

# 竹材 Dioxane Lignin의 UV, IR Spectrum에 대하여\*1

文昌國\*2·趙鍾洙\*2

## On the UV and IR Spectra of Dioxane Lignin from Bamboo Culm\*1

Chang-Kuck Moon\*2 · Jong-Soo Jo\*2

### Abstract

The ultraviolet and infrared spectra of dioxane lignin from bamboo were investigated.

1. Spectrum curve type considerably resembled that of wood lignin. There were 3 absorption peak positions at 210nm(max. peak), at 260-270nm(shallow mini. peak), at 280nm(lower max. peak) as in the wood lignin spectra.
2. The lower minimum peak near at 280 nm is the typical peak of lignin. This peak does not exist exactly at 280 nm but from 282nm to 285nm in this bamboo UV spectra. The absorption intensities are equal in this region and the peak is not sharp.
3. The absorption band of aromatic nucleus is near at wave number  $1550\text{cm}^{-1}$  in the IR spectra of bamboo lignin. The intensity at about  $1040\text{-}1130\text{cm}^{-1}$  and at about  $1230\text{-}1275\text{cm}^{-1}$  were similar in the hardwood lignin but reverse to that of softwood lignin spectrum.

### 1. 緒 論

竹材에 관한 化學的 研究는 주로 日本學者들에 의하여 1930年代以後 계속 遂行되어 Komatsu<sup>14)</sup>, Shigematsu<sup>21)</sup>, Higuchi<sup>4)</sup>, Kawamura 등 여러사람들에 의하여 有機生化學的側面이 研究 되었는바 特히 Lignin에 對해서는 Nakatsubo<sup>17)</sup>, Shimada<sup>23)</sup>, Nakamura<sup>18)</sup> 등이 Lignin의 Acidolysis나 그 單位體의 構造의 結合形態에 對하여 밝힌 바 있는데 Itoh<sup>10)</sup>의 竹材木質化에 관한 研究나 Sabharwal<sup>19)</sup>의 竹材 protolignin에 관한 研究는 注目할 만하다. 著者는 竹材를 Acetylbromide에 處理하여 UV spectrum의 形態와 그 吸光度變化를 調査發表한 바 있으나 竹材의 BNL이나 Björkman

Lignin 또는 Dioxane Lignin이 UV, IR spectrum上에서 어떤 形態의特徵을 보이는가를 알고 日本 研究를 試圖하였다.

### 2. 材料 및 方法

#### 2.1 供試材料

供試材料는 慶南 晋州市 加佐洞 所在 林業試驗場 南部支場 竹林에서 正常生長을 하고 있는 浬중 죽, 왕대, 솜대의 3竹種에 대하여 試料를 採取하였다.

供試材料의 規格은 Table 1과 같다.

\*1. 接受 10月 17日 Received October 17, 1987.

\*2. 慶尙大學校 農科大學 林産加工學科 Dept. of Forest Product, College of Agriculture, Kyeongsang National University.

Table 1. Culm length and diameter of species

| Species                          | Culm length (m) | Diameter (cm)    |
|----------------------------------|-----------------|------------------|
| <i>Phyllostachys edulis</i>      | 12.53           | $\frac{9}{8-11}$ |
| <i>Phyllostachys bambusoides</i> | 11.89           | $\frac{6}{5-8}$  |
| <i>Phyllostachys nigra</i>       | 11.50           | $\frac{6}{5-8}$  |

## 2.2 試料調製

採取한 試料는 분쇄하여 40-60mesh 竹粉으로 調製하고 Alcohol-Benzene(1:2)용액으로 脫脂시켰다.

## 2.3 Dioxane Lignin 調製

脫脂試料를 진공 Desicator에서 충분히 乾燥시킨 후 4개의 원통여과지에 各 7g씩 넣고 1%濃度の HCl이 포함된 400ml Dioxane으로 Soxhlet 추출기에서 120°C~130°C로 8시간동안 抽出한다.

이 추출물을 80°C 진공상태에서 약 24ml로 濃縮시킨 후 800ml의 물을 加해 沈澱物을 遠心分離(r.p.m. 3,000)시킨 뒤 Ether 및 석유에테르로 순차 洗滌, 乾燥시켜 Dioxane Lignin을 調製하였다.

## 2.4 UV Spectrum의 測定

調製한 Dioxane Lignin 3mg을 精秤하여 28ml 유리시험관에 넣고 Dioxane 10ml을 加해 Dioxane Lignin을 完全 용해시킨 후 溶解된 試料를 200ml Volumetric flask에 옮겨 180ml의 물을 加해 內容物을 충분히 混合한 후 여기에 7.5M Hydroxylamine Hydrochloride 1ml을 添加하여 UV spectrum 上에서 吸光度를 測定하였다.

Ultraviolet 測定器具는 日本 Hitachi社 UV-Vis spectrophotometer Model 200-20을 使用하였고 Photometric range:1, Scan speed: 120nm, 波長 190-370nm에 固定하여 測定하였다.

## 2.5 IR spectrum의 測定

調製한 Dioxane Lignin 15mg을 分光機用 KBr에 넣어 混合粉砕한 후 700kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 15분 동안 壓縮하여 두께가 1~2mm 정도의 圓판을 만들어 Hitachi社 Infrared spectrophotometer을 사용하여 IR Spectra를 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

Dioxane Lignin의 UV spectrum은 圖 1-3에서 보아 알 수 있는 바와같이 波長 282nm에서 波長 285nm에 꼭같은 吸收帶를 나타내고 있으며 Spectrum 上에서의 peak는 一般的인 Lignin spectrum 과 같이 3個所에서 생기는데 300nm附近의 shoulder가 보이는 것이 차이 있다.

그리고 AcBr Lignin Spectrum에 있어서의 249nm Max. peak는 210nm 附近으로 移動하였고 Shallow mini. peak는 260nm 附近에 있었으며

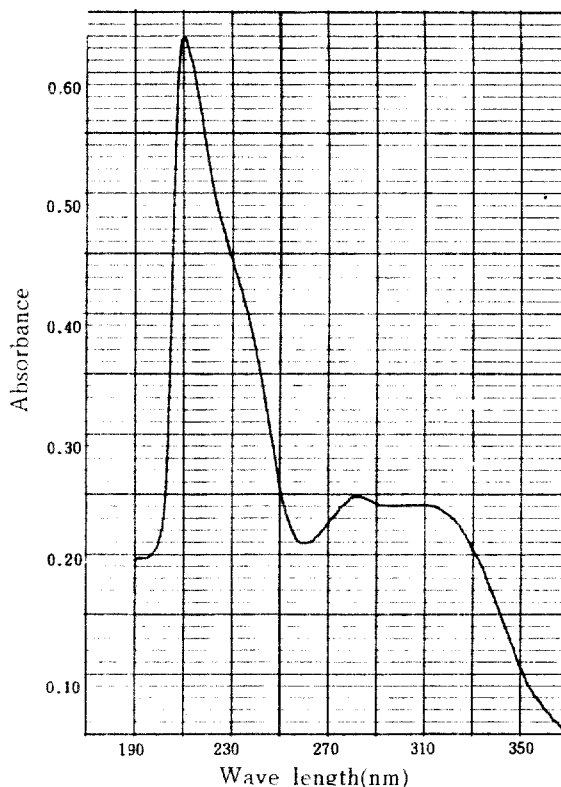


Fig. 1. UV Spectrum of dioxane lignin in *Phyllostachys edulis*.

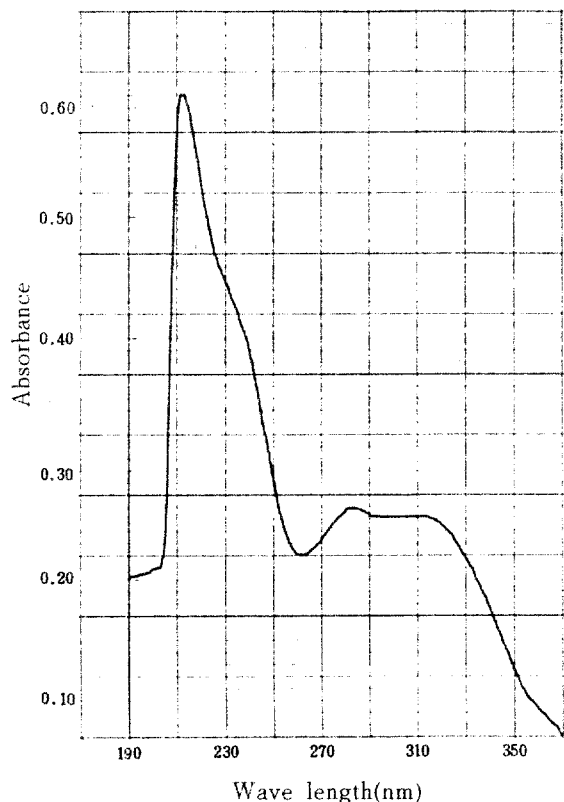


Fig. 2. UV Spectrum of dioxane lignin in *Phyllostachys bambusoides*.

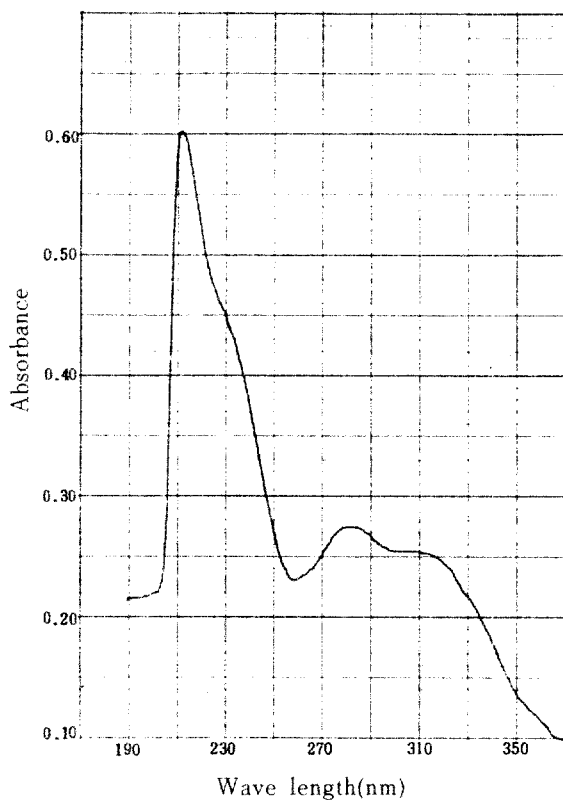


Fig. 3. UV Spectrum of dioxane lignin in *Phyllostachys nigra*.

Mini. peak는 280nm 附近에 있었는데 282nm에서 285nm까지 꼭같은 吸光度를 보여 상당히 완만한 形態를 보여 주었다.

이것은 竹材 AcBr Lignin에서도 같은 現象이었는데 Sarkanen<sup>20)</sup>이나 Hergert등이 主張한 바와같이 Guaiacyl lignin spectrum은 280nm에서 뾰족한 peak를 보이고 Guaiacyl-syringyl lignin은 280nm에서 완만한 peak를 보이는데 이는 竹材가 被子單子葉植物에 속하기 때문이라고 볼 수 있다.

各 peak에서의 吸光度를 보면 表2에서 보아 알 수 있는 바와같이 맹종죽은 210nm 부근의 Max. peak에서 吸光度 0.656, 왕대는 0.601, 솜대는 0.645였으며 下向하는 Shallow peak에서는 맹종죽 0.216, 왕대 0.195 솜대 0.225의 吸光度를 보였고 280nm 부근의 Mini. peak에서는 맹종죽 0.260, 왕대 0.240, 솜대 0.263을 보였는데 전체적으로 보면 맹종죽과 솜대는 비슷한 吸光度를 보인 반면 왕대가 조금 낮은 吸光度를 보였다.

그리고 3竹種의 Spectrum curve를 보면 대체적인 모형은 꼭 같으나 移動變異가 나타나는 곳은

Shallow peak 점으로 맹종죽과 왕대에서는 261-263nm에서 Shallow peak를 보였는데 솜대에서 262-264nm의 長波長쪽으로 이동하였다.

이에 비하여 Max. peak인 210nm附近에서는 맹

Table 2. Absorption peak position and absorbance of dioxane lignin UV spectrum in species

| Species                          | Wave length of peak position(nm) | Absorbance |
|----------------------------------|----------------------------------|------------|
| <i>Phyllostachys edulis</i>      | 211                              | 0.656      |
|                                  | 261-263                          | 0.216      |
|                                  | 282-285                          | 0.260      |
| <i>Phyllostachys bambusoides</i> | 211                              | 0.601      |
|                                  | 261-263                          | 0.195      |
|                                  | 283-285                          | 0.240      |
| <i>Phyllostachys nigra</i>       | 211                              | 0.645      |
|                                  | 262-264                          | 0.225      |
|                                  | 282-285                          | 0.263      |

중족 211nm, 왕대 212nm, 숨대 211nm로서 그 變異가 불과 1nm밖에 없고 280nm의 mini. peak에서도 맹종족에서는 282-285nm 숨대 282-285nm, 왕대 283-285nm로 3竹種이 거의 一致하고 있다.

Hergert와 Kawamura등은 IR spectrum에 있어서는 Lignin-carbonyl基의 特徵的吸收帶는 Wavenumber 1700-1650cm<sup>-1</sup>에 있으며 共役二重結合의 吸收帶는 1600cm<sup>-1</sup>에 있고 芳香核의 吸收帶는 1600cm<sup>-1</sup>, 1425cm<sup>-1</sup>, 1510cm<sup>-1</sup>에 나타난다고 하였는데 竹材 Lignin의 IR Spectrum에 있어서는 圖 4, 5, 6에서 보는바와 같이 芳香核의 吸收帶는 1550cm<sup>-1</sup>에 있고 Wavenumber 1040-1130cm<sup>-1</sup> 부분과 1230-1275cm<sup>-1</sup>에서의 Spectrum形態는 闊葉樹에 가깝고 針葉樹 Lignin의 spectrum과는 相反되는 모습을 보여주고 있는데, 이 問題에 대해서는 裸子植物, 被子植物, 雙子葉植物, 單子葉植物別로 더욱 광범위하게 調查研究해 보는 것이 바람직하다고 思料된다.

#### 4. 摘 要

맹종족, 왕대, 숨대 Dioxane Lignin의 UV, IR spectrum의 特徵을 調查하여 본 바 그 結果를 요약하면 다음과 같다.

1. UV spectrum에 있어서는 一般的인 Lignin spectrum과 같이 Maximum peak, Shallow minimum peak, Minimum peak의 3個所를 보였는데 Max. peak는 210nm 附近, Shallow peak는 260-270nm에, Mini. peak는 280nm附近에 있었다.
2. 280nm附近의 Minimum peak는 Lignin이 갖는 特徵的인 peak로서 一般 針葉樹材 Lignin이나 闊葉樹 Lignin과는 달리 282-285nm에서 吸光度가 꼭같이 아주 완만한 peak를 보여 주었다.
3. IR spectrum에 있어서는 芳香核의 吸收帶는 1550cm<sup>-1</sup>附近에 있고 1040-1130cm<sup>-1</sup>附近과 1230-1275cm<sup>-1</sup>에서의 Spectrum形態는 闊葉樹에 가깝고 針葉樹材 Lignin의 spectrum과는 相反되는 모습을 보여 주었다.

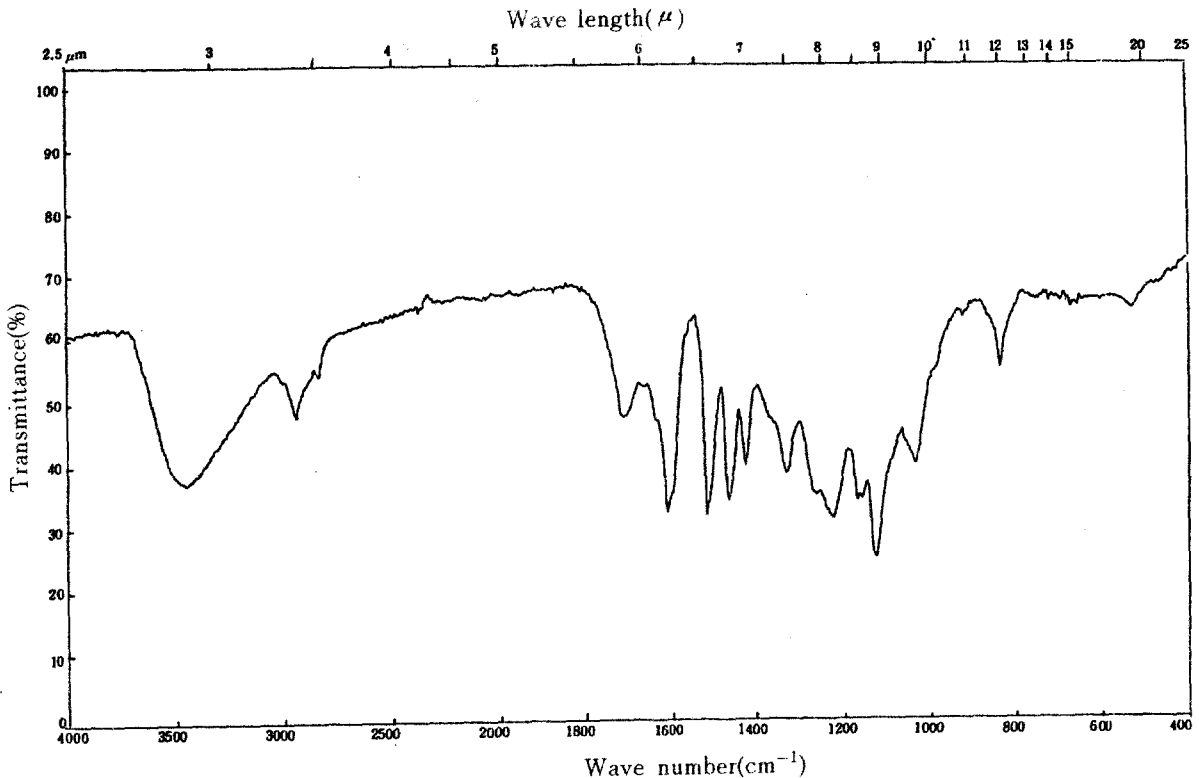


Fig. 4. IR spectrum of dioxane lignin in *Phyllostachys edulis*.

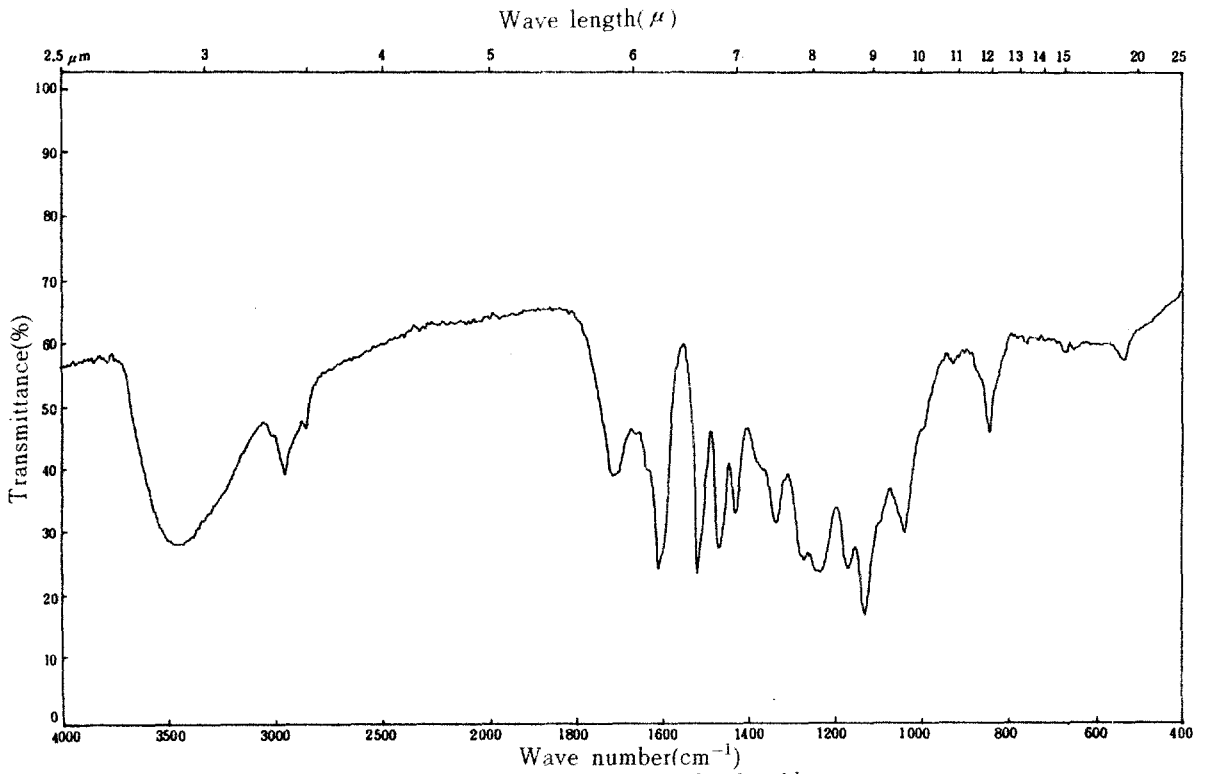


Fig. 5. IR spectrum of dioxane lignin in *Phyllostachys bambusoides*.

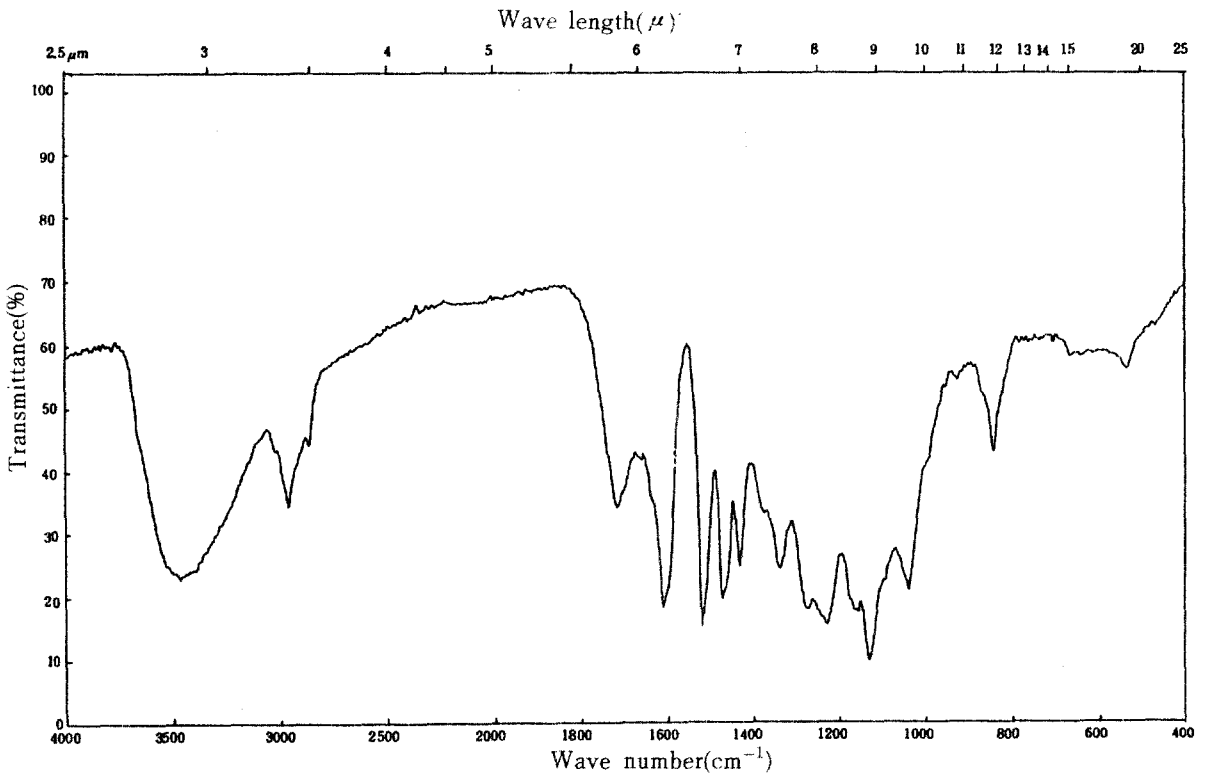


Fig. 6. IR spectrum of dioxane lignin in *Phyllostachys nigra*.

## 引用文獻

1. Aulin-Erdtman, G. 1953. Svensk Papperstid. 56:91-101.
2. Erickson, M., Larson, S., Miksche, G. E. 1973a Acta Chem. Scand. 27:127.
3. Hirata, M. 1927. Japanese Forestry Society Journal. 9(5).
4. Higuchi, T. 1966. Journal Agricultural and Biological Chemistry. 30(7):667-673.
5. Higuchi, T., Ito, U., Shimada, M. 1967. Plant Cell Physiology, Tokyo, Japan. 8(1):69.
6. Higuchi, T., Shimada, M., and Ohashi, H. 1967. Journal of Agricultural and biological Chemistry, 31(12):1459-1965.
7. Higuchi, T., and Shimada, M. 1969. Phytochemistry. 8(7):1183-1192.
8. Higuchi, T., Shimada, M., Nakatsubo, F., and Tanahashi, M. 1977. Wood Science and Technology. 11(2):153-167.
9. Ingle, T.R., and Bose, J.L. 1969. Indian Journal of Chemistry. 7:733-785.
10. Itoh, T., Takemoto, H., and Shimaji, K. 1979. Studies on the lignification of the culm of Phyllostachys pubescens in relation to growth. Proceedings. 29th Annual Meeting, Wood Research Society, 41.
11. Johnson, D.B. & Zank, L.C. 1961. Tappi 44(11).
12. Jo, J.S. & Moon, C.K. 1984. Korean society of Wood Sci. Tech. 12(3):35-40.
13. Kamiya, D. 1930. Biochemical stuides on the bamboo. III. Chemical, Development in the growth of bamboo shoots. II. Kyoto Imp. Univ.
14. Komatsu, S. 1930. Biochemical studies on the bamboo. I. Tokyo Imp. Univ.
15. Lee, D. I. 1985. On the UV spectra of AcBr lignin from hardwoods grown in Mt. Jiri. 慶尙大學校(M.S. 論文).
16. Moon, C. K. & Jo, J. S. 1985. Wood Sci. & Tech. 13(6):18-24.
17. Nakatsubo, F., Tanahashi, M., and Higuchi, T. 1972. Wood Research. 53:9-18.
18. Nakamura, Y., and Higuchi, T. 1976. Holz-forschung. 30, 187-191.
19. Sabharwal, H. S., Singh, S. V., Singh, M. M., Guha, S.R.D., and Jain, K.D. 1977. Indian Pulp and Paper, 31(1):13.
20. Sarkanen, K. V., Hergert, H. L. 1971. In: Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H.; Lignins. Wiley-Interscience, New York, Chapter 3.
21. Shigematsu, Y. 1958. Japanese Forestry Society. Society. 3:124-135.
22. Shimada, M., Fushiki, H., Higuchi, T. 1973. Mokuzai Gakkaishi, Wood Research, 19:13-21.
23. Shimada, M., Ohashi, H., and Higuchi, T. 1970. Phytochemistry. 9(12):2463-2470.
24. Shimada, M., Yamasaki, T., and Higuchi, T. 1970. Phytochemistry. 9(1):1-4.
25. Van Zyl, J.D. 1978. Wood Sci. Tech 12:251-259.
26. Yamasaki, T., Higuchi, T. 1971. Mokuzai Gakkaishi 17:117.