-Hyung KIM, (韓國東国大) In-Ja LEE, 발표분야: H09-1300. 일본목재학회 학술대회 2006.8월(일본 아키타)
- 13) Immobilization of Malic Acid Degrading Yeast Cells with Carbon for the Degradation of Malic Acid in Wine (韓國慶北大) ○Won-Hee Lee, Sun-Kyo Hong, Hee-Jin Park, Hyo-Ju Lee, Oh-Seuk Lee, Heui-Dong Park, 발표분야: PT002. 일본목재학회 학술대회 2006.8월(일본 아키타)
- 14) Effects of Heat-treatment temperature on the main degradation products and the wood charcoal (韓國慶北大) ○Won-Hee Lee, (韓國東国大) Tong Eun Kim, (韓國慶北大) Bu-Kug Lim, (韓國東国大) In-Ja Lee, (東大農) Yukie Saito, 발표분야: PS002. 일본목재학회 학술대회 2006.8월(일본 아키타)
- 15) A Fundamental Physical Properties of Wood with Charcoal and Loess (韓國慶北大) ○Won-Hee Lee, Bu-Kug Lim, Tae-Kyung OH, Gun-Hyung KIM, (韓國東国大) In-Ja LEE, 발표분야: PH013. 일본목재학회 학술대회 2006.8월(일본 아키타)
- 16) The Manufacturing Development of Slow Release Fertilizer Using Charcoal (韓國慶北大) ○Modabber Ahmed Khan, Ki-Wook Kim, Seong-Soo Seo, Bu-Kug Lim, Won-Hee Lee, Jong-Yoon Lee
- 17) BT기술 및 제품 마케팅 전략. 경북북부지역 생물산업활성화를 위한 산학연 공동 워크샵. 2006년 6.22-23일. 덕구온천. (재)경북바이오산업연구원 발표자료 워크숍. p.37-44.
- 17) "A combined study on the carbonization of Korean red pine at temperatures ranging from 400 to 1000°C" IAWPS2005 학술대회. Yokohama Japan 2005.11.
- 18) M. A. Khan. K.-W. Kim, S.-S. Seo, B.-K. Lim, W.-H. L, J.-Y. Lee, The Korea Society of Wood Science and Technology, 2006. 4. 20, Development of Slow release Fertilizer Using Charcoal, SCI 논문 투고 중.
- 19) M. A. Khan. S.-S. Seo, B.-K. Lim, J.-Y. Lee, The Korea Society of Wood Science and Technology, 2006. 4. 20, Development of Slow release Fertilizer Using Waste Paper
- 20) 김기욱, 모다베르 아메드 칸, 임부국, 이종윤, 한국목재공학회 2005년 학술발표대회, 2005. 4. 20, 목탄을 이용한 완효성 비료의 제조 기술 개발.

21) 기타 관련자료로 특허 및 실용신안 신청 준비중

* 본 연구과제에 의한 인력양성 실적

1)석사과정 및 학부과정

김형재(졸업, 목질마루관업체 win-win wood취업), 오태경(석사졸업예정)
김재범(졸업, 한국조폐공사 부여조폐창 근무), 서성수(석사과정), 김기욱(서울대 고분
자연구실 석사진학), 이오석, 최상훈, 김종현, 김동환, 박영미, 서성희, 김민희

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

연구성과	활용계획
목질계 소재를 이용한 기능성 무기계 복합탄화소재 제조	<ul style="list-style-type: none"> - 실험결과를 통해 이후의 연구 및 무기질 복합탄화소재를 건축자재로 이용하고자 할 경우, 실용화를 위한 기초자료로 활용 - 거주공간의 웰빙시대에 적합한 마루바닥재의 개발자료로 활용 - 논문발표 및 특허, 실용신안 신청 예정
목질다공질체를 이용한 완효성 비료 제조기술개발	<ul style="list-style-type: none"> - 목질다공질체를 이용한 토양개량재 제조시 기초자료로 이용 - 토양개량재의 제조 기술에 응용 - 논문발표예정
효율적인 미생물 고정화 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 분리 미생물을 효소자원으로 이용 - 고정화 보조재 다당류의 이용기술 개발 - 효소의 고정화 기술 개발에 이용 - 논문발표예정
가열처리 및 탄화처리 목질다공체의 구조 및 물리·화학적 특성 분석	<ul style="list-style-type: none"> - 논문발표 계획 - 탄화온도에 따른 완효성 및 복합소재로의 응용에 기준 제시

본 연구과제에서 개발하고자 하는 과제결과는 우선 중요한 연구결과가 과제별로 도출될 때마다 그 결과를 국내 또는 국제적으로 우수한 전문잡지에 투고하여 그 결과를 널리 홍보하는 한편, 핵심기술력은 특허출원 등을 통하여 지식을 등록하고, 산업체에 기술을 이전할 수 있도록 그 방안을 마련한다. 또한 가능한 기술력을 활용하여 중소기업체에 적용시켜 본 연구집행이 실질적인 생산성을 창출할 수 있다는 결과물로서 상품화의 길도 반드시 모색하고 산업화방안을 마련할 수 있도록 참여연구원들이 노력하도록 한다.

1) 예상되는 활용분야 및 활용방안

활용분야는 건축용 마루판재 및 친환경 건자재 생산업체 또는 유통업체, 농업용 비료생산업체, 미생물 담체생산업체 등이 있으며, 활용방안은 본 연구과

제의 기술을 이용한 관련 생산업계에 기술을 접목시켜 산업체의 활성화를 도모하고, 아울러 생산된 각종 소재를 앞에서 열거한 예상 활용분야별로 나누어 수익을 극대화할 수 있는 방향으로 각 분야별로 상응하는 제품을 제조해 나갈 수 있도록 계획, 진행한다.

2) 현장보급 방안, 산업화계획 방안, 추가기술개발 방안, 기술이전 방안

본 연구과제의 결과가 성공적으로 이루어질 경우, 고부가화할 수 있는 신 기술을 기대하는 많은 관련 현장에서 산업화와 연계한 연구결과의 응용화에 대한 토론 및 경제성에 관한 논란이 이루어질 것으로 생각된다. 목재소재를 가공처리하는 관련기업에서도 관심이 많겠지만, 본 연구과제는 중소기업체에서 우선적으로 기술이전을 요구할 것으로 생각되며, 이 경우 짧은 시간안에 경제적인 수익을 기대하는 식품산업체, 환경을 고려한 비료생산업체, 마루판업체 등의 중소기업체에 먼저 목재소재를 기재로 한 복합소재로서 가공재료를 만드는 과정에 대하여 기술이전을 할 예정이며 창업보육센터 등을 통한 창업을 위한 컨설팅에 적극적으로 활용할 계획이다.

또한 가능하다면 정기적으로 이루어지고 있는 해외수출 시장개척단에도 가능한 본 연구관련 중소기업체를 참가시켜 제품과 관련한 기술적인 문제 등은 본 참가 연구진이 적극적으로 도움을 줄 수 있도록 노력할 예정이다. 본 과제는 그 성공여부에 따라 많은 국내의 건전한 관련 중소기업체에게 큰 도움이 될 것으로 확신하며, 연구결과 부수적으로 필요한 것으로 판단되는 추가적인 기술개발에 대한 내용은 차후 더욱 더욱 발전시켜 나갈 수 있을 것으로 판단되며, 필요시 본 연구관련 개발기술력을 이용한 추가적인 연구를 기획할 생각이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

목질계건축폐기물이나 임지폐잔재의 처리에 있어서 2차적인 가공에 의해 상품화할 수 있는 방안이 많이 있지만, 최종적으로 목재소재를 탄화함으로써 숯을 활용한 다양한 용도로의 모색이 가장 타당성 있는 방법이라고 하겠다. 그러나 지금까지 우리나라에서도 숯의 사용효과에 대해서는 이미 다양하게 알려져 있지만, 구체적으로 목질 탄화물질의 물리적 성상 및 화학적 성상에 대한 데이터가 부족한 것이 사실이고 이로 인해서 보다 고 부가화할 수 있는 탄화소재의 적용방법에는 접근하지 못하고 있는 것이 사실이다.

실제 목재탄화물의 활용도는 목탄의 흡착성을 이용한 정수장, 주택의 실내조습, 탈취, 표면반응성을 이용한 NO_x의 분해, 토양개량제, 하수도나 공장폐수의 수질정화, 전자과 차단 등의 연구가 전세계적으로 진행되고 있다. 탄화 처리온도별로 물리화학적인 성상 변이에 대한 연구는 대외적으로 임업분야에서는 많지 않으며 산업체에 비해 임산공학자가 비교적 많은 가까운 일본의 연구사례의 단면을 살펴보기로 한다.

목탄 기본 연구의 핵심은 분자레벨에서의 물리화학적인 거동이 탄화시 열처리 조건에 따라서 다양하게 발현되는 것을 알게 되었고, 따라서 다양한 탄화조건 적용에 의해 다양한 기능성 탄화소재의 발현이 가능한 것을 최근 알게 되었다. 목재를 탄화하면 200°C에서 500°C 부근까지 헤미셀룰로스, 셀룰로스, 리그닌이 분해하고 목초액이나 타르의 부산물이 동시에 얻어진다. 표면에 잔존한 관능기의 영향으로 산성을 나타내지만 탄화온도를 높이면 함유하고 있는 알칼리염의 영향으로 차츰 알칼리성을 나타내게 된다.

800°C 이상에서는 전기전도성이 상승한다. 이것은 탄소 육각망평면의 형성이 진행되기 때문으로 말해지고 있다. 1800°C 정도가 되면 탄소 육각망평면의 퇴적구조가 발달하여 흑연에 가까운 구조로 되어 간다. 그러나 목탄의 경우, 다양한 구성성분으로 된 세포벽의 이력을 계속 받기 때문에 배향이 제각각인 채로 탄화가 진행되기 때문에 흑연만큼의 규칙성은 얻어지지 않고, 난층구조탄소인 채로 흑연화는 되지 않지만 2000°C 이상의 처리에 의해 구조규칙성은 상승해 간다.

1000°C 전후에서 탄소 육각망평면의 형성이 진행되기 시작하지만 아직 구조규칙성은 아직 높지 않은 1000°C 전후의 처리는 층간화합물 등의 형성에 의한 나노

테크놀러지의 대조로서의 가능성을 가지는 매력있는 온도영역이다. 탄화는 결합의 종류에 의해 다양한 재료를 얻는 매력적인 재료창제의 방법이다. 목탄의 대부분은 sp²로 된 구조로 탄소 육각망 평면의 퇴적이 모자이크상으로 배치한 무배향 난층구조탄소이지만, 목재를 유래로 특이한 구조가 보이는 일이 있다. 700℃ 처리한 목재세포벽에 다이아몬드나 어니언구조가 발견된 사례도 있다. 이들은 고체 탄소화에 의해 보이는 구조이지만, 일본동경대학에서는 기상성장에 의해 원추상으로 성장한 탄소구조를 목재로부터 만들어 낸 것도 있다. 탄화온도의 차이에 의해 목탄의 구조변이가 다양화되는 것을 이용하면 고부가 소재의 창제도 가능할 것으로 생각되어진다. 500-1000℃ 처리한 목탄은 관능기가 잔존한 무정형탄소이다. 이 온도영역에서 처리한 목탄에는 흡착성능이 기대된다.

목질재료탄화물질, 소재탄화물질 어느 것이나 탄화처리온도가 높을수록 비표면적이 증가하고, 흡습, 포름알데히드 흡착능이 증가했다. 단 600℃ 처리에서는 목질계재료 탄화물질, 목재소재 탄화물질 모두 흡습능이 저하했다. 포름알데히드와 수증기가 공존하는 환경하에서 저온(500~700℃) 탄화물질은 다층흡착에 의해 포름알데히드를 보다 많이 흡착하고, 고온(800~900℃) 탄화물질은 세공구조의 발달에 의해 물을 많이 흡착하는 특징을 나타냈다. 이들 결과는 목질계 건축폐재의 탄화에 있어서 온도제어에 의한 흡착특성의 설계가 가능한 것을 나타내고 있다.

또 1000~2500℃에서 처리한 목탄에서는 탄소 육각망면의 퇴적구조가 발달하여, 흑연과 유사한 구조를 가지게 된다. 1000~2500℃ 처리에 있어서 목탄의 구조변화와 2500℃ 처리에 있어서 새로운 탄소망면의 원추상 퇴적구조가 발견되고 있다. X선회절에서는 2500℃ 처리시료의 탄소망면 간격에 상당하는 위치에 완만한 회절과 더불어 예리한 0.343 nm 피크가 출현하고 이 온도에서 목탄의 일부가 난층구조 흑연구조로 변하는 것을 알아내었고, 열분석에 의해 처리온도가 산화피크는 고온측에서 보여져 산화열처리에 의한 안정성이 높아지는 것을 알아내었다. 이런 변화가 있어도 SEM 관찰에 의한 세포벽에는 아무 변화가 보이지 않으며, 2500℃ 처리에 의해 원추형 탄소물질이 생성한 원인은 탄소 육각망면이 원추상으로 퇴적한 구조를 가지고 세포내강에 충만한 세포벽 유기가스를 원료로 기상성장한 것으로 추정되고 있다. 따라서 매력적인 재료창제의 방법, 탄화야말로 가까운 미래에 신기능성 소재 개발의 매개체가 될 수 있을 것으로 확신하고 있다.

제 7 장 참고문헌

- 1)강현아, 장규섭, 장영일, 이승룡 (1999) 역삼투압 시스템을 이용한 포도주의 이화학적 성분변화. 산업식품공학 3: 1-7
- 2)국세청 기술연구소 (1975) 주세 실무 요람. 주류분석규정, 한국 세정신보사
- 3)김병로, 공성우 . 미이용 목질폐잔재의 탄화 이용개발(II), 한국목재공학회지, 제28권, 제2호, 2000
- 4)김재식, 심지영, 육철 (2001) 국산 포도(Cambell Early)를 이용한 적포도주의 개발 (1). 한국식품과학회지 33: 319-326
- 5)경북대학교. KNO₃가 Occlusion된 Zeolite A의 특징. 1998. 12
- 6)공석우, 김병로. 2002. 국산 주요 수종 및 목질재료 탄화물의 흡착특성. 목재공학 30(4):33-40.
- 7)농협중앙회 경북지역본부 . 흙살리기와 시비기술
- 8)농림부.2001.친환경농업 5개년 계획/105pp
- 9)농림부. Salt occlusion 법을 이용한 고부가성 농업용 zeolite 개발. 2002. 11
- 10)농림부.2001.농림통계연보
- 11)농림부 (2002) 농림통계연보
- 12)농약공업협회.2000.농약통계연보
- 13)농협 비료 사업 통계요람
- 14)박종영, 조재성. 1997. 목질판재료 및 목질마루판의 특성 평가. 한국목재공학회 1997년 학술발표논문집 pp. 63-73.
- 15)배상면 편역 (2002) 일본포도주제조기술. 배상면주류연구소, pp 239-240
- 16)有機農業에 관한 報告書,1994년,農村振興廳
- 17)유영석, 김이태, 이노섭, 지재성. 폐지를 이용한 음식물 쓰레기 퇴비화시의 적정 운전 조건에 관한 연구. 대한 환경 공학회 추계 학술 연구 발표회 논문 초록집. 1995
- 18)이수오, 박무영 (1980) 포도주의 신맛 조절을 위한 Leuconostoc oenos 세포의 고정화. 한국식품과학회지 12: 299-304
- 19)이원희. 2005. 숯과 황토 복합소재의 건조특성. 한국목재공학회 2005 학술발표논문집. 125-128.

- 20)이화형 외 공저. 목재물리 및 역학, p.51, 향문사
- 21)정문식, 박석환, 최경호, 손현석, 김성균, 박지영. 한국 환경 위생 학회지. 돈분의 퇴비화에 있어서 종이류 폐기물의 적정 배합량에 관한 연구. 1996
- 22)장기운, 이인복, 임현택. 1997. Aerated Static Pile을 이용한 제지 및 하수슬러지의 혼합 퇴비화. 한국폐기물학회, 제 14권, 제 1호.
- 23)채수규, 강갑석, 마상조, 방광웅, 오문현 (1999) 표준식품분석학. 지구문화사, 서울 p 99-102
- 24)최종욱, 정석태, 고토나미 (2001) 백포도주 양조에 있어서 포도주 효모의 발효 특성. 한국농산물저장유통학회지 8: 326-330
- 25)통계청 (2000) 농업총조사
- 26)한국 유기성 폐자원 학회 편저. 퇴비화의 이론 및 응용. 1995
- 27)Y. Saito, T. Arima, 2002. Growth of cone-shaped carbon material inside the cell lumen by heat treatment of wood charcoal. J Wood Sci.,V.48 p.451-454.
- 28)M. Mori, Y. Saito, S. Shida, T. Arima, 2000. Adsorption Properties of Charcoals from Wood-Based Materials. Mokuzai Gakkaishi V.46(4) p.355-362.
- 29) Cho, H.G., D.Y. Yang, Y.H. Kim. 2003. The copper adsorption onto 'Hwangto' in the Okjong Area, Hadong. J. Miner. Soc. Korea. 16 (4). 321-331.
- 30)Feeley JC, Gibson RJ, Gorman GW, Langford NC, Rasheed JK, Mackel DC, Baine WB. 1979. Charcoal-yeast extract agar: primary isolation medium for *Legionella pneumophila*. J. Clin. Microbiol. 10: 437-441.
- 31)Fillinger S, Chaverocche MK, van Dijck P, de Vries R, Ruijter G, Thevelein J, d'Enfert C. 2001. Trehalose is required for the acquisition of tolerance to a variety of stresses in the filamentous fungus *Aspergillus nidulans*. Microbiology 147: 1851-1862.
- 32)Francois J, Parrou JL. 2001. Reserve carbohydrates metabolism in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. FEMS Microbiol. 25: 125-145.
- Hirasawa R, Yokoigawa K, Isobe Y, Kawai H. 2001. Improving the freeze tolerance of bakers'yeast by loading with trehalose. Biosci. Biotechnol.

- Biochem. 65: 522-526.
- 33) Ikonopoulou M, Kanellaki M, Soupioni M, Koutinas AA. 2003. Effect of freeze-dried immobilized cells on delignified cellulosic material in low-temperature and ambient-temperature wine making. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 104: 23-36.
- 34) I.-K. Lee, H.-S. Shin, M.-Y. Roh, N.-K. Kim, PCT WO 02/49430 A1, 2002.
- 35) Jarvinen TA, Jozsa L, Kannus P, Jarvinen TL, Jarvinen M. 2002. Organization and distribution of intramuscular connective tissue in normal and immobilized skeletal muscles. An immunohistochemical, polarization and scanning electron microscopic study. *J. Muscle Res. Cell Motil.* 23: 245-254.
- 36) K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, *Carbon*, 1994, **32**(4), 693-702.
- 37) Mager WH, De Kruijff AJ. 1995. Stress-induced transcriptional activation. *Microbiol. Rev.* 59: 506-531.
- 38) Matsushashi M, Pankrushina AN, Endoh K, Watanabe H, Mano y, Hyodo M, Fujita Takehashi, Kunugita K, Kaneko T, Otani S. 1995. Studies on carbon material requirements for bacterial proliferation and spore germination under stress conditions: a new mechanism involving transmission of physical signals. *J Bacteriol* 177: 688-693.
- 39) Baker, D. E. 1973. A new approach to soil testing. II. Ionic equilibria involving H, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Na, P and S. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 537 ~ 541.
- 40) Escobar, R. F., M. Benloch, E. Herrera, and J. M. G. Novelo. 2004. Effect of traditional and slow-release N fertilizers on growth of olive nursery plants and N losses by leaching. *Sci. Horti.* 101: 39 ~ 49.
- 41) Baker, D.E. . A new approach to soil testing. II. Ionic equilibria involving H, K, Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Zn, Na, P and S. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:537-541. 1973
- 42) SSSAJ . Soil Science Society of America Journal vol. 62, No.5 p1455-1456 . 1998
- 43) A.O.A.C. (2000) Official method of analysis. 17th ed. Association of

Official Analytical Chemists. Washington DC

- 44) Amador P, Borges F, Corte-Real M (1996) Biochemical characterization of a mutant of the yeast *Pichia anomala* derepressed for malic acid utilization in the presence of glucose. *FEMS Microbiol Lett* 141: 227–231
- 45) Amerine MA, Ough CS (1980) *Methods for analysis of musts and wine*. Wiley & Sons, New York. pp 176–180
- 46) Ansanay V, Dequin S, Camarasa C, Schaeffer V, Grivet J, Blondin B, Salmon J, Barre P (1996) Malolactic fermentation by engineered *Saccharomyces cerevisiae* as compared with engineered *Schizosaccharomyces pombe*. *Yeast* 12: 215–225
- 47) Ardhana MM, Fleet GH (2003) The microbial ecology of cocoa bean fermentations in Indonesia. *Int J Food Microbiol* 86: 87–99
- 48) Ausubel FM, Brent R, Kingston RE, Moore DD, Seidman JG, Smith JA, Struhl K (1992) *Short protocol in molecular biology*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc, New York, USA
- 49) Auw JM, Blanco V, O'keefe FO, Sims CA (1996) Effect of processing on the phenolics and color of cabernet sauvignon, chambourcin, and noble wines and juices. *Am J Enol Vitic* 47: 279–286
- 50) Baranowski K, Radler F (1984) The glucose-dependent transport of L-malate in *Zygosaccharomyces bailii*. *Antonie Van Leeuwenhoek* 50: 329–340
- 51) Barnett JA, Kornberg HL (1960) The utilisation by yeast of acids of the tricarboxylic acid cycle. *J Gen Microbiol* 23: 65–82
- 52) Bates, R.L., J.A. Jackson. 1987. *Glossary of Geology* (3rd Ed.). Amer. Geol. Inst, Alexandria. 387.
- 53) Beelman RB, Gallander JF (1979) Wine deacidification. *Adv Food Res* 25: 1–53

- 54) Benda I, Schmitt A (1969) Acid reduction in must by various strains of the genus *Schizosaccharomyces*. *Weinberg Keller* 16: 71–83
- 55) Booth C (1971) *Method in microbiology*. Vol 4. Academic Press, NY and London Inc. pp 320–321
- 56) Breitenbucher K, Siegl M, Knupfer A, Radke M (1990) Open-pore sintered glass as a high-efficiency support medium in bioreactors: new results and long-term experiments achieved in high-rate anaerobic digestion. *Water Sci Tech* 22: 25–32
- 57) Buisman CJ, Wit B, Lettinga G (1990) Biotechnological sulfide removal in three polyurethane carrier reactors: stirred reactor, bioreactor reactor and upflow reactor. *Wat Res* 24: 245–252
- 58) Cappuccin, James G, Sherman N (1983) *Microbiology: a laboratory manual*. Abbison–Wesley Publishing Co Inc, USA
- 59) Caputi Jr A (1995) Wines. In: Cunniff P (ed) *Official methods of analysis of AOAC international*, 16th ed. AOAC International, Arlington, Virginia, USA. pp 28.1–28.16
- 60) Cassio F, Leao C (1993) A comparative study on the transport of L-malic acid and other short-chain carboxylic acids in the yeast *Candida utilis*: evidence for a general organic acid permease. *Yeast* 9: 743–752
- 61) Castineira A, Pena RM, Herrero C, Garcia–Martin S (2002) Analysis of organic acids in wine by capillary electrophoresis with direct UV detection. *J food Comp Anal* 15: 319–331
- 62) Chatib B (1981) Biological wastewater treatment in a three-phase fluidized-bed reactor, In *biological fluidized bed treatment of a water and wastewater*, Cooper PE, Atkinson B (ed), Ellis Horwood Ltd, New York. p190
- 63) Cleenwerck I, Vandemeulebroecke K, Janssens D, Swings J (2002) Re-examination of the genus *Acetobacter*, with descriptions of

- Acetobacter cerevisiae* sp. nov. and *Acetobacter malorum* sp. nov. *Int J Syst Evol Microbiol* 52: 1551–1558
- 64) Clemente–Jimenez JM, Mingorance–Cazorla L, Martinez–Rodriguez S, Heras–Viazquez FJL, Rodriguez–Vico F (2004) Molecular characterization and oenological properties of wine yeasts isolated during spontaneous fermentation of six varieties of grape must. *Food Microbiol* 21: 149–155
- 65) Corte–Real M, Leao C (1990) Transport of malic acid and other dicarboxylic acids in the yeast *Hansenula anomala*. *Appl Environ Microbiol* 56: 1109–1113
- 66) Corte–Real M, Leao C (1992) Deacidification of grape juice with derepressed mutants of the yeast *Hansenula anomala*. *Appl Microbiol Biotechnol* 36: 663–666
- 67) Corte–Real M, Leao C, van Uden N (1989) Transport of L–malic acid and other dicarboxylic acids in the yeast *Candida sphaerica*. *Appl Environ Microbiol* 51: 551–555
- 68) Delcourt F, Taillandier P, Vidal F, Strehaiano P (1995) Influence of pH, malic acid and glucose concentrations on malic acid consumption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol* 43: 321–324
- 69) Fatichenti F, Farris GA, Deiana P, Ceccarelli S (1984) Malic acid production and consumption by selected *Saccharomyces cerevisiae* under anaerobic and aerobic conditions. *Appl Microbiol Biotechnol* 19: 427–429
- 70) Fonseca A (1992) Utilization of tartaric acid and related compounds by yeasts: taxonomic implications. *Can J Microbiol* 38: 1242–1251.
- 71) Fonseca A, Fell JW, Kurtzman CP, Spencer–Martins I (2000) *Candida tartarivorans* sp. nov., an anamorphic ascomycetous yeast with the capacity to degrade L– and meso–tartaric acid. *Int J Syst Evol Microbiol* 50: 389–394
- 72) Fuck E, Stark G, Radler F (1973) A pfelsa urestoffwechsel bei

- Saccharomyces II. Anreicherung und Eigenschaften eines Malatenzymes. Arch Mikrobiol 89: 223–231
- 73)Funami T, Funami M, Yada H, Nakao Y (1999), Rheological and thermal studies on gelling characteristics of curdlan. Food Hydrocollids 13: 317–324
- 74)Gallander JF (1977) Deacidification of eastern table wines with Schizosaccharomyces pombe. Am J Enol Vitic 28: 65–68
- 75)Gao C, Fleet GH (1995) Degradation of malic and tartaric acids by high density cell suspensions of wine yeasts. Food Microbiol 12: 65–71
- 76)Goncalves F, Fernandes C, dos Santos PC, de Pinho MN (2003) Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature. J Food Engin 59: 229–235
- 77)Goodban AE, Stark JB (1957) Rapid method for determination of malic acid. Anal Chem 29: 283–287
- 78)Granchi L, Bosco M, Vicenzini M (1999) Rapid detection and quantification of yeast species during spontaneous wine fermentation by PCR–RFLP analysis of the rDNA ITS region. J Appl Microbiol 87: 949–956
- 79)Halliwell B (2000) The antioxidant paradox. Lancet 355: 1179–1180
- 80)Hayashi H, Sakamoto M, Benno Y (2004) Evaluation of three different forward primers by terminal restriction fragment length polymorphism analysis for determination of fecal Bifidobacterium spp. in health subjects. Microbiol Immunol 48: 1–6.
- 81)Henick–Kling T (1993) Malolactic fermentation. In: Fleet GH (ed.) Wine microbiology and biotechnology, Harwood Academic, Chur, Switzerland. pp 289–326
- 82)Hermesse MP, Derpee C, Barthollme Y, Rouxhet P (1987) Immobilization of Acetobactor acetiby adhesion. Can J Microbiol 34: 638–647

- 83)Herrero M, Laca A, Garcia L, Diaz M (2001) Controlled malolactic fermentation in cider using *Oenococcus oeni* immobilized in alginate beads and comparison with free cell fermentation. *Enz Microb Tech* 28: 35–41
- 84)Hopwood DA, Bibb MJ, Chater KF, Kieser T, Bruton CJ, Kieser HM, Lydiate DJ, Smith CP, Schrempf H (1985) Genetic manipulation of *Streptomyces*: a laboratory manual. The John Innes Foundation. Norwich, England.
- 85)Humbert–Goffard A, Saucier C, Moine–Ledoux V, Canal–Llauberes RM, Dubourdiou D, Glories Y (2004) An assay for glucanase activity in wine. *Enz Microb Technol* 34: 537–543
- 86)Iwai S, Kitao T (1994) Wastewater treatment with microbial films. Technomic Publishing Company Inc, New York, p85
- 87)Karsten WE, Tipton PA, Cook PF (2002) Tartrate dehydrogenase catalyzes the stepwise oxidative decarboxylation of D–malate with both NAD and Thio–NAD. *Biochemistry* 41: 12193–12199
- 88)Kawase M, Nomura T, Majima T (1989) An anaerobic fixed bed reactor with a porous ceramic carrier. *Water Sci Tech* 21: 77–82
- 89)Kim CI, Lee JH, Park SJ (2001) A study on the development of ceramic microbial carriers for biofilters to remove odor and volatile organic compounds emitted from industries. *J Korean Solid Wastes Eng Soc* 18: 103–110
- 90)Kim MK, Lee IY, Lee JH, Kim KT, Rhee YH, Park YH (2000) Residual phosphate concentration under nitrogen–limiting conditions regulates curdlan production in *Agrobacterium* sp., *J Ind Microbiol Biotechnol* 25: 180–183
- 91)Ko EJ, Choi YH (1999) Clarification of grape juice by ultrafiltration, and membrane fouling characteristics. *Food Engin Prog* 3: 57–63

- 92)Koh KH, Lee JE (2003) A study on the sensory characteristics of Korean red wine. *Korean J Food Sci Technol* 35: 841–848
- 93)Kuczynski JT, Radler F (1982) The anaerobic metabolism of malate of *Saccharomyces bailii* and the partial purification and characterization of malic enzyme. *Arch Microbiol* 131: 266–270
- 94)Kurtzman CP (1998) *Issatchenkia Kudryavtsev emend.* Kurtzman, Smiley & Johnson. In: Kurtzman CP, Fell JW (eds) *The yeasts, a taxonomic study*, 4th edn. Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, pp 221–226
- 95)Kurtzman CP, Robnett CJ (1998) Identification and phylogeny of ascomycetous yeasts from analysis of nuclear large subunit (26S) ribosomal DNA partial sequences. *Antonie Leeuwenhoek* 73: 331–371.
- 96)Las Heras–Viazquez FJ, Mingorance–Cazorla L, Clemente–Jimenez JM, Rodriguez–Vico F (2003) Identification of yeast species from orange fruit and juice by RFLP and sequence analysis of the 5.8S rRNA gene and internal transcribed spacers. *FEMS Yeast Res* 3: 3–9
- 97)Lisdiyanti P, Kawasaki H, Seki T, Yamada Y, Uchimura T, Komagata K (2000) Systematic study of the genus *Acetobacter* with descriptions of *Acetobacter indonesiensis* sp. nov., *Acetobacter tropicalis* sp. nov., *Acetobacter orleanensis* comb. nov., *Acetobacter lovaniensis* comb. nov. and *Acetobacter estunesis* comb. nov. *J Gen Appl Microbiol* 46: 147–165
- 98)Lisdiyanti P, Kawasaki H, Seki T, Yamada Y, Uchimura T, Komagata K (2001) Identification of *Acetobacter* strains isolated from Indonesian sources, and proposals of *Acetobacter syzygii* sp. nov., *Acetobacter cibinongensis* sp. nov. and *Acetobacter orientalis* sp. nov. *J Gen Appl Microbiol* 47: 119–131
- 99)Magyar I, Panyik I (1989) Biological deacidification of wine with

- Schizosaccharomyces pombe entrapped in Ca-alginate gel. Am J Enol Vitic 40: 233–240
- 100) Mantha D, Aslam Basha Z, Panda T (1998) Optimization of medium composition by response surface methodology for the production of tartaric acid by Gluconobacter suboxydans. Bioprocess Eng 19: 285–288.
- 101) Munyon JR, Nagel CW (1977) Comparison of methods of deacidification of musts and wines. Am J Enol Vitic 28: 79–87
- 102) Ness F, Lavallee F, Dubourdieu D, Aigle M, Dulan L (1993) Identification of yeast strains using the polymerase chain reaction. J Sci Food Agric 62: 89–94
- 103) Okuma Y, Endo A, Iwasaki H, Ito Y, Goto S (1986) Isolation and properties of ethanol-using yeasts with acid and ethanol tolerance. J Ferment Technol 64: 379–382
- 104) Osothsilp C (1987) Genetic and biochemical studies of malic acid metabolism in Schizosaccharomyces pombe. PhD thesis, University of Guelph, Guelph
- 105) Osothsilp C, Subden RE (1986) Malate transport in Schizosaccharomyces pombe. J Bacteriol 168: 1439–1443
- 106) Park HD, Kim SH, Shin JH, Rhee IK (1999) Genetic analysis of alcohol yeasts from Korean traditional liquor by polymerase chain reaction. J Microbiol Biotechnol 9: 744–750
- 107) Park MH, Lyu DK, Ruy CH (2002) Characteristics of high acidity producing acid bacteria isolated from industrial vinegar fermentation. J Korean Soc Food Sci Nutr 31: 394–398
- 108) Pines O, Even-Ram S, Elnathan N, Battat E, Aharonov O, Gibson D, Goldberg I (1996) The cytosolic pathway of L-malic acid synthesis in Saccharomyces cerevisiae: role of fumarase. Appl Microbiol Biotech 46:

393–399

- 109) Pines O, Shemesh S, Battat E, Goldberg I (1997) Overexpression of cytosolic malate dehydrogenase (MDH2) causes overproduction of specific organic acids in *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol* 48: 248–255
- 110) Pretorius IS (2000) Tailoring wine yeast for the new millennium: novel approaches to the ancient art of winemaking. *Yeast* 16: 675–729
- 111) Pringle JH, Fletcher M (1983) Influence of substratum wettability on attachment of freshwater bacteria to solid surfaces. *Appl Environ Microbiol* 45: 811–817
- 112) Queiros O, Casal M, Althoff S, Morades-Ferreira P, Leao C (1998) Isolation and characterization of *Kluyveromyces marxianus* mutants deficient in malate transport. *Yeast* 14: 401–407
- 113) Radler F (1993) Yeasts—metabolism of organic acids. In: Fleet GH (ed.) *Wine Microbiology and Biotechnology*, Harwood Academic: Chur, Switzerland, pp 165–182
- 114) Ramon-Portugal F, Seiller I, Taillandier P, Favarel JL, Nepveu F, Strehaiano P (1999) Kinetics of production and consumption of organic acids during alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Technol Biotechnol* 37: 235–240
- 115) Rankine BC (1966) Decomposition of L-malic acid by wine yeasts. *J Sci Food Agric* 17: 312–316
- 116) Rodriguez SB, Thornton RJ (1989) A malic acid-dependent mutant of *Schizosaccharomyces malidevorans*. *Arch Microbiol* 152: 564–566
- 117) Rodriguez SB, Thornton RJ (1990) Factors influencing the utilization of L-malate by yeasts. *FEMS Microbiol Lett* 72: 17–22
- 118) Rosini G, Ciani M (1993) Influence of sugar type and level on malate metabolism of immobilized *Schizosaccharomyces pombe* cells. *Am J Enol*

- Vitic 44: 113–117
- 119)Ruffner HP (1982) Metabolism of tartaric and malic acids in Vitis. Vitis 21: 247–259
- 120)Saayman M, Van Vuuren HJJ, Van Zyl WH, Viljoen–Bloom M (2000) Differential uptake of fumarate by Candida utilis and Schizosaccharomyces pombe. Appl Microbiol Biotechnol 54: 792–798
- 121)Schwartz H, Radler F (1988) Formation of L(–)malate by Saccharomyces cerevisiae during fermentation. Appl Microbiol Biotechnol 27: 553–560
- 122)Snow PG, Gallander JF (1979)Deacidification of white table wines through partial fermentation with Schizosaccharomyces pombe. Am J Enol Vitic 30: 45–48
- 123)Son HJ, Park YH, Kwun KH, Lee JH (2003) Development of supporting materials with curdlan and activated carbon for microbial immobilization. Korean J Biotechnol Bioeng 18: 243–247
- 124)Subden RE, Krizus A, Osothsilp C, Viljoen M, van Vuuren HJJ (1998) Mutational analysis of the malate pathways in Schizosaccharomyces pombe. Food Res Int 31: 37–42
- 125)Szegedi E, Otten L (1998) Incompatibility properties of tartrate utilization plasmids derived from Agrobacterium vitis strains. Plasmid 39: 35–40
- 126)Taillandier P, Riba JP, Strehaiano P (1988) Malate utilization by Schizosaccharomyces pombe. Biotechnol Lett 10: 469–472
- 127)Taillandier P, Strehaiano P (1991) The role of L–malic acid in the metabolism of Schizosaccharomyces pombe: substrate consumption and cell growth. Appl Microbiol Biotechnol 35: 541–543
- 128)Thornton RJ, Rodriguez SB (1996) Deacidification of red and white wines by a mutant of Schizosaccharomyces malidevorans under

- commercial winemaking conditions. *Food Microbiol* 13: 475–482
- 129) Torija MJ, Rozes N, Poblet M, Guillamon JM, Mas A (2001) Yeast population dynamics in spontaneous fermentations: comparison between two different wine-producing areas over a period of three years. *Antonie Leeuwenhoek* 79: 345–352
- 130) Valentis G, Ledavre J (1990) Wastewater treatment by attached-growth microorganism on a geotextile support. *Water Sci Tech* 22: 43–52
- 131) Volschenk H, Viljoen M, Grobler J, Petzold B, Bauer F, Subden RE, Young RA, Lonvaud A, Denayrolles M, van Vuuren HJJ (1997) Engineering pathways for malate degradation in *Saccharomyces cerevisiae*. *Nature Biotechnol* 15: 253–257
- 132) Volschenk H, Viljoen-Bloom M, Subden RE, van Vuuren HJJ (2001) Malo-ethanolic fermentation in grape must by recombinant strains of *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast* 18: 963–970
- 133) Wibowo D, Eschenbruch R, Davis CR, Fleet GH, Lee TH (1985) Occurrence and growth of lactic acid bacteria in wine: a review. *Am J Enol Vitic* 24: 1–4
- 134) Yokotsuka K, Otaki A, Naitoh A, Tanaka H (1993) Controlled simultaneous deacidification and alcohol fermentation of a high-acid grape must using two immobilized yeasts, *Schizosaccharomyces pombe* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Am J Enol Vitic* 44: 371–37
- 135) Zoecklein BW, Fugelsang KC, Gump BH, Nury FS (1990) Production wine analysis. Van Nostrand Reinhold, New York, USA, p129–168
- 136). D. Fengel, G. Wegner, 1989, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, reaction", pp. 22–226, Berlin, Germany, Walter de Gruyter.
- 137). Sjöström, 1993, Wood Chemistry. Fundamentals and Applications 2., Ed., pp. 51–108, San Diego, USA, Academic Press.

- 138) F. Shafizadesh, "Fundamentals of thermochemical biomass conversion", R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge, (Eds.) Elsevier, London, 1985, chap. 11, p.183.
- 139) H.P. Boehm, Carbon 1994, 32, 759.
- 140) H.P. Boehm, Carbon 2002, 40, 145.
- 141) F. C. Beall, P. R. Blankenhorn, and G. R. Moore, Wood Science, 6(3), 212 (1974).
- 142) T. J. Elder, W. K. Murphey, P. R. Blankenhorn, Wood and fiber, 11(3), 179 (1979).
- 143) K. K. Pandey and A. J. Pitman, Int. Biodeterioration & Biodegradation, 52, 151 (2003).
- 144) Demet Eṙin and Yuda Yürüm, J. Anal. Appl. Pyrolysis 67, 11-12 (2003).
- 145) K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouguérol, T. Siemienienwska, Pure and Appl. Chem., 1985, 57(4), 603.
- 146) J. Guo, A.C. Lua, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 46, 113 (1998).
- 147) R. Arraigada, R. García, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Microporous Mater., 1997, 8, 123.
- 148) V. Gomez-Serrano, C. Valenzuela-Calahorro, J. Dastor-Villegas, Biomass Bioenergy, 1993, 4, 355.
- 149) F. Tuinstra, J.J. Koenig, J. Chem. Phys., 1970, 53, 1126.
- 150) S. Yamuchi, Y. Kurimoto, J. Wood Sci., 2003, 49, 235.
- 151) C.A. Johnson, J.W. Patrick, K.M. Thomas, Fuel, 1986, 65, 1284.
- 152) Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Chem. Mater., 1990, 2, 557.
- 153) Carmen Branca, Paola Giudicianni, and Colomba Di Blasi, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 3190 (2003)

- 154) R.A. Friedel and J.A. Queiser, *Anal. Chem.*, 28(1956) 22.
- 155) L.G.Christner and P.L. Walker, Jr., *Carbon*, 31 (1993)
- 156) Shafizadeh, F. Industrial pyrolysis of cellulosic materials. In *Applied Polymer Symposia*; Wiley: New York, 1975; Vol. 28, pp 153-174.
- 157) Shafizadeh, F.; Chin, P. P. S. Thermal deterioration of wood. *ACS Symp. Ser.* 1977, 43, 57-81
- 158) Antal, M. J.; Varhegyi, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge *Ind. Eng. Chem. Res.* 1005, 34, 703.
- 159) Gronli, M. G.; Varhegyi, G.; Di Blasi, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4201
- 160) Avni, E.; Davoudzadeh, F.; Coughlin, R. W. Flash pyrolysis of lignin. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*; Overend, R. P., Milne, T. A., Mudge, L. K., Eds.; Elsevier: London, 1985, pp 329-343.
- 162) Piskorz, J.; Majerski, P.; Randlein, D; Scott, D. S.; Bridgwater, A. V. Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1998, 46, 15.
- 163) Buekens, A. G.; Bridgwater, A. V.; Ferrero, G. L.; Mniatis, K. Commercial and marketing aspects of gasifiers. Commission of the European Communities; 1990; EUR 12736.
- 164) Evans, R. J.; Milne, T. A. Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass. In *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A. V., Boocock, D. G. B., Eds.; Blackie Academic & Professional: London, 1997; pp 803-816.
- 165) Del Rio, J. C.; Gutierrez, A.; Romero, J.; Martinez, M. J.; Martinez, A. T. Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, 58-59, 425.

166) Murwanashyaka, J. M.; Roy, C. Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch derived biomass to monitor the evolution of phenols. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, 60, 219.

167) Egsgaard, H.; Larsen, E. Thermal transformation of light tar: Specific routes to aromatic aldehydes and PAH. In *Biomass* Helm, P., Grassi, A., Chiaramonti, D., Eds.; James & James Science Publishers: London, 2001; pp 1468-1471

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.