

화학가공에 의한 침엽수재의 품질귀화 및 고부가 Biopolymer 개발 (I)^{*1}

- 타닌접착제를 위한 침엽수 수피의 수용성 추출물의 양적 변이 -

조 남 석^{*2} · 한 규 성^{*2}

Development of New Products and High Value Added Biopolymer from Softwoods by Chemical Modification^{*1}

- Quantitative Variation of Water-soluble Extracts
from Coniferous Barks for Tannin-based Adhesives -

Nam-Seok Cho^{*2} · Gyu-Seong Han^{*2}

ABSTRACT

Extracts from bark have been studied with a view to producing water-proof wood adhesives. Lately many softwoods, such as radiata pine from New Zealand and larch from Siberia, Russia, have been imported and utilized, and their residual barks would be expecting as potential raw materials for something useful chemicals. The great effort toward utilization of bark extractives as a chemical feedstock has been made on a worldwide level. However few report has been done for the utilization of tree bark extractives in Korea.

Hot-water extracts were prepared from barks of Japanese larch(*Larix leptolepis*), Siberian larch(*Larix gmelinii*) and Radiata pine(*Pinus radiata*). The effect of various factors, such as particle size, liquor ratio, extraction temperature, and reaction time, on the extractive yields was discussed.

Particle sizes affected the hot-water extractives: the finer the particle size, the higher extractives and extract efficiency. Higher temperature and higher liquor ratio were more effective. Extractives from Japanese larch were relatively less than those from Siberian larch and Radiata pine barks. Formaldehyde precipitates was the highest in extractives of Radiata pine barks. It could be concluded that Siberian larch bark was the best raw material for tannin adhesives, because its extractive yield was higer than those of the other barks.

Keywords : Extractives, coniferous bark, adhesive, tannin, larch

*1 접수 1996년 2월 22일 Received February 22, 1996

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제(93-08-00-03) 연구비 지원에 의해 수행됨.

*2 충북대학교 산림과학부 School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

1. 서 론

우리나라가 필요로 하는 목재 수요량의 약 87%를 수입에 의존하고 있는 현 실정에서 세계목재 시장의 변화에 따른 목재 수입지역의 다변화, 해외의 자원 개발 및 국산재 활용증대 등이 검토되고 있다(산림청, 1991; 송, 1992). 지금까지 목재의 주요 수입지역이었던 동남아 지역 및 북미의 태평양 연안으로부터 수입 다변화의 일환으로서 뉴질랜드 지역, 그리고 침엽수 자원의 보고인 시베리아지역 등이 매우 유리한 지역으로 평가되고 있다. 또한 국내에서도 꾸준히 시행되어온 조림사업의 결과로 임목축적량이 급속히 증가되기에 이르렀다.

최근들어 열대림보호(김, 1992)와 관련하여 남양재의 벌채규제, 가격안정 등으로 인하여 국내로 반입되는 활엽수 원목이 대폭적으로 감소되면서 주로 침엽수로 구성된 북양재의 수입과 함께 뉴질랜드산 라디에타 소나무원목의 수입이 연간 300만 m^3 이 넘어서고 있으며, 앞으로는 계속하여 늘어갈 전망으로 있을뿐 만 아니라, 국내에서도 원주에 일산 100 m^3 의 대규모 소나무칩공장이 설립되었으며, 이 공장으로부터 발생하는 수피가 일일 35 m^3 , 월 1,000 m^3 에 달하고 있어서, 이들의 효과적 이용이 시급히 요청되고 있다.

최근 임산자원의 고갈 및 환경파괴로부터 자연을 보존 하자는 세계적인 환경보호운동과 함께 임산자원의 보존 문제와 이와 별채된 임산자원이라면 보다 효율적으로 이용하는 것은 全木利用法(Full Tree Utilization)의 개념이 도입되면서 수피의 합리적 이용연구(Sales, 1973)가 매우 중요한 과제로 되기에 이르렀다.

수피는 오랜 옛날부터 코르크, 섬유, 의류, 타닌, 염료, 검질(gum), 라텍스, 식료품, 향료, 수렴용 독성분, 항생물질, 각종 한약제 및 의약품 등으로 사용되어 왔다. 수피로부터 이와 같은 다양한 성분을 얻을 수 있다고 하는 것은 수피가 수중간 그 화학성분에 있어서 엄청난 차이를 가짐을 시사하는 것이다. 그런데 대부분의 수피는 전술한 바와 같이 유용한 자원으로서 보다는 불필요한 폐기물로 생각되어 왔으며, 연료 및 소량의 유기질 비료 이외에는 폐기처리가 오히려 심각한 문제로 대두되었다.

국내의 수피에 대한 연구는 매우 미흡한 실정으로서 수피의 성분분석(이, 1979), 수피 중 terpenoid 함량(신, 1991) 및 flavonoid 함량(김, 1991) 등에 관한 연구 등이 고작이며, 이들 수피의 성질 및 조성에 관한 충분한 해명에까지는 다다르지 못하고 있는 실정으로서, 이러한 연유로 인하여 광범위한 공업적 이용을 포함한 발전적 용

도개발에 큰 장애를 주고 있다고 하겠다.

최근 수입 활엽수재의 대체자원으로서 많이 이용되고 있는 침엽수재 가운데 3수종인 시베리아산 낙엽송재, 국산 낙엽송재 및 라디아타소나무 등의 가공·이용시 수피 폐기물이 그다지 이용되지 않은채 폐기되고 있다.

본 연구에서는 국내에서 발생되는 자원량이 엄청나게 많아질 것으로 예상되고 있는 침엽수 수피자원의 효율적인 이용으로서 새로운 목재 접착제 개발을 위한 기초자료로서 물리적·화학적 성상을 포함하여 추출물 함량 그리고 추출에 영향을 미치는 인자를 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시수종

국내에서 많은 조림면적을 가지고 있는 낙엽송재(*Larix leptolepis*)는 청원군 소재 제재소에서, 수입량이 꾸준한 시베리아산 낙엽송재(*Larix gmelinii*)는 전북 전주시 소재 대한특수목재공업사에서, 그리고 수입량이 많은 뉴질랜드산 라디아타소나무재(*Pinus radiata*)는 청원군 소재 제재소에서의 수피를 원료로 공시하였다.

공시재로부터 채취한 수피는 음건후 화학성분 분석용은 20~40mesh분을, 추출성분 추출용 시료는 20mesh 이상, 20~40mesh, 40~60mesh, 60mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

2.2 화학적 성상

회분, 추출물, 셀룰로오스 및 리그닌 등 일반적 화학적 조성을 KS법으로 분석하였다.

2.3 침엽수 수피의 폐쇄성 추출성분 특성

수용성 추출물(Yazaki & Hillis, 1977; Yazaki, 1983·1985·1987)은 Fig. 1의 장치틀 사용하여 Table 1의 조건으로 입자크기, 추출온도, 추출시간, 액비 등에 따른 추출성분 수율을 조사하였다. 추출물 수율은 수피 중 추출물 중량을 기준으로 하여 백분율로 계산하였다.

Table 1. Extraction condition of water-soluble extracts.

L/I	Variables
Particle size (mesh)	>20, 20~60, 60
Temperature (°C)	90, 100
Time (min.)	30, 60, 90, 120, 240
Bark to water ratio	1:10, 1:50, 1:100

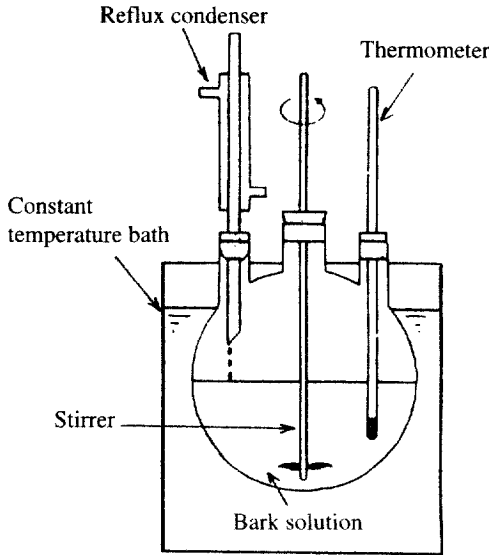


Fig. 1. Bark extraction apparatus.

2.4 포름알데히드와의 반응성(Stiasny reaction)

추출물 중에 들어있는 tannin 등 phenolic 화합물은 포름알데히드와 반응하여 축합을 일으키는데, 이 양을 측정함으로써 추출물을 사용한 집착제의 성능을 파악하는데 매우 유용한 자료(Coppens *et al.*, 1980; 齋, 1956)로 사용되고 있으며, 이 반응을 일명 'Stiasny reaction' 이라 한다.

동결건조시킨 시료 10mg을 10ml의 증류수에 녹이고, 10M HCl 1ml, 35% HCl 2ml를 가한 다음, 환류냉각기를 붙여 30분간 가열하였다. 반응생성물을 뜨거운 상태에서 1G3의 유리여과기로 여과하고, 침전물을 온수로 5회 세척한 다음, 55℃에서 CaCl₂를 사용한 진공데시케타에서 2시간 고진공상태로 하여 건조시켜 평량하였다.

Table 2. Chemical components.

Chemical components	Japanese larch	Siberian larch	Radiata pine
Extractives			
Hot water	12.5	18.1	15.5
1% NaOH	16.8	22.4	21.6
Methanol	9.8	11.0	12.8
Holocellulose	38.4	39.1	36.4
Lignin	14.6	13.8	15.3
Ash	3.02	2.90	3.13

3. 결과 및 고찰

3.1 화학적 성상

회분, 추출물, 셀룰로오스 및 리그닌 등 일반적 화학적 조성을 KS법으로 분석한 공시재료의 화학적 조성은 Table 2와 같다.

국산 낙엽송재 수피와 시베리아산 낙엽송재 수피의 화학적 조성은 국산재보다 시베리아산재의 추출성분 함량이 다소 높은 것으로 나타났다. 집착제로서 사용하는 추출물의 함량이 높다는 사실은 일단 공업적으로 수피를 이용한다는 측면에서는 시베리아산재 수피가 유리할 것으로 생각된다. 그리고 홀로셀룰로오스 및 리그닌 함량은 거의 동일한 값을 보여주었다. 한편 뉴질랜드산재인 라디아타소나무재의 화학적 조성은 모든 성분이 전향의 낙엽송재 수피와 대동소이하었다.

3.2 수용성 추출조건이 추출물수율에 미치는 영향

3.2.1 수피 입자크기의 영향

수용성 추출물 수율에 미치는 입자크기의 영향을 알기 위하여 추출온도 100℃에서 액비 1:50으로 실시하였으며, 그 결과는 Table 3에 나타났다. 전반적으로 20mesh 이상의 큰 입자보다는 입자가 작을수록 추출효율이 좋았

Table 3. Effect of particle size of wood barks on extraction yield.

Extraction time (min)	Japanese larch			Siberian larch			Radiata pine		
	>20	20~60	60>	>20	20~60	60>	>20	20~60	60>
30	55.3	64.2	65.0	58.2	74.8	76.0	56.2	68.2	70.0
60	58.1	70.5	71.4	62.1	80.5	81.4	60.4	72.3	73.4
90	63.2	75.0	78.3	75.3	82.1	82.5	65.3	77.4	78.3
120	69.0	80.1	82.2	79.1	87.1	88.2	74.6	82.7	82.0
240	73.4	82.2	85.4	83.0	90.1	91.4	78.5	84.2	88.4

Table 4. Effect of temperature on extraction yield.

Extraction time (min)	Japanese larch		Siberian larch		Radiata pine	
	90	100	90	100	90	100
30	58.4	64.1	66.3	75.0	55.3	71.5
60	60.6	70.3	70.0	80.1	58.9	78.4
90	64.2	75.0	75.5	82.4	67.2	81.8
120	71.7	80.7	78.3	87.6	75.5	88.8
240	70.5	82.4	81.8	92.8	78.9	91.6

Notes : Particle size : 20~60mesh. Liquor to wood ratio = 50 : 1.

고, 추출량도 높은 것으로 나타났다. 수피의 입자크기를 작게 하고, Table면적을 크게 함으로써 추출효율을 향상시킬 수 있었다. 그리고 20~60mesh의 추출물량과 60mesh보다 입자가 더 작은 수피분말과의 추출물량을 비교해본 결과, 양자간에 큰 차이가 없었다.

한편 국산 낙엽송재 수피보다 시베리아산 낙엽송재의 추출물량이 10%나 높았으며, 뉴질랜드산 소나무재 수피는 84~88%의 비교적 높은 추출물량을 나타냈다.

Table 5. Effect of bark to water ratio on extraction yield of Japanese larch bark.

Extraction time (min)	Bark to water ratio		
	1 : 10	1 : 50	1 : 100
30	58.4	64.1	64.3
60	63.9	70.3	68.7
90	68.4	75.0	75.5
120	76.5	80.7	80.9
240	79.8	82.4	81.8

Notes : Particlesize : 20~60mesh. Temperature : 100℃.

Table 6. Effect of bark to water ratio on extraction yield of Siberian larch bark.

Extraction time (min)	Bark to water ratio		
	1 : 10	1 : 50	1 : 100
30	64.5	75.0	74.0
60	71.2	80.1	79.4
90	73.7	82.4	82.3
120	75.8	87.6	86.6
240	79.6	92.8	91.5

Notes : Particlesize : 20~60mesh. Temperature : 100℃.

3.2.2 추출온도의 영향

온수추출물 수율에 미치는 온도의 영향을 알기 위하여 추출온도를 90℃ 및 100℃ 2종으로 나누어 실험하였으며, 그 결과는 Table 4에서 보는 바와 같다. 일반적으로 90℃ 보다는 높은 100℃에서의 추출이 훨씬 효과적이었으며, 낙엽송재의 경우 온도 10℃ 올림으로써 수율이 약 11.0~12%나 증가하였으며, 뉴질랜드산 라디아타소나무 수피의 경우에서도 약 13%의 수율증가를 나타냈다. 한편 시베리아산 낙엽송재의 추출물량이 국산재의 그것보다 10~11% 더 높은 것으로 나타났다.

3.2.3 액비의 영향

액비를 달리한 추출물 수율의 결과는 Table 5~7에 나타낸 바와 같은데, 일반적으로 액비 1:10 보다는 높은 액비인 1:50 및 1:100이 훨씬 효과적인 것으로 나타났다. 그리고 1:100의 액비는 예상했던 것 같은 추출물 증가를 보이지 않았다. 한편 액비 1:10보다 액비 1:50으로 액비를 높여줌으로써 추출물 수율이 국산 낙엽송재의 경우에는 불과 3% 정도 증가하였는데 대하여, 시베리아산 낙엽송재는 13.2%, 라디아타소나무재 수피의 경우는 7.3% 증가하였다.

Table 7. Effect of bark to water ratio on extraction yield of Radiata pine bark.

Extraction time (min)	Bark to water ratio		
	1 : 10	1 : 50	1 : 100
30	61.5	71.5	70.5
60	64.6	78.4	76.7
90	67.9	81.8	81.8
120	77.5	88.8	88.6
240	84.3	91.6	94.5

Notes : Particlesize : 20~60mesh. Temperature : 100℃.

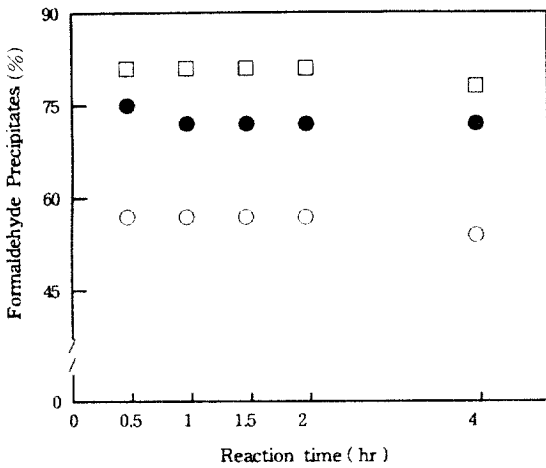


Fig. 2. Effect of reaction time on formaldehyde precipitates.

Notes : □ : Radiate pine. ● : Siberian larch.
○ : Japanese larch.

3.2.4 수용성 추출성분의 접착 성능

추출물 가운데 타닌 등과 같은 성분은 포름알데히드와 반응하여 축합하는 물질과 반응에 그다지 관여하지 않는 것으로 생각되는 당류와 같은 환원성 물질이 있는데, 이 양자의 함량을 측정함으로써 추출물이 접착제로서의 성능을 파악하는데 매우 유용한 지수가 되는데, Fig. 2에서 보는 바와 같이 국산 낙엽송재 수피의 축합물량이 가장 낮은 52 전후의 값을 나타내는데 대하여, 시베리아산 낙엽송재 수피는 72 이상, 라디에타소나무의 축합성 물질량은 82 전후의 매우 높은 침전물을 결과하였다.

전체적으로 2시간 정도의 추출은 반응성에 큰 영향을 주지 않았으나, 추출시간이 4시간으로 길어지고, 고온의 조건이 지속되면 추출물의 포름알데히드와의 반응성이 감소되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 수입활엽수재의 대체자원으로서 많이 이용되고 있는 침엽수재 가운데 3수종인 국산 낙엽송재, 시베리아산 낙엽송재 및 라디에타소나무의 폐수피 자원을 원료로 하여 접착제를 제조할 목적으로 수피의 수용성 추출물의 효과적인 추출조건을 검토하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

국산 낙엽송재 수피와 시베리아산 낙엽송재 수피의 화학적 조성은 국산재보다 시베리아산재의 추출성분 함량

이 다소 높은 것으로 나타나, 공업적으로 수피를 이용한다는 측면에서 시베리아산재 수피가 유리할 것으로 생각된다. 입자크기의 영향에 있어서는 추출온도 100℃, 액비 1 : 50의 조건에서 20mesh 이상의 큰 입자보다는 입자가 가늘수록 추출효율이 좋았고, 추출량도 높은 것으로 나타났다. 20~60mesh의 추출물량과 60mesh보다 입자가 더 작은 수피분말의 추출물량간에는 큰 차이가 없었다. 한편 국산 낙엽송재 수피보다 시베리아산 낙엽송재의 추출물량이 10%나 높았으며, 뉴질랜드산 소나무재 수피는 84~88%의 비교적 높은 추출물량을 나타냈다.

90℃ 보다는 높은 100℃에서의 추출이 훨씬 효과적이었으며, 낙엽송재의 경우 온도 10℃ 올림으로써 수율이 약 11.0~12%나 증가하였으며, 뉴질랜드산 라디에타소나무 수피의 경우 약 13%의 수율증가를 나타냈다. 한편 시베리아산 낙엽송재의 추출물량이 국산재의 그것보다 10~11% 더 높은 것으로 나타났다. 액비의 영향은 낮은 액비보다는 높은 액비인 1:50 및 1:100이 훨씬 효과적이었다. 액비를 1:50으로 액비를 높여줌으로써 추출물 수율이 국산 낙엽송재의 경우에는 3%, 시베리아산 낙엽송재는 13.2%, 라디에타소나무재 수피의 경우는 7.3%나 증가하였다.

국산 낙엽송재 수피의 축합물량이 가장 낮은 52 전후의 값을 나타내는데 대하여 시베리아산 낙엽송재 수피는 72 이상, 라디에타소나무의 축합성 물질량은 82 전후의 매우 높은 값을 나타냈다. 전체적으로 2시간 정도의 추출은 반응성에 큰 영향을 주지 않았으나, 추출시간이 4시간으로 길어지고, 고온의 조건이 지속되면 추출물의 포름알데히드와의 반응성이 감소되는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 김외정, 1992. 유엔환경개발회의와 열대목재 수급전망, 산림경영 79 : 8~12
2. 김 훈, 1991. 소나무와 리기다소나무 수피의 Flavonoids에 관한 성분분석 및 구조 확인. 건국대 대학원 석사학위 논문
3. 산림청, 1991. 목재수급계획 및 공급실적, 임업통계요람 : 21
4. 심 근, 1992. 목재산업의 원료 수급, 임정연구 15 : 43~54
5. 신수정, 1991. 물오리나무 수피의 Triterpenoid 성분, 서울대 대학원 석사학위논문
6. 이화형, 1979. 한국산 주요 수피의 pH와 CEC, 목

- 재공업 7(1) : 3~7
7. 磯克美・十河村男. 1956. 樹皮の化學的研究(第1報). 日本林學會誌 38 : 12
 8. Coppens H. A. *et al.* 1980. Tannin HCHO adhesives for exterior-grade plywood and particle board manufacture. *FPJ* 30(4) : 55~59
 9. Sales, R. L. 1973. Using and marketing bark residues. *FPJ* 23(8) : 10~14
 10. Yazaki, Y. and W. E. Hillis. 1977. Polyphenols extractives of *Pinus*. *Holzforschung* 31(1) : 20~25
 11. Yazaki, Y. 1983. Ultrafiltration of extractives of *Pinus*. *Holzforschung* 37(2) : 87~90
 12. Yazaki, Y. 1985. Improved ultrafiltration of extractives of *Pinus*. *Holzforschung* 39(2) : 79~83
 13. Yazaki, Y. 1987. Solubility of extractives from *Pinus*. *Holzforschung* 41(1) : 23~26