

밤송이 利用에 關한 研究 (1)*¹

—밤송이 成分—

金在 礦*² · 孔 泳 土*² · 趙 在 明*²

Studies on the Utilization of Chestnut Bur(1)*¹

— Components of Chestnut Bur—

Jae Kwang Kim*² · Young To Kong*² · Jae Myeong Jo*²

Abstract

As the production of chestnuts from chestnut trees has been increased annually in the past several years in this country, developing the utilities of chestnut bur has been considered as one of main research problems.

Therefore, in this paper, the chemical components were analysed to find a way of utilizing the chestnut bur. It was proved that chestnut bur is abundant in extractives (hot water 16.0%, 1%—NaOH 40.6%) and tannin content (16.5%). Of the tannin, the soluble tannin (3.2%) content is higher than condensed tannin (2.2%), and gallic acid content(3.3—3.9%) is slightly higher than ellagic acid(2.8—3.0%). For more effectively utilizing as a tannin resources, the chestnut bur should be collected immediately after yield of chestnuts, maybe in October every year.

1. 緒 言

農村所得 增大 方案으로 栽培 獎勵되기 시작한 밤나무의 國內 植栽面積은 約 120千ha로서 年間 6~7萬톤의 밤이 生産되고 있어, 밤나무 栽培에 依한 農家收入은 林業所得面에서 볼때 相當한 位置를 차지하고 있다.⁶⁾ 그러나 밤의 絶對生産量이 늘어남에 따라 相對的으로 밤 價格은 下落하는 現象이 나타나, 밤 栽培 農家の 立場에서 보면 오히려 經濟的 收入 減少 現象을 입고 있다. 이러한 收入 減少를 補完하기 위해 밤 生産 副産物인 밤송이의 利用에 關해 關心을 갖지 않을 수 없는 實情에 있다.⁵⁾

밤 生産量에 따른 밤송이 發生率을 概略的으로 計算해 보면 밤송이(絶乾重量 12g/個) 하나에 平均 16g의 밤알이 3個 들어 있으므로,⁹⁾ 밤송이 發生量은 밤 生産 重量의 25%를 占하고 있다. 即 밤송이 發生量은 年間 16千톤에 이른다.⁷⁾ 그러나 지금까지 밤송이는 適當한 用途가 없어 거의 廢棄되고 있는 實情으로 이의 約 半인 8,000톤은 蒐集이 可能하리라 여겨져 이의 새로운 用途를 開發코자 하는데 本 試驗의 目的이 있다.

本 試驗의 試料 蒐集에 積極 協助해 주신 林業試驗場 南部支場 當時 金錫九 支場長님과 鄭 鍾性氏, 타닌 拙分 分析을 도와주신 全南大學校 農科大學 金 潤受 教授께 謝意를 表한다.

*1. 接受 10月 24日 Received October 24, 1987.

*2. 林業研究院, Forestry Research Institute, Seoul, Korea.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

供試 밤송이는 林業試驗場 中部支場 試驗林에서 2月 中旬에 品種別로 各 5kg씩 1次로 蒐集하였고, 2次로 混合 밤송이 試料를 慶南 晉州市 加佐洞 밤 生産團地에서 10月 末에 品種 區分 없이 10kg을 蒐集하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 化學的 組成分

天然乾燥시켜 氣乾狀態로 된 混合밤송이를 40~60메쉬로 調製하여 標準林業試驗實施要領에 依해⁸⁾ 灰分은 $575 \pm 25^\circ\text{C}$ 로 灰化하였고, 冷水抽出物은 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 48時間, 溫水抽出物은 끓는 水槽에서 3時間, 1% - 苛性소다抽出物은 1% - 苛性소다液에서 1時間(液溫: $97 \sim 100^\circ\text{C}$), 알콜·벤젠抽出物은 에칠알콜·벤젠(1:2) 混合液으로 속시렐抽出器에서 6~8時間 各 抽出하여 定量하였다. 리그닌은 72% 黃酸으로 셀룰로오스 成分을 녹인 後 3%로 稀釋시켜 4時間 還流시켰고, 펜토산은 3.85N - 鹽酸으로 蒸溜시킨 液을 오르시놀로 發色시켜 630nm에서 吸光度를 測定하였으며, 全纖維素는 亞鹽素酸소다法으로 測定하였다.

2.2.2 타닌의 定量

타닌은 酸化法에 依해, 即 밤송이를 끓는 물로 浸出し시키고 浸出液中の 타닌을 共存하는 다른 可酸化有機物과 함께 酸化시키는데 要하는 과망간산 카리움량을 求하고, 다시 浸出液中の 타닌을 제라틴으로 除去한 後 타닌 以外的 可酸化有機物을 같은 方法으로 酸化시키는데 要하는 과망간산 카리움량을 求하여 이 兩者의 差로부터 求하였다.^{2,10)}

2.2.3 品種別 밤송이抽出物 分析

美國 가죽化學協會¹⁾ (American Leather Chemistry Association)에서 規定한 方法에 依해 抽出液 2ℓ를 蒐集하여, 타닌含量은 組成分의 타닌定量法과 마찬가지로 酸化法에 依해 求하였고, 總固形分은 抽出液을 蒸發접시에 100ml를 取하여 100°C 에서 16時間 乾燥後 恒量을 求하였다. pH 抽出液을 硝子電極 pH-meter로 測定하였으며, 可溶性固形分은 抽出液 225ml에 카오린 2.0g을 섞어넣고 濾過한 깨끗한液 100ml를 100°C 에서 16時間 蒸發乾

燥시킨 무게를 求하였다. 非타닌은 可溶性固形分에서 타닌량을 減한 값으로 求하였다.

2.2.4 縮合型 및 加水分解型 타닌

縮合型타닌은 Broadhurst와 Jones(1978) 方法⁴⁾에 따라 깨끗한 試驗管을 알루미늄 호일로 잘 싸고 밤송이 熱水抽出物 0.5ml를 넣은 後, 바닐린 試藥 3.0ml를 加하여 잘 저은 다음 다시 濃鹽酸 1.5ml를 加해 잘 저은 後 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 15時間 放置하고, 500nm에서 吸光度를 測定하여 (\pm) -카테킨을 標準物質로 한 檢量線으로부터 求하였다.

加水分解型타닌은 Bate-Smith(1973) 方法³⁾에 따라 밤송이 熱水抽出物 1ml와 묽은 血液(1:50) 1ml를 混合하고 타닌-蛋白質 沈澱物을 遠心分離시켜 除去한 後 남아있는 헤모글로빈을 578nm에서 吸光度를 測定하여 타닌酸을 標準物質로 한 檢量線으로부터 求하였다.

2.2.5 갈릭酸 및 엘라지酸 定量

<方法 I>

밤송이試料 200g에 메탄올 1ℓ를 加해 常溫에서 24時間씩 4回 反覆抽出하여 抽出液 3ℓ를 얻었다. 이中 100g에 對한 固形分을 測定하고, 抽出液 50ml를 取해 1N-鹽酸 50ml(分當 70滴씩 加함)를 50°C 에서 교반하면서 加熱하여 加水分解시킨 後 (7時間) 에틸醋酸 400ml를 加해 HPLC(高壓液體 크로마토그래피)로 分析하였다.

<方法 II>

밤송이試料 200g에 물 1ℓ를 加하고 60°C 에서 2時間씩 反覆抽出하여 抽出液 4ℓ를 얻었다. 이 中 固形分 測定과 加水分解 操作을 方法 I과 같이 하고 butanol로 抽出한 後 HPLC로 分析하였다.

2.2.6 抽出方法別 抽出物의 固形分 및 타닌 含量

Table 5와 같이 밤송이 粉末의 10倍量의 0%, 0.5%, 1.0% 苛性소다溶液으로 常溫浸漬抽出(24, 48, 72時間) 常溫逐次抽出(各24時間) 및 煮沸逐次抽出(各3時間)시켜 얻은 抽出液中 一定量을 취하여 105°C 에서 乾燥시켜 固形分量을 算出하였고, 타닌 含量은 酸化法으로 定量하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 밤송이의 化學的 組成分

밤송이의 化學的 組成分은 Table 1과 같이 一般木材

에 比하여 灰分(1.53%) 冷水(8.1%)·溫水(16.9%)·1%--苛性소다抽出物(40.6%)等이 越等이 많은 反面 全纖維素(62.0%)는 적었고 리그닌 含量은 19.6%로서 木材(潤葉樹材)와 類似하였다. 特히 苛性소다抽出物이 많다는 것은 一般的으로 페놀酸 等 타닌成分이 많음을 暗示하기 때문에 타닌含量을 定量한 結果 타닌이 16.5%나 含有되어 있는 特徵을 지니고 있어 밤송이를 타닌資源으로 利用함이 바람직하다고 여겨진다.

3.2 品種別 밤송이抽出物

밤송이는 앞의 Table 1과 같이 苛性소다抽出物 特히 타닌含量이 많아, 이의 品種別, 採集時期別로 抽出物을 分析한 結果는 Table 2와 같았다.

Table 1. Chemical components of chestnut bur

Ash(%)		1.53
Extractives (%)	Cold water	8.1
	Hot water	16.9
	1%--NaOH	40.6
	Alcohol-benzene	2.9
Lignin(%)		19.6
Pentosan(%)		21.1
Holocellulose(%)		62.0
Tannin(%)		16.5

Table 2. Analyses of chestnut bur extractives

Varieties	Gathering time	Tannin (%)	Non-tannin (%)	Soluble solid (%)	Total solid (%)	pH
Gingyose		15.2	8.7	23.9	26.1	3.7
Tsukuba		15.3	10.7	26.1	30.1	3.6
Tansawa	Feb. '84	12.3	8.5	20.8	23.3	3.6
Ibuki		13.4	9.2	22.6	24.9	3.6
Average		14.1	9.3	23.4	26.1	3.6
Mixed varieties	Oct. '84	16.5	10.0	26.5	28.4	3.6

採集時期別로 보면 10월에 採集한 것(16.5%)이 2월에 採集한 것(14.1%)보다 2.4% 높은 값을 나타냈으나, pH 變化는 없었다. 이것은 밤송이가 밤 收穫後 約 4個月間 地上에 露出되어 비와 눈에 依해 水溶性타닌이 다소 抽出된 것으로 여겨진다. 2월에 採集한 것을 品種別로 타닌含量을 分析한 結

果, 대개 12.3~15.3%로서 큰 差異는 없었고, 總固形分은 22~30%, 可溶性固形分은 21~26%, 非닌은 9~11%程度였으며 pH는 3.6程度로 나타났다.

3.3 縮合型 및 加水分解型타닌

밤송이中の 縮合型타닌과 加水分解型타닌含量을 各各 카테킨과 타닌酸을 標準物質로 하여 比較한 結果는 Table 3과 같으며, 單純한 페놀性物質이 糖과 에스테르 結合을 하고 있는 加水分解型타닌(3.2%)이 후라보노이드單位로 構成된 폴리머가 主體를 이루는 縮合型타닌(2.2%)보다 더 많은 比率로 含有되어 있다.

Table 3. Determination of condensed tannin and tannic acid equivalent of chestnut bur

Components	Content (%)	Remarks
Condensed tannin	2.2	Standard; catechin
Tannic acid equivalent	3.2	Standard; tannic acid equivalent

3.4 갈릭酸 및 엘라지酸

밤송이를 두가지 方法(메탄올로 抽出하여 加水分解시킨 後 에틸醋酸에 녹인 것과 溫水로 抽出하

여 加水分解시킨 後 부탄올에 녹인것)으로 處理하여 HPLC로 分析한 結果, Table 4와 같이 갈릭酸은 3.3~3.9%, 엘라지酸은 2.8~3.0%로서 갈릭酸이 0.5~0.9% 많은量이 含有되어 있었다. 또한 이들 成分外에 Fig. 1에서 보는 바와 같이 未知의 成分들이 복잡하게 存在하고 있었다.

Table 4. Analysis of hydrolysable tannin

Method	Components	Contents(%)	Remarks
I	Gallic acid	3.3	methanol ext. →hydrolysis
	Ellagic acid	3.0	→dissolve in ethylacetate →for HPLC
II	Gallic acid	3.9	hot water ext. →hydrolysis
	Ellagic acid	2.8	→dissolve in butanol →for HPLC

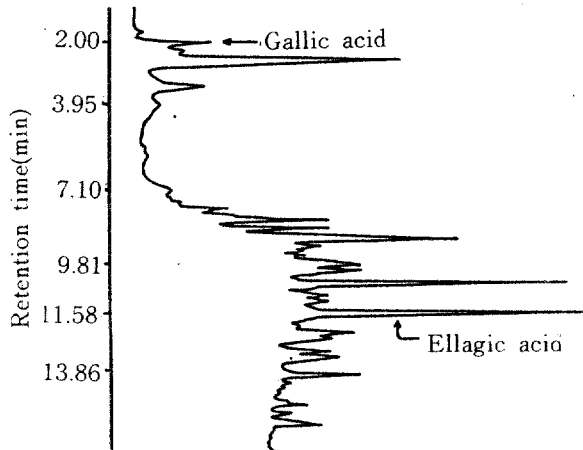


Fig. 1. HPLC of chestnut bur tannin.

※ Analyzing conditions

Stationary phase: C-18(A.S.I.Co.)

Mobil phase: H₂O/MeOH/T.H.F/HAc
(50:40:10:1)

Flow rate: 1.0ml/min

Detector: UV 254nm

A.U.F.S.: 0.5/3

3.5 抽出方法別 抽出物の 固形分 및 타닌含量

抽出方法別, 苛性소다濃度別 固形分量과 타닌含量은 Table 5와 같았다. 苛性소다를 넣지 않을 때 보다 苛性소다液으로 浸漬시켰을 때가 固形分量과 타닌含量이 2배 以上 多量 抽出되었으나, 苛性소다濃度 0.5%와 1.0%間에는 큰 差가 없었다.

따라서 타닌을 抽出시키고자 할 때는 0.5% 苛性소다液에 浸漬시키 것이 効果的이었다. 常溫浸漬時에는 浸漬時間이 길 수록 抽出物量은 많았고, 逐次 抽出時에 1,2次에서 大部分의 固形分 및 타닌이 抽出되는 現象이 두드러지게 나타났다.

4. 結 論

年間 約 16千톤이 發生되고 있으나 適當한 用途가 없어 거의 廢棄되고 있는 밤송이를 資源化하기 위하여 밤송이의 含有 成分을 分析한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

Table 5. Solids and tannin content of chestnut bur powder by extraction methods

Time(hr)	Concn. of NaOH	Content(%)					
		0%		0.5%		1.0%	
Extraction		Solids	Tannin	Solids	Tannin	Solids	Tannin
Cold	24	9.2	3.5	23.3	7.4	29.8	7.3
	48	12.6	4.8	29.2	10.0	31.3	10.0
	72	12.9	5.9	30.2	10.9	31.6	11.0
Cold successively*1	1st 24	9.2	3.5	23.3	7.4	29.8	7.3
	2nd 24	3.3	1.7	12.0	3.4	17.9	3.8
	3rd 24	1.4	1.1	8.6	1.2	14.1	1.2
Boiling, successively*2	1st 3	17.1	9.0	27.2	12.2	31.6	12.3
	2nd 3	4.5	1.9	14.6	3.4	27.2	3.5
	3rd 3	2.2	0.8	9.4	1.9	15.0	2.1

*1. Extraction(24hr)→Filtering→E→F→E→F

*2. Boiling(3hr)→Filtering→B→F→B→F

(1) 밤송이에는 冷水(8.1%)·溫水(16.9%)·1%—苛性소다抽出物(40.6%)이 상당히 많았으며 그 中 特히 1%—苛性소다抽出物이 많았는데 이는 페놀酸等 타닌 成分이 많은 것으로 여겨져 이의 타닌 含量을 定量한 結果 16.5%로서 밤송이를 타닌 資源으로 利用하는 것이 바람직하였다.

(2) 밤송이의 타닌資源으로의 利用을 위해서는 밤 收穫後 즉시(10月) 蒐集하는 것이 타닌成分의 自然狀態에서의 流失에 적어 利用側面에서 有利하였다.

(3) 밤송이타닌은 加水分解型타닌(3.2%)이 縮合型타닌(2.2%)보다 1% 程度 많이 含有되어 있었다.

(4) 밤송이 抽出成分中 갈릭酸(3.3~3.9%)이 엘라지酸(2.8~3.0%)보다 0.5~0.9% 程度 많이 含有되어 있었다.

(5) 抽出方法別 抽出物의 固形分量과 타닌含量을 定量한 結果, 밤송이粉末을 0.5% 苛性소다液으로 抽出하는 것이 가장 有利하고, 常溫浸漬時에는 浸漬時間이 길수록 有利하였다.

參 考 文 獻

1. American Leathers Chemists Association, 1967, Methods of Wood Chemistry, I ;240.
2. A.O.A.C., 1970, Methods of Analysis, 11th
3. Bate E.C. & Smith, 1973, Phytochem. 12;907.
4. Broadhurst R.B. & W.T. Jones, 1978, J. Sci. Fd. Agric., 29:788.
5. 趙炳默 外2人, 1973, 林業試驗場 試驗研究報告書: 743~805
6. 山林廳, 1986, 임업통계요람, 16: 257.
7. 孔泳土 外5人, 1984, 林業試驗場 試驗研究報告書: 1063~1098
8. 林業試驗場, 1983, 標準 林業試驗 實施要領
9. 金在礦 外 4人, 1981, 林業試驗場 研究報告, 28: 215~226
10. 東京大學 農藝化學教室, 1961, 實驗 農藝化學 上卷: 526