

주요 침·활엽수 목초액의 성분분석¹

황병호² · 조재현² · 배영수²

Component Analysis of major Softwood and Hardwood Vinegars¹

Byung-Ho Hwang² · Jae-Hyun Cho² · Young-Su Bae²

요 약

주요 침·활엽수 목초액의 합리적 이용을 위한 기초자료를 얻기 위하여 그 화학성분을 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

침엽수 목초액에서는 리그닌과 추출성분에서 유래하는 페놀성 화합물 즉, vanillin, guaiacol, 3-methylphenol, acetoguaiacone, 1,2-benzenediol, ethylguaiacol, pyrocatechol 등이 분석되었다. 탄수화물에서 유래되는 화합물로서는 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-3-hexen-2-one, 6-methyl-3-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one 등이 분석되었다. 또한 각 분획 중에서는 페놀성 분획에서 많은 종류의 화합물들이 단리되었다.

활엽수 목초액에서도 2-methoxyphenol, 2,6-dimethoxyphenol, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone, 3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone 등이 리그닌과 추출성분으로부터 유래되는 물질들이 분획되었다.

2-Hydroxy-3-methyl-2,4-cyclopenten-1-one, methyl-4-t-butyl-2-furoate 등은 탄수화물의 분해에 의해 생성되는 주요 물질이다. 활엽수 목초액에서는 역시 중성, 페놀성, 산성 분획에서 많은 물질들이 분석되었으며, 활엽수 목초액이 침엽수 목초액보다 많은 물질들이 생성된 것을 알 수 있으며, 그 종류도 더 많이 분석되었다.

ABSTRACT

To collect the basic data for the use of major softwood and hardwood vinegar, the chemical compositions were analyzed.

In softwood vinegar the phenolic compounds derived from lignin and extractives are vanillin, guaiacol, 3-methylphenol, acetoguaiacone, 1,2-benzenediol, ethylguaiacol, pyrocatechol.

1. 접수 2002년 8월 31일 Received on August 31, 2002

본 연구는 농림계 특성화대학 2001년 강원도비지원 연구사업에 의해 수행되었음.

2. 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Science & Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

The compound derived from carbohydrates is 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one. The isolated compounds are the most in the phenolic fraction, and in the vinegar of *Pinus koraiensis*.

In hardwood vinegar 2-methoxyphenol, 2,6-dimethoxyphenol, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone, 3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone are the compounds derived from lignin and extractives. 2-hydroxy-3-methyl-2,4-cyclopenten-1-one, methyl-4-t-butyl-2-furoate are the major compounds derived from the decomposition of carbohydrates. Many different kinds of compounds are analyzed in the neutral, phenolic and acidic fraction of hardwood vinegar. The amount and kinds of compounds in hardwood vinegar are more higher than those of softwood than in softwood.

Keywords : vinegar, phenolic compounds, neutral, base, phenol, acid fraction

서론

강원도는 전체면적의 80% 이상이 산림이며, 산림면적의 50%는 활엽수림으로 구성되어 있어 이들을 이용한 상품개발 및 가공을 위한 천혜의 입지조건을 갖추고 있다. 산림의 주자원인 수목은 여러 가지 화합물로 구성되는 고분자 복합체로서 이들 성분이 목재의 물리, 화학적인 특성에 관여하고 있다.

최근 관심이 증대된 목초액은 생장촉진제, 토양개량제, 해충기피제, 사료 및 식품 첨가제 등 다방면으로 용도가 확대되고 있으며 효능면에서 많은 효과가 있음이 발표되고 있다. 그러나 분야별 적용시험이 체계적이고 과학적으로 실시된 사례가 그리 많지 않고, 주로 일본 문헌을 참고로 하여 목초액을 이용하는 실정이므로 국내산 목초액의 체계적인 연구가 필요하다.

침·활엽수 목초액의 과학적인 성분 규명과정정을 통하여 그 기능 및 효능이 입증된 제품을 개발하여 수출경쟁력을 제고할 수 있는 기반을 조성하며, 목탄은 가정연료로서 중요하였지만 경제성장으로 석유·가스·전기료 대체되었고, 목탄의 수요는 점차 감소하였다.

그러나 최근에 레저용 연료 등 목탄의 다공성을 이용한 목질 정화제·토양 개량제와 흡광성을 이용한 음설재 등 새로운 용도로 주목되고 있다(黑澤, 1996).

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(谷田具, 1990).

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 수증과 목초액 회수 시의 연기의 온도 등, 여러 가지 요소에 의해 달라짐을 알 수 있지만, 초산 이외의 유기산, 페놀류 등 200 종류 이

상의 성분이 함유되어 있다고 보고되고 있다 (Yoshimura, 1993 : Yasuhara, 1987). 목초액을 제조할 때의 문제점은 균일한 것을 얻기 어렵고, 회수조건·이용기술이 아직 확립되어 있지 않은 것을 들 수 있다.

그 용도로는 식물화학 조절효과, 생리활성 효과, 살균·살충효과, 방취·방부효과, 식품첨가물, 퇴비제조의 촉진효과, 느타리버섯 자실체 형성의 촉진효과, 입고병에 대한 억제효과 등 다양한 효과를 볼 수 있다는 것을 들 수 있다(Yatagai, 1987 : 谷田貝, 1990 : 石井, 1990 : 野水, 1990). 이러한 목초액의 신용도와 가치를 높이기 위해서는 회수조건, 이용기술의 확립이 필요하다고 생각된다.

본 실험에서는 기계식 전용 탄화로에서 생산한 목초액의 화학적 성분을 분석하여 합리적 이용을 위한 기초자료로 활용하고자 실시하였다.

재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에서는 강원도 산림개발연구원의 기계식 전용탄화로에서 제조된 소나무(*Pinus densiflora*), 잣나무(*Pinus koraiensis*), 신갈나무(*Quercus mongolica*), 자작나무(*Betula platyphylla*) 목초액을 분양 받아 공시재료로 사용하였다.

2.2 목초액의 정제

목초액의 정제는 정치법을 사용하였으며, 이렇게 방치하는 동안에 목초액 중의 불안정 성분은 산화, 중합 등을 일으키며 침전한다. 최상층부 아래층의 맑은액을 목초액 시료로 사용하였다. 이 중상층부의 맑은액을 다시 정치하여 정제하였다.

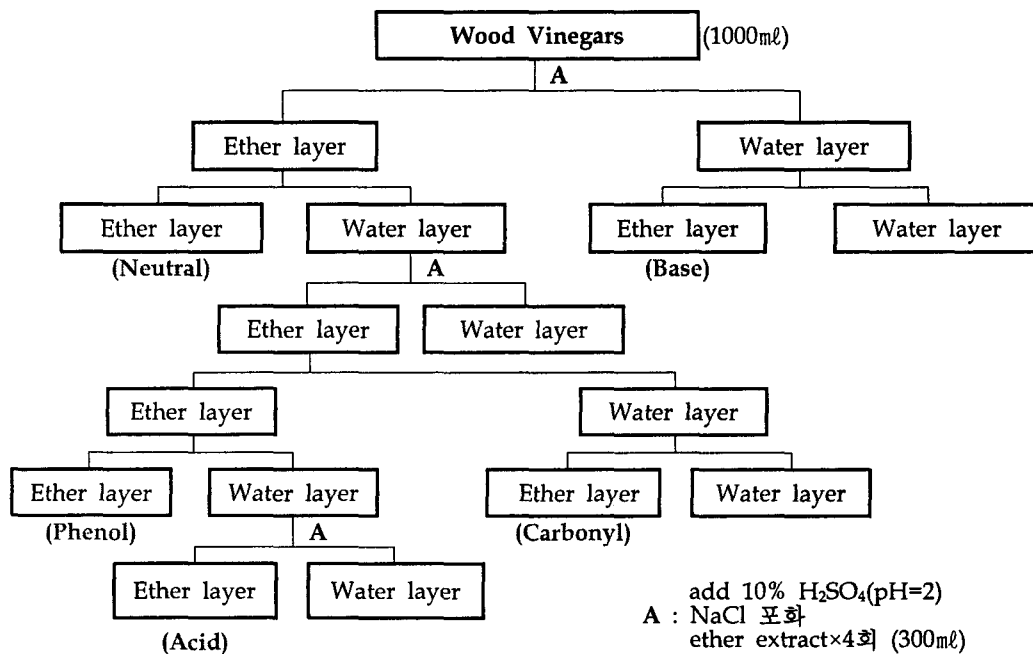


Figure 1. Fractionation scheme of softwood vinegars.

2.3 목초액의 분획

분액 받은 침엽수 목초액과 활엽수 목초액은 그림1과 같은 분획법에 의하여 중성, 염기성, 페놀성, 산성, 카르보닐성으로 5 부분으로 분획하였다.

목초액이 산성성분, 중성성분, 염기성성분을 함유하고 있는 점을 이용하여 목초액의 액성을 변화시켜 여러 성분으로 되도록 하여 목초액 함유성분을 그룹으로 나누는 방법을 사용하였다.

2.4 목초액의 분석

각 분획의 성분분석을 위한 GC 및 GC-MS의 분석조건은 Hewlett Packard사의 GC(5890 II)와 Micromass사의 GC-MS(Autospec. M363)를 이용하였고, 분석조건은 HP-1(25m×0.25mm) 무극성 칼럼을, carrier gas는 He을, 승온조건은 80-270°C(2°C/min)에서 분석하였으며, MS는 EI 질량스펙트럼으로 측정하였다. 분석된 화합물은 내장된 표준 물질 Research library에 의해서 비교 분석하였다.

결과 및 고찰

3.1 침엽수(소나무, 잣나무) 목초액의 분석

소나무의 중성 fraction에서는 3-methylphenol이, 염기성 분획에서는 3,4-dimethyl-3-hexen-2-one과 quinoline이, 페놀성 분획에서는 vanillin을 100%로 기준하였을 때 guaiacol(71.3%), homovanillic acid(45.8%), 3-methoxy-4-hydroxybenzyl- alcohol (33.2%), m-cresol(25.7%) 외 5종의 화합물이 분석되었다.

산성 분획에서는 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one을 100%로 하였을 때 ethylguaiacol(56.8%), diethylmethylsuccinate (53.5%), acetoguaiacone(50.9%) 외 3종류의 화합물이 분석되었다.

이상의 결과 소나무 목초액에서는 리그닌에서 유래하는 vanillin, guaiacol, cresol 등이 다량으로 분석되었고, 탄수화물에서 유래하는 3,4-dimethyl-3-hexen-2-one, diethylmethylsuccinate 등이 분석되었다(Table 2).

Table 2. The compounds of five fractions in wood vinegar of *Pinus densiflora*.

Fraction	Compounds	Yield
Neutral	3-methylphenol	50.4
Base	3,4-dimethyl-3-hexen-2-one	86.8
	quinoline	46.5
Phenol	3-methylphenol(m-cresol)	25.8
	guaiacol	71.3
	1,2,4-benzenetriol	14.0
	vanillin	100.0
	2-methoxy-4-methylphenol	18.5
	3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol	33.2
	2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-ethanol	11.7
	acetoguaiacone	11.7
Carbonyl	vanillylmethylketone	14.0
	homovanillic acid	45.8
Acid	N.D.	
	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	100.0
	maltol	27.8
	diethyl methylsuccinate	53.5
	1,6-diethyl hexanedioate	21.8
	ethylguaiacol	56.8
	acetoguaiacone	50.9
	ethyl homovanillin	20.6

잣나무의 중성 분획에서는 2-methylphenol (79.6%)를 주축으로 4-methylcatechol (65.4%), ethylguaiacol(60.8%) 등이 다량으로 그 외 5 가지 화합물이 분석되었다.

염기성 분획에서는 6-methyl-3-(1-methyl-ethyl)-2-cyclohexen-1-one(56.5%)를 중심으로 quinoline(49.0%), 3,4-dimethyl-3-hexen-2-one (46.6%)과 4가지 화합물이 분석되었으며, 페놀 성 분획에서는 1,2-benzenediol(100%)를 비롯하여 2-methoxy-4-methylphenol (82.9%), 3-methylpyrocatechol(39.7%)외에 6종류의 화합물이 분석되었다.

산성 분획에서는 ethylguaiacol(100%)를 비롯하여 pyrocatechol(99.5%), acetoguaiacone (54.3%), 2-francarboxylic acid(52.6%) 외에 3 종류의 화합물이 분석되었다.

이상의 결과 잣나무 목초액에서도 리그닌에서 유래하는 ethylguaiacol, 1,2-benzenediol, 2-methoxy-2- methylphenol이 다량으로 분석되었으며, 추출성분에서 유래하는 pyrocatechol, quinoline, 4-methylcatechol 등이 분석되었고, 탄수화물에서 유래하는 2-methyl-cyclopentene-1- carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-3-hexen-2-one, 2-furancarboxylic acid 등이 보였다(Table3).

Table 3. The compounds of five fractions in wood vinegar of *Pinus koraiensis*.

Fraction	Compounds	Yield
Neutral	2-methylphenol	79.6
	guaiacol	43.9
	ethylguaiacol	60.8
	4-methyl catechol	65.4
	2-methoxy-4-methylphenol	42.9
	vanillin	18.5
	guaiacylacetone	30.3
	4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacetic acid	19.3
Base	2-methylcyclopentene-1-carboxaldehyde	36.3
	1-butyl-1H-pyrrole	45.1
	2,3-dimethyl-4-hydroxy-2-butenic lactone	38.3
	3,4-dimethyl-3-hexan-2-one	46.6
	quinoline	49.0
	6-methyl-3-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one	56.5
	1,2-benzenedicarboxylic acid	41.3
Phenol	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	20.9
	2-methoxy-4-methylphenol	82.9
	1,2-benzenediol	100.0
	3-methylpyrocatechol	39.7
	4-methyl-1,2-benzenediol	23.3
	vanillin	18.5
	acetoguaiacone	18.8
	guaiacylacetone	22.2
4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacetic acid	18.8	
Carbonyl	N.D.	
Acid	2-furancarboxylic acid	52.6
	maltol	32.7
	benzoic acid	45.7
	pyrocatechol	99.5
	ethylguaiacol	100.0
	acetoguaiacone	54.3

3.2 활엽수(신갈나무, 자작나무) 목초액의 분석

활엽수의 대표적인 수종인 신갈나무 목초액의 중성 분획에서는 2-methoxy-p-cresol(100%)를 중심으로 하여 *p*-ethylguaiacol(81.3%), 2-methoxy-4-nitrobenzen-amine(78.8%), 3-methoxyphenol(68.8%), 3,4,5-trimethoxytoluene(63.8%) 외에 6종류의 화합물이 분석되었다.

염기성 분획에서는 cadalin(100%)이, 페놀성

분획에서는 2,6-dimethoxyphenol(100%)를 중심으로 2-methoxy-4-nitrobenzamine(63.5%), 2-ethoxy-phenol(52.4%) 이외에 6종류의 화합물이 분석되었다. 카르보닐 분획에서는 3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol(80.1%)외에 2종류의 화합물이 분석되었다. 산성 분획에서는 1-guaiacyl-ethanone(100%)를 비롯하여 8종류의 화합물이 분석되었다. 이 화합물 중 리그닌에서 유래하는 phenol성 물질들이 다량 분석되었으며, alcohol류와 coumarin 화합물도 분석되었다(Table 4).

Table 4. The compounds of five fractions in wood vinegar of *Quercus mongolica*.

Fraction	Compounds	Yield
Neutral	2-methylphenol	31.3
	3-methylphenol	68.8
	2-methoxyphenol	42.9
	2,4-dimethylphenol	32.9
	m-ethylphenol	23.3
	2-methoxy-p-cresol	100.0
	<i>p</i> -ethylguaiacol	81.3
	2,6-dimethoxyphenol	45.0
	2-methoxy-4-nitrobenzenamine	78.8
	3,4,5-trimethoxytoluene	63.8
	dihydroconiferylalcohol	30.7
	cadalin	19.6
Base	cadalin	100.0
Phenol	4-methylphenol	15.5
	2-methoxyphenol	46.6
	2-ethoxyphenol	52.4
	3-methyl-1,2-benzenediol	23.1
	2,6-dimethoxyphenol	100.0
	4-ethylcatechol	23.9
	2-methoxy-4-nitrobenzenamine	63.5
	2,4,5-trimethoxytoluene	26.3
	homovanillic acid	14.7
	cadalin	16.1
Carbonyl	2-hydroxy-3-methyl-2,4-cyclopent-1-one	59.7
	3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol	80.1
	cadalin	63.0
Acid	3-methylphenol	9.5
	guaiacol	33.7
	3-methoxy-4-methylphenol	27.7
	3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol	31.6
	2-guaiacyl-ethanol	19.2
	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	100.0
	7-hydroxycoumarin	28.0
	cadalin	33.0
	1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone	35.5

자작나무 목초액의 중성 분획에서는 2,6-dimethoxyphenol(100%)를 비롯하여 5-acetyl-2-methylthiopyrimidine(72.6%), 2-ethoxyphenol (65.5%) 외에 7종류의 화합물의 분석되었다.

페놀성 분획에서는 2,6-dimethoxyphenol (100%)를 비롯하여 4종류의 화합물이 분석되었다. 이 화합물들 중 리그닌에서 유래하는 phenol성 화합물들이 상당량 분석되었고, 탄수화물에서 유래하는 methyl-4-t-butyl-2-furoate, 추출성분에서 유래하는 naphthalene 화합물도 분석되었다. 특이할 만한 것은 3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol이 중성, 염기성, 페놀성, 카르보닐성에서 모두 다량으로 분석된 점이다(Table 5).

이상의 분석결과를 참고로 목초액을 농업용이나 기능성 식품첨가제로 이용시 인체에 유해한 독성 성분제거 기술 및 침·활엽수 수종별 구성성분의 특징에 대한 자료 축적이 요구되며, 수종별 목초액의 이용분야 및 적정 사용농도의 규명이 필요하며, 농업용(생리활성효과, 살균·살충효과, 방취·방부효과, 입고병에 대한 억제효과) 등의 이용 가능성 연구가 이루어져야 할 것이다.

결론

주요 침·활엽수 목초액의 합리적 이용을 위한 기초자료를 얻기 위하여 그 화학성분을 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 침엽수 목초액에서는 리그닌과 추출성분에서 유래하는 페놀성 화합물 즉, vanillin, guaiacol, 3-methylphenol, acetoguaiacone, 1,2-benzenediol, ethylguaiacol, pyrocatechol 등이 분석되었으며, 탄수화물에서 유래되는 화합물로서는 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-3-hexen-2-one, 6-methyl-3-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one 등이 분석되었다. 또한 각 분획 중에서는 페놀성 분획에서 많은 종류의 화합물들이 단리되었다. 또한 잣나무 목초액에서도 많은 종류의 화합물들이 분석되었다.
2. 활엽수 목초액에서도 마찬가지로 2-methoxyphenol, 2,6-dimethoxyphenol, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone,

Table 5. The compounds of five fractions in wood vinegar of *Betula platyphylla*.

Fraction	Compounds	Yield
Neutral	4-methylphenol	53.7
	2-methoxyphenol	40.8
	2-ethoxyphenol	65.5
	1,2-benzenediol	39.1
	3-methoxy-1,2-benzenediol	51.4
	4-methyl catechol	32.6
	2,6-dimethoxyphenol	100.0
	5-acetyl-2-methylthiopyrimidine	72.6
	methyl 4-t-butyl-2-furoate	47.5
	cadalin	58.4
Base	N.D	
Phenol	1,2-benzenediol	50.5
	2,6-dimethoxyphenol	100.0
	1,2,3-trimethoxybenzene	58.3
	1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	34.4
	1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)-1-butanone	13.2
Carbonyl	N.D	
Acid	N.D	

3-methoxy-4-hydroxybenzylalcohol, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone 등이 리그닌과 추출성분으로부터 유래되는 물질들이고, 2-hydroxy-3-methyl-2,4-cyclopen-1-one, methyl-4-t-butyl-2-furoate 등은 탄수화물의 분해에 의해 생성되는 주요 물질이다. 활엽수 목초액에서는 역시 중성, 페놀성, 산성 분획에서 많은 물질들이 분석되었으며, 활엽수 목초액이 침엽수 목초액보다 많은 물질들이 생성된 것을 알 수 있으며, 그 종류도 더 많이 분석되었다.

3. 이상의 결과 각 분획별로 농업용에 이용 즉, 생리활성, 살균, 살충, 방취, 방부, 입고 병 처리 등에 적용할 경우 목초액 원액과 비교 실험할 필요가 있다고 사료된다. 또한 phenol성 유도체 물질이 95% 이상이므로 phenol성 성질을 농업분야에 활용하려는 기본적인 실험이 뒷받침되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Akio Yasuhara. et al. 1987. Volatile Compounds in Pyroligneous 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. 野水静ほか. 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. 暗色雪腐柄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