

# 잣나무 松脂의 化學的 性狀에 關한 研究

姜 夏 泳\* 黃 炳 浩\*

## Study on chemical properties of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. resin

Ha Young Kang\* and Byung Ho Hwang\*

### Abstract

This is to reveal the chemical properties of resin of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc, and to give the basic data to resin chemistry and resin processing field.

Its results are given;

- 1) Acid value was shown as 134.12
- 2) Saponification value was shown as 172.72
- 3) Iodine value was shown as 109.93 and therefore, it is considered as semi-boiled oil.
- 4) Ester value was shown as 41.60
- 5) Moisture content was shown as 11.28%
- 6) The impurities of resin was shown as 0.09%
- 7) The amount of turpentine oil was shown as 23.29%
- 8) Rosin content was shown as 76.74%
- 9) The amount of resin acid was shown as 72.33%
- 10) Unsaponification matter was shown as 4.41%
- 11) The refractive index of resin was shown as 1.5045 at  $n_D^{20}$

### 1. 緒 言

잣나무(*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc)는 常綠針葉喬木으로서, 中國, 蠻州를 비롯하여 시베리아에 까지 分布되어있고, 垂直의으로는 標高 100~1,900m에 大部分 自生하고 있으며, 水平의으로는 韓國의 境遇 南韓보다는 北韓에 많은 量이 散在하고 있고, 日本에서는 本州의 北部 中央山脈에 까지 分布하는 아시아州 特産樹種이다.

이 잣나무는 150餘種에 達하는 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 類 가운데 比較的 病虫害에 强하고, 材質이 優秀하여 建築, 道具 및 棺材, 板材 等に 廣範圍하게 利用되며 잣나무의 열매인 栲子實은 藥的, 商品의 面에서 널리 愛用되고 있으며 國家에

서는 10大 造林樹種의 하나로서 獎勵, 植材하고 있다. 또한 잣나무에서 採取한 生松脂를 蒸溜하면 松精油 (terpene)와 固松脂(rosin)가 얻어지며 揮發成分인 松精油는 潤滑油, 高級 塗料, 香料의 原料, 藥劑 等으로 利用되고, 固松脂는 製紙用 size劑, 塗料, 印刷用 ink 等の 製造에 使用되기도 하여 松脂加工分野에 좋은 展望을 보여주고 있는 經濟的 樹種이다. 이러한 잣나무에 對한 研究는 種子에 對한 研究結果로는 Tozawa<sup>22</sup>, Hasekawa<sup>15, 16, 15</sup>, Sawada<sup>21</sup>, Barton<sup>4</sup>, Asakawa<sup>2, 11</sup>, Hatano<sup>18</sup>, 金<sup>23</sup>, 全<sup>25</sup> 등이 있고 Isikawa,<sup>14</sup> 白<sup>6</sup> 等은 栲子實 成分을 分析하였으며 Lee<sup>6, 7, 8</sup>, Hwang<sup>19, 21</sup> 等の 材質 및 化學的 成分에 關한 研究外 多數가 發表되어 있으나 잣나무 松脂에 關한 研究는 아직없는 것으로 생각되며, 소나무 松脂의 境遇 그 化學的 性狀에

\* 江原大學 農學部 林產加工學科

관련 연구는 高島外 2人<sup>12)</sup>과 Peter<sup>13)</sup> 등이 있을 정도이다. 본 실험은 韓國産 잣나무 松脂의 化學的 性狀을 究明하여 松脂 및 樹脂化學分野에 基礎資料를 얻고자 實施하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 供試材

本 실험에 使用한 供試木은 本 大學 練智林 6林班 4小班(江原道 洪川郡 北方面 北方里)의 人工造林에 依해 生育한 樹令 40年生의 잣나무를 選定했다.

選定地의 地形은 約 24°의 傾斜를 이루고 있는 東南 向으로서 1975年 7月 1日부터 1975年 7月 31日까지 松脂를 採取하여 sample로 使用하였다.

供試木의 概要는 다음과 같다.

Table 1. Sample tree.

Species	D.B.H. (cm)	Height in tree (m)	Clear length (cm)	Percentage of clear length(%)
<i>Pinus koraiensis Sieb. et Zucc.</i>	37	12.5	3.5	28.0

#### 2.1.1 生松脂의 採取方法

採取한 나무를 選定하여 地上 23cm되는 곳에 樹幹 直徑의 2.3 程度를 剝皮한 後 Fig.1과 같이 切付作業을 實施하였다.

直溝는 길이 15cm程度, 寬이 3~6mm까지 切付하였고, 이어서 縱溝에 對하여 V字 型으로 45° 傾斜로 斜溝를 냈으며 斜溝間의 間隔은 1cm 程度로 하였다. 다음, 縱溝의 下部에 受器를 設置하였는데 受器는 polyethylene beaker (500cc)를 使用하였으며 採取後 vinyl로 싸서 冷藏庫에 貯藏하였다가 本 실험에 使用하였다.

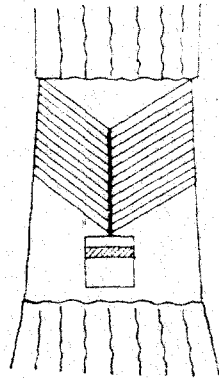


Fig. 1. Picking method of resin

## 2.2 試驗方法

### 2.2.1 酸價(Acid value)

試料 2.5g을 direct balance로 秤量하여 250ml elemeyer flask에 넣고 ether-ethanol混液(1:1) 10ml를 加하여 溶解시킨後 0.1N-phenolphthalein 溶液을 指示藥으로 6방울 떨어뜨렸다. 다음, 0.5N-KOH ethano-

標準液을 50ml burette에 넣고 微紅色이 될 때 까지 滴定하였으며 3回 反復하여 平均値를 求하였다.

### 2.2.2 鹼化價(Saponification value)

sample 2g을 direct balance로 秤量하여 250ml round bottom flask에 正確히 取하여 넣고 0.5N-KOH ethanol溶液 25ml를 加해서 還流冷却器를 連結하여 裝置하고 湯浴上에서 弱하게 끓을 程度(60~70°C)로 30分間 鹼化시킨 後 冷却하고 內容物이 寒天狀의 固形이 되지 않을 程度까지 冷却管의 上部로 부터 물을 부어 內壁을 씻어 내렸다. 다음, 冷却管은 分離하고 過剩의 KOH를 0.5N-HCl로 滴定하였다. 이때 1時間 放置해도 着色되지 않는 點을 終點으로 하였으며 이와 同時에 sample을 加하지 않고 blank test를 實施하였다.

### 2.2.3 요오드價(Indine value)

試料 約 0.3g을 direct balance로 秤量하여 1l elemeyer flask에 取하고, 98%-CCL<sub>4</sub> 10ml를 加하여 녹인 다음, ICL溶液(Wijs液)을 正確히 25ml 加하고 조용히 흔들어 어두운 곳에 1時間 放置하였다. 다음, 10%-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液 15ml와 蒸溜水 400ml를 加해서 흔든 後 1%-starch solution 6방울을 加하고, 이것을 0.1N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液으로 3回 反復하여 滴定하였다. 이와 同時에 blank test를 實施하였다.

### 2.2.4 Ester價(Ester value)

ester價는 鹼化價에서 酸價를 뺀 값으로 하였다.

### 2.2.5 水分(Moisture content)

試料 1g을 direct balance로 秤量하여 미리 恒量을 求하여 놓은 秤量瓶에 取하여 넣고 drying oven에서 105±3°C로 恒量에 達할 때 까지 乾燥시킨 後 desiccator에서 1時間 放置한 다음 秤量하여 松脂의 水分含量으로 하였다.

### 2.2.6 Turpentine oil

試料 2g을 direct balance로 秤量하여 500ml round bottom flask에 取하여 넣고 蒸溜水 150cc를 加하여 이것을 A.O.A.C. method 30,017에 의거한 精油定置裝置에 連結하여 turpentine oil을 採取하였다. 이 turpentine oil의 cc數에 0.860을 곱해서 重量%로 算出하였다.

### 2.2.7 不純物(Impurities)

試料 3g을 direct balance로 秤量하여 95% ethano-150cc에 溶解하고 glass filter(1G4)로 通過시키고 ethal

anol과 ether로 各各 3回 洗滌 後 drying oven에서 150°C로 恒溫에 達할 때까지 乾燥, desiccator에서 1時間 放置하여 乾된 後 秤量하여 그 殘渣를 가지고 不純物(%)로 하였다.

### 2.2.8 Rosin

rosin(%)는 100에서 turpentine oil(%)를 뺀 값으로 하였다.

### 2.2.9 樹脂酸(Resin acid)

酸價를 185.43으로 나눈 값에 100을 곱해서 樹脂酸(%)로 하였다.

### 2.2.10 不鹼化物(Unsaponification matter)

rosin(%)에서 樹脂酸(%)를 뺀 값을 不鹼化物(%)로 하였다.

### 2.2.11 屈折率(Refractive index)

20°C에서 refractometer를 사용하여 屈折率을 測定 하였다.

## 3. 結果 및 考察

上記와 같이 採取한 試料를 實驗分析한 結果는 Table 2.와 같다.

Table 2. Chemical properties of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. resin

Constituent	content
Moisture content (%)	11.28
Acid value	134.12
Saponification value	175.72
Iodine value	109.93
Ester value	41.60
Turpentine oil(%)	23.26
Impurities (%)	0.09
Rosin (%)	76.74
Resin acid (%)	72.33
Unsaponification matter (%)	4.41
Refractive index ( $n_D^{20}$ )	1.5045

### 3.1 水分(Moisture content)

林木의 生長이 旺盛하고 松脂의 流出量이 많은 高溫 多濕한 夏期에 採取한 松脂는 많은 水分을 含有하고 있으며, 生長이 旺盛하지 못하고 松脂의 流出量이 적은 冬期에 採取한 松脂는 水分含量이 多少 적은 것이 一般적이다. 그러므로 生松脂의 水分含量은 季節, 生

育條件 등에 따라 多少의 差異를 보이고 있으며, 本 實驗에서는 11.28로 나타났다.

### 3.2 酸價(Acid value)

酸價는 一般적으로 油脂 中の 遊離 脂肪酸의 含量을 表示하는 尺度인데, 試料 1g中에 含有되어 있는 遊離 脂肪酸을 中和하는데 必要한 KOH의 mg數로 表示되며 精製된 新鮮한 油脂는 酸價가 적은 것이 一般적이다. 그러므로 오래된 油脂는 酸敗現狀이 일어나 酸價가 높아지게 된다. 本 實驗에 依하면 134.12로 나타나고 있으며, 高島 外 2人<sup>12)</sup>에 依한 日本產 pine resin의 分析結果에서는 110.04~130.75의 範圍로 報告되었는데 本 實驗과 비슷한 結果를 나타내고 있다.

### 3.3 鹼化價(Saponification value)

鹼化價는 油脂 中の 鹼化可能物質의 量을 表示하는 同時에 油脂를 構成하는 脂肪酸 分子量의 大小를 나타내는 基準이 되며 試料 1g을 完全히 鹼化시키는 데 必要한 KOH의 mg數로 나타낸다.

本 實驗에서는 175.72로 나타나고 있으며 高島 外 2人<sup>12)</sup>의 日本 唐澤山 演習林產 소나무 松脂의 分析結果에서는 117.75~138.95 程度의 範圍로 報告하고 있는데 本 實驗結果가 多少 높은 값을 보이고 있다. 이것은 分子量의 差異이든가, 樹種, 生育條件, 地理的 位置, 分析方法 等の 差異에 起因하는 것이라고 生疑된다. 한편, 中塚<sup>13)</sup>은 多椏나무 種子에서 採取한 多椏기름의 鹼化價를 191.10~205.95의 값으로 報告하고 있다.

### 3.4 요오드價(Iodine value)

요오드價는 脂肪 中の 不飽和 脂肪酸의 含量 또는 不飽和度를 表示하는 것으로서, 試料 100g 中에 吸收될 수 있는 halogen化 沃素의 量을 沃素의 g數로 나타낸 數值이다. 요오드價가 큰 油脂일 수록 不飽和度와 乾性이 크고, 아울러 m.p.가 大體로 낮은 傾向이 있으며 요오드價가 100이하의 것을 不乾性油, 100~130의 것을 半乾性油 130以上の 것을 乾性油라 한다<sup>14)</sup>. 本 實驗에서는 109.93으로 分析되었는데 日本 大塚產 多椏나무 種子油에서는 80.36~102.20의 요오드價를 보이고 있다<sup>15)</sup>. 그러므로 本 實驗結果로 보아 이 잣나무 樹脂는 半乾性油로 判定할 수 있다.

### 3.5 Ester價(Ester value)

ester價는 脂肪 1g 中에 含有되어 있는 ester를 鹼化시키는 데 必要한 KOH의 mg數를 말한다. 이 값으로

油脂의 平均 分子量을 推定할 수 있고 分子量이 클수록이 값이 작은 것이 一般의이다.

本 實驗에서 ester價는 41.60으로 分析되었다.

### 3.6 不純物(Impurities)

不純物은 Tabl.2에서 보는 바와 같이 0.09%로 나타났는데, 이것은 松脂의 採取方法 等에 따라 不純物(樹皮, 잎 等)의 量에 多少의 差異가 있는 것으로 生覺된다.

### 3.7 Turpentine oil

turpentine oil은 노란색의 不透明하고 끈적끈적한 物質로서 特有的 냄새와 맛을 내며, 有機溶劑에 溶解되며, 이것은 선발, 家具 等의 光澤劑, varnish와 paint의 乾燥劑, 潤滑油, print ink, 비누 等에 廣範圍하게 使用되고 있다<sup>5)</sup>. turpentine oil은 直徑이 굵은 나무일 수록 그 含量이 많은 槓으로 알려져 있으며 年中 7月 頃에 採取한 松脂에서 最大의 數值를 보이고 있는데<sup>12)</sup> 本 實驗에서는 23.26%로 測定되었고 日本產 소나무 生松脂의 turpentine oil 含有率은 13~25% 程度로 報告하고 있다.<sup>13)</sup>

### 3.8 Rosin

소나무類에서 採取한 oleo resin을 蒸溜하여 揮發成分인 terpene을 蒸溜시킨 後 남은 物質을 rosin이라 하며 室溫에서 淡黃色을 나타내고 半透明하며, 잘 부서지고 약간의 맛과 냄새를 가진다. 또한 물, alcohol, benzene, ether 等에 쉽게 溶解되며 熱을 加해도 溶解된다. 제지용 size劑, 印刷用 ink, film, 接着劑 等に 利用된다<sup>5)</sup>. 本 實驗에서 rosin은 76.74%로 나타났으므로 樹脂利用 面에 相當히 좋을 것으로 生覺된다.

### 3.9 樹脂酸(Resin acid)

樹脂酸은 針葉樹 樹脂의 主成分을 이루고 있으며 abietic acid와 pimelic acid가 主要成分이다.

本 實驗에서는 72.33%로 나타났다.

### 3.10 不鹼化物(Unsaponification matter)

油脂를 鹼化시킬 때 鹼化가 되지 않는 物質을 不鹼化物이라 하며 이것은 一般의으로 加水分解가 되지 않는 色素, 炭水化合物, gum質 等으로서 有機溶劑에는 녹으나 물에는 不溶이며, 非酸性物質인데 本 實驗에서는 4.41%로 分析되었다.

### 3.11 屈折率(Refractive index)

脂肪의 屈折率은 油脂를 判定하는 指標가 되는데 요

오드價와는 比例關係가 있으며, 이것을 測定하면 試料中の 不飽和 脂肪酸 含量의 多少를 알 수 있다.

油脂工業에서는 鹼化油의 水素添加量 測定, 油脂 精製品의 純度의 測定 等に 利用되기도 한다.<sup>26)</sup> 本 實驗은 20°C에서 refractometer를 使用하여 測定한 結果, 1.5045로 나타났다. 다른 研究者에 依하면 中塚의<sup>19)</sup> 境遇 落花生油에서는 같은 溫度에서 1.468~1.472로 나타내고 있고, 亞麻仁油에서는 1.4795~1.4810으로 報告하고 있다.

## 4. 摘 要

本 實驗은 韓國產 잣나무 生松脂의 化學的 性狀을 究明하여 樹脂化學分野와 松脂加工 利用分野에 基礎資料를 얻고자 實施하였던바, 그 化學的 性狀이 相當한 利用價値가 있는 것으로 考慮되며 그 結果를 要約하면 다음과 같다.

- 1) 酸價는 134.12로 나타났다.
- 2) 鹼化價는 172.72로 나타났다.
- 3) 요오드價는 109.93으로 나타났으므로 半乾性油로 認定되었다.
- 4) ester價는 41.60이었다.
- 5) 水分은 11.28%로 나타났다.
- 6) 生松脂의 不純物은 0.06%였다.
- 7) turpentine oil의 含有量은 23.26%로 나타났다.
- 8) rosin의 含量은 76.74%였다.
- 9) 樹脂酸의 含量은 72.33%로 나타났다.
- 10) 生松脂 中の 不鹼化物은 4.41%였다.
- 11) 生松脂의 屈折率은  $n_D^{20}$ 에서 1.5045로 測定되었다.

## Literature cited

1. Asakawa, S.; Hastening the germination of *Pinus koraiensis* seeds, Jour. Jap. For. Soc. 374, 127~132 (1955)
2. Asakawa, S.; On the water absorption by *Pinus koraiensis* seeds. Jour. Jap. For. Soc. 38~44. 125~129 (1956)
3. Asakawa, S.; Physiology of embryo dormancy. Jour. Jap. For. Soc. 4~10, 389~395 (1959)
4. Barton, L.V.; Hastening the germination of some coniferous species, Amer. Jour. Bo. 88~115 (1930)
5. Eight, E.; The Merck index Merck & Co. Inc. 1089 (1972)

6. Lee, W.Y.; Studies on wood quality of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. (Report I) 4, 53~57, (1970)
7. Lee, W.Y.; Studies on wood quality of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. (Report II) 17, 17~22 (1973)
8. Lee, W.Y.; Studies on wood quality of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. (Report III) 24, 25~44 (1974)
9. Peter, K.; Utilization of the southern pine. U.S. Dep. of Agr. For. Ser. Vol.1, 206 (1972)
10. Hwang, B.H.; Studies on the chemical components of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. (I) Rer. Bull. Gang weon, Nat. Univ. 9 Issue, 247~252 (1975)
11. Hwang, B.H.; Studies on the chemical components of *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. (II) J. of TAPPIK, Vol.8, No.2, 11~15 (1976)
12. 高島藤順 外 2人; 唐澤山 演習林産ラカマツの松脂について 26~33 (1962)
13. 辻行雄 外; 林業試験場彙報 37 (1934)
14. 石川狀二; テョウセンツ及テウチクルミ子実のエルゴステリン定量, 林試報告 8, 53~58 (1933)
15. 長谷川孝試; 藥に依る林木種子發芽率鑑定, 帝室林野局, 林試研報 1號, (1925)
16. 長谷川孝三; 金屬鹽類に依る種子の活力檢定とその應用, 林學會雜誌, 15, (1932)
17. 長谷川孝三; 林木種子の活力に關する實驗的研究, 帝室林野局, 東京林試報告, 4~3, 215~295 (1943)
18. 畑野健一; 呼吸と中心としたマツ種子の發芽生理, (條一報) 69回 日林講演集, 317~319 (1959)
19. 中塚友一郎; 林産製造, 産業圖書, 247~352 (1951)
20. 芝本武夫; 林産化學實驗書, 産業圖書, 157~165 (1956)
21. 澤三利農夫; 本邦産主要林木種子之鑑別法, (針葉樹之部), 朝鮮林試報 9, 94~95 (1928)
22. 戶澤又次郎外; 主要林木種子の發芽狀性, 林試研報, 1, 1~40 (1924)
23. 金容寬; 잣나무種子의 休眠과 發芽에 關한生長調節物質의 研究, (1965)
24. 白光煜; 栝子實成時의 營養學的 研究(I) 農化學會誌 Vol.9, 65~70 (1956)
25. 全尚根; 잣나무 種子의 크기와 무게가 苗木의 初期生長에 미치는 영향, 韓林誌(No.31), 48~52 (1976)
26. 洪永錫外 3人; 食品分析, 螢雪出版社, 153~163 (1973)

(1976. 12. 10 接受)