

國産 및 外國産 樹種의 熱水抽出物이 시멘트硬化에 미치는 影響에 대한 薄層크로마토그래피의 分析*1

徐珍錫*2

Thin Layer Chromatography on the Influence of Hot Water Extractives of Domestic and Foreign Wood Species on the Cement Setting*1

Jin-Suk Suh*2

ABSTRACT

Hot water extractives of sawdust /particle from domestic and foreign wood species, which were composed of pitch pine, Korean pine, larch, Italy poplar, acacia and oak as Korean wood species, Malaysian oil palm and German spruce were quantitatively analyzed with thin layer chromatography. Sugar components of saccharose, galactose, glucose, fructose and arabinose were contained in these wood species.

It was assumed that arabinose and glucose are major inhibitory components against cement hardening in larch and oil palm, respectively, since both species contain a large amount of each sugar. In contrast, fructose might not influence so badly on a cement hardening, when considering that fructose was contained much in Italy poplar with a good cement hardening character.

Galactose was a minor component.

Keywords : Hot water extractives, domestic and foreign wood species, thin layer chromatography, inhibitory components, cement hardening

1. 緒 論

시멘트는 無機된 物質로서 물과 結合하는 水和反應을 통해 發熱하며 結晶質을 크게 形成하여 가는 接着固化的 性質을 지니고 있다. 이러한 시멘트는 建築用 보드재료로 많이 사용되는 바, 보통 木材과티클 또는 纖維形態로 混用이 취해지고 있다. 木質은 물에 溶出될 수있는 可溶性 糖類와 타닌,

페놀성분 등을 含有하고 있어 이러한 물에 溶脫된 抽出成分이 시멘트의 水和反應을 阻害하는 錯化物 (complex) 등을 形成하는 것으로 알려져 있다.

보드의 製造現況으로서, 中·高密度 포틀랜드시멘트 結合 파티클보드는 美國 California의 Elmen-dorf研究所에서 1960年代 初에 開發되어, 現在 世界的으로 30餘 工場이 보드를 生産하고 있다.¹⁾ 시멘트硬化 阻害要因 究明에 관련한 研究로서 H.

*1. 接受 1993年 5月 7日 Received May 7, 1993

*2. 林業研究院 Forestry Research Institute, Seoul 130-012. Korea

G. Schwarz 等²⁾이 너도밤나무파티클을 大氣條件에 暴露(aging)함으로써, 可溶性 糖含量을 감소시켜 硬化適性을 良好하게 할 수 있고, 加성소다液을 包含한 冷水·熱水抽出이 hemicellulose를 주로 除去함으로써 硬化阻害性 物質을 없앨 수 있다고 報告하였다.

M. H. Simatupang 은 cement paste中的 glucose, cellobiose 및 木材分解產物을 薄層크로마토그래프와 이온交換樹脂를 利用하여 調査함으로써 硬化遲延役割을 하는 成分에 대해 分析하였으며³⁾, 早期硬化를 위한 magnesia cement의 適正 硬化條件을 究明하였고, portland cement의 硬化障礙 成分에 대한 分析 結果, 可溶性 탄수화물과 페놀成分, 그리고 세포막의 알칼리 可溶成分이 이에 作用한다고 하였다.⁴⁾

또한, M. H. Simatupang¹⁾은 石膏와 magnesia 및 portland cement의 化學成分에 關한 硬化發現機構와 無機質보드의 製造工程 現況을 소개하였으며, O. Faix 等⁵⁾은 포틀랜드시멘트의 化學的 組成成分과 硬化機構 그리고 木材內 含有한 糖成分이 이들 경화에 미치는 反應過程 및 보드의 機械的인 性質에 미치는 影響을 檢討하고, 이들 硬化阻害를 減少할 수 있는 處理方案을 既 研究된 資料를 中心으로 要約 發表한 바 있다.

F. W. Bröker 等⁶⁾은 시멘트硬化阻害成分에 대한 薄層크로마토그래피의 分析方式에 根據하여, cement suspension의 噴霧, anilinphthalate의 處理 및 紫外線透射 結果, 페놀成分 및 리그닌술포산이 너도밤나무, 落葉松, niangon 및 movingui의 阻害成分임을 밝혔다.

城基義 等⁷⁾은 X線回折에 의해 水和度를 測定하고, western redcedar 心材가 相當量의 methanol 抽出成分을 包含하였고 이것이 시멘트硬化를 阻害한다고 報告하였다. 安田征市 等⁸⁾은 杉나무 心材의 主 硬化阻害成分을 檢出하고 硬化促進劑로서 各 $CaCl_2$, $AlCl_3$ 와 $MgCl_2$ 의 水和反應性에 대해서 究明하였다.

本 研究에서는 國產 및 外國產 樹種의 톱밥파티클을 熱水抽出하고 이에 包含된 糖成分을 薄層크로마토그래프로 分析하여 定量化하는 한편, 이들 樹種 파티클을 混合製造한 시멘트剪斷試驗片의 剪斷強度에 比肩해 봄으로써 含有된 糖成分의 硬化阻害性을 考察해 보고자 하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

冷水 및 熱水抽出을 위한 氣乾톱밥 試料를 國產 리기다소나무, 잣나무, 落葉松, 이태리포플러, 아카시아 및 신갈나무의 6樹種, 말레이시아產 종려나무(oil palm), 그리고 獨일產 가문비나무를 使用하여 0.3~1.0mm 格子의 선별체를 통과하는 조건으로 調製하였다.

薄層板(thin layer plate)으로서 Kieselgel板(유리形)을 使用했다. 以外에 展開液 및 色色(指示)用 藥液을 準備하였으며, 標準試藥인 糖類로서 xylose, arabinose, mannose, galactose, glucose, fructose 및 saccharose와 木材抽出液을 調劑하였다.

2.2 實驗 및 試驗方法

前項에서 調製한 氣乾톱밥 21g을 蒸溜水 500cc에 分 다음, 60℃로 조절하여 熱板위에서 2時間 magnetic stirrer로 저으면서 加熱하여 熱水抽出하였다. 그 때 종이필터 附着 濾過器를 使用하면서 減壓濾過한 다음 다시 한번 Druck Filter(membrane 및 glassfiber vorfilter 附着)를 통해 濾過하여 微細한 톱밥과 不純物을 除去하여, 40℃로 調節된 水槽內에서 回轉하는 濃縮器(rotary evaporator)에 이 抽出水溶液을 넣어 一定한 速度로 減壓濃縮하였다. 最終 固體狀으로 抽出殘分이 남을 때 농축을 中止하고 이것을 減壓한 데시케이터내에 넣어 含有된 水分을 제거하도록 하였다. 이렇게 준비된 抽出試料를 溶媒에 녹여 membrane- 및 glassfiber vorfilter가 끼워진 注射器內를 通過시킴으로써 最終 滴下液을 調製하였다.

이와 並行하여 糖의 一定 濃度(0.15%, 0.05%, 0.03% 및 0.01%)의 標準液을 물과 ethanol의 混合比率를 75:25로 한 溶媒로써 調劑하였으며, 木材 抽出液에 대해서는 熱水抽出殘分을 물만을 溶媒로 하여 5%濃度로 溶液化한 比較試料를 만들었다. 위 糖標準液의 濃度는 數회에 걸친 크로마토그래프 試驗結果 比較 추출액의 色色된 斑點과 色對比를 할 수 있고, 박층판위에 발현되는 色相을 감안하여 조제하였다. 이와 같이 調整된 標準糖液과 比較抽出液을 薄層板위에 0.7cm정도의 띠狀으로 下部邊에서 1.5cm의 水平線上에 一定間隔으로 自動滴下機(TLC Applicator AS 30)로 1~4 μ 씩 Kieselgel板에 적하한 뒤, 전개액으로서 acetonitril:물의 비율을 85:15로 혼합한 槽內에 30分間, 1回 浸漬

한 다음 꺼내어 10餘分間 氣乾시켰다. 그후 0.25g의 naphthalin- 1, 3-diol(naphtoresorcinol)을 100 ml 의 ethanol에 녹인 다음, 1cc의 黃酸을 혼합한 呈色液 槽內에 넣어 8秒間 展開板面을 浸漬하고 꺼내어 역시 10여분간 氣乾시켰다. 그 다음 120℃, 10分 乾燥機內에서 乾燥하여 發色을 完了한後, Densitometer(CD 60·Desaga, Heidelberg)에 의해 發色部分의 定量分析(quantitative analysis)을 實現하였다. 이 때 나온 定量데이터로부터, 즉 展開斑點의 濃艶(Fleck intensity)에 關聯하여 各 滴下量을 plot한 相關直線그래프로부터 最終 糖成分의 含量을 分析하였다.

한편, 直徑 5cm, 두께 約 1.2cm의 本質-시멘트 複合體를 製造하여 養生한 다음, 熱熔融·常溫固化型 樹脂를 사용하여 圓盤形 鐵板에 附着한 試驗片을 만들고 強度試驗機上에서 垂直荷重을 加해 그 剪斷強度를 測定함으로써 硬化度의 指標로 하였다. 위의 剪斷強度와 薄層크로마토그래피에 의해

定量된 抽出成分을 最終的으로 對比하여 考察하였다.

3. 結果 및 考察

Fig. 1의 薄層크로마토그래프에서 보는 바와 같이, 數回 呈色試驗 結果 最下位에 나타난 성분은 saccharose로서 滴下地點으로부터 35~37.5mm에 位置하였으며, galactose가 40~42.9mm上에, glucose가 43.5~46.9mm上에, fructose가 45.6~49.1mm上에, 그리고 最上位에 arabinose가 51.6~56.1mm의 位置에 發色하였다. 各 樹種別 추출물에 包含된 이들 糖과 程度를 定量分析한 結果는 Fig. 2~6과 같았다.

Saccharose는 가문비나무에 가장 많은 $1.12\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 落葉松에 $0.08\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ($0.15\mu\text{g}/2\mu\text{l}$)가 包含되어 있었다.

Galactose는 잣나무에 $0.18\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ($0.36\mu\text{g}/2\mu\text{l}$)

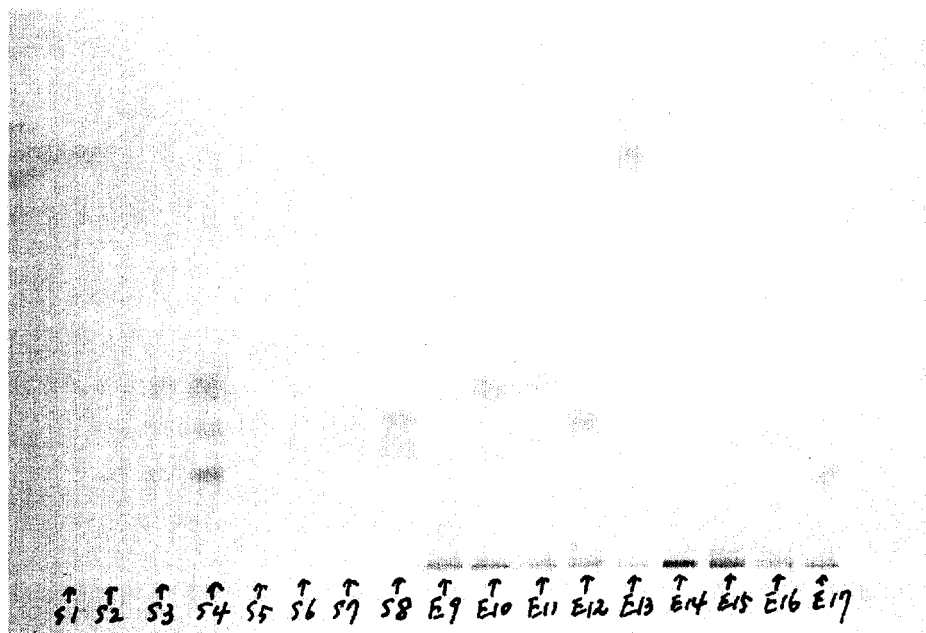


Fig. 1. Thin layer Chromatograph prepared at several concentrations of sugar standards and hot water extractions.

*1 Sugar standard mixed with arabinose, glucose and saccharose: S1-0.01%, S2-0.03%, S3-0.05%, S4-0.15%

*2 Sugar standard mixed with fructose and galactose: T5-0.01%, S6-0.03%, S7-0.05%, S8-0.15%

*3 5% conc. extractions of pitch pine(E9), Korean pine(E10), larch(E11), Italy poplar(E12), acacia(E13), oak(E14), oil palm(E15), fermented oil palm(E16) and spruce(E17)

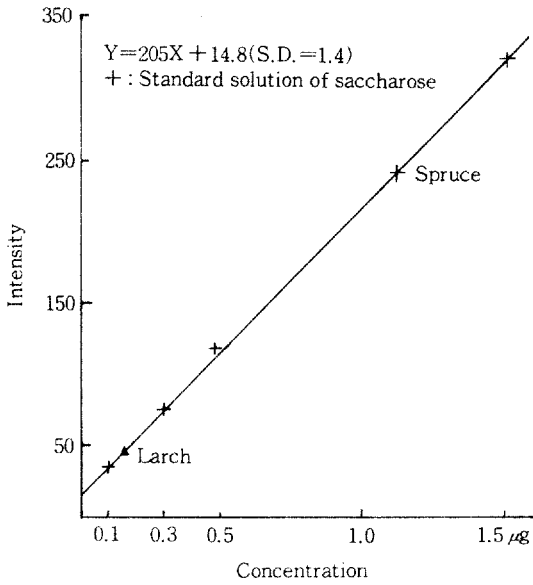


Fig. 2. Concentration of saccharose contained in the hot water extracts of some wood species by TLC-quantitative analysis

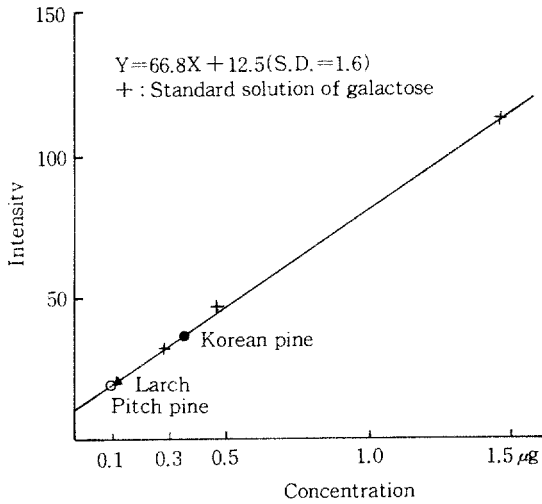


Fig. 3. Concentration of galactose contained in the hot water extracts of some wood species by TLC-quantitative analysis

, 그다음 낙엽송과 리기다소나무에 각각 0.06μg / μl (0.11μg / 2μl), 0.03μg / μl (0.10μg / 4μl)로서 낮은 함량을 나타냈다.

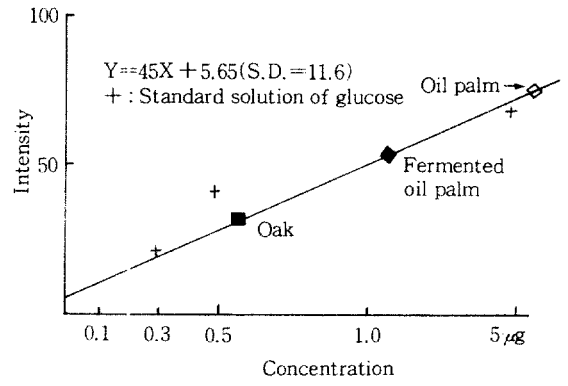


Fig. 4. Concentration of glucose contained in the hot water extracts of some wood species by TLC-quantitative analysis

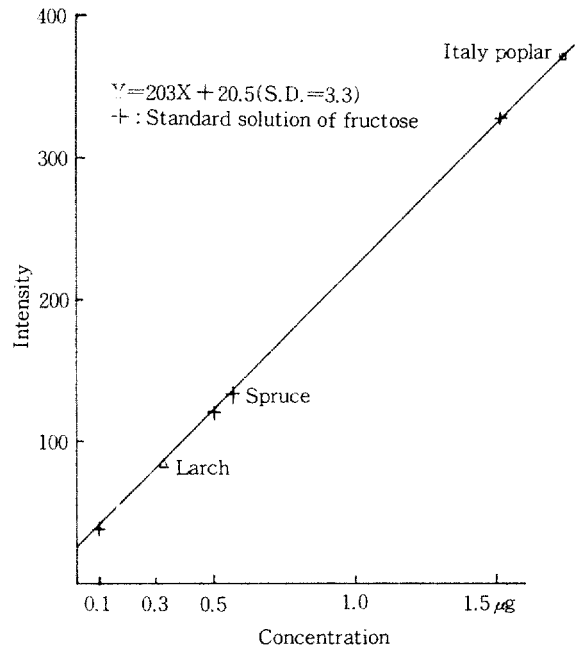


Fig. 5. Concentration of fructose contained in the hot water extracts of some wood species by TLC-quantitative analysis

Glucose는 종려나무에 가장 많은 0.78μg / μl (1.57μg / 2μl), 醱酵한 종려나무에 0.54μg / μl (1.09μg / 2μl)로 相當量 發現되었으며, 참나무에

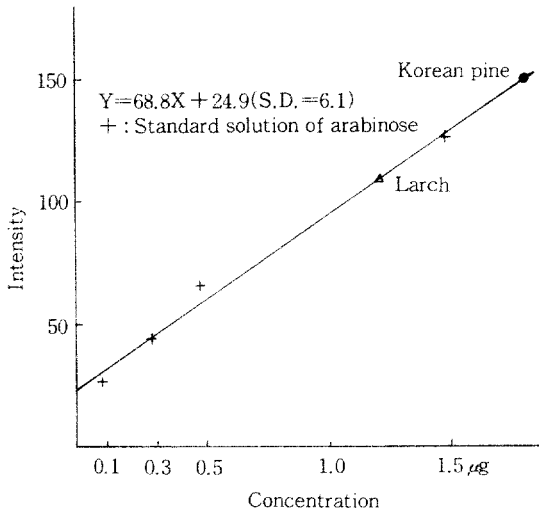


Fig. 6. Concentration of arabinose contained in the hot water extracts of some wood species by TLC-quantitative analysis

0.29 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ (0.58 $\mu\text{g}/2\mu\text{l}$)가 포함되어 있었다.

Fructose는 이태리포플러에 가장 많은 1.71 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 가문비나무에 0.56 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 그리고 낙엽송에 0.16 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ (0.31 $\mu\text{g}/2\mu\text{l}$)가 포함되어 있었다.

Arabinose는 잣나무에 0.91 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ (1.82 $\mu\text{g}/2\mu\text{l}$)로서 가장 많은 함유를, 역시 낙엽송에 0.62 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ (1.23 $\mu\text{g}/2\mu\text{l}$)로相當量 包含하고 있었다.

以上, 材別로 가장 多量 含有된 糖成分은 fructose였고, arabinose, glucose 및 saccharose가 그다음으로 많이 含有되어 있었으며, galactose가 材內에 가장 少量 含有되어 있었다.

한편, 供試樹種의 톱밥을 混入·製造한 木質·시멘트 硬化試驗片의 剪斷強度 (Table 1)를 크로마토그래프 結果로부터 各 樹種別 抽出物에 含有된 糖種類 및 含量과 聯關시켜 그 影響을 推定하여보았다.

이 結果에 의하면, 硬化適性이 나쁜 아카시아의 薄層크로마토그래프에서는 糖成分이 檢出되지 않았고, 薄層板上層에 靛靛性 抽出物 (타닌 등 包含)로 推定되는 成分이 發色됨으로써 靛靛成分도 시멘트硬化에 逆影響함을 看破할 수 있었다. 그리고 arabinose는 잣나무와 落葉松, fructose는 이태리포플러와 가문비나무, glucose는 종려나무와 신갈나무에 多量 含有되어 있었다. 따라서 剪斷強度가 0.9kg/cm²로 硬化性이 不良한 것으로 나타난 落

Table 1. Shear strengths of cement bonded-sawdust composites fabricated by cold pressing with /without hardening accelerator ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) and CO_2 gas injection

Specimen	Shear strength (kg/cm ²)* ¹		
	I	II	III
Pitch pine	2.6	9.2	12.8
Korean pine	2.6	8.2	11.4
Larch	0.9	10.1	19.3
Italy poplar	16.8	17.6	19.5
Acacia	1.6	9.0	14.1
Oak	4.9	10.0	11.9
Oil palm	2.3	14.6	18.7
Oil palm* ²	1.1	9.8	17.1
Spruce	13.2	15.0	16.9

*¹ I : Cold pressing without hardening accelerator

II : Cold pressing with hardening accelerator

III : CO_2 gas injection

*² Fermented

葉松의 主 沮害成分은 arabinose이고, 이에 反해 剪斷強度가 16.8kg/cm²로 硬化性이 硬化促進處理에 關係없이 良好한 이태리 포플러에는 fructose가 多量 含有된 점으로 미루어 fructose는 硬化沮害에 그다지 影響을 미치지 않음을 類推할 수 있었다. 한편, glucose는 硬化性이 나쁜 편인 종려나무에 多量 含有하고 있으므로 역시 硬化沮害 要因으로 作用하리라 推察되며, saccharose는 전단강도가 13.2kg/cm²로 硬化性이 良好한 가문비나무에 多量 包含되어 있고, 硬化性이 나쁜 落葉松에도 包含된 점으로 미루어 다른 糖成分에 비해서는 強度에 敏感하게 影響하지 않는 成分으로 推料된다.

4. 結 論

國產 및 外國產 樹種의 톱밥과티클을 熱水抽出하고 이에 包含된 糖成分을 薄層 크로마토그래프에 의해 分析·定量한 結果, 本研究의 木質試料에 大部分 含有된 成分은 saccharose, galactose, glucose, fructose 및 arabinose임이 밝혀졌다. 그리고, arabinose는 잣나무와 落葉松, fructose는 이태리포플러와 가문비나무, glucose는 종려나무와 참나무에 多量 含有되어 있었다. 따라서 硬化性이 나쁜 것으로 알려진 落葉松의 主 沮害成分은 arabinose이고, glucose는 硬化性이 나쁜 편인 종

려나무에 多量 含有하고 있으므로 역시 硬化阻害 成分 이라 할 수 있었다. 이에 反해 硬化性이 良好한 이태리포플 러에는 fructose가 多量 含有된 점 으로 미루어 fructose는 硬化阻害에 그다지 影響을 미치지 않음을 類推할 수 있었다. 위 5成分 中 galactose가 材內에 가장 少量 含有되어 있었다.

謝 辭

독일에서의 海外研究期間中 財政的인 도움을 주신 Carl Duisberg Gesellschaft e. V. 및 Zentralstelle für Arbeitsvermittlung, 研究滯在 機關이었던 Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes의 所長 Prof. Dr. H. Nimtz, 그리고 本研究를 위한 實驗 試料와 機器를 提供하여 圓滑한 研究가 되도록 하여 주신 Dr. M. H. Simatupang께 感謝드립니다.

參 考 文 獻

1. Simatupang, M. H. and R. L. Geimer. 1990. Inorganic binder for wood composites: feasibility and limitations. Wood Adhesives 1990 Proceedings of a symposium sponsored by USDA Forest Service FPL and FPRS
2. Schwarz, H. G. und M. H. Simatupang. 1984. Eignung des Buchenholzes zur Herstellung zementgebundener Holzwerkstoffe. *Holz Roh-Werkstoff* 42:265-270
3. Simatupang, M. H. 1986. Abbaureaktionen

von Glucose, Cellobiose und Holz unter dem Einfluß von portlandzementmörtel. *Holzforschung* 40:149-155

4. Simatupang, M. H., H. Lange, A. Kasim and N. Seddig. Influence of wood species on the setting of cement and gypsum. In : A. Mcslerni(Ed.), Fiber and particleboards bonded with inorganic binders, Forest Products Research Society, 2801 Marshall Court, Madison, WI. 53705.
5. Faix, O., K. Garves und W. Lange. 1988. Abbindestörungen bei der Herstellung portlandzementgebundener Holzwerkstoffe. unpublished.
6. Bröker, F. W. und M. H. Simatupang. 1973. Dünnschichtchromatographischer Nachweis Zement erhärtungsstörender Stoffe. *Zement-Kalk-Gips* No. 5:245-247
7. Tachi, M., W. Nagadomi, J. Tange, S. Yasuda and N. Terashima. 1987. Manufacture of wood-cement boards. Influence on cement-hardening inhibition by the extractives from western redcedar heartwood. *Mokuzai Gakkaishi* 33(11):879-883
8. Yasuda, S., Y. Iwase, Y. Seguchi, T. Takemura and Y. Matsushita. 1992. Manufacture of wood-cement boards V. Cement-hardening inhibitory components of sugi heartwood and behavior of catechol as a simple inhibitor model with vicinal phenolic hydroxyl groups in cement paste. *Mokuzai Gakkaishi* 38(1):52-58