

## 전통 황칠 도료 개발에 관한 연구(Ⅱ)\*1

- 황칠나무 수피 추출물 및 삼출액의 화학적 조성과 도료용 오일특성 -

임 기 표\*2 · 정 우 양\*2

## Studies on the Technical Development of Traditional Korean Golden Varnish(Hwangchil)(Ⅱ)\*1

- Chemical Composition and Coatings-oil Characteristics of the Exudates and  
Bark-extractives of Hwangchil-namu(*Dendropanax morbifera* Lev.) -

Kie-Pye Lim\*2 · Woo-Yang Jung\*2

### ABSTRACT

In order to reconstruct the traditional technology of Korean golden varnish(Hwangchil) made from the exudates of *D. morbifera*, this study in the second step was carried out to analyze the chemical composition and oil properties of the exudates for coatings and bark extractives made from the trees of *D. morbifera* more than 20 years old grown in Wando and Jeju islands in the southwestern part of Korean peninsula according to the physiological seasons.

The results obtained are as follows:

1. The exudates appeared to be a phytoalexin because it exudated after several days in tapping only in summer season.
2. Both the exudates and bark-extracts with acetone contained 50~60% unsaponifiables and 30~50% saponifiables
3. A major component of essential oil in bark-extractives was  $\beta$ -cubebene and reached to 60~80%, while that of exudates included only 34%  $\beta$ -cubebene and some other compounds such as  $\beta$ -cadinene of 12%, aromadendrene of 9%,  $\beta$ -selinene of 9%, CAS030021-74-0 of 10%, etc. in GC-MS spectrometer.
4. A major component of fatty oil fraction in bark-extractives was linoleic acid and reached to more than 60% , while the exudates had mostly other components such as terpenes and phenolics instead of fatty acids accordint to GC-MS spectrometer.
5. Iodine value of samples after oil refining had 214mg/g in the exudates and more than than 150mg/g in bark-extractives, so the latter belonged to a drying oil..

\*1 접수 1997년 5월 13일 Received May 13, 1997

본 연구는 1994년 과학기술처 특정연구개발사업중 국책연구개발사업의 일환으로 실시되었음.

\*2 전남대학교 농과대학 College of Agriculture, Chonnam National University, Keangju 550-757, Korea

6. Therefore, the exudates from *D. morbifera* for traditional Korean golden varnish seems to have been used to a good varnish because it has some specific compounds different from its bark-extractives or general varnishes.

**Keywords :** Korean golden varnish (Hwangchil), Hwangchil-namu, ether extractives, barks,  $\beta$ -cubebene,  $\delta$ -cadinene, linoleic acid

## 1. 서론

전통황칠기술의 재현을 위하여 전보(임 등, 1997)에 이어서 전통 황칠 도막을 구성하는 성분이 전통 옷칠의 구성성분과 유사할 것으로 생각하고, 황칠나무의 수피를 전통적인 옷칠 추출 방법으로 처리하여 얻어진 오일성분과 황칠나무의 상처부위에서 수집한 삼출액에서 추출된 오일성분을 용매로 분획하여 그의 화학적 조성을 분석하고, 그의 도료용 오일특성을 비교하여 전통 황칠도막을 구성하는 주성분과 그의 오일특성을 구명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 공시목

전보(임 등, 1997)의 실험에서 얻어진 수피를 공시 수피로 사용하였다.

#### 2.1.2 황칠 채취

상품으로 거래되는 황칠 원액이나 정제 황칠이 없으므로 생리적으로 삼출이 가능한 7월초부터 9월 사이에 40~70년생의 임목 200본을 제주도 남제주군 한라산에서 택하여 동서남북 4방향으로 목부까지 직경 1cm정도의 박피하여 5일마다 분비된 삼출액을 수집하여 개체별 삼출량을 조사함과 동시에 수집된 제주도산 삼출액을 분석에 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 황칠나무 수피의 아세톤추출과 삼출액의 화학 조성분석

##### 2.2.1.1 수피의 아세톤추출

황칠나무 수피중의 추출물을 도료용 오일로 조제하기 위하여 1kg 이상의 수피를 사용하여 아세톤으로 3일간 침지한 다음 새로운 아세톤 용매로 다시 추출하는 등 3회 연속하여 추출분리하고, 추출된 아세톤용액을 증발농축하여 에틸에테르로 추출하여 화학

분석과 오일제조에 사용하였다.

#### 2.2.1.2 황칠나무 수피 추출물과 삼출액의 분석 시료조제

황칠나무의 수피 추출물중의 지방산과 테르페노이드의 분석을 위한 시료 조제는 Fig. 1과 같이 분리 정제하여 메틸화에스테르화한 다음 한국화학연구소에 의뢰하여 Hewlett Packard사의 GC-MS(Hewlett Packard 5890 II GC with Hewlett Packard 5972 Series II Mass selective detector)로 Table 1의 조건으로 조성분을 분석하였다(Bhati, 1986; Browning, 1971).

**Table 1.** GC-MS operation condition.

Column	Ultra-2 capillary : 25m × 0.25mm I.D.
Column Temperature	Initial Temp. : 70°C Increasing Rate : 7°C/min Final Temp. : 300°C
Injection Port Temp.	250°C
Ionization Temperature	180°C
Ionization Energy	70 eV
Carrier Gas	He

#### 2.2.2 도료용 오일제조와 오일 특성 분석

일반적으로 사용되는 바니시용 도료는 수지나 아마인오일을 바인더로 사용하기 때문에 도료용 오일로서의 특성을 파악하기 위하여 황칠나무의 수피에서 아세톤으로 추출된 추출물을 Fig. 2의 과정으로 정제하여 KS규격에 따라 도료용오일 특성인 휘발성분, 산가, 검화가, 요오드가, 불검화가 등을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 황칠나무 삼출액의 채취 특성과 phytoalexin 특성

우리나라 고유의 황칠 원료를 생산하는 황칠나무는 북위 35°N 이하의 난대 수종으로서 우리나라의 경우 주로 완도와 제주도에서 분포하므로 1994년 7월~9월 사이의 여름에 채취한 황칠나무 삼출액은

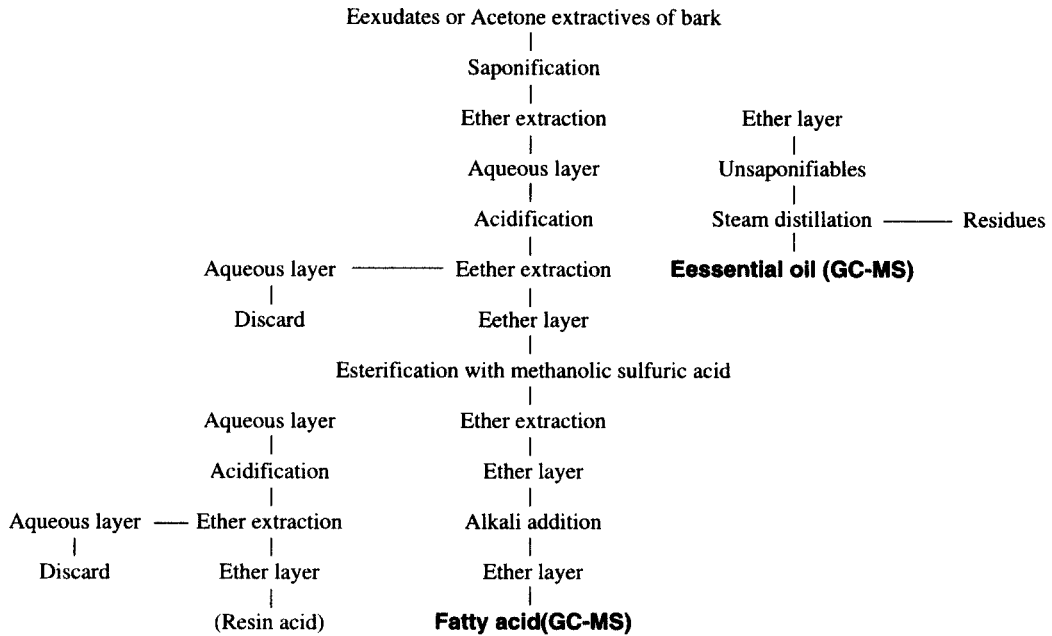


Fig. 1. Sample preparation scheme for GC-MS analysis.

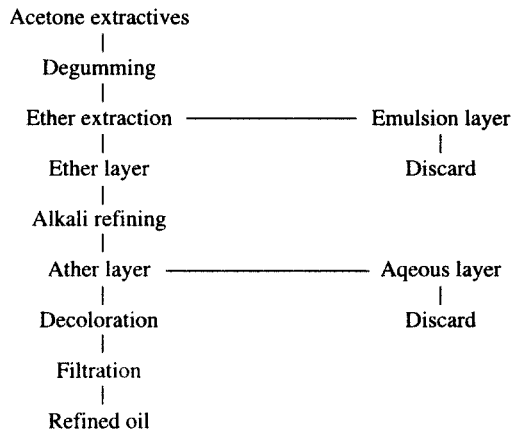


Fig. 2. Oil refining procedure of bark extractives for coating.

Table 2와 같았다.

전통적인 황칠제조에 사용되는 황칠나무의 상처부 위에서 분비하는 삼출액은 옷칠과는 달리 상처를 준 다음 즉시 분비하는 것이 아니라 5일간 모아야 육안으로 확인할 정도로 축적되고, 그의 축적량도 개체에 따라 달랐다. 따라서 황칠나무의 삼출액은 식물이 상처를 받으면 자기보호와 치유를 위하여 분비한다는

일종의 phytoalexin으로 생각된다(Bailey & Mansfield, 1982; Hillis, 1987).

이러한 결과는 식물의 phytoalexin을 연구한 Coxon(1982), 우리나라의 황칠과 유사한 일본의 금칠에 관하여 연구해 온 寺田(1990)도 종류가 다른 일본산 황칠나무(*Dendropanax trifidus* Makino)에 대한 연구결과와도 유사하였다.

Table 2. Collecting date and amount of exudates of *D. morbifera* Lev. for golden varnish manufacture by 1 cm-dia. tappings. (unit : g)

No.	Tree Height (m)	DBH (cm)	Crown Width (m)	Collecting date											TOTAL
				July 12	July 17	July 22	July 27	Aug. 1	Aug. 6	Aug. 11	Aug. 16	Aug. 21	Aug. 26		
1	6.2	17.5	3.5	2.18	0.70	1.56	1.01	3.99	2.25	0.73	0.75	0.19	0.63	13.99	
2	6.8	23.2	4.2	1.01	0.96	0.66	1.22	3.25	3.18	1.12	1.40	0.86	0.02	13.32	
3	6.5	18.6	3.5	5.04	1.86	4.48	1.55	2.58	5.09	1.53	1.45	2.01	0.02	25.59	
4	6.0	15.6	3.5	2.81	1.08	1.84	2.75	1.45	3.73	1.01	2.44	0.94	0.95	19.00	
5	7.5	20.1	4.0	2.34	0.82	1.42	1.75	2.65	7.48	1.19	1.26	0.94	0.43	20.28	
6	9.5	26.2	4.5	5.25	1.46	3.48	6.28	8.60	5.74	2.87	4.10	2.39	1.98	44.05	
7	9.5	19.2	3.5	0.56	0.63	0.50	0.48	0.48	1.16	1.12	0.43	0.00	0.00	5.36	
8	10.5	18.6	4.0	0.80	0.76	0.43	2.13	1.99	5.82	3.17	2.34	1.99	0.24	19.67	
9	10.0	15.1	4.0	0.78	0.58	0.60	0.63	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.71	
10	11.5	32.2	5.0	0.68	0.76	0.52	0.68	0.00	0.62	0.19	0.70	0.10	0.00	4.25	
11	11.5	28.1	4.5	2.81	2.14	2.37	2.32	2.44	2.80	1.65	0.48	0.70	1.63	19.34	
12	10.5	16.1	4.0	0.76	0.76	0.21	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.48	
13	10.5	15.2	4.0	0.64	0.90	0.34	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.28	
14	11.0	21.2	4.0	1.48	0.52	0.63	0.60	3.18	4.03	1.95	0.91	0.36	0.38	14.14	
15	5.7	13.5	3.0	0.67	0.48	0.32	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.12	
16	7.5	28.2	5.5	5.19	2.69	3.33	3.09	4.56	3.23	3.42	0.82	0.96	1.21	28.50	
17	9.5	17.4	3.5	0.88	0.68	0.53	0.60	0.40	1.63	1.12	0.81	1.21	0.83	8.70	
18	7.5	17.2	3.5	0.69	0.57	0.64	0.59	0.73	1.36	0.39	0.90	0.23	0.30	6.40	
19	7.5	15.7	4.0	1.16	0.84	0.63	1.10	1.68	3.49	1.92	4.51	1.63	0.83	17.79	
20	6.0	19.7	4.0	0.60	0.37	0.34	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.72	
21	5.2	15.8	3.0	1.15	0.46	0.91	0.40	5.61	2.00	2.93	0.26	0.10	0.00	8.82	
22	4.8	13.6	2.5	0.58	0.24	0.42	0.36	0.32	0.86	0.84	0.00	0.00	0.00	3.30	
23	5.8	22.0	3.2	1.05	0.36	0.58	0.71	0.96	1.04	0.90	0.19	0.13	0.00	5.93	
24	4.5	9.2	2.0	0.33	0.20	0.11	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	
TOTAL				39.44	20.82	26.85	30.45	44.99	55.51	28.05	23.75	14.74	9.45	290.48	

Table 3. Saponifiable and unsaponifiable fractions of the bark extractives and exudates from *D. morbifera*.

Harvesting season	Bark extractives			Exudates
	Winter	Spring	Summer	Summer
Total solid (%)	79.27	78.56	71.83	63.44
Unsaponifiables (% on dry)	47.06	59.12	51.52	48.29
Saponifiables (% on dry)	35.90	31.52	47.78	41.08

### 3.2 황칠나무 수피 추출물과 삼출액의 화학적 조성 변화

#### 3.2.1 황칠나무 수피 추출물과 삼출액의 검화가

전보(임 등, 1997)의 연구결과 목질부보다 수피에서 많은 양의 오일 성분이 추출되므로 수집된 수피를 아세톤으로 연속 추출한 추출된 오일과 황칠나무 삼출액을 Fig. 1과 같이 분리하여 비누화물과 불비누화물을 구분한 결과 Table 3과 같았다.

수피 추출물중의 불검화물은 계절에 따라 다르고, 생리활동이 왕성한 봄에 가장 많은 데 비하여 겨울이 가장 낮았으며, 여름에 상처를 받으면 발생하는 삼출물중의 불검화물은 여름에 채취된 수피의 경우와 유사하게 50%정도로 나타났다. 그러나 검화물을 수피 추출물의 경우 겨울시료와 봄 시료의 경우 32~36%로 낮는데 반해 여름 수피와 삼출액은 41~48%로 상당히 높은 것을 나타냈다.

이러한 현상은 생리활동이 왕성한 여름에 비누화가 가능한 카복실기가 많은 것을 보여주고 도료성분이 될 지방산 성분이 더 많이 함유한 것으로 판단되었다.

### 3.2.2 황칠 원액과 수피추출물의 정유 조성 변화

우리나라 고유의 황칠은 옛날부터 가치가 있는 황금색의 도막을 형성할 뿐만 아니라 특징적인 냄새를 낸다고 한다. 따라서 황칠도료의 향기 성분을 분석하기 위하여 스팀증류하여 얻은 Essential oil을 GC-MS로 분석한 결과 주요 성분은 Table 4와 같았다.

즉 황칠나무의 수피 중에 함유된 정유성분은 주로  $\beta$ -cubebene이므로 겨울시료 중에 60%에 이르고, 봄 시료에서는 75%, 여름시료에서는 70%에 이르러  $\beta$ -cubebene이 주성분이었으며, 그외 성분은 주로  $\beta$ -selinene이 5~7%,  $\delta$ -cadinene이 5~8% 정도로 소량이고, 화합물의 종류도 7~8가지 정도이었다. 그러나 황칠의 원액이 되는 삼출액은 17~20가지의 성분이 검출되고, 그 중에서  $\beta$ -cubebene이 35%이고,  $\delta$ -cadinene이 12%, 미지 성분이 10%에 이르러 수피의 경우와는 판이하게 달랐다.

그러나 정과 김(1993)은 정유 성분 중 가장 많은

성분이 Selinene으로 추정하였으나 본 실험에서는  $\delta$ -cubebene이 가장 많은 것으로 밝혀졌으며, 安田(1937)은 Cadinene류로 추정하였다. 그러나 이러한 성분이 황칠 특유의 냄새 성분인지는 이들 성분을 순수 분리 정제하여 냄새를 확인하여야 할 것이나 복합적으로 작용할 수도 있다고 생각된다. 특히 이러한 향기성분은 전통적으로 도료나 수지로 이용해 온 자연산 수지 중에 불포화 이중 결합과 삼중 결합을 가진 monoterpenes이나 sesquiterpenes 등이 함유되어 있으므로 그에 대한 연구도 필요하다고 생각된다.

### 3.2.3 황칠 원액과 수피 추출물의 지방산 조성 변화

한편 도료에 사용되는 오일 중에는 자연산의 기름이 다량 사용되고, 특히 유성 도료에 다량 사용되는 아마인유는 불포화 지방산인 linolenic acid가 60%에 이르러 각종 바니스 제조에 이용되므로 황칠에서도 불포화 지방산이 관여할 것으로 생각된다. 따라서 황칠나무삼출액과 수피의 아세톤 추출물을 비누화하여 분리된 산성 부분을 정제하여 메틸 에스테르화하고, GC-MS로 지방산 조성을 분석한 결과 Table 5와 같았다.

즉 수피에서 추출된 아세톤 추출물에는 linoleic acid가 75~80%에 이르러 대부분이 불포화지방산으로 구성되고, 4.3%에 이르는 eicosatrienoic acid도 함유하고 있어 건성유로 생각된다. 그러나 전통적으로 황칠 원액으로 사용한 황칠나무의 삼출액은 지방산 함량이 극히 적고, 대부분이 테르펜이나 페놀류와

**Table 4.** Seasonal change of essential oil components in bark extractives and exudates from *D. morbifera*. (unit : %)

	Bark extractives			Exudates
	Winter	Spring	Summer	Summer
Linolool	-	-	-	0.97
Naphthalene	-	-	2.56	-
$\delta$ -elemene	-	-	-	0.99
$\alpha$ -xubebene	-	-	-	1.08
$\alpha$ -ylangene	-	-	-	1.20
$\alpha$ -copaene	-	-	-	1.69
$\beta$ -elemene	0.46	3.02	3.50	4.70
Calarene	-	-	-	1.33
$\beta$ -cubebene	-	-	-	1.25
3,7-guaiadiene	-	-	-	0.86
$\alpha$ -humulene	-	-	-	1.85
CAS 030021-74-0	0.93	3.58	5.16	10.14
$\beta$ -cubebene	59.97	77.51	70.19	34.75
Aromadendrene	0.93	-	3.92	9.38
$\alpha$ -selinene	-	-	-	9.18
$\beta$ -selinene	7.76	-	5.09	-
$\delta$ -cadinene	8.59	5.27	7.12	12.17
$\gamma$ -cadinene	5.42	-	-	4.50
Others	-	-	-	-

**Table 5.** Seasonal change of fatty acid components in bark extractives and exudates from *D. morbifera*. (unit : %)

	Bark extractives			Exudates
	Winter	Spring	Summer	Summer
Hexadecanoic acid	12.76	20.00	12.04	0.36
Hexadecenoic acid	-	-	-	0.37
Octadecanoic acid	1.47	1.98	1.51	-
Octadecenoic acid	1.26	-	-	-
Octadecadienoic acid	80.37	74.29	75.09	-
Octadecatrienoic acid	-	-	-	0.31
Eicosanoic acid	0.56	-	-	-
Eicosatrienoic acid	-	-	4.30	-
Docosanoic acid	0.93	1.21	1.59	-
Tetracosanoic acid	2.01	2.53	3.22	-
Others	-	-	-	Many terpenes

같은 다른 성분으로서 36종이 발견되었고, 불포화 지방산 성분은 상대적으로 적어 linolenic acid의 경우는 0.3%에 불과한 것으로 나타났다.

따라서 전통적으로 우리나라 고유의 황금색칠를 구성하는 조성분과 생화학적 발생에는 보다 면밀한 연구가 필요하였다.

### 3.3 황칠나무 수피 추출물과 삼출액의 도료용 오일 특성

#### 3.3.1 황칠 원액과 아세톤 추출물의 오일 특성

자연 조건에서도 건조될 수 있는 도료용 오일은 대부분이 반응성이 높은 오일로서 건성유나 반건성을 사용한다. 즉 유성 도료 제조에 가장 많이 사용되는 아마인유에는 linolenic acid 함량이 60%에 이르고 요오드가 194에 이른 건성유에 속한다.

따라서 황칠나무 수피에서 아세톤으로 추출한 추출물을 Fig.2의 과정으로 정제한 오일과 황칠나무 삼출액의 도료용 오일 특성을 KS규격에 준하여 분석한 결과 Table 6과 같았다.

##### 3.3.1.1 산값

오일 중의 유리 카본산을 정량하는 산 값은 수피의 경우 생리활동이 활발해지는 봄과 여름이 될수록 높아지고, 황칠 원액에서는 82에 달하였다.

##### 3.3.1.2 비누화값

오일 중에 함유된 에스테르 결합량을 측정하는 비누화값은 봄 시료에서 가장 높고, 여름 시료에서 낮아진 반면 여름에 채취된 황칠 원액에서는 221이 되어 수피에서 보다는 높았다.

##### 3.3.1.3 불검화물 함량

비누화값을 측정하면서 비누화되지 않는 성분량을 측정한 결과 Table 6에 나타난 바와 같이 겨울시료에는 적었으나 생리활동이 증가되면서 증가되는 여름 시료에는 가장 많았으며, 황칠 원액은 동일 시기에 해당하는 여름 수피보다 낮았다.

##### 3.3.1.4 요오드화값

오일 중의 불포화 결합량을 측정하는 요오드화값은 Table 6에 나타난 바와 같이 겨울이나 봄 수피보다 여름수피에 다량 함유하였으며, 전통적으로 도료용 오일로 사용한 황칠 원액은 수피 추출물과는 달리 월등하게 높았다.

따라서 일반적으로 구분하는 요오드가로 오일의 종류를 구분하면 요오드가 140 이상을 건성유라 하고, 요오드가 125~140의 오일을 반건성유, 요오드가 125 이하를 불건성유로 구분하므로 황칠나무의 수

**Table 6.** Oil characteristics of acetone extractives from bark extractives and exudates from *D. morbifera*

	Bark extractives			Exudates
	Winter	Spring	Summer	Summer
Total solid (%)	79.27	78.56	68.79	63.44
Acid value	17	25	48	82
Saponification no.	209	247	174	221
Unsaponifiables (%)	23.4	42.1	70.8	57.7
Iodine value	154	158	168	214

피추출물이나 삼출액은 모두 건성유에 해당되고, 황칠 원액은 요오드화값이 높기 때문에 황칠나무 수피의 아세톤 추출물보다 보다 신속하게 건조될 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구는 전통황칠기술의 재현을 위하여 실시된 일련의 연구과정에서 수피추출물과 삼출액의 화학적 구성 성분과 그의 도료용 오일특성을 분석한 것으로서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 황칠의 원료가 되는 황칠나무 삼출액은 여름에 상처를 받은 후에 발생함으로 자기보호와 치유를 위한 phytoalexin으로 생각된다.
2. 황칠나무 수피의 아세톤 추출물과 황삼출액중의 불검화물은 수피추출물과 삼출액 모두 50~60%에 이른다 반하여 검화물은 30~50%로 불검화물보다 적었다.
3. 황칠나무 수피 추출물중 정유성분은 6가지 정도가 검출되고, 주로  $\beta$ -cubebene으로서 60~80%에 이른다 반하여 삼출액은 20여 가지가 검출되고,  $\beta$ -cubebene의 함량은 35%정도로 낮고, 10%이상에 이르는 성분은  $\delta$ -cadinene 과  $\alpha$ -selinene, 및 aromadendrene 등 다양함을 나타냈다.
4. 황칠나무 수피추출물 중의 지방산은 주로 linoleic acid가 60%에 이르고, 10% 정도의 palmitic acid, 5% 정도가 linolenic acid, 5% 정도의 oleic acid가 함유되어 있으나 황칠 원액인 삼출액에는 지방산은 거의 없고, 대부분이 terpenoid 계통과 phenolic 계통의 화합물로서 36가지정도나 검출되었다.
5. 황칠나무 수피 추출물의 도료용 오일 특성은 정

제 후 요오드값이 150~170에 이르러 건 성유에 속하였고, 황칠원액인 삼출액은 요오드가가 214로서 매우 높았다.

6. 따라서 전통 황칠도료에 사용한 황칠나무의 삼출액은 주로 지방산 이외의 성분으로 구성된 불포화물로서 반응성이 높은 테르펜류나 페놀류 및 polyacetylene 류로 사료된다.

## 사 사

FT-IR 분광 분석과 데이터 해석에 많은 도움을 준 전북대학교 임산공학과 문성필 교수에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 임기표, 김윤수, 정우양. 1997. 전통황칠도료 개발에 관한 연구(1) - 황칠나무와 황칠액의 해부학적 특성과 화학적 조성 -. 목재공학 25(4): 24~28
2. 정병석, 김우중. 1993. 전통 도료 황칠 재현을 위한 황칠나무의 특성 및 이용에 관한 연구 (보고서). 제38회 전국과학전람회 기초과학(생물)부문
3. 塗料便覽編集委員會 編. 1977. 塗料便覽. 日刊工業新聞社. 東京 : 85~117
4. 安田邦譽. 1937. 黃漆の精油に就て. 朝鮮總督府中央試驗所報告 17: 1~4
5. Bailey, J. A., and J. W. Mansfield. 1982. Phytoalexins. Blackie. London : 1~132
6. Bhati, A. 1986. Gas chromatography-mass spectrometry of triglycerides and related compounds. *In* Analysis of Oils and Fats. ed. by R. J. Hamilton and J. B. Rossell, Elsevier, London : 207~242
7. Browning, B. L. 1971. Methods of wood chemistry. Wiley-Interscience. N.Y. : 75~222
8. Hillis, W. E. 1987. Heartwood and Tree Exudates. Springer Verlag. Berlin : 51~53