

국내 목본 유지식물 종자의 지방산 조성 및 바이오디젤 특성 분석

김광수*, 이영화, 장영석, 최인후

농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터

Analysis of Fatty Acid Compositions and Biodiesel Properties of Seeds of Woody Oil Plants in Korea

Kwang Soo Kim*, Yong Hwa Lee, Young Seok Jang and In Hu Choi

Bioenergy Crop Research Center, National Institute of Crop Science, RDA, Muan 534-833, Korea

Abstract - In order to evaluate their potential as sources of biodiesel, oil content and fatty acid composition of seeds and fatty acid methyl ester (FAME) properties from seven woody oil plants in Korea were analysed. The oil content of seed of all woody plant species ranged from 15.1 (*Ligustrum lucidum*) to 70.3% (*Camellia japonica*) by dry weight. Fatty acid composition consisted mainly of oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, palmitic acid and stearic acid, with oleic acid being the most abundant. The content of unsaturated fatty acids of all species was higher than saturated fatty acids. Oxidation stability of seed oils of all woody plants ranged from 2.25 to 8.62 hours/110°C. Fatty acid methyl ester of *Styrax japonica* has been found to have the highest iodine value, indicating that unsaturated fatty acid content is higher than other seed oils. Cold filter plug point(CFPP) was varied over a wide range from 0°C to -13°C. The cold fluidity of FAME of *Chionanthus retusa* were excellent.

Key words - Oil content, Oxidation stability, Iodine value, Cold filter plug point

서 언

지구 온난화의 심화 및 화석연료 고갈 우려 등으로 인해 전 세계적으로 석유에너지를 대체할 수 있는 에너지원 개발 경쟁이 가속화 되고 있으며, 농업분야에서는 바이오디젤과 바이오에탄올 등과 같은 바이오에너지를 생산할 수 있는 바이오메스(biomass) 원료 확보를 위한 작물개발, 재배 및 활용기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 바이오에너지 중 바이오디젤은 식물성 및 동물성 기름을 이용하여 생산되는데, 식물성 기름(oil)이 동물성 지방(fat)에 비해 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid) 등의 불포화지방산의 함량이 월등하게 높아 상온에서 유동성을 가짐으로서 바이오디젤로 전환 시 저온유동성이 높아 겨울철에도 사용이 가능한 장점이 있어(Ramos *et al.*, 2009; Jang *et al.*, 2010) 바이오디젤 생산뿐만 아니라 윤활유 등의 산업분야에서 다양하게 활용되고 있다(Hu *et al.*, 2005). 바이오디젤의 국제 생산량은 해마다 약 60%씩 증가하고 있으며

2012년 생산량은 311억 L로 예상되며, 국내의 바이오디젤 생산은 2012년부터는 수송용 경유의 2% 혼합사용이 의무화되어 있어 연간 약 36만 kL의 원료가 필요하나, 국내에서 생산되는 원료만 세계혜택을 줄 예정이므로 절대적으로 원료의 확보가 시급한 상황이다. 따라서 바이오디젤 원료의 확보를 위해 인도네시아 등의 동남아 국가에서는 팜(palm)과 자트로파(jatropha)와 같은 기름식물을 대규모로 재배하여 식용 및 바이오디젤의 원료로 사용하고 있으며(Sarin *et al.*, 2007), 중국을 포함한 아시아 각국에서는 부족한 바이오디젤의 원료 생산을 위해 자국 내의 기름생산이 가능한 자생 기름식물의 선발과 함께 기름생산량, 지방산조성 및 바이오디젤의 특성 연구가 활발하게 진행되고 있다(Azam *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2008; Zhou and Thomson, 2009; Singh and Singh, 2010). 국내에서는 작물재배를 통한 기름생산에 대한 연구는 유채, 들깨, 참깨 등기름 작물을 위주로 함유량 및 지방산 조성 등에 관한 연구는 수행되었으나(Shin *et al.*, 1997; Hong *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2011; Song *et al.*, 2012; Pae *et al.*, 2013), 이들 작물의 재배면적이

*교신저자(E-mail) : ajuga@korea.kr

적고 식량으로서의 경합 및 최근 극심한 기상 상황(한발, 동해 등)으로 단위면적 당 생산량이 극히 낮아 바이오디젤 원료로서의 이용에 대한 연구가 부족하며(Lim *et al.*, 2009) 국내 자생 목본 기름식물의 함유량, 지방산 구성 및 이의 이용법에 대한 체계적인 연구 또한 부족한 실정이다(Hyun *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2012a; Kim *et al.*, 2013). 따라서 본 연구에서는 원료의 다양화를 통한 안정적인 바이오디젤의 원료확보를 위해 국내 자생 목본 기름식물 종자 내의 함유량 및 지방산 조성과 전이에스테르화를 통해 생산된 바이오디젤의 특성 구명을 통해 목본식물 기름의 바이오디젤 원료로의 이용 등 미래 자원으로서 활용을 위한 기초자료로 이용하고자 실시하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 연구에 사용한 종자는 기름생산이 가능한 국내 자생 목본식물로서 때죽나무(*Styrax japonica* S. et Z.), 벽오동(*Firmiana simplex* W.F. Wight), 이팝나무(*Chionanthus retusa* Lindl. et Paxton), 차나무(*Camellia sinensis* L.), 동백나무(*Camellia japonica* L.), 제주광나무(*Ligustrum lucidum* L.), 비자나무(*Torreya nucifera* S. et Z.) 등 총 7종으로 때죽나무, 벽오동, 이팝나무, 동백나무, 제주광나무 종자는 전남 무안에서 비자나무 종자는 전북 정읍의 내장사 내 자생지에서 수집하였으며 차나무 종자는 전남 보성의 녹차농장으로부터 구입하여 분석에 이용하였다. 식물 종에 따른 수집시기는 종자의 성숙기인 9월 초부터 수집을 시작하여 12월 말까지 수집하였다.

기름 함유 및 지방산 분석

수집한 자생 목본식물 종자 내 기름 함량은 종피를 제거한 종자를 건조기를 이용하여 60°C에서 2시간 동안 건조 후 무게를 재어 무게 변화가 없을 때 까지 반복하여 건조하고 막자사발에 곱게 마쇄하여 조지방분석기(Soxtec™ 2050, Foss)를 이용하여 분석하였다. 목본식물 종자의 기름을 구성하는 각각의 지방산 조성 및 함께 불포화지방산 및 포화지방산의 조성비를 구명하기 위해 Lee *et al.* (2012b)의 방법에 따라, 완전히 건조한 종자 0.5 g을 막자사발에서 마쇄한 다음, 식물종자 시료를 pear-shaped flask에 넣고, MeOH 15 mL와 sodium methoxide 30 wt % 1 mL 첨가한 후 100°C의 oil-bath에서 2시간 동안 methylation 시킨 후 상온에서 냉각하고 n-hexane 5 mL를 혼합한 후 상층액을

필터(Ø 45 µm)로 여과하여 가스크로마토그래피(Agilent 7890A, USA)로 분석하였다. Silica capillary 컬럼(HP-INNOWAX, 30 m × 0.32 mm × 0.25 µm)을 이용하여, 주입부(Inlet) 온도는 200°C로 사용하였으며, flame ionization detector(Agilent, USA) 검출기를 250°C에서 사용하였다. Oven온도는 100°C에서 1분간 유지한 후, 분당 8°C씩 250°C까지 상승시키고 250°C에서 10분간 유지하여 각각의 머무름 시간을 확인하고 각 peak의 면적을 상대적인 백분율로 나타냈다.

착유 및 전이에스테르화 반응

착유는 종자를 볶음기에서 솥온도 120°C, 시료온도 105°C로 볶은 후 착유기(D-1683, 동광유업)를 이용하여 착유하였으며, expeller screw의 온도를 150°C로 유지하면서 연속하여 2회 착유하여 착유수율을 구명하였고, 착유 후 종자박의 무기성분 함량분석을 실시하였다. 착유한 기름은 바이오디젤로의 전환을 위해 전이에스테르화 반응을 실시하였다. 종자 기름 200 g에 메탄올(MeOH)과 기름의 반응 몰비를 6:1로 하고 촉매로 수산화칼륨(KOH)을 기름량의 1.0 wt%로 메탄올에 용해시켜 사용하였다. 60 ~ 65°C에서 500 rpm으로 교반하면서 약 1시간 동안 반응시키고 상온에 정치한 후 메틸에스테르층과 글리세롤 층으로 분리되면 분액깔대기를 이용하여 분리하였다. 획득한 메틸에스테르층은 감압을 통해 메탄올과 수분을 제거하였고, 메틸에스테르층에 혼합되어 있는 KOH 및 불순물들을 수세를 통해 제거한 후, 바이오디젤 및 글리세롤 획득 수율을 산출하였다.

바이오디젤 특성 분석

지방산메틸에스테르의 특성 중 요오드가(Iodine value)의 분석은 삼염화요오드(ICl_3) 7.9 g과 요오드(I_2) 8.8 g을 별도의 용기에서 초산을 가하여 용해시키고 두 용액을 혼합 후 초산을 가하여 1 L로 맞추어 만든 Wijs 시약(Graupner and Aluise, 1966)을 이용한 분석법에 따라 측정하였고, 지식경제부 고시 제 2012-212호, 석유대체연료의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시(지식경제부, 2012)에 따라 산화안정성(Oxidation stability)은 EN 14112법에 의해 873 Biodiesel Rancimat(Metrohm사, Swiss)를 이용하여 분석하였다. 저온 필터막힘점(Cold filter plugging point, CFPP)은 KS M 2411 표준방법에 따라 Automated Cold Filter Plugging Point FPP 5Gs(ISL, France)를 사용하여 의하여 측정하였다.

결과 및 고찰

기름 함량 및 지방산 조성 분석

국내 자생 목본 기름식물 종자 내의 기름 함량 및 지방산 조성을 구명하기 위해 전남무안, 장성, 담양 등의 전남 지역과 정읍, 부안 등 전북 지역에서 종자를 수집하였으며, 수집한 식물 종은 때죽나무를 비롯하여 총 7종의 목본식물 종자를 결실기에 자생 지로부터 수집하였다(Fig. 1). 수집한 목본 기름 식물들의 대부분은 봄에서 여름까지의 개화기를 거쳐 가을에 종자가 익는 형태를 보이나, 나자식물인 비자나무는 전년 봄(4월)에 개화한 후 이듬해 가을에 종자가 완숙하는 형태를 나타내며, 차나무는 전년 가을(10월 ~ 11월)에 개화하여 이듬해 가을에 종자가 성숙되

어 2년에 걸쳐 종자가 결실하는 생활사를 나타냈다. 수집한 자생 목본 기름식물 중 종자의 크기는 동백나무 종자가 천립중 1,493 g으로 가장 크며, 다음으로 차나무(943 g), 비자나무(896 g) 순이었고, 종자 중 배유가 차지하는 비율은 제주광나무(81.2%)로 가장 높았고, 동백나무(68.7%), 차나무(66.2%), 비자나무(56.6%) 순으로 나타나 종피가 매우 얇은 제주광나무 종자의 크기가 클수록 종자에서 배유가 차지하는 비율이 높아짐을 확인할 수 있었다.

조지방분석기를 이용한 자생 기름식물의 종자 내 기름 함량 분석 결과(Table 1), 기름 함량은 식물 종에 따라 15.1 ~ 70.3%로 나타나 차이가 매우 심하였으며, 동백나무 종자의 기름함량이 70.3%로 가장 높았고, 비자나무 52.4%, 때죽나무 49.2% 순이



Fig. 1. Collected seeds of woody plant and rapeseed in Korea. A, *Styrax japonica*; B, *Firmiana simplex*; C, *Chionanthus retusa*; D, *Camellia sinensis*; E, *Camellia japonica*; F, *Ligustrum lucidum*; G, *Torreya nucifera*; H, *Brassica napus* ‘Sunmang’.

Table 1. comparison of seed size and oil content of woody plants and rapeseed in Korea. Means and standard deviations were calculated from three replicates

Species	Seed dimensions(mm)		Thousand seed weight(g)	Endosperm/Seed (%)	Oil content (%)
	Length	Width			
<i>Brassica napus</i> ‘sunmang’	2.08 ± 0.22	1.93 ± 0.18	3.8	87.3	43.2
<i>Camellia japonica</i>	15.92 ± 1.57	14.42 ± 1.35	1,493.2	68.7	70.3
<i>Camellia sinensis</i>	11.29 ± 1.18	12.74 ± 1.19	942.8	66.2	26.9
<i>Chionanthus retusa</i>	10.75 ± 1.23	9.68 ± 0.89	299.3	40.2	35.8
<i>Firmiana simplex</i>	8.03 ± 0.39	6.97 ± 0.45	139.2	59.0	39.5
<i>Ligustrum lucidum</i>	5.60 ± 0.70	2.51 ± 0.31	80.3	81.2	15.1
<i>Styrax japonica</i>	9.70 ± 0.55	6.33 ± 0.38	218.5	41.0	49.2
<i>Torreya nucifera</i>	15.79 ± 1.63	10.10 ± 1.42	896.1	56.6	52.4

Table 2. Composition of fatty acids in seven woody plants and rapeseed seed oils. Means and standard deviations were calculated from three replicates

Species	Fatty acid (%)									
	C16:0 ^z	C18:0 ^y	C18:1 ^x	C18:2 ^w	C18:3 ^v	C20:0 ^u	C20:1 ^t	C20:3 ^s	C22:0 ^f	Other
<i>B. napus</i> 'summag'	5.71 ± 0.12	2.07 ± 0.13	64.33 ± 0.09	19.40 ± 0.21	6.12 ± 0.05	0.60 ± 0.05	1.16 ± 0.03	-	-	0.31 ± 0.12
<i>Camellia japonica</i>	8.43 ± 0.04	1.52 ± 0.21	85.93 ± 0.53	3.07 ± 0.78	0.21 ± 0.01	-	0.45 ± 0.04	-	-	0.40 ± 0.05
<i>Camellia sinensis</i>	19.66 ± 2.04	1.86 ± 0.40	49.13 ± 4.79	28.41 ± 2.62	0.29 ± 0.11	-	0.45 ± 0.16	-	-	0.20 ± 0.05
<i>Chionanthus retusa</i>	4.89 ± 0.29	2.54 ± 0.57	61.64 ± 2.14	30.14 ± 2.26	0.34 ± 0.01	-	0.36 ± 0.01	-	-	0.09 ± 0.02
<i>Firmiana simplex</i>	19.99 ± 0.34	3.07 ± 0.28	19.79 ± 0.93	31.43 ± 0.42	0.39 ± 0.04	23.70 ± 0.54	0.64 ± 0.08	-	-	0.98 ± 0.05
<i>Ligustrum lucidum</i>	8.33 ± 0.25	3.65 ± 0.32	56.40 ± 2.00	29.48 ± 1.43	0.98 ± 0.03	-	0.45 ± 0.05	-	-	0.69 ± 0.03
<i>Syrax japonica</i>	8.73 ± 0.37	2.42 ± 0.09	43.98 ± 3.25	41.60 ± 2.81	2.75 ± 0.34	-	-	-	-	0.32 ± 0.12
<i>Torreya nucifera</i>	6.67 ± 0.10	2.28 ± 0.27	29.58 ± 0.69	46.53 ± 0.63	0.36 ± 0.03	0.87 ± 0.13	1.22 ± 0.08	10.31 ± 0.10	2.12 ± 0.16	0.06 ± 0.02

^zC16:0(Palmitic acid), ^yC18:0(Stearic acid), ^xC18:1(Oleic acid), ^wC18:2(Linoleic acid), ^vC18:3(Linolenic acid), ^uC20:0(Aarachidic acid), ^tC20:1(Eicosenoic acid), ^sC20:3(Eicosatrienoic acid), ^fC22:0(Behenic acid)

었다. 이는 기름함량이 가장 낮은 제주광나무(15.1%)를 제외하면 우리나라의 대표적인 기름작물인 유채의 기름함량 43.2%에 비해 상당히 높은 수준이며, 열대작물인 오일팜(50%)이나 자트로파 (28 ~ 39%)에 비해서도 기름함유량이 비교적 높게 나타났다(Aranda-Rickert *et al.*, 2011). 특히 동백나무 기름함량이 대표적인 기름작물인 유채에 비하여 단위무게 당 1.6배 정도 많이 함유되어 있는 것으로 확인되어 종실로부터 기름 생산이 충분히 가능할 것으로 생각되었다.

가스크로마토그래피를 이용하여 목본 기름식물 종자 기름의 지방산 조성을 분석한 결과(Table 2), 목본 식물 기름에서 발견되는 지방산 중 올레산(oleic acid, C18:1)의 함유량이 19.79 ~ 85.93%로 가장 많았으며, 다음이 리놀레산(linoleic acid, C18:2) 3.07 ~ 46.53%, 팔미트산(palmitic acid, C16:0)는 4.89 ~ 19.99%, 스테아르산(stearic acid, C18:0)은 1.52 ~ 3.65%, 리놀렌산(linolenic acid, C18:3)는 0.21 ~ 2.75% 등으로 나타나 전반적으로 탄소수가 18개 이하인 지방산의 비율이 상대적으로 매우 높았으며, 탄소수가 20개 이상인 아라키드산(arachidic acid, C20:0), 에이코젠산(eicosenoic acid, C20:1) 및 베헨산(behenic acid, C22:0)은 거의 발견되지 않거나 1.0% 이하의 함유량을 나타냈다. 지방산 조성은 식물종에 따라 큰 차이를 나타

냈으며, 가장 많이 함유된 올레산의 경우 동백나무 기름은 85.93%로 벽오동 기름의 19.79% 보다 약 4.3배 많았으며, 차나무과의 같은 속 식물인 차나무의 올레산 함량 49.0% 보다 약 2배 정도 많이 함유되어 있었다. 포화지방산인 팔미트산은 차나무 기름과 벽오동 기름에 약 19% 정도로 함유되어 다른 기름식물에 비해 상당히 높았고, 벽오동기름에는 아라키드산이 24%정도 함유되어 포화지방산의 비율이 비교적 높게 나타났으며, 비자나무 기름은 다른 식물에서는 만들어지지 않는 에이코사트리엔산(eicosatrienoic acid, C20:3)이 10.3% 정도 함성되는 것을 확인하였다. 이와 같이 식물 종에 따라 지방산의 조성에서 큰 차이를 보여 식물종 별로 자생지 및 품종에 따른 체계적인 지방산 분석이 필요할 것으로 생각되었다. 7종의 목본 식물 중 벽오동 기름만 불포화지방산(unsaturated fatty acid) 함량(52.29%)과 포화지방산(saturated fatty acid)의 함량(46.76%)이 비슷하였을 뿐 나머지 6종의 목본식물 기름은 불포화지방산의 함량이 78.48 ~ 92.48%를 현저하게 높았으며 불포화지방산/포화지방산의 비가 3.7~12.3배로 나타났다(Table 3). 이팝나무가 92.5%로 불포화지방산의 함량이 가장 높았으며, 동백나무는 단일불포화지방산이 올레산 함량이 85.93%, 이중불포화지방산인 리놀레산은 때죽나무 기름에서 41.6%로 다른 기름식물에 비해 비

Table 3. The ratio of saturated and unsaturated fatty acid from seed oil of the seven woody plants in Korea. Means and standard deviations were calculated from three replicates

Species	Mono-UFA ^z (%)	Poly-UFA (%)	Total UFA (%)	SFA ^y (%)	OFA ^x (%)	UFA/SFA
<i>B. napus</i> 'sunmang'	65.49 ± 1.24	26.02 ± 0.95	91.51 ± 0.83	8.28 ± 0.48	0.21 ± 0.11	10.79
<i>Camellia japonica</i>	86.38 ± 0.57	3.28 ± 0.79	89.66 ± 0.22	9.95 ± 0.16	0.39 ± 0.18	9.02
<i>Camellia sinensis</i>	49.78 ± 4.95	28.70 ± 2.51	78.48 ± 2.44	21.51 ± 2.45	0.01 ± 0.01	3.68
<i>Chionanthus retusa</i>	62.00 ± 2.14	30.48 ± 2.26	92.48 ± 0.35	7.50 ± 0.35	0.02 ± 0.01	12.34
<i>Firmiana simplex</i>	20.47 ± 0.84	31.82 ± 0.38	52.29 ± 0.65	46.76 ± 0.69	0.95 ± 0.12	1.12
<i>Ligustrum lucidum</i>	56.85 ± 0.34	30.46 ± 0.56	87.31 ± 0.04	11.98 ± 0.08	0.71 ± 0.28	7.29
<i>Styrax japonica</i>	43.98 ± 3.25	44.35 ± 3.06	88.32 ± 0.36	11.15 ± 0.35	0.53 ± 0.33	7.93
<i>Torreya nucifera</i>	41.11 ± 0.52	46.89 ± 0.60	87.99 ± 0.08	11.94 ± 0.13	0.07 ± 0.03	7.38

^zUFA ; unsaturated fatty acids, ^ySFA ; saturated fatty acids, ^xOFA ; other fatty acids

Table 4. The oil content and extraction efficiency of seeds from seven woody plants seed by expeller-pressing extraction

Species	Extracting amount (g/kg)	Extracting efficiency (%)
<i>B. napus</i> 'sunmang'	312	72.2
<i>Camellia japonica</i>	496	82.6
<i>Camellia sinensis</i>	171	71.8
<i>Chionanthus retusa</i>	105	26.8
<i>Firmiana simplex</i>	197	49.9
<i>Ligustrum lucidum</i>	102	67.5
<i>Styrax japonica</i>	167	33.7
<i>Torreya nucifera</i>	340	64.9

교적 높게 나타났다. 포화지방산은 차나무와 벽오동 종자에서 팔미트산의 함량이 19.6 ~ 20.0%로 비교적 높게 나타나며, 포화지방산/불포화지방산의 비율이 차나무(23.2/76.8)와 벽오동(47.5/52.5)로 타 기름식물보다 포화지방산의 함량이 높게 나타났다. 기름 생산이 가능한 식물의 자생지, 수집시기 및 품종에 따라 지방산 조성에 차이가 있다고 보고되고 있어(Ma *et al.*, 2011; Yahaya *et al.*, 2011) 다양한 수집지 및 수집시기별로 조사할 필요성이 있는 것으로 생각되었다.

착유 및 종자박 성분 분석

종자에 함유된 수분의 제거와 함께 종자 내 기름의 착유효율을 높이기 위해 볶음기를 이용하여 슬온도 200°C(종자 온도 120°C)에서 10~20분간 종자를 볶은 후 impeller형 압착기로 2회 압착하여 착유하였다. 착유량은 제주광나무가 102 g/kg로 가장

낮았고, 동백나무가 496 g/kg으로 가장 높게 나타났다(Table 4). 기름함유량에 대한 착유수율은 이팝나무가 26.8%로 가장 낮았고, 동백나무가 82.6%로 가장 높게 나타났다. 착유수율은 식물 종에 따른 착유수율이 크게 차이를 보여 종자 크기가 크고 기름 함량이 많아질수록 높아졌으며, 이는 종자의 크기가 커질수록 기름성분이 함유된 배유 부분이 전체 종자에서 차지하는 부분이 많은 것에 기인하는 것으로 생각되었다. 일반적으로 압착에 의한 착유는 기름함량, 종자 크기, 종피 두께 및 특성 등으로 인해 종자 내 세포조직 내에 함유된 기름을 완전하게 추출해 낼 수 없기 때문에 핵산 등을 이용한 용매추출법에 비하여 착유 수율이 낮은 것으로 보고되고 있어(Abdulkarim *et al.*, 2005), 착유 수율을 높이기 위해서는 착유 전 종자의 탈각과 함께 압착 후 용매추출법 적용 등을 적용하면 추출효율은 높아질 것으로 생각된다.

기름을 착유하고 난 부산물인 종자박은 단백질 등이 풍부하여 가축이나 물고기 사료 및 유기질 비료로 사용되고 있다(Goering *et al.*, 1960; Narits, 2011). 따라서 착유 후 자생 기름식물 종자박의 이용가능성을 알아보기 위해 종자박 내의 성분을 조사한 결과(Table 5), 조단백질의 함량은 5.4 ~ 18.9%였으며 벽오동 종자박의 조단백질 함량이 가장 많았고, 조지방 함량은 6.5 ~ 14.4%로 차나무 종자박이 가장 많았다. 조섬유는 19.4 ~ 60.0%로, 벽오동 종자박이 가장 낮았으며 때죽나무 종자박이 가장 높은 함량을 보였다. 가용무질소물(Nitrogen free extract, NFE)의 함량은 19.9 ~ 46.5%로 나타났다. 목본식물 종자박은 주요 기름작물인 유채박에 비해 조단백질과 조지방의 함량은 낮고 조섬유의 함량은 높게 나타났다.

Table 5. Proximate analysis of chemical composition of seed cakes of seven woody plants in Korea

Species	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Crude ash	NFE ^z
<i>B. napus</i> 'sunmang'	2.06	24.97	24.24	12.07	5.60	31.06
<i>Camellia japonica</i>	8.05	8.48	9.68	42.91	2.15	28.73
<i>Camellia sinensis</i>	9.90	10.94	14.37	28.92	2.93	32.94
<i>Chionanthus retusa</i>	3.41	6.97	8.29	52.28	1.60	27.45
<i>Firmiana simplex</i>	4.31	18.34	10.74	23.40	4.99	38.22
<i>Ligustrum lucidum</i>	2.82	14.01	10.71	23.61	3.00	45.85
<i>Styrax japonica</i>	2.21	9.54	6.54	60.01	1.81	19.89
<i>Torreya nucifera</i>	2.55	11.59	10.30	49.26	2.34	23.96

^zNFE ; Nitrogen free extract

Table 6. Production yield and chemical characteristics of biodiesel produced from seven woody plant seed oils after transesterification. Means and standard deviations were calculated from three replicates

Species	Biodiesel yield (%)	Glycerol yield (%)	Oxidation stability (110°C, hours)	Iodine value (g·iodine/100g)	CFPP ^z (°C)
<i>B. napus</i> 'sunmang'	91.20±1.33	18.60±1.4	5.65	103.70	-13
<i>Camellia japonica</i>	92.08±1.63	18.14±0.30	8.62	109.28	-9
<i>Camellia sinensis</i>	92.81±0.42	16.52±0.28	3.63	78.09	-2
<i>Chionanthus retusa</i>	87.02±0.81	19.80±0.35	6.48	105.51	-13
<i>Firmiana simplex</i>	90.43±1.09	17.02±0.65	2.25	60.02	0
<i>Ligustrum lucidum</i>	91.11±0.82	20.71±0.48	2.97	88.31	-5
<i>Styrax japonica</i>	92.45±1.13	18.70±0.52	3.43	145.70	-12
<i>Torreya nucifera</i>	93.05±0.70	16.27±1.72	3.31	84.60	-12

^zCFPP : Cold filter plugging point

바이오디젤 특성 평가

국내 자생 목본식물 종자에서 착유한 기름을 메탄올(MeOH)과 촉매로써 KOH를 넣고 60°C로 가열교반하면서 전이에스테르화시킨 후 바이오디젤로 전환하여 식물 종에 따른 이화학적 특성을 평가하였다(Table 6). 식물 종에 따른 바이오디젤 전환율은 87.0 ~ 93.0%로 나타났으며, 비자나무 기름이 93%로 가장 높게 나타났고, 이팝나무 기름이 87.0%로 가장 낮게 나타났다. 반응산물인 글리세린의 생성량은 16.3 ~ 20.7%로 나타났으며 비자나무 기름이 가장 낮고 제주광나무 기름이 가장 높게 나타났다. Lim *et al.* (2009)은 식물성 기름의 바이오디젤 전환율이 86 ~ 93% 수준이며, Singh and Singh(2010)은 카놀라와 콩기름을 이용한 전환시험에서 전환방법에 따라 87 ~ 100%까지의 전환수율을 보고하고 있어 식물종에 따라 적합한 전환방법의 추가 연구가 필요할 것으로 생각되었다.

요오드값(iodine value)은 지질 내의 불포화도를 측정하는 지수로서의 지질 100 g에 첨가되어지는 요오드(iodine)의 그래프 수로 표시한다. 포화지방산의 경우 요오드화지수가 0이며, 불포화지방산의 경우 이중결합 수에 따라 요오드화지수가 결정된다. 조사결과, 포화지방산의 함유량이 비교적 높은 벽오동 기름의 요오드값은 60.0 g·iodine/100 g, 차나무 기름이 78.01 g·iodine/100g으로 비교적 낮게 나타난 반면, 불포화지방산의 비율이 높은 이팝나무(105.5 g·iodine/100 g), 동백나무(109.3 g·iodine/100 g) 및 매죽나무(145.7 g·iodine/100 g)는 비교적 높게 나타났.

산화안정성(oxidative stability)은 지질 내의 자발적인 산화(auto-oxidation) 정도를 나타내는 것으로, 일정량의 공기를 공급하면서 110°C로 가열하여 연료가 일정기준의 산화열화를 받기까지의 시간을 측정하며, 지방산 성분 중 포화지방산 및 단

일불포화지방산인 올레산(C18:1)에 비하여 불포화도가 높은 리놀렌산(C18:3)과 리놀레산(C18:2)이 많으면 산소와의 반응이 더 잘 일어나므로 상대적으로 산화안정성이 낮아진다. 산화안정성의 국내기준은 110°C에서 6시간 이상으로 규정되어 있고, 목본식물 기름 바이오디젤의 산화안정성은 2.1 ~ 8.6 hour/110°C로 나타났으며 동백나무 기름이 가장 우수한 것으로 나타났다.

바이오디젤은 온도가 내려가면 유동성이 떨어지며 이에 따라 자동차의 연료공급계통 연료필터를 막게 되어 연료의 공급이 중단되어 자동차의 엔진에 이상이 발생할 수 있다. 따라서 저온필터막힘점(cold filter plug point, CFPP)은 바이오디젤의 연료 특성중 가장 중요한 요소이며 낮을수록 우수한 연료가 된다. 목본식물 바이오디젤의 저온필터막힘점은 이팝나무 바이오디젤이 -13°C로 가장 우수하였으며 다음으로 때죽나무와 비자나무 바이오디젤이 -12°C, 동백나무 바이오디젤이 -9°C로 나타나 비교적 좋은 저온특성을 나타냈으나, 차나무 바이오디젤은 -2°C, 벽오동 바이오디젤은 0°C로 나타나 저온특성이 다른 목본식물에 비해 낮음을 알 수 있었다. Lee 등(2012)은 식물 유래 바이오디젤 중 들깨 기름의 저온필터막힘점이 -15°C로 가장 낮았고, 유채 기름 -13°C, 콩 기름 -5°C 등으로 낮았고 반면에 땅콩기름(10°C)과 팜유(9°C)는 비교적 높게 나타나 식물종에 따라 저온필터막힘점의 온도가 다르게 나타남을 확인하였다.

자생 목본식물의 기름함량, 지방산 분석 및 지방산메틸에스테르의 특성구명을 통해 바이오디젤로의 이용 가능성을 조사한 결과, 동백나무, 이팝나무, 때죽나무, 비자나무는 기름함량, 지방산 조성 및 바이오디젤의 산화안정성 및 저온유동성 등이 우수하여 바이오디젤 원료로서 이용 가능성을 확인하였으며, 차나무, 벽오동 및 제주광나무는 기름함량 및 바이오디젤 연료 특성에 적합하지는 않았지만, 산화방지제 및 저온유동성 개선제 첨가를 통해 연료 특성이 개선되면 바이오원료로서 이용이 가능할 것으로 생각된다.

적 요

국내에 자생하는 기름생산이 가능한 목본식물의 바이오디젤 원료로서의 이용가능성을 구명하기 위해 기름함량, 지방산 조성 및 전이에스테르화를 통해 생산된 바이오디젤의 특성분석을 실시하였다. 목본 기름식물의 종자 내 기름함량은 15.1 ~ 70.3%로 다양하였으며, 지방산조성은 주로 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 팔미트산 및 스테아르산 등 이었으며 올레산의 함량이 가장 높았고 모든 식물에서 불포화지방산이 포화지방산보다 많았다.

지방산메틸에스테르의 산화안정성은 2.25 ~ 8.62 hours/110°C로 나타났고, 요오드가는 때죽나무 기름이 가장 높았으며 이는 불포화지방산의 함량이 다른 식물 종보다 높기 때문이다. 저온필터막힘점은 0°C to -13°C로 다양하게 나타났으며 이팝나무 지방산메틸에스테르가 저온유동성이 가장 우수하였다. 기름함량, 지방산조성, 바이오디젤 특성 등을 종합하였을 때 동백나무, 이팝나무 및 때죽나무의 종자에서 추출한 기름이 바이오디젤로의 이용 가능성이 비교적 높은 것으로 생각된다.

사 사

본 논문은 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ907062)의 지원에 의해 이루어진 것임.

인용문헌

- Abdulkarim, S.M., K. Long, O.M. Lai, S.K.S. Muhammad and H.M. Ghazali. 2005. Some physicochemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. Food Chemistry 93:253-263.
- Aranda-Rickert, A., L. Morzan and S. Fracchia. 2011. Seed oil content and fatty acid profiles of five Euphorbiaceae species from arid regions in Argentina with potential as biodiesel source Seed. Science Research 21:63-68.
- Azam, M.M., A. Waris and N.M. Nahar. 2005. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. Biomass and Bioenergy 29:293-302.
- Goering, K.J., O.O. Thomas, D.R. Beardsley and W.A. Curran. 1960. Nutritional value of mustard and rape seed meals as protein source for rats. J. Nutrition 72:210-216.
- Graupner, A.J. and V.A. Aluise. 1966. A new rapid titration method for determining the halogen ratio of Wijs solution and of iodine monochloride. The Journal of the American Oil Chemist' Society 43:81-82.
- Hong, S.T., S.Y. Son, S.K. Jong, C.W. Rho and J.S. Yun. 2003. Oil contents and fatty acid composition of Korean perilla (*Perilla ocimoides* L.) collections. Korean J. Plant Res. 16:215-220 (in Korean).
- Hu, J., Z. Du, C. Li and E. Min. 2005. Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers. Fuel 84:1601-1606.
- Hyun, K.H., J.T. Lim and H.J. Kim. 1997. Investigation of

- useful substances for plants distributed in the southern region of Korea. I. Lipids and hydrocarbons. Korean J. Plant Res. 10:324-332 (in Korean).
- Jang, Y.S., K.S. Kim., Y.H. Lee., H.J. Cho and S.J. Suh. 2010. Review of property and utilization of oil crop for biodiesel. J. Plant Biotech. 37:25-46 (in Korean).
- Kim, J.K., J.Y. Park, C.H. Jeon, K.I. Min, E.S. Yim, C.S. Jung and J.H. Lee. 2013. Fuel properties of various biodiesels derived vegetable oil. J. of Korean Oil Chemists' Soc., 30:35-48 (in Korean).
- Lee, T.S., Y.H. Lee, K.S. Kim, W. Kim, K.S. Kim, Y.S. Jang and K.G. Park. 2012a. Characteristics of fatty acid composition and properties by blending of vegetable oils. Korean J. Plant Res. 25(5):624-632 (in Korean).
- _____. 2012b. Yield and characterization of various biodiesel from vegetable oils and animal fats. New & Renewable Energy 8(4):30-36 (in Korean).
- Lee, Y.H., T.S. Lee, K.S. Kim, Y.S. Jang, H.J. Cho, S.S. Nam, S.J. Suh and K.G. Park. 2011. The effect of seawater salinity on fatty acid composition and mineral nutrition accumulation in the Korean rapeseed cultivars. Korean J. Intl. Agri. 23:389-394 (in Korean).
- Lim, Y.K., D.K. Kim and E.S. Yim. 2009. Synthesis of biodiesel from vegetable oil and their characteristics in low temperature. J. Korean Ind. Eng. Chem. 20:208-212 (in Korean).
- Ma, J., H. Ye, Y. Rui, G. Chen and N. Zhang. 2011. Fatty acid composition of *Camellia oleifera* oil. J. Verbr. Lebensm. 6:9-12.
- Narits, L. 2011. Effect of top-fertilizing of raw protein and glucosinolates content of winter turnip rape. Agronomy Research 9:451-454.
- Pae, S.B., C.D. Hwang, M.H. Lee, T.J. Ha, C.H. Park, Y.K. Cheong, K.Y. Park and I.Y. Baek. 2013. A new short stem, erect plant type and high yielding peanut 'Ilpyeong'. Korean J. Breed. Sci. 45:172-176 (in Korean).
- Ramos, M.J., C.M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez and A. Perez. 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. Bioresource Technology 100:261-268.
- Sarin, R., M. Sharma, S. Sinharay and R.K. Malhotra. 2007. Jatropha-palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. Fuel 86:1365-1371.
- Shin, S.R., K.T. Kim and J.H. Song. 1997. Physical and chemical characteristics of sesame oils by kinds of sesame. Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products. 4:287-293 (in Korean).
- Singh, S.P. and D. Singh. 2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14:200-216.
- Song, J.Y., J.R. Lee, S.J. Oh, C.Y. Kim, C.H. Bae, G.A. Lee, K.H. Ma, Y.M. Choi, H.J. Park and M.C. Lee. 2012. Assessment of genetic diversity and fatty acid composition of perilla (*Perilla frutescens* var. *frutescens*) germplasm. Korean J. Plant Res. 25(6):762-772 (in Korean).
- Yahaya, L.E., K.O. Adebowale, B.I. Olu-Owolabi and A.R.R. Menon. 2011. Compositional analysis of tea (*Camellia sinensis*) seed oil and its application. Int. J. Res. Chem. Environ. 1:153-158.
- Yang, F.X., Y.Q. Su, X.H. Li, Q. Zhang and R.C. Sun. 2008. Studies on the preparation of biodiesel from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim seed oil. J. Agric. Food Chem. 56:7891-7896.
- Zhou, A. and E. Thomson. 2009. The development of biofuels in Asia. Applied Energy 86:S11-S20.
- 지식경제부 고시 제 2012-212호 석유대체연료의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시. 2012. 지식경제부장관.

(Received 2 August 2013 ; Revised 18 October 2013 ; Accepted 22 October 2013)