

## 왕겨의 화학적 조성 및 왕겨섬유의 형태적 특성

성용주 · 신수정<sup>\*\*</sup> · 오민택

(2009년 8월 9일 접수:2009년 9월 7일 채택)

## Chemical Composition of Rice Hull and Morphological Properties of Rice Hull Fibers

Yong Joo Sung, Soo Jeong Shin<sup>\*</sup>, Min-Taek Oh

(Received August 9, 2009; Accepted September 7, 2009)

### ABSTRACT

The rice hull could be the one of the most abundant agricultural waste in Korea. Since the efficient utilization of agricultural waste or byproducts of food industry would be critical for the sustainable growth, this study conducted the investigation of the chemical composition and the morphological properties of rice hull and rice hull fiber.

It was found that there was big difference between the outer surface and the inner surface in the chemical composition and the morphological properties. Expecially, the outer surface showed the rugged patterns in which most of silica of rice hull existed. Little or no silica was found in the inner surface and rice hull fiber. The average fiber length of rice hull fiber was 0.45mm which was shorter than that of hardwood fiber. Rice hull fiber showed a round long shape which is typical shape of non-wood fibers

**Keywords :** *rice hull, rice hull fiber, fiber length, silica, morphological property*

---

• 충남대학교 농업생명과학대학 임산환경자원학부 (Division of Environmental Forest Resource Science, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

\* 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과 (Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk Natl. Univ., Cheongju, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): Email: soojeongsf@hanmail.net

## 1. 서론

현재 지구환경을 유지, 개선하면서 지속적인 발전을 유지하고자 하는 녹색성장에 대한 사회적 관심과 중요성은 더욱 커지고 있다. 이러한 녹색성장을 이룩하기 위해서 필수적인 기술 중의 하나로 생각될 수 있는 것이 여러 가지 다양한 상품이나 제품의 생산과정 중 발생되어 폐기되는 자원들을 가능한 한 유용하게 재활용하는 것이라고 할 수 있다. 특히, 유기성자원의 재활용은 환경적인 장점 이외에 이산화탄소의 고정이라는 측면에서 이산화탄소 절감 비용 등 부가적인 가치가 더욱 커지고 있다. 또한 자원의 재활용과 자원의 순환이 용이한 대표적인 환경소재인 목질자원의 수급이 상대적으로 어려워지는 이때에 폐유기성 자원의 고도활용은 현재 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1-4)</sup>

국내에서 발생하는 농수산물 부산물 중 가장 대표적인 것이 왕겨라고 할 수 있는데 특히, 동아시아에서 가장 중요한 주식으로 애용되는 벼는 전 세계적으로 연간 약 5억 6천 만톤 정도 생산되고 있고(농촌진흥청, 국립식량과학원), 국내의 경우에는 2008년 기준으로 484만톤(통계청 사회통계국, 2008) 년간 500만톤 정도가 생산되고 있다. 왕겨는 벼의 품종, 경작지, 기후, 경작법 등에 따라 차이가 있으나 보통 무게비로 벼의 약 20%를 차지하는 데, 2008년 기준으로 약 97만톤의 왕겨가 발생되고 있는 것을 알 수 있다. 현재 95% 이상은 축산시설 깔개 등으로 이용 후 퇴비로 사용하거나, 또는 상토, 보온재 등으로 이용되는 등 부가가치가 낮은 용도로 사용되고 있는 것으로 조사되었다.<sup>5)</sup>

실제 왕겨는 외피가 규소로 치밀하게 피복되어 부식되기 어려울 뿐만 아니라 마모성이 높은 특성 때문에 사료 및 공업용 원료로의 사용도 적절하지 않은 특성이 있어서<sup>5)</sup> 왕겨의 고도활용을 위한 새로운 용도 개발을 위한 다양한 연구들이 지속적으로 수행되어 왔다. 특히 다양한 방법을 적용하여 왕겨 활성탄을 제조하는 연구<sup>6-7)</sup> 왕겨의 원료화를 위한 왕겨가스화 관련 연구<sup>8)</sup>, 왕겨를 탈휘발화시킨 탄화 왕겨로 활용하는 방법에 대한 연구<sup>9)</sup> 등 왕겨의 활용성을 높이기 위한 많은 연구개발이 진행되었다.

또한 왕겨 내에 상당하게 존재하는 실리카를 활용하기 위하여 왕겨를 연소한 후 회분에서 실리카를 분리 추출하는 방법에 대한 많은 연구들<sup>10-11)</sup> 및 실리카 휘스커 등의 합성에 관한 연구<sup>12)</sup> 등이 수행되었다. 왕겨 자체를 섬유자원으로 활용하기 위한 연구는 안 등이<sup>13)</sup> 벚짚등과 혼합하여 성형포장재로 사용하는 연구를 진행한 바 있고, 이 등은 왕겨를 활용한 왕겨보드를 개발한바 있다.<sup>14)</sup> 또한 최근에는 왕겨를 활용하여 바이오복합재를 만드는 연구 등이 진행되었다.<sup>15)</sup>

본 연구에서는 많은 다양한 연구에도 불구하고 현재 부가가치가 높은 고품위 소재로 활용되고 있지 못한 왕겨의 활용성을 높이기 위한 방안을 모색하기 위하여 왕겨의 화학적 조성 및 왕겨섬유의 특성에 대하여 조사하였다. 특히, 본 연구에서는 왕겨에 함유된 섬유자원의 고도활용을 위한 왕겨섬유의 화학적 조성 및 형태적 특성을 세밀히 분석함으로써 향후 효율적 활용을 위한 기술개발의 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 공시재료

본 실험에 적용된 왕겨는 대전지역에 위치한 정미소로부터 분양받았고, 증류수로 여러 번 세척하여 도정 잔유물을 제거한 후 건조하여 성분분석 및 섬유특성분석을 실시하였다.

### 2.2 용해성 성분 분석

극성용매 및 비극성용매에 의한 추출특성을 평가하기 위하여 건조된 왕겨시료를 분쇄기로 분쇄하여 40~60 mesh 크기의 분말시료를 준비하였다. 전건시료 2 g을 증류수 300 ml로 25±5°C에서 48시간 추출하여 감량된 무게를 측정하여 냉수추출물의 양을 평가하였다. 열수추출 시에는 같은 농도로 증류수에 전건시료를 투입한 후 환류냉각기를 부착시켜 끓는 물에서 3시간 동안 가열 추출하고 잔사를 유리필터로 거른 후 세척하여 잔류물의 무게를 평가하여 열수추출물의 양을 평가하였다. 비극

성용매에 대한 추출특성은 전건시료 5g을 알코올-벤젠(1:2) 혼합용매 250ml로 48시간동안 Soxhlet 추출을 실시하여 잔류물의 무게를 평가하여 결정하였다.(TAPPI standard method T204 cm-97) 왕겨 내 리그닌의 함량은 TAPPI standard method T222 om-98을 따라 측정하였고 리그닌 측정 후 잔류 리그닌내의 회분함량을 측정하여 리그닌 함량을 보정하였다.

### 2.3. 시료 내 무기성분 분석

왕겨의 무기성분 함량은 연소로에서  $575 \pm 25^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 연소시킨 후 잔류 ash의 함량을 평가하여 측정하였으며, 왕겨표면과 이면에서의 무기성분 함량 및 유기성분을 연소시킨 후 남은 회분내의 무기성분은 전자현미경과 연결되어 있는 에너지 분산 분광법(Energy Dispersive Spectroscopy)을 적용하여 측정하였다.

### 2.4. 왕겨 Holocellulose의 조성분석

왕겨 내 Holocellulose의 주 구성물질인 cellulose, xylose, arabinose 등의 함량을 정량적으로 평가하기 위하여  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy를 적용하였다. 아세톤과 열수추출을 차례로 실시하여 추출성분을 제거한 왕겨시료 40.0 mg을 0.4 ml의 72% 황산으로  $30^\circ\text{C}$ 에서 한 시간 동안 1차 산 가수분해 하였고 이후 2.0 ml의 중수( $\text{D}_2\text{O}$ )를 사용하여 희석시켜  $121^\circ\text{C}$ 에서 한 시간 동안 2차 가수분해를 실시하였다. 가수분해 된 시료의 잔사를 여과하여 제거하고 가

수분해액을 수집하여  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy 분석을 실시하였다. 가수분해 된 당의 정량적 평가는 Bruker Avance NMR spectrometer(500 MHz)를 사용하여 측정하였으며, NMR 데이터는 Win NMR 프로그램을 사용하여 분석하였다. 당분석을 위하여 NMR spectra에서 4.4 ~ 5.4 ppm 영역의 피크들을 선택하여 anomeric hydrogen(아노머성 수소) 피크를 적분하여 그 조성을 계산하였다.<sup>16)</sup> 이때의 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2.5 왕겨섬유의 해섬 및 섬유장 분석

왕겨를 구성하는 섬유의 특성을 분석하기 위하여 왕겨시료를 25% NaOH 용액과 액비 1:5로 혼합하여  $170^\circ\text{C}$ 에서 2 시간동안 증해 처리하였다. 증해 처리 된 왕겨시료를 여러 단계 세척하여 증해 시 추출된 리그닌 등의 물질들과 알칼리 성분을 제거하고, 30 mesh를 사용하여 미세섬유 부분을 분리한 후 왕겨섬유 시료를 준비하였다. 왕겨 섬유의 평균길이 및 조도 등은 섬유장분석기(Morfi Analyzer, Techpop, France)를 이용하여 측정하였다.

### 2.6 왕겨섬유의 형태적 특성 평가

왕겨표면 및 이면 그리고 왕겨섬유의 형태적 특성은 전계방사형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL/JSM-7000F)을 사용하여 관찰하였다. 관찰 조건은 분해능이 1.2 nm (30 kV), 관찰비율은  $\times 100 \sim \times 500,000$ , 가속전압은 0.5~30 kV을 적용하여 관찰하였다. 좀 더 세밀하게 시료형상을 관찰하기 위하여 본 연구에서는 무정형이며 코팅두께가 매우 얇게(2 nm 정도) 시편코팅이 가능한  $\text{OsO}_4$ 를 사용하는 osmium plasma coater를 적용하여 시료표면을 코팅 후 측정하였다.

**Table 1. Operating conditions of  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy for Sugars**

1H-NMR	
Model	Bruker, AVACE NMR Spectrometer(500 MHz)
Solvent	D2O
Pulse	11 $\mu\text{sec}$
Delat between pulse	10s
Acquisition time	2.73sec
Sweep width	10ppm
Center of spectrum	4.5ppm
Temperature	295.6k

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 왕겨의 화학적 조성

세척된 왕겨 시료의 추출물의 양과 화학적 조성은 Table 2에서 나타내었다. 목재에 비하여 냉수 및 열수 추출량이 상대적으로 높았고 회분함량도

**Table 2. Chemical composition of Rice Hull**

Sample	w.t %				
	Cold water extract	Hot water extract	Alcohol-benzen extract	Ash	Klason Lignin
Rice Hull	3.25	5.93	2.1	13.12	24.98

13% 이상 다른 비목재펄프에 비해 상대적으로 높은 비율로 구성되어 있는 것으로 나타났다.<sup>17)</sup>

왕겨 중 홀로셀룰로오스의 구성성분을 조사하기 위하여 본 연구에서는 열수추출 및 아세톤 추출을 통해 얻은 시료를 가수분해하여 NMR을 적용, 구성당의 조성을 평가하였다. 특히, Anomeric 수소의 피크를 적분하여 단당류 중 포도당, 자일로스, 아라비노스의 함량을 측정하였다. 시료 준비 중 자이란의 산 가수분해속도가 셀룰로오스보다 빠르게 발생하기 때문에 자일로스에서 furfural을 거쳐 축합된 정도는 보정계수를 사용하여 보정하였다.<sup>16)</sup> 이때 얻어진 구성당의 NMR 스펙트럼은 Fig. 1에서 나타내었다. 왕겨 전체 단당류 중 셀룰로오스가 68.7%를 차지하였고 오탄당인 자이란과 아라비난이 각각 29.2%와 2.1%를 차지하고 있는 것을 알 수 있었다. 초본류나 활엽수의 헤미셀룰로오스가 주로 자이란으로 구성되어 있는데 이와 유사한 단당

조성을 보였고, 만노오스의 피크가 검출되지 않은 것으로 미루어 헤미셀룰로오스 중 글루코만난은 존재하지 않는 것으로 생각된다.

### 3.2 왕겨의 표면과 이면의 특성 관찰

왕겨의 형태학적인 특성을 평가하고 특히, 표면과 이면의 형태적 특성과 각각에서의 무기성분 구성특성을 평가하기 위하여 SEM-EDS를 도입하여 관찰하였다. Fig 2.에서 볼 수 있듯이 왕겨의 내피는 매끄러운 형태를 가지고 있는 반면 외피는 울퉁불퉁한 형상이 규칙적으로 배열된 거친 표면을 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 특히, 왕겨 내피의 매끈한 표면 안쪽으로 규칙적으로 배열된 왕겨섬유의 윤곽을 발견할 수 있었다.

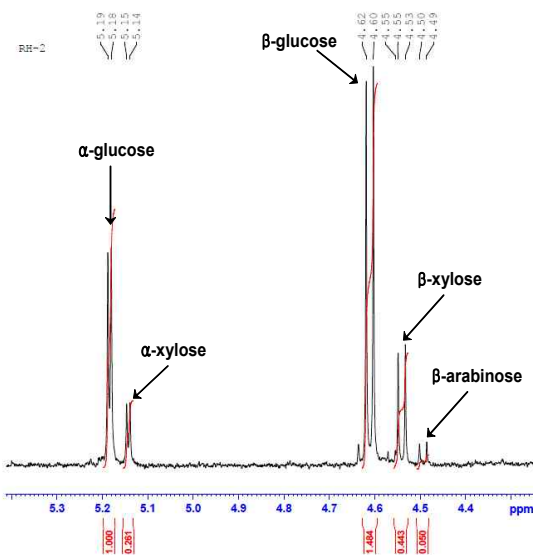
### 3.3 왕겨내의 무기질 분석

왕겨의 무기질 함량 및 각 무기원소의 종류를 평가하여 Table 3 에 종합적으로 정리하였다.

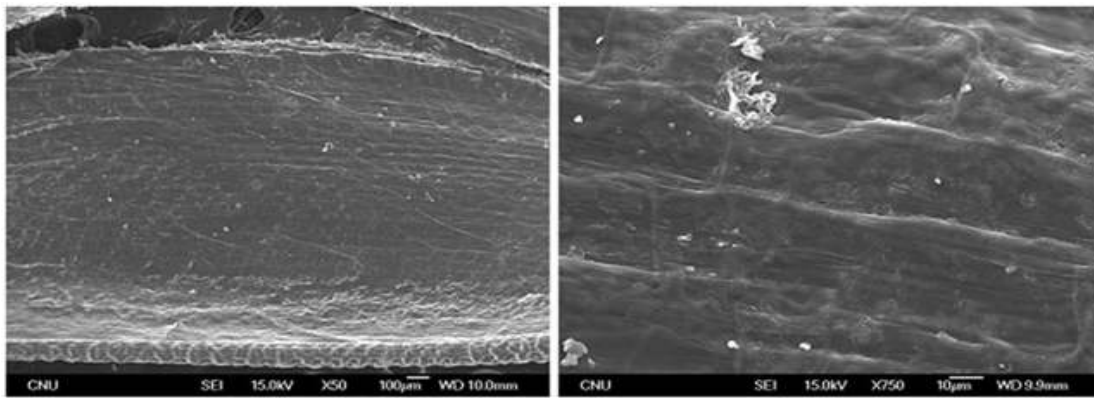
목재 및 비목재펄프에 비해 많은 양의 회분을 가지고 있는 왕겨에서는 이러한 회분의 대부분이 Si O<sub>2</sub> 로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 또한 왕겨의 내피와 외피를 비교하였을 때 형태적인 차이를 나타내고 있는데, 왕겨내의 실리카의 대부분은 왕겨의 외피에 존재하고 있는 것을 알 수 있었고 특히, 증해 처리를 통해 분리한 왕겨섬유의 경우에는 실리카 성분이 발견되지 않았다. 이러한 왕겨 내 성분 물질 구성에 대한 관찰결과는 왕겨의 해부학적 특성 및 실리카의 분포를 조사한 문헌의 연구결과와 유사한 것을 알 수 있다.<sup>18)</sup>

### 3.4 왕겨섬유의 형태적 특성

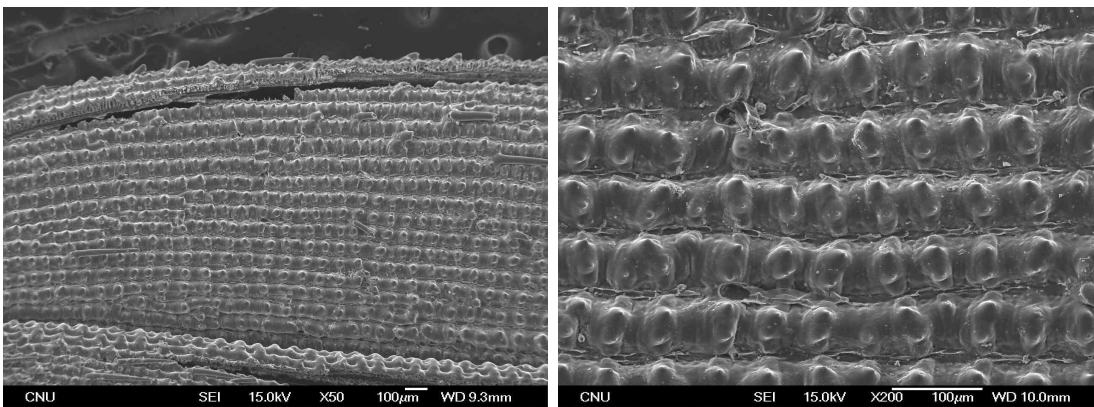
왕겨 내에 존재하는 섬유의 형태적 특성을 평가하기 위하여 알칼리 증해를 실시하였다. 증해 후 증



**Fig. 1 NMR spectrum of the carbohydrates in rice hull**



(a) Inner surface of rice hull



(b) Outer surface of rice hull

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the outer surface and the inner surface of rice hull

Table 3. Weight percentages of the element concentration from EDS measurement of various samples. Weight %

Element	Rice hull ash600 ℃	Outer Surface of Rice hull	Inner Surface of Rice hull	Surface of Rice hull fiber
Si	28.4	29.7	0.5	-
O	45.9	53.0	44.8	29.4
K	1.5	0.6	0.3	-
Ca	1.6	-	0.3	1.9
Mn	0.5	-	-	-
Mg	0.2	-	-	-
C	21.8	16.6	53.0	68.7
Totals	100	100	100	100

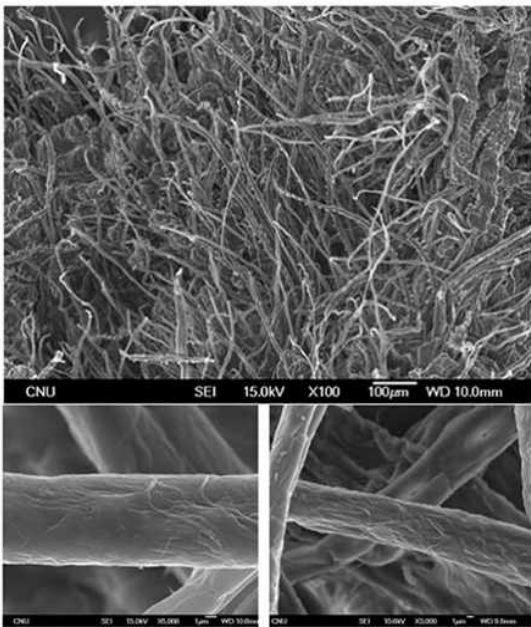


Fig.3. Scanning electron micrographs of rice hull fiber

해액을 세척하고 미해섬된 부분은 30 mesh를 사용하여 제거한 후 얻어진 왕겨섬유의 특성을 평가하였다. Fig.3은 건조된 왕겨섬유를 100배, 3000배, 5000배 확대하여 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 왕겨섬유는 형태적으로 목재섬유의 펄프와 유사한 원통형 섬유형태를 가지고 있는 것을 볼 수 있었고, 특히 고배율 사진에서 볼 수 있듯이 왕겨섬유 표면에 피브릴(fibril)이 감싸고 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이러한 왕겨섬유의 피브릴은 고해 등의 처리에 의해 왕겨섬유와 분리되면 왕겨섬유의 결합강도 등을 향상시켜줄 수 있을 것으로 생각된다. 증해처리 후 미해리분을 제거한 왕겨섬유의 섬유

유장 및 조도 등을 분석한 결과는 Table 4에서 제시하였다. 평균 섬유장의 길이가 0.45mm 로 목재섬유에 비해 짧은 섬유장을 가지고 있으며, 조도역시 0.1 mg/mm 정도로 다른 비목질 섬유와 유사한 정도로 나타났다.<sup>19)</sup> 왕겨섬유의 외형과 섬유장 등을 평가하여 보았을 때 다소 섬유장이 짧은 단점이 있지만 적절한 펄핑공정 및 섬유처리공정을 개발하여 적용한다면 왕겨섬유는 목재펄프의 대용 및 다양한 용도의 섬유자원으로 사용가능 할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 국내에서 매년 약 100만톤 가량 발생하는 농업부산물 왕겨의 고도활용을 위한 기초연구로 왕겨의 화학조성을 평가하였, 특히 친환경 섬유자원으로의 활용성을 평가하기 위하여 왕겨섬유의 형태적 특성에 관하여 조사하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 화학조성 분석 결과 왕겨는 무기물 함량이 매우 높고 리그닌 함량과 탄수화물 조성은 초분류나 활엽수와 유사한 경향을 나타내었다.
2. 왕겨의 외피와 내피는 형태적 특성과 원소의 조성에서 뚜렷한 차이를 나타냈는데, 왕겨의 무기질 특히 실리카의 대부분은 왕겨의 외피에 존재하고 있는 것을 확인하였다.
3. 왕겨섬유는 섬유장과 조도에서 다른 초분류 비목재펄프와 유사한 형태적 특성을 보여주었으며 활엽수 섬유에 비해서는 짧은 섬유장을 가지고 있었다.

이상의 연구결과를 바탕으로 향후 왕겨내 무기질 분포의 불균형성을 이용한 적절한 왕겨섬유 분리기술의 개발과 분리된 왕겨섬유의 전처리 기술이 개발된다면 다른 초분류 섬유와 유사한 형태적 특성을 가진 왕겨섬유는 제지용 펄프 대체자원 등 다양한 소재의 원료섬유로의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

Table 4. Morphological properties of rice hull fiber.

	Rice Hull Fiber
Average length (weighted in length)	447µm
Width	18.5µm
Coarseness	0.104 (mg/mm)
Fine elements (% in length)	26.80%

## 인용문헌

1. Cho, D., and Kim, H-J., Naturally Cyclable Biocomposites, *Elastomers and Composites* 44(1): 13-21 (2009).
2. 서세욱, 녹색성장을 위한 바이오매스 에너지화 정책 방향과 정책과제, *유기물자원화* 17(2): 19-25 (2009).
3. Demirbas, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Managements* Vol.42: 1357-1378 (2001).
4. Ashori, A., Municipal solid waste as a source of lignocellulosic fiber and plastic for composite industries, *Polymer-Plastics Tech. and Eng.*, Vol.47: 741-744 (2008).
5. Park, S.J., Kim, M.H., and Shin, H.M., Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk and rice husk ash in Korea, *J. of Biosystems Eng.* 30(4): 235-241 (2005).
6. Kim, H.H., Lee, J.M., Chung, M.K., Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation, *J. Koran Ind. Eng. Chem.*, 14(4): 381-385 (2003).
7. Yun, Y-K, Kim, T-Y., Yeon I-J, Joung, Y-D., Jeong, N-H., Nam, K-D., A study on the carbonization and removing ash from rice shell, *J. of Ind. Sci. and Tech. Institute*, 11(2): 25-30 (1997).
8. Kim, Y.J., Kang, Y.K., Ryou, Y.S., Kang, G.C., Paek, Y., Gasification characteristics of rice husks in batch operation, *J. of Biosystems Eng.* 33(4): 248-252 (2008).
9. Kim, W.T., and Nom S.Y., Production of carbonized rice husk by a cyclone combustor(2), *J. of Biosystems Eng.* 24(6): 487-492 (1999).
10. Yalcin, N. and Sevinc, V., Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International* Vol. 27: 219-224 (2001).
11. Zhang, X., Sun, J., Zhuang, J., and Yang, W., Extraction and characterization of papilla-like bio-silica from rice hulls, *Chinese J. of Chemistry*, Vol.27 :1031-1034 (2009).
12. Singh, S.K. Mohanty, B.C. and Basu, S., Synthesis of SiC from rice husk in a plasma reator, *Bull. Mater. Sci.*, 25(6): 561-563 (2002).
13. Ahn, B-K., Park, N-H., Changes in the characteristics of the molded rice hull rice straw packaging material manufactured by different mixing ratios, *J. of Korea Tappi*, 27(2): 55-62 (1995).
14. Lee, H-H., Han K-S., Study on the optimum pre-treatment condition for manufacture of rice hull board, *Mokchae Konghak* 28(3): 9-13 (2000).
15. Lee, B-H., Kim, H-S., Choi, S-W., and Kim, H-J., Improvement of interfacial adhesion for surface treated rice husk flour-filled polypropylene bio-composites, *Mokchae Konghak* 34(3): 38-45 (2006).
16. Shin, S.J. and Cho, N.S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, *Cellulose* 15:255-260 (2008).
17. 황병호, 윤병호, 조남석, 이종윤 공정, 제1장. 목재의 조성, 최신목재화학, 선진문화사, pp.7-28 (2005).
18. Park, B-D., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., Yoon, T-H., and Kim, Y.S., Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques, *Biomass and Bioenergy*, 25 : 319-327 (2003).
19. 원종명, 제지용 원료로서의 비목재 자원, 2005 한국 펄프종이공학회 춘계학술발표 논문집, 펄프종이공학회, pp.56-67 (2005).