

침엽수 목초액의 성분 분석¹

황병호² · 조재현² · 진용만³ · 佐野嘉拓⁴

Component Analysis of Softwood Vinegar¹

Byung-Ho Hwang² · Jae-Hyun Cho² · Yong-Man Chin³
· Sano Yoshihiro⁴

요 약

목재가 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌의 주요 3성분이 고분자로 되어 있는 것에 비하여, 추출성분은 분자량이 많아도 1000 정도의 저분자이다. 따라서 목재를 가열할 때 대부분의 추출성분과 주요 3성분이 열분해를 시작하기 전에 휘발되기도 하며, 열분해를 일으켜 소실되기도 한다. 주요 3성분에서 헤미셀룰로오스가 180℃ 전후에서 최초로 열분해를 시작하고 그 다음 셀룰로오스가 240℃에서, 리그닌은 280℃에서 열분해 되기 시작한다. 목재는 열분해 되면서 연기를 발생하는데 이것을 공기 냉각기에 의하여 액화시켜 유출액을 얻을 수 있다. 이 유출액을 장시간 정치하면 두층으로 나뉘게 되는데 상층의 수용성을 목초액, 하층의 비중이 높은 유성물이 타르이다.

기계식 탄화로에서 생산된 침엽수 목초액의 화학성분을 분석한 결과, 목초액의 알코올과 산은 메탄올은 0.12%, 초산은 0.8%로 분석되었으며, 산도는 0.85 이었다. 목초액 특유의 냄새성분으로 다량 존재하는 화합물은 furfural, 5-methyl-2-furancarboxyaldehyde, 2,3-pentanedione, 2-butanol, 2,3-dihydrofuran, 1-(2-furanyl)-ethanone, benzaldehyde, 2-furancarboxyaldehyde, 2-methoxyphenol, acetic acid 등이 분석되었다.

ABSTRACT

To analyze chemical compositions of softwood vinegar prepared with continuous carbonized kiln, the chemical compositions were analyzed by GC-MS spectrometry. The results were summarized as follow :

1. The amounts of methylalcohol and acetic acid of vinegar were 0.12% and 0.8% respectively,

-
1. 접수 2001년 6월 15일 Received June 15, 2001
 2. 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Science & Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea
 3. 임산물종합유통센터 Forest Products Pressing & Marketing Center, Yeosu 469-803, Korea
 - 4.北海道大学 産林科学科 木質資源化学専攻 Lab. of Wood Chemistry, Dept. of Forest Science, Graduate School of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060-8589, Japan

and acidity was 0.85.

2. Perfume components of vinegar were frufual, 5-methyl-2-furancarboxyaldehyde, 2,3-pentanedione, 2-butanol, 2,3-dihydrofuran, 1-(2-furanyl)-ethanone, benzaldehyde, 2-furan carboxyaldehyde and acetic acid.
3. Vinegar prepared from softwood, so that much amount of guaiacyl compound and phenol derivetives are produced from lignin and extractives was analyzed.
4. The yield of 4-methyl-di-tert-butylphenol was the highest in the natural and carbonyl and acetic acid in the acid fractions, 3-ethylpentane in the basic fraction, and guaiacol in the phenolic fraction.

Keyword : wood vinegar, carbonization, pyrolysis, charcoal, perfume components

서론

목탄은 가정연료로서 중요하였지만 경제성장으로 석유·가스·전기로 대체되었고, 목탄의 수요는 점차 감소하였다. 그러나 최근에 레이저용 연료 등 목탄의 다공성을 이용한 목질 정화제·토양 개량제와 흡광성을 이용한 음설제 등 새로운 용도로 주목되고 있다(黑澤隆司, 1996). 한편 제·간벌재 등 주벌 시에 생기는 저질재는 반출·가공비용과 판매비용이 맞지 않아 그 낮은 이용률이 문제되고 있다. 그러나 목탄제조에는 이러한 저질재 등의 폐재 이용이 가능하다.

목재가 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌의 주요 3성분이 고분자로 되어 있는 것에 비하여, 추출성분은 분자량이 많아도 1000 정도의 저분자이다. 따라서 목재를 가열할 때 대부분의 추출성분과 주요 3성분이 열분해를 시작하기 전에 휘발되기도 하며, 열분해를 일으켜 소실되고 만다. 주요 3성분에서 헤미셀룰로오스가 180℃ 전후에서 최초로 열분해를 시작하고 그 다음 셀룰로오스가 240℃에서, 리그닌은 280℃에서 열분해 되기 시작한다. 목재는 열분해 되면서 연기를 발생하는데 이것을 공기 냉각기에 의하여 액화시켜 유출액을 얻을 수 있다(谷田貝光克, 1990). 이 유출액을 장시간 정치하면 두층으로 나뉘게 되는데 상층의 수용성을 목초액, 하층의

비중이 높은 유성물이 타르이다.

회수된 조목초액은 6개월에서 1년 정치시키고, 함유되었던 타르를 침전, 제거한 후에 사용하는 것이 일반적이다. 이렇게 얻어진 목초액의 주성분은 초산으로 강한 산성을 나타낸다. 다른 함유성분은 목탄 제조에 사용되는 수종과 목초액 회수 시의 연기의 온도 등, 여러 가지 요소에 의해 달라짐을 알 수 있지만, 초산 이외의 유기산, 페놀류 등 200 이상의 성분이 함유되어 있다고 보고되고 있다(Hisasi, 1993 : Akio, 1987). 목초액을 제조할 때의 문제점은 균일한 것을 얻기 어렵고, 회수조건·이용기술이 아직 확립되어 있지 않은 것을 들 수 있다. 목초액을 회수할 때 새롭게 필요한 장치는 공기 냉각기와 회수 탱크가 있고, 목탄생산의 부생성물을 쉽게 낮은 가격으로 다량 얻을 수 있는데, 그 용도로는 식물화학 조절효과, 생리활성효과, 살균·살충효과, 방취·방부효과, 식품첨가물, 퇴비제조의 촉진효과, 느타리버섯 자실체 형성의 촉진효과, 입고병에 대한 억제효과 등 다양한 효과를 볼 수 있다는 것을 들 수 있다(Mitsuyoshi, 1987 : 谷田貝光克, 1990 : 石井英之, 1990 : 野水靜, 1990). 이러한 목초액의 신용도와 가치를 높이기 위해서는 회수조건·이용기술의 확립이 필요하다고 생각된다.

본 실험에서는 산림조합 중앙회 임산물유통센터 목탄공장에서 생산한 목초액의 화학적 성

분을 분석하여 합리적 이용을 위한 기초자료로 활용하고자 실시하였다.

재료 및 방법

2.1 목초액의 조제

목초액의 채취는 침엽수 짚을 사용하여 기계식 탄화로에서 탄화온도 800-900℃에서 30분-1시간 탄화 건류 시키는 동안 배출되는 연기를 냉각시켜서 조목초액을 수집하였다.

2.2 목초액의 정제

조목초액을 용기에 넣고, 수주에서 1년 정도 정치한다. 이렇게 방치하는 동안에 목초액 중의 불안정 성분은 산화, 중합 등을 일으키며 침전한다. 상층부의 맑은 액을 목초액으로 이용한다. 상층부의 맑은 액을 다시 정치하여 정제한다.

장기간 산성의 목초액을 정치시키기 위하여 산 부식에 견딜 수 있는 용기를 선택할 필요가 있다. 몇몇의 목초액의 정제법 중에서 가장 간단한 방법이며 정제효과는 크지만 장기간을 필요로 하는 단점이 있다. 전처리한 조목초액을 이러한 정치법에 의하여 재 정제를 행하는 것이 바람직하다.

2.3 목초액의 분획

목초액이 산성성분, 중성성분, 염기성성분 등을 함유하고 있는 점을 이용하여 목초액의 액성을 변화시켜 여러 성분으로 되도록 하여 목초액 함유성분을 그룹으로 나누는 방법이다. 사용하는 시약의 종류, 농도 등을 조금씩 변화시키는 분획법으로 실험하였다.

그림 1에 나타낸 분획법은 谷田貝光克에 의해 행해진 산, 알칼리를 이용하고, 식염으로 포화하여 염석한 것이다. 목초액의 여러 성분 혼

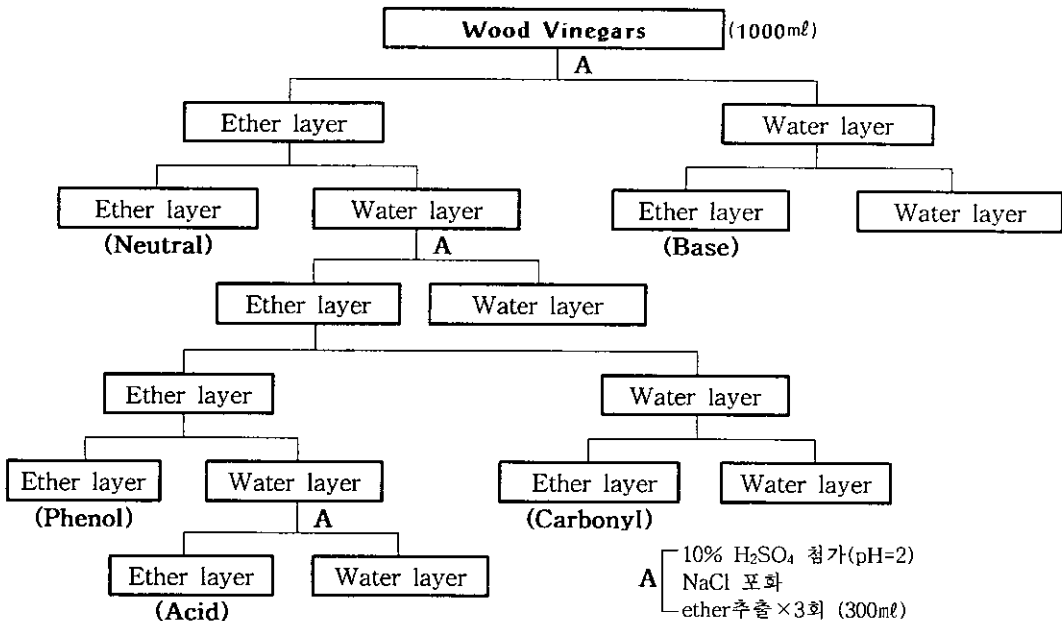


Figure 1. Fractionation scheme of softwood vinegars.

합물을 산성성분, 페놀성분, 카르보닐성분, 중성성분, 염기성성분의 5가지로 계통적으로 분류하는 방법이다.

2.4 목초액의 분석

2.4.1 목초액의 산·알코올, 냄새성분 분석

목초액의 수분은 오븐건조법으로, 회분은 muffle furnaces를 이용한 ash 정량법으로, 산도는 적정법으로, 유기산은 AOAC법으로, 중금속은 ICP법으로, 알코올류는 AOAC (GC)법으로 분석하였으며, 냄새성분은 Dynamic headspace법으로 측정하였다.

2.4.2 각 분획별 성분 분석

5개의 각 fraction 시료를 Hewlett Packard사의 GC(5890 II)와 Micromass 사의 GC-MS (Autospec. M363)를 이용하여 분석하였고, 그 분석조건은 다음과 같다.

GC는 column : HP-5(25m×0.25mm), carrier gas : He, injection volumn : 1μl, press : 6 psi, injector temp. : 260℃, temp. program : 0-260℃/min 이었으며, GC-MS는 EI 질량스펙트럼으로 측정하였으며, 내장된 표준 물질 Research library에 의해서 비교 분석하였다.

결과 및 고찰

3.1 목초액의 유기산, 알코올 성분

목초액의 수분은 99.9%이며, 회분은 0.1%이었다. 유기산은 역시 초산이 0.6%로, 개미산 0.24%보다 높았으며, 산도는 0.85% 이었다.

또한 매우 유해한 중금속 Pb, As, Cd 등을 분석하였으나 측정치가 나타나지 않았으며, 알코올류의 분석에서는 methanol이 0.12%, ethanol이 0.02%로 측정되었다. 이 결과 acetic acid와 methanol이 가장 높은 분석 결과는 다른 목초액의 분석값과 유사한 결과였다(黑澤降司, 1996).

3.2 목초액의 냄새성분 분석

목초액을 Dynamic headspace법으로 분석한 결과 45가지의 불쾌한 냄새성분과 향기성분이 분석되었다. 이들 성분이 혼합되어 목초액 특유의 냄새를 나타내고 있는데, 특히 양적으로 많은 것은 furfural, 5-methyl- 2-furancarboxy-aldehyde, 2,3-pentanedione, 2-butanol, 2,3-dihydrofuran, 1-(2-furanyl)- ethanone, benzaldehyde, 2-furan-carboxy- aldehyde, 2-methoxyphenol 등이며, furane 계통, phenol

Table 1. The acid, alcohol and heavy metal of softwood vinegars.

Item	Result		Method
	Yield	Unit	
Moisture	99.9	g/100g	Oven dry
Ash	0.1	g/100g	Muffle Furnaces
Acid	Formic acid	0.24	g/100g
	Acetic acid	0.80	g/100g
As acetic acid	0.85	g/100g	Titration
Heavy metal	Pb	ND	mg/100g
	As	ND	mg/100g
	Cd	ND	mg/100g
Alcohols	Methanol	0.12	g/100g
	Ethanol	0.02	g/100g
	Propanol	ND	g/100g
	Butanol	ND	g/100g

Table 2. Perfume components of softwood vinegar.

R.T.	Components	Qual(%)	RI	M.W.	Yield
1.58	acetaldehyde	72	1497	44	769
1.99	propanal	59		58	749
2.70	furan, 2,3-dihydro	90		70	1724
3.34	2-butanone, -3-methyl-	58		86	144
3.46	2-propenoic acid, methyl ester	72		86	262
5.70	2-butenal	94	1035	70	1867
6.31	2,3-pentanedione	72		100	2309
7.22	2-butenal, 2-methyl-	94		84	175
9.50	methane, nitro-	72	1141	61	695
10.87	2-hexane	64		84	186
11.66	isoxazole, 5-methyl	58		83	87
11.79	furan, 2,3-dihydro-4-methyl	86		84	334
12.48	furan, 2-methyl	94		82	738
15.81	2,3-pentanedione	47		100	55
16.03	1,3-dioxol-2-one	53		86	76
16.36	2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	70		96	95
16.50	beta-fenchone	50		136	237
17.00	2-heptenal, (E)-	97		112	59
19.49	2-cyclopenten-1-one	86		82	155
19.89	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	96		96	450
22.80	2-furancarboxaldehyde	95		96	1446
24.12	acetic acid	91	1435	60	559
25.15	frufural	97	1446	96	36188
25.72	5-methyl furfural	91		110	944
26.58	ethanone, 1-(2-furanyl)-	91		110	1564
27.03	benzaldehyde	97	1496	106	1520
28.30	2(1H)-pyridinone	90		95	116
28.43	propionic acid	53	1523	74	76
30.00	2-furancarboxaldehyde, 5-methyl	91		110	3444
30.10	methyl-2-furoate	94		126	367
30.24	D-fenchyl alcohol	95		154	611
30.38	2-acetyl-5-methylfuran	91		124	228
30.89	2-acetyl-3,5-heptadien-2-one	90		124	127
31.86	benzaldehyde, 2-methyl	93	1639	120	348
33.21	ethanone, 1-phenyl-	97		120	202
33.98	benzoic acid, ethyl ester	92	1638	150	352
34.37	salicylic aldehyde	98	1642	122	618
35.70	borneol L	95		154	461
38.93	ethanone, 1-(4-methylphenyl)-	97		134	56
39.31	3-hydroxy-4-methylbenzaldehyde	90		136	204
42.87	phenol, 2-methoxy	95	1833	124	1154
46.94	2-methoxy-4-methylphenol	97		138	527
49.02	carbamic acid, phenyl ester	53	2074	137	90
49.96	phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91		152	202
55.77	eugenol	99	2137	164	188

유도체의 그 aldehyde 화합물들이 다량으로 분석되었다. 또한 향기성분인 borneol-L, salicylic acid, 2-furancarboxy- aldehyde 등도 있으나 양이 적으므로 다른 성분에 흡수되어 목초액 특유의 자극성 냄새를 갖게 된다고 생각된다.

3.3 목초액의 각 분획의 성분 분석

목초액을 유기용매로 분획하여 각각 분석한 결과를 Table 3에 나타냈었다.

중성 fraction에서는 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol을 100%로 기준하였을 때, isoeugenol이 74.35%, 1-indanone, 2,3-diethyl-4-hydroxy-2-butenolacton, p-cresol 등 모두 10개의 화합물을 동정하였다.

염기성 fraction에서는 3-ethylpentane이 100%로 기준하였을 때, 4-methylene cyclohexanone, 4-methylenecyclohexanone 외에 모두 5개의 화합물이 동정되었다.

페놀성 fraction에서는 guaiacol을 100%로 기준하였을 때, phenol이 38.07% 등 모두 6개의 화합물이 동정되었다.

카르보닐 fraction에서는 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol을 100%로 기준하였을 때, maltol이 61.96% 등 모두 4개의 화합물이 동정되었다.

산성 fraction에서는 acetic acid가 100%로 가장 높았으며, 4-Methyl-2,6-di-tert-butyl phenol 등 모두 6개의 화합물이 동정되었다.

Table 3. The compounds of five fractions in wood vinegars.

Fraction	Compounds	Yield
Neutral	p-Cresol(4-Methylphenol)	22.33
	2,3-Dimethyl-4-hydroxy-2-butenolacton	22.67
	4-Ethylguaiacol	12.85
	1-Indanone	23.68
	3-Methyl-1-indanone	14.35
	1,4-Benzodioxan	16.82
	Piperonal	15.07
	Isoeugenol	74.35
	Coumarin	10.73
	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	100.00
Base	3-Ethylpentane	100.00
	4-Methylene cyclohexanone	37.66
	5-Methyl-2-acetylfuran	14.09
	2,6-Di-tert-butylquinone	5.89
	Butylated hydroxytoluene	17.07
Phenol	Phenol	38.07
	4-Methylphenol	6.31
	Guaiacol	100.00
	2,5-Dimethyl p-benzoquinone	8.01
	2,3-Dimethylhydroquinone	12.47
Carbonyl	3-Methyl-2(5H)-furanone	16.78
	Maltol	61.96
	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	100.00
	Di-n-butylphthalate	23.25
Acid	acetic acid	100.00
	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	18.25
	Maltol	22.69
	Acetophenone	36.03
	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	72.13
	(o)-Dehydroparadol	8.58

특징적인 각 성분분석 결과는 시료가 침엽수이므로 guaiacyl 핵과 그 외 phenol성 핵을 갖는 화합물들이 가장 높게 분석되었고, 셀룰로오스 링이 분해된 pentane 유도체들인 탄화수소 물질이 높은 양으로 분석된 점이다. 또한 모두 30개의 화합물을 동정할 수 있었으나, 미지의 화합물도 상당히 있으나 화학구조를 동정하기는 어려웠다.

결론

기계식 탄화로에서 생산된 침엽수 목초액의 기초자료를 얻기 위하여 그 화학성분을 분석한 결과를 종합 정리하면 다음과 같다.

1. 목초액의 알코올과 산은 메탄올은 0.12%, 초산은 0.8%로 분석되었으며, 산도는 0.85 이었다.
2. 목초액 특유의 냄새성분으로 다량 존재하는 화합물은 furfural, 5-methyl-2-furancarboxyaldehyde, 2,3-pentanedione, 2-butanol, 2,3-dihydrofuran, 1-(2-furanyl)-ethanone, benzaldehyde, 2-furan-carboxyaldehyde, 2-methoxyphenol, acetic acid 등이 분석되었다.
3. 침엽수 목초액이므로 그 성분들은 리그닌과 추출성분에 유래하는 guaiacyl 화합물과 phenol 유도체 화합물들이 다량 분석되었다.
4. 목초액의 중성, 카르보닐 분획에서는 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol, 염기성 분획에서는 3-ethylpentane, 페놀성 분획에서는 guaiacol이, 산성 분획에서는 acetic acid가 가장 높은 수율로 분석되었다.

사사

목초액의 화학적 성분분석을 위하여 많은 도움을 준 日本 北海道大學 生命有機化學講座의 岸本崇生 助手에게 깊은 감사를 드린다.

참고문헌

1. Akio Yasuhara. et al. 1987. Volatile Compounds in Pyrolygneous Liquids from Karamatu and Chisima-sasa. Agric. Bio. Chem. 51(11) : 3049-3060
2. Hisasi, Yoshimura. et al. 1993. Promoting effect of wood vinegar compounds on the mycelial growth of two *Basidiomycete*. Tran. Myco. Soc. Japan. 141-151
3. Hisasi, Yoshimura. 1995. Promoting effect of wood vinegar compounds on fruit-body formation of *Pleurotus ostreatus*. Mycoscience. 36 : 173-177
4. Mitsuyoshi YATAGAI, Genji UNRININ. 1987. By-Products of Wood Carbonization III. Mokuzai Gakkaishi. 33(6) : 521-529
5. Mitsuyoshi YATAGAI, Genji UNRININ. 1988. By-Products of Wood Carbonization IV. Mokuzai Gakkaishi. 34(2) : 184-188
6. 谷田貝光克. 1990. 木酢液の精製と利用技術及び木炭による消臭技術. 木炭と木酢液の新用途開發研究成果集. 297-314
7. 石井英之ほか. 1990. 分割採取木酢液の園藝作物の發育に及ぼす効果. 木炭と木酢液の新用途開發研究成果集. 343-362
8. 野水靜ほか. 1990. 木酢液の精製と木酢液の果樹, 樹木等に對する成長促進効果. 木炭と木酢液の新用途開發研究成果集. 315-330
9. 岸本定吉. 1993. 木酢液の採取法と精製・規格と用途. 特産情報. 11 : 64-65
10. 黒澤降司. 1996. 暗色雪腐病菌に對するミズナラ木酢液の成長抑制効果. 北海道大學 木質資源化學講座. 1-54