

段階的 粉碎法에 의해 調製된 潤葉樹 MWL에 관한 研究*¹

趙 南 奭*²

On the Milled Wood Lignins Isolated from Hardwood by Progressive Milling*¹

Nam Seok Cho*²

Ultraviolet microscopy of ultrathin sections of wood has proved to be one of the useful means for determining the lignin distribution in the various regions of the cell wall. Also, spectral approach and quantitative analysis of isolated compound middle lamella fraction from birch xylem have revealed that the lignin associated with the vessel secondary wall and middle lamella is composed predominantly of guaiacylpropane units. Lignin deposited in the fiber and ray parenchyma secondary walls is composed mostly of syringylpropane units. The middle lamella lignin around fibers and ray cells contains both guaiacyl- and syringyl-propane units.

On the basis of the results above, this research was carried out to clarify the origin of milled wood lignin (MWL) by analysing the chemical characteristics of ML MWLs extracted at various milling stages.

The amount of phenolic hydroxyl-, α -carbonyl-, and methoxyl-group in the MWL's increases the milling time. And progressive milling contributes to the increase of ratio of syringylaldehyde to vanillin(S/V ratio) after nitrobenzene oxidation of MWL. Accordingly, it could be concluded that milled wood lignin extracted at the initial milling stage derives from compound middle lamella region of cell wall, whereas, with progressive milling, lignin of secondary wall of fiber is introduced gradually to milled wood lignin. These results are suggesting that heterogeneous chemical structure of lignins in hardwood exists.

Although milled wood lignin at the initial stage seems to have lower molecular weight in comparison with milled wood lignin extracted at final milling stage from the result of Gel-filtration curves, further study would be required on molecular weight distribution of milled wood lignin in future.

木材의 超薄片試料에 紫外線走査顯微 分光分析法이 木材細胞壁內의 리그닌 分布量 變化測定에 優秀한 方法임이 判明되고 자작나무, 木質部에서 複合細胞間層을 單離하여 分光分析法과 定量分析을 遂行, 道管의 二次膜과 細胞間層內의 리그닌은 주로 Guaiacylpropane으로 構成되었고, 木纖維와 放射細胞의 二次膜內의 리그닌은 大部分이 Syringylpropane으로 構成되었고, 또 木纖維 및 放射細胞의 細胞間層은 Guaiacyl- 및 Syringyl-propane으로 構成되었다는 研究報告에 따라 本 研究은 너도밤나무 脫脂 木粉을

*¹ Received for publication in Dec. 20, 1979

*² 日本 東京大學 大學院 Graduate School, University of Tokyo, Tokyo, Japan.

試料로 하여 磨碎段階別로 Björkman리그닌(Milled Wood Lignin, MWL)을 抽出하여 MWL의 化學的 構造와 特性을 分析하여 木材細胞壁內의 리그닌의 構造的 差異와 그 分布量, 그리고 MWL의 起源을 보다 明確히 究明하고자 遂行하였다.

磨碎時間이 길어질수록 MWL의 pehnolic-OH基, 카보닐基 그리고 메톡실基의 含量이 높아지며 또한 段階別 MWL은 nitrobenzene으로 酸化하여 얻는 vanillin量은 減少하여 가고 반대로 syringaldehyde量은 增加한다. 따라서 磨碎初期의 MWL은 細胞間層 部位로부터 온 것이고, 磨碎末期의 그것은 磨碎后期에 破壞되는 木纖維의 細胞壁 二次膜에서 由來된 것이라고 믿어진다. 그러므로 潤葉樹材木의 細胞壁內 리그닌도 位置에 따라 化學的 構造가 다르다는 것을 明確히 알 수 있다.

本 研究에서 磨碎段階別 各 MWL을 젤 濾過法에 의한 分子量을 分析한 바 磨碎初期MWL의 分子量이 磨碎后期 MWL의 그것보다 작았으나 細胞壁內 리그닌의 分子量 分布에 關한 詳細한 것에 關하여는 研究가 必要함을 摘示한다.

緒 言

리그닌(lignin)은 셀룰로즈, 헤미셀룰로즈와 함께 木材를 構成하는 主成分으로써 3次元의 巨大한 그물(網木狀) 모양의 構造를 가진 페닐푸로판 單位로 된 高分子로 알려져 있다. 形態의으로도 抽出하기 어려운 部分에 存在하고 있기 때문에 木材로부터 未變化의 狀態로 리그닌을 分離하기는 매우 困難하였으며 따라서 이러한 어려움이 리그닌 化學의 發展을 늦추게 한 原因이기도 하다.

現在까지 많은 리그닌의 單離法이 研究, 提案되어졌지만 單離의 過程에서 상당한 化學的 變化를 받아 天然 리그닌(protolignin)을 抽出하지 못하고 있는 實情이다. 예로써 比較的 溫和한 條件에서 處理하는 酸化銅 암모늄 리그닌(cuoxam lignin)의 경우에서조차 리그닌의 加水分解에 의한 縮合反應이 일어나는 사실이 밝혀졌다.¹⁾ 한편 Staudinger²⁾ 등은 가문비나무의 木粉을 振動式 粉粉碎機를 使用하여 12~40時間 粉碎하므로써 木粉의 30~50%가 銅암모니아溶液에 溶解하는 사실을 發見하였으며, 또 Grohn³⁾은 48時間 木粉을 乾燥 狀態에서 振動, 粉碎함에 의해 본래 抽出되지 않았던 리그닌의 상당한 部分이 有機溶媒에 溶解됨을 알았다.

또한 Björkman⁴⁾은 木粉을 토루엔과 함께 粉碎한 후 다이옥산(ioxane)-水(9:1)로 리그닌을 抽出하여 90%의 醋酸, 디크로르에탄-에탄올(2:1), 에틸 및 石油 에틸로서 精製하였으며 크래슨 리그닌(Klason lignin, 黃酸리그닌)의 50%의 収率으로써 Björkman 리그닌(milled wood lignin, MWL)을 單離함에 成功하였다. 이 MWL

은 現在까지 使用되고 있는 리그닌試料 가운데에서는 가장 化學變化를 적게 받은 리그닌으로서 評價되어 지고 있으며 이러한 觀點에서 리그닌의 化學的 構造 研究에 크게 奇蹟하고 있다. 한편 細胞壁內의 리그닌의 分布에 關한 研究는 Ritter⁵⁾로 부터 시작되었으며 그후 Bailey⁶⁾가 마이크로 매니프레이터를 使用하여 木材의 細胞로부터 複合細胞間層(compound middle lamella, CML)을 직접 分離, 分析하므로써 리그닌 濃度가 71.4%에달함을 確認하였으며 또 Lange⁷⁾는 紫外線 顯微鏡法을 使用하여 가문비나무의 細胞間層 리그닌 濃度가 60~90%(平均 73%)의 範圍이고 루멘(lumen) 부근은 10~20%라고 報告하였다. Boutelie⁸⁾도 간접 顯微鏡에 의해 가문비나무의 경우 85%, 소나무의 리그닌 濃度는 75%라는 結果를 얻었다. Goring⁹⁾ 등은 가문비나무로부터 超薄片을 調製하여 紫外線 顯微分光法에 의해 細胞內의 리그닌의 分布를 定量的으로 研究한 結果, 木材中の 容積率을 考慮하였을 때 CML에 存在하는 리그닌은 全 리그닌 含量의 19%(桴材) 및 28%(春材)에 불과하고 나머지 81% 및 72%는 2次壁(secondary wall, SW)에 分布하고 있음을 알았다. 그러나 CML 部位의 리그닌 濃度는 SW의 4배 가까이 높았다.

Fergus等¹⁰⁾은 紫外線 顯微分光法을 潤葉樹에도 適用하여 CML에 포함된 리그닌은 全 리그닌의 19%에 불과하고 나머지는 81%는 木纖維, 道管 및 放射案 細胞의 SW에 存在하고 있다는 結果를 얻었다. 그리고 CML리그닌과 SW리그닌의 濃度比는 針葉樹의 경우와 거의 같은 傾向을 보여주었다.

이상에서 論한 바 이 細胞壁中の 리그닌의 分布에 관한 研究는 리그닌의 化學構造의 究明 및 펄프製造上의 脫리그닌 反應과 密接한 關係를 가지고 있다. 특히 闊葉樹 리그닌은 針葉樹 리그닌과는 달리, 구아아아셀核 (guaiacyl units), 시링길核 (syringyl units) 및 파라하이 드록시페닐核 (p-hydroxyphenyl units)의 3개의 構成核의 細胞壁內의 分布에 關한서도 Goring等¹³⁾에 의해 報告되어졌다. 이들의 結果에 의하면 道管의 SW는 구아아아셀리그닌, 木纖維의 SW는 시링길리그닌으로 構成되어져 있으며 CML의 리그닌은 구아아아셀리그닌과 시링길리그닌이 混入되어 存在한다는 것이다. Kirk等¹⁴⁾도 白色 腐朽菌을 利用한 闊葉樹材의 微生物 分解를 행한 結果, Goring等의 리그닌 分布에 關한 報告와 一致하는 結果를 얻었다. 그러나 CML部分의 리그닌이 구아아아셀리그닌核으로 이루어져 있다는 研究結果¹⁵⁾도 있어 아직 미해결의 問題點이 매우 많다. 하여간 Goring等의 結果는 細胞中에 分布하는 리그닌의 化學構造上 不均一性的 觀點에서 極히 重要な 結果로서 評價되어지고 있다. 결과적으로 闊葉樹리그닌의 경우 細胞壁內에 있어서 리그닌의 構成基本單位의 分布가 다음으로 인하여 闊葉樹로부터 MWL을 調製할 때, 粉碎의 初期 및 木期에 抽出되어지는 MWL의 性質도 달라질것이라는 사실이 豫想된다.

Bjorkman¹⁶⁾, Meier¹⁷⁾ 등에 의하면 MWL의 炭水化物的 組成, 그리고 MWL의 收率의 觀點으로부터 MWL은 大部分의 CML部分과 一部分의 SW部分의 리그닌으로 부터 由來된다고 推定하였다.

Bland¹⁸⁾는 CML를 포함하지 않는 유카유티스의 tension wood로부터 MWL의 調製가 不可能하였다는 理由로 MWL는 CML部分의 리그닌으로부터 基因 한다고 說明하였다. 또 다른 根據로써 CML리그닌을 갖지않는 組織인 잎자루(葉柄)나 잎맥(葉脈)으로부터 MWL의 收率이 낮은것을 들고 있다. 또한 MWL의 化學的 性質에 있어서도 天然리그닌과 顯著히 差異가 있음이 指摘되어지고 있다.¹⁹⁾

本 研究는 闊葉樹 木粉의 粉碎時間을 달리하여 段階的으로 分離한 MWL의 特性을 比較함에 의해 MWL의 木材組織中에 있어서의 起源을 究明하는 것을 目的으로 하였다.

2. 實驗方法

1) MWL의 調製

80메쉬 以下の 너도밤나무 木粉을 알콜·벤젠混合液으로 脫脂한 후 五酸化磷상에서 充分히 乾燥시킨 후 乾

燥톨루엔과 함께 24時間 粉碎하여 다음에 記述하는 Bjorkman의 方法에 따라 MWL1을 單離하였다. MWL單離의 順序로써 먼저 粉碎處理한 MWL單離의 木粉을 다이옥산·水(9:1) 混液에 分散시켜 48時間 抽出한 후 이 抽出液의 濾過液을 濃縮한 다음 또다시 氷초산·水(9:1)에 溶解시켜 不溶分을 除去하고 그 濾過液을 多量의 물에 滴下, 沈殿시켜 遠心分離하여 乾燥한다. 이 乾固物을 디크로로에탄·에타놀(2:1) 混液에 녹인 후 不溶分을 除去하고 에틸중에 滴下, 再沈殿시켜 이 次殿을 3회, 石油에틸로 3회 세척하고 乾燥하여 試料로 하였다.

MWL1을 分離하고 남은 木粉을 주의깊게 乾燥하고 다시 乾燥 톨루엔중에 넣고 24時間 粉碎하고 이 粉碎木粉으로 부터 抽出, 單離된 리그닌을 MWL2로 하였다. 同一한 方法으로 表1에 나타낸 바와같이 粉碎時間을 48時間 및 96時間 追加함에 의해 MWL3 및 MWL4를 調製하였다.

表 1. 너도밤나무脫脂木粉의 磨碎리그닌의 調製

Tab. 1. Preparation of milled wood lignins from beech wood meal

Sample No.	Milling time, hrs	
1	24	MWL1
2	48	MWL2
3	96	MWL3
4	144	MWL4

2) 化學分析

(1) 各 MWL에 關하여 리그닌 含量의 定量은 分光分析法²⁰⁾에 의하여 元素分析 및 메톡실基(OCH₃)의 定量은 常法에 따라서 행하였다.

(2) 알칼리성 나이트로벤젠酸化(nitrobenzene oxidation). 各 試料를 常法에 의하여 알칼리성 나이트로벤젠酸化²¹⁾를 행하고 아세토구아아콘(acetoguaiacone)을 内部 標準物質로 하여 酸化分解物의 가스크로마토그램으로부터 바닐린(vanillin, V) 및 시링알데히드(syringaldehyde, S)의 生成量을 구하여 S/V를 算出하였다.

(3) 官能基의 定量

官能氣로써는 非共役型 페놀性水酸基 및 α -카보닐基를 分析하였다. 非共役型 페놀性水酸基의 定量은 $\Delta \epsilon$ 法²²⁾ α -카보닐基는 $\Delta \epsilon$ 法(NaBH₄)를 使用하여 12일간 還元, 356nm의 吸光度測定)에 의해서 행하였다.

(3) 分子量 分布

세파덱스 G-100(Sephadex, fine)을 3×7.5cm의 칼람에 넣어 試料 約 4mg을 使用하여, 다이옥산·水(1:1)을 溶媒로 하여 濾過(gel permeation)를 展開하였으

며 280nm의 波長에서 吸光度를 測定하였다.

結果 및 考察

1) 各 MWL의 性質

抽出, 調製된 MWL는 褐色粉末로서 具體的으로 說明하면 粉碎 初期의 MWL보다는 末期일수록 색이 없었다. 各 試料의 리그닌 含量은 表2에서 알 수 있는바와 같이 粉碎의 初期에서 單離된 리그닌일수록 리그닌濃度가 높고 粉碎가 進行됨에 따라 減少하는 傾向을 보여준다. 一般的으로 MWL 調製過程에서 리그닌·탄수화물 결합체 (lignin-carbohydrate complex, LCC)의 收率이 增大하는 事實²⁾을 생각하면 粉碎初期段階에서는 리그닌濃度가 높은 CML部分이 選擇的으로 破壞되어 MWL로써 抽出되어지며, 粉碎가 繼續됨에 따라 組織의 細分化和 함께 多糖類의 媒質(matrix)이라고 불리워지는 細胞壁의 SW部分의 리그닌이 混入되는 것이 豫想되어진다.

MWL를 抽出하고 난 殘渣木粉의 리그닌을 定量한 結果, 初期의 抽出殘渣의 리그닌濃度(20.5%)에 비해 後期の 리그닌濃度(17.8%)가 낮은 結果를 얻었다. 이와 같은 結果도 粉碎의 初期段階에서는 CML의 리그닌이

表 2. 磨碎리그닌의 리그닌 含有量

Tab. 2. Lignin contents of milled wood lignins

Sample	Lignin content, %	Absorptivity
MWL1	88.3	2576
MWL2	84.6	2468
MWL3	84.0	2452
MWL4	82.5	2406

Note : Absorptivity of MWL, 2918²⁰⁾

選擇的으로 抽出되었음을 示唆하고 있다.

表3은 各種 MWL의 元素를 分析한 結果이다. 이 結果는 試料中の 리그닌濃度를 사용하여 不純物을 炭水化合物으로써 補正하였다. 不純物으로써의 炭水化合物은 (C₉H₈O₄)²¹⁾으로써 補正하였으며 메톡실기는 모두가 리그닌으로부터 由來하는 것으로 생각하였다. 따라서 糖에 포함되

어있는 4-O-methyl-glucurono-xylan에 의한 메톡실기는 誤差로 되는 바이나 構成糖의 定性實驗 結果 4-O-methyl-glucuronoxyylan이 粉碎의 前期, 末期를 불문하고 그다지 變化가 없었다. 따라서 粉碎前·後期の 메톡실기의 變化는 리그닌으로부터 由來하는 것으로 認定할 수 있다. 各 MWL간의 元素組成에 있어서는 그다지 顯著的 差異가 認定되지 않으나 메톡실기의 含量에 있어서는 그 差가 뚜렷하다. 다시 말하면 粉碎初期의 MWL1가 가장 낮은 메톡실기량을 보여주는 反面, 粉碎時間이 길어질수록 메톡실기도 增加함을 알 수 있다. 이 傾向은 리그닌濃度の 結果와 一致하는 것으로써 리그닌의 化學的 不均一性和 함께 興味있다고 생각한다.

2) 알칼리성 나이트로벤젠酸化分解

段階的으로 粉碎하여 單離한 MWL을 알칼리성 나이트로벤젠에 의하여 酸化시킴으로써 MWL의 起源에 관한 情報가 얻어지리라 생각하였다. 다시 말하면 나이트로벤젠 酸化에 의한 바니린(V) 및 시링지알데하이드(S), 그리고 S/V比로부터 細胞壁리그닌의 基本 構成單位의 分布에 관한 흥미있는 結果가 기대되었다.

表4는 나이트로벤젠 酸化分解의 結果이며 이 表로부터 알 수 있는 바와같이 粉碎後期에 抽出되어지는 MWL일수록 바니린 收率은 減少하나 시링지알데하이드量은 增加하는 傾向이 認定된다. 또한 당연한 結果이지만 MWL1의 S/V比가 가장 낮은것에 대해서 144時間의 長時間 粉碎가 進行된 경우에는 SW리그닌의 混入에 의해 MWL에는 시링지알데하이드를 많이 가진 리그닌이 增加하며 이와같이 시링지알데하이드 리그닌이 많다고 하는것은 리그닌分子중에 C-C結合이 적다는 사실이 생각되어진다. 結果적으로 MWL1과 같이 粉碎初期에 抽出된 리그닌의濃度가 높고 S/V比가 낮은 사실로부터 粉碎의 初期段階에서는 CML部分으로부터 MWL이 由來한다는 사실과 CML部分의 리그닌이 낮은 S/V比를 보여주는 사실로부터 구아이아실核 리그닌을 많이 포함하고 있음이 分明하여졌다. 한편 粉碎가 계속됨에 따라 SW의 리그닌이 MWL에 混入하여 이는 S/V比의 結果로부터도 確認

表 3. 磨碎리그닌의 元素組成, 메톡실기 및 實驗式

Tab. 3. Analytical compositions of milled wood lignins.

	Analytical compositions, %			OCH ₃ %	Empirical formula
	C	H	O		
MWL 1	58.26	5.47	36.27	20.2	C ₉ H _{6.80} O _{3.01} (OCH ₃) _{1.33}
MWL 2	56.94	5.57	36.49	20.7	C ₉ H _{6.99} O _{3.09} (OCH ₃) _{1.39}
MWL 2	56.89	5.55	37.56	21.4	C ₉ H _{6.80} O _{3.05} (OCH ₃) _{1.44}
MWL 4	56.78	5.64	37.58	21.9	C ₉ H _{7.04} O _{2.93} (OCH ₃) _{1.47}

表 4. 磨碎段階別 MWL의 nitrobenzene 酸化生成物變化

Tab. 4. Nitrobenzene oxidation products of various MWLs

Sample		MWL 1	MWL 2	MWL 3	MWL 4
Milling time hr		24	48	96	144
Aldehyde yield %	Vanillin	6.2	4.6	4.6	3.9
	Syringaldehyde	13.1	17.6	15.4	20.5
S/V Molar ratio		1.76	3.20	2.80	4.39

表 5. 磨碎리그닌의 phenolic OH基와 카보닐基 含有量

Tab. 5. Phenolic hydroxyl and α -carbonyl groups of MWLs

	Non-conjugated phenolic OH %	α -Carbonyl group %
MWL 1	1.48	0.42
MWL 2	1.25	0.43
MWL 3	1.01	0.37
MWL 4	1.14	0.40

되었다. 나아가서 이들 CML 및 SW 리그닌의 元素分析 및 酸化分解의 結果는 앞에서 論한바와 같은 Goring 등의 細胞壁 리그닌의 分布에 관한 結果와 잘 一致하고 있다.

3) MWL의 官能基

MWL의 非共役페놀性 水酸基 및 α -칼보닐基의 分析 結果는 表 5와 같다. 各 MWL間에 α -칼보닐基 含量은 粉砕時間이 길어짐에 따라 減少하는 傾向을 보여주고

있으며 페놀性 水酸基量도 역시 MWL 1이 가장 높은 含量을 보여주고 있다. MWL 1은 CML部分으로 부터 由來된 리그닌인바 CML 리그닌은 高分子일거라는 Goring 및 Brown等^{2,4)}의 研究結果와 一致하지 않는다. 이 점에 관해서는 다음의 Gel濾過法에 의한 分子量 分布의 測定結果와 함께 考察하기로 한다.

4) MWL의 分子量 分布

MWL의 Gel濾過曲線은 圖 1에 나타낸바와 같이 MW L 1로부터 MWL 4가 됨에 따라 점차 高分子의 領域으로 기울고 있는 傾向을 認定할 수 있다. 粉砕의 初期段階에서는 低分子量의 리그닌이 比較的 正規分布로써 抽出되어 지나 粉砕의 進行과 함께 後期 段階에서는 高分子 상태의 리그닌이 抽出되어짐을 알 수 있다. 또한 이러한 現象으로부터 木粉의 粉砕 및 抽出에 의한 MWL의 調製過程에서는 化學的 結合의 強弱보다는 機械的 要素가 더욱 큰 影響을 주고 있음을 생각할 수 있다.

前項에서 논한 바와 같이 MWL 1의 페놀性 水酸基의 含量이 많고, 또 本項에서 記述한 바와 같이 리그

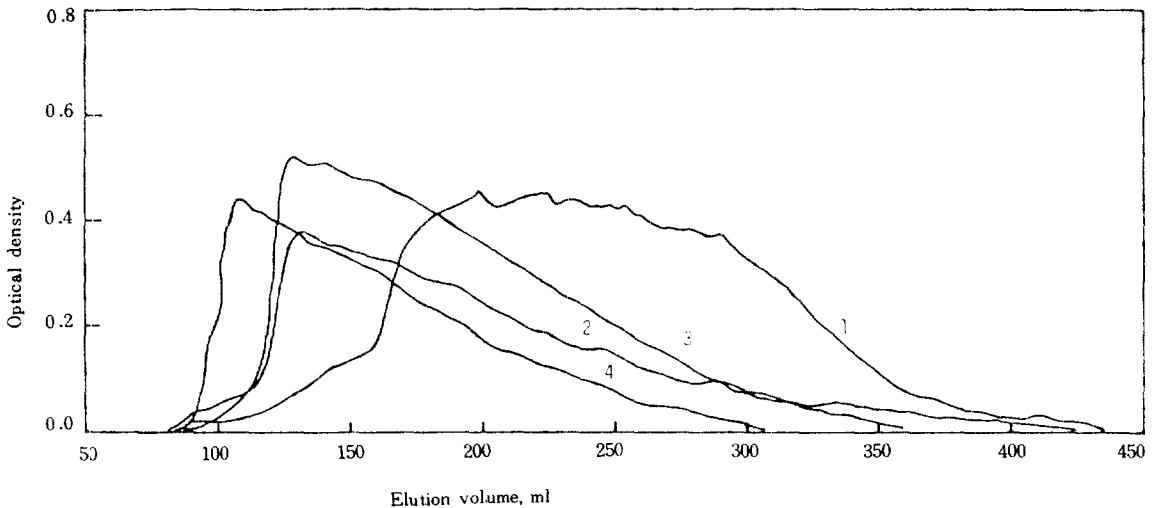


Fig. 1. Gel filtration of milled wood lignins.

1. MWL1. 2. MWL2. 3. MWL3. 4. MWL4.

닌의 分子量分布 역시 다른 MWL區分에 비해 低分子量쪽으로 기울고 있다. 이러한 結果는 CML의 리그닌이 低分子量이라는 結論이 되는 것이나 Goring 및 Brown 등의 結果, 그리고 筆者의 細胞間層 리그닌의 性質에 關한 結果^{22,23}와 一致하지 않는다. 이러한 相違는 粉碎의 初期에 抽出되어지는 MWL는 CML 리그닌의 低分子量部分으로부터 由來한다고 생각하면 妥當하나 이 점에 關하여서는 금후 더욱 詳細하게 檢討할 必要가 있다고 생각한다.

4. 結論

段階的 粉碎法에 의해 抽出, 單離한 各種 MWL의 特性을 檢討한 結果, 粉碎의 初期에 抽出 되어지는 MWL는 後期에 抽出되어지는 MWL에 비해 리그닌의 濃도가 進하고 메톡실기가 적으며 (케닐푸로페인 構成單位 당 0.14개)알칼리性 나이트로벤젠 酸化에 의한 S/V比가 낮음이 밝혀졌다. 이는 粉碎의 初期段階에서는 리그닌 濃도가 높고 구아아아셀核 리그닌을 많이 포함하고 있는 CML의 리그닌이 MWL로써 抽出되어짐을 示唆하고 있다. 또한 粉碎의 進行과 함께 씨링길리그닌이 많은 SW리그닌이 MWL로써 抽出되어지는 것으로 結論지을 수 있다.

나아가서 S/V比의 結果로 부터 CML 및 SW리그닌의 構成核에 있어서는 顯著的한 差異를 認定할 수 있다.

마지막으로 짧은 時間의 粉碎에 의해 抽出된 MWL로써 全體의 리그닌을 代表하는 試料로써 使用하는 것은 不適當하다.

謝 辭

本研究를 遂行함에 있어 始終 親切히 指導해 주신 東京大學農學部の 中野準三博士님, 그리고 MWL의 調製 및 機器分析에 많은 助言을 해주신 飯塚堯介博士님에게 衷心으로 感謝를 드리는 바이다.

引 用 文 獻

1. Freudenberg, K. and Durr, W. : Chem. Ber. 62, 18 14(1929).
2. Staudinger, H., Dreher, E. and A. af. Ekenstam : Chem. Ber. 69B, 1099(1936).
3. Grohn, H. : Chem. Tech.(Berlin), 3,240(1951).

4. Björkman, A. : Svensk Papperstidn., 59, 447(1956).
5. Ritter, G.J. : Ind. Eng. Chem., 17, 1194(1925).
6. Bailey, A.J. : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 386 (1936).
7. Lange, P.W. : Svensk Papperstidn., 59, 525(1954).
8. Boutelie, B. : Svensk Papperstidn., 75(16),683(1972).
9. Scott, J.A.N., Procter, A.R., Fergus, B.J. and Goring, D.A.I. : Wood Sci. Techn., 3, 73(1969).
10. Fergus, B.J., Procter, A.R., Scott, J.A.N. and Goring, D.A.I. : Wood Sci. Techn., 3, 117(1969).
11. Wood, J.R. and Goring, D.A.I. : Pulp Paper Mag. Can., 72, 61(1971).
12. Fergus, B.J. and Goring, D.A.I. : Holzforschung, 24, 113(1970).
13. Fergus, B.J. and Goring, D.A.I. : Holzforschung, 24, 118(1970).
14. Kirk, T.K., Chang, H.M. and Lorenz, L.F. : Wood Sci. Tech., 9, 81(1975).
15. Musha, Y. and Goring, D.A.I. : Wood Sci. Techn., 9, 45(1975).
16. Björkman, A. : Svensk Papperstidn., 60, 243(1957).
17. Meier, H. : J. Polymer Sci., 51, 11(1961).
18. Bland, D.E. : Proc., Royal Austr. Chem. Inst., 29, 116 (1962).
19. Latif, M.A. : Ph.D. Thssis, Univ. of Washington, Thesis, Seattle(1968).
20. Björkman, A. and Person, B. : Svensk Papperstidn., 60, 158(1957).
21. Stone, J.E. and Blundell, M.J. : Anal. Chem., 23(5), 771(1951).
22. Goldschmid, O. : Angew. Chem., 26, 1421(1954).
23. Aulin-Goldschmid : Svensk Papperstidn., 55, 745(1952).
24. Augustin, H., Faix, O. and Schweers, W. : Holzforschung, 24, 125(1970).
25. Yang, J.M. and Goring D.A.I. : Transactions, 4(1), 2 (1978).
26. Brown, W., Falkehag, S.I. and Cowling, E.B. : Nature, 214, 410(1967).
27. Brown, W., Cowling, E.B. and Falkehag, S.I. : Svensk Papperstidn., 71(22), 811(1968).
28. 趙南爽·中野準三 : 第24回日本 리그닌 化學討論會 講演要旨集, p. 45(1979).
29. 趙南爽 : 日本 東京大學 博士學位論文, p. 99~123 (1980)