

장기간 숙성에 따른 죽초 및 목초액의 이화학적 변화*¹

구 창 섭*² · 문 성 필*^{3†} · 박 상 범*⁴ · 권 수 덕*⁴

Physicochemical Changes of Vinegars Obtained from Bamboo and Wood during Long Term Aging*¹

Chang-Sub Ku*² · Sung-Phil Mun*³ · Sang-Bum Park*⁴ · Su-Duk Kwon*⁴

요 약

졸참나무, 맹종죽 및 소나무로부터 제조한 미정제 죽초 및 목초액을 약 1년 간 저장하고, 이들의 이화학적 변화를 주기적으로 분석하였다. pH, 유기산·용해타르 함량 및 비중은 전 숙성기간 중 큰 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 색차의 경우 7~10개월 사이에서 현저한 변화를 나타내었다. 또한 이 기간동안에 이들 죽초 및 목초액의 색깔은 연한 노랑 띠 오렌지색에서 자주색과 오렌지색으로 크게 변화하였다. 죽초 및 목초액 중 유기산 및 중성 성분(dihydro-2(3H)-furanone, furfural, furfuryl alcohol, 2-hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-one, 1-hydroxy-2-propanone, methanol)들의 함량은 3개월 간격으로 주기적인 증감을 나타내었다. 특히 유기산류와 중성 성분들의 관계는 0.92 정도의 높은 상관관계를 나타내었다. 페놀류의 함량은 비록 유사한 주기적인 증감이 관찰되었으나, 그 함량의 경우 숙성 전 기간에 걸쳐 감소하였다.

ABSTRACT

Three different kinds of the crude vinegars obtained from oak(*Quercus serrata*), bamboo(*Phyllostachys pubescens*) and pine(*Pinus densiflora*) species were stored for approximately one year and periodically analyzed to monitor their physicochemical changes.

*¹ 접수 2002년 4월 10일, 채택 2002년 5월 13일

본 논문은 한국목재공학회, 2001년 춘계학술발표회에 발표한 것임.

*² 전북대학교 유기신물질공학과, Dept. of Advanced Organic Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea.

*³ 전북대학교 농업과학 기술연구소 (농과대학 산림과학부), The Institute of Agricultural Science & Technology Center (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea.

*⁴ 임업연구원 남부임업시험장, Nambu Forest Experiment Station, Jinju 660-300, Korea.

† 주저자(corresponding author) : 문성필(e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr)

Small changes in physical properties, such as the pH, specific gravity and amount of organic acids as well as water-soluble tar were observed in the entire course of aging period. However, the color difference of the vinegars showed a remarkable change between 7 and 10 months. In addition, these vinegars' colors changed from light yellowish orange to much deeper purple and orange during this period. The amount of organic acids and neutral compounds(dihydro-2(3H)-furanone, furfural, furfuryl alcohol, 2-hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-one, 1-hydroxy-2-propanone and methanol) in the vinegars increased or decreased periodically every three months. A good linear relationship (correlation coefficient of ca. 0.92) was obtained between the amount of organic acids and the amount of neutral compounds in such changes. However, although the amount of phenols increased or decreased periodically, its amount was decreased over the entire aging period.

Keywords: *Quercus serrata*, *Phyllostachys pubescens*, *Pinus densiflora*, aging period, crude vinegar, color difference

1. 서 론

숯을 제조하는 과정에서 발생하는 연기로부터 채취되는 목초액은 훈취가 강한 산성의 액체이다. 현재 국내에서 생산되는 목초액의 대부분은 농업분야에서는 토양개량제, 식물생장조절제, 원예용 등으로 유기농업에, 축산업에서는 가축의 육질이나 계란의 품질개선, 악취제거 등의 용도로 사용되고 있다(구, 2001 ; 조, 2001).

미정제 목초액 중에는 타르분이 용해되어 있으며 이들이 많으면 흙이나 작물에 유해한 영향을 미치게 된다(岸本, 1995 ; 杉浦, 1996). 예를 들면, 진한 농도로 작물의 엽면에 살포하게 되면 잎 표면에 유상의 타르분이 남아 광합성을 억제하여 잎을 상하게 한다. 무밭에 살포하면 무의 흰 뿌리에 검은 타르가 달라붙거나 무의 목 부분이 검어지는 일도 있다. 또한 토양 중에 타르분이 잔류하여 토양입자를 점결(粘結)시킴으로서 통기성과 투수성을 방해할 우려도 있다. 그러므로 식물생장저해작용을 가진 페놀류, 즉, 타르분은 장기간 정치하여 페놀류 성분을 산화·중합시켜 현탁물, 혹은 침전물로서 제거한 다음 사용하는 것이 바람직하다(杉浦, 1996).

목초액의 정제방법은 사용목적에 따라 달라질 수 있으며 이들 방법으로는 정치법, 여과법, 증류법, 활성탄법 등이 있다. 이 중 국내에서 가장 널리 사용되고 있는 정치법은 미정제 목초액을 정치하여 두면 그 속에 함유되어 있는 불안정 성분이 산화·중합을 일으켜 침전하거나

미립자 모양의 검은 오탁(汚濁)물질이 용기의 내면에 부착되면서 정제되는 방법으로 오랜 시간이 걸린다는 단점이 있기는 하지만 가장 간단하고 경제적이며 효율적인 정제방법이라고 할 수 있다(谷田貝, 1991, 1998 ; 岸本, 1998). 정치법에서는 통상 타르를 정제하기 위해 6개월에서 1년 정도 숙성시키는 것이 보통이다(岸本, 1998). 그러나 목초액의 숙성기간이 이용 상에 있어서 매우 중요함에도 불구하고 숙성 중의 목초액 물성 변화에 대한 검토 결과가 거의 찾아보기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 죽초 및 목초액을 약 1년 간에 걸친 장기간 숙성에 따른 이화학적 변화를 상세하게 검토하여 정치법에 있어서의 특성을 밝히고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

경남 진주시 소재 임업연구원 남부 임업시험장의 기계식 전용탄화로에서 2000년 4월에 제조한 졸참나무(*Quercus serrata* T.), 맹종죽(*Phyllostachys pubescens* M. et Z.), 소나무(*Pinus densiflora* S. et Z.)의 미정제 죽초 및 목초액을 공시재료로 사용하였다. 이들 죽초 및 목초액이 산성인 것을 감안하여 내산성의 폴리용기에 넣어 실온에 방치하였으며, 약 1개월 간격으로 물성 및 GC에 의한 정량분석을 실시하였다.

2.2. 죽초 및 목초액의 물성

죽초 및 목초액의 pH는 pH meter(SUNTEX, SP-701, Taiwan)로 측정하였다. 비중은 $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 저온 항온 순환수조(JEIO TECH, RBC-30, Korea)에서 비중계를 이용하여 측정하였다.

죽초 및 목초액 중의 유기산 함량은 다음과 같이 분석하였다. 즉, 100 mL 용량 플라스크에 죽초 및 목초액 원액 5 mL를 넣고 증류이온교환수로 채웠다. 여기서 20 mL를 취하여 100 mL 비이커에 넣었다. 그리고 50 mL 증류이온교환수와 지시약으로 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1 N NaOH용액으로 중화 적정하였다. 총 유기산 함량은 pH가 8.15일 때를 기준으로 하여 계산하였으며, 표준 물질은 초산으로 하였다.

$$\text{유기산 함량 (\%)} = V \times f \times 0.1201$$

V : 소비된 0.1 N NaOH의 양 (mL)

f : 0.1 N NaOH의 factor

용해타르는 $600 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 전기로에 증발접시를 충분히 건조시킨 후 여기에 죽초 및 목초액 약 20 g을 넣고 아스베스트가 설치된 가스 버너 상에서 타지 않도록 하여 증발접시상의 액을 남김없이 건조시켜 증량을 측정하는 것으로 하였다. 색차는 color difference meter(TOKYO DENSHOKU Co., LTD, Model TC-3600)를 사용하여 측정하였다.

2.3. GC 및 GC-MS분석

죽초 및 목초액 내 각 성분들의 정량에는 외부표준법을 사용하였다. 그러나 모든 성분에 대해 정량하는 것은 곤란하므로 산류, 중성류 및 알코올류는 초산을, 페놀류

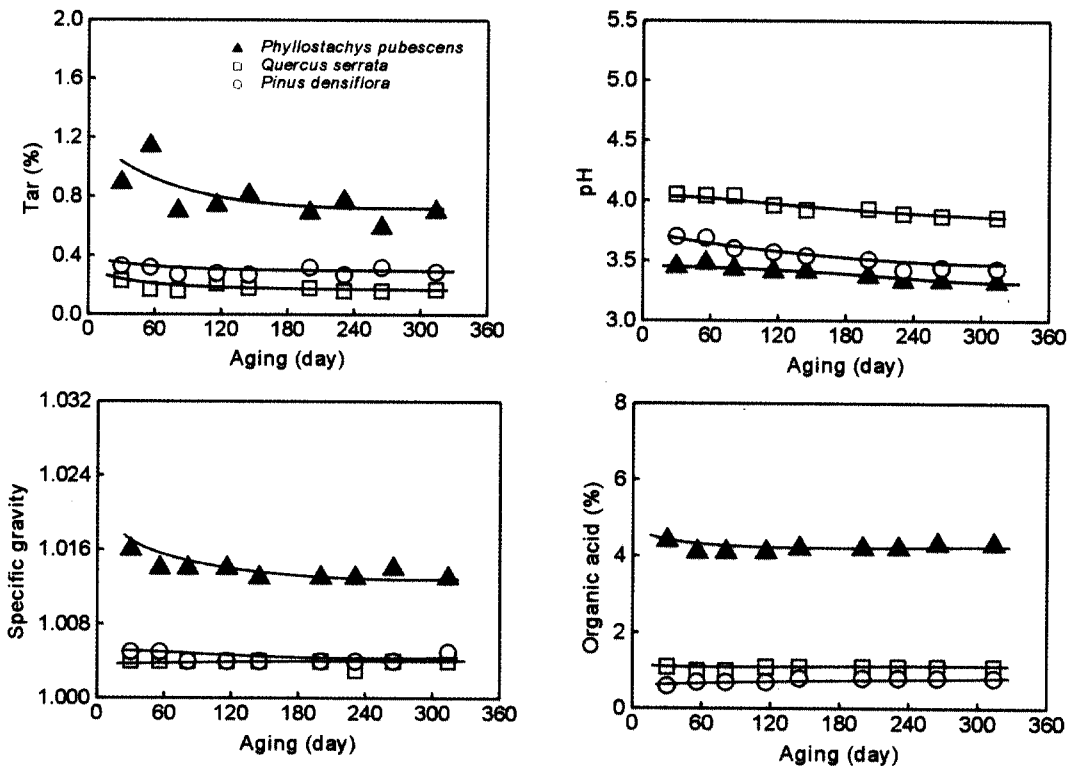


Fig. 1. Change of physicochemical properties in three kinds of crude vinegars during entire aging period.

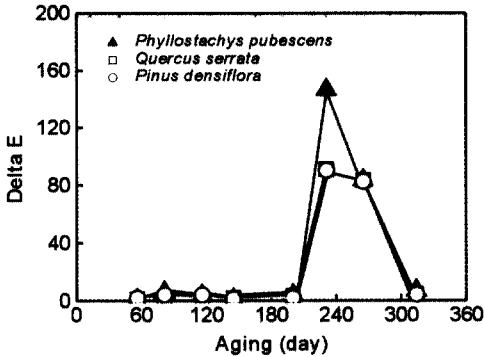


Fig. 2. Change of color difference in three kinds of crude vinegars during entire aging period.

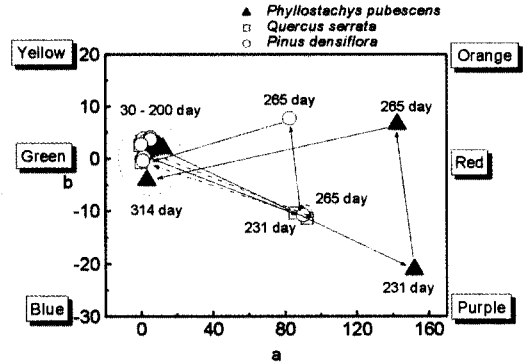


Fig. 3. Change of uniform chromaticity scale (UCS) color diagram in three kinds of crude vinegars during entire aging period.

는 페놀을 표준물질로 하여 분석하였다.

GC분석에는 Shimadzu GC-17A, CBP 20 캐피릴리 칼럼(0.22 mm×25 m, film thickness 0.25 μm)을 사용하였다. 오븐 온도는 50℃에서 2분간 유지시킨 후 220℃까지 분당 3℃씩 승온하였으며 이후 220℃에서 5분간 유지하였다. 주입구 온도는 200℃, 검출기 온도는 250℃, 헬륨의 유속은 0.72 mL/min으로 하였으며, split ratio는 10으로 하였다.

GC-MS분석에는 Shimadzu QP5050을, 칼럼은 상술한 GC분석과 동일 칼럼을 사용하였다. 오븐 온도는 40℃에서 5분간 유지시킨 후 220℃까지 분당 3℃씩 승온하였으며 이후 220℃에서 5분간 유지하였다. 헬륨의 유속은 1 mL/min으로 하였고, split ratio는 50으로 하였다. 가속전압은 70 eV으로 하였으며, 대부분의 화합물의 추정 및 동정에는 시판품과의 비교 실험을 하거나 mass library data를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 죽초 및 목초액의 물성 변화

맹종죽, 졸참나무 및 소나무로부터 제조한 미정제 죽초 및 목초액의 물성을 약 1개월 간격으로 측정하여 그 결과를 Fig. 1~3에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 pH, 비중, 용해타르·유기산 함량은 전 수종에 있어 숙성기

간이 경과할 지라도 커다란 변화를 나타내지 않았다. 특히, 소나무 및 졸참나무 목초액의 경우 그 변화 정도가 매우 미약하였다. 맹종죽 죽초액의 경우 비중과 용해타르·유기산 함량이 약 1개월경과 시까지 약간 감소하는 경향을 나타내었지만 이후 숙성기간이 경과하더라도 거의 변화가 없었다. 이처럼 숙성기간에 따라 pH, 용해타르·유기산 함량, 비중은 커다란 변화를 나타내지 않았다. 그러나 Fig. 2~3에 나타낸 죽초 및 목초액의 색차(ΔE)와 색깔 변화는 숙성기간 중에 뚜렷한 변화를 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 색차는 2~4개월 사이에 약간 변화하였으며 7~10개월 사이에서는 커다란 차이를 나타내었다. 이러한 변화는 죽초 및 목초액 내 존재하는 성분들간에 어떠한 결합이 형성됨으로서 죽초 및 목초액이 빛을 흡수하는 파장이 변화했기 때문인 것으로 생각되었다. 이 기간 동안에 일어난 색깔 변화에 대해 Fig. 3에 나타내었다. 색차의 변화가 약간 있었던 2~4개월 사이에서 죽초 및 목초액의 색깔은 처음보다 약간 진한 적색으로 변화하였다(문, 2000). 또한 색차의 변화가 현저하였던 7~10개월 사이에서 231일 경과한 죽초 및 목초액의 색깔은 3 수종 모두 처음 보다 짙은 자주색 쪽으로 변화하였다. 이들 중 맹종죽 죽초액은 더욱 짙은 자주색을 나타내었다. 265일 경과 후 맹종죽 죽초액과 소나무 목초액의 색깔은 짙은 자주색에서 짙은 오렌지색으로 변화하였으며 이 중 맹종죽 죽초액의 경우 소나무 목초액 보다 뚜렷한 변화를 나타내었다. 반면 졸참나무 목초액의

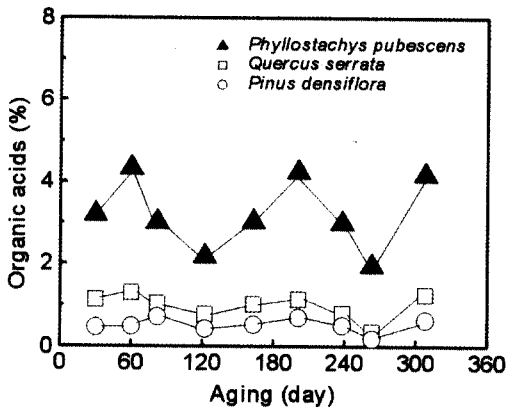


Fig. 4. Change of amount of organic acids in three kinds of crude vinegars during entire aging period.

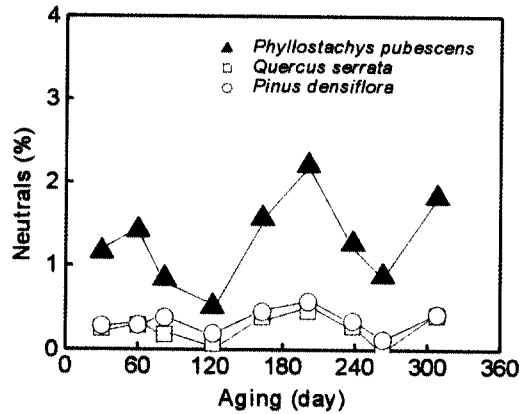


Fig. 5. Change of amount of neutral compounds in three kinds of crude vinegars during entire aging period.

경우 231일 숙성시킨 목초액의 색깔과 거의 유사한 자주색을 나타내었다. 그리고 약 1년 경과 후 이들 죽초 및 목초액의 색깔은 처음과 유사한 색깔을 나타내었다. 이와 같이 죽초 및 목초액의 색깔은 숙성기간 중에 현저한 변화를 나타내었지만 약 1년 경과 후 처음과 유사한 색깔로 되돌아가는 흥미로운 결과를 나타내었다.

3.2. 죽초 및 목초액 구성 성분의 변화

죽초 및 목초액 내 각 성분들의 정량은 산류, 중성류 및 알코올류 화합물에 대해 초산을 기준으로 적용하였으며, 페놀류에 한해 페놀을 외부표준물질로 사용하였다. 본 GC정량 결과는 산류, 중성류 및 페놀류로 구분하여 Fig. 4~5와 Fig. 7에 나타내었다.

유기산류의 경우 2~4개월 사이에 감소하여, 이후 7개월까지 증가하였다. 그리고 다시 7~9개월 사이에서 감소하는 경향을 나타내었으며 이후 약 1년경과 시까지 증가하였다. 이처럼 죽초 및 목초액 내 유기산류의 변화는 3개월 간격으로 증감을 반복하는 경향을 나타내었다. 이와 마찬가지로 중성류의 경우도 유기산류와 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 것처럼 이들 유기산·중성류의 변화에 대한 상관관계는 0.92 정도로 높은 것을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 숙성기간 동안 죽초 및 목초액 중의 유기산류와 중성류 화합물 (dihydro-2(3H)-furanone, furfural, furfuryl alcohol,

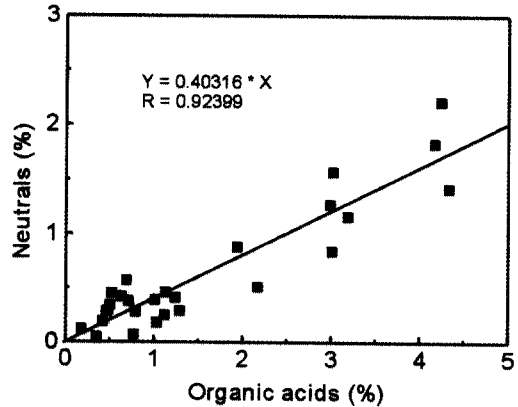


Fig. 6. Relation between neutral compounds and organic acids.

2-hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-one, 1-hydroxy-2-propanone, methanol)간에 어떠한 반응이 진행되며 또한 이들 간에 형성된 결합은 다시 시간이 경과함에 따라 느린 속도로 깨어지는 것으로 생각되었다. 또한 유기산류와 중성류의 변화로부터 주목해볼 만한 사실은 상지에서 언급한 색차와의 연관성이다. 즉, 이들 성분이 감소하는 부분에서 색깔의 변화가 심하며, 색차가 크게 바뀐다는 것이다.

페놀류의 경우, 유기산·중성류와 유사한 증감을 반복하는 경향을 나타내었지만 숙성기간이 경과함에 따라 페놀류의 감소가 동시에 이루어지는 것을 알 수 있었다. 특

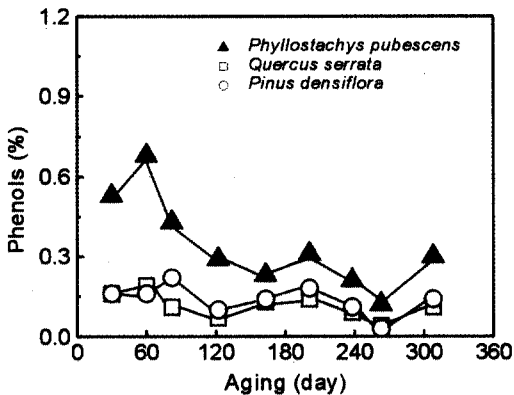


Fig. 7. Change of amount of organic acids in three kinds of crude vinegars during entire aging period.

이 이러한 경향은 맹종죽 죽초액에서 뚜렷하게 나타났다. 맹종죽 죽초액의 경우 페놀류의 함량이 높고 따라서 장기간 방치 시 페놀류 상호간 혹은 미량의 알데히드류와의 중합(金 등, 1999) 등으로 인하여 침전으로 형성되거나 변질되어 그 함량이 서서히 감소하기 때문인 것으로 생각되었다.

谷田貝 등(2001)은 미국솔송나무로부터 제조한 목초액을 1년 정치한 것과 2년 정치 후 결과를 비교하여 페놀의 함량이 페놀류의 중합에 의해 감소하였다고 보고하였다. 이러한 결과는 이미 널리 알려져 있는 사실(池嶋, 1999)이며 본 연구에서도 재차 확인할 수 있었다.

4. 결 론

정치법에 대한 특성을 규명하고자 졸참나무, 맹종죽 및 소나무로부터 제조한 미정제 죽초 및 목초액에 대해 약 1년 간에 걸친 장기간 숙성에 따른 이화학적 변화를 검토하였다.

pH, 유기산·용해타르함량, 비중은 숙성기간 동안에 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. 그러나 색차의 경우 2~4개월과 7~10개월 사이에서 변화가 나타났으며 특히 7~10개월 사이가 현저하였다. 또한 7~10개월 사이에서 죽초 및 목초액의 색깔은 자주색과 오렌지색으로 뚜렷하게 변화하였다. 그러나 이처럼 색깔 변화가 현저하더라도 약 1년 경과 후 초기와 유사한 색깔로 되돌아간다는 흥미로운 사실을 확인할 수 있었다.

죽초 및 목초액 중 유기산·중성·페놀류 성분들의 함량은 3개월 간격으로 증감을 반복하는 경향을 나타내었으며, 특히 유기산류 함량과 중성 화합물 함량간에는 0.92 정도의 높은 상관관계가 있어 숙성기간 중 양 성분들간에 어떤 화학 결합이 일어나거나 또는 분해반응이 반복적으로 일어날 수 있는 가능성이 시사되었다. 반면 페놀류 함량의 경우 주기적인 증감이 관찰되었지만, 전반적으로 그 함량이 숙성기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

사 사

본 연구 수행에 있어 색차계를 사용하게 해주신 전북대학교 농과대학 응용 생물공학부 식품위생·가공전공의 신동화 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 谷田貝光克, 山家義人, 雲林院源治. 1991. 簡易炭化法と炭化生産物の新しい利用. わかりやすい林業研究解説シリーズ 98: pp. 63~67.
2. 谷田貝光克. 1998. 木酢液の特性とその利用. 木質炭化物(숯과 목초액)의 農業 및 環境的 利用에 관한 國際심포지엄. pp. 103~106.
3. 谷田貝光克. 2001. 목초액의 성분과 용도: 목초액의 특성과 이용기술개발. 숯과 목초액 3: 8~11.
4. 岸本定吉. 1995. 木酢·炭で減農薬-使い方とつくり方-. 農文協. pp. 42~44.
5. 岸本定吉. 1998. 炭·木酢液の利用事典. 創森社. pp. 269.
6. 杉浦銀治. 1996. 木酢液の不思議. 林業改良普及双書 122: pp. 152~153.
7. 池嶋庸元, 박상범 역. 1999. 대나무숯·죽초액의 제조법과 이용법. 한림저널사(1쇄). p. 39.
8. 구자운. 2001. 한국의 숯 및 목초액의 이용 연구 동향. 숯과 목초액 4: 1~10.
9. 金廣殷, 朴相範, 安景模. 1999. 숯과 목초액: 기능과 제조 이용법. 한림저널사(2쇄). p. 84.
10. 문성필, 구창섭, 박상범, 권수덕. 2000. 목초 및 죽초액의 숙성기간에 따른 특성. 한국목재공학회 추계학술논문집. pp. 195~199.
11. 조성택. 2001. 한국의 숯 및 목초액의 이용 사례. 숯과 목초액 4: 23~31.