

## 액화리그닌의 성분분석<sup>1\*</sup>

황병호<sup>2</sup>, 趙菊蘭<sup>2</sup>, 공영토<sup>3</sup>, 도금현<sup>3</sup>

### Component Analysis of Liquefied Lignins<sup>1\*</sup>

Byung-Ho Hwang<sup>2</sup>, Julian Zhao<sup>2</sup>, Young-To Kong<sup>3</sup> and Guem-Hyun Do<sup>3</sup>

#### 요 약

액화목재는 목재 및 목질계 자원으로부터 신소재 개발을 위한 새로운 유효이용법의 하나이다. 이 액화목재의 주요 성분변화를 조사하기 위한 실험으로서 액화 전후의 리그닌의 구조적 변화를 알기 위하여 잣나무 KP리그닌과 리그닌설폰산을 액화시켜서 유기용매로 분리하고, IR, <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR, GC-MS분석기기로 분석하였다. 액화리그닌 중에는 다수의 페놀성 물질들 즉, diguaiacol, acetic acid phenyl ester, phenol, 1-phenyl ethanone 등이 분석되었다.

#### ABSTRACT

This study was conducted to examine the change in the structure of the lignin during liquefaction of kraft pulp lignin in *Pinus korainsis* and lignin sulfonic acid. The lignin liquefied compounds were extracted with chloroform from aqueous, liquefied lignins. Through the examination by IR, <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR and GC-MS spectrometers, phenolic compounds such as diguaiacol, acetic acid phenyl ester, phenol, 1-phenyl ethanone were identified with many of unknown phenolic compounds.

*Key words* : wood liquefaction, lignin liquefaction, KP lignin, lignin sulfonic acid

---

<sup>1</sup> 접수 1999년 5월 18일 Received on May 18, 1999

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

<sup>3</sup> 임업연구원 목재가공과 Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

\* 본 연구는 1999년도 농림수산부 특정과제 연구비에 의하여 수행되었음.

## 서론

고갈되어 가는 화석자원의 대체자원으로서 목질계 바이오매스의 이용에 관한 연구는 국내외적으로 매우 중요하게 대두되고 있다. 목질계 바이오매스는 재생산 가능할 뿐만 아니라 환경친화형 자원으로서 화석자원의 폭 넓은 용도를 가능케 할 수 있으므로 대체자원이용을 위하여 심도 깊게 연구 개발해야 할 중요한 문제이다.

이러한 실정에서 목재의 액화연구는 목재성분의 효율적 이용, 고부가가치화, 신소재 개발 등 환경친화형 바이오폴리머로서 신소재 제품의 개발이 기대되고 있다.

본 연구는 액화목재의 기능소재 개발연구의 일환으로서 액화목재의 성분 분리, 즉 탄수화물과 리그닌의 거동을 조사하던 중, 액화 변환된 리그닌 물질들을 유기용매로 분리하고 IR, NMR, GC-MS를 이용하여 액화 리그닌 물질을 분석하였다.

한편, 이 분야의 연구로 국내에서는 Hwang 등(1989)이 KP리그닌을  $^{13}\text{C}$ -NMR로 분석하였고, Kuroda 등(1990, 1993, 1994, 1995)은 리그닌의 열분해물을 Pyrolysis Gas Chromatography로 분석한바 있으며, Shiraishi 등(1997)은 페놀 존재 하에 리그닌 액화기구와 관하여 연구 검토한 바 있다.

## 재료 및 방법

### 2.1 재료 및 시료제조

액화리그닌 시료로는 시판되고 있는 lignin sulfonic acid(LSA, 동경화성사 L0098 GE01)와 잣나무 KP 리그닌을 조제하여 사용하였다. KP 리그닌 조제방법은 잣나무 목분을 KP조건 하에서 증해하고 폐액을 pH9 이하로 조정하여 침전리그닌을 분리하고 아세톤 또는 THF에 용리시킨 후 증류수에 재침전 시키고 진공여과하여 수집 건조하였다.

### 2.2 리그닌의 액화처리

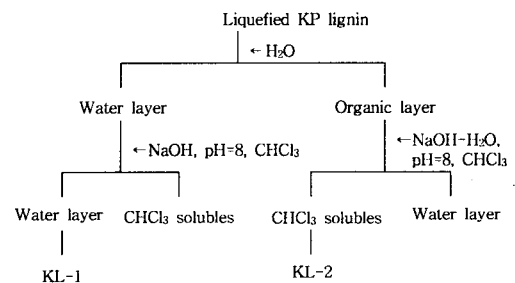
시료 리그닌설펜산과 KP리그닌의 액화조건은 Table 1과 같다.

**Table 1.** Treatment condition and liquefaction yield of LSA and KP lignin

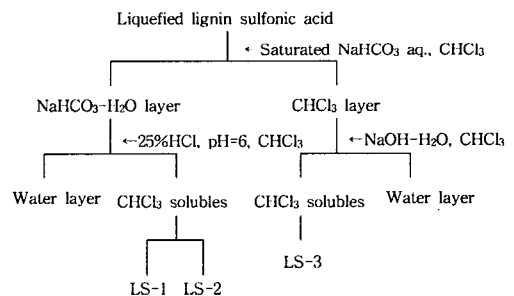
Time (min.)	Temp. (°C)	Solvent	Yield	Remark
60	180	phenol (N <sub>2</sub> gas)	99.4% (LSA) 99.9%(KPL)	1G4

### 2.3 액화리그닌의 분리

상기 조건하에서 액화한 리그닌을 Fig. 1, 2와 같이 용매로 분리하여 각 fraction으로 분별하였다.



**Fig. 1.** The extraction of liquefied KP lignin from *Pinus koraiensis*



**Fig. 2.** The extraction of liquefied lignin sulfonic acid

### 2.4 분석기기

KP리그닌과 리그닌설펜산, 그리고 각 분획 fraction KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3의 IR 스펙트라는 BIO-RAD사 FT-IR Spectrometer(SPC-3200)와 JASCO사 IR-Report-100을 사용하여 무정형 분말 분획물은 KBr pallet 제조법으로, syrup상 분획물은 NaBr 판으로 측정하였다.

액화리그닌의 각 분획 fraction의  $^1\text{H}$ ( $^{13}\text{C}$ ) - NMR 스펙트라는 DMSO 또는 D<sub>2</sub>O 용매에 용해시켜 Varian Gemini 200과 Bruker 400MHz

NMR Spectrometer로 측정하였다.

그리고, 각 분획 fraction의 GC-MS 스펙트라는 Hewlett-Packard사의 5890II GC, 5988 Mass Spectrometer를 사용하여 그 질량을 분석하였다. GC-MS의 분석조건은 다음과 같다.

Column은 HP-FFAP, 50m×0.2mm×0.33μm를, 온도는 detector temp.: 240℃; Injector temp.: 220℃로, carrier gas는 He(0.5 ml/min.)을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

리그닌 액화물의 성분분리를 Fig. 1, 2와 같이 분리하여 얻은 분획물 KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3 fraction에 대한 IR 스펙트라, <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR 스펙트라, GC-MS 분석을 행하였으며, 또한 리그닌의 액화 전후의 구조적 변화를 알기 위하여 시료 KP리그닌과 리그닌 설폰산도 IR과 NMR을 측정하여 비교 고찰하였다. <sup>1</sup>H-NMR은 Sarkanen(1971), <sup>13</sup>C-NMR은 中野準三(1979), 그리고, Mass는 Wiley(1988)의 데이터를 기초로 하여 분석하였다.

### 3.1 IR 스펙트라

Fig. 1, 2와 같이 분리한 KP 리그닌의 분획물 KL-1, KL-2와 리그닌 설폰산의 분획물 LS-1, LS-2, LS-3에 관하여 고찰하기로 IR 스펙트라를 측정하였으며, 그 데이터들을 Table 2에 요약 정리하였다.

KP 리그닌의 스펙트럼에서 3500-3400cm<sup>-1</sup>은 O-H기의 신축진동(stretching, H-bonded)이, 749cm<sup>-1</sup>은 비공역 카보닐에스테르, 1660cm<sup>-1</sup>에는 카보닐의 신축진동이 잘 나타나고 있으며, 1605, 1500, 1460cm<sup>-1</sup>은 방향핵의 골격진동이, 1130cm<sup>-1</sup>에 guaiacyl 핵의 약한 흡수가 보이고 있으며, 850, 815cm<sup>-1</sup>에 중간강도의 방향핵의 흡수가 나타나고 있다.

KL-1 fraction의 IR 스펙트럼로서 3510-3180cm<sup>-1</sup>에 수산기, 3070, 3100cm<sup>-1</sup>에 방향핵의 C-H 신축진동이, 1660-1630cm<sup>-1</sup>에 카보닐의 신축진동이, 820, 760cm<sup>-1</sup>에 방향핵의 흡수가 나타나고 있다.

KL-2 fraction의 IR 스펙트럼은 3400cm<sup>-1</sup>의 수산기, 1660cm<sup>-1</sup>의 카보닐기, 1600, 1595, 1465 cm<sup>-1</sup>의 방향핵의 골격진동이, 1270, 1240cm<sup>-1</sup>의

Table 2. Assignment of infrared absorption bands in liquefied lignins

KP lignin	Absorption frequency (cm <sup>-1</sup> )						Band Origin
	KL-1	KL-2	LSA.	LS-1	LS-2	LS-3	
3600(m)			3600(m)	3575(m)	3400(s)		free O-H stretching
3500-3400(w)	3510-3180(s)	3400-3300(s)	3500-3400(s)		3250-3250(m)	3500-3100(m)	O-H stretching (H-bonded)
	3070, 3100(s)		3245, 3179(m)		3130-3120(m)	3070, 3120(w)	aromatic C-H stretching
2950-2850(w)	2980(w)		2950-2850(w)		2980-2825(w)	2950-2850(w)	aliphatic C-H
1749-1640(s)	1660-1630(s)	1675-1630(m)	1690-1610(s)	1740-1610(s)	1660-1640(w)	1770, 1710(w)	ester, Carbonyl
1610-1600(m)		1600-1590(m)	1610-1580(s)	1610(w)	1600-1580(s)	1600, 1590(s)	aromatic C=C stretching
1560-1500(s)	1560-1500(w)	1500(m)	1530-1500(s)	1569	1510-1460(s)	1500-1465(s)	aromatic C=C stretching
1430(m)		1460(m)	1430(m)	1460(s)			
1130(w)		1145, 1130(s)	1140(m)		1140, 1130(w)	1145, 1130(s)	guaiacyl C-H
1320-1160(m)	1330(w), 1300-1160	1285, 1240(m)	1250, 1300(w)	1260, 1150(s)	1265-1200(m)	1260-1160(s)	C-O stretching
			1025(m)	1035(w)	1100(w)	1050, 1010(s)	S=O
			980, 960(m)			980(m), 960(w)	C-S deformation
850, 815(m)	820, 760(s)	820, 760(s)	830, 800(m)	836, 750(w)	815, 755(s)	880-690(s)	aromatic =C-H oop bending

w: weak, s: strong, m: middle

C-O 신축진동이, 1145, 1130 $\text{cm}^{-1}$ 의 guaiacyl 핵의 흡수가 보이며, 1020, 1005, 955 $\text{cm}^{-1}$ 은 용매 DMSO의 강한 피크이며, 820, 760 $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향핵=C-H 결합의 면외 변각진동이 나타나고 있는데 이는 방향환의 변환을 의미한다. 이러한 결과는 골격진동 방향핵이 변각진동 방향핵으로 많이 변화되었음을 알 수 있다.

Lignin sulfonic acid 액화 전에 3500 - 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 OH기의 신축진동이, 1680 $\text{cm}^{-1}$ 의 카르보닐기의 신축진동이, 1605, 1585, 1460 $\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 골격진동이, 1140 $\text{cm}^{-1}$ 의 S=O의 신축진동이, 830, 800 $\text{cm}^{-1}$ 은 방향핵=C-H 결합의 면외 변각진동이 잘 나타나고 있다.

LS-1 fraction은 LSA과 비교하여 3860 - 3600 $\text{cm}^{-1}$ 의 보다 강한 자유 수산기의 신축진동이 보다 강하게 나타나며, 방향핵의 약한 면내 변각진동이 나타나는 것이 특징이다.

LS-2 fraction의 IR로서, 3400 $\text{cm}^{-1}$ 의 강한 수산기, 1595, 1500, 1460 $\text{cm}^{-1}$ 은 방향핵의 골격진동이 약하게 나타나는 반면 805, 760 $\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 면외 변각진동이 강하게 나타나는 것이 특징이다. 또한 1265, 1240 $\text{cm}^{-1}$ 의 guaiacyl 핵의 흡수도 비교적 강하게 나타나고 있다. 1140 $\text{cm}^{-1}$ 은 S=O의 신축진동이다, 1050-995 $\text{cm}^{-1}$ 의 강한 피크는 DMSO 용매 피크이다.

LS-3 fraction의 IR 스펙트라로서 3400 - 3200 $\text{cm}^{-1}$ 의 강한 수산기의 흡수가, 1595, 1495, 1470 $\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 골격진동이 비교적 강하게 나타나며, 1145, 1130 $\text{cm}^{-1}$ 은 guaiacyl 핵의 강한 피크이다. 아울러 방향핵의 면외진동 피크도 강하게 나타나고 있다.

이상의 결과 방향핵의 변화와 guaiacyl 핵의 증가가 특징으로 나타나고 있다.

### 3.2 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라

두 시료, KP 리그닌과 리그닌 설펜산, 그리고 액화된 fraction들의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라의 해석 데이터들은 Table 3에 요약 정리하였다.

KP 리그닌의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라로서 일반적인 리그닌의 흡수 패턴을 잘 나타내고 있다. 즉, 7.92 - 9.88ppm의 aldehyde기, 6.88-7.37ppm은 방향핵의 피크, 2.30과 3.30ppm은 용매의 피크, 3.40 - 3.60ppm은 methoxyl 기, 4.03 - 4.40ppm은  $\beta$ -O-4 결합, 4.40 - 5.90ppm은 H-

$\alpha, \beta, \gamma$  등의 피크이며, 2.00 - 2.05ppm은 지방족 알코올성 아세틸기이고, 2.05 - 2.09ppm은 페놀성 아세틸기의 피크이며, 6.56 - 1.93ppm은 methyl, methylene 기의 피크이다.

KL-1 fraction의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라인데, 0.874 - 1.52ppm은 methyl, methylene 기의 피크이며, 2.50ppm은 용매, 3.40ppm은 용매의 강한 피크이며, 6.78-6.94ppm은 방향핵의 피크인데 비교적 약한 피크를 나타내고 있는데 이는 전형적인 phenol의 흡수 패턴이다.

KL-2 fraction의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라인데, 1.16 - 1.52ppm은 methyl, methylene 기의 피크이고, 3.80ppm은 methoxyl 기의 피크, 3.82 - 3.92ppm은 H- $\alpha, \beta, \gamma$  등의 피크이고, 6.78 - 6.93ppm은 방향핵(p-OH)의 피크, 6.96 - 7.13ppm은 guaiacyl 핵의 피크, 7.16 - 7.40ppm은 방향핵의 흡수 피크이다.

이상의 결과로부터 KP 리그닌은 액화반응 이후에 방향핵의 두드러진 감소현상과 메톡실기 증가현상이 나타나고 있는데 이는 리그닌 거대분자의 방향핵의 개열을 시사하고 있다고 생각된다.

리그닌 설펜산의  $^1\text{H-NMR}$ 로서, 전형적인 리그닌 흡수 패턴이다. 즉, 1.12 - 1.29, 1.78 - 2.00ppm은 methyl, methylene 기의 피크이고, 3.56 - 3.71ppm은 methoxyl 기의 피크, 3.86 - 4.93ppm은 H- $\alpha, \beta, \gamma$  등의 피크, 2.50, 4.20ppm의 강한 피크는 용매의 피크, 4.93 - 5.15ppm은 H $\alpha, \beta$ -1,  $\beta$ -O-4의 피크들, 6.33 - 7.42ppm은 방향핵의 피크이며, 8.39, 9.64ppm aldehyde의 피크들이다.

LS-1 fraction의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라로서, 3.57 - 3.78ppm의 매우 강한 피크는 methoxyl 기의 피크이고, 6.55 - 7.04ppm은 방향핵의 피크로 나타내며, 9.28ppm은 aldehyde 기의 피크이다.

LS-2와 LS-3 fraction은 유사한 피크를 보이나 3.60ppm 부근의 methoxyl 기의 차이가 큰 점이 상이한 점이다.

이상의 결과로부터 리그닌 설펜산의 액화반응에서도 방향핵의 감소현상과 메톡실기의 증가가 특징적이라 하겠다.

### 3.3 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트라

**Table 3.** <sup>1</sup>H-NMR assignment of KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3 fractions, KP lignin and lignin sulfonic acid

Signals (ppm)							Assignment
KP lignin	KL-1	KL-2	LSA.	LS-1	LS-2	LS-3	
10.08	10.22	9.28	9.64	9.28	9.90-9.40	9.53	CHO phenol OH
9.88-9.20	9.33	9.25		8.31	9.33-9.04	9.48	
8.92-8.38	9.01	8.91	8.39	8.15	8.89 8.71-8.59	9.37	
7.92	7.72, 7.71 7.68				7.77-7.61 7.52-7.45		H-Ar(카르보닐 과 공역) H-Ar(수산기와 공역) H-Ar(p-CHO) H-G
7.37-7.2773 2-7.20		7.40-7.24	7.48-7.30	7.45-7.42	7.43, 7.41 7.39-7.20	7.44-7.40 7.32-7.27	
7.19-7.17		7.22 7.16	7.18-7.05	7.18-7.14	7.12	7.15 7.12-7.09	
7.13-7.02		7.13-6.96		7.04-7.02	7.08-6.91	7.04-7.00	
6.98-6.88	6.94, 6.90 6.84, 6.78	6.93-6.88 6.78	6.93-6.89 6.80-6.73	6.99-6.80	6.99-6.81 6.71-6.59	6.97-6.95	
6.83-6.65 6.62-6.51 6.47-6.30	6.76, 6.74 6.70 6.67, 6.60 6.47, 6.34	6.77-6.68 6.66-6.58	6.69-6.58 6.50-6.33	6.78-6.66 6.63-6.55	6.71-6.59 6.58-6.50	6.72-6.70 6.65-6.62	H-Ar(p-OH)H -Ar-S vinylic α-H H-Ar-S
5.43	6.17	6.17	6.17, 5.15	5.59, 5.22	5.42- 5.23		vinylic β-H α-H(β-1, β-O-4)
5.09-4.03 3.67-3.47 3.33-2.83	4.19-3.40 3.40 3.08	3.92, 3.86 3.83, 3.82 3.79, 3.76 3.74, 3.73 3.57	4.93 3.86 3.71 3.61, 3.56 3.30-3.14	4.07-2.50 3.78-3.57	4.70-3.60 3.47 3.39-2.57	4.64, 4.12 3.90, 3.68 3.76-3.74 3.63-3.623. 53 3.41-3.39	H-α,β,γ HC-O, HC-O, methoxyl
2.60-2.41	2.99-2.56 2.33 2.25-2.17	2.37, 2.26 2.20 2.19	2.96-2.61 2.50, 2.22 2.13-2.05	2.33, 2.27	2.33, 2.27 2.21, 2.13-2.12		aromatic H <sub>3</sub> C-CO
2.09-2.02 1.99-1.93 1.83 1.78-1.66 1.60-1.57	2.09, 1.98 1.91, 1.85 1.76, 1.66 1.63, 1.59		2.00 1.78	2.14 1.92	2.08		aliphatic H <sub>3</sub> C-CO ArAc(o-Ar)
1.52-1.39 1.32-1.19 1.05-0.96 0.92-0.89 0.87-0.80 0.72-0.70 0.60-0.56 0.48-0.43	1.52, 1.45 1.31-1.24 1.15 1.00-0.99 0.86-0.74	1.52-1.49 1.35, 1.26 1.19-1.16 0.88	1.29-1.12 0.87-0.78	1.44 1.26, 1.24 1.15	1.59-1.40 1.23 1.16-1.11 1.09-1.06 0.86	1.33-1.231. 20-1.16 1.02	methylene methyl

리그닌 두 시료의 액화 분획물의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트라를 Table 4에 분석 요약 정리하였다.

리그닌 설폰산 액화물 중의 COOH, CHO기 와 CH<sub>3</sub>CHO의 탄소는 170, 176, 181ppm에서 나타나고 있으며, KL-2와 LS-3중의 guaiacol의 탄소 C4는 139-148ppm에서 나타나고 있다. 또한 방향핵에서의 methoxyl기가 붙어 있는 탄소의 피크는 55-57ppm에서 잘 나타나고 있다.

### 3.4 액화 분획물의 GC-MS 분석

각 fraction 별로의 GC-MS 분석 결과를 Table 5에 요약 정리하였다.

KL-1 fraction에서는 KP 리그닌 액화시 액화 용매로 사용한 phenol을 제거하기 위하여 H<sub>2</sub>O에 넣어서 수세시킨 것이므로 다량의 phenol이 검출되었다.

KL-2 fraction에서는 유기용매 분획물이므로 phenol과 diguaiacol 등이 분석되었으며 미지물

**Table 4.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Assignment of KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3 fractions, KP lignin and lignins sulfonic acid

KP lignin	Signals (ppm)					Assignment
	KL-2	LSA	LS-1	LS-2	LS-3	
191.2			181.3			COOH, CHO CH <sub>3</sub> CO
179.6, 174.7			176.4	170.3		
	159.6, 159.5 158.8, 158.0		159.1			C <sub>1</sub> -phenol
	157.3-156.4 155.7-155.3			156.6-156.0		C <sub>4</sub> -G-R
153.2		153.8-153.2		151.5	154.0	C <sub>3</sub> -S, C <sub>5</sub> -S
148.3-143.9	149.4-148.4	149.0, 148.4	148.6, 146.9	147.9		C <sub>3</sub> -G, C <sub>3</sub> , 5-S
147.9, 146.5	148.0, 146.9	148.4			145.3, 143.6	C <sub>4</sub> -G
145.2, 144.4 143.8	139.0				140.0	
		137.0	137.1		136.6	C <sub>1</sub> , C <sub>4</sub> -S
134.2	131.4-130.9		133.9	133.3		C <sub>1</sub> -G
132.0	132.0		132.0			C $\beta$
129.8-128.8	129.4, 128.3		128.8-127.3	128.1, 127.9		C <sub>6</sub> -phenol C <sub>2</sub> , C $\beta$
126.6-119.6	127.2, 121.3 122.7		127.3	122.9	122.6	C <sub>6</sub> -phenol C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> -G
115.7-115.1	116.0-115.9 115.5-115.1 114.2, 112.6	116.2-114.1		113.1	119.2	C <sub>5</sub> -G C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> -phenol
111.7-110.8	108.4				110.5	C <sub>2</sub> -G
		107.0, 105.2 96.1, 93.5			108.7, 105.2 101.8, 96.5	C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> -S
74.2	90.9, 68.1	76.2-75.1 74.8-73.0 72.8-68.0		99.0, 93.9	73.6	C $\alpha$
63.0		82.1-80.0			87.7	C $\beta$
60.4		62.0-60.5			60.54	C $\gamma$
55.7	57.2, 55.8	55.3	57.4	57.2-56.5	54.9	CH <sub>3</sub> O
46.5, 45.4			48.2, 46.5			
3 6 5 , 34.6-33.8	37.8 36.2		38.3, 35.5 34.7-33.2	35.5		C $\alpha$ (Ar-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
31.4	31.1 30.9					C $\beta$ (Ar-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
29.2-28.7 26.7, 24.9-22.2	22.7	23.4 20.5	30.9-30.4 26.7-25.8 24.0-23.0	30.4 21.9, 21.4		CH <sub>3</sub> -Ac
16.5, 14.1			18.2, 15.8	19.66	16.9	CH <sub>3</sub>

질도 있었다.

LS-1 fraction에서는 LSA 액화시 사용한 phenol을 제거하기 위하여 NaHCO<sub>3</sub>로 포화시켜서 chloroform으로 분리한 fraction인데, phenol이 주로 분석되었다.

LS-2 fraction에서는 LSA의 분해물들인 다량의 phenol을 비롯하여 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene과 acetic acid phenyl ester, 1-phenyl ethanone, guaiacol, carbonic acid

dipentyl ester 등이 분석되었다.

LS-3 fraction에서는 guaiacol과 ethanol이 분석되었으며 phenol성 미지물질도 있었다.

이들 데이터의 분석 결과, KP 리그닌이나 리그닌 설폰산이 질소기류하에서 180°C에서 60분의 액화조건 하에서도 상당히 저분자화된 것을 알 수 있었다. 즉, phenol류와 phenyl ester 등 방향환으로 많이 변화되었고 분자량이 250 이하의 물질들로 구조해석 되었다.

**Table 5.** GC-MS data of liquefied KP lignin and lignin sulfonic acid

Fraction	Ret-Time	Area(%)	Probable assignment	Mass fragment (m/z)
KL-1	24.590	61.32	phenol	94, 66, 39
	22.886		unknown	173, 133, 119, 91, 79, 43
KL-2	23.142	4.82	diguaiacol	246, 124, 109, 81, 53
	23.690		unknown	174, 142, 98, 83, 71, 43
	24.502	93.67	phenol	94, 76, 39
LS-1	23.176	<0.001	unknown	86, 71, 54, 43
	24.637	19.28	phenol	94, 66, 51
LS-2	18.599	<0.001	2,5-dimethyl-2,4-hexadiene	110, 95, 68, 52
	20.097	0.68	acetic acid phenyl ester	136, 94, 77, 66, 43
	20.803	<0.001	1-phenyl ethanone	120, 105, 77, 51
	23.128	0.78	diguaiacol	246, 124, 109, 81, 53
	24.504	98.94	phenol	94, 66, 50
LS-3	6.765	0.21	ethanol	46, 45, 31
	23.243	0.26	guaiacol	124, 109, 81, 63, 53
	23.491	<0.001	1,1,4,4,6-pentamethyl heptyl benzene	246, 207, 175, 119, 91, 57
	24.116	0.37	unknown	246, 159, 133, 105, 71, 43
	24.411	99.16	phenolic unknown	185, 150, 144, 118, 94, 66, 39

**결 론**

잣나무 KP리그닌과 리그닌설폰산의 액화처리 후 변환된 리그닌의 성분분석을 IR, NMR, GC-MS에 의하여 실시한 결과는 다음과 같다.

1. KP리그닌의 경우, methyl기의 증가와 methoxyl기와 carbonyl ester가 감소 되었으며, guaiacyl핵의 주중을 이루는 diguaiacol이 분석되었는데 이는 리그닌의 축쇄 및 각종 결합의 개열에 기인한다.

2. LSA의 경우, LS-1 및 LS-2는 methyl기의 증가현상이, carbonyl ester 및 축쇄의 감소, 그리고 LS-3에서는 methoxyl기의 감소, guaiacyl핵의 증가 현상이 나타나고 있다.

또한 분해물로서 diguaiacol을 비롯하여 acetic acid phenyl ester, 1-phenyl ethanone, carbonic acid diphenyl ester등이 분석되었으며, 구조해석하기 어려운 페놀성 미질물질도 여러 개 있었다.

1H(13C)-NMR과 IR 측정에 협력해 준 강원대학교 공동실험실 분석실과 GC-MS 분석에 큰 도움을 준 기초과학지원연구소(서울 분소) 분석실에 감사사를 드린다.

**인용문헌**

1. Izumi, A., K. I. Kuroda, H. Ohi and A. Yamaguchi. 1995, Structural analysis of lignin by pyrolysis - gas chromatography(III). Tappi 49 : 1339 - 1346.
2. Kuroda, K. I., A. Yamaguchi and K. Sakai. 1994. Analysis of sugi wood and its lignin preparations by pyrolysis - gas Chromatography. Mokuzai Gakkaishi 40(9) : 987 - 995.
3. Kuroda, K. I. and K. Sakai. 1993. Analysis of lignin by pyrolysis - gas chromatography. Mokuzai Gakkaishi 39(5) : 584 - 589.
4. Kuroda, K. I. 1994. Pyrolysis of arylglycerol-β-propylphenyl ether lignin model in the presence of borosilicate glass-fibers. J. Anal. Appl. Pyrolysis 30: 173 - 182.
5. Kuroda, K. I. and Y. Inoue. 1990. Analysis of lignin by pyrolysis gas chromatography - 1. Effect of inorganic substances on guaiaco, derivatives yield from softwoods and their lignins. J.

- Anal. Appl. Pyrolysis 18 : 59 - 69.
6. Lee, B.G. and B. H. Hwang. 1989. Characterization of kraft lignin by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. *Mogjae Gokchae Konghak* 17(4) : 44 - 56.
  7. Lin, L. and N. Shiraishi. 1997. liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. *Hoklzforschung* 51 : 325 - 332.
  8. Sarkanen, K. V. and C. H. Ludwig. 1971. Lignins. 299 - 312pp.
  9. Wiley, J. and S. Wiley. 1988. The Wiley/NBS Registry of mass spectral data. Vol. 1 - 5.
  10. 中野準三. 1979. 리그닌의 화학. 코니出版株式會社. 190 - 196pp.
  11. 黒田建一. 1993. 木材の熱分解. 木材工業. 48(10) : 460 - 465.