

환경보존과 환경친화성 재료 : 목질계 셀룰로오스의 생합성 및 분획기술

조 남 석 · 임 기 표

1. 서 론

1.1 목질계 셀룰로오스자원은 지구환경의 백본(Backbone)

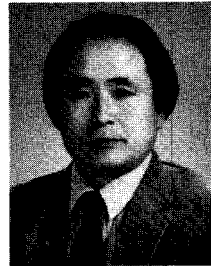
지구온난화·산성우·사막화, 그리고 산림의 소실 등 환경문제가 심각하게 지적되고 있으며, 환경보전에 대한 사회일반의 관심도 고도로 높아지고 있다. 지구상에 산림이 생육가능한 개소는 강수량·기온에 의해 지배되는데, 육지의 1/3, 지구 전체면적의 1/11에 지나지 않는다. 이와 같은 한정된 면적의 산림에 지구상의 식물의 90%가 들어있고, 식물생산의 43%가 이루어지고 있다. 이러한 사실은 지구에 존재하는 산림의 의미와, 지구환경의 유지에 산림이 얼마나 커다란 역할을 하고 있는가를 예상케 한다. 자동제어장치가 붙어있는 탄소저장고인 산림의 파괴는 단순히 산림집단의 소멸을 의미하는 것이 아니고, 지금까지 산림이 저장하고 있던 탄소를 확보하지 않는다면 탄소가 대기 중에 방출하게 된다. 산림의 파괴야말로 자동제어장치를 우리가 없애버리는 셈이다. 이러한 결과로 지구온난화가 진척되며, 해수면이 올라가고, 강수 이변현상등 이상기상이 일어나, 토양은 악화되고, 광역수원함양·물보전, 토양보전 능력등이 일실되게 된다. 산림은 지구환경의 backbone! 21세기에 인류가 살아남기 위한 단 하나의 열쇠는 산림의 보존이라 해도 과언이 아니다.

식물이 뿌리로부터 얻은 물과 공기 중에서 흡수한 탄소 가스를 원료로 하여 광합성한 탄수화물과 그에 관련된 biomass는 생태계의 구성에 따라 생산량이 다르나 지구상에서는 매년 1700억톤에 달하는 유기물이¹ 생산되며, 총 광합성량에서 식물자신의 호흡으로 소비된 후 잔유하

는 광합성량을 순광합성량이라 한다.

이를 연간 소비하는 총유기물 소비량과 비교하면 현재 인류가 사용하고 있는 탄소량의 10% 정도에 불과하다. 따라서 선진국에서는 석유를 대체할 자원으로 biomass 자원을 선정하고, 생태계의 환경을 보존해주는 식물, 특히 목질계 셀룰로오스자원에 대한 육성 및 생산된 biomass의 이용기술개발에 대하여 활발히 연구되고 있다.

특히 인간은 음식을 먹지 않고서는 5주 이상을 살 수



조남석

1966 서울대학교 농과대학(농학사)
1971 서울대학교 농과대학(농학석사)
1976~ 일본 동경대 대학원(농학박사)
1980
1985~ 미국 North Carolina 주립대
1986 (Post-Doc.)
1970~ 산림청 임업연구원 임업연수사
1979
1980~ 영남대학교 농축산대학 교수
1990
1990~ 충북대학교 농과대학
임산공학과 교수
현재



임기표

1967 서울대학교 농과대학(농학사)
1970~ 서울대학교 대학원(농학석사)
1972
1972~ 서울대학교 대학원(농학박사)
1979
1974~ 서독 함브르크대 방문교수
1975
1969~ 산림청 임업연구원 연구사
1980
1980~ 전남대학교 임산공학과 교수
현재

Bio-Rawmaterials for Environmental Conservation ; Biosynthesis and New Fractionation Techniques of Lignocellulosics

충북대학교 임산공학과(Nam-Seok Cho, Dept. of Forest Products, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea)

전남대학교 임산공학과(Kie-Pyo Lim, Dept. of Forest Products & Techn., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

없고, 물을 마시지 않고서는 5일 이상을 살 수 없으며, 공기를 마시지 않고서는 5분 이상 살아 남을 수 없다고 한다.⁴ 즉 생존에 필요한 대기조건은 [21% 산소 + 78% 질소 + 0.03% 탄산가스 + 아르곤] 정도이며, 성인남자는 1분에 16회 호흡하고, 이때 배기 중의 공기조성은 [16% 산소 + 78% 질소 + 4.03% 탄산가스 + 기타] 정도가 되어 산소농도가 약 5% 감소하는데 반해, 탄산가스 농도는 5% 증가한다고 한다. Lewin 등에⁵ 따르면 발생한 각종 유기폐기물을 지구상에서 없애기 위하여 이를 소각하여 탄산가스와 수분으로 분해하여 자연 중으로 환원하는 작업에서도 공기 중의 한계 산소지수(LOI: limiting oxygen index)가 있는바, 방향족 핵이나 질소 및 기타 할로젠 원소와 인산이 함유된 고분자나 혼합물을 완전 연소시키려면 대기조건보다 높은 21% 이상의 산소농도가 필요하므로 강제 송풍하거나 순수한 산소를 일부 공급하여야 한다.

따라서 지구상의 녹색식물, 특히 그 대부분을 점유하고 있는 산림은 탄산가스를 흡수·이용하는 대신 동일량의 산소를 공급하므로써 오염된 대기를 정화해 주고, 자연적인 광 산화반응을 야기시켜 각종 재료의 분해를 촉진하여 공해물질을 제거해 주기도 한다(표 1 참조).

석유화학기술의 발전은 각종 산업활동과 도시생활에서 발생하는 각종 폐기물 중에서 C, H로 구성된 석유계 유기폐기물이 1/3 이상을 점유하나 생물체에서 생합성된 biomass와 같이 미생물이 용이하게 이용하는 탄수화물계 유기폐기물들이 아니기 때문에 폐기시 생분해가 되지 않아 토양을 오염시켜 황폐지를 증가시키게 된다. 특히 석유계의 각종 합성고분자는 폐기시 자연계에서 미생물에 의하여 쉽게 분해되지 않으므로 그림 1과 같이 분리·회수하여 재이용하거나, 완전 소각하게 된다. 분해지연으로 발생하는 환경오염을 매립으로 해결하고 있으나, 매립지의 부족 및 매립지가 혐오시설이라 하여 사회문제로 발전하고 있다.

인류가 생존하기 위해서는 식량·에너지원·주거 등에 필요한 [재료·자재]가 필요하다. 지금까지는 이러한 자재의 선택에 성능·가격·공급안정성 등이 주요안점이었지만, 이제부터는 자원·리사이클·에너지·환경문제 등을 포함한 매우 폭 넓은 관점에서 재료선택을 하지 않으면 안될 시점에 와 있다 하겠다. 경제학자 Schumacher는⁶ "사람은 자연의 일부임을 잊고, 자연을 정복·지배하는 임무를 가진다고 오인하고 있다. 인간이 자연을 이긴다면 인간은 자연의 일부인 자기자신을 파멸하게 될 것이다"라고 경고하고 있다. 목질계셀룰로오스자원을 이루는 산림자원은 "자본"이고 이 자본은 자연의 재산이며, 결코 "소득"이 아니다. 이러한 배경에서 "값싸게 대량 공급"이 근간을 이루는 현대의 물질경제학에서도 재생산 가능한 자원과 화석연료와 같은 재생불가능한 자원에 있어서 "Cost"의

표 1. 1970년대초 식물의 순광합성량과 탄소자원이용량 수치^{2,3}

식물의 연간 순광합성량			
식생단위	면적(10 ⁹ ha)	고정량(10 ⁹ ton)	열합량(10 ¹⁵ kcal)
산 림	4.9	74.0	309.6
산 지	0.9	6.0	25.1
육 초 지	2.4	18.9	79.1
농 경 지	1.4	9.1	38.1
툰 두 라	2.6	2.7	11.3
지 사 막	2.4	-	-
하 천	0.4	6.8	28.5
소 계	14.9	117.5	491.6
바 다	36.1	55.0	230.1
합 계	51.0	172.5	721.7

탄소자원의 사용량				
자원명	총매장량(10 ⁹ ton)	년간채취량(10 ⁶ ton)	가채년수(yr)	연간소비량(10 ¹⁵ kcal)
석 탄	4,087.0	2,300.0	1725	16.87
석 유	88.0	2,428.4	37	19.42
천 연 가 스	71.1	1,693.3	41	13.86
목 재	77.8	1,220.0	?	4.88
곡 물	?	1,743.5	?	6.56
축 산 물	?	81.0	?	0.05
유 기 질	?	?	?	?
소 계	4,324.8	9,466.2	?	61.64
생 선	?	69.7	?	0.024
총 계	?	9,535.9	?	61.88

의미가 달라진다.

자원의 재생산성·가공·이용·폐기에 있어서의 에너지 절약형, 환경안정성면에서 살펴보았을 때, 1)산림자원은 생물과정이 환경보존기능을 가지며, 탄산가스를 대량으로 고정하고 있다. 2)에너지절약적으로 재생산 가능한 생물자원이며, 3)이자원을 이용하여 다른 제품·재료로 가공·전환에 에너지가 매우 절약적이며, 가공공정에서 공해발생이 적다. 4)재료가 연소성·생분해성이며, 폐기에 생에너지적이며, 무공해하다. 5)최종제품의 건설·사용·해체·폐기를 위한 에너지소비가 매우 적다. 6)재료의 재이용성이 크다. 7)경량성·가공성·단열성·환경친화형 재료로서의 특성을 가진다.⁴⁸

제철·석유·플라스틱 등의 자원과는 달리 산림은 생물자원이라는 특수자원이다. 산림은 나무라는 생물체의 집합체이며, 이를 별해해야만 목재라는 이용가능한 자원이 얻어지게 된다. 이러한 산림은 필요한 목재를 공급하고, 국토보존·수원함양·공기정화·아름다운 풍경·환경보전에 주는 막대한 효용 등이 인류생존의 기본을 이루고 있다. 목재의 이용과 산림의 유지의 균형을 이루는 것이 목재이용 및 환경보전의 기본이다. 자연에 지배되는 산림자원육성 및 공업을 지향하는 목재이용은 상호 조화를 기하며, 각기의 기술의 향상에 노력한다면 조화로운 환경친화형 재료의 합리적 이용기술이 정착케 될 것이다.

으로 하여 세포질에서 해당(glycolysis)시켜 pyruvic acid를 만들고, 이를 다시 탈탄산시켜 acetyl-CoA를 만들며, 이는 미토콘드리아에 흡수되어 TCA 싸이클에서 탈탄산으로 에너지를 얻어 각종 생화학반응에 필요한 ATP를 생성하며, 식물세포는 DNA의 유전정보에 따라 효소와 함께 생리대사에 필요한 아미노산을 합성하여 생명활동을 유지하고, 구조 성분인 각종 셀룰로오스와 리그닌을 생합성하여 리그노셀룰로오스인 세포벽을 만든다.⁸

목재를 구성하는 리그노 셀룰로오스는 유전정보에 따라 생합성되지만 형성층 세포(fusiform cambium initials)가 사부모세포(phloem mother cell)와 목부모세포(xylem mother cell)로 분열되어 목부와 사부로 된 다음, 성장과 성숙을 거치며, 거대한 목재가 된다. 목재를 구성하는 세포벽을 화학적으로 처리하여 전자현미경으로 조사하면 셀룰로오스로 구성된 microfibril들이 분리되는데 이는 microfibril 사이에 헤미셀룰로오스와 리그닌이 침착함⁹ 밝혀졌다.

3.1 셀룰로오스의 생합성

3.1.1 목재 중의 셀룰로오스

셀룰로오스는 천연에 존재하는 유기화합물 가운데 가장 다량으로 존재하는 유기물로서 면, 대마, 아마, 저마 및 목재와 같은 고등식물의 세포벽을 구성하고 있는 주성분으로서 매년 수십억톤에 해당되는 셀룰로오스가 식물의 광합성의 작용으로 생산되고 있다. 화학자원이 고갈됨에 따라 재생산 가능한 자원인 셀룰로오스가 합성고분자에 대해 우위를 점할 날도 오게 될 것이다.

셀룰로오스는 β -D-glucopyranose가 상호 β -1,4-glycoside 결합한 직쇄상의 다당류로서, 식물세포벽 중에서 셀룰로오스 분자가 나란히 배열하여 마이크로피브릴을 형성하고¹⁰ 있다. 이들 microfibril로 이루어진 결정영역의 길이가 약 600 Å이고, 직경이 50-200 Å이며, 1차벽을 구성하는 셀룰로오스의 중합도는 2,000-6,000이고, 2차벽의 중합도는 13,000-16,000으로 보고되고 있다.

3.1.2 당뉴클레오타이드의 생합성

셀룰로오스의 생합성은 뉴클레오사이드 2인산당경로(nucleoside diphosphate sugar pathway)를 거쳐 생합성되는데, 헤미셀룰로오스 및 glycoside도 동일한 경로로 거친다. 1950년 Capputo 등이¹¹ uridine diphosphate glucose(UDPG)를 효모로부터 단리한 이래 식물에서 다수의 sugar nucleotide가 발견되었다. 이 당뉴클레오타이드는 pyrophosphorylase 반응으로 합성되는데, $NTP + \text{당}-1-P \rightleftharpoons NDP\text{당} + \text{ppi}$ 에서 보는 바와 같이 nucleoside triphosphate(NTP)로부터 당-1-P으로 nucleotidyl기가 전이되어 nucleoside diphosphate(NDP) 및 pyrophosphoric acid를 생성하게 하는 반응이다. 당뉴클레오타이드는 동일한 경로를 거쳐 올리고당, 다당류 및 배당

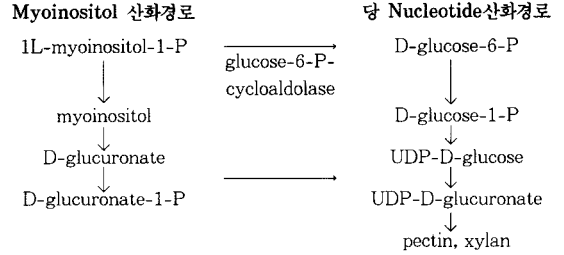


그림 2. Myoinositol 산화경로에 의한 pectin의 합성(Loewus, 1973).

체의 합성에 당공여체로서 작용하게 된다.

3.1.3 단당류의 상호전환

식물체의 다당을 구성하고 있는 단당류는 일반적으로 당인산 및 당뉴클레오타이드로서 상호전환반응을 한다. 당뉴클레오타이드의 반응은 녹두, 완두, 옥수수, 밀종의 당뉴클레오타이드가 부분이체이성화(epimerization), 탈수소화반응(dehydrogenation), 탈탄산(decarboxylation) 및 산화·환원(oxidation·reduction)반응을 촉매하는 효소들이 발견되었으며, 이러한 효소들에 의해 nucleoside-2-P 당들은 상호전환을¹² 하게 된다.

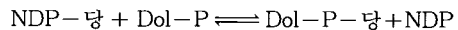
3.1.4 미오이노시톨(Myoinositol) 산화경로

Myoinositol이 식물세포벽 다당류에 포함된 arabinose, xylose 및 galacturonic acid로 변화되는 것이 밝혀졌으며, 그림 2에서 보는 바와 같이 glucose-6-P는 glucose-6-P cycloaldolase (myoinositol-1-P synthase)에 의하여 1L-myoinositol-P로, 후자는 phosphatase에 의해 myoinositol로, myoinositol은 oxygenase에 의해 glucuronate로 전환되는 것으로 밝혀졌다. 그리고 glucuronic acid는 glucuronokinase에 의해 glucuronate-1-P로 인산화되고 pyrophosphorylase에 의하여 UDP-glucuronate를 생성한다.

3.1.5 글리코리피드(Glycolipid)

근년 그림 3와 같은 구조를 가지는 올리고당-인산-폴리이소프레노이드(glycolipid)가 세균, 동물, 식물 등에서 단리되면서, 이들이 세포벽 다당류 및 당단백질 생합성에 있어서 당 공여체임이 밝혀졌으며, 식물 셀룰로오스 및 기타 다당류의 생합성에도 동일한 기구로 관여하고 있는 것으로 추정된다.¹³

Dolichol-P-당을 생성시키는 효소가 녹두 및 완두씨의 균질현탁액에서 얻어졌으며, NDP-당과 dolichol 산(Dol-p)이 기질이다. 이 반응은 가역적이며, Mg^{+} 혹은 Mn^{+} 를 필요로 하고 UDP에 의해서는 저해된다.



3.1.6 고등식물 셀룰로오스의 생합성

UDPG, GDPG, ADPG, CDPG, deoxythymidyl-2-

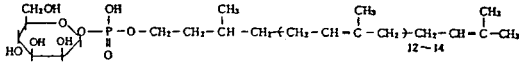


그림 3. Dolichol-P-mannose.

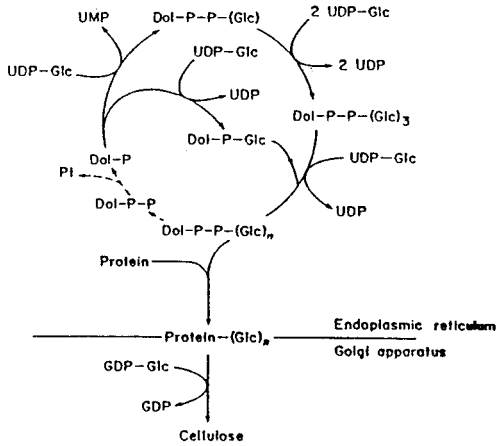
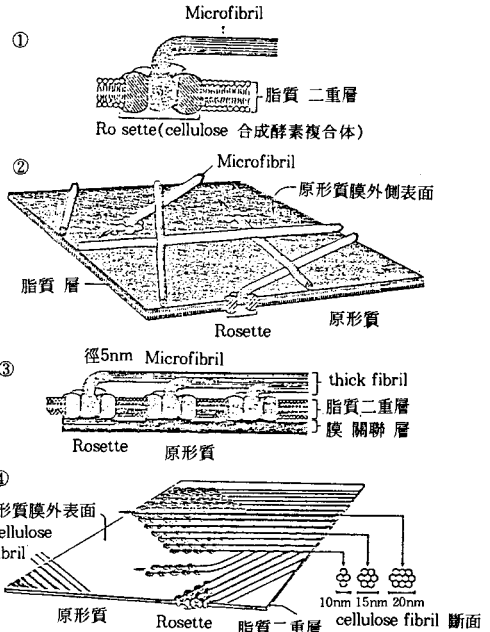


그림 4. 녹조류에서의 셀룰로오스 합성(Hopp et al. 1978).

P-glucose(dTPG)는 과립상효소의 작용이 없이도 GDPG의 glucose 기가 과립상효소가 가지는 수용체에 도입되며, 이 반응은 Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} 에 의해 촉진된다. 그리고 많은 식물로부터 GDPG-phosphorylase가 발견되었으며, ¹⁶⁻¹⁸ GDPG로부터 셀룰로오스와 같은 물질을 합성하는 glucosyltransferase 효소도 여러가지 식물로부터 분리되었다. 그러므로 고등식물에서 셀룰로오스는 이 효소의 작용으로 GDPG로부터 합성되는 것으로 생각되고 있다.

록조의 일종인 *Prototheca zopfii*에서는 그림 4에서 보는 바와같이 UDPG로부터 dolichol-pyrophosphoric acid-glucose(Dol-pp-G), dolichol-pyrophosphoric acid-oligosaccharide(Dol-pp-G)₃가 생성되며, 당단백질(protein(G)n)을 거쳐 셀룰로오스가 합성됨이 밝혀졌다(Hopp et al. 1978).¹⁹

Northcote (1974)은 ²⁰ ¹⁴C-glucose, UDP-glucose-¹⁴C에 의한 추적자실험에서 셀룰로오스의 합성이 원형질막상에서 일어남을 밝혔다. 원형질막에 의한 셀룰로오스의 합성반응은 마쇄에 의해 β-(1,4) glucan 합성능력을 잃게 되고, β-(1,3) glucan(callose)을 합성하게 된다(Delmer 1987).²¹ 식물세포벽을 급속히 동결하여 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과(Brown and Montezinos 1976),²² 셀룰로오스의 마이크로피브릴이 원형질막상에 있는 셀룰로오스 합성과립체(terminal complex, TC)에 의해 형성되며, 이 과립체는 원형질막상에서 원좌상(rosette)으로 집합해서 원형질막을 뚫고 나가는 모습을 한다. 이 과립에서 β-(1,4) glucan이 합성되며, 원형질막



- ① Rosette는 지질2중층을 뚫으면서 원형질막상을 구동함.
- ② 1차벽 형성단계에서 rosette는 피브릴 배향을 결정.
- ③ 2차벽 형성단계에서 rosette는 정연히 배열.
- ④ 형성된 피브릴아래에 순차 피브릴이 겹쳐짐.

그림 5. 셀룰로오스 피브릴의 형성모델(Giddings et al. 1980).

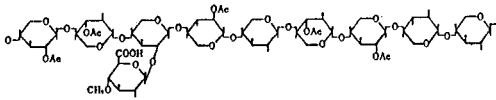
의 외측에 긴 고리모양의 셀룰로오스분자가 방출되는 것으로 생각된다(그림 5 참조).

3.2 헤미셀룰로오스의 생합성

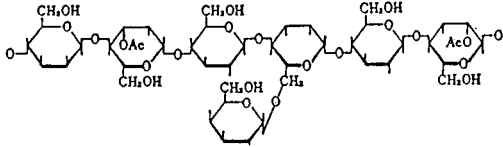
3.2.1 머리말

헤미셀룰로오스라 함은 육지에 살고 있는 식물로부터 냉수에는 추출되지 않고, 묽은 알칼리에 의해서 추출되며, 뜨거운 묽은 산에 의해 쉽게 다당류로 가수분해되는 다당류를 의미한다. 목재는 약 70%의 다당류로 구성되며, 이 가운데 침엽수의 경우 41-42%의 셀룰로오스와 16-18%의 아세틸화된 glucomannan을 주체로, 8-14%의 arabinoglucuronoxylan으로 이루어진대 대하여, 활엽수의 경우는 42-48%의 셀룰로오스와 20-35%에 달하는 아세틸기를 가지는 glucuronoxylan을 주체로, 2-4%의 glucomannan을 함유한다. 이들 헤미셀룰로오스는 세포벽 중에서의 함량 및 분포를 달리하며, 직쇄상·분지구조를 가지는 등 매우 다양한 구조를 이루고 있다.

활엽수의 헤미셀룰로오스 가운데 가장 중요한 것은 O-acetyl-4-O-methyl-glucuronoxylan(그림 6)으로서 4-O-methylglucuronate기가 xylose기의 2위에, 아세틸기는 xylose의 2위와 3위에 거의 동일한 량으로 결합하고 있다.²³ O-acetyl-galactoglucomanan은 침엽수 헤미셀룰로오스의 주성분으로서 galactose 함량이 많아 물에 녹는 부분과 그 함량이 낮아 물에 녹지 않는 부분이 있



O-acetyl-4-O-methyl-glucuronoxylan(활엽수 헤미셀룰로오스의 주체)



O-acetyl-galactoglucomannan(침엽수 헤미셀룰로오스의 주체)

그림 6. 헤미셀룰로오스의 화학구조.

다. 주쇄는 랜덤하게 1,4 결합한 β -D-glucose와 β -D-mannose 기로 이루어지며, 이들 2당의 C₆ 위에 α -D-galactose 기가 결합하고 있다(그림 6 참조).²⁴

3.2.2 헤미셀룰로오스의 고분자화

형성층 부근의 세포가 분열후 어린세포의 1차벽은 펙틴·헤미셀룰로오스·셀룰로오스로 이루어진다. 2차벽비후시 대량의 셀룰로오스가 생성되며, 이들 마이크로피브릴간극을 매우도록 헤미셀룰로오스·리그닌이 퇴적되어 세포벽이 형성된다. 이때 셀룰로오스에 대한 xylose-mannose의 비율이 일정하게 유지되며, 생합성됨과 동시에 일부는 셀룰로오스에 흡착한다. 그리고 리그닌은 구성단위인 monolignol중합과정에서 헤미셀룰로오스와 사이에 화학적으로 결합이 생긴다.

헤미셀룰로오스의 생합성 전구물질인 각종 구성단당은 이미 D-glucose로부터 생합성된다. 세포벽의 분화와 함께 이들 단당의 생성과 그 중합에 관여하는 효소가 새로이 유도되며, 또 반응생성물이 그 경로의 전단계의 효소 활성을 제어하기도 한다.

3.3 리그닌의 생합성

3.3.1 머리말

셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스가 수용성당의 축합으로 생성된 선상의 고분자임에 대하여, 리그닌은 물에 용해되기 어려운 4-hydroxycinnamyl alcohol류가 탈수소 중합하여 생성된 3차원 그물구조를 가지는 방향족계의 고분자물질 가운데 하나이다.

“리그닌”이라는 용어를 처음으로 사용한 사람은 de Candolle(1833)이며,²⁵ 1938년 프랑스의 식물화학자인 Payen이 목재를 질산 및 알칼리로 처리하여 불용성 잔사로서 셀룰로오스보다 탄소함량이 많은 물질을 발견, 이 물질이 셀룰로오스를 둘러싸고 있다는 의미로서 被殼물질 (la matiere incrustante=the incrusting material)이라 명명하였다. 그후 1856년 Schulze는 이 물질을 목재를 의미하는 라틴어인 lignum을 인용, 리그닌(lignin)이라 명명했다.²⁶ 리그닌은 산으로 가수분해시키기

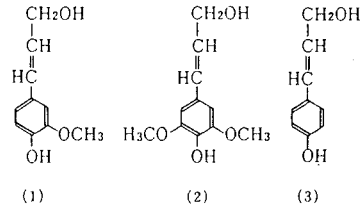


그림 7. 리그닌 방향족의 기본구조.

어려운 고분자의 무정형 물질로서, 주로 목질화된 식물의 세포벽에 존재하며, 식물세포 상호간을 교차시켜 강고하게 하는 역할을 한다. 화학적으로는 phenylpropane (C₆-C₃)계의 구성단위가 탄소-탄소결합, 혹은 에테르결합으로 축합된 복잡한 물질로서 반드시 메톡실기를 함유한다.

3.3.2 수목 중의 리그닌

수목 중에서 리그닌은 세포벽의 물에 의한 팽윤을 억제하며, 수분이 운반되는 도중 유관속으로부터 수분이 확산·소실되는 것을 막으며, 한편으로는 중력이나 비, 바람, 부후균 등 외부의 극심한 조건에 대해 수목을 보호하는 기능을 한다.

식물체가 리그닌을 함유함은 식물의 진화와 밀접한 관계가 있는 바, 균류 및 선대류에는 리그닌이 존재하지 않으며, 보다 고등식물인 유관속식물문(양치식물, 나자식물, 피자식물 등)에는 리그닌이 존재한다. 특히 목본식물의 경우 2차목부 세포벽의 주성분의 하나가 리그닌으로서 그 함량은 침엽수재가 25-35%, 활엽수재가 20-25% 함유하고 있으며, 초본식물 가운데 화분과 식물에는 15-25% 정도 함유되어 있다. 이들 리그닌이 페닐프로판 단위를 기본골격으로 한다는 점에서는 공통되지만, 방향족구조의 차이에 따라 그림 7과 같은 3종의 리그닌으로 대별된다. 침엽수 리그닌은 주로 guaiacylpropane(1)을 가지며, 활엽수 리그닌은 (1)과 syringylpropane(2), 가장 진화된 식물인 화분과 식물은 (1), (2) 및 4-hydroxyphenylpropane (3)의 리그닌으로 되어 있다.²⁶

따라서 리그닌의 생합성은 리그닌의 전구물질인²⁷ p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, sinapyl alcohol의 생성과 이들 monolignol의 리그닌에의 고분자화 반응(탈수소 중합, dehydrogenative polymerization)으로 구성된다.

3.3.3 리그닌의 고분자화 반응

3.3.3.1 세포벽에 리그닌의 퇴적

세포벽 목화(木化, lignification)현상은 셀룰로오스·헤미셀룰로오스의 매트릭스 중에 리그닌의 생합성 전구물질이 계속적으로 공급되고, 중합이 반복되면서 강고한 세포벽을 형성하게 된다. 세포벽에 리그닌이 퇴적하는 과정을 보면 리그닌의 최초의 퇴적은 2차벽외층(S₁)이 형성되기 직전 어린세포의 구석부분으로부터 개시되며, 이

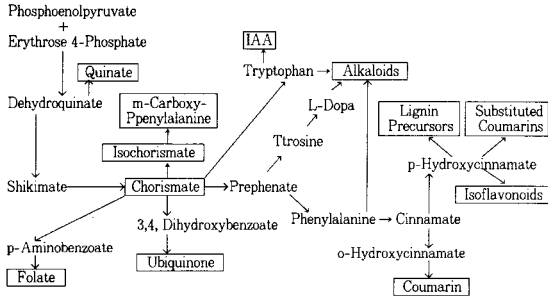


그림 8. Shikimate 경로.

를 기점으로 하여 1차벽(P)에 따라 목화가 진행된다. 2차벽중층(S₂) 형성기에는 중간층(ML)전역에서 리그닌의 퇴적이 진행되며 이후 성숙함에 따라 목화정도가 높아진다. S₂층에서는 초기에는 외측으로부터 신속히 목화가 진행되며, 세포가 성숙함에 따라 서서히 내측으로 진행된다. S₃형성기가 되면 ML부에서는 리그닌의 퇴적이 완료되며, 그이상 리그닌의 퇴적은 일어나지 않는다. 완전히 목화된 세포벽 중의 리그닌은 세포 중간층에 20-30%, 2차벽에 70% 분포한다.

3.3.3.2 Shikimate 경로

Phenylalanine, tyrosine, tryptophane 등 C₆-C₃의 골격을 가지는 방향족 아미노산 및 리그닌은 당으로부터 shikimic acid를 경유하여 생성되는데, 이 생합성경로는 shikimic acid pathway라²⁸ 하며, 미생물 및 식물에 공통되는 1차대사계(그림 8)이다. 이들 방향족산은 단백질합성의 소재로서, C₆-C₃ 골격을 가지는 phenylpropanoid, 이와 관련된 각종 2차대사산물인 리그닌, 리그난, 탄닌, 후라보노이드, 방향족 정유성분, coumarin, 방향족산의 출발물질이다.

해당계 및 산화적 pentose phosphate 회로를 거쳐 생성되는 phosphoenol pyruvic acid와 erythrose-4-P로부터 C₇ 화합물 dehydroquinate를 생성하며, 고리를 이루면서 5-dehydroquinic acid, shikimic acid, prephenic acid를 생성시킨다. 많은 목본 식물에서 prephenic acid로부터 phenylpyruvic acid를 거쳐 phenylalanine,²⁹ 그 후 PAL(phenylalanine ammonia-lyase)에 의해 cinnamic acid, p-coumaric acid가 되는 것이 밝혀졌다.

3.3.3.3 Cinnamate 경로

1961년 Koukol 등은^{30,31} L-phenylalanine → trans-cinnamate 반응을 촉매하는 효소인 phenylalanine ammonia lyase (PAL)을 여러가지 식물체로부터 발견하였으며, Neish은³² 화본과 식물로부터 PAL과 함께 동일한 반응기구로 L-tyrosine으로부터 trans-p-coumaric acid의 생성반응을 촉매하는 tyrosine ammonia lyase(TAL)를 발견하였다. L-tyrosine은 화본과에만 다량 함유되어 있는 TAL에 의해 p-coumaric acid를

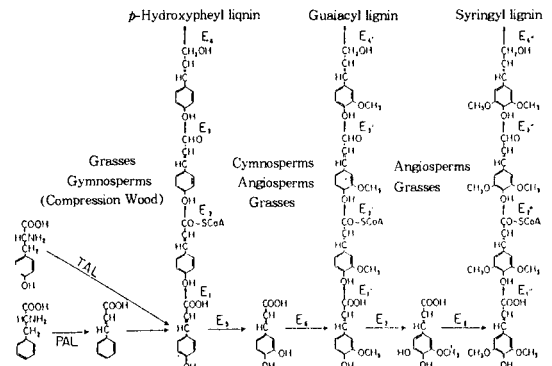


그림 9. Monolignol의 생합성.

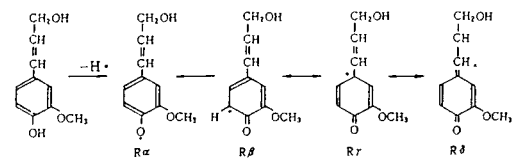


그림 10. Phenoxy radical의 생성.

거쳐 리그닌으로 된다. 그림 9는 리그닌의 생합성 경로를 나타낸 것으로서 L-phenylalanine으로부터 cinnamate를 거쳐 sinapic acid를 생성시키는 경로를 cinnamate 경로라³³⁻³⁵ 한다.

3.3.3.4 모노리그놀의 생성

Shikimate 경로에서 생성된 p-coumaric acid는 방향족 핵에 수산기의 도입 및 메틸화를 거쳐 caffeic acid, ferulic acid, 5-hydroxyferulic acid, sinapic acid로 된다. 이때 메틸화는 o-methyltransferase(OMT)의 작용으로 일어나며, 이때 S-adenosyl-methionine로부터 메틸기가 전이된다.³⁶ 이렇게 생성된 cinnamic acid 유도체는 cinnamate-CoA ligase의 작용으로 보조소 CoA-SH에 결합하고, thioester로되어 활성화되며, reductase에 의해 환원되어,^{37,38} 그림 9에서 보는 바와 같이 p-coumaryl aldehyde, coniferyl aldehyde, sinapyl aldehyde를³⁹⁻⁴¹ 거쳐 각각의 모노리그놀 유도체인 p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol 및 sinapyl alcohol로 된다.^{42,43}

3.3.3.5 Monolignol의 탈수소 중합

식물세포벽 중에 생성된 과산화수소 및 peroxidase에 의해 모노리그놀은 탈수소되어 phenoxy radical(Rα)과 그의 공명 이성체(phenoxy radical, Rα-Rδ)들이 생성(그림 10 참조)되면서 라디칼 상호간의 조합에 의해 결합하여 2량체 리그닌(그림 11)이 생성된다.^{44,45} 중합의 과정에서 arylglycerol-β-aryl ether(A, 48%), glycer-aldehyde-2-aryl ether(B, 2%), benzyl aryl ether(C, 6-8%), phenylcoumaran(D, 9-12%), C2 및 C6에서 축합구조(E, 2-3%), biphenyl(F, 9.5-11%), diaryl

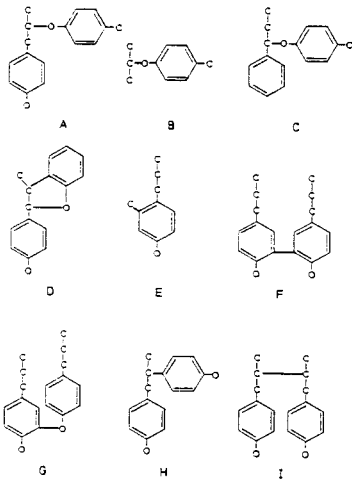


그림 11. Monolignol의 결합양식.

ether(G, 3.5-4%), diarylpropane(H, 7%) 및 $\beta\beta$ 구조(I, 2%) 등의 결합양식을⁴⁶ 볼 수 있다. C형, F형, G형 등의 결합이 생성되는 경우에는 분지구조를 가지고, 그 이외의 결합형에서는 고리상을 이루며, 3차원 그물구조의 고분자로 된다(그림 11 참조).

모노리그놀들이 중합되어 고분자 리그닌의 생성은, 1) 라디칼의 생성, 2)라디칼끼리의 결합에 의한 2량체 quinone methide 생성, 3)quinone methide에 물·리그놀·당 등의 부가반응 등으로 진행된다. 이들 2량체 리그닌에 물이 추가되는 대신에 monolignol 혹은 dilignol이 부가하면 trilignol, tetralignol으로 성장하게 된다. 이들 oligolignol 자체도 탈수소되어 라디칼이 되고, 이들 라디칼끼리의 결합·생성된 퀴논메타이드에의 물·리그놀의 부가반응이 반복되면서 고분자화(bulk polymerization)한다. 리그닌생합성 과정에서 관여하는 효소는 수종·계절·부위·세포의종류·목화의 단계에 따라 달라지며, 이에 따라 생성되는 리그닌이 다양한 불균질성을 가진다.

4. 환경친화성 재료로서의 리그노셀룰로오스 재료연구

4.1 서 언

자연에 대한 인간의 지식과 과학기술이 집적되면서 목재의 용도가 제한되어가고 있으나 그로 인한 환경오염으로 인하여 생태계의 환경조건이 악화되면서 UN을 통한 환경보존운동의 하나로 산림 생태계 보존과 육성이 강조되고, 환경친화성 고분자재료의 개발이 요구되면서 목재에 대한 인식이 달라져 biomass를 구성하는 목재성분을 성분별로 분리이용하는 공정이 다시 각광을 받고 있다.

자연계에서 생합성된 고분자 셀룰로오스는 환경 친화

성재료로서 유전적 조절에 의하여 임목의 생리적 조건에 가장 적합한 고분자 구조로 배열되어 있기 때문에 합성 고분자와 같이 쉽게 용해하거나 쉽게 분해되지 않으며, 높은 비강도를 가지고 있어 가장 경제적인 산업재료이면서도 생분해되어 환경을 크게 오염시키지는 않는다. 따라서 이에 대하여 연구하는 식물 생리학자나 생화학자들은 이들 성분의 생합성 과정에 관심이 집중되고 있고, 목재 화학자들은 주어진 biomass를 화학자원으로 전환하는 conversion process에 관심이 집중되고 있다. 석유화학에서는 셀룰로오스를 구성하는 글루코오스를 석유로부터 합성하더니, 최근에는 유기화학자에 의하여 셀룰로오스로부터 석유를 인공합성하는 연구도 활발하게 진행되고 있다.

특히 伊東(1991)에⁴⁷ 따르면 biomass의 대부분을 점유하는 목질 biomass의 생합성, 즉 목재의 생합성에 대한 연구가 없어 일본 京都大學 木質科學研究所는 기존의 연구조직을 개편하여 목재를 구성하는 형성층과 세포벽의 생합성에 대한 연구를 21세기의 연구과제로 선정할 정도이다.

4.2 분획기술

1970년대의 2차에 걸친 석유위기를 계기로 하여 석유를 위시한 화석연료, 지하자원의 유한성이 강조되고 있으며, 특히 석유일변도의 에너지정책으로부터 가능한 한 조속히 대체연료에로의 탈출이 요청되어 왔다. 석유 의존도 100%, 석탄의존도 약 80%에 이르는 우리나라로서는 심각한 문제가 아닐 수 없다. 한편 오늘날까지 에너지와 화학공업용 약품은 불가분의 관계에 있었다. 석유는 에너지원으로서 여러가지 이점이 있으며, 약품의 경우 석유화학제품(petrochemicals)이 지배하는 분야가 매우 넓고, 거의 모든 합성품이 석유로부터 합성되고 있다.

장차 에너지원은 다양화될 것이며, 석유·석탄에 의존해가면서 원자력을 축으로 하고, 수력, 풍력, 지열 등으로 확대되어 가고 있다. 그러나 금후의 큰 문제는 에너지는 어느정도 해결될 수 있을지라도 화학공업용 약품은 어떻게 할 것인가 하는 문제이다. 화석연료와 같은 유한자원에 언제까지나 의존할 수는 없게 된 것이며, 재생산 가능한 바이오매스 자원에 의존할 수 밖에 없는 중요한 시점에 와 있다고 하겠다.⁴⁸ 특히 광합성 효율이 가장 크고, 지구상의 축적량도 발근의 환경친화형 질계 셀룰로오스 자원을⁴⁹ 주제로 하는 화학변환에 의한 화학제품의 개발 연구가 지금부터의 큰 과제이다.

4.2.1 Wood Refinery

근년 미국에서 forest refinery라는 용어가 사용되기 시작하였는데, refinery란 석유정제시 사용하는 단어로써, 원유의 정류, 정제에 의해 휘발유, 등유, 경유, 중유, 윤활유, 파라핀 등으로 분리시키는 공정을 petroleum refinery라고 한다. 이와 마찬가지로 목재의 모든 성분을 각각 분리하여 고도로 이용하고자 하는 것이 forest re-

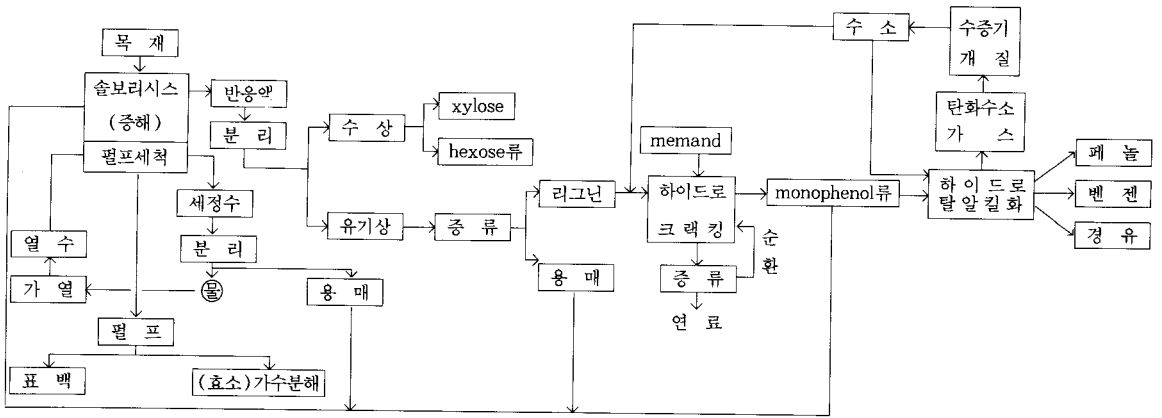


그림 12. 솔볼리시스 공정.

finery 혹은 wood refinery이며, 넓은 의미에서는 biomass refinery라 해도 좋겠다.

지금까지의 목재이용기술은 분리하는데 너무 비용이 많이 들어, 그 성분이 가지는 특징을 최대한 살리지 못하는 상태로의 이용에 머물러온 것이 사실이다. 그러므로 목재를 구성하고 있는 각 성분을 그다지 변질되지 않은 상태로 간단하게 분리하는데 성공하는것이 wood refinery 공정의 출발점이라 하겠다.

4.2.2 Organosolv 분획법

유기용매를 사용하여 목재의 리그닌을 가용화하려는 시도는 이미 1930년대에 이루어졌으며, 당시 사용된 용매는 ethanol, butanol, triethyleneglycol 등이며, 그 중에서도 가장 현실성이 큰 것으로서 알코올-물계였다. 사용된 주요 용매로서는 dimethylene sulfoxide계, 페놀-물계였으며, 1980년대에 들어와 1) 페놀-물계,⁵⁰⁻⁵⁵ 2) 알코올-물계⁵⁶⁻⁶¹ 관련된 연구가 활발히 이루어졌고, 이 이외에 3) 유기산계의^{62,63} 연구도 있다. 페놀류는 비점이 높으나, 증발열이 물·알코올보다 낮으므로 회수에너지가 적게 소요되는 이점이 있다.⁵⁰ 유기용매를 사용하는 organosolv 분획법이 활발히 연구되게 된 배경은 자원 및 에너지절약과 같은 문제와 깊은 관련이 있다. 유기용매를 탈리그닌제로 사용함으로써 펄프와 함께 단리되는 리그닌 및 헤미셀룰로오스 등의 성분이 그다지 변질되지 아니하므로, 이들을 화학약품의 원료로 이용하려는 의도가 있었고, 나아가서 물보다 比熱이 낮은 유기용매를 사용하게 됨으로서 가열용 에너지의 절약에 큰 의미를 두게 되었다.

그림 12에 솔볼리시스(solvolysis)에 의한 biomass refinery를 단순화시킨 것을 나타냈다. 이 솔볼리시스법이 성분분획 방법으로 사용되는 경우, 1) 악취가 없고 유향을 사용하지 않는다는 점에서 무공해화를 기하게 된 것이고, 2) 약액의 회수에 에너지를 필요로 하지 않는다

는 점에서 에너지절약을 기하고, 3) 목재성분의 완전이용이 가능하다는 점이다. 페액은 상층의 수용액에는 헤미셀룰로오스 분해물이 함유되어 있으며, 산을 사용하여 완전 가수분해시켜 자이로오스를 만들고, 환원 및 탈수공정을 거쳐 새로운 여러가지 제품을 만든다.

리그닌은 크래킹층에 용해되어 있으므로 증류하여 대부분의 용매를 회수하게 되며, 리그닌은 hydrocracking 탭으로 보내져서 고온으로 분해시키면 메틸알코올과 함께 monophenol 류(저비점 화합물)가 생성된다. 증류유는 순환시켜 반응에 사용되는 리그닌의 용매로 하며, 일부는 프로세스의 에너지원으로서 사용된다. Monophenol 류의 일부는 공정에서 손실된 용매의 보급에 사용되고, 나머지는 hydrocracking 공정을 거쳐 페놀, 벤젠, 경유 및 탄화수소가스로 변환된다. 경유 및 탄화수소가스의 일부는 에너지원으로, 후자의 일부는 수증기개질로 수소제조용 원료로 사용된다.

유기산을 사용하는 분획방법은^{62,63} 알코올용매 및 페놀용매에 비해 연구가 적지만, 일본, 독일, 캐나다 및 미국 등지에서 초산을 용매로 한 펄프화 방법이 연구되었다. 50-90% 농도의 초산을 사용하여 175-220 °C에서 중해한다. 환원수제를 이용하는 경우 펄프수율은 크라프트펄프화와 유사하고, 침엽수제의 탈리그닌은 고온의 조건에서 초산농도가 매우 높아야 한다. 제지용 펄프가 목적인 경우도 초산농도가 높은 것이 바람직하다. 유기산으로서 개미산을 이용하는 펄프화방법도 제안되었다.

4.2.3 폭쇄펄프화법

목재를 200 °C 이상, 20-40 kg/cm² 이상의 고온, 고압하에서 단시간 처리후 갑자기 常壓으로 되돌리면 섬유상으로 해리되어 펄프화된다. 이러한 상태에서의 수증기는 상온·상압의 물에 비하여 매우 활성화되어 있는데, 예를 들면 폭쇄조건하에서의 물 중에 생성되는 이온량이 28 kgf/cm², 230 °C에서는 약 10⁻⁷ mol/L로서 보통상태

의 물보다 10^7 배나 더 높고, 수증기 중에는 H·OH와 같은 라디칼이 상당량 생성된다.⁶⁴ 그리고 이온도에서는 리그닌·헤미셀룰로오스가 완전히 연화되며, 분자운동도 활발해진다.⁶⁵⁻⁶⁷ 목재조직이 증기에 의해 증저되는 중, 활성화된 물에 의해 헤미셀룰로오스의 가수분해와, 분해로 생성된 유기산이 촉매로 되어 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 해중합을 단시간에 진행시키게 되는 원리이다. 이러한 상태에서 급격히 대기 중에 방출시키므로 물리적 해섬작용을 받게 된다. 얻어진 폭쇄물 중의 헤미셀룰로오스는 수용성이며, 리그닌은 묽은 알칼리에 용해되므로 셀룰로오스·리그닌·헤미셀룰로오스는 용이하게 분리된다. **그림 13**은 Stake Technology 사의 대표적인 연속식 폭쇄장치이다.

4.2.4 미분쇄(微粉碎)

목재시료를 미분쇄하여 세포벽 중에 들어있는 셀룰로오스·헤미셀룰로오스·리그닌 성분을 물리적으로 파괴하고, 표면적을 증대시키며, 셀룰로오스를 비결정화시켜 효소적 가수분해율을 향상시키는 것을 목적으로 행하는 방법이다.

목분을 톨루엔에 침지시키고, 진동식 볼밀로 분쇄시킨 다음, dioxane으로 추출하면 리그닌이 분리되고, 이 잔사를 셀룰로오스 효소로 처리하면 가수분해되어 당류가 분리된다. 분쇄가 진행되면 시료 중에 라디칼의 양이 증가되는 사실로부터,⁷⁰ 리그닌은 라디칼반응을 일으키면서 저분자화되는 것으로 추측되며, 촉쇄 α 위의 카르보닐기는 약간 증가하지만, 전체적인 리그닌구조의 변질은 매우 적다.⁷¹ 효소적 당화율은 입자의 크기가 작을수록 커지는데, $30 \mu\text{m}$ 이하로 미분쇄한 목분은 거의 완전히 비결정화되어, 미분쇄된 목분의 입자지름이 $30 \mu\text{m}$ 이하가 되면 가수분해율이 70%에 달한다.⁷² 분쇄하는데 요하는 에너지소비 때문에 γ -선 조사 및 고온·고압의 포화수증기에 의한 증저처리를 병용하므로써 에너지 소요량을 절감시키는 방법이 제안되고 있다.^{73,74}

4.2.5 종합적 Wood Chemicals 프로세스

리그닌을 열분해 혹은 수소화분해시키면 저비점 페놀류(phenol, cresol 류를 주성분으로 하는)가 얻어진다. 리그닌 분해물은 리그닌의 용매로서도 우수할 것이라는 관점에서 크레졸류와 물과의 혼합액을 이용한 분획법이 제안되었으며, 이것이 성공하므로써 유향을 사용하지 않은 새로운 무공해공정인 Lignol 법(**그림 14**)이 탄생되기에 이르렀다. 특히 이 방법은 분획과정에서 손실된 용매를 분리된 리그닌의 분해로 자가보급 가능하다는 이점이 있다.

본래 크레졸류와 물은 상온에서는 균질용액을 만들지 않고 2층으로 분리된다. 그러나 분획공정의 반응온도인 $170-190^\circ\text{C}$ 에서는 완전 균질한 용액으로 되며, 목재칩이 팽윤되고 리그닌이 분해되어 용출하게 된다. 반응후 용액은 다시 2층으로 분리되고, 수층에는 헤미셀룰로오스의 분해물이, 크레졸층에는 리그닌이 용해되며, 셀룰로오스

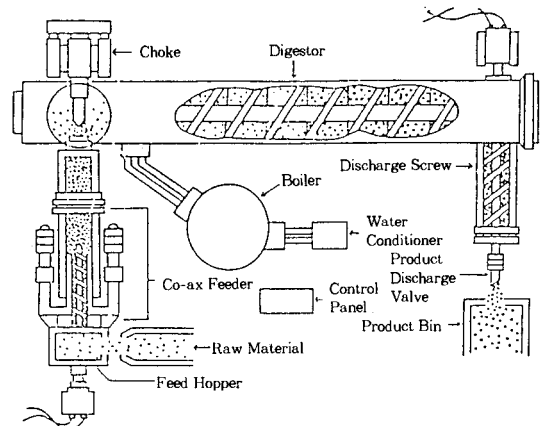


그림 13. Stake Technology사의 연속식 폭쇄장치.

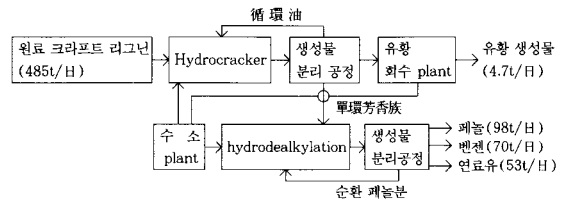


그림 14. Lignol process(미국 Hydrocarbon Research Institute).

는 섬유상태를 유지한채 잔존하게 되므로 목재를 구성하는 3성분이 완전하게 분리하게 된다. 이 방법이 wood 혹은 biomass refinery에의 새로운 접근이다.

이 공정에서 크레졸의 보충은 리그닌의 수소화분해, 혹은 열분해에 의해 수행되는데, 이상적으로는 수소화분해로 생성되는 일부의 크레졸을 용매보급으로, 나머지는 hydrodealkylation 공정으로 돌려 화학약품·수소·중유 등을 제조하게 된다. 그리고 별도의 공정으로서 셀룰로오스의 가수분해공정을 가진다. 산기수분해를 채용할 수도지만 상온에서 반응이 가능한 효소적 가수분해가 반응율이 높은 시료의 특성때문에 본 술분리시스에 가장 적당하다.

4.3 Petrochemicals로부터 Woodchemicals 에로

오늘날 석유화학에 의해 태어난 화학약품은 종류도 많고 그 량도 많다. 석유자원은 금후 30-40년 정도 사용가능한 것으로 알려지고 있으며, 인류가 걸어온 긴 역사에서 보면 석유의 출현은 일시적인 보석이었다고 할 수 있다. 이러한 석유가 고갈되면 석탄 혹은 바이오메스를 이용하여 화학약품을 제조하지 않으면 안된다. 원자력은 에너지원으로서 좋은 자원이지만 화학약품원으로는 이용될 수 없으며, 석탄의 경우도 향후 200년정도 사용가능한 매장량을 가지지만, 재생산이 불가능한 화석연료로서 어느 시기가 오면 바이오메스와 병행하여 화학약품, 혹은 에너지원으로서 사용될 수 있지만 이용과정에서 석유와 마찬가지로 공해를 유발한다. 그러면 어떻게 biomass,

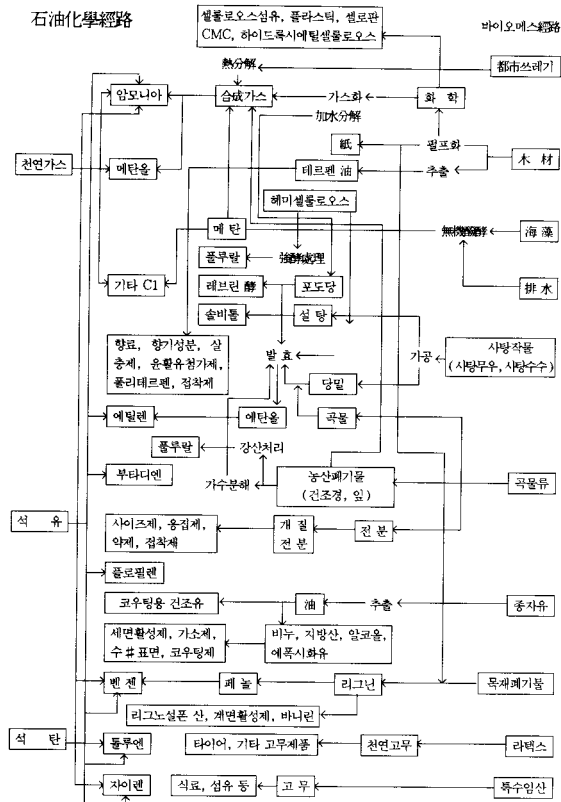


그림 15. 석유화학과 바이오메스로부터 유기화학제품의 제조경로.

혹은 목질계 셀룰로오스자원에서부터 화학제품을 생산할 수 있게 될 것인가?

석유는 탄화수소계이지만, 목재는 다당류 및 리그닌으로 이루어져 화학적으로는 석유와 매우 다르다. 이렇게 다른 원료로부터 같은 종류의 화학제품을 제조한다는 것이 매우 이상하지만 실제로는 가능한 일이다. 미국 North Carolina주립대학의 Goldstein교수는 석유화학제품의 95%를 목재화학제품으로 대체가능함을 밝히고 있다.⁷⁵ 목재를 가수분해시키면 포도당을 거쳐 에틸알코올이 되며, 이 에틸알코올을 탈수시키면 에틸렌 합성이 가능하다. 오늘날 석유화학의 주역은 에틸렌 화학인 바, 이 에틸렌에 물을 가하여 에틸알코올을 제조하는데, 장차 그 반대로 발효에틸알코올로부터 에틸렌이 제조되며, 이것이 많은 화학제품의 합성원료로서 이용되게 될 것이다. 그림 15는 천연가스, 석유, 석탄 및 목질계 바이오메스로부터 제조되는 화학제품을 집약하여 그 상호관계를 나타낸 것이다. 이에 의하면 목질계 셀룰로오스자원에서부터 제조되는 화학제품은 석유화학제품에 비해 내용면에서 보다 풍부하다는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. H. Whittaker and G. E. Likens, The Biosphere and Man, in "Primary Productivity of the Biosphere", eds. by R. H. Lieth and R. H. Whittaker, p. 305, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
2. H. Lieth, Some Prospects Beyond Production Measurement, in "Primary Productivity of the Biosphere", eds. by H. Lieth and R. H. Whittaker, p. 285, Springer Verlag, Berlin, 1975.
3. M. Mesarovic and E. Pestel, "Menschheit am Wendepunkt", Deutsche Verlag, Stuttgart, 1974.
4. J. R. Goldsmith & L. T. Friberg, Effects of Air Pollution on Human Health, in "Air Pollution", ed. by A. C. Stern, p. 458, Academic Press, N. Y., 1977.
5. M. Lewin, S. M. Atlas & E. M. Pearce, 村上吉監譯, "高分子材料の難燃加工", 日人書館, 東京, p. 1, 1984.
6. E. F. Schumacher, Small is Beautiful. A Study of Economics as if all People Mattered (1973), Translated Kodansha Gakshutsubunko (1986).
7. 최인후, "그린라운드 어떻게 대처하나", 산림경영, 99, 1 (1994).
8. T. Higuchi, "木質生化學", 文永堂, p. 31, 1993.
9. 島地謙, 伊東隆夫, "圖說 木材組織", 地球社, 1986.
10. 原口隆英外 9人, "木材化學", p. 67, 文永堂, 1985.
11. R. Capputo, L. F. Leloire, C. E. Cardini, and A. C. Paladini, *J. Biol. Chem.*, 184, 333 (1950).
12. 村田孝雄, "植物生理學3", 代謝, p. 79, 朝倉書店, 1981.
13. 原口隆英外 9人, "木材化學", p. 193, 文永堂, 1985.
14. F. Loewus, M. S. Chen, and M. W. Loewus, "Biogenesis of Plant Cell Wall Polysaccharides", ed. F. Loewus, p. 1, Academic Press, 1973.
15. R. P. Lezica, P. A. Romero, and M. A. Dankert, *Plant Physiology*, 58, 675 (1976).
16. D. D. Brummond and A. P. Gibbons, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 17, 156 (1964).
17. D. D. Brummond and A. P. Gibbons, *Biochem. Z.*, 342, 308 (1965).
18. L. Ordin and M. A. Hall, *Plant Physiol.*, 42, 205 (1967); D. P. Delmer, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 38, 259(1987)
19. H. E. Hopp, P. A. Romeno, G. R. Daleo, and R. P. Lezica, *Eur. J. Biochem.*, 84, 561 (1978).
20. D. H. Northote, "Plant Carbohydrate Biochemistry", ed. J. B. Pridham, p. 165, Academic Press, 1974.
21. D. A. Hall, P. F. Lloyd, and H. Saxl, *Nature*, 181, 470 (1958).
22. R. M. Jr. Brown and D. Montezinos, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 73, 143 (1976).
23. G. G. Dutton, B. I. Joseleau, and P. E. Reid, *Tappi*, 56(4), 168 (1973).
24. B. Lindberg, K. G. Rossel, and S. Svensson. *Svensk Papperstidn.*, 76, 383 (1973).
25. 中野準三, 住本昌之, T. Higuchi, 石津敦, "木材化學", p. 145, Uni 出版, 1983.
26. 八兵義和, "大有機化學", 19, p. 251, 1960.
27. B. O. Lindgren and H. Mikawa, *Chem., Scand.*, 11, 826 (1957).
28. D. B. Spinson, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 15, 235 (1960).
29. T. Higuchi, "植物生理學講座 3", 成長과 運動, p. 49, 1971.
30. J. Koukol and E. E. Conn, *J. Biol. Chem.*, 236, 2692

- (1961).
31. S. A. Brown, *Science*, **134**, 305 (1961).
 32. J. M. McNab, C. L. Villemez, and P. Albersheim, *Biochem. J.*, **106**, 355 (1968).
 33. D. W. Russel and E. E. Conn, *Arch. Biochem. Biophys.*, **122**, 257 (1967).
 34. P. F. T. Vaughan, R. Eason, J. Y. Paton, and G. A. Ritchie, *Phytochem.*, **14**, 2383 (1975).
 35. G. J. Friz, R. W. King, and R. C. Dougherty, *Phytochem.*, **13**, 1473 (1974).
 36. H. Grisebach and K. Hahlbrock, *Recent Adv. Phytochem.*, **8**, 21 (1974).
 37. T. Higuchi, *Wood Sci. Technol.*, **24**, 23 (1990).
 38. H. A. Stafford, *Recent Adv. Phytochem.*, **8**, 53 (1974).
 39. R. L. Mansell, J. Stockigt, and M. H. Zenk, *Pflanzen Physiol.*, **68**, 286 (1972).
 40. G. G. Gross, J. Stockigt, R. H. Mansell, and M. H. Zenk, *FEBS Letter*, **31**, 283 (1973).
 41. G. G. Gross, *Recent Adv. Phytochem.*, **11**, 141 (1977).
 42. T. Higuchi, *木材研究. 資料*, **26**, 1 (1990).
 43. T. Higuchi, M. Shimada, F. Nakatsubo, and M. Tanahashi, *Wood Sci. Technol.*, **11**, 153 (1977).
 44. K. Freundberg, *Science*, **148**, 595 (1965).
 45. T. Higuchi, *J. Biochem.*, **45**, 515 (1958).
 46. E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, **11**, 169 (1977).
 47. 伊東陸夫, *日本木材學會誌*, **39**, 775 (1991).
 48. 峰屋欣二, 紙野伸二等, “山林資源の新しい利用(上)”, 資源編, 林業科學技術振興會, p. 7, 1984.
 49. D. O. Hall, *Proc. World Conference on Future Sources of Organic Raw Materials* (Toronto, Canada), p. 23, p. 584 (1978).
 50. Akira Sakakibara, *Pulp技術 Times*, p. 1, (1982. 6); *Holzforchung*, **38**, 159 (1984).
 51. Akira Sakakibara, 笹谷宜志, 佐野嘉拓, Ligninの有機溶媒による分離法とその性質の解明, Biomass 變換事業, 1984 年度委託事業報告, 北海道大學農學部 (1985).
 52. W. H. M. Schweers, *Chemtech*, **491**, 8 (1974).
 53. A. Johansson et al., *Battelle Geneva Res. Center. Energy from Biomass, 2nd Conference*, ed. A. Strub et al., Sept., 1982.
 54. 佐野嘉拓, *日本木材學會誌*, **21**, 508 (1975).
 55. 佐野嘉拓, *日本木材學會誌*, **33**, 42 (1987).
 56. 志水一允, 宇佐見國典, *日本木材學會誌*, **24**, 632 (1978).
 57. T. N. Kleinert, *Tappi*, **57**(8), 99 (1974).
 58. M. Baumeister, *Das Papier*, **34**, V9 (1980).
 59. 문성필 등, *日本木材學會誌*, **34**, 241 (1988).
 60. J. Nelson, *Appita*, **33**, 29 (1977).
 61. D. Gast et al., “Energy from Biomass” eds. W. P. J. Coombs and D. O. Hall, p. 949, Elsevier Applied Sci. Publishers, London, N.Y. 1985.
 62. R. A. Young and J. L. Davis, *Holzforchung*, **40**, 99 (1986).
 63. H. H. Nimz and R. Caster, *Holz Roh-und Werk-stoff*, **44**, 207 (1986).
 64. K. Todheide, “Water-A Comprehensive Treatise”, F. Franks, ed., vol. 1, chapter 13, p. 463, 1972.
 65. D. A. I. Goring, *Pulp Paper Mag. Can.*, **64**, T-517 (1963).
 66. M. Tanahashi, T. Aoki, and T. Higuchi, *Mokuzaigakkaishi*, **27**, 116 (1981).
 67. M. Tanahashi, S. Takada, T. Aoki, T. Goto, and T. Higuchi, *Wood Research*, **69**, 36 (1987).
 68. M. G. S. Chua and M. Wayman. *Can. J. Chem.*, **57**, 1141, 2599, 2603 (1979).
 69. Nam-Seok Cho, *Korea Tappi*, **21**(3), 24 (1989).
 70. H.-M. Chang, et al., *Holzforchung*, **29**, 153 (1975).
 71. S. Yasuda, N. Terashima, and A. Hamanaka. *Mokuzaigakkaishi*, **29**, 795 (1983).
 72. 松村義人, 須藤賢一, 志水一允, *日本木材學會誌*, **23**, 562 (1997).
 73. 吉屋信子, Biomass 變換計劃研究報告, 日本農林水産省技術會議事務局, 1986.
 74. 富村洋一, 鈴木岩雄, 松田敏譽, *日本木材學會誌*, **32**, 218 (1986).
 75. N. S. Thompson, in “Organic Chemicals from Biomass”, ed. I. S. Goldstein, p. 215, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1981.