

# 리기다소나무材의 有機溶媒 抽出物과 그 tall oil간의 組成의 差異<sup>\*1</sup>

高 湘 沅<sup>\*2</sup> · 安 元 榮<sup>\*2</sup>

## Difference of the Chemical Compositions Between Petroleum Ether Extract and its Tall Oil in Pitch Pine, *Pinus Rigida* Mill<sup>\*1</sup>

Sang Woon Ko<sup>\*2</sup>, Won Yung Ahn<sup>\*2</sup>

### Summary

This experiment was carried out to investigate the difference of compositions between petroleum ether extract and its tall oil in *Pinus rigida* Mill. xylem and to obtain the basic data on effective extraction and its utilization of by-product, resin and fatty acid, when pulp making.

After both petroleum ether extract from wood meal and its tall oil in pitch pine were separated to the resin and fatty acid by using DEAE-Sephadex and aluminum oxide column, these were analyzed with gas chromatograph.

The results obtained were as follows:

1. Fatty acids contained as ester form in living trees were varied by peroxide of organic solvent in petroleum ether extraction and cooking chemicals in cooking.
2. Pimaric-type acid was eluted earlier than abietic-type acid in resin acids and the fewer the carbons, the earlier the elution in fatty acids.
3. The retention time of SE-30 column was even smaller than that of OV-101 column but the relative retention time obtained by using methyl pimarate and methyl stearate as internal standard was nearly identical.
4. Both petroleum ether extract and tall oil mainly consisted of resin acids, especially abietic-type acid.
5. Tall oil had more fatty acid but less resin acid than petroleum ether extract. Also, the content of unidentified materials was increased owing to the isomerization and the shift of double bond position in unsaturated fatty acids by high temperature and cooking chemicals when cooking.

### 1. 緒 論

人類가 이용하는 에너지의 대부분은 化石資源

이고, 이것은 再生産이 불가능하기 때문에 永續  
天然 生産資源(renewable)인 바이오매스

\*1. 接受 1988年 3月 4日 Received March 4, 1988.

\*2. 서울大學校 農科大學 College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 440-744, Korea.

(biomass)를 이용한 에너지 생산에 대한 연구가 활발하다. 森林의 主生産物인 木材는 바이오매스 원의 상당부분을 차지하고 있고, 그 主成分은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌과 抽出物로 되어 있는데, 抽出成分은 이용도가 낮으나 소나무류의 抽出成分의 대부분을 차지하는 樹脂는 여러 가지 용도로 사용되고 있다.

松栎類 天然樹脂 (naval stores) 공업의 전통적인 生産物인 樹脂는 여러 가지 化學原料—페인트 용제, 香料, 殺蟲劑, 제반약품의 原料, 종이의 사이즈제 및 接着劑—로써 주로 소나무에서 얻어왔다. 이와같이 世界的으로 1950년대까지는 樹脂 資源으로서 있는 소나무류로부터 얻은 松樹脂를 대부분 이용하였으나 인건비가 生産費의 60% 이상을 차지하기 때문에 그 生産量이 激減하고 있으며, 이 이후부터는 펄프 工程시 副産物로 생기는 펄프 廢液에서 樹脂類를 回收하여 상당한 양을 充當하고 있으며, 이들 成分의 含量에 미치는 여러 가지 要因에 대하여 研究가 進行되고 있다.

現在 펄프 製造시 사용되는 針葉樹에는 epithelial 細胞로 둘러 싸여진 resin canal이 있는데, 이 안에 生活産物인 樹脂가 가득차 있어서 本質部에 外傷을 주면 樹脂가 쉽게 흘러나온다. 이러한 樹脂는 펄프化 過程에서 樹脂障壁를 일으켜 펄프의 質을 低下시키므로 펄프 工程시 헤미셀룰로오스, 리그닌과 함께 樹脂도 除去하고 있다.

그리고 tall oil의 生産量은 펄프 工程이나 樹種에 따라서 變化하지만 대체로 펄프 톤 (ton) 당 30~40kg이고, 국내 펄프 需要와 生産量의 繼續的인 增加와 앞으로도 持續的으로 增加하리라는 展望이며 1985년도 우리나라는 生송지 및 로직 需要量의 全量을 輸入에 依存하여 약 5백만 \$ 여치를 輸入하였다.

本 實驗에서는 펄프 製造시 副産物로 생기는 樹脂酸과 脂肪酸의 含量을 調査하여 이의 效果的인 抽出과 利用을 위한 基礎資料를 얻고, 生材의 有機溶媒 抽出物을 分離하여 tall oil의 化學的 組成과 生材의 有機溶媒 抽出物과의 成分의 含量上의 差異를 究明하기 위하여 實施하였다.

## 2. 研 究 史

1950년대 펄프 工程시 副産物로 생기는 tall oil에 대한 研究가 始作되었는데, O.J.Bristow<sup>1)</sup> 등은 黑液에 存在하는 tall oil의 量을 測定하였고,

이 方法에서 酸化에 依한 리그닌의 沈殿과 有毒가 스인 hydrogen sulfide가 發生하는 問題가 나타났고, 이것을 W.Saltsman<sup>2)</sup> 등이 有機溶媒에 依해 리그닌을 再溶解시키고 酸化시키기 전에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 添加함으로써 hydrogen sulfide가 發生하는 問題를 解決하였다. 그리고 樹脂酸은 제반 약품의 原料, 종이의 사이즈제 및 接着劑용 樹脂 生産 등에 사용되는데, 木材내에 存在하는 抽出物은 펄프 製造시 樹脂障壁를 일으켜 펄프의 品質을 低下시키므로 이의 除去가 필요하다고 發表하였다.<sup>3)</sup>

또한 生材에 傷毒을 주어 얻은 松로직과 펄프 廢液으로부터 얻은 tall oil의 成分을 分析한 바 이들을 얻기 위하여 適用된 方法에 따라 組成에 있어서의 變化가 있는 데, 樹脂酸류는 증해시의 高溫과 증해藥品에 의하여 많은 物質들이 abietic acid로 이성질화가 일어났다.<sup>4)</sup>

크라프트 펄프의 副産物인 tall oil은 樹脂酸과 脂肪酸 및 中性物質의 복잡한 化合物인데, tall oil을 蒸溜하여 얻은 物質을 얇은 막 크로마토그래프, 젤-투과 크로마토그래프, 그리고 가스 크로마토그래프를 사용하여 分析한 결과 abietic acid와 pimaric acid와는 다른 形態의 物質—8, 15-pimaradien-18-oic, 8, 15-isopimaradien-18-oic, 그리고 sewdehydro-abietic acid—을 分離하였다.<sup>5)</sup>

그리고 수많은 成分으로 이루어진 樹脂酸과 脂肪酸을 成分別로 效率的으로 分離하기 위하여 여러 가지 器機 및 裝置—얇은 막 크로마토그래프, 젤-투과 크로마토그래프, DEAE-Sephadex 칼럼, 가스 크로마토그래프, mass spectrometer—을 이용한 研究를 행하였는데,<sup>6)</sup>

Thomas W. Brooks<sup>7)</sup> 등은 stationary phase로써 Versamide 900과 DEGS 칼럼을 사용하여 분석할 때, 熱과 酸에 의한 levopimarate와 palustrate의 이성질화 때문에 두개의 物質을 分離하지 못하였고 Zinkel<sup>8)</sup> 등은 acetone 溶媒내에서 hexamethyldisilazane과 trimethylsilyl chloride를 사용하여 樹脂酸과 脂肪酸의 trimethylsilyl 誘導體를 만들어 가스 크로마토그래프로 分析한 바 이러한 物質들은 steric hinderance에 依하여 stationary phase와의 相互作用이 妨害 받는다고 하였다. 또한 樹脂酸을 alumina와 silver nitrate를 입힌 얇은 막 크로마토그래프에서 전개 溶媒로 1

:3 peroxide-free anhydrous ethyl ether: petroleum ether 를 사용하였을 때 가장 좋은 結果를 얻었다.<sup>19)</sup>

지금까지 개스 크로마토그래프에 의해 同時에 分離하지 못했던 levopimaric acid 와 palustric acid 를 cyanosilicone 을 stationary phase 로써 가진 칼럼을 사용하여 效果적으로 分離하였고,<sup>8)</sup> Stephens<sup>25)</sup> 등은 spectrophotometer 를 사용하여 abietic type dienoic rosin acids 를 分析하였다.

Tall oil 에서 商業적으로 價値가 있는 樹脂酸과 脂肪酸을 얻고 남은 나머지에서 phytosterol 이 상당량 存在하고 있고 tall oil 내에 存在하는 phytosterol 이 steroid 계 藥品을 生産하는 有用한 初期物質을 構成하고 있음을 土壤에서 分離해낸 *Nocardia* sp. 가 生産한 新陳代謝物質을 調査하여 確認하였고 이러한 中性物質의 分析은 새로운 物質을 誘導할 수 있을 뿐만 아니라 tall oil 을 構成하는 樹脂酸과 脂肪酸의 活用을 增加시킬 수 있는 有用한 情報를 얻을 수 있다고 하였다.<sup>2)</sup>

또한 Zinkel 등은 *Pinus taeda* 및 여러 樹種의 有機溶媒 抽出物과 黑液에서 抽出한 tall oil 을 개스 크로마토그래프 등을 사용하여 分析하였고,<sup>26)</sup> 4주 정도까지는 tall oil 의 貯藏期間에 따른 成分變化가 거의 없음을 確認하였다.<sup>6)</sup>

이상과 같이 tall oil 에 대한 研究가 活潑히 進行되고 있으나 國內의 경우에는 이에 대한 研究가 未治한 實情이며, 國內의 펄프 工場에서는 tall oil 을 回收하지 않고 그대로 廢棄시켜 資源을 活用하지 못하는 實情에 있으므로 그 利用開發을 위한 基礎資料로 檢討하였다.

### 3. 材料 및 方法

#### 3.1. 實驗材料

##### 3.1.1. 供試 樹種

供試 樹種은 서울大學校 農科大學 部屬 演習林에서 植生된 23年生 리기다 소나무 (*Pinus rigida* Mill.) 로 하였으며 供試樹種의 性狀은 Table 1 과 같다.

Table 1. Characteristics of sample tree

Species	<i>Pinus rigida</i> Mill.
Age	33 years
Height	13 m
D. B. H.	32 cm

#### 3.1.2. 칩의 調劑

供試木의 흉고 높이 부근을 採取하여 이를 즉시 질소 gas 下에서 保管한 후, 18×25×1mm의 크기로 만들었다.

#### 3.1.3. 칼럼 크로마토그래프의 充填物質

DEAE-Sephadex(diethylaminoethyl Sephadex): type:A-25-120

bed size:40 ~ 120 #

capacity:3.5 ± 0.5meq / g

pH :8.3

bed volume:5-9ml/g in Hcl buffer

Aluminum oxide:Activity I, neutral, 70 ~ 230 mesh ASTM

### 3.2. 實驗方法

#### 3.2.1. 生材에서의 抽出

蒸解시 사용할 칩과 同一한 칩을 사용하여 全乾 무게 100g 을 24時間동안 petroleum ether 로 soxhlet 裝置로 抽出한 후 濃縮시키고 3G-4 glass filter 로 濾過하였다. 이것을 질소 gas 下에서 保管하였다.

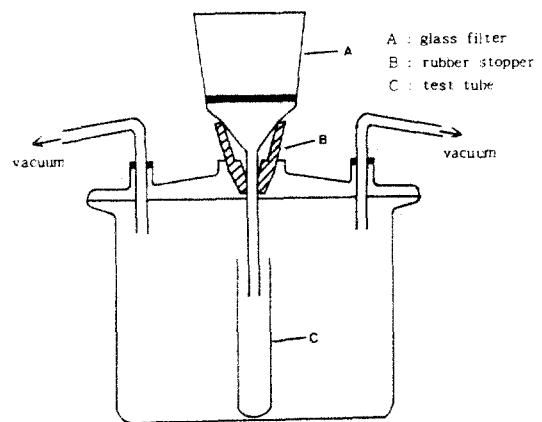


Fig. 1 The filtering apparatus.

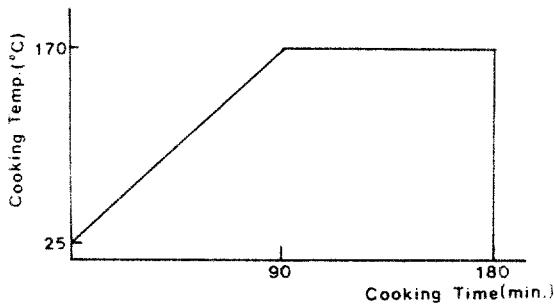
#### 3.2.2. 蒸 解

##### 3.2.2.1. 蒸解條件

全乾시킨 칩 200g 에 活性 알칼리 20%와 黃化度 25%로 하여 調製한 藥液 1000ml을 添加하여 蒸解하였다. 蒸解溫도와 時間은 아래와 같다.

##### 3.2.2.2. 黑液에서 tall oil 의 抽出

다이제스터에서 빼낸 黑液을 2.5배 정도로 稀釋시킨 후 이중 100ml을 取하여 500ml 분액깔대기에 넣고 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 를 물과 3 : 2로 섞어 단든 溶



液 5ml을 添加하여 흔들었다.

1분 이내에 물 100ml에 anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20g을 넣어 만든 溶液 5ml을 取하여 添加한 후 다시 흔들 다음 Hcl/water(1:1, v/v) 10ml을 가하였다.

이때, 酸化에 의한 리그닌의 沈澱이 일어나며 여기에 다시 acetone 200ml과 methanol 50ml을 加하여 沈澱된 리그닌을 다시 溶解시켰다. 여기서 petroleum ether 150ml을 넣고 3분 정도 흔들 후 층이 分離되도록 5분 정도 放置하여 下層을 두 번째 500ml 분액 깔대기에 옮겼다. petroleum ether 층을 water:acetone:methanol(1:2:1) 25ml로 두 번 洗滌한 후 이것을 두 번째 분액 깔대기에 옮겼다.

Petroleum ether 100 ml로 두 번째 분액깔대기에 있는 溶液을 추출하고 下層을 버린 후 water:acetone:methanol(1:2:1) 25 ml로 抽出한 후 上層을 첫 번째 분액깔대기에 있는 petroleum ether extract에 더하였다.

이 溶液을 濃縮시킨 후 3G-4 glass filter로 濾過하고 이것도 질소 gas下에서 保管하였다.

3.2.3. 生材의 有機溶媒 抽出物 및 tall oil에서 中性物質과 酸性物質의 分離

물과 Hcl 및 KOH로 swelling과 activation시킨 DEAE-Sephadex 2g을 buret에 채운 후 分離하고자 하는 物質을 칼럼 위에 부었다.

Diethyl ether:methanol:water(89:10:1) 溶液을 사용하여 中性物質을 溶出し킨 후, 다시  $\text{CO}_2$ 로 飽和시킨 diethyl ether:methanol(90:10) 溶液을 사용하여 樹脂酸과 脂肪酸을 溶出し켰다. 이때, ether의 揮發性에 의한 칼럼의 崩壞를 막기 위하여 20°C 이하에서 行하였다.

이때, 흐름속도는 40ml/hour로 하였다.

3.2.4. 中性物質의 saponification

DEAE.Sephadex 칼럼을 사용하여 分離한 中

性物質에 0.3g KOH를 물 2ml에 녹여 添加하고 methanol 5ml을 더하였다. 55°C의 恒温水槽에서 위의 溶液을 濃縮시키고 여기에 물 20ml을 붓고 1N Hcl로 中性化시킨 후 diethyl ether로 抽出하였다. 과량의 Hcl을 물로 완전히 除去하고 濃

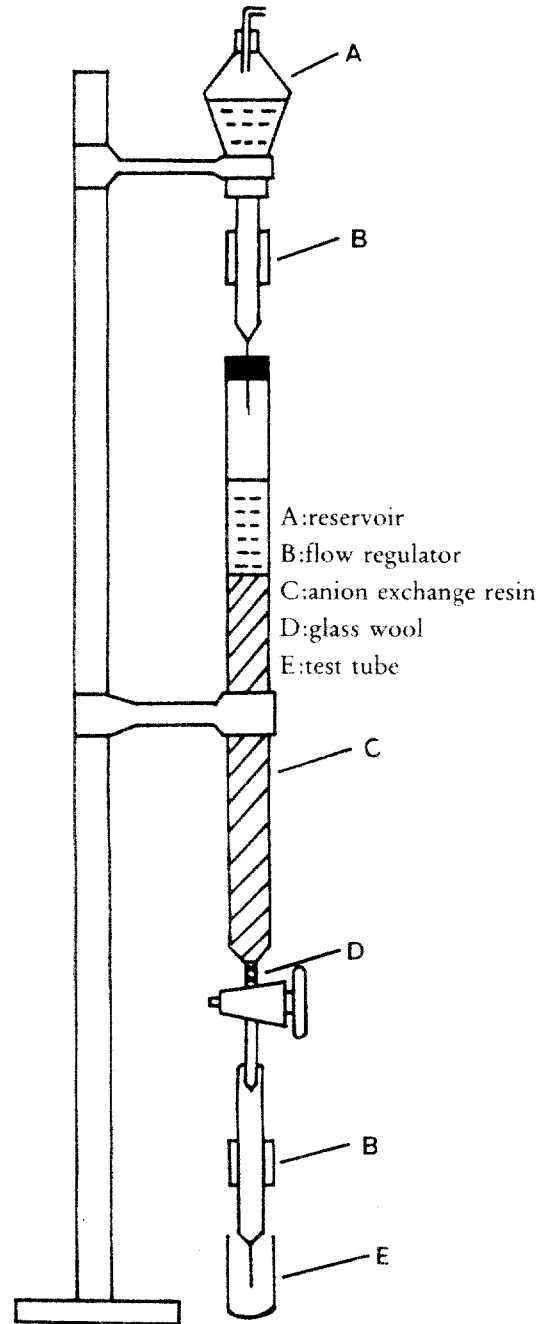


Fig. 2 The apparatus of anion exchange column chromatograph.

縮시킨 후 이것을 즉시 diethyl ether:methanol:water (89:10:1) 5ml에 溶解시켜서 앞의 方法과 同一하게 DEAE-Sephadex 칼럼을 通過시켜서 nonsaponifiable 部分과 生材 내에서 ester 形態로 存在하는 脂肪酸 部分으로 分離하였다.

3.2.5. 樹脂酸과 脂肪酸의 methylation

아래와 같은 裝置를 利用하여 만든 diazomethane 을 3.2.3. 과 3.2.4. 에서 얻은 溶液에 添加하여 methylation 시켰다.

3.2.6. 樹脂酸과 脂肪酸 部分에서 中性物質의 除去

Methylation 시킨 樹脂酸과 脂肪酸을 pentane 에 溶解시킨 후 aluminum oxide 칼럼으로 中性物質을 除去했다.

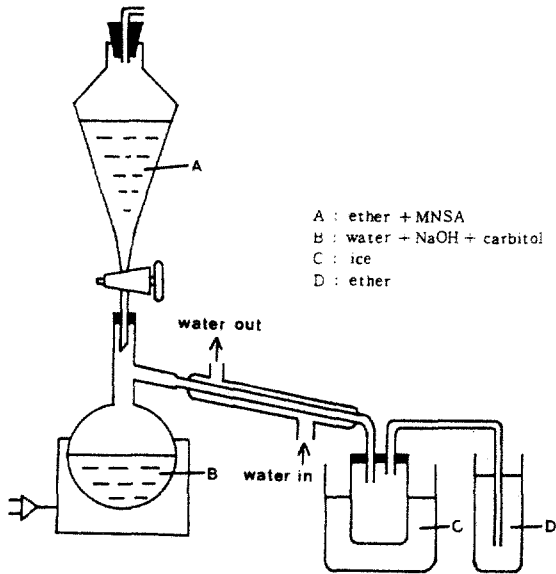


Fig. 3 The apparatus synthesizing diazomethane.

3.2.7. 樹脂酸과 脂肪酸의 分析

生材와 黑液에서 抽出한 樹脂酸과 脂肪酸을 Pye Unicam 社의 304 gas chromatograph 를 利用하여 分析하였고, 칼럼은 glass column 내에 Pye Unicam 社의 SE-30 과 OV-101 充塡物質을 充塡시켰다.

分析條件은 아래와 같다.

- Detector: Flame Ionization Detector(FID)
- Carrier gas: N<sub>2</sub> Flow rate: 30 ml / min
- Fuel gas: (1) Hydrogen, Flow rate: 33 ml / min
- (2) Air, Flow rate: 330 ml / min

Temperature: (1) Detector: 280 °C

(2) Injection port: 260 °C

(3) Column: a) SE-30: 250 °C

b) OV-101: 210 °C

4. 結果 및 考察

4.1. DEAE-Sephadex 칼럼에 의한 物質의 分離

DEAE-Sephadex 를 buret 에 充塡시킨 후 生材와 黑液에서 抽出한 物質을 각각 칼럼위에 붓고 전개溶媒 (diethyl ether:methanol:water, 89:10:1) 20 ml 을 흘려 보내 中性物質을 溶出시켰다. 이 단계에서는 樹脂酸과 脂肪酸이 溶出되지 않았다. 다시 전개溶媒로써 CO<sub>2</sub>로 飽和시킨 diethyl ether:methanol(90:10) 80 ml 을 부어 樹脂酸과 脂肪酸을 溶出시켰다.

Stephens 등이 사용한 정색반응으로써 溶出溶液내에 樹脂酸과 脂肪酸의 存在有無를 確認하였다.

4.2. 中性物質의 saponification

DEAE-Sephadex 칼럼으로 分離한 中性物質내에 存在하는 ester 形態의 脂肪酸을 分離하기 위하여 saponification 시킨 후, 이를 다시 앞의 方法과 同一하게 DEAE-Sephadex 칼럼을 利用하여 分離한 후 Stephens 등이 사용한 정색반응으로써 溶出溶液을 調査한 바 색깔變化가 거의 일어나지 않았다.

이는 生材를 有機溶媒로 抽出시 有機溶媒내에 存在하는 過酸化물에 의한 酸化 및 蒸解시 蒸解藥品에 의한 變化가 發生하였기 때문인 것으로 思料되며 가스 크로마토그램에서도 거의 peak 가 보이지 않았다.

4.3. Aluminum oxide 칼럼에 의한 中性物質의 除去

105±3°C 의 오븐에서 活性化시킨 aluminum oxide 를 직경 0.5cm, 길이 10cm의 칼럼에 充塡시킨 후 分析하고자 하는 物質을 pentane 에 溶解시켜 칼럼위에 붓고 15ml의 pentane 溶液을 흘려 보내서 中性物質을 除去하였다.

이때도 마찬가지로 정색반응을 實施하여 樹脂酸과 脂肪酸이 溶出되었음을 確認하였다.

4.4. 樹脂酸과 脂肪酸의 分析

樹脂酸과 脂肪酸의 定性分析은 標準物質의 retention time 을 調査하여 實施하였고, 定量分析은 아래의 式에 의하여 구하였다.

$$\text{Resin \& Fatty acid, percentage(\%)} = \frac{A}{B} \times 100$$

A : 각 成分의 peak 面積

B: 溶媒를 除外한 모든 peak 의 面積

4.4.1. Relative retention time(R.R.T.) 調査  
有機溶媒를 사용하여 生材에서 얻은 抽出液과 黑液에서 얻은 tall oil 을 개스 크로마토그래프를 분석하였다.

Table 2 와 3은 樹脂酸과 脂肪酸의 成分別

R.R.T. 를 나타낸 것이다.

本 實驗에 適用된 分析條件과 칼럼상에서 대부분의 脂肪酸 특히 탄소수가 20개 이하의 脂肪酸이 樹脂酸보다 먼저 溶出되었으며 樹脂酸에서는 pimaric-type acid 가 abietic-type acid 보다 빨리 溶出되었다.

또한 탄소수가 적은 分子일수록 빨리 溶出되었음을 알 수 있는데, 이것은 zinkel<sup>18)</sup> 등이 200℃에서 樹脂酸과 脂肪酸을 DEGS 칼럼으로 分析한 결과 탄소수가 增加함에 따라 retention time 이 增加한다는 研究結果와 一致하고 있다.

그리고 SE-30 칼럼이 OV-101 칼럼보다 樹脂

Table 2: Relative retention times for resin and fatty acid methyl esters in petroleum ether extract and tall oil

Acid	Petroleum ether extract		Tall oil	
	SE-30	OV-101	SE-30	OV-101
14:0	0.16	0.12	0.15	0.12
16:0	0.22	0.22	0.22	0.22
18:3	0.48	0.37	0.49	0.38
18:0	0.59	0.50	0.59	0.52
18:2	0.75	0.70	-	-
pimaric-type	1.00	1.00	1.00	1.00
abietic-type	1.66	1.75	1.53	1.65
22:0	1.92	2.31	1.89	-

Section A: Methyl pimarate internal standard

14:0=myristic acid

16:0=palmitic acid

18:3=linolenic acid

18:0=stearic acid

18:2=linoleic acid

22:0=behenic acid

Table 3: Relative retention times for resin and fatty acid methyl esters in petroleum ether extract and tall oil

Acid	Petroleum ether extract		Tall oil	
	SE-30	OV-101	SE-30	OV-101
14:0	0.27	0.24	0.26	0.24
16:0	0.37	0.43	0.38	0.44
18:3	0.82	0.74	0.83	0.74
18:0	1.00	1.00	1.00	1.00
18:2	1.28	1.39	-	-
pimaric-type	1.70	1.98	1.69	1.94
abietic-type	2.82	3.48	2.59	3.20
22:0	3.27	4.57	3.18	-

Section B: Methyl stearate internal standard

Table 4: Retention times for resin and fatty acid methyl esters in petroleum ether extract and tall oil

Acid	Petroleum ether extract		Tall oil	
	SE-30	OV-101	SE-30	OV-101
14:0	0.71	1.93	0.68	1.92
16:0	0.99	3.54	0.99	3.53
18:3	2.20	6.03	2.18	6.00
18:0	2.67	8.14	2.62	8.11
18:2	3.41	11.34	-	-
pimaric-type	4.54	16.14	4.43	15.74
abietic-type	7.54	28.36	6.73	25.92
22:0	8.72	37.23	8.32	-

Table 5: Resin and fatty acid composition in petroleum ether extract and tall oil

Acid	Petroleum ether extract		Tall oil	
	SE-30	OV-101	SE-30	OV-101
14:0	0.29	0.09	3.60	1.07
16:0	0.04	0.03	1.88	0.15
18:3	0.06	0.11	0.54	0.37
18:0	0.20	0.25	0.76	0.12
18:2	0.04	0.02	-	-
pimaric-type	9.80	10.20	8.92	9.27
abietic-type	89.36	87.90	82.80	83.60
22:0	0.05	0.13	0.10	-
unknown	0.23	1.21	1.40	5.38

酸과 脂肪酸을 훨씬 빨리 溶出시키는 데, 이는 SE-30 칼럼과 OV-101 칼럼의 分子構造의 差異 및 特性에 基因한 정지상(stationary phase)과 分析하고자 하는 物質간의 相互作用이 SE-30 칼럼이 OV-101 칼럼보다 적기 때문인 것으로 思料된다(Table 4).

그러나 methyl pimarate 와 methyl stearate 를 internal standard 로 사용하여 구한 r.r.t. 는 거의 같은 값을 나타내고 있다.

#### 4.4.2. 樹脂酸과 脂肪酸의 組成

리기다소나무의 有機溶媒 抽出物과 黑液으로부터 얻은 tall oil 의 組成을 調査한 바 주로 abietic-type acid 로 構成되어 있음을 알 수 있었다. 그 다음이 pimaric-type acid 로 이 두개의 成分이 有機溶媒 抽出物과 tall oil 의 거의 대부분을 차지하고 있다. 그리고 여러가지의 脂肪酸이 소량으로써 存在하고 있다.

그러나 生材의 抽出物과 tall oil 의 組成을 비

較하여 보면 Table 5 에서 보는 바와 같이 差異가 있음을 알 수 있는데, tall oil 의 경우 SE-30 칼럼으로 分析한 결과 生材 抽出物에 비해 脂肪酸은 減少하였으며, 상대적으로 確認되지 않은 物質이 상당히 增加하였는데, 이는 蒸解시의 高温과 藥品에 의해서 樹脂酸과 脂肪酸의 異性質化가 일어나거나 또는 不飽和 脂肪酸의 二重結合의 그 位置의 變化가 일어난 것으로 思料된다.

또한 tall oil 의 경우 OV- 칼럼에서도 SE-30 과 마찬가지로 生材 抽出物에 비해 전체적인 脂肪酸의 含量은 增加한 반면 樹脂酸의 含量은 減少하였으며, 상대적으로 確認되지 않은 物質이 상당히 增加하였다.

그러나 SE-30 과 OV-101 칼럼과의 가장 큰 差異로는 tall oil 의 경우 SE-30 칼럼에서는 檢出된 behenic acid 가 OV-101 칼럼에서는 檢出되지 못하였다. 또한 SE-30 칼럼에서는 tall oil 내에 存在하는 脂肪酸의 含量이 生材 抽出物에 비

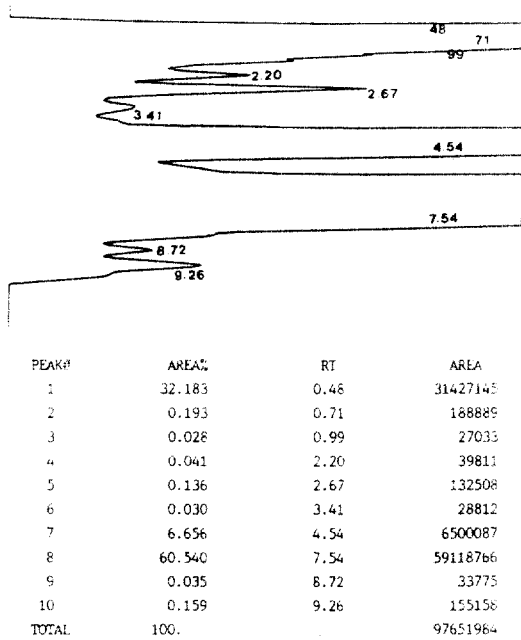


Fig. 4 Gas chromatogram of resin and fatty acid methyl esters in petroleum ether extract on SE-30 at 250°C

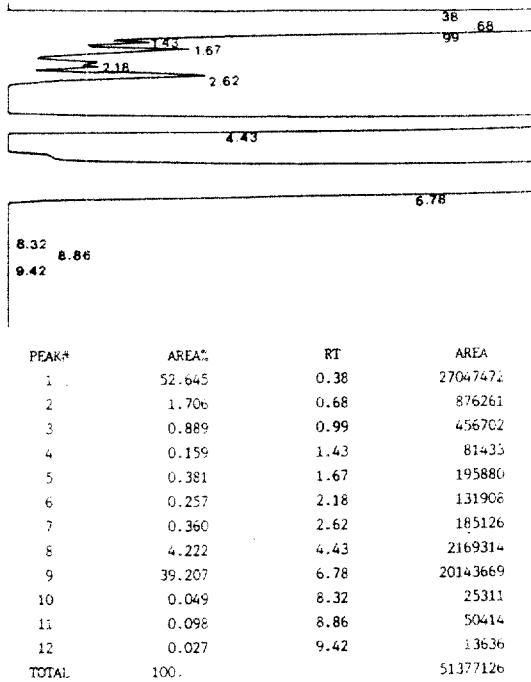


Fig. 5 Gas chromatogram of resin and fatty acid methyl esters in tall oil on SE-30 at 250°C

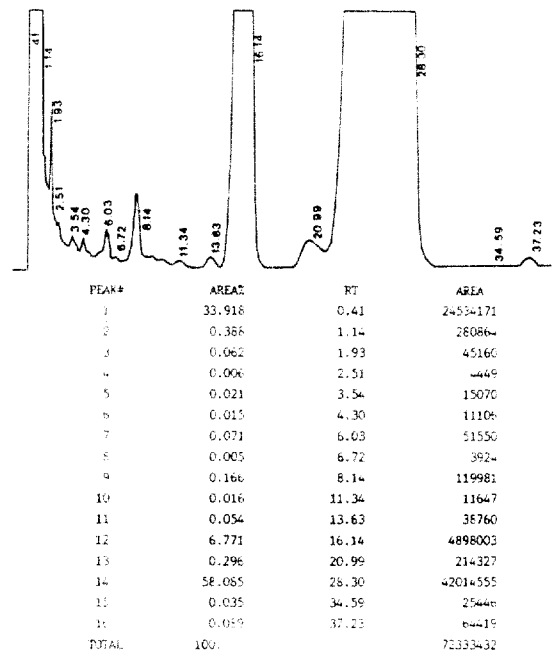


Fig. 6 Gas chromatogram of resin and fatty acid methyl esters in petroleum ether extract on OV-101 at 210°C

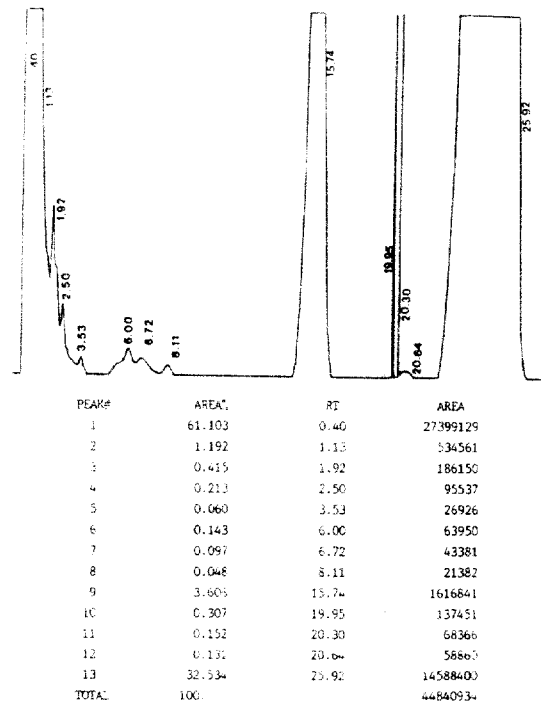


Fig. 7 Gas chromatogram of resin and fatty acid methyl esters in tall oil on OV-101 at 250°C



해 전체적으로 增加한 것으로 나타난 반면, OV-101 칼럼에서는 stearic acid 가 감소한 것으로 나타났다.

한편 生材 抽出物과 tall oil 을 構成하는 樹脂酸과 脂肪酸의 組成이 칼럼의 종류에 따라 틀리게 나타났으며 개개成分의 增減比率도 틀리게 나타났는데, 이것은 樹脂酸과 脂肪酸의 異性質和 뿐만 아니라, 특히 zinkel<sup>15)</sup> 등이 發表한 개개의 成分에 대한 칼럼의 quantitative correction factor 가 틀리기 때문인 것으로 思料된다.

樹脂酸과 脂肪酸의 개스크로마토그램을 살펴보면 生材 抽出物과 tall oil 간에 상당한 差異가 있는데, 특히 stearic acid 와 pimatic-type acid 사이에 生材 抽出物에서는 檢出되지만 tall oil 에서는 檢出되지 않는 部分이 보이는데, SE-30 과 OV-101 칼럼에서 동시에 나타나는 것으로 보아 生材 抽出物에서는 檢出되는 物質들이 蒸解하는 동안 熱이나 藥品에 의해 다른 物質로의 轉移 또는 異性質化가 發生한 것으로 思料된다.

그리고 pimatic-type acid 와 abietic-type acid 는 두개의 칼럼상에서 확실히 分離가 되었으나, 脂肪酸은 分子構造의 類似性과 여러 가지의 異性質體 때문에 뚜렷한 分離가 이루어지지 않는지만 탄소수에 따라서 그리고 二重結合의 存在有無에 따라서 分離가 이루어졌음을 알 수 있다. 이것은 zinkel<sup>15)</sup> 등의 研究結果와 一致하고 있다.

또한 OV-101 칼럼으로 分析한 개스크로마토그램을 살펴보면 pimatic-type acid 와 abietic-type acid 사이에 生材 抽出物에서는 보이지 않는 두개의 peak 가 tall oil 에서는 나타났으나 SE-30 칼럼으로 분석한 개스크로마토그램에서 나타나지 않았다.

대체적으로 OV-101 칼럼으로 分析한 개스크로마토그램이 SE-30 칼럼보다는 많은 物質을 檢出하였는데, 이는 SE-30 의 총 retention time 이 OV-101 보다 짧기 때문에 두개 이상의 物質이 한 개의 peak 로써 나타났기 때문인 것으로 思料된다.

### 5. 結 論

Petroleum ether 로 리기다 소나무 (*Pinus rigida*) Mill. 에서 얻은 抽出液과 黑液에서 얻은 tall oil 을 樹脂酸과 脂肪酸으로 分離하여 이를 개스크로마 토그래프로 分析하였다.

그 結果는 다음과 같다.

- (1) 生材에서 ester 形態로 存在하는 脂肪酸은 petroleum ether 로 抽出時 有機溶媒내에 存在하는 過酸化物和 蒸解時 蒸解藥品에 의한 組成成分의 變化가 있었다.
- (2) 樹脂酸에서는 pimatic-type acid 가 abietic-type acid 보다 먼저 溶出되었으며, 대부분의 脂肪酸은 탄소수가 적을수록 먼저 溶出되었다.
- (3) OV-101 칼럼에 비해 SE-30 칼럼의 retention time 이 훨씬 작지만 methyl stearate 와 methyl pimicrate 를 internal standard 로 사용하여 구한 relative retention time 은 거의 같은 값을 나타내고 있다.
- (4) *Pinus rigida* Mill. 의 有機溶媒 抽出物과 黑液으로부터 얻은 tall oil 은 주로 樹脂酸으로 構成되어 있고 특히 abietic-type acid 의 含量이 매우 높았다.
- (5) 黑液에서 얻은 tall oil 의 組成은 生材의 有機溶媒 抽出物에 비해 脂肪酸의 含量이 增加한 반면 樹脂酸의 含量은 減少하였다. 또한 蒸解時 高温과 蒸解藥品에 의하여 不飽和 脂肪酸의 二重結合 位置의 變化 및 異性質化가 發生하여 未確認 物質의 量이 增加하였다.

### 6. 摘 要

本 實驗은 리기다소나무 (*Pinus rigida* Mill.) 를 petroleum ether 로 抽出한 抽出液과 黑液으로부터 얻은 tall oil 과의 組成의 變化를 調査하기 위하여 實施하였다.

生材의 有機溶媒 抽出液과 tall oil 을 DEAE-Sephadex 칼럼과 aluminum oxide 칼럼을 사용하여 樹脂酸과 脂肪酸으로 分離한 후 이를 개스크로마토 그래프로 分析하였다.

本 實驗에서 얻은 結果는 다음과 같다. 生材의 有機溶媒 抽出液과 tall oil 은 주로 樹脂酸으로 構成되어 있고 특히 abietic-type acid 의 含量이 매우 높게 나타났으며, tall oil 의 組成은 生材의 有機溶媒 抽出物에 비해 脂肪酸의 含量이 增加한 반면 樹脂酸은 減少하였고, 蒸解時 高温과 蒸解藥品에 의하여 不飽和 脂肪酸의 二重結合 位置의 變化 및 異性質化에 의하여 未確認 物質의 量이 增加하였다.

## Literature Cited

1. Anthony H. Conner and John W. Rowe. 1977. New neutral diterpenes from southern pine tall oil. *Phytochemistry*. Vol. 16: 1777-1781.
2. Anthony H. Conner, Richard R. Koepsel, D. Perlman, Robert B. Bates and George R. Kriek. 1980. Decahydro-7-oxo-6 $\alpha$ -methylcyclopenta(f)(1) benzopyran-2-carboxyl acid: A metabolite formed from sterols by *Nocardia* sp. *Journal of Applied Biochemistry*. Vol. 1: 247-255.
3. Bristow, O.J., R.F. Sultze and R.R. Chase. 1957. Soap skimmer studies by analyses of feed and skimmed liquors. *Tappi* 40(10): 809-812.
4. Browning, B.L. 1967. *Methods of wood chemistry*. Vol. I: 115-205.
5. Clifford W.J. Chang and S.W. Pelletier. 1966. Gas chromatographic study of the separation of resin acid methyl esters on a QF-1 column. *Analytical Chemistry* 38(9): 1247-1248.
6. Duane F. Zinkel. 1977. Stability of tall oil precursors in black liquor. *Tappi* 60(2): 129-130.
7. Duane F. Zinkel. 1975. Tall oil precursors of loblolly pine. *Tappi* 58(2): 118-121.
8. Duane F. Zinkel and C.C. Engler. 1977. Gas liquid chromatography of resin acid esters. *Journal of Chromatography*. 245-252.
9. Duane F. Zinkel and Daniel O. Foster. 1980. Tall oil precursors in the sapwood of four southern pine. *Tappi* 63(5): 137-139.
10. Duane F. Zinkel and J.W. Rowe. 1964. Thin-layer chromatography of resin acid methyl esters. *Journal of Chromatography*. Vol. 13: 74-77.
11. Duane F. Zinkel and J.W. Rowe. 1964. A rapid method for the quantitative separation without alteration of ether-soluble acidic and neutral materials. *Analytical Chemistry* 36(6): 1160-1161.
12. Duane F. Zinkel, J.W. Rowe, Lester C. Zank, D.W. Gaddie and E.R. Ruckel. 1969. Unusual resin acids in tall oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 46(11): 633-634.
13. Duane F. Zinkel and Lester C. Zank. 1968. Separation of resin from fatty acid methyl esters by gel-permeation chromatography. *Analytical Chemistry* 40(7): 1144-1146.
14. Duane F. Zinkel, Mary B. Lathrop and Lester C. Zank. 1968. Preparation and gas chromatography of the trimethylsilyl derivatives of resin acid and the corresponding alcohols. *Journal of Gas Chromatography*. Vol. 6: 158-160.
15. Duane F. Zinkel and F.H. Max Nestler. 1967. Quantitative gas liquid chromatography of fatty and resin acid methyl esters. *Analytical Chemistry* 39(10): 1118-1124.
16. Duane F. Zinkel and F.H. Max Nestler. 1963. Separation of the methyl esters of resin acid by gas liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 35(11): 1747-1749.
17. Genge, C.A. 1959. Resin acid: Analysis of mass spectrometer (as methyl esters). *Analytical Chemistry* 31(11): 1750-1753.
18. Harzemsah Hafizoglu. 1987. Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. *Holzforchung* 41(1): 27-38.
19. Harzemsah Hafizoglu. 1987. Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. *Holzforchung* 41(2): 73-77.
20. Hermann Schlenk and Joanne L. Gellerman. 1960. Esterification of fatty acids with diazomethane on a small scale. *Analytical Chemistry* 32(11): 1412-1414.
21. Hiroki Akimoto and Masashi Sumimoto. 1980. Extractives from the temperature wood species in pulping and papermaking I. *Mokuzai Gakkaishi* 26(5): 347-357.
22. Hudy, J.A. 1959. Resin acids: Gas chromatography of their methyl esters. *Analytical Chemistry* 31(11): 1754-1756.
23. Oktay Torul and Aral Olcay. 1984. Terpene hydrocarbons of soxhlet and supercritical-gas extracts of oriental spruce and oriental beech. *Holzforchung*. Vol. 38: 221-224.

24. Ray V. Lawrence. 1962. Composition studies on gum and tall oil rosin. *Tappi* 45(8): 654-656.
25. Robert L. Stephens and Ray V. Lawrence. 1962. The spectrophotometric determination of abietic-type dienoic rosin acids. *Analytical Chemistry* 34(2): 199-201.
26. Saltsman, W. and K.A. Kuiken. 1959. Estimation of tall oil in sulphate black liquor. *Tappi* 42(11): 873-874.
27. Thomas W. Brooks, Gordon S. Fisher and N. Mason Joye, Jr. 1965. Gas liquid chromatographic separation of resin acid methyl esters with a polyamide liquid phase. *Analytical Chemistry* 37(8): 1063-1064.
28. Wilhelm Stoffel, Florence Chu and Edward H. Ahrens, Jr. 1959. Analysis of long-chain fatty acids by gas-liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 31(2): 307-308.