

改良펄프化法으로 製造된 廢液중의 리그닌의 特性*1

黃炳浩*2 · 趙憲汀*3 · 李鍾潤*4

Lignin Characterization of Waste Liquor by Modified Pulping Process*1

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

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the characterization of lignins from waste liquors in SP, KP, ASAM, and AS from *Pinus densiflora*, *Quercus mongolica*, and *Betula ermanii*. Spectroscopic study was applied to examine the lignins separated from different pulping process. Lignin contents in waste liquors increased in order of AS, ASAM, KP, and SP.

UV spectra of three types of lignin except AS lignin showed similar pattern.

IR spectra of AS lignin showed strong C=O absorptions in the range from 1730 to 1750cm⁻¹, where as those of KP, SP, and ASAM showed weak stretch in this region.

NMR spectra of AS lignin showed strong characteristic chemical shifts of acetoxy groups of acetylated aliphatic and aromatic hydroxyl groups at 2.0~2.5 ppm.

Molecular weight of ASAM lignin from *Pinus densiflora* determined and found number average molecular weight 1,199, weight average molecular weight 5,458, z average molecular weight 17,242, and viscosity average molecular weight 5,457.

It is considered from the results based on spectroscopic study of lignin that waste liquors (in SP, KP, ASAM, and AS) from *Pinus densiflora*, *Quercus mongolica*, and *Betula ermanii* can be used for lignin utilization.

Keywords : Waste liquor, AS, KP, ASAM, SP lignin, purification, chemical shift

1. 緒論

앞으로 예상되는 화석자원의 고갈로 인하여 재생 가능한 목재자원의 이용이 더욱 중요시 되고 있는 실정이다. 따라서 펄프제조법은 목재 중의 탄수

화물과 리그닌을 분리하는 방법으로서 목질자원의 성분분리법으로서 제지용 펄프 제조에 이용되고 있으며 환경오염 방지를 위해 폐액 회수, 특히 약품회수에 최신 기기들을 활용하여 성분분리를 하고 있다.

즉, 펄프폐액의 분리정제는 각 펄프공장이나 관

*1. 接受 1994年 8月 20日 Received August 20, 1994

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

*2. 江原大學校 林科學 林科學 College of Forestry, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

*3. 國民大學校 山林科學大學 College of Forest Science, Kookmin University, Seoul 132-702, Korea

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

련 연구소 및 대학에서 활발하게 연구되고 있으며, 최근 수질오염 문제 및 유기탄소자원 약품의 회수 목적으로 활발히 연구되고 있다^{1,2,3)}. 선진외국에서는 많은 연구가 이루어지고 있으나⁴⁻¹¹⁾, 한국에서는 이 분야의 연구가 매우 미흡한 상태이며, 전보¹⁴⁾에서는 동 연구결과 중 탄수화물에 관하여 보고한 바 있다.

본 연구의 목적은 각종 펄프폐액으로부터 리그닌을 분리 정제하고 기기분석을 통하여 각 리그닌의 물리 화학적 특성을 규명함과 동시에 유기약품 회수 및 바닐린 등의 유도체 제조를 위한 기초자료를 얻기 위하여 실시하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 공시재료의 일반분석

소나무(*Pinus densiflora*), 신갈나무(*Quercus mongolica*) 및 북양산자작나무(*Betula ermanii*) chip을 Wiley mill로 분쇄한 후, 40~80mesh의 목분을 조제하여 분석시료로 하였다. 일반분석은 TAPPI 및 JIS법을 근거로 하는 목재의 일반 분석법¹³⁾에 의해 실시하였다.

2.2 각종 폐액의 구성 성분분석

각 세부과제에서 제공받은 아황산펄프(sulfite pulp, SP), 크라프트펄프(kraft pulp, KP), 알칼리설파이트-안트라퀴논-메탄올펄프(alkali sulfite-anthraquinone-methanol pulp, ASAM), 초산펄프(acetic acid pulp, AS) 폐액의 성분분석은 전보¹⁴⁾에서 보고하였다.

2.2.1 리그닌 함량 측정

펄프 폐액 고형분 0.1g에 적정량의 증류수를 첨가하여 충분히 녹인 후, UV/VIS spectrophotometer (Uvikon 930, Kontron instruments)를 사용하여 280nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성된 검량선을 이용하여 리그닌을 정량하였다.

2.3 리그닌의 분리 및 정제^{1,2)}

각 공정에서 얻어지는 폐액의 리그닌은 용해된 상태에서 pH를 조절함으로써 리그닌을 침전시켜서 분리하고 세척·정제하였다. 정제한 리그닌들을 UV, IR, NMR의 시료로 사용하였으며, 특히 NMR은 아세틸화한 후에 측정하였다. 즉, 리그닌 0.5g에 7.5ml의 피리딘과 무소초산을 가한 후 48시간 암소에서 상온 방치하였다가 원심분리기로 저속에서 20분간 회전시킨 후 상층의 맑은 용액만을 채취하여 이를 얼음-증류수로 밀리포어 여과기(milli pore)로 진공여과하였다. 이렇게 정제된 아세틸화 리그

닌에 잔존할지 모르는 피리딘을 완전제거시키기 위해 0.1N 염산 100ml로 세척하고 증류수로 세척수가 중성이 될 때까지 계속 세척한 후 건조시켰다.

2.3.1 KP Process

KP폐액을 pH 9 이하로 떨어뜨려 리그닌을 침전시킨다. 아세톤 혹은 THF에 용리시킨 후 증류수에 재침전시켜 진공여과하여 수집하였다.

2.3.2 SP 및 ASAM Process

KP와 동일한 방법으로 분리 정제하였다.

2.3.3 초산 Process

용액을 증발시켜 리그닌을 얻은 후 최초의 아세톤(혹은 THF)을 가하여 완전히 용해시킨 후 KP와 같은 방법으로 재침전시켜 수집하였다.

2.4 리그닌의 특성분석^{1,2,12,16)}

2.4.1 리그닌 UV스펙트라 측정

펄프폐액을 감압농축하여 얻은 고형분 0.1g을 일정량의 증류수로 충분히 녹인 후 UV/Vis spectrophotometer(Uvikon, Kontron instruments)를 사용하여 200~400nm의 파장범위에서 scanning 하였다. 단, 초산펄프 폐액은 상기의 증류수 대신에 초산에 용해시켜서 측정하였다.

2.4.2 리그닌 IR스펙트라 측정

펄프폐액으로부터 리그닌을 분리정제하여 KBr 충전법으로 Pyeunicam IR spectrophotometer (SP3-30)를 사용하여 측정하였다.

2.4.3 ¹H-NMR 스펙트라 측정

펄프폐액으로부터 리그닌을 분리 정제하여 CDCl₃-d 용매에 용해시켜 Varian ¹H-NMR(FT-80A)spectrometer를 사용하여 측정하였다.

2.4.4 리그닌의 분자량 분포 조사

리그닌의 고분자적 특성을 검토하기 위하여 Gel permeation chromatography에 의하여 분자량 분포 및 평균 분자량을 구하였다. 즉, 아세틸화 리그닌을 THF 용매와 ultra gel column 그리고 폴리스티렌 column calibration marker를 사용하여 분자량 분포를 구하였다(한국화학연구소 의뢰 분석).

2.5 리그닌의 유도체 조제

2.5.1 바닐린 제조¹⁷⁾

정제리그닌을 니트로벤젠 산화한 후 GC-MS 결과로 분석하여 그 수율을 구하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 공시재료의 일반분석

Table 1은 목재의 일반분석 결과로 냉수추출물

은 침엽수재인 소나무보다 활엽수재인 신갈나무와 북양산 자작나무가 많았으며, 온수추출물의 경우에는 소나무가 신갈나무나 북양산 자작나무보다 약간 더 많았다. 유기용제 추출물에서는 북양산 자작나무, 소나무, 신갈나무 순으로 점차 감소하였다.

1% NaOH 추출물량은 소나무, 신갈나무, 북양산 자작나무 순으로 증가하였으며, 목재중의 리그닌 함량은 침엽수재인 소나무가 활엽수재인 신갈나무와 북양산 자작나무보다 약 10%정도 많았다. 또한, 회분의 양은 0.4~0.7% 정도로, 일반적으로 온대산 목재는 전 무기물의 함량이 1% 이하라고 하는 기존의 사실과 일치하였으며, 이상의 결과는 기존의 연구결과와 별다른 차이가 없었다¹⁵⁾.

3.2. 리그닌 함량 측정

Table 2는 펄프 폐액 고행분 중에 존재하는 리그닌 함량을 나타낸 것이다.

SP중해시 리그닌은 증해 초기에 급속하게 설분화되어 고상의 lignosulfonic acid(LSA)가 생성되고, 이러한 고상 LSA는 산에 의해 가수분해되어 용출된다. SP의 경우 소나무와 신갈나무는 42% 전후, 북양산자작나무는 35%정도 존재하였다.

KP중해시 리그닌은 주로 phenyl-ether의 개열에 따라 저분자화되고, 더우기 카르보닐기나 페놀성, 에놀성 수산기가 새롭게 생성되어 나트륨염과 반응하여 가용화된 상태로 폐액 중에 존재한다고 알려져 있다. 그러나, 증해동안에 리그닌의 저분자화와 축합반응이 부가적으로 발생된다. 이는 침엽수재인 소나무가 활엽수재인 신갈나무 및 북양산 자작나무보다 리그닌 함량이 높은데서 기인한 것이다. 이러한 사실은 Table 2에서 확인할 수 있었다.

초산에 의한 증해시 목재의 강고한 세포벽으로부터 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 용출되는 기구는 아래와 같이 설명할 수 있다.

최초로 lignin-hemicellulose matrix에서 hemicellulose가 용출, 탈리되고, 목재조직에 약간의 변화가 생긴다. 그후 완화된 목재조직 중에 존재하

Table 1. Composition of sample wood.

Species	(%)		
	<i>P. densiflora</i>	<i>Q. mongolica</i>	<i>B. ermanii</i>
Gold water extractive	0.8	1.4	1.8
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 2. Content of lignin in the total solid.

Species	(%)			
	SP	KP	ASAM	AS
<i>Pinus densiflora</i>	43.9	40.2	19.7	18.9
<i>Quercus mongolica</i>	41.0	36.6	19.6	16.5
<i>Betula ermanii</i>	34.9	32.7	16.0	14.2

는 리그닌의 부분적 개열과 저분자화에 의해서 리그닌이 초산에 용해된다. 그 다음으로 리그닌의 급속한 개열에 의해 초기에 대량 용출되며, 다음 리그닌의 저항성 결합부분이 개열되면서 용출된다. 최종적으로 난개열성 결합의 잔류와 셀룰로오스의 개열 및 용출이 시작된다. 고행분 중의 리그닌 함량차이는 펄프화시 탈리그닌 정도에서 비롯된 것이다.

3.3 리그닌의 특성분석

정제한 리그닌 시료를 가지고 UV, IR, NMR등의 기기분석을 통하여 수산기, 카르보닐기, 카르복실기, 메톡실기, 아세틸기등의 존재 유무와 분자량 분포를 조사하였으며 폐액리그닌을 니트로벤젠 산화한 후 GC-MS분석에 의하여 바닐린의 수율을 조사하였다.

3.3.1 UV스펙트라 측정

각종 폐액으로부터 정제한 리그닌 시료 (SP, KP, ASAM, AS)를 가지고 UV스펙트라를 측정하였다.

그 결과 SP, KP, ASAM 리그닌 중 침엽수인 소나무는 어느 폐액이나 공히 280nm 부근의 guaiacyl 환에 관한 흡수피크가 나타나고 있으며, 활엽수인 신갈나무, 북양산자작나무들은 270~280nm 부근의 syringyl 환에 유래되는 흡수피크가 나타나고 있다. 그러나 AS 리그닌의 경우는 다른 리그닌에 비하여 상당히 다른 양상의 피크가 나타나고 있는데, 벤조노이드에 관한 200~210nm의 피크가 매우 희박한 것으로 측정된 것이 특징이라 하겠다.

3.3.2 IR스펙트라 측정

소나무, 북양산 자작나무, 신갈나무의 KP, SP, AS 리그닌의 IR스펙트라는 Fig. 2와 같다.

우선 소나무 초산리그닌은 3,420cm⁻¹에 수산기의 흡수피크가 나타나며, 2,920cm⁻¹에 메틸, 메틸렌의 흡수피크가 나타나고 있으며, 1,730cm⁻¹에는 강한 피크가 나타나고 있는데 이는 초산펄핑 결과 생성된 초산에스테르의 피크들이다. 또한 1,600cm⁻¹, 1,580cm⁻¹, 1,440cm⁻¹에 방향핵의 골격진동의 흡수가 나타나며, 1,450cm⁻¹에는 방향핵의 C-H 변각진동의 피크가 나타나며, 특히 침엽수의 특징적인 1,270cm⁻¹의 guaiacyl핵의 흡수가 잘 나타나

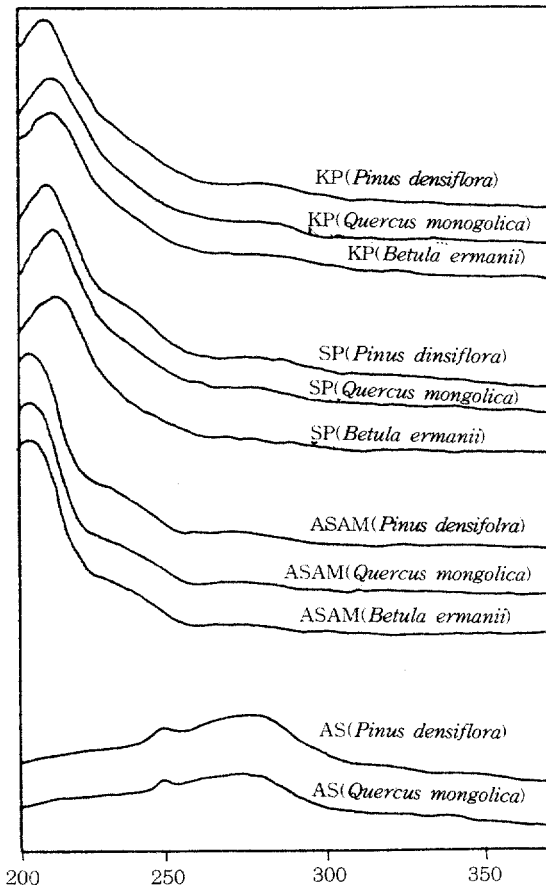


Fig. 1 UV Spectra of KP, SP, ASAM, AS lignin.

고 있다.

또한 자작나무의 초산리그닌에서도 $3,425\text{cm}^{-1}$ 에 수산기, $2,920\text{cm}^{-1}$ 에 메틸, 메틸렌의 흡수피크가 보이며, $1,715\text{cm}^{-1}$ 와 $1,750\text{cm}^{-1}$ 에 비공역 카르보닐기 및 그 에스테르의 흡수가 강하게 나타나는 것은 상기와 같이 초산펄핑의 결과 에스테르화한 것으로 간주된다. 또한 $1,595\text{cm}^{-1}$, $1,365\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동이 보이며, 특히 활엽수의 특징적인 피크인 $1,325\text{cm}^{-1}$, $1,300\text{cm}^{-1}$ 에는 syringyl핵의 C-H 변각진동이 잘 나타나고 있다.

그리고 신갈나무의 초산리그닌에서는 $3,420\text{cm}^{-1}$ 에 수산기의 흡수피크가, $2,920\text{cm}^{-1}$ 에 메틸, 메틸렌기의 흡수피크가 보이며, $1,750\text{cm}^{-1}$ 에는 비공역 카르보닐기 및 그 에스테르의 강한 피크가 보이고 있는데, 이는 초산펄핑의 결과이다. 그리고 $1,595\text{cm}^{-1}$, $1,460\text{cm}^{-1}$, $1,365\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동과

C-H의 변각진동의 피크가 보이고 있다. 또한 $1,130\text{cm}^{-1}$ 에는 활엽수 syringyl핵의 특징적인 피크가 잘 보이고 있다.

한편, 소나무의 KP리그닌은 $3,425\text{cm}^{-1}$ 에 수산기의 피크가 강하게 나타나며, $2,920\text{cm}^{-1}$ 에 메틸, 메틸렌기의 흡수가 보이고 있으며, $1,685\text{cm}^{-1}$ 에 비공역 카르보닐기가 약하게 나타나고 있는데 이는 초산리그닌처럼 에스테르화가 적게 일어난 것으로 생각된다. $1,585\text{cm}^{-1}$ 와 $1,490\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동이, $1,495\text{cm}^{-1}$ 에는 C-H 변각진동의 흡수피크가 보인다. $1,260\text{cm}^{-1}$ 에는 침엽수의 특징적인 guaiacyl핵의 신축진동피크와 $1,135\text{cm}^{-1}$ 와 $1,020\text{cm}^{-1}$ 에는 방향핵의 면내 변각진동의 흡수가 잘 나타나고 있다.

또한 소나무의 SP리그닌은 $3,425\text{cm}^{-1}$ 에 수산기의 흡수피크가, $2,930\text{cm}^{-1}$ 에 메틸, 메틸렌기의 흡수가 보이며, $1,680\text{cm}^{-1}$ 에 비공역 카르보닐기가 약하게 보이고 있다. 또한 $1,585\text{cm}^{-1}$ 와 $1,495\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동의 흡수가, $1,460\text{cm}^{-1}$ 에 C-H 변각진동의 흡수가 보이며, $1,265\text{cm}^{-1}$ 에 guaiacyl핵의 신축진동의 피크가 잘 나타나고 있으며, $1,020\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 면내변각진동의 흡수가 보이고 있다.

그리고 소나무의 ASAM 리그닌에서는 $3,425\text{cm}^{-1}$ 에 수산기의 신축진동의 흡수가, $2,040\text{cm}^{-1}$ 에 메틸, 메틸렌기의 흡수가 보이며, $1,743\sim 1,763\text{cm}^{-1}$ 에 비공역 카르보닐기의 강한 흡수피크가 나타나며, $1,600\text{cm}^{-1}$, $1,500\text{cm}^{-1}$, $1,410\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동의 흡수가, $1,465\text{cm}^{-1}$ 방향핵의 C-H 변각진동의 흡수가 보이고 있다. 또한 침엽수의 특징적인 흡수 $1,035\text{cm}^{-1}$ 와 $1,220\text{cm}^{-1}$ 에 guaiacyl핵의 C=O 신축진동이 나타나고 있다.

또한 신갈나무의 ASAM 리그닌은 역시 $3,430\text{cm}^{-1}$ 에 수산기의 신축진동이, $2,940\text{cm}^{-1}$ 에 메틸, 메틸렌의 신축진동이, $1,743\sim 1,763\text{cm}^{-1}$ 에 비공역 카르보닐기의 강한 흡수가 나타나며, $1,600\text{cm}^{-1}$, $1,510\text{cm}^{-1}$, $1,410\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동이, $1,460\text{cm}^{-1}$ 방향핵의 C-H 변각진동의 흡수가 나타난다.

활엽수의 특징적인 흡수피크인 $1,334\text{cm}^{-1}$ 가 약하게 보이며, $1,330\sim 1,325\text{cm}^{-1}$ 피크가 잘 보이지 않는 점은 리그닌 조제에 다소 차이가 있는 것 같다.

3.3.3 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라

Fig.3은 소나무, 신갈나무, 자작나무의 초산리그닌의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라이다. 각 시그널을 비교 검토하면 특징적인 시그널로서 소나무의 지방족수산기의 아세톡실 시그널(2.0 ppm)이 신갈나무, 자작나무보다 훨씬 강하게 나타나는 점이며, 반대로 소나무의 방향족 수산기의 아세톡실 시그널(2.25

ppm)이 신갈나무, 자작나무보다 훨씬 적게 나타나는 점이다.

또한 3.75 ppm의 메톡실기의 시그날이 나타나고 있는데 침엽수 리그닌(소나무)보다 활엽수 리그닌(신갈, 자작나무)에서 훨씬 강하게 나타나는 것은 syringyl에 기인하는 것으로 해석된다.

또한 소나무리그닌의 방향핵의 시그날이 6.00~8.25ppm부터 완만하게 나타나며, 신갈, 자작나무

의 방향핵의 시그날도 6.00~8.00ppm 부근에 완만하게 나타나고 있다. 특징적인 피크는 침·활엽수 모두 초산필평한 결과 지방족, 방향족의 아세톡실기가 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

7.25ppm의 sharp singlet은 용매(α -CDCl₃)의 피크이며 방향족 프로톤의 피크는 소나무의 경우 7.2~6.3ppm 부근에서 완만하게 나타나 있어 리그닌 분자내의 교차결합이 상당한 정도로 형성되

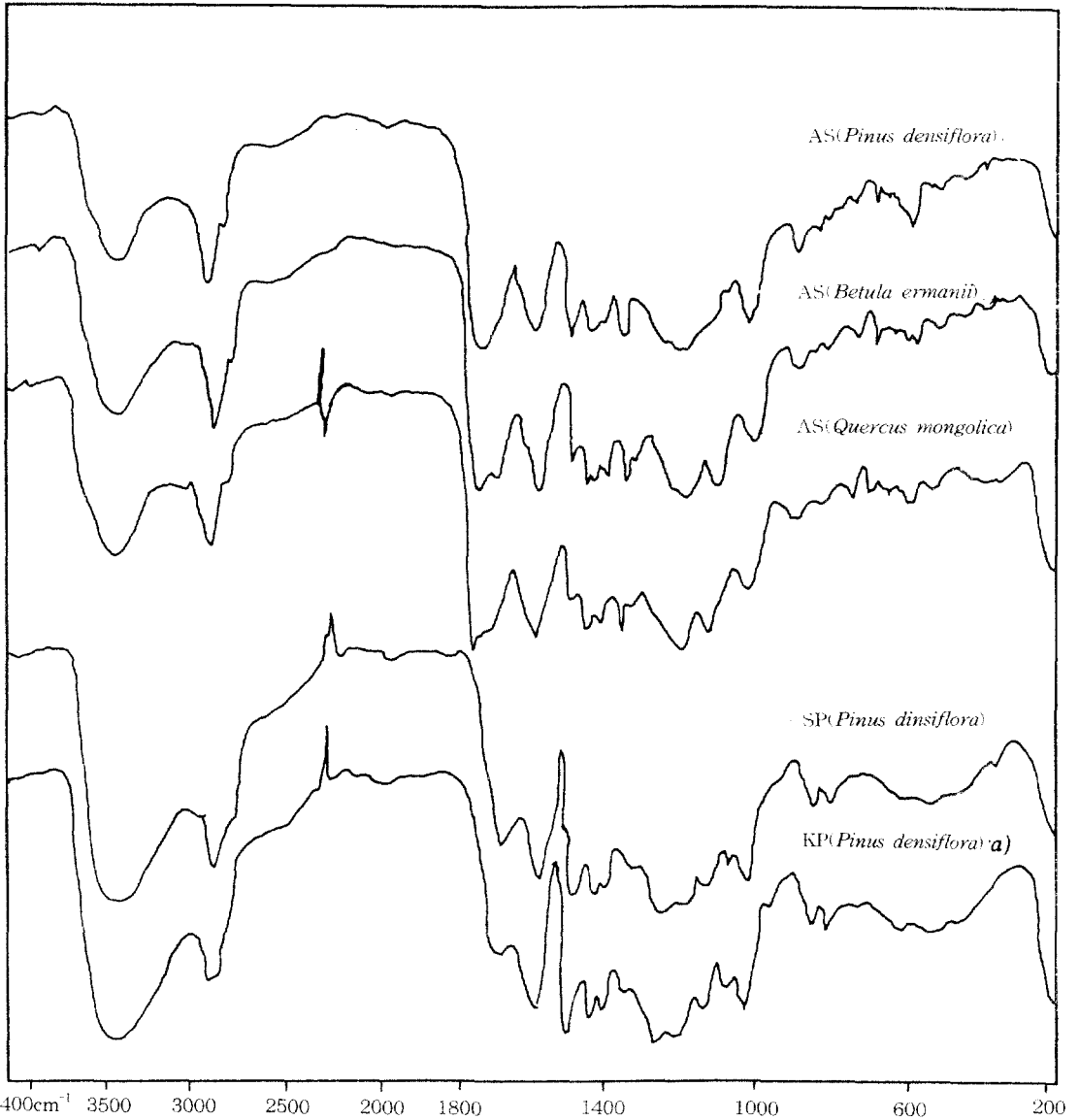


Fig 2. IR spectra of KP, SP, and AS lignin.

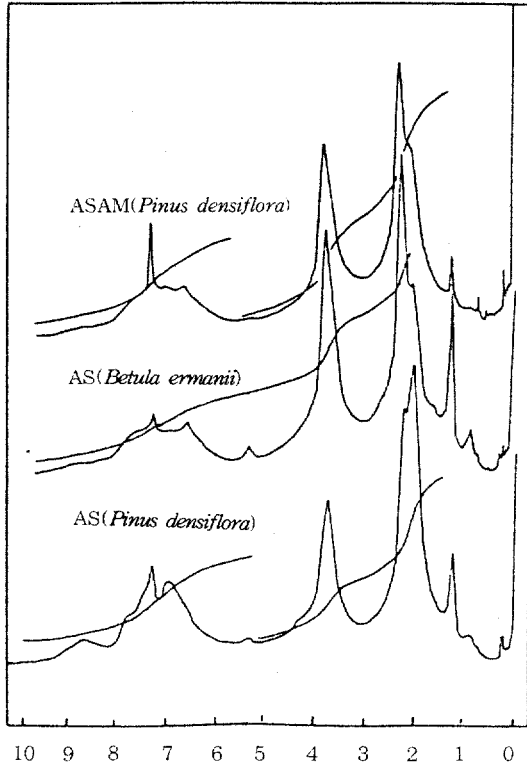


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of AS lignin.

어 있음을 알 수 있다. 그러나, 신갈나무 경우엔 더욱 넓게 퍼진 피크로 혼란된 피크 수준과 그렇게 명확하게 구별되지 않았지만 그 강도의 비는 소나무대 신갈나무가 3 : 2.2 정도여서 소나무 리그닌의 guaiacyl핵의 수소 3parts에 대하여 신갈나무 리그닌의 방향족 수소는 2.2parts로 syringyl핵이 guaiacyl핵보다 많음을 보여주고 있다.

이 방향족 수소의 피크가 완만하게 나타나는 것은 용액내의 리그닌 분자의 운동이 둔한 것을 뜻하며, 새로운 교차결합형성등을 초래한 증해조건이 상당히 강했음을 의미한다.

3.65ppm의 sharp singlet은 방향족 메톡실 수소의 피크이다. 2.0~2.5ppm은 방향족 아세톡실 수소. 그리고 1.5ppm은 지방족 아세톡실 수소의 피크로서 이들은 모두 아세틸화 반응 이전의 수산기였음을 뜻한다.

8~11ppm에 작은 시그널이 나타났음은 알데히드나 카르복실기의 존재가능성을 보여준다. 왜냐하면, 이 부근에 나타날 수 있는 탄수화물은 아세틸화 과정에서 완전히 제거되어 이에 의한 오염은 아닌 것으로 추측된다.

그외 방법의 리그닌의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라는 생략하였지만, 리그닌 정제를 위하여 아세틸화 반응을 시켰으므로 원래 리그닌 분자내의 모든 수산기는 아세틸기로 치환되어 있었으므로 NMR 스펙트럼 판독에서 수산기의 시그널 위치에 혼선은 피할 수 있었다.

3.3.4 리그닌의 고분자적 특성 검토

Gel permeation chromatography에 의한 리그닌 분자량 분포 및 평균 분자량의 측정을 하였다 (Fig.4). 즉, 리그닌의 평균분자량이 1,200이상이여서 Mass측정은 불가능하였으며 HPLC대신 같은 결과를 얻을 수 있는 GPC로 분자량 분포도를 얻어서 평균 분자량을 계산하였다.

Connors와 그의 공동연구자들은 오랫동안 유기용매를 사용하는 크로마토그래피 방법으로 여러가지 리그닌의 분자량과 분자량 분포도를 측정하는 가장 간단한 방법을 연구한 결과, μ -styragel column을 사용하는 HPLC와 여러가지 탄수화물 gel column을 사용하는 GPC와 같은 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

소나무의 분자량 분포도를 보면, 분자량 360부터 72,038까지의 폭선으로 나타나고 있으며, 수평균 분자량은 1,199, 중량평균 분자량은 5,458. Z평

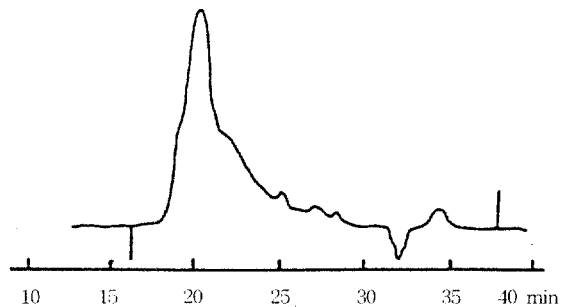


Fig 4a. GPC chromatogram of AS lignin (*Pinus densiflora*).

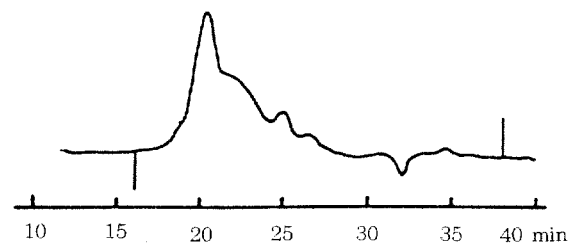


Fig 4b. GPC chromatogram of ASAM lignin (*Quercus mongolica*).

관 분자량은 17,242 그리고 점도 평균분자량은 5,457로 역시 중량평균 분자량과 거의 같은 수치를 보이고 있다.

또한 신갈나무의 분자량 분포도는 머루른 시간대 분획의 커브로 나타나 있는데, 분자량 300에서 50,000까지 나타나 있으며, 이는 중량 평균분자량보다 약간 적은 수치임을 알 수 있다.

분자량 3,890의 분획이 가장 많아 중량 평균 분자량보다 약간 높은 편이다. 중량 평균분자량 대 수 평균분자량이 비율로서 나타내는 다분산도는 신갈나무가 0.3769이며, 소나무는 0.4550으로 활엽수 리그닌 분자량 분포도가 침엽수리그닌 분자량 분포도보다 훨씬 좁은 영역안에 집중되어 있음을 알 수 있다.

3.4 리그닌의 유도체 조제

리그닌의 알칼리니트로벤젠 산화에 의하여 상당량의 바닐린을 얻은 것은 Freudenberg¹⁷⁾였으며, 그 이후 spruce재로부터 20~28%의 수율로 증가시키는 연구가 계속되었다.

본 연구에서는 리그닌이 보다 많은 소나무 KP 리그닌을 가지고 알칼리니트로벤젠산화를 한 후 GC-MS로 분석한 결과 바닐린이 16%로 비교적 적은 수율로 얻어졌다. 그외 vanillic acid 3.2%, p-hydroxybenzaldehyde 0.2%, dehydrovanillic acid 0.02% 등으로 분석되었다.

4. 結 論

본 연구는 소나무, 신갈나무, 북양산 자작나무의 SP, KP, ASAM, AS페액 중에 존재하는 리그닌을 분리정제하고 그 특징을 분광학적으로 조사·분석한 결과는 다음과 같다.

1. 페액 중의 리그닌 함량은 AS, ASAM, KP, SP순으로 점차 높게 나타났다.
2. UV스펙트라에서의 KP, SP, ASAM리그닌은 유사한 패턴이었으며, AS리그닌은 매우 다른 스펙트라를 보였다.
3. IR스펙트라에서는 AS리그닌은 1,730~1750 cm^{-1} 에서 강한 스펙트라를 나타냈으나, KP, SP, ASAM은 유사한 스펙트라였다.
4. NMR 스펙트라에서도 AS리그닌은 acetyl화된 지방족, 방향족 수산기의 acetoxy기가 매우 강한 시그널로 나타나는 것이 타 리그닌들과의 상이한 점이었다.
5. 소나무 ASAM lignin의 분자량은 수 평균분자량 1,199, 중량평균 분자량은 5,458, Z-평균

분자량은 17,242, 점도평균 분자량은 5,457로 계산되었다.

6. 신갈나무 ASAM lignin의 분자량은 수평균분자량 934, 중량평균 분자량 3,520, Z-평균 분자량은 14,178, 점도평균 분자량 3,520으로 계산되었다.

이상의 각종 리그닌의 특징들로 보아 개량펄프화법으로 제조된 펄프페액도 리그닌의 활용면에서는 다소 차이는 있지만 세 수종 모두 유사하다고 생각된다.

參 考 文 獻

1. Mörck, R. and K. Kringstad. 1985. ¹³C-NMR Spectra of Kraft Lignin II. *Holzforchung* 39:109~119
2. Kringstad, K. and R. Mörck. 1983. ¹³C-NMR Spectra of Kraft Lignin I. *Holzforchung* 37:237~244
3. Lundquist, K. and T. K. Kirk. 1980. F-fractionation-purification of an industrial kraft lignin. *Tappi* 63(1):80~82
4. Belenfi, B. G. and L. Z. Vilenchik. 1983. *Modern Liquid Chromatography of Macromolecules*. Elsevier Science Publisher, Amsterdam
5. Sarkanen, S., D. C. Teller, J. Hall and J. L. McCarthy. 1981. Lignin. 18. Associative Effects among Organosolv Lignin Components. *Marcromolecules* 14(2):426~434
6. Lindberg, J. J., H. Tylil and Majani. 1964. Notes on the Molecular Weight and the F-fractionation of Lignin with Organic Solvent. *Paperipun* 40: 521~526
7. Mörck, R., H. Yoshida, and K. Kringstad. 1986. Fraction of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic Solvents. *Holzfor-schung* 40:51~60
8. Smook, G. A. 1992. *Handbook for Pulp and Paper Technologists (August Wilde Publications)*: 36, 73, 83
9. De Stevens, G. and F. F. Nord. 1953. Structural Studies on Bagasse Native Lignin. *J. Am. Chem. Soc.* 75:305~309
10. Paszner L. and H. J. Cho. 1978. Catalysed Organosolv Pulping of Aspen Conference. Edmonton, Canada March
11. Connors, W. J., S. Sarkanen and J. L. Mc

- Carthy. 1980. Gel Chromatography and Association Complexes of Lignin. *Holzfor-schung* 34:80~85
12. 민두식, 윤병호, 이종윤. 1981. 목재화학. 선진문화사 서울 : 366~372
13. 신동소 외 4인. 1987. 임산화학. 향문사 서울 : 245
14. 李鍾潤 외 3인. 1994. 改良펄프化法으로부터 糖의 分離와 利用. 목재공학 22(2):19~24
15. 장준복, 이종윤. 1987. 펄프, 종이 기술:37~45
16. Lee, B. G. and B. H. Hwang. 1989. Characterization of Kraft Lignin by ^{13}C -NMR Spectroscopy. *Mokchae Konghak* 17(4):44~56
17. Freudenberg, K. 1939. *Angew. Chem.*52:362