

타닌접착제를 위한 침엽수 수피의 알칼리성 추출물의 양적 변이*1

조 남 석*2 · 김 영 신*2 · 한 규 성*2

Quantitative Variation of Alkali-soluble Extracts from Coniferous Barks for Tannin-based Adhesives*1

Nam-Seok Cho*2 · Young-Sin Kim*2 · Gyu-Seong Han*2

ABSTRACT

Alkali-soluble 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 extracts yield was investigated.

Particle sizes affected the alkali-soluble extracts: the finer the particle size, the higher extracts and extract efficiency. High temperature and high liquor ratio were more effective. In the range of 0.25% to 1% NaOH concentration, alkali extracts were increased with the increasing alkali concentration. However, extract yields were leveled off above 0.5% alkali concentration. Extractions with NaHCO₃ were almost equivalent to those of NaOH extraction. 1% NaOH and 1% NaHCO₃ resulted in the highest yields of alkaline extracts.

Extracts from Japanese larch were lower than those from Siberian larch and Radiata pine barks. Siberian larch bark was the best raw material for tannin adhesives, because its extractive yield was higher than those of the other barks. Concerning pH of alkaline media during extraction, small increases of the extract yields were resulted at range of pH 7 to pH 9, while a large increases from pH 9.0 to pH 12. This phenomenon is attributed to higher alkalinity.

Keywords: Extracts, Coniferous bark, Adhesive, Tannin, Larch

1. 서 론

일반적으로 많은 침엽수재의 수피 중에는 flavanol류가 상당량 함유되어 있는데 이들이 페놀성 추출물(Yaza-

ki & Hillis, 1977; Yazaki, 1983 · 1985 · 1987)의 주성분을 이루고 있다. 이들 flavanol류는 A환에 phloroglucin형의 치환기를 가지고 있으며 이 치환기가 포름알데히드와 반응하면 강한 접착성을 나타낸다. 그리

*1 접수 1996년 11월 30일 Received November 30, 1996

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

본 연구를 화학가공에 의한 침엽수재의 품질개화 및 고부가 Biopolymer 개발연구의 제2보로 함.

*2 충북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

고 이 flavanol류는 단일화합물이 아니고 다량체로부터 다량체로 이루어진 중합물로 존재한다(Samejima *et al.*, 1981). 침엽수 수피추출물이 이미 남아프리카 등지에서는 실용화되고 있는 wattle 추출물에 비하여 접착제원료로서 사용되지 못한 주 원인으로서는 추출물중의 flavanol의 함량이 낮았기 때문인 것으로 알려지고 있다(Takano *et al.*, 1989).

본 연구에서는 최근 수입활엽수재의 대체자원으로서 많이 이용되고 있는 침엽수재 가운데 3수종인 시베리아산 낙엽송재, 국산 낙엽송재 및 라디아타소나무 등의 폐수피자원을 원료로 하여 접착제를 제조할 목적으로 이들로부터 알칼리성 수피추출물의 효과적인 추출조건을 검토하고자 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 gmelinei*)는 전북 전주시 소재 한국특수목재주식회사에서, 그리고 수입량이 많은 뉴질랜드산 라디아타소나무재(*Pinus radiata*)는 청원군 소재 제재소에서의 수피를 원료로 공시하였다. 채취한 수피는 음건후 화학성분 분석용은 20~40mesh분을, 추출성분 추출용 시료는 20mesh 이상, 20~40mesh, 40~60mesh, 60mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

2.3 침엽수수피의 페놀성 추출성분 특성

알칼리성 추출물은 Table 1의 조건으로 입자크기, 추출온도, 추출시간, 액비 등에 따른 추출성분 수율변화, 추출제로서 NaHCO₃, 산도등에 따른 추출성분 수율을 조사하였다. 추출물 수율은 수피 중 추출물 중량을 기준으로 하여 백분율로 계산하였다.

Table 1. Extraction condition.

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

3. 결과 및 고찰

3.1 NaOH 농도가 추출물 수율에 미치는 영향

알칼리는 수피를 팽윤시키고 내부의 가용성 탄수화물 및 수용성 물질의 추출에 매우 효과가 큰 용매로 알려졌는 바, 알칼리 농도를 0.25%로부터 1%까지 점차 증가시키는 것이 추출물에 어떠한 영향을 미치는가를 조사한 것이 Fig. 1~Fig. 3과 같다.

일본잎갈나무의 경우 20mesh 보다 큰 입자는 추출물 수율이 매우 저조하였으며 알칼리 농도가 1%로 증가되더라도 약 73% 정도의 수율을 나타냈다. 중간 크기의 입자도 낮은 알칼리 농도에서는 굵은 입자보다도 추출물 수율이 높았으나 그후 알칼리 농도가 높아지더라도 75% 정도의 수준에서 레벨오프되는 것으로 나타났다. 입자가 60mesh 정도로 가늘어지면 알칼리 농도의 증가와 함께 80% 이상의 높은 추출물 수율을 나타냈다.

시베리아산 낙엽송 수피에 있어서는 일본잎갈나무의 결과와 마찬가지로 알칼리 농도가 높아감에 따라, 그리고 입자의 크기가 가늘어짐에 따라 추출물 수율이 증가하였으며, 20~60mesh 와 60mesh 이하와 큰 수율차이가 나타나지 않았다. 그리고 20mesh 이상은 알칼리처리를 하지 않더라도 용이하게 80%의 추출물 수율을 얻을 수 있었고, 20mesh 이상의 거친 입자는 0.5% 이상의 알칼리처리로 80% 이상의 추출물 수율을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 라디아타소나무의 추출물 수율을 나타낸 것으로서 60mesh 이하의 가는 입자의 경우는 알칼리 농도가 0.25%, 20mesh 이상의 경우 알칼리 농도 0.5% 이상만 되면 80% 이상의 추출물 수율을 얻을 수 있었다. 한편 60mesh 이하의 가는 입자는 0.5% 이상의 알칼리

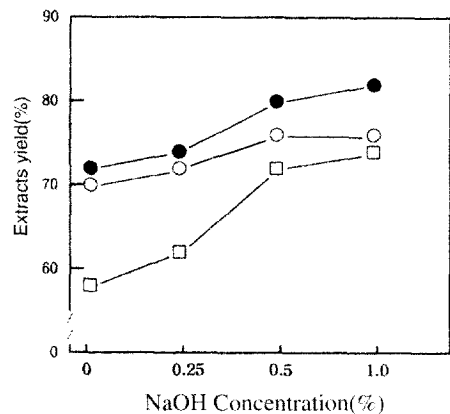


Fig. 1. Extracts yield by particle size of Japanese larch bark fraction and alkali concentration.

Notes: ● : Small sized (< 60mesh),
○ : Medium sized (20~60mesh),
□ : Large sized (>20mesh).

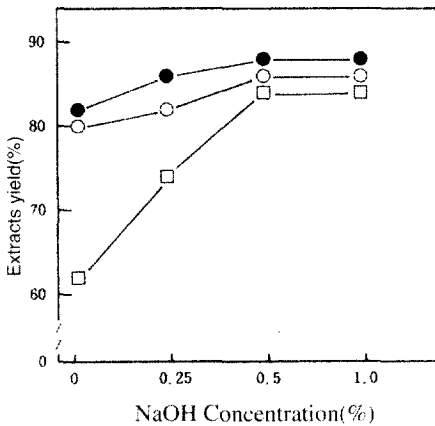


Fig. 2. Extracts yield by particle size of Siberian larch bark fraction and alkali concentration.

Notes: ● : Small sized (< 60mesh),
○ : Medium sized (20~60mesh),
□ : Large sized (> 20mesh).

처리로 약 87% 정도의 높은 추출물을 얻을 수 있었다.

전체적으로 알칼리 농도가 증가함에 따라 추출물 수율이 증가되었으며, 추출물 수율은 입자크기와 매우 긴밀한 관계를 가지고 있는 것으로 나타났다. 그리고 추출물의 증가의 경향이 0.5%를 지나면서 둔화되어 1% 이상으로 알칼리 농도를 높일 필요가 없을 것으로 예상된다.

수종별로는 시베리아산 낙엽송 수피의 알칼리 추출물량이 제일 높았으며, 그 다음이 뉴질랜드산 라디아타 소나무재, 그리고 국산 낙엽송재가 가장 낮은 함량으로 나타났다.

3.2 NaHCO₃ 농도가 추출물 수율에 미치는 영향

추출제로 사용되는 NaHCO₃의 효과를 알기 위하여 0.5%, 1.0% 및 1.5%의 3종 알칼리 농도에서 추출물 수량을 조사한 결과를 Fig. 4~Fig. 6에 나타났다.

전술한 NaOH의 추출결과와 대체적으로 동일한 추출물 수율을 나타내고 있으나, 추출물 수율이 다소 떨어지는 결과를 보이는데, 이는 알칼리도에 기인하는 것으로 생각된다. 20~60mesh 및 60mesh 이하의 입자크기로서 1% 이상의 알칼리 농도에서 80%의 추출물 수율을 얻을 수 있었다.

시베리아산 낙엽송의 경우 일본잎갈나무의 수피보다 추출이 용이하였는 바, 20mesh 이하의 입자크기에서 0.5% 이상의 약액농도로서 80% 이상의 추출물 수율을 얻을 수 있었다. 그리고 1% 이상의 알칼리 농도에서는 추출물량

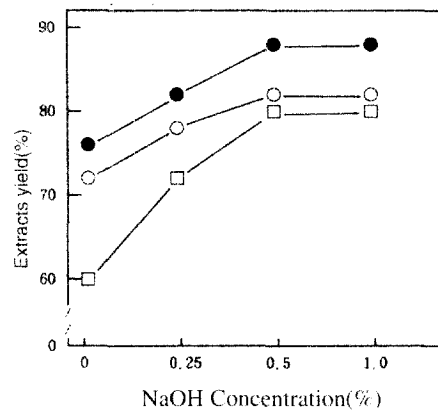


Fig. 3. Extracts yield by particle size of Radiata pine bark fraction and alkali concentration.

Notes: ● : Small sized (< 60mesh)
○ : Medium sized (20~60mesh)
□ : Large sized (> 20mesh)

도 더이상 증가되지 않았으므로 1% 이상의 알칼리 농도는 필요하지 않았다.

라디아타소나무 수피의 경우는 일본잎갈나무 수피와 거의 같은 정도의 추출물 수율을 나타냈으며, 시베리아산 낙엽송 수피보다는 상당히 추출이 어려운 것으로 나타났다. 알칼리 농도는 1% 이상 올려야 80% 가까운 추출물을 얻을 수 있었다.

그리고 알칼리 농도가 높아질수록 추출물 수율이 감소되면서 레벨오프되는 것으로 나타났으며, 이러한 경향은 입자가 가늘어질수록 더욱 현저하게 나타났다. 다른 용매에서의 마찬가지로 수종별 추출물량은 시베리아산 낙엽송수피가 가장 높은 추출물 함량을 보였고, 그 다음이 뉴질랜드산 라디아타소나무 수피, 마지막으로 국산 낙엽송 수피였다.

3.3 pH 변화가 추출물 수율에 미치는 영향

알칼리추출시 수피성분과의 반응으로 알칼리 용액의 pH가 계속적으로 변화하는데, 본 실험에서는 알칼리 약액의 pH를 소정의 상태에서 유지되도록 계속적으로 알칼리를 가하면서 추출을 행하였을 때의 각 수종별 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 추출물 수율이 시베리아산 낙엽송 수피가 가장 높았으며, pH 7~pH 9에서는 추출물량이 그다지 증가되지 않았으나, pH 9 부터는 급격한 추출물 증가를 결과하였다. 이와같은 알칼리도 증가가 추출물 수율과 깊은 관계가 있음을 알 수 있었고, NaHCO₃의 추

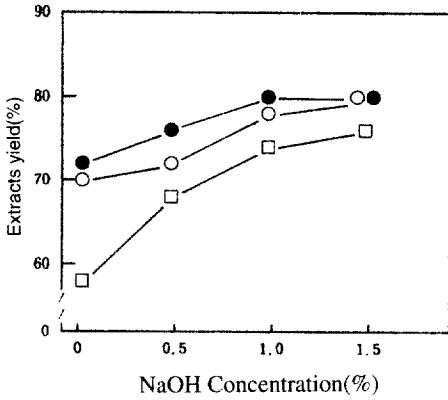


Fig. 4. Extracts yield by particle size of Japanese larch bark fraction and alkali concentration.

Notes: ● : Small sized (< 60mesh)
○ : Medium sized (20~60mesh)
□ : Large sized (> 20mesh)

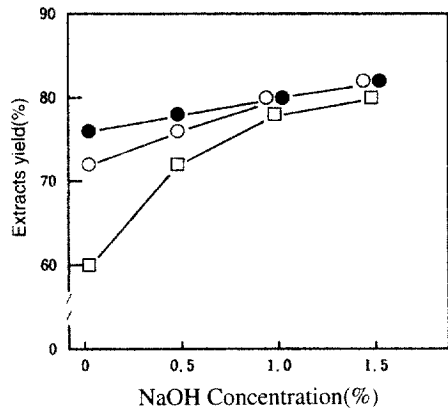


Fig. 6. Extracts yield by particle size of Radiata pine bark fraction and alkali concentration.

Notes: ● : Small sized (< 60mesh),
○ : Medium sized (20~60mesh),
□ : Large sized (> 20mesh).

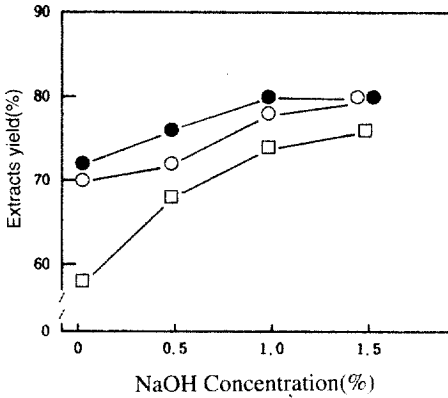


Fig. 5. Extracts yield by particle size of Siberian larch bark fraction and alkali concentration.

Notes: ● : Small sized (< 60mesh),
○ : Medium sized (20~60mesh),
□ : Large sized (> 20mesh).

출물 수율이 낮았던 이유도 NaOH에 비해 낮은 알칼리도가 영향을 준 것으로 이해된다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 수입 활엽수재의 대체자원으로서 많이 이용되고 있는 침엽수재 가운데 3수종인 시베리아

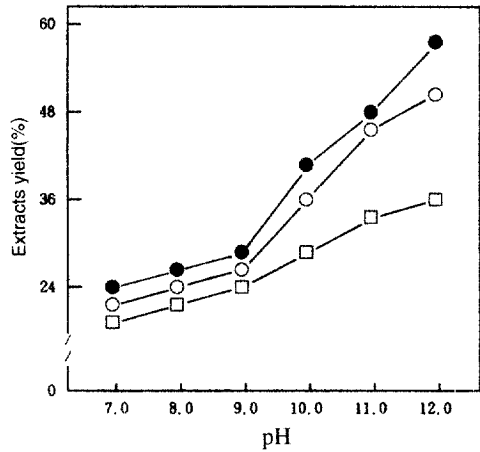


Fig. 7. Extracts yield at constant pH extraction condition

Notes: ● : Siberian larch,
○ : Radiata pine,
□ : Japanese larch

산 낙엽송재, 국산 낙엽송재 및 라디아타소나무의 폐수 피자원을 원료로 하여 접착제를 제조할 목적으로 알칼리성 수피추출물의 효과적인 추출조건을 검토하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

NaOH 농도 0.25%로부터 1%의 범위에서 농도가 증가함에 따라 추출물 수율이 증가되었으며, 추출물의 증

가는 0.5%를 지나면서 둔화되어 1%에서 최고값을 나타냈다. 추출물 수율은 입자크기와 매우 깊은 관계를 가지며, 크기가 작을수록 추출효율이 높았다. 수종별로는 시베리아산 낙엽송 수피의 추출물량이 제일 높았으며, 그 다음이 뉴질랜드산 라디아타 소나무재, 국산 낙엽송재가 가장 낮은 함량으로 나타났다. 추출제인 NaHCO_3 의 농도가 높아질수록 추출물 수율이 감소되면서 레벨오프되는 것으로 나타났다. 수종별 추출물량은 시베리아산 낙엽송 수피가 가장 높았으며, 그 다음이 뉴질랜드산 라디아타소나무 수피, 국산 낙엽송 수피의 순이었다.

알칼리추출시 알칼리 약액의 pH가 유지되도록 알칼리를 가하면서 추출을 행한 결과 추출물 수율이 점차 증가하였고, 시베리아산 낙엽송 수피가 가장 높은 추출물 함량을 나타냈다. pH 9 이하에서는 추출물량이 소폭으로 증가하였는데 대하여, pH 9~12에서는 급격한 추출물 증가를 결과하였으며, 알칼리도 증가가 추출물 수율과 깊은 관계가 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Samejima, M. and T. Yoshimoto. 1981. General aspects of phenolic extractives from coniferous barks. *Mokuzai Gakkaishi* 27(6) : 491~497
2. Sales, R. L. 1973. Using and marketing bark residues. *Forest Prod. J.* 23(8) : 10~14
3. Takano, R., M. Samejima, T. Yoshimoto, S. Karasawa and M. Kayahara, 1989. Production of adhesives utilizing phenolic extracts from coniferous barks. *Mokuzai Gakkaishi* 35(2) : 168~172
4. Yazaki, Y. and W. E. Hillis. 1977. Polyphenols extractives of *Pinus*. *Holzforschung* 31(1) : 20~25
5. Yazaki, Y. 1987. Solubility of extractives from *Pinus*. *Holzforschung* 41(1) : 23~26
6. Yazaki, Y. 1983. Ultrafiltration of extractives of *Pinus*. *Holzforschung* 37(2) : 87~90
7. Yazaki, Y. 1985. Improved ultrafiltration of extractives of *Pinus*. *Holzforschung* 39(2) : 79~83