

智異山産 針葉樹材 AcBr Lignin의 UV Spectra에 對하여¹

趙鍾洙²·文昌國²

On the UV Spectra of AcBr Lignins from Softwoods grown in Mt. Jiri¹

Jong Soo Jo² · Chang Kuck Moon²

Summary

The ultraviolet absorption spectra of AcBr lignin (Acetyl Bromide lignin) from 10 species grown in Mt. Jiri were determined. There were 3 peak positions, at 249nm (max. peak), at 267-268 nm (shallow min. peak) and at 280 nm (lower max. peak). The Björkman lignin and lignin sulfonic acid spectra had shoulders, but the AcBr lignin had not them. Average absorbances and absorptivities of the AcBr lignins at peak positions were 0.367 ± 0.0015 , 24.56 ± 0.0535 , at 249 nm, 0.278 ± 0.0016 , 18.50 ± 0.0569 , at 267-268 nm and 0.306 ± 0.0016 , 20.42 ± 0.0627 at 280 nm, respectively.

Key words: ultraviolet absorption spectrum, AcBr lignin, Björkman lignin, lignin sulfonic acid, absorptivities.

1. 緒 言

近來에 와서 UV spectrophotometer의 spectrum
上에 나타나는 吸光度에 따라 lignin의 化學的 性質
을 究明하고자 많은 研究가 進行되고 있는 바 그 중
의 한 方法인 Johnson과 Marton 등이 제시한 AcBr
lignin의 性質을 調査 研究하고 이를 智異山에 生育
하고 있는 針葉樹材에 適用하여 UV spectrum의 特
性을 밝히고져 하였다.

2. 研究史

Lignin의 UV spectrum에 對해서는 Herzog 등이
처음으로 觀察하였고 Klingstedt, Bailey 등은 proto
lignin의 UV spectrum은 205nm附近과 270-280

nm附近에서 特徵的인 吸收帶를 갖는다고 하였다.

Patterson, Aulin-Erdtman은 lignin의 各種 芳香
核은 UV spectrum上에서 자기 다른 吸光度를 보여
준다고 하였으며 Browning 등은 lignin의 model 化
合物에 對하여 UV spectrum의 特徵을 調査 發表하
였다.

Pew, Brauns 등은 各種 溶媒에 녹은 soluble lignin
에 對하여 UV spectrum上에서의 定量可能吸收帶를
調査 發表하였고, Johanson 등은 木粉을 acetyl bro-
mide에 溶解시켜 UV spectrum上의 270-280nm
에서의 吸光度를 測定하여 lignin을 定量하는 새로운
方法을 發表하였다. 그 후 Fergus, Muscha 등이
guaiacyl lignin은 UV spectrum上의 280nm에서,
syringyl lignin은 270-280nm에서, guaiacyl-
syringyl lignin은 260-270nm에서 特有的 吸光度
peak를 보여 준다고 하였다.

¹ 接受 6月 8日 Received June, 8, 1984.

² 慶尙大學校 農科大學 林産加工學科 Dept. of Forest Products & Technology, College of Agri-
culture, Gyeong Sang National University, Jinju 620, Korea.

또 Vanzyl 은 Johnson 의 UV 를 利用한 lignin 定量法의 各種 條件에 對하여 여러가지 實驗을 實施하였는데 時히 木粉을 acetyl bromide 處理를 하였을 때 440분까지는 UV 吸光度에 큰 變化를 보이지 않는다고 報告하였다.

Saka, Goring 等은 이와 같은 lignin spectrum 의 特性을 利用하여 各種의 木材組織, 木纖維, 假導管, 放射組織內的 lignin 特性을 調査하였는데 時히 闊葉樹材에 있어서 導管에 存在하는 lignin 은 guaiacyl lignin 이라고 하였고 木纖維와 放射組織內에 存在하는 lignin 은 syringyl lignin 이라 하였다.

近來에 와서 lignin 의 光學的 研究는 더욱 發展하여 UV 와 EDXA法(Energy Dispersive X-ray Analysis)을 利用하여 protolignin 의 性質을 在來의 化學分析法를 쓰지 않고 調査 報告한 바 있다.

3. 材料 및 方法

3.1 供試木

智異山에서 正常生長을 하고 있는 10樹種의 針葉樹類에 對하여 供試木을 選定하고 試料를 採取하였다. 供試木의 産地와 樹齡은 表 1과 같다.

Table 1. Localities and Ages of Sample trees

Species	Locality	Age
<i>Abies holophylla</i>	Jogaegol	32
<i>Abies koreana</i>	"	76
<i>Abies nephrolepis</i>	"	30
<i>Juniperus chinensis</i> var. <i>sargentii</i>	"	28
<i>Juniperus rigida</i>	"	34
<i>Larix leptolepis</i>	Jangdang	40
<i>Picea jezoensis</i>	Jogaegol	47
<i>Pinus densiflora</i>	Jangdang	38
<i>Pinus koraiensis</i>	"	32
<i>Taxus cuspidata</i>	Jogaegol	94

3.2 試料調製 및 方法

樹高의 1/3 地上高 附近에서 원판을 採取하여 化學分析用으로는 40-60 mesh 木粉, 分光分析用으로 80 mesh 木粉을 調製하여 試料로 使用하였다.

脫脂試料 10 mg 을 精粹하여 28ml 유리 試驗管(ϕ 19 mm)에 넣고 25% acetyl bromide 10 ml 를 加한 後 70 \pm 0.1 $^{\circ}$ C 의 water bath 上에서 30分間 處理한 後 試驗管을 들어내어 15 $^{\circ}$ C 의 水中에서 冷却시켰으며 溶解된 試料를 2M NaOH 9 ml 와 acetic

acid 50 ml 가 들어있는 200 ml 의 volumetric flask 에 옮겨 7.5M hydroxylamine hydrochloride 1 ml 를 添加하고 內溶物을 充分히 混合한 後 여기에 acetic acid 를 加하여 200ml 標線까지 稀釋시켜 즉시 UV 吸光度를 測定했다.

3.3 UV Spectrum 測定 및 計算

Ultraviolet 測定器具는 日本 Hitachi 社 UV-Vis. Spectrophotometer Model 200-20 을 使用하였고 photometric range : 0.5, scan speed : 240nm/min, 波長 : 190-370 nm 에 固定하여 測定하였다.

Spectrum 각 頂點의 吸光도와 그때의 UV 波長을 調査하고 吸光係數는 UV Beer-Lambert 法則($p/p_0 = 10^{-abc}$)에 따라 計算하였으며 lignin 含量은 JIS P 8008 에 따라 定量하였다.

4. 結果 및 考察

Lignin 의 UV 吸收 spectrum 形態는 lignin 의 種類에 따라 多少 다르기는하나 全體적으로 보면 205nm 附近의 最大吸光度 peak 에서 260nm 附近의 最少吸光度 peak 까지 계속 波長이 增加함에 따라 吸光도가 減少하다가 점차 增加하여 280nm 附近에서 또 하나의 中間最大吸光度 peak 를 이루고 이후는 300nm 附近에서 肩을 보일 뿐 계속 減少하는 것이 가장 一般的인 lignin UV spectrum 이라 보고 있으나 本 AcBr lignin 의 UV spectra 에서는 그림 1에서 보는 바와 같이 249nm 以下の 短波長에서는 전혀 curve 가 없고 249nm 附近의 最大 peak 에서부터 점차 吸光度가 減少하여 268nm 附近에서 最少 peak 를 보이다가 다시 增加하여 精確히 280nm 에서 中間 peak 를 이루고 이후 波長의 增加에 따라 吸光度는 계속 減少하는 傾向을 보였으며 spectrum 上에서 肩을 보이지 않음 이 다른 lignin 의 UV spectrum 과의 差異點이라 볼 수 있는데 表 2에서 보는 바와 같이 針나무材에서 보면 spectrum 最大吸光度 peak 는 249nm 에서 吸光度 0.421 \pm 0.0018, 最少吸光度 peak 는 267nm 에서 吸光度 0.305 \pm 0.0020 또 中間最大吸光度 peak 는 280nm 에서 吸光度 0.331 \pm 0.0016 을 보여주고 있으며 구상나무材에서는 spectrum 最大 peak 는 249nm 에 있고 이때의 吸光度는 0.362 \pm 0.0013 이고 吸光度 最少 peak 는 268nm 에서 吸光度 0.272 \pm 0.0017 이었고 中間最大 peak 는 280nm 에 있었으며 이 때의 吸光度는 0.303 \pm 0.0009 이었다.

Table 2. Absorbance of AcBr lignin

Species	Range of wave length(nm)	Absorbance			Remark
		Max. peak (249nm)	Lower max. peak(280nm)	Shallow min. peak (267-268nm)	
<i>Abies holophylla</i>	200-310	0.421 ± 0.0018	0.331 ± 0.0016	0.305 ± 0.0020	Max. peak : Maximum peak absorbance
<i>Abies koreana</i>	"	0.362 ± 0.0013	0.303 ± 0.0009	0.272 ± 0.0017	Lower max. peak : Lower maximum peak absorbance
<i>Abies nephrolepis</i>	"	0.402 ± 0.0008	0.341 ± 0.0012	0.312 ± 0.0011	
<i>Juniperus chinensis</i> var. <i>sargentii</i>	"	0.399 ± 0.0016	0.326 ± 0.0020	0.308 ± 0.0014	Shallow min. peak : Shallow minimum peak absorbance
<i>Juniperus rigida</i>	"	0.365 ± 0.0019	0.319 ± 0.0025	0.290 ± 0.0013	
<i>Larix leptolepis</i>	"	0.345 ± 0.0009	0.275 ± 0.0018	0.246 ± 0.0025	
<i>Picea jezoensis</i>	"	0.345 ± 0.0017	0.315 ± 0.0018	0.275 ± 0.0014	
<i>Pinus densiflora</i>	"	0.335 ± 0.0021	0.261 ± 0.0014	0.233 ± 0.0018	
<i>Pinus koraiensis</i>	"	0.340 ± 0.0015	0.299 ± 0.0013	0.264 ± 0.0009	
<i>Taxus cuspidata</i>	"	0.355 ± 0.0010	0.288 ± 0.0012	0.275 ± 0.0019	
Mean		0.367 ± 0.0015	0.306 ± 0.0016	0.278 ± 0.0016	

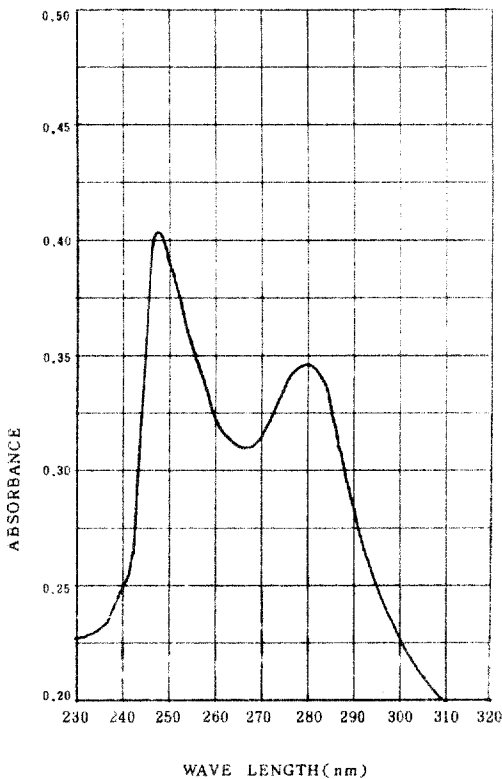


Fig. 1. Absorbance vs. wave length of AcBr lignin in Softwood (*Abies nephrolepis*).

분비나무材에서는 spectrum 上의 3개 特徵的 頂點 이 各各 249nm, 268nm, 280nm에 있었으며 이 때의 吸光度는 各各 0.402 ± 0.0008 , 0.312 ± 0.0011 , 0.341 ± 0.0012 이었다.

눈향나무材에서의 이들 peak 는 各各 249nm, 268 nm, 280nm에 있었고 이 때의 吸光度는 各各 0.399 ± 0.0016 , 0.308 ± 0.0014 , 0.326 ± 0.0020 등으로 나타났다.

또 느간주나무材에서 보면 最初의 最大吸光度는 249nm에서 吸光度 0.365 ± 0.0019 다음 peak는 267nm에서 吸光度 0.290 ± 0.0013 , 中間點 最大 peak 는 280nm에서 吸光度 0.319 ± 0.0025 를 보여 주었다.

일본잎갈나무材에서는 各各 249nm, 267nm, 280nm에서 curve 의 特徵的 吸光度 peak를 보였는데 이 때의 吸光度值을 보면 各各 0.345 ± 0.0009 , 0.246 ± 0.0025 , 0.275 ± 0.0018 등이었다.

가문비나무材에서 보면 最大吸光度 peak 는 먼저 249nm에서 吸光度 0.345 ± 0.0017 , 最少 peak 는 268nm에서 吸光度 0.275 ± 0.0014 , 中間最大 peak는 280nm에서 吸光度 0.315 ± 0.0018 을 보였고 소나무材에서는 peak 가 249nm, 267nm, 280nm 上에 存在했으며 이 때의 吸光度는 各各 0.335 ± 0.0021 , 0.233 ± 0.0018 , 0.260 ± 0.0014 이었다.

삿나무材에서의 peak 吸光度值을 보면 0.340 ± 0.0015 (249nm), 0.264 ± 0.0009 (267nm), $0.299 \pm$

0.0013 (280 nm) 등이었다.

주목材에서는 이들 吸光度가 各各 0.355 ± 0.0010 (249nm), 0.275 ± 0.0019 (268 nm), 0.288 ± 0.0012 (280nm) 등으로 나타났다.

以上에서 보면 잣나무, 구상나무, 분비나무材는 Ac Br lignin의 spectra上에서는 最大 peak의 吸光度值가 모두 0.4에 가까운 數值를 보였으나 中間 最大 peak와 最少 peak의 吸光度는 모두 0.3에 가까운 數值로서 吸光度值間의 偏差는 상당히 크고 吸光度 數值만 가지고 따지면 잣나무材, 분비나무材가 비슷한 數值를 보였고 구상나무材는 노간주나무材, 가문비나무材와 비슷한 吸光度 數值를 보이고 있다.

또 눈향나무材, 노간주나무材는 같은 향나무과이 나 各各의 lignin 吸光度 및 peak의 波長 등이 상당히 달라 나타나 있고 소나무材와 잣나무材에서 보면 最大 吸光度에서 소나무材 0.335 ± 0.0021 , 잣나무材 0.340 ± 0.0015 으로서 비슷한 數值를 보이고 있고 이때의 波長도 꼭같이 249nm이며 針葉樹 lignin의 特徵을 잘 보여 주는 280nm에서의 吸光度는 各各 0.260 ± 0.0014 , 0.299 ± 0.0013 으로 多少間 差異를 보여 주고 있다.

그러나 10個 樹種 AcBr lignin peak의 波長을 보면 針葉樹 lignin의 特徵을 가장 잘 알려주는 280 nm에서 10個 樹種 모두 一致하고 있으며 最少 peak에서는 267nm 또는 268nm로서 1nm의 差異를 보였고 spectrum上的 最大 吸光度點인 249nm에서도 全材料에서 모두 一致하였다.

針葉樹材 AcBr lignin의 UV spectrum 特徵은 240nm 以下에서는 peak가 없고 240nm-310nm 사이에 3개의 吸收帶를 갖는데 250nm 附近, 270nm 附近, 280 nm 附近이고 Bjökman lignin이나 Lignin Sulfonic acid(그림 2) 등이 보여주는 230nm 및 300nm 附近的 肩은 AcBr lignin spectrum에서는 볼 수 없었다.

그림 3에서 보아 알 수 있는 바와 같이 Aulin - Erdtman에 의하면 guaiacyl lignin은 정확히 280 nm에서 獨特한 吸光度 peak를 이루고 syringyl lignin은 270-280nm 사이에서 *p*-hydroxy 係는 250-260nm에서 吸光度의 最大 peak를 나타내며 最大 peak는 guaiacyl lignin, syringyl lignin 別로 各各 250 nm附近, 250-260 nm 附近에 存在한다고 報告하였는데 本 實驗의 結果로는 spectrum上에서 中間 最大 吸光度를 보이는 위치가 모두 280nm 이므로 針葉樹材 AcBr lignin은 guaiacyl 係列 lignin임이

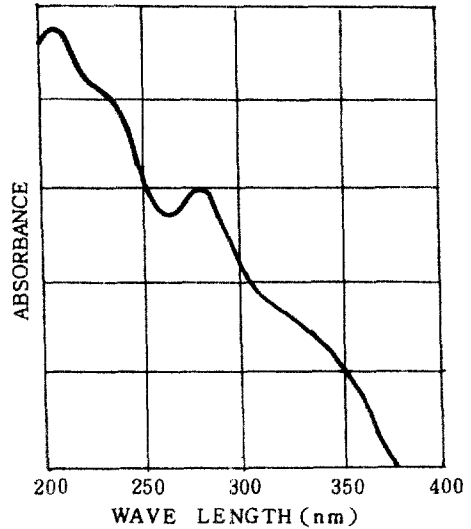


Fig. 2. Ultraviolet absorption of lignin sulfonic acid (A. Björkman et al. 1947).

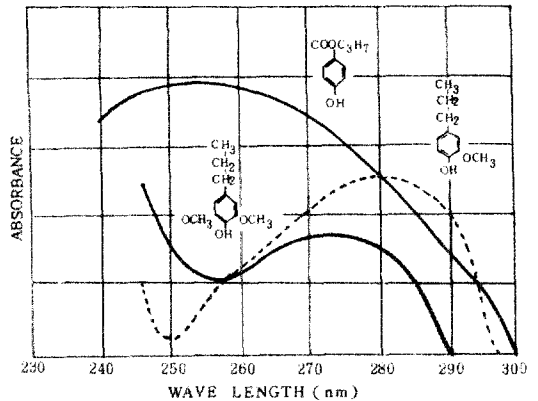


Fig. 3. Spectra of guaiacyl (Aulin - Erdtman 1953), syringyl (Pew 1962) and *p*-hydroxy (Lang 1963) model compounds.

를 띠었고 peak의 波長이 270nm附近에 있고 205nm 附近에 있어야 할 spectrum 最大 吸光度 자리가 250 nm 附近으로 移動되어 있는 點은 次後 더욱 究明해야 할 AcBr lignin UV Spectrum의 特性이라고 思料된다.

또 UV spectrophotometer를 利用한 lignin의 間接 定量을 위하여 JIS lignin 含量과의 關係에서 Ac-Br lignin의 UV 吸光係數를 推定한 바 表 3에서 보는 바와 같이 spectrum의 280nm上에서 材料別 lignin의 吸光係數는 針나무材에서 20.90 ± 0.0740 ,

Table 3. Absorptivities of AcBr lignin calculated by Beer-Lambert's Law

Species	Absorptivity(K)			b	c	Remark
	Max. peak (249nm)	Lower max. peak (280nm)	Shallow min. peak (267 - 268nm)			
<i>Abies holophylla</i>	26.49 ± 0.0993	20.80 ± 0.0740	19.19 ± 0.0892	1	31.78	Beer-Lambert's law
<i>Abies koreana</i>	24.03 ± 0.0449	20.11 ± 0.0436	18.06 ± 0.0416	1	30.13	K = ab ⁻¹ c ⁻¹
<i>Abies nephrolepis</i>	24.19 ± 0.0521	20.52 ± 0.0369	18.77 ± 0.0378	1	33.24	
<i>Juniperus chinensis</i> var. <i>sargentii</i>	24.81 ± 0.0361	20.42 ± 0.0110	18.40 ± 0.0249	1	32.17	K: Absorptivity (Mean ± SE)
<i>Juniperus rigida</i>	23.20 ± 0.0336	20.52 ± 0.0840	18.44 ± 0.0737	1	31.46	b: Cell thickness (cm)
<i>Larix leptolepis</i>	26.09 ± 0.0203	20.78 ± 0.0912	18.60 ± 0.0312	1	26.45	c: Lignin content (%) by JIS method
<i>Picea jezoensis</i>	21.79 ± 0.0489	19.88 ± 0.0521	17.37 ± 0.0428	1	31.67	
<i>Pinus densiflora</i>	24.78 ± 0.0817	19.22 ± 0.0756	17.23 ± 0.0684	1	27.04	
<i>Pinus koraiensis</i>	23.36 ± 0.0645	20.54 ± 0.1247	18.14 ± 0.0861	1	29.11	
<i>Taxus cuspidata</i>	26.90 ± 0.0536	21.82 ± 0.0336	20.84 ± 0.0728	1	26.39	
Mean	24.56 ± 0.0535	20.42 ± 0.0627	18.50 ± 0.0569	1	29.94	

구상나무材 20.11 ± 0.0436, 분비나무材 20.52 ± 0.0369, 눈향나무材 20.24 ± 0.0110, 노간주나무材 20.55 ± 0.0840, 일본잎갈나무材 20.78 ± 0.0912, 가문비나무材 19.88 ± 0.0521, 소나무材 19.22 ± 0.0756, 잣나무材 20.54 ± 0.1247, 주목材 21.82 ± 0.0336 였는데 全樹種의 平均 吸光係數는 20.42 ± 0.0627 이며 最大 吸光係數는 주목으로 21.82, 最少 吸光係數는 소나무材로 19.22 이며 各 樹種間에는 統計的 有意差가 認定되지 않았다.

따라서 調査된 全樹種에 對한 AcBr lignin의 UV 吸光係數는 20附近에 存在하는 것으로 思料된다.

5. 摘 要

智異山産 針葉樹材 10個 樹種에 對한 AcBr lignin의 UV spectrum을 調査하여 본 바 各 樹種 모두 spectrum curve의 頂點은 249nm(Max. peak), 267-268nm(Shallow min. peak), 280nm(Lower max. peak)에 있었으며 Björkman lignin이나 lignin sulfonic acid 등의 UV spectrum 上에서 볼 수 있는 肩은 AcBr lignin의 spectrum curve 上에서는 볼 수 없었으며 各 頂點의 10個 樹種 平均 吸光도와 吸光係數는 249nm에서 各各 0.367 ± 0.0015, 24.56 ± 0.0535, 267-268nm에서 0.278 ± 0.0016, 18.50 ± 0.0569 였고 280nm에서는 0.306 ± 0.0016, 20.42 ± 0.0627 이었다.

Literature cited

1. Aulin-Erdtman, G. 1944. Spectrographic contributions to lignin chemistry. Svensk papperstid. 47:91-99.
2. Bailey, A. J. 1936. Lignin in Douglas-fir, composition of the middle lamella. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8:52.
3. Browning, B. L. and L. O. Bublitz. 1953. The absorptivity values for lignin and carbohydrate. Tappi 36:452.
4. Brauns, F. E. and D. A. Brauns. 1960. The chemistry of lignin. Suppl. Academic press, New York. 199-219.
5. Fergus, B. J., A. R. Procter and J. A. N. Scott. 1969. The distribution of lignin in spruce wood as determined by ultraviolet microscopy. Wood Sci. Tech. 3: 117-138.
6. Fergus, B. J. and D. A. I. Goring. 1970. The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. Holzforschung 24:118-124.
7. Fukazawa, K. and H. Imagaw. 1981. Quantitative analysis of lignin using a UV microscopic image analyzer. Variation within one growth increment. Wood Sci. Tech. 15:45-55.

8. Goring, D. A. I. and J. M. Yang. 1980. The phenolic hydroxyl content of lignin in spruce wood. *Can. J. Chem.* 58:2411-2414.
9. Johnson, D. B. and L. C. Zank. 1961. The spectrophotometric determination of lignin in small wood sample. *Tappi* 44(11): 793-798.
10. Klingstedt, F. W. and E. Hagglund. 1929. Characteristic ultraviolet absorption of lignin model compound. *Svensk Kem. Tidskr.* 41:185.
11. Marton, J. 1967. Determination of lignin in small pulp and paper samples using the Acetyl Bromide. *Tappi* 50:335-337.
12. Musha, Y. and D.A.I. Goring. 1975. Distribution of syringyl and guaiacyl moieties in hardwoods as indicated by ultraviolet microscopy. *Wood Sci. Tech.* 9:45-48.
13. Patterson, R. F. 1943. Spectra of a large number of lignin preparation and lignin model compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 65:1862.
14. Sakakibara, A. 1980. A Structural model of softwood lignin. *Wood Sci. Tech.* 14:89-100.
15. Saka, S., R. J. Thomas and J. S. Gratzl. 1978. Lignin distribution determined by energy-dispersive analysis of X-rays. *Tappi* 61(1): 793-76.
16. Saka, S., R. J. Thomas, and J. S. Gratzl. 1979. Lignin distribution by energy dispersive X-rays analysis. *New York Academic Press.* 15-29.
17. Saka, S., R. J. Thomas and J. S. Gratzl. 1981. Lignin distribution in Douglas-fir and loblolly pine as determined by energy dispersive X-ray analysis. *The Ekm-days (Stockholm), SPCI Rep.* 38. 1:35-42.
18. Scott, J. A. N. and D. A. I. Goring. 1970. Photolysis of wood microsections in ultraviolet microscope. *Wood Sci. Tech.* 4:237-239.
19. Vanzyl, J. D. 1978. Notes on the spectrophotometric determination of lignin in wood sample. *Wood Sci. Tech.* 12:251-259.