

생장지역이 다른 소나무의 화학적 조성 비교 분석

송우용¹ · 신수정² · 한심희^{3†} · 김병로^{2‡}

접수일(2022년 1월 7일), 수정일(2022년 2월 25일), 채택일(2022년 3월 4일)

Different Chemical Compositions of Korean Red Pine Wood from Different Growth Sites

Woo-Yong Song¹, Soo-Jeong Shin², Sim-Hee Han^{3†}, Byung-Ro Kim^{2‡}

Received January 7, 2022; Received in revised form February 25, 2022; Accepted March 4, 2022

ABSTRACT

Chemical compositions of Korean red pine wood grown in Goseong(Gangwon province), Hongjeon, and Bonghwa, Korea were analyzed. With different growing conditions, 3 different regions pinewood had different chemical compositions. Bonghwa pinewood from heartwood had higher extractives contents than that of Hongcheon or Goseong, but no difference from sapwood with different growing locations. Bonghwa pine wood had higher lignin content but lower holocellulose content than others (Hongcheon or Goseong) at sapwood or heartwood. Heartwood from Bonghwa pinewood had higher galactose content than sapwood from Bonhwa or other growing location (Hongcheon or Goseong, sapwood and heartwood), Pine grown Bonghwa had higher compression strength, hardness, or tensile strength than other grown pines with higher lignin content. There was correlation between chemical compositions and mechanical properties.

Keywords: Korean red pine (*Pinus densiflora*), chemical composition, galactoglucomannan, mechanical properties, galactose

1 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University), 학생

2 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University), 교수

3 국립산림과학원 산림유전자원부(Department of Forest Bio-resources, National Institute of Forest Science), 연구관

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: brkim@cbnu.ac.kr(Address: Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk, 28644, Republic of Korea)

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: simhee02@korea.kr(Address: Department of Forest Bio-resources, National Institute of Forest Science, Suwon, Gyonggi, 16631, Republic of Korea)

1. 서론

우리나라 산림면적에서 가장 넓게 분포하며, 대표 용재 수종 중 하나인 소나무는 통직하고 재질이 단단하며 잘 썩지 않는 우수한 재질을 갖추고 있다. 이러한 특성 때문에 소나무는 예로부터 궁궐이나 사찰, 가구 등에 많이 사용돼 왔다. 소나무 목재의 현장 관리 기준 및 공급체계 개선 연구에서 수행한 설문조사에 따르면, 지역에 따라 소나무의 품질에 차이가 있다고 생각하는지에 관한 질문에 72.9%가 차이가 있다고 답하였다.¹⁾ 또한, 지역에 따른 해부학적, 물리적, 기계적 성질과 관련된 연구가 다양하게 이루어 졌다.²⁻⁶⁾

일반적으로 목재는 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌과 부성분인 추출물, 회분으로 구성되어 있으며, 수종이나 생육지에 따라 성분의 차이가 있다. 보통 침엽수재는 대략 셀룰로오스 40-50%, 헤미셀룰로오스 11-20%, 리그닌 27-30%로 구성되어 있고, 활엽수재는 대략 셀룰로오스 45-50%, 헤미셀룰로오스 15-20%, 리그닌 20-25%로 구성되어 있다. 침엽수재 중 소나무는 다른 침엽수재와 비교했을 때, 리그닌과 다당류 함량이 낮은 편에 속하며, 유기용매 추출물 함량은 높은 편이다.⁷⁾

침엽수의 헤미셀룰로오스 주성분은 glucomannan이며, 염기성 화학 펄프 공정에서 peeling-off 반응으로 제거되기 때문에 수율 감소의 원인이 된다.⁸⁾ 그러나 침엽수에 함유된 자이란은 염기성 화학 펄프 공정에서 peeling-off 반응에 대한 저항성이 커서 상대적으로 덜 분해된다.⁹⁾ 또한, 세포벽 내 존재 위치를 살펴보면, 침엽수의 glucomannan은 xylan보다 마이크로피브릴 내부에 존재한다.^{10,11)}

헤미셀룰로오스를 분석하기 위해서는 24% KOH 수용액으로 xylan과 glucomannan을 추출한 후, 약산성이나 중성 조건에서 침전으로 분리되는 것을 회수하고, 이를 치환 반응한 후, 산 가수분해하여 구성당 분석을 통하여 헤미셀룰로오스 구조를 추정한다.^{12,13)}

수목의 성장 환경은 산지별, 해발고도, 건조 스트레스, 일조량이나 일교차 등 매우 다양하다. 이런 다양한 환경은 수목의 광합성에 영향을 주고, 최종적으로는 성장 차이를 가져오게 된다. 또한, 생산된 목재의 화학적 조성에 까지 영향을 주어, 세포의 구조와 특성, 연륜 폭의 증가량 등에도 차이를 나타낸다.¹⁴⁻¹⁶⁾

본 연구는 태백산맥을 기준으로 고성, 홍천, 봉화 세 지역에서 자란 소나무를 공시재료로 하여, 지역에 따른 화학적 차이와 헤미셀룰로오스 구성 단당의 차이를 알 수 있는 기초자료를 제공하고자 하며, 이 자료를 이용하여 목재의 역학적 성질과 화학적 조성의 상관관계를 밝히는 데 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용한 재료는 산림조합 동부 목재유통센터에서 제공한 것으로, 영동지역인 강원도 고성군, 영서 지역인 강원도 홍천군, 영남 지역인 경상북도 봉화군 지역의 소나무이다. 소나무 단판은 심재와 변재로 나눈 후 40 mesh로 제작하여 연구 시료로 사용하였다. 공시 재료로 사용한 소나무 단판의 수령, 흉고 직경, 평균 연륜폭 및 만재율은 Table 1과 같다.

2.2 분석

2.2.1 추출물 분석

소수성 추출물 함량을 측정하기 위해서 아세톤 추출을 실시하였으며, TAPPI 204 om-88 방법을 사용하였다. 친수성 추출물 함량을 측정하기 위해서 온수 추출을 실시하였으며, TAPPI 207 cm-93 방법을 사용하였다.

2.2.2 리그닌 정량 분석

산 불용성 리그닌 함량을 측정하기 위하여, Tappi 222

Table 1. Information on experimental samples

Province	Tree age (year)	Diameter (cm)	Average annual ring width (mm)	Latewood ratio (%)
Bonghwa	76	45.5	31	18.57
Goseong	85	48	31	22.87
Hongcheon	82	42	26	20.19

om-21 방법을 실시하였다. 산 가용성 리그닌은 여과 후 남은 여과액을 Biochrome Libra S12 205 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다(Tappi UM 250).

2.2.3 탄수화물 분석

원료의 탄수화물 조성을 비교하기 위하여, 산 가수분해 산물의 ¹H-NMR 분석을 실시하였다. 시료 0.4 g에 72% 황산을 이용하여 30℃에서 한 시간 동안 1차 가수분해 후, 증수(D₂O) 3.0 mL을 넣어 희석한 후 100℃에서 한 시간 동안 2차 가수분해를 시행하였다. 가수분해 후 여과 과정을 거쳐 얻은 여과액을 모아 NMR 분석 튜브에 넣은 후 Bruker AVACE NMR spectrometer(500 MHz) 기기를 이용하여 분석하였다. NMR 스펙트럼상에서 아노머성 수소 피크를 적분하여 탄수화물을 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산지에 따른 화학적 조성 차이

3.1.1 추출물 함량 차이

Table 2는 아세톤 추출물의 분석 결과를 보여 준다. 심재부는 봉화 4.2%, 홍천 3.9%, 고성 3.9% 순으로 나타났고, 변재부는 봉화 2.0%, 홍천 1.3%, 고성 1.0% 순으로 나타났다. 즉, 심재부와 변재부에서 봉화가 확실하게 높은 값을 나타냈다. 다른 연구 집단의 소나무 아세톤 추출물 함량이 심재 3.9%, 변재 2.8%인 결과와 비교했을 때, 봉화 소나무 심재의 아세톤 추출물 함량은 매우 높은 것을 확인할 수 있었다.¹⁶⁾ 열수 추출물의 분석 결과도 Table 2에 제시하였으며, 심재부의 열수 추출물 함량은 봉화 7.4%, 고성 5.7% 그리고 홍천 5.4%로 봉화가 가장 높게 나타났고, 고성과 홍천은 차이가 없는 것으로 나타

났다. 변재부의 열수 추출물 함량은 고성 5.2%, 홍천 4.2%, 봉화 3.8%로 고성이 가장 높은 것으로 나타났다. 다른 연구집단의 소나무 열수 추출물 함량을 심재 5.6%, 변재 5.3%로 제시한 바 있는데, 이와 비교했을 때 심재부는 비슷한 결과를 보였으나, 변재부는 적은 것으로 나타났다.¹⁶⁾

3.1.2 리그닌 함량 차이

산지별 소나무의 리그닌 함량을 Table 2에 나타내었다. 심재부의 산지별 리그닌 함량은 봉화가 31.5%로 가장 높았고, 다음은 고성 29.1%, 홍천 28.1% 순으로 나타났으며, 고성과 홍천 간 차이는 크지 않았다. 변재부의 리그닌 함량은 고성 25.4%, 홍천, 25.4%와 봉화 25.8%로 심재에 비하여 산지가 차이가 크지 않았다. 다른 연구 집단의 소나무의 리그닌 함량은 심재 25.1%, 변재 25.7%로, 본 연구 결과에서 얻은 봉화의 심재 리그닌 함량은 기존 결과에 비해 매우 높은 값을 확인하였고 홍천과 고성의 심재 리그닌도 높았다.¹⁶⁾

3.1.3. 헤미셀룰로오스 함량 차이

침엽수의 헤미셀룰로오스는 글루코만난이 주성분이고, 아라비노글루쿠로노자이란이 부성분으로 존재한다. 글루코만난은 갈락토스 함량에 따라 갈락토글루코만난과 글루코만난으로 크게 나누어진다. 일반적으로 갈락토글루코만난은 갈락토스:글루코스:만노스의 비율이 1:1:3이고,¹⁷⁾ 글루코만난은 갈락토스:글루코스:만노스의 비율이 0.1:1:4이다.¹⁸⁾ 글루코만난을 추출하여 분석한 결과에 근거하면, 소나무를 24% KOH로 추출한 후 분리한 글루코만난은 만노스의 비율이 72.0-75.7%, 갈락토스의 비율은 2.2-4.0%, 글루코스의 비율은 17.5-22.3%로 구성되어 있다. 리기다소나무의 경우, 만노스 58.4-77.9%, 글

Table 2. Chemical composition of different growing sites Korean red pine

Province & position	Experiment	Acetone extractives (%)	Hot-water extractives (%)	Lignin (%)	Polysaccharides (%)
Bonghwa	Heartwood	4.2	7.4	31.5	56.9
	Sapwood	2.0	3.8	25.8	68.4
Goseong	Heartwood	3.9	5.4	28.1	62.6
	Sapwood	1.4	4.2	25.5	68.9
Hongcheon	Heartwood	3.9	5.7	29.1	61.3
	Sapwood	1.0	5.2	25.4	68.4

루코스 16.8-27.2%, 갈락토스 2.3-4.9%를 보였다.¹²⁻¹³⁾ 금강송과 소나무 목분의 단당 분석 결과를 비교하면, 금강송의 경우는 만노스 11.5%, 갈락토스 1.9-2.3%를 보였고, 소나무의 경우는 만노스 10.2-11.2%, 갈락토스 2.2-6.31%로 확인되었다.¹⁹⁾

본 연구에서 3곳 산지 소나무 시료의 심재와 변재부의 단당 분석한 결과를 Table 3으로 정리하였다. 가장 큰 특징은 봉화지역 소나무의 심재부 갈락토스 함량은 5.8%로 다른 지역(2.6-2.8%)이나 봉화지역 소나무의 변재(3.0%)보다 월등하게 높았다. 이것은 봉화지역 소나무 심재는 갈락토스 함량이 높은 갈락토글루코만난을 많이 포함하고 있지만, 다른 지역은 갈락토스 함량이 낮은 글루코만난으로 구성되어 있기 때문으로 생각된다. 본 연구에서는 글루코스의 함량 분석을 제외하였다. 헤미셀룰로오스를 추출하여 당 분석을 한 것이 아니고 추출물이 제거된 목재를 산 가수분해한 후, 단당을 분석한 것이기 때문에, 대부분 글루코스는 셀룰로오스에서 기인한 것으로 생각된다.

자일란을 구성하는 자일로스 분석 결과 고성 지역의 심재와 변재에서 다른 지역보다 함량이 높았다. 하지만 자일란 사슬에 함께 존재하는 아라비노스나 글루쿠론산의 함량은 봉화지역 소나무 심재나 변재에 비하여 높지 않았다.

보였고, 변재부는 세 지역 간 차이가 없는 것으로 나타났다. 리그닌의 경우, 봉화 소나무의 심재와 변재 모두에서 홍천과 고성 소나무보다 높게 나타났다. Kim 등(2020)⁶⁾의 한국산 소나무의 역학적 특성 분석 결과에 의하면, 압축강도의 경우, 심재부에서는 봉화 51.37 N/mm², 홍천 38.97 N/mm², 고성 38.17 N/mm² 순으로 봉화 소나무의 값이 가장 컸고, 홍천과 고성은 차이가 없었으며, 변재부에서는 봉화 51.19 N/mm², 홍천과 고성이 각각 34.50, 29.86 N/mm²으로 봉화가 가장 크고, 홍천과 고성의 값은 차이가 없는 것으로 나타났다.⁶⁾ 경도의 경우는 횡단면에서 봉화 53.68 N/mm², 홍천과 고성이 각각 39.68, 39.15 N/mm²로 봉화 값이 가장 크고 홍천과 고성은 차이가 없는 것으로 나타났다. 전단 강도의 경우, 심재부에서는 유의하지는 않았지만, 봉화 11.52 N/mm², 홍천 10.75 N/mm², 고성 10.63 N/mm²으로 평균적으로 높으며, 변재부는 봉화 11.48 N/mm², 고성과 홍천이 각각 8.72, 7.14 N/mm²로 봉화가 가장 크고, 고성과 홍천은 차이가 없는 것으로 나타났다. Kim 등(2020)⁶⁾의 결과는 본 연구에서 얻은 화학적 조성결과와 연관이 크다고 생각한다.⁶⁾ 봉화 소나무의 역학적 성질이 크게 나타난 것은 리그닌 함량이 높은 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 세포벽 사이의 공간들을 채우고 있는 리그닌이 기계적 강도를 부여한 것으로 판단된다.

3.2 산지별 화학적 조성이 목재의 품질에 미치는 영향 비교

Table 2에 세 지역의 심재부와 변재부의 화학적 조성을 나타내었다. 소나무 심재부의 아세톤 추출물 및 열수 추출물은 홍천과 고성보다 봉화의 소나무에서 높은 값을

4. 결론

본 연구에서는 태백산맥을 기준으로 고성(영동), 홍천(영서), 봉화(영남)지역의 소나무 시료를 이용하여 다음

Table 3. Relative monosaccharide composition of different growing sites Korean red pine

Province & position		Experiment						
		Polysacch	GlcA	Clu	Xyl	Gal	Ara	Man
Bonghwa	Heartwood	62.6	2.1	36.8	6.8	5.8	2.1	9.0
	Sapwood	68.9	2.0	44.2	5.4	3.0	2.0	12.3
Goseong	Heartwood	56.9	1.9	34.9	6.9	2.8	1.3	9.2
	Sapwood	68.4	1.9	43.6	6.8	2.3	2.1	11.7
Hongcheon	Heartwood	61.3	1.5	39.5	6.1	2.6	1.7	9.9
	Sapwood	68.4	1.0	46.6	5.3	2.1	1.1	12.4

Polysacch: polysaccharide, GlcA: glucuronic acid, Glu: glucose, Xyl: xylose, Gal: galactose, Ara: arabinose, Man: mannose

과 같은 화학조성 분석 결과를 얻었다. 즉, 생육환경이 다른 세 지역 소나무의 화학적 차이를 알 수 있는 기초 자료를 얻었다. 심재부의 아세톤 추출물 및 열수 추출물 함량은 홍천과 고성보다 봉화 소나무에서 높게 나타났고, 변재부에서는 세 지역 간 차이가 없었다. 홀로셀룰로스는 심재부와 변재부 모두 봉화 소나무에서 확실하게 낮게 나타났다. 리그닌 함량은 봉화 소나무의 심재부와 변재부 모두에서 홍천과 고성 소나무보다 높게 나타났다. 소나무 구성 당의 경우, 갈락토스 함량은 봉화 소나무의 심재부가 다른 지역이나 봉화 변재부보다 매우 높아 갈락토글루코만난 함량이 높았다. 역학적 성질과 화학적 조성의 상관관계를 조사하였는데, 봉화 소나무의 압축 강도, 경도 및 전단 강도가 높게 나타난 것은 세포벽 사이의 공간들을 채우고 있는 리그닌이 봉화 소나무에서 높게 나타나 역학적 강도를 부여했기 때문으로 판단된다. 즉, 소나무의 화학적 조성이 역학적 성질에 영향을 준 것으로 보인다.

Literature Cited

- Han, G. S., Study on improvement site management system and supply of timber for repairing culture properties, Cultural Heritage Administration, Daejeon, Korea (2015).
- Kim, J. Y. and Kim, B. R., Tracheid width and cell-wall thickness of Korean pine trees from depending on provinces, *Journal of Agriculture Science Research* 36(1):58-62 (2020).
- Kim, M. J., Seo, J. W., and Kim, B. R., Anatomical characteristics of Korean red pine according to provinces, *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 46(1):100-106 (2018).
- Kim, M. J. and Kim, B. R., Physical characteristics of Korean red pines according to provinces (Goseong, Hongcheon and Bonghwa-gun), *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 46(5):437-448 (2018).
- Kim, J. Y., Kim, S. C., and Kim, B. R., Microfibril angle characteristics of Korean pine trees from depending on provinces, *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 48(4): 569-576 (2020).
- Kim, M. J., Kim, J. Y., and Kim, B. R., Mechanical characteristics of Korean red pines according to provinces (Goseong, Hongcheon and Bonghwa-gun), *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 48(5):666-675 (2020).
- Han, S. H., Song, W. Y., and Shin, S. J., Evaluation of typical wood species as the raw material for solid biofuel production by chemical composition analysis, *Journal of Korea TAPPI* 48(6):62-71 (2016).
- Wigell, A., Breliid, H., and Theliander, H., Kinetic modelling of (galacto)glucomannan degradation during alkaline cooking of soft-wood, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 22(4):495-499 (2007).
- Johansson, M. H., and Samuleson, O., Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degradation, *Wood Science & Technology* 11: 251-263 (1977).
- Donaldson, L. A., and Knok, J. P., Location of cell wall polysaccharides in normal and compression wood of radiate pine: Relationships with lignification and microfibril orientation, *Plant Physiology* 158(2):642-653 (2012).
- Tokoh, C., Takabe, K. H., and Fujita, M., Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of plant cell wall polysaccharides, *Cellulose* 9:65-74 (2002).
- Lee, J. Y., Kim, Y. C., and Cho, N. S., Studies on the Pinus species hemicellulose in Korea 1 - Isolation and purification of xylan -, *Journal of Korean TAPPI* 14(1):3-7 (1982).
- Lee, J. Y., Kim, Y. C., Do, G. H., and Cho, N. S., Studies on the Pinus species hemicellulose in Korea 2 - Structures of xylan and glucomannan -, *Journal of Korean TAPPI* 16(2): 3-9 (1984).

14. Wang, A. Y., Han, S. J., Zhang J. H., Wang, M., Yin, X. H., Fang, L. D., Yang, D., and Hao, G. Y., The interaction between non-structural carbohydrate reserves and xylem hydraulics in Korean pine trees across an altitudinal gradient, *Tree Physiology* 38:1792-1804 (2018).
15. Yoon, M., Lee, W. -K., and Kim, M., The effects of climate factors on the tree ring growth, *Climate Change Research* 4(3):255-267 (2013).
16. Song, B. H., Ahn, B. J., and Paik, K. H., Separation of wood components by acetone, *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 38(3):230-241 (2010).
17. Berglund, J., Azhar, S., Lawoko, M., Lindstrom, M., Vilaplana, F., Wohler, J., and Henriksson, G., The structure of galactoglucomannan impacts the degradation under alkaline conditions, *Cellulose* 26:2155-2175 (2019).
18. Lunqvist, J., Teleman, A., Junel, L., Zacchi, G., Dahlman, O., Tjerneld, F., and Stalbrand, H., Isolation and characterization of galactoglucomannan from spruce (*Picea abies*), *Carbohydrate Polymers* 48(1):29-39 (2002).
19. Song, W. Y., Kwon, H. A., Kim, B. R., and Shin, S. J., Hemicelluloses comparison between Korean red pine and Geumgang red pine, *Journal of Korean TAPPI* 48(4):86-91 (2016).