

改良펄프화法 廢液으로 부터 糖의 分離와 利用*1

李鍾潤*2 · 梁載卿*2 · 黃炳浩*3 · 趙憲汀*4

The Separation and Utilization of Carbohydrates from Waste Liquor in Modified Pulping Process*1

Jong-Yoon Lee*2 · Jae-Kyung Yang*2 · Byung-Ho Hwang*3 · Hern-Joung Cho*4

ABSTRACT

This study was performed to study utilization of separated carbohydrates as well as separation, following analysis of the major components and separation of the carbohydrates in waste liquors of SP, KP, ASAM and AS.

The result can be summerized as follows:

Inorganic contents in waste liquors increase in this order AS<KP<ASAM <SP. And lignin contents increased in this order : AS<ASAM<KP<SP.

Carbohydrate content in the waste liquor shows that AS waste liquor was the highest and SP waste liquor the lowest and those are assumed that the most carbohydrates are modified. Carbohydrate analysis shows that glucose content on the *Quercus mongolica* was much higher than other wood species. Separation of carbohydrates and lignins is very effective in AS waste liquor. SP waste liquor can be used as a medium additive for mushroom cultivation considering its powerful effect. In the AS waste liquor, waste cooking agent was suitable to recover by the distillation. And wood components was separated by simple treatment. It is possible to produce alditol because of plentiful carbohydrate amount on the waste liquor.

Keywords : Waste liquor, AS, KP, ASAM, SP, separation, alditol.

1. 緒 論

1970년대 이후 화석자원의 고갈이 예상됨에 따라, 목재자원의 활용방안에 대해 전세계적으로 활발한 연구가 행해지고 있으며, 펄프제조에 있어서도 목재자원을 최대한 이용하는 성분분리기술에 관해서 많은 연구가 시도되고 있다. 한편 최근들

어 세계 각국에서는 환경보존에 대한 규제가 점차 강화되고 있는 현실에 있어서, 현재 사용되고 있는 펄프화법에 대한 문제점들이 계속적으로 제시되고있는 실정에 있다. 이러한 기존의 펄프화법에 대해 유기용매펄프화법은 비교적 설비가 간단하고 사용된 약품의 재회수가 가능하여, 환경보존 측면뿐만 아니라 경제적으로도 유리한 것으로 알

*1 接受 1994年 3月 14日 Received March 14, 1994

本 研究는 韓國科學財團 特定基礎研究費(1990-1993)에 의해 遂行되었음.

*2 慶北大學校 農科大學, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*3 江原大學校 林科大學, College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*4 國民大學校 林科大學, College of Forestry, Kukmin University, Seoul 136-702, Korea

려져 있다¹⁾.

펄프폐액의 분리·정제에 관한 연구는 펄프공장이거나 관련연구소등에서 활발히 연구되고 있으며, 이러한 폐액 회수의 목적은 증해과정중 용출되는 유기물을 분리하여 화학공업원료로의 사용이 가능하며, 또한 증해중 소비되는 약품의 재회수로 증해과정중에 재사용이 가능하므로 수질오염의 방지 및 자원 재활용등의 장점이 있다²⁾.

아황산펄프 폐액 및 크라프트법에 의해 생성되는 lignin계 화합물은 접착제등으로 사용되고 있으며, 특히 향료의 주요 원료인 vanillin의 경우 아황산펄프화법에 의해 생성되는 liginosulfonate가 크라프트펄프화법에 의해 생성되는 thiolignin보다 수율이 4.5배 정도 높다고 알려져 있다³⁾. 한편 펄프폐액으로부터 분리된 탄수화물은 의약품, 필름, 식유, 화학약품, 식품의 감미료등으로 폭넓게 사용되고 있다. 본 연구의 목적은 현재 제조되고 있는 각종 펄프 폐액에 있어서 부가적으로 발생하는 폐액중의 탄수화물을 분석하고 그 분리 방법을 확립함으로써, 펄프 폐액중에 존재하는 목재 주요 성분의 이용을 위한 기초 자료로의 활용 및 이용 방안을 검토하기 위한 것이다.

2. 材料 및 方法

2. 1 공시재료의 목재분석

소나무(*Pinus densiflora*), 참나무(*Quercus mongolica*) 및 북양자작나무(*Betula ermanii*) chip을 Willey mill로 분쇄한 후, 40-80mesh의 목분을 조제하여 분석시료로 하였다. 목재분석은 TAPPI 및 JIS법을 근거로 하는 목재의 분석법⁴⁾에 의해 실시하였다. 한편 공시재료의 구성당 분석은 alditol-acetate법^{5,6)}에 의해 전처리한후 Gas chromatography로 분석하였다.

2. 2 각종 폐액의 구성 성분 분석

아황산펄프(sulfite pulp, SP), 크라프트펄프(kraft pulp, KP), 알칼리설과이트-안트라퀴논-메탄올펄프(alkalisulfite-anthraquinone-methanol pulp, ASAM), 초산펄프(acetic acid pulp, AS) 폐액을 아래와 같이 분석하였다.

2. 2. 1 전고형분 함량 측정

중량을 알고 있는 감압용 flask에 각종 펄프 폐액 1 L를 주입한 후, 50℃의 evaporator에서 일정 시간 감압·농축한 다음, 60℃의 vacuum oven에서 항량에 달할때 까지 감압·건조하여 칭량한 후

전고형분 함량을 측정 하였다.

2. 2. 2 무기물 함량 측정

펄프 폐액 고형분 2 g을 미리 중량을 알고 있는 도가니에 넣고 800℃의 전기로에서 3~5시간 탄화시킨 후, 3 % 과산화수소수를 첨가하여 다시 3시간 탄화시켜 중량을 칭량하였다.

2. 2. 3 리그닌 함량 측정

펄프폐액 고형분 0.1 g에 적정량의 증류수를 첨가하여 충분히 녹인 후, UV/vis spectrophotometer를 사용하여 280 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성된 검량선을 이용하여 리그닌을 정량하였다.

2. 2. 4 탄수화물(sugar) 함량 측정

펄프폐액 고형분 0.1 g을 alditol-acetate법^{5, 6)}에 의해 시료를 전처리한 후 Gas chromatography로 분석하였다.

2. 3 각종 폐액으로 부터 탄수화물의 분리

2. 3. 1 SP, KP, ASAM폐액으로부터 탄수화물의 분리

1) Haward process에 의한 방법⁷⁾

폐액 200 ml에 CaO를 일정량 첨가하여 pH 10.5로 조절한 후, 원심분리(5000 rpm)하여 침전부를 제거하고 상층액을 filter paper(Whatman No. 5)로 여과하여 불순물을 제거하였다. 이 여과액에 다시 CaO를 첨가하여 pH 11.5로 조절한 후 원심분리시켜 침전물을 제거하고, 상층부를 filter paper로 여과하여 탄수화물을 분리하였다.

2) 유기용제 추출에 의한 방법

폐액 200 ml를 감압·농축한 후, 다시 증류수를 첨가하여 전체 액량을 100 ml로 조절한 다음, 이것을 분액여두에 투입한 후 아세톤 50 ml를 첨가하여 shaking한 후 실온에 방치하여 상층부와 하층부로 분리하였다. 또한 상기와 같은 방법으로 1,4 dioxan, ethyl alcohol, methyl alcohol, buthyl alcohol, chloroform, ethyl ether를 사용하여 탄수화물을 분리하였다.

3) 투석막을 이용한 방법

폐액 100 ml를 감압·농축한 후, 투석막을 이용하여 증류수 중에서 투석한 다음, 증류수를 농축하여 탄수화물을 회수하였다.

4) 산가수분해에 의한 방법

폐액 50 ml를 감압·농축한 다음 증류수를 이용하여 전체 액량을 26 ml로 조절한 후, 72 % 황산 1 ml를 첨가한 다음 속슬렛 장치를 이용하여 2시간 가수분해 시킨 후, 중화한 다음 filter paper로 여과하여 탄수화물을 회수하였다.

2. 3. 2 AS폐액으로 부터 탄수화물의 분리

AS펄프 폐액 200 ml를 감압·농축(50℃)하여 초산을 회수한 후, 일정량의 증류수를 첨가하여 실온에서 24시간 방치하였다. 그 후 1G4 glass filter로 여과하여 침전부와 용해부로 분리하였다. 분리방법은 Fig. 1 과 같다.

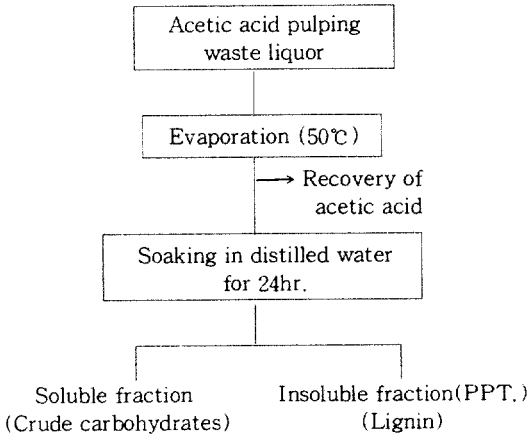


Fig. 1. Separation of wood main components from acetic acid pulp waste liquor.

2. 4 각종 폐액으로부터 분리한 粗炭水化物 (crude carbohydrates)의 분석

UV /Vis spectrophotometer를 사용하여 205 nm 및 280 nm에서 페놀성화합물 함량을 측정하였고, alditol-acetate법^{5,6)}에 의해 Gas chromatography로 탄수화물의 함량 및 성분분석을 행하였다.

2. 5 각종 펄프 폐액의 이용

2. 5. 1 SP폐액의 이용 (버섯재배용 톱밥배지 첨가물로서의 이용)

SP폐액 100 ml에 CaO를 첨가하여 중화한 후, Glass filter(1G3)로 여과하여 그 여과액을 감압 농축한 다음 분말상으로 만들어 표고버섯 재배용 톱밥 배지에 0.4 %, 0.8 %, 1.2 % 첨가한 후 버섯 균

Table 1. Composition of culture media(%).

	Control media		Test media		
Wood meal	80	79.6	79.2	78.8	
Rice bran	20	20.0	20.0	20.0	
SP solid			0.4	0.8	1.2

사 생장을 측정 하였다. 표고버섯 재배용 톱밥배지 조성은 Table 1과 같다.

2. 5. 2 AS펄프폐액의 이용(수소화에 의한 xylitol, mannitol, glucitol의 제조)

AS펄프 폐액으로부터 단리한 조탄수화물 수용액에 일정량의 NaBH₄를 첨가하여 5시간 반응시킨 후, 90 % 초산을 첨가하여 evaporator로 농축하여 xylitol, mannitol, glucitol을 제조하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 공시재료의 목재분석

Table 2 와 Table 3 은 목재의 일반분석 결과와 구성당 분석결과를 나타낸 것이며, 기존의 결과와 거의 유사한 경향을 보이고 있었다.

특히 구성당 분석 결과에서 북양자작나무의 xylose잔기 함량이 45.0 %로서 상당히 높은 것은 북양자작나무의 특성 중의 하나이다.

Table 2. Composition of sample wood(%).

Species	<i>Pinus densiflora</i>	<i>Quercus mongolica</i>	<i>Betula ermanii</i>
	Cold water extractive	0.8	1.4
Hot water extractive	3.2	2.5	2.9
Alcohol-benzene extractive	4.1	3.3	4.2
1% NaOH extractive	14.4	17.2	20.6
Klason lignin	29.0	19.8	17.5
Ash	0.4	0.7	0.5

Table 3. Sugar composition of wood(%).

Species	Sugar composition (%)					
	Rham.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
<i>Pinus densiflora</i>	T	4.7	15.4	16.4	T	63.5
<i>Quercus mongolica</i>	T	2.7	29.8	1.6	1.2	64.7
<i>Betula ermanii</i>	T	0.4	45.0	T	T	54.6

3. 2 각종 폐액의 구성성분 분석

3. 2. 1 전고형분 함량 측정

Table 4 는 각 펄프폐액 중에 존재하는 총고형분량을 표시한 것이다. Table 4의 결과에서 SP폐액의 고형성분을 구성하는 성분으로는 추출물, 탄수화물, 페놀성화합물 및 증해약품으로부터 유래

한 Na염 등이 있다고 생각된다. 이때 lignin은 sulfonation이 진행되어 lignosulfonic acid로 존재한다고 알려져 있다⁸⁾. 그러므로 고형분양의 수치는 증해용액의 분리시 세척 정도에 따라 크게 차이가 나므로 상대적으로 무의미하며, 전고형분 함량의 차이는 펄프화시 사용되는 시약의 종류, 탈리그닌의 정도 및 탄수화물의 분해정도와 관련이 있다고 생각된다.

Table 4. Content of total solid in the waste liquor(%).

Species	SP	KP	ASAM	AS
<i>Pinus densiflora</i>	25.0	16.3	15.5	5.2
<i>Quercus mongolica</i>	39.4	28.7	17.0	9.7
<i>Betula ermanii</i>	27.6	23.0	16.9	10.0

3. 2. 2 무기물 함량 측정

Table 5는 각 폐액으로 부터 회수한 고형분중의 무기물함량을 나타낸 것이다. Table 5의 결과에서 SP폐액의 경우 신갈나무, 소나무, 북양자작나무의 순으로 점차 높게 나타났으며, 대부분 50% 전후였다. 이러한 무기성분은 주로 증해약품에서 유래하는 무기물과 목재중에 존재하는 회분으로 구성된다고 추측하고 있다. AS폐액의 경우 증해에 사용되는 초산은 약품 재회수시 제거됨으로서 시약에서 유래하는 무기물은 거의 없기 때문에 여기에서 얻어진 무기물은 목재에서 유래된 무기물로 사려된다. 펄프폐액 고형분중의 리그닌 함량은 SP의 경우 소나무와 신갈나무는 42% 전후, 북양자작나무는 35%정도 존재하였다.

Table 5. Content of inorganic matters in the total solid(%).

Species	SP	KP	ASAM	AS
<i>Pinus densiflora</i>	51.8	42.3	34.1	2.5
<i>Quercus mongolica</i>	50.9	25.4	30.5	2.3
<i>Betula ermanii</i>	56.1	28.3	37.9	1.4

3. 2. 3 탄수화물 함량 측정

Table 6은 고형분중에 존재하는 탄수화물의 함량을 나타낸 것이다. Table 6의 결과에서 SP폐액의 경우 소나무는 4.3%, 신갈나무 8.1%, 북양자작나무는 9.0%로 다른 펄프 폐액 고형분에 비해

Table 6. Content of carbohydrates in the total solid(%).

Species	SP	KP	ASAM	AS
<i>Pinus densiflora</i>	4.3	17.5	46.2	78.7
<i>Quercus mongolica</i>	8.1	38.0	49.9	81.2
<i>Betula ermanii</i>	9.0	39.0	46.1	84.4

현저하게 낮게 나타났다. 이것은 SP폐액의 경우 다른 펄프화법에 비해 무기물함량 및 리그닌함량이 상대적으로 높았기 때문으로 생각되며, SP증해시 탄수화물이 산가수분해에 의해 glycoside 결합의 개열이 일어나고 이때 생성된 환원당 일부가 중아황산 이온에 의해 산화되어 aldonic acid로 변했기 때문으로 생각된다. 또한 증해 초기에는 arabinose가 용출하고 그 후, xylan과 glucomannan이 용출하지만 xylan의 용출은 KP증해 보다도 더 쉽게 일어난다. KP 증해 고형분에서 탄수화물은 β -alkoxy carbonyl기의 제거반응을 통하여 환원성 말단기에서 isosaccharinic acid으로 탈리되어 peeling 반응이 일어난다. 이때 hemicellulose의 중합도는 cellulose에 비해 현저하게 낮은 것으로 알려져 있다. Table 6. 에서 보는 바와 같이 KP 고형분에서 탄수화물 함량은 활엽수가 침엽수보다 약 2배 높았다. 또한 ASAM펄프폐액과 AS 펄프 폐액에서는 침·활엽수간의 큰차이는 없었다. 초산 펄프 고형분중의 탄수화물 함량은 80% 전후로, 다른 펄프폐액에 비해 탄수화물 함량이 높았다. 이는 탈리그닌보다 탄수화물의 붕괴가 심하였다는 것을 암시하고 있다.

Table 7은 각종 폐액중의 탄수화물 조성을 나타낸 것이다. SP펄프 폐액의 경우 hemicellulose로 부터 유래된 당류가 85~96%이상 차지하고 있으며, 목재중 대부분의 hemicellulose가 분해, 유출되었다는 것을 알 수 있었다. Table 7의 결과에서 특징적인 것은 KP폐액, ASAM폐액분석에서 참나무의 glucose함량이 예상보다 높게 나타났으며, 이것은 증해과정 동안에 cellulose의 분해가 많이 일어났다는 것을 의미한다. 자작나무 펄프 폐액중의 xylose잔기 함량이 높은 것은 자작나무에 xylan의 함량이 45%나 존재하는 것과 일치한다. 그리고 glucose 잔기의 함량이 적고 arabinose 및 mannose잔기의 함량이 높은 것도 매우 특징적이다.

KP폐액의 경우도 xylose잔기 함량이 SP폐액보

Table 7. Sugar composition of pulping waste liquor(%).

Material No.	Rham.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
<i>Pinus densiflora</i>	1.0	32.7	14.7	47.3	T	4.3
SP <i>Quercus mongolica</i>	1.6	34.6	27.1	22.0	T	14.7
<i>Betula ermanii</i>	1.7	18.5	48.4	28.0	T	3.4
<i>Pinus densiflora</i>	0.5	22.8	39.4	33.7	T	3.6
KP <i>Quercus mongolica</i>	0.9	17.2	42.3	14.4	T	25.2
<i>Betula ermanii</i>	T	24.5	61.5	8.5	T	5.7
<i>Pinus densiflora</i>	32.0	30.1	4.0	32.6	T	1.3
ASAM <i>Quercus mongolica</i>	1.6	12.6	25.8	13.9	T	46.1
<i>Betula ermanii</i>	4.4	12.1	31.1	45.9	T	6.5
<i>Pinus densiflora</i>	0.7	4.7	8.4	24.8	26.5	34.9
AS <i>Quercus mongolica</i>	1.6	5.3	71.2	6.0	T	15.9
<i>Betula ermanii</i>	T	7.0	41.3	2.2	13.0	36.5

Notes: T: trace, below 0.1%

다 높고, arabinose잔기 함량이 약간 낮은 것 외에는 SP폐액과 거의 비슷한 경향이며, hemicellulose분해가 아주 많았다는 것도 비슷하다.

ASAM폐액의 경우 참나무의 glucose잔기가 46.1 %라는 매우 높은 경향을 나타내고 있다.

AS폐액에서 소나무의 경우 glucose잔기 및 galactose잔기의 함량이 매우 높다. 참나무의 경우 xylose잔기가 71.2 %로 함량이 매우 높은 것은 hemicellulose의 대부분이 xylan이라는 것으로 설명이 된다.

3. 3 각종 폐액으로 부터 탄수화물의 분리

3. 3. 1 SP, KP, ASAM폐액으로 부터 탄수화물의 분리

SP, KP, ASAM 폐액으로부터 탄수화물과 리그닌을 분리시키기 위해 Haward process, 유기용제추출법, 투석막이용법 및 산가수분해법을 실시하였다. 그러나 폐액 중에 존재하는 소량의 탄수화물과 리그닌을 변질없이 효과적으로 분리시키기는 어려웠으며, Haward법에 의해 탄수화물을 분리하여 탄수화물량을 G. C. 로 분석한 결과, 탄수화물 함량이 너무 미량이었으며, 또한 U. V. 를 이용하여 리그닌양을 측정하였을 때 다량의 리그닌이 함유되어 있어 효과적인 분리방법이 되지 않는 못하였다. 1-4 dioxan등 7종의 유기용제로 탄수화물을 분리하고자 시도하였으나, 분리가 되지 않았으며, 투석막이용법에서는 고분자 LSA 수율이 매우 저조하

였고, 저분자 LSA가 탄수화물 fraction에 남아 있었기 때문에 비효율적이라고 생각된다. 이상의 결과에서 SP, KP, ASAM 폐액의 탄수화물 분리는 사실상 본 연구에서 행해진 방법으로는 불가능하였다.

3. 3. 2 AS폐액으로부터 탄수화물의 분리

폐액 중의 목재 주요성분의 분리는 증류수를 이용하여 분리하였으며, 이때 리그닌은 침전되고 탄수화물은 수용액 상태로 존재하였다. 초산펄프 폐액 중에 존재하는 탄수화물과 리그닌함량은 전체적으로 탄수화물이 약 80 %를 차지하고 있지만, 그 중에는 일부 산에 의해서 저분자의 리그닌이 탄수화물과 결합하고 있을 것으로 추정되어 U. V. 를 이용하여 280 nm에서 산가용리그닌을 측정할 결과, 상당량의 저분자 페놀류가 조탄수화물에 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

3. 4 각종 펄프 폐액의 이용

3. 4. 1 SP폐액의 이용 (버섯재배용 톱밥 배지 첨가물로서의 이용)

SP폐액의 효율적 이용 방안으로 본 연구에서는 버섯재배용 톱밥배지 첨가물로 사용, 그 효능을 검토하였다.

Fig. 2 는 LSA를 첨가한 표고균사의 성장량을 나타낸 것인데, LSA 농도가 0.4, 0.8 %에서는 Control에 비해 성장량이 증가하였다. 이는 LSA 중에 일부 존재하는 리그닌과 당결합체로 추측되는 물질이 표고버섯의 균사신장 및 자실체 형성을 촉진하기 때문이라고 추측된다. 하지만 LSA 1.2 % 농도에서는 오히려 그 성장량이 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 과량의 LSA첨가로 인하여 톱밥배지의 pH 변화 때문이라고 추측되었다. 상기의 실험 결과를 기초로 할 때, SP 폐액을 버섯 재배용

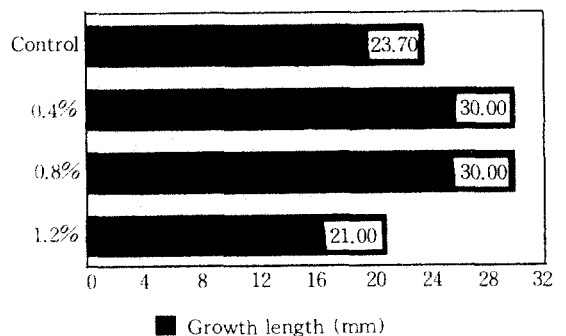


Fig. 2 The effect of fungus growth by LSA addition.

배지 첨가물로서의 이용이 기대된다.

3. 4. 2 AS폐액의 이용

폐액으로부터 단리한 탄수화물의 이용을 위하여 현재 의약품의 원료 및 인공 감미료로 사용되고 있는 xylitol, mannitol, glucitol을 제조하였다. Table 8은 粗탄수화물로부터 제조한 각 alditol의 상대적 비율이다.

Table 8. Production of alditol from crude carbohydrates in AS waste liquor. (%)

Species	Xylitol	Mannitol	Glucitol
<i>Pinus densiflora</i>	2.9	33.5	63.6
<i>Quercus mongolica</i>	68.2	T	31.8
<i>Betula ermanii</i>	31.3	T	68.7

소나무의 경우 초산 pulping 폐액을 가수분해를 하지않고 alditol을 제조할시 mannitol과 glucitol의 생산 비율이 상대적으로 높았으나, 가수분해후에는 xylitol과 glucitol이 대부분 생산되었다.

참나무의 경우 가수분해전 폐액에서는 xylitol과 glucitol만이 생산 되었지만 가수분해시킨 폐액에서는 거의 대부분 glucitol만이 생산되었다.

자작나무 폐액은 가수분해 전후 폐액으로부터 생산된 alditol의 상대적비율은 거의 큰 변화가 없었다.

펄프폐액으로 부터 alditol 생산은 가능하며, 활엽수에서는 xylitol, glucitol이 대부분이므로 비교적 분리도 용이하다고 사려되며, 실용적인 면에서도 검토될 수 있다고 생각된다.

4. 結 論

본 연구는 SP, KP, ASAM, AS폐액 중에 존재하는 주요성분의 함량측정, 탄수화물의 분리 및 분리된 탄수화물의 유효이용을 연구 검토하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

북양자작나무의 구성당 분석결과 xylose 함량이 45%였다. 폐액 중의 무기물 함량은 AS, KP, ASAM, SP의 순으로 점차 높게 나타났으며, 이는 대

부분 펄프 약품 및 목재중에 존재하는 무기물로 추측된다. 폐액중의 리그닌 함량은 AS, ASAM, KP, SP순으로 점차 높게 나타났다.

폐액중의 탄수화물 함량은 AS가 가장 높았다. 또한 SP폐액중의 탄수화물 함량이 매우 낮은 것은 대부분의 탄수화물이 변질되었기 때문이라고 추측된다. 각종 폐액중의 탄수화물 분석 결과, 참나무의 glucose함량이 타 수종에 비해 매우 높았다. 폐액 중의 탄수화물과 리그닌의 분리는 AS폐액에서 매우 효과적이었다. SP폐액중에서 분리된 일부성분이 버섯의 균사 생장을 촉진시켜 유용한 이용법의 하나로 생각된다. AS폐액의 경우 증류에 의한 약품의 회수가 용이하며, 폐액 중 탄수화물량이 가장 많았으므로 폐액 중의 탄수화물 이용에 가장 적합한 것으로 생각되며, 그 중 하나의 수소화에 의한 alditol 생산이 가능하였다

參 考 文 獻

1. Davis, J. L., R. A. Young and S. S. Deodhar. 1986. Organic Acid Pulping of Wood III. *Mokuzai Gakkaishi* 32 (11):905~914
2. Sano, Y., H. Maeda and Y. Sakashita. 1989. Pulping of Wood at Atmospheric Pressure I. *Mokuzai Gakkaishi* 35 (11):991~995
3. Fengel, D. and G. Wegener. 1984. WOOD. W. deBruyter. Berlin:543~555
4. 이종윤외 2인. 1981. 목재화학. 선진문화사. 서울:366~372
5. Borchardt, L. G. and C. V. Piper. 1970. A Gas Chromatographic Method for Carbohydrates as Alditol-Acetates. *Tappi* 53 (2):257~260
6. Vidal, T. and J. F. P. Colom : 1984, Determination of Carbohydrates by Gas Chromatography. *Tappi* 70(9):132
7. 신동소외 4인. 1987. 임산화학. 향문사. 서울: 245
8. Hoyt, C. H. and D. W. Goheen 1971. LIGNIN. K. V. Sarkanen & C. H. Ludwig. Interscience, N. Y. : 833~866