

소나무 樹皮의 總合的 利用(Ⅲ)*1

— 樹皮 重亞黃酸鹽 蒸解廢液의 特性 —

文 星 筆*2

Utilization of Pine Bark(Ⅲ)*1

— Characterization of Spent Liquor Obtained from Bisulfite Cooking of Pine Bark —

Sung-Phil Mun*2

ABSTRACT

The pine bark from mechanical pulp industry was cooked with bisulfite liquor, and the chemical and physical properties of the spent liquor after cooking for 90 minutes, which allowed partial defibration were determined.

Lignosulfonate or lignin-related materials in the spent liquor have a molecular weight of approximately 3,000, which is lower than that of commercial lignosulfonate(C-LS) prepared from wood. The sulfonic equivalent weight calculated by colloid titration was 307 for C-LS, 238~239 for spent liquor. The contents of lignosulfonic acid and phenolic hydroxyl groups on C₉ unit of lignin in the spent liquor were 0.98~0.99, and 1.51~1.66, respectively. These values were remarkably higher than those of C-LS. Especially the content of phenolic hydroxyl group was almost twice that of C-LS. The viscosity of spent liquor after freeze drying was very low compared to C-LS. The dispersing ability of spent liquor was almost equivalent to or more than that of C-LS.

Keywords : Spent liquor, defibration, lignosulfonate, sulfonic equivalent weight, phenolic hydroxyl group, viscosity

1. 緒 論

전보^{1,2)}에서 소나무 수피를 중아황산염 조건에서 증해하면, 산성 아황산염 조건의 경우보다 증해 및 탈리그닌이 촉진되고, 총산 24%, 증해온도 165℃, 증해시간 2 시간의 조건에서 Mg- 및 Na-base

중아황산염 증해결과, 72~76%의 높은 탈리그닌이 가능하다고 보고 하였다. 이들 결과는 Sogo등이 수피의 경우 중성에서 탈리그닌이 용이하다고 한 보고³⁾보다 뛰어난 결과로서, 소나무재의 수피 리그닌은 약산성의 중아황산염 증해 조건에 용이하게 용출되는 부분이 있다는 사실을 새롭게 제안

*1 接受 1994年 5月 19日 Received May 19, 1994

本 研究는 韓國 科學財團 核心專門研究費(課題 番號: 911-1507-031-2)로 遂行하였음.

*2 全北大學校 農科大學 College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk, 560-756.

하였다. 본 연구에서는, 이러한 중아황산염 증해 조건을 수피 분말이 아닌, 기계펄프 제조시 박피공정에서 대량으로 배출되는 폐수피를 그대로 적용하여, 증해특성을 조사하였다. 또한 부분적으로 펄프화 가능한 조건에서 폐액을 채취하여 용출된 리그닌 및 리그닌 관련물질의 특성 및 분산능등을 중점적으로 검토하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 공시 재료

한솔 제지(주)의 습식 드럼 박피기에서 배출된 폐수피를 실온에서 충분히 풍건하고, 모래등의 불순물을 제거하기 위하여 채(1×1 cm)로 친 후, 그대로 증해에 도입 하였다.

2. 2 증해

절건 350 g에 해당하는 수피를 5 L 용량의 회전식 다이제스터(한국 화학연구소 제작)에 넣고, 유리산 50 %, 총산 24 %, 증해온도 165℃의 조건에서 정해진 시간동안 증해하였다. 증해시의 base로는 Mg- 및 Na-base를 이용 하였으며, 증해 약액의 제조 방법에 대해서는 전보²⁾와 동일 하게 제조하여 사용 하였다. 증해후 내용물은 면자루에 옮기고, 압착하여, 폐액과 잔사를 분리시킨후 폐액은 분석을 위하여 4℃의 냉장고에 보관 하였다. 잔사 부분은 24시간 물에 침지시켜, 세정한후 프레스로 압착 탈수시키고, 잘게 찢어, 실온에서 충분히 건조시켰다. 그후, 일부를 취하여 수율을 측정하였으며, 일부는 분쇄하여 분말화 시킨후, 전보²⁾와 동일한 방법으로 전리그닌을 정량 하였다.

2. 3 폐액의 분자량 분포

증해시간 90분의 수피증해 폐액을 동결건조하고, 그 분말을 30 % 메탄올(0.2M NaCl)에 녹인 후, 0.2 μm의 필터로 여과하고, Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC를 이용하여, 분자량 분포를 측정하였다. 측정조건은 Shodex OH Pak KB-803(0.8×30 cm)column, column 온도 30℃, 용리제 30 % 메탄올(0.2M NaCl), 검출 Spectra UV detector(280 nm)로 하였다. 분자량을 검토하기위한 표준 분자량 시료는 분자량을 이미 알고 있는 리그닌 설펀산염(Mw 10,500, 5,000)과 Blue dextran 2000 및 furfural을 사용하였다.

2. 4 UV, IR스펙트라

상술한 동결건조 분말을 비교시료인 시판 리그닌 설펀산염(C-LS)과 동일한 농도로 희석한후 산성 UV스펙트라를 측정 하였다. 또한 이들 용액을 동일한 농도의 산성(0.05N HCl) 및 알칼리성 용액(0.05N NaOH)을 조제하여 이온화 시차 스펙트라를 측정하였다. 측정기기는 Hewlett Packard 8452 분광광도계를 이용하였다. IR스펙트라는 KBr정제법으로 하였으며, Perkin Elmer 683 IR spectrometer을 이용하였다.

2. 5 폐액중의 리그닌 설펀산염 및 페놀성 수산기의 정량

C-LS 및 폐액 중의 리그닌 및 리그닌 관련 물질의 설펀산염 과 단위 평균 분자량은 Sakata등의 보고⁶⁾에 따라 콜로이드 적정법⁶⁾으로 구하였다. 즉, 동결건조한 수피 증해 폐액 분말 약 100 mg을 정평한후 100 ml로 정용 하고, 여기서 10 ml를 취하여 100 ml 용량의 삼각 플라스크에 넣었다. 여기에 약 N/160의 methyl glycol chitosan(MGCh) 10 ml, 6N 초산 2 ml 및 지시약으로서 toluidine blue(TB) 2방울을 넣고, N/400 potassium polyvinyl sulfate(PVSK)로 적정하였다. 공시험은 시료 용액 대신 증류 이온교환수 10 ml로 하였으며 기타 조작은 시료의 경우와 동일하게 행하였다. 이렇게 하여 각 시료의 PVSK소비량을 측정한후, 별도로 약 150~200 mg의 시료를 25 ml의 증류 이온교환수에 녹이고 여기에 6N 초산 10 ml, 25 ml의 약 N/160 MGCh를 넣고 N/400 PVSK로 적정하였다. 적정시의 종점은 지시약을 넣지 않아도 종점부근에서 불투명한 액이 순간 투명하게 변하므로 이점을 종점으로 하였다. 생성된 침전은 1G4 글라스필터로 여과하고, 증류 이온교환수, 에탄올, 에테르순으로 세정하고 105 ℃에서 건조시켰다. 이들 침전중량에서 Sakata등의 보고⁷⁾에 따라 설펀산기에 대한리그닌의 당량 분자량을 계산하고 또한 이들 설펀산염의 중량과 상술한 콜로이드 적정치(PVSK의 소비량)으로 부터 순수 리그닌양을 구하여 페닐프로판단위(C₆-C₃)당 설펀산기양 및 상술한 이온화 시차 스펙트라에서 300 nm 부근의 흡광도와 콜로이드 적정에서 구한 리그닌 양으로 페놀성 수산기량을 구하였다. 리그닌 단위 분자량은 C-LS의 경우 Sakata등의 186⁷⁾을 그리고 수피 증해 폐액의 경우에는 3, 4-dihydroxy phenyl구조가 다량으로 존재한다는 Sogo등의 보고⁸⁾를 참고로 하여 침엽수재 리그닌의 기본 방향족 골격인 guaiacyl골격에서 3위의 메톡실기대신 페놀성 수

산기로 대체하여, $186 - 14 = 172$ 로 하였다.

2. 6 증해폐액의 점도 및 카울린 분산능

상술한 동결 건조 분말과 C-LS를 각각 60 % 농도로 조절한 후, 온도에 따른 점도 특성을 Brookfield 점도계(DV-1, USA)로 측정하였다. 이때의 회전수는 60 rpm으로 하였다. 분산능은 Watanabe 등⁹⁾의 방법에 따라 카울린 분산능을 측정하여 구하였다. 즉 15g의 카울린에 20ml의 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액을 넣고, 동결건조한 폐액분말 및 C-LS가 카울린에 대하여 0.05~0.30 %가 되도록 첨가한후, 25℃에서 점도측정시와 동일한 점도계로 회전수 60 rpm의 조건에서 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 수피의 중아황산염 증해

전보²⁾에서 수피분말을 공시재료로 사용하여, 중아황산염 증해를 행한 결과, 총산 24 %, 증해온도 165℃, 2시간의 증해시간에서 Mg- 및 Na-base의 경우 각각 72 %, 및 76 %의 탈리그닌을 나타내었다고 보고하였다. Fig. 1, 2 에 수피를 분말화하지 않고 그대로 증해하였을 경우에 있어서의 증해결과를 나타내었다. 그 결과 전보²⁾의 수피분말 증해에서 보고한 것처럼, Mg-base가 Na-base보다 증해속도가 느렸다(Fig. 1). 그러나, 분말 증해시와 동일 증해시간에서의 수율은 수피를 분말화하지 않은 경우가 더욱 낮았다. 이것은 아마, 이전의 수피분말 증해시 섬유질이 적고 잘 분쇄되는 외수피

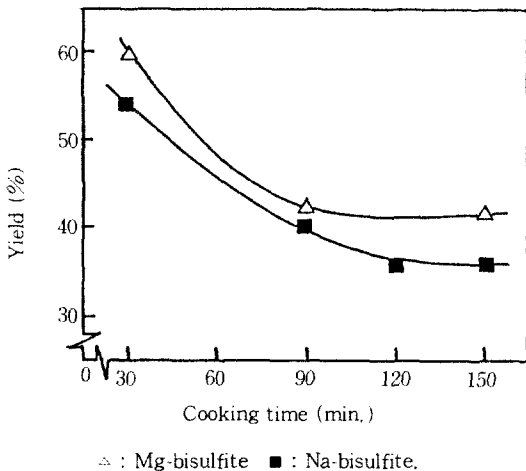


Fig. 1. Changes in yield of pine bark cooked with Mg- and Na-base bisulfite.

가 80 mesh의 채를 통과하여, 이들의 비율이 적었던 반면, 분말화 하지 않았을 경우에는 상대적으로 이들 부분의 그대로 남아 증해중에 상당량 제거되었기 때문으로 생각된다. 한편, 정선수율은 측정하지 않았으나, 증해시간 90분 이상의 경우, 수피는 상당히 펄프화가 진행되었으며, 150분의 경우, 미증해부분인 외수피의 코르크질과 같은 것이 일부 존재하였지만, 용이하게 해섬되어 앞으로 수피의 많은 부분을 펄프로서 사용 가능할 것으로 생각되었다. 탈리그닌 선택성은 Fig. 2에 나타난 것처럼 분말 증해시와 유사하게 base간의 차이는 거의 없었다. 그러나 탈리그닌 선택성은 분말의 증해시보다 약간 불량하였다.

이상의 결과로부터 어느정도 펄프화가 가능한 조건인 증해시간 90분의 수피 증해폐액을 취하여 이들의 특성을 검토 하였다. 증해시간 90분의 경우, 수피의 Mg- 및 Na-base 중아황산염 증해 후의 수율은 40~42 %였으며, 이때의 탈리그닌도는 약 65~66 %였다.

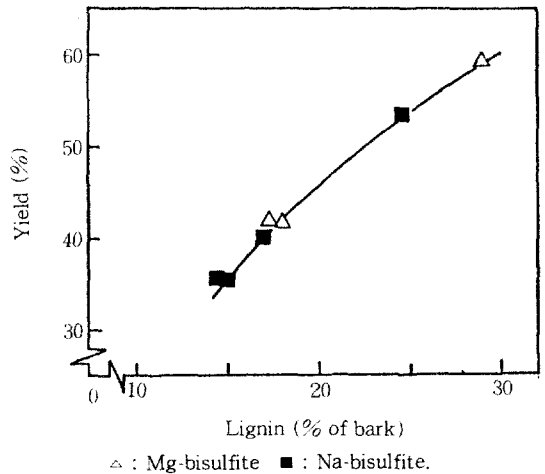


Fig. 2. Relationship between yield and residual lignin.

3. 2 증해폐액의 분석

3. 2. 1 분자량 분포

전술한 바와 같이 증해수율 약 40~42 % 일때의 증해폐액을 동결건조한 후, 시판품인 시멘트 지연 절수제로 사용되는 C-LS와 함께 분자량 분포를 측정, 비교하였다. Fig. 3에 나타난 것 처럼 Mg- 및 Na-base 중아황산염 증해폐액의 경우 분자량 분포양상이 거의 유사하였으나, Na-base의 경우 조금 더 저분자화한 경향을 나타내었다. 전체적인

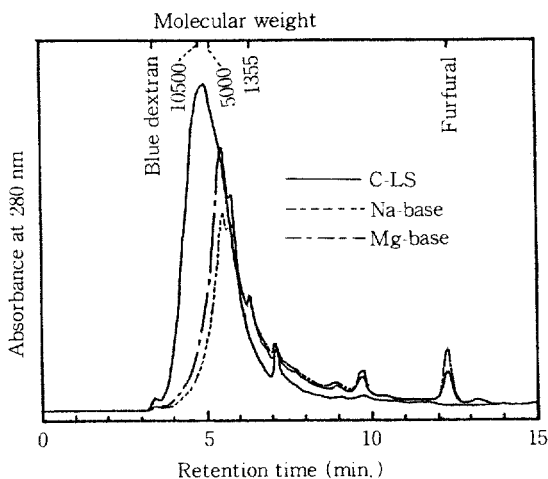


Fig. 3. Gel-filtration curves of commercial lignosulfonate(C-LS) and spent liquor from bisulfite cooking of pine bark.

분자량 분포폭선이 균일하지 않고, 극히 저분자량의 부분이 존재하여 정확한 분자량은 파악하기 어려우나, 표준 분자량 시료의 질 여과 보지시간을 기준으로 하여 개략적인 분자량을 판단하면, 수피 중아황산염 증해폐액 중의 리그닌 및 리그닌 관련 물질의 분자량은 약 3,000정도로서 Sogo등이 보고한 소나무재 수피의 리그닌 설펜산염의 분자량과 유사¹⁰⁾하며, 폐액 리그닌으로서는 매우 저분자량임을 알 수 있다. 이러한 결과는 수피증해시 수피 중의 저분자 페놀류가 다량 존재하여, 이들이 설펜화되어 용출된 것으로 생각되었다. 한편 시판 C-LS의 경우, 수피의 중아황산염 증해폐액의 경우보다 분자량이 현저하게 크며, 표준 분자량 시료의 보지시간으로 보아 약 10,000정도의 분자량으로 생각되었다. 다음은 이러한 분자량을 가진 시료의 분광학적 특징에 대하여 검토하였다.

3. 2. 2 폐액의 UV 및 IR 스펙트라

Fig. 4의 A는 시판 C-LS와 수피 중아황산염 증해폐액의 동결건조 분말을 동일 농도로하여 산성에서의 UV스펙트라를 나타낸 것이다. 시판품의 경우 282 nm에서 최대흡수 피크를 가지고 있으나, 수피 증해폐액의 경우, 276 nm부근에서 최대흡수 피크가 존재하며, 그 피크가 뚜렷하지 않았다. 일반적으로 흡광계수 280 nm/260 nm의 값은 syringyl핵의 비율이 증가하면 저하한다¹¹⁾. 이러한 결과로부터, 수피 증해폐액 중의 리그닌 및 리그닌 관련물질을 구성하는 방향족 구조는 syringyl 구조가 많이 존재하는 것 같이 보이나, 실제적으로 폐

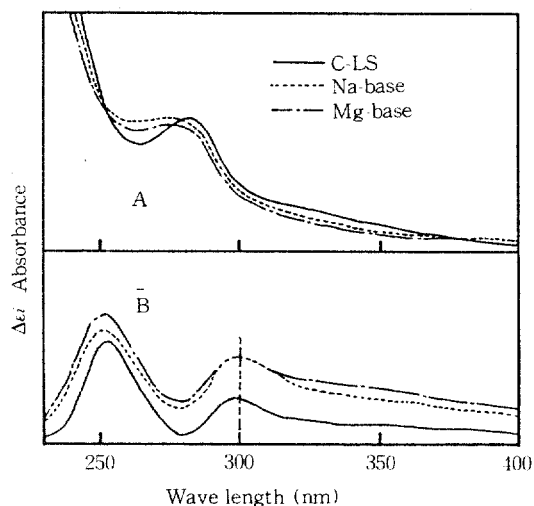


Fig. 4. UV spectra of commercial lignosulfonate(C-LS) and spent liquor from bisulfite cooking of pine bark.

수피의 경우 침엽수재이기 때문에 생각하기 어렵다. 수피 증해폐액의 260~280 nm 부근의 UV가 거의 솔더의 상태인 것에 대해서 확실한 결론을 내릴 수는 없지만, syringyl 구조 이외에 3, 4-dihydroxy phenyl구조가 syringyl핵처럼 작용한 가능성을 배제할 수는 없다. 이에 대해서는 앞으로 모델 화합물을 통하여 검토해 보아야 할 것으로 사료되었다. Fig. 4의 B는 280 nm에서 동일 흡광도를 가지는 상술의 3가지 시료의 이온화 시차 스펙트라를 나타내었다. 수피의 중아황산염 증해 폐액의 경우, 페놀성 수산기의 정량시에 이용되는 300 nm 부근의 흡광도가 시판 C-LS보다 약 2배 정도로서, 시판품보다 페놀성 수산기 함량이 2배 정도 많이 존재 할 것으로 추정되었다. 이처럼 수피 증해폐액 중에 다량의 페놀성 수산기가 존재하는 것은 수피 페놀산 중의 3, 4-dihydroxy phenyl 구조가 대량으로 존재¹²⁾하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 MWL과 시판 C-LS 및 수피의 중아황산염 증해 폐액의 IR스펙트라를 나타내었다. IR스펙트라에서는 증해중에 용출된 모든 성분과 증해시 사용된 염류 등의 영향을 받으므로, Fig. 5에 나타낸 것처럼, 수피의 중아황산염 증해 폐액의 경우, 1170 cm^{-1} 및 1040 cm^{-1} 의 설펜산기 특유의 흡수대¹²⁾가 MWL보다 현저하다고 하더라도 용출된 리그닌 또는 리그닌 관련물질 중에 설펜산기가 다량 도입되었다고는 결론내리기 어렵다.

그러나, 용출된 탄수화물의 영향이 적은 1170

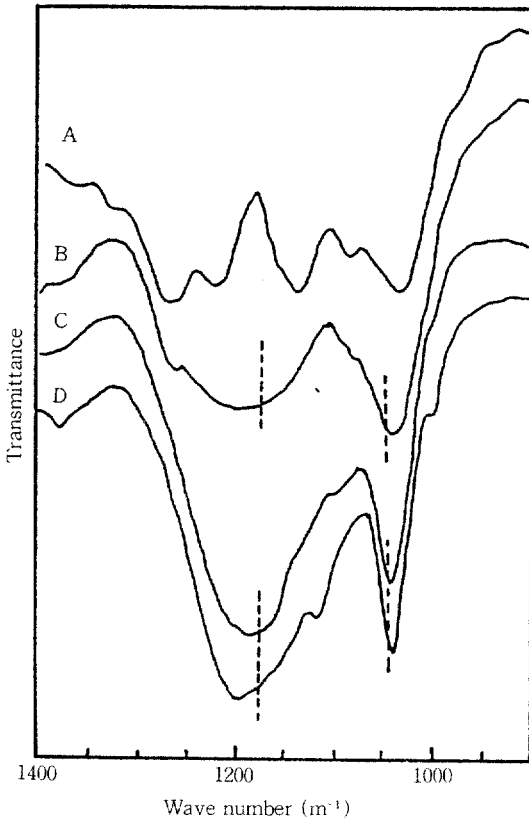


Fig. 5. Infrared spectra of MWL(A), commercial lignosulfonate(B), and spent liquor (C:Mg-base, D:Na-base) from bisulfite cooking of pine bark.

cm⁻¹ 부근의 흡수대가 현저한 것으로 보아 다량의 설펜산기가 도입된 것으로 추측되었다. IR 스펙트라에서 불분명한 설펜화도 등에 대해서는 다음의 3.2.3에서 다시 설명하므로 여기서의 구체적인 설명은 생략한다.

한편, 수피 증해폐액의 경우, IR스펙트라의 흡수대가 MWL 및 시판품보다 예리한 것은 상술한 분자량 분포에서 이들 수피 증해폐액중의 리그닌 또는 리그닌 관련물질의 분자량이 극히 작기때문으로 생각된다.

3. 2. 3 설펜산기 및 페놀성 수산기

수피 증해폐액분말 및 C-LS의 콜로이드 적정과 UV의 결과를 조합하여 설펜산기에 대한 리그닌의 당량 분자량, 페닐프로판 단위당 설펜산기 및 페놀성 수산기 함량을 검토하였다.

Table 1에 나타낸 것처럼 설펜산기에 대한 리그

Table 1. Functional groups of commercial lignosulfonate(C-LS) and spent liquor from bisulfite cooking of pine bark.

	Sulfonic E. W	SO ₃ H / C ₉	PhOH / C ₉
C-LS	307	0.77* ¹	0.85* ¹
Na-base	238	0.99* ²	1.51* ²
Mg-base	239	0.98* ²	1.66* ²

*¹:C₉=186.

*²:C₉=172

닌의 당량분자량은 C-LS의 경우 307로서 Sogo 등의 일반 소나무재의 증해로부터 얻은 367~511⁸⁾ 보다는 약간 작지만 Sakata등의 결과⁵⁾와는 매우 유사하였다. 이러한 결과는 Sogo등의 경우, 리그닌 설펜산염을 아민염의 형태로 한 후 알칼리처리, 추출을 행하여 리그닌 설펜산염을 분리하였으므로 이러한 과정 중에 리그닌의 부분적인 화학적 변화 등에 의하여 설펜산기에 대한 당량분자량이 큰 것으로 생각되었다. 본 연구의 경우에 있어서는 콜로이드 적정을 통하여 당량분자량을 계산하였으므로 리그닌의 화학적 변화는 최소화되었기 때문에 결과적으로 Sogo등의 결과보다 본 연구와 동일하게 콜로이드적정법을 행한 Sakata등의 결과⁵⁾에 더욱 유사한 것으로 생각되었다. 수피 증해폐액 중의 리그닌 및 리그닌 관련물질의 설펜산기에 대한 당량분자량은 238~239로서 C-LS보다 매우 작으며, 시판품보다 이들 성분의 설펜화도가 매우 높을 것으로 예상되었다. 사실, 콜로이드 적정법으로 순수 리그닌양 또는 리그닌 관련물질의 양을 구하여 페닐프로판단위 1개에 대한 설펜산기를 계산한 결과 Table 1에 나타낸 바와 같이 C-LS가 0.77인 반면, 수피증해 폐액의 경우 거의 1에 가까워 시판품보다 많은 양의 설펜산기가 도입된 것을 알수있다. 단, 계산의 기준이 되는 리그닌의 단위분자량을 Sogo등의 보고⁸⁾를 참고로 하여 3, 4-dihydroxy phenyl구조가 많이 존재한다는 가정하에 계산하였기 때문에 약간의 무리가 있을 수도 있다고 생각되지만, 이에 대해서는 앞으로 더많은 검토를 행하여야 할 것으로 사료된다. 페놀성수산기는 전술한 이온화 시차스펙트라의 결과에서 예상된 것처럼, C-LS보다 약2배 정도 많이 존재하였으며, Sogo 등의 결과⁸⁾와 거의 유사하였다. 이상과 같이 수피 증해 폐액중의 리그닌 및 리그닌 관련물질을 검토한 결과, 다량의 설펜산기 및 페놀성 수산기가 존재하여 앞으로 이들의 특징을 잘 이용할 수 있는

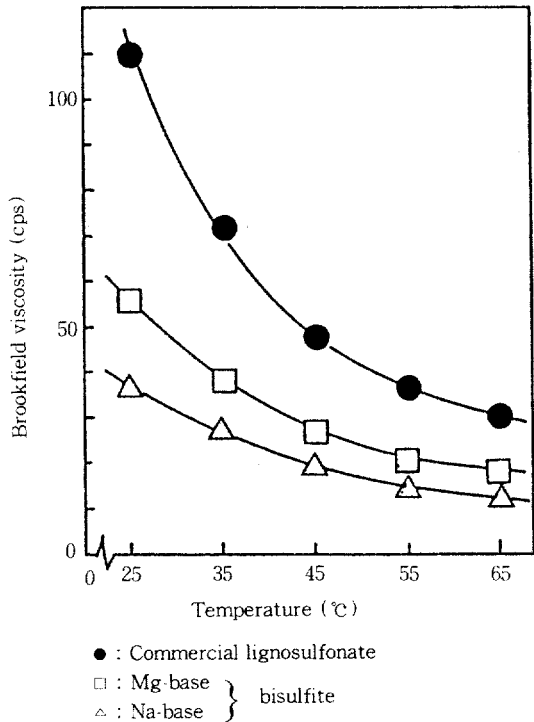


Fig. 6. Changes of viscosity of spent liquor and commercial lignosulfonate on the temperature.

방법이 개발된다면 수피의 유효이용에 큰 도움이 되리라 생각된다. 다음은 이들 수피 증해폐액의 점도 및 카올린 분산능에 대하여 검토하였다.

3.3 폐액의 점도 및 분산능

상술의 수피 중아황산염 증해폐액의 동결 건조 분말과 시판 C-LS의 온도에 따른 점도변화를 검토하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼, 상온에서의 C-LS의 점도는 매우 높고, 온도가 상승함에 따라 점도가 급격히 저하하는 특성이 나타났다. 한편 폐액의 동결 건조 분말은 실온에서도 점도가 낮고, 온도에 따른 점도 변화는 크지 않았다. 이러한 결과는 전술한 이들 폐액중의 리그닌 및 리그닌 관련 물질의 분자량이 3,000정도로서 시판 C-LS보다 현저하게 분자량이 작기 때문으로 생각된다. 이러한 낮은 점도가 앞으로 이들 폐액의 이용시에 결점이 될지는 모르겠으나, 이들 수피 증해폐액중의 물질이 리그닌계 접착제로 이용된다면, 리그닌계 접착제의 결점인 고점도로 인한 도포적성의 불량함이 개선되리라 생각된다.

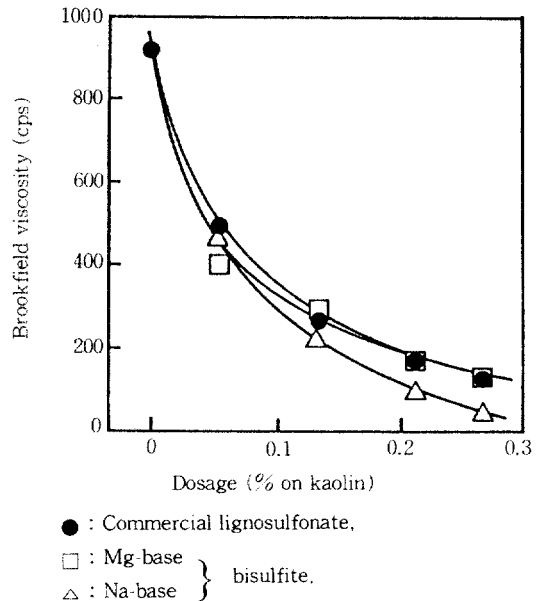


Fig. 7. Effects of spent liquor and commercial lignosulfonate on viscosity of kaolin suspension in a saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution.

Fig. 7은 수피 증해폐액의 카올린에 대한 분산능을 검토한 결과를 나타내었다. Fig. 7에 나타난 것처럼, 카올린에 대하여 폐액의 동결건조 분말의 첨가량이 증가할수록 점도는 현저하게 떨어졌다. 일반적으로 시멘트 분산제는 시멘트에 대하여 약 0.25%를 첨가¹³⁾한다. 이 부근의 첨가량을 기준으로 할때, Mg-base의 경우 시판품과 거의 같은 분산능을 나타내었으나, Na-base의 경우보다 낮은 점도를 나타내어, 이들 수피로부터 제조한 분산제는 시멘트 분산제로서 뛰어날 것으로 사료되었다.

4. 結 論

수피를 중아황산염 조건하에서 대량 증해하여 증해성 및 폐액의 특성과 카올린 분산능을 검토하였다.

수피는 이전에 검토한 분말의 경우보다 증해 속도는 빨랐으나, 탈리그닌 선택성이 약간 저하되었다. 그리고, 수피분말 증해시 예상되었던 펄프화가 증해시간 90분부터 부분적으로 가능하여 수피 펄프의 이용 또한 기대되었다. 탈리그닌 64~65% 정도의 수피 펄프폐액을 동결 건조하여 이들의 특성을 시판 C-LS와 비교하였다. 그 결과, 수피 증해

폐액의 경우, 용출된 리그닌 및 리그닌 관련 물질의 분자량은 약 3,000 정도로서 시판품의 경우보다 현저히 작은 분자량을 가지고 있었다. 그러나, 폐놀성 수산기 함량은 시판품의 약 2배 정도 많이 존재하여, 수피 증해폐액 중에는 리그닌 이외에 다량의 수피 폐놀산이 용출된 것으로 생각되었다. 한편 IR 분석 및 콜로이드 적정을 통하여 폐액중의 리그닌 및 리그닌 관련물질 중에는 다량의 설폰산기기도 포함되어 있는 것이 확인되었다. 이들 수피 증해폐액의 온도에 따른 점도변화는 시판품과 비교하여 매우 적은 것으로 나타났으며, 실온에서의 초기 점도 또한 매우 낮아 앞으로 이들 폐액을 집착제로 이용할 경우, 도포성이 양호하여 리그닌계 집착제의 결점을 보완할 수 있을 것으로 생각되었다. 카올린에 대한 분산능은 시판품과 거의 유사하거나, 뛰어나 앞으로 좋은 시멘트 분산제로서의 이용이 기대되었다.

謝 辭

표준 리그닌 설폰산염을 제공해 주신 일본 九州大學의 坂井克己 교수, 점도계를 제공해주신 전북대학교 농과대학 식품공학과와 신동화 교수 및 적외선 분광광도기를 사용하게 해주신 同대학교 공과대학 기기분석실에 감사드립니다. 또한, 본 연구를 수행함에 있어서 여러가지 유익한 조언을 해주신 일본 九州大學의 坂井克己 교수 및 同대학의 명예 교수인 坂田 功 교수에게 감사의 뜻을 표합니다.

參 考 文 獻

1. 文星筆, 金宰必. 1994. 소나무 樹皮의 總合的 利用(I) 樹皮의 化學的 造成과 Ca-base 酸性 亞黃酸鹽 증해 特性. 목재공학. 22(1): 28~33
2. 文星筆, 金宰必. 1994. 소나무 樹皮의 總合的 利用(II) Mg- 및 Na-base 酸性 亞黃酸鹽 蒸 解特性. 목재공학. 22(1):34~39
3. Sogo, M., K. Hata and A. Hirata. 1963.

- Chemical studies on bark. X. Dissolution of lignin of red pine bark by cooking with sulfite solutions of various pH. *Mokuzai Gakkaishi*. 9(5):194~198
4. 千手 諒一, 坂田 功. 1953. 리그닌 및 파울프에 관한 연구(第1報) 亞硫酸廢液中의 리그닌-스ulfon酸의 新定量法. 紙パルプ誌 7: 166~170
 5. 千手 諒一, 坂田 功, 西田 屹二. 1953. 亞硫酸 蒸解에 관한 연구(第1報) 亞硫酸蒸解의 速度 論的研究. 工業化學 59(4):274~277
 6. 千手 諒一 著. 1964. 콜로이드 滴定. 南江堂. 東京
 7. Sakata, I. and R. Senzyu. 1958. A kinetic study on the further sulfonation of lignin. *Kogyo Kagaku Zasshi* 62(3):449~454
 8. Sogo, M. and K. Hata. 1964. Chemical studies on the bark. XI. Properties of lignosulfonic acids from outer bark of *Pinus densiflora*. *Mokuzai Gakkaishi*. 10(1):36~40
 9. Watanabe, M., M. Sakumoto, G. Meshitsuka, A. Ishizu and J. Nakano. 1988. Radical sulfonation of lignin-Water solubilization of acid-hydrolysis lignin. *Mokuzai Gakkaishi* 34(5):428~435
 10. Sogo, M. and K. Hata. 1964. Chemical studies on the bark. XII. Molecular weight and viscosity of lignosulfonates from *Pinus densiflora* outer bark. *Mokuzai Gakkaishi* 10(4):136~140
 11. 中野準三 編. 1982. 리그닌의 化學. 유니출판. 東京: 175~176
 12. Fabkehad, S. I., J. Marton and E. Adler. 1966. *Advance in Chemistry. Ser* 59:176
 13. 中野準三 編. 1982. 리그닌의 化學. 유니출판. 東京: 362