

열대활엽수 니아토 제재 부산물을 활용한 미세결정 셀룰로오스의 제조

성용주¹ · 이지영^{2†} · 이한바로¹ · 김성준³ · 이준우⁴ · 김세빈⁴ · 박관수⁴

(2011년 8월 16일 접수: 2011년 9월 21일 채택)

Preparation of Microcrystalline Cellulose by using Sawdust of Tropical Hardwood Nyatoh

Yong Joo Sung¹, Ji-Young Lee^{2†}, Han Ba-Loh Lee¹, Sung-Jun Kim³, Joon-Woo Lee⁴,
Se-Bin Kim⁴, Gwan-Soo Park⁴

(Received August 16, 2011; Accepted September 21, 2011)

ABSTRACT

The saw dust of tropical hardwood, Nyatoh(*Palaquium* Spp.), was used as a raw material for the preparation of the high valued microcrystalline cellulose(MCC). Three pulping methods, soda pulping, Kraft pulping, and acid-sulfite pulping were applied to obtain cellulose from the saw dust. The residual impurities were removed with the additional bleaching processes: (A) $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; (B) $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{O}_3$; (C) O_3 . For the acid treatment for MCC preparation, the H_2SO_4 , with three concentration, 20%, 40%, 60% were applied and the effects of H_2SO_4 concentration on the properties of MCC were evaluated. The results indicated that the MCC obtained by acid-sulfite pulping followed with O_3 treatment and 40% H_2SO_4 treatment showed less residual lignin, higher brightness and crystallinity than that of Avicel MCC.

Keyword: microcrystalline cellulose, tropical hardwood, saw dust, pulping, crystallinity

1. 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)
2. 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Products/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, Republic of Korea)
3. 영림목재 (Younglim Timber, Incheon, Republic of Korea)
4. 충남대학교 농업생명과학대학 산림환경자원학과 (Dept. of Environment & Forest Resources, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

† Corresponding author: paperyiy@gnu.ac.kr

1. 서론

전 세계적으로 지구환경변화와 석유자원의 고갈 등으로 인해 재생 가능한 친환경자원 및 소재에 대한 관심은 더욱 커지고 있다. 현재 재생 가능한 친환경 소재로 주목 받고 있는 대표적인 자원으로 목질계 바이오매스를 들 수 있다. 이러한 목질계 바이오매스는 현재 바이오에너지 등의 새로운 에너지 자원으로서의 활용 자원으로서 새롭게 부각되고 있지만 실제 건축자재, 가구소재, 펄프제지 등의 다양한 용도로서 활용되고 있는 매우 중요한 자원이라 할 수 있다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스의 활용공정에서 발생하는 부산물을 활용하기 위한 방안 중에 하나로서 목재산업 공정부산물인 제재부산물을 이용하여 고부가가치의 셀룰로오스 소재인 미세결정셀룰로오스(Microcrystalline cellulose : MCC)를 제조하기 위한 연구를 실시하였다.

현재 목질계 바이오매스의 활용공정 중 국내에서 발생하는 폐잔재 부산물 발생량은 연간 총 목재 사용량의 40% 수준이며, 이러한 부산물 중 톱밥, 펄릿 등의 용도로 재활용하는 비율은 43.4%에 그치고 있다. 실제 활용되지 못하고 소각 및 매립 등의 방법으로 폐기되는 양은 전체 부산물량의 56.6%를 차지하고 있는 것으로 보고되었다¹⁾. 이는 목질자원부족으로 대부분의 목질계 바이오매스를 수입에 의존하는 국내 여건을 감안한다면 엄청난 손실이 아닐 수 없다. 특히, 2010년 현재 목재 수입량은 23,227m³으로 2002년 이후로 조금씩 감소하고 있지만 목재 자급량은 아직 13.6%에 그치고 있어 수입 의존도는 여전히 높은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에 수입되는 대표적인 열대산 활엽수 중의 하나인 인도네시아산 니아토(Nyatoh, 학명: *Palaquium* Spp.)의 제재 시 발생하는 제재부산물의 활용방안에 대하여 알아보았다. 이 니아토의 경우 열대 아열대에 광범위하게 분포하고 있고, 조직이 치밀하고 색조가 좋아서 장식용 건축재 및 가구재, 악기재, 고급 합판재, 베니어용재 등으로 널리 활용되고 있는 대표적인 열대수종이라고 할 수 있다.

이러한 니아토의 제재부산물(톱밥)의 경우 이미 목질의 분쇄가 이루어진 상태이기 때문에 목질섬유를 분리 또는 펄프화하여 종이의 원료로 활용하는 것은 물리적, 형태적 특성의 저하로 어려운 상태이지만 리그닌 등의 물질의 제거 및 셀룰로오스의 정제는 상대적으로

유리할 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서 이러한 제재부산물을 기반으로 한 미세결정셀룰로오스의 제조가능성에 대하여 알아보았다. 미세결정셀룰로오스는 제약산업, 식품산업, 화장품산업 등에서 충전제, 보수제 등의 다양한 용도로 활용되는 고부가가치 셀룰로오스 물질로서, 가공성과 안전성 등이 우수하며 타블렛 등에 적용 시 고밀화 및 분해특성 등 충전제로서의 특성도 매우 뛰어나 주요한 원료로 활용되는 소재이다^{2,3)}. 실제 고순도의 셀룰로오스를 기반으로 제조되지만 상대적으로 높은 활용도와 부가가치 때문에 다양한 목질, 비목질 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하여 제조하기 위한 연구개발들이 지속적으로 이루어지고 있다^{4,7)}.

본 연구에서는 열대제 니아토 제재부산물의 성분특성을 조사하고 이를 활용하여 MCC를 제조하기 위한 최적의 공정 조건을 찾아내기 위하여 소다 펄프화법, 크라프트 펄프화법, 산성 아황산 펄프화법을 실시하였다. 그리고 셀룰로오스의 정제처리 위한 방법으로 ClO₂,

H₂O₂, O₃를 각각 적용하여 그 영향 및 최적 조건을 탐색하였으며, 다양한 농도의 산처리를 통한 미세결정셀룰로오스 제조를 실시하고 그에 따라 제조된 MCC의 구조적 특성 등을 비교분석하였다. 이러한 실험결과들을 토대로 향후 열대제 제재부산물의 고도활용을 위한 방안을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 국내 Y사에서 분양받은 인도네시아산 니아토(Nyatoh, 학명: *Palaquium* Spp.) 제재부산물(톱밥)을 사용하였다. 성분분석의 경우에는 시료를 건조한 후 분쇄하여, 40~100 mesh크기로 분획한 시료를 활용하였다.

2.2. 제재 부산물의 성분분석

제재 부산물 내 존재하는 구성성분의 특성을 평가하고자 TAPPI Standard Method T204 cm-97에 따라 온수추출 및 유기용매(Alcohol-benzene(1:2))추출을 실시하였다. lignin의 함량은 Klason-lignin 평가법

(TAPPI Standard Method T222-om-98)을 적용하여 평가하였다. 시료 내의 셀룰로오스 함량을 분석하기 위해 탈지된 시료를 이용하여 0.2 ml의 CH_2COOH 과 1.0g NaClO_2 을 적용하여 평가하였다(TAPPI Standard Method T203 cm-99). 시료 내의 무기성분은 TAPPI Standard Method T211-om-02 에 따라 연소로 525±2 5℃에서 4시간 동안 연소시킨 후 잔류 ash의 함량을 측정하였다. 그리고 다당류 중에서 셀룰로오스가 차지하는 상대적인 비율을 알아보기 위해 ^1H NMR Spectroscopy를 적용하여 홀로셀룰로오스의 구성성분을 정량분석하였다⁸⁾.

2.3. 셀룰로오스의 분리 및 정제

2.3.1 셀룰로오스 분리법

제재 부산물 시료에서 셀룰로오스를 분리하기 위하여 소다펄프화법(Soda Pulping)과 크라프트 펄프화법(Kraft Pulping), 산성 아황산 펄프화법(Acid Sulfite Pulping)의 세 가지 펄핑법을 각각 적용하였다. 본 증해 처리를 위하여 실험실용 증해기를 적용하였고 각각의 증해 조건은 다음의 Table 1과 같이 실시하였다. 각 증해조건에 따른 영향을 비교하고자 유효알칼리와 공정 H-factor를 같은 수준으로 하여 각각 증해를 실시하였다. 증해 후 증해정도를 알기 위해 KS M ISO 302에 의하여 Kappa No.를 측정하였다. 잔류 리그닌 함량은 측정된 Kappa No.를 통해 추정하였다.

2.4. 정제 처리

소다 펄프화법과 크라프트 펄프화법, 산성 아황산 펄프화법으로 얻은 시료를 각각 ClO_2 와 오존, H_2O_2 를 적용하여 셀룰로오스 이외의 잔류 리그닌 등의 불순물을 용해 및 분리 처리하였다. 이때 각 펄핑 조건과 정제

Table 2. Purifying Processes.

	Pulping type	Purifying process
A	① Soda pulping	$\text{ClO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
	② Kraft pulping	
B	① Soda pulping	$\text{ClO}_2 \rightarrow \text{O}_3$
	② Kraft pulping	
C	① Kraft pulping	O_3
	② Sulfite pulping	

방법을 달리하여 세 가지 조건하에 실험을 실시하였다. 각각의 단계별 정제 처리 조건들은 다음의 Table 2와 같다. A조건은 ClO_2 처리 후 H_2O_2 처리를 실시하고, B조건은 ClO_2 처리 후 O_3 처리를 실시하고, C조건은 O_3 처리만 실시하였다. ClO_2 처리를 위하여 우선 시료에 증류수를 투입하여 7%의 농도로 시료를 준비하고, 30% ClO_2 를 시료 전건대비 5%를 투입하며, 이때 Acetic acid를 이용하여 시료의 pH를 3이 되도록 조절한 후 항온수조 70℃에서 60분간 처리하였다. H_2O_2 처리의 경우에는 시료에 증류수를 투입하여 7%의 농도로 조절한 후, 35% H_2O_2 를 시료 전건대비 3% 그리고 농도 10% Sodium silica를 시료 전건대비 1.5%를 투입하였다. 이때 NaOH를 이용하여 시료의 pH를 12로 조절한 후 항온수조 70℃에서 90분간 처리하였다. O_3 적용시에도 위에서와 같이 증류수를 투입하여 7%의 농도로 제조하고, Acetic acid를 이용하여 시료의 pH를 3으로 조절하였다. 이후 오존 처리를 위해 시료를 탈수하여 농도를 20%로 하여 처리하였고, 오존표시 유량 0.5LPM/min로 B, C조건 각각 120분, 240분 처리하였다. 각 정제처리 조건은 아래의 Table 3과 같다. 실험 과정 중 시료의 셀룰로오스의 순도를 가늠해 보기 위해 백색도를 측정하였다.

Table 1. Pulping conditions of tropical wood sawdust.

	Soda pulping	Kraft pulping	Acid-sulfite pulping
Effective alkali as Na_2O (%)	14	14	14
Sulphidity (%)	-	25	-
Liquor to wood ratio	5:1	5:1	5:1
Maximum temperature (°C)	170	170	170
H factor	1689	1689	1689
Rising time (hrs)	0.5	0.5	0.5
Keeping time (hrs)	1.8	1.8	1.8

Table 3. Conditions of purifying processes.

	Chemicals	pH	Time(min)	Temperature(°C)
A	ClO ₂ with Acetic acid	3	60	70
	H ₂ O ₂ with NaOH	12	90	70
B	ClO ₂ with Acetic acid	3	60	70
	O ₃ with Acetic acid	3	120	25
C	O ₃ with Acetic acid	3	240	25

2.5. Microcrystallin Cellulose (MCC) 제조

정제처리를 거친 6가지의 시료에 황산을 적용하여 산 가수분해를 실시하였다. 산 가수분해시 산 농도에 따라 실제 결정화도의 변화 정도를 알아보기 위해 황산 20%와 40%, 60%의 세 가지 농도를 적용하였다. 각각의 황산을 첨가 후 항온수조(65°C)에 20분 동안 처리하고 20%의 NaOH를 이용하여 중화시킨 후 세척하였다. 처리된 시료는 건조기를 이용하여 건조하여 그 특성을 평가하였다.

2.6. Microcrystallin Cellulose (MCC) 특성 분석

제조된 MCC의 결정화도는 Bruker AXS 사의 (Model:D8 DISCOVER, Germany) X-선 회절분광기 (XRD)를 이용하여 X-Ray diffraction pattern 구하고 이를 활용하여 계산하였다. 또한 FT-IR(ALPHA-P, Bruker Optic GmbH, Germany)를 활용하여 화학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제재 부산물의 성분분석 결과

제재 부산물의 성분분석 결과는 Table 4에 정리하였다. 제재 부산물의 성분분석 결과 리그닌의 함량이 적고 비교적 높은 홀로셀룰로오스 함량을 나타내었다. 그리고 NMR분석 장비를 이용하여 다당류 중에서 셀룰

Table 4. Chemical composition of Sawdust

	Sawmill byproducts
Hot water extracts (%)	5.39
Alcohol-benzen extracts (%)	0.31
Ash (%)	0.63
Klason Lignin (%)	25.82
Holocellulose (%)	77.74
Cellulose (%)	79.11 (61.00)
Xylan (%)	19.24 (14.95)
Glucumannan (%)	1.65 (1.82)

() : %/Sawdust

로오스가 차지하는 비율을 알아본 결과, 홀로셀룰로오스 77.74% 중 셀룰로오스의 함량은 79.11%로서 니아토 톱밥 기준으로는 61.00%로 아주 높은 함량을 보이고 있다.

3.2 펄핑처리 후 섬유특성

제재 부산물의 펄핑처리 결과는 Table 5에 정리하였다. 소다 펄핑을 실시한 후 시료 내 잔존 리그닌의 양이 5.44%, 크라프트 펄핑을 한 시료의 잔존 리그닌은 3.83%, 산성 아황산 펄핑을 한 시료의 잔존 리그닌은 8.98%로 크라프트 펄핑을 한 시료가 잔존 리그닌이 가장 적음을 알 수 있었다. 이 때의 수율은 소다 펄핑이 41.96%, 크라프트 펄핑이 40.56%, 산성 아황산 펄핑이 41.1%로 소다 펄핑의 수율이 가장 높게 나오는 것을 알 수 있었다.

Table 5. Characteristic of Sawdust pulp after pulping

	Soda pulping	Kraft pulping	Acid-sulfite pulping
Total yield (%)	41.96	40.56	41.10
Kappa No	37.05	26.10	61.11
Residual Lignin in Pulp (%)	5.44	3.83	8.98

3.3 정제처리 후 백색도 평가

펄핑 처리한 각 시료에 ClO_2 , H_2O_2 , O_2 를 각각 적용한 정제처리를 통하여 리그닌 등의 불순물을 추가적으로 제거하였다. 소다 펄핑 후 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 처리 한 시료를 A①, 크라프트 펄핑 후 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 처리 한 시료를 A②, 소다 펄핑 후 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{O}_2$ 처리 한 시료를 B①, 크라프트 펄핑 후 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{O}_2$ 처리 한 시료를 B②, 크라프트 펄핑 후 O_3 로만 처리 한 시료를 C①, 산성 아황산 펄핑 후 O_3 로만 처리 한 시료를 C② 라고 각 시료를 명명하여 그 결과를 다음과 같이 나타내었다. 실제 정제처리를

Table 6. Brightness of samples and yield after treatment

	Brightness after treatment	yield(%)
A①	85.23	94.9
A②	84.74	94.4
B①	90.56	86.6
B②	90.13	87.5
C①	91.59	86.1
C②	91.12	87.0
Avicel MCC	95.23	-

실시한 후 각 처리단계별 시료의 백색도의 변화를 보고, 표준 MCC 셀룰로오스(Avicel MCC)와 비교평가 하여 셀룰로오스의 순도를 가늠하여 보았다. Table 6.에서 나타낸 것과 같이 표준 MCC인 Avicel의 백색도는 95%를 나타내었고, B조건과 C조건은 Avicel의 근접한 백색도를 나타내었지만, A조건은 조금 미치지 못한 것을 알 수 있었다.

3.4 MCC특성 비교

3.4.1 X-선 회절 분광법(XRD)에 의한 평가

소다 펄핑과 크라프트 펄핑, 산성 아황산 펄핑 후 서로 다른 정제처리를 실시하고 이에 각각 20%, 40%, 60% 농도의 황산으로 산가수분해 처리를 실시하였다. 이 시료를 X-선 회절 분광법(XRD)를 이용하여 X-Ray diffraction pattern을 측정하였다.

Fig. 1.은 황산농도 변화에 따라 결정화도 변화를 나타낸 것이고, Fig. 2.는 펄핑조건과 정제 과정에 따른 결정화도 변화를 나타낸 것이다. 결정화도(Crystallinity Index(CrI))는 Segal's formula에 따라 $2\theta = 22.3^\circ$, 18.3° 로 $[\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}}]$ 을 활용하여 CrI(%)의 I_{002} 의 002는 $2\theta = 22.3^\circ$ 의 피크 intensity, I_{am} 의 am 은 2θ

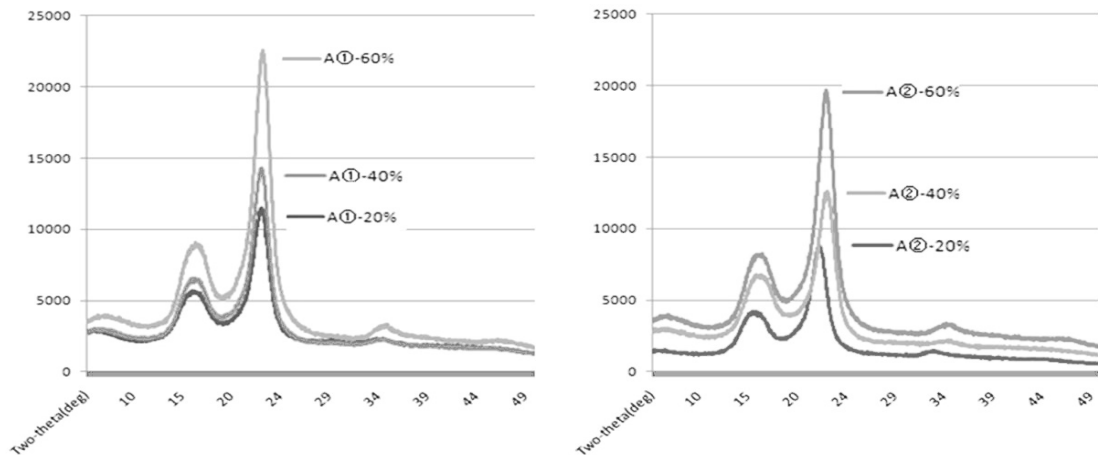


Fig. 1. The crystalline cellulose with a sulfuric acid consistency change.

Table 7. Crystallinity index obtained by using XRD

	A①-20%	A②-20%	A①-40%	A②-40%	A①-60%	Avicel MCC
Crystallinity Index (%)	71.23	74.7	73.81	69.46	77.67	77.9
	74.96	78.45	75.95	72.05	80.69	

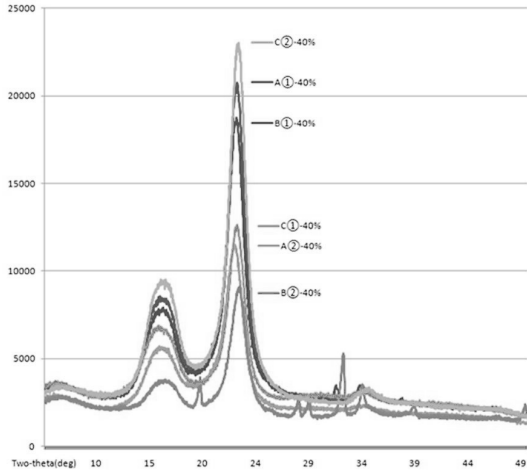


Fig. 2. The crystalline cellulose with a Pulping condition and Purifying processes

=18.3°의 피크 intensity로 계산해본 결과를 Table 7.에 나타내어 보았다. 황산농도가 높아짐에 따라 대체적으로 결정화도는 높아지는 경향을 보였으며, 펄핑조건에 따라서는 C②조건인 산성 아황산 펄핑에 O₃만의 정제처리를 거치고, 황산농도 40%로 처리하여 제조한 시료의 경우 표준 MCC로서 대조구로 활용한 Avicel MCC보다 결정화도가 더 높게 나타나는 결과를 보였다.

3.4.2 적외선 분광기(FT-IR) 분석

C조건의 2가지 시료를 H₂SO₄ 20%, 40%, 60%로 각각 처리한 총 6종의 MCC 시료를 적외선 분광기(FT-IR)로 측정 후 그 스펙트럼을 Fig. 3에 정리하였다.

각각의 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 각 MCC 시료는 두 개의 서로 다른 패턴을 보여주고 있다. 이 중 (a), (b), (c)는 산성 아황산 펄핑을 통해 MCC 시료를 제조한 그룹이고, (d), (e), (f)는 크라프트 펄핑을 기반으로 하여 MCC를 제조한 그룹이다. 같은 그룹내에서 시료간의 스펙트럼 차이는 크게 나타나지 않았지만 두 개의 그룹은 몇몇 부분에서 서로 다른 형태를 보여주었다. 특히 크라프트 펄핑으로 제조된 (d), (e), (f) 시료의 경우 Fig. 3.에 표시된 바와 같이 1460cm⁻¹ 및 1473cm⁻¹에서 peak를 나타내는 데 이것은 잔류리그닌의 methoxyl group으로부터 발생되는 것으로 볼 수 있고 또한 1510cm⁻¹에서 보이는 peak 역시 리그닌의 방향족이 존재하고 있음을 보여주는 것이다⁹⁾. 펄핑 시 크라프트 펄핑의 경우 펄프에 잔존하는 리그닌의 양은 상대적으로 적게 나타났지만 산성 아황산 펄핑의 처리를 실시 할 펄프의 경우 표백 및 MCC 제조를 위한 산처리 공정 중 잔류리그닌의 제거가 효과적으로 발생함으로써 최종 MCC의 백색도가 높고 잔류리그닌 peak가 나타나지 않는 것으로 확인할 수 있었다.

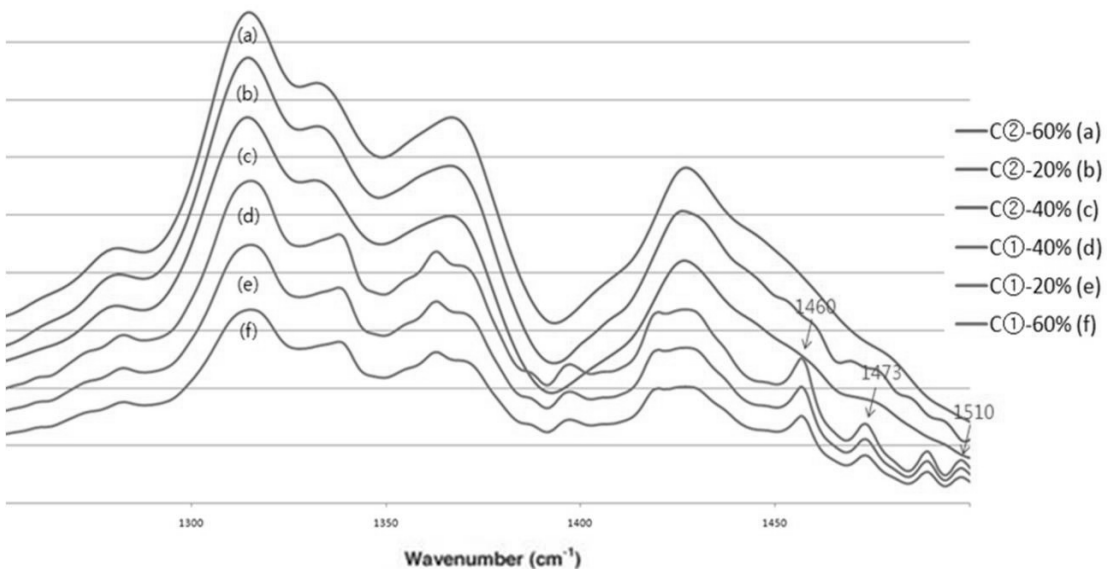


Fig. 3. FT-IR Spectrum of microcrystalline cellulose.

4. 결론

본 연구에서는 열대조림 활엽수의 제재 부산물을 활용하여 고순도의 미세결정셀룰로오스 제조에 대하여 알아보았다. MCC의 제조를 위해서 소다펄프화법, 크라프트펄프화법, 산성 아황산 펄프화법 3가지 펄핑조건과 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (A), $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{O}_3$ (B), O_3 (C)의 세 가지 정제 조건을 각각 적용하고, 고순도 고결정화를 위하여 농도 20%, 40%, 60%의 황산으로 침지 처리하여 미세결정 셀룰로오스를 제조하였다. 제조된 MCC의 XRD 분석결과 염소와 과수를 활용한 A정제조건에서 황산농도가 높아짐에 따라 MCC의 결정화도가 높아짐을 보였지만, 염소와 오존을 활용한 B,C정제 조건에서는 황산농도 40%까지 결정화도가 높아짐을 보이다가 황산농도 60%에서는 결정화도가 떨어짐을 보였다. 특히 산성 아황산 펄핑에 오존 처리과정을 거친 MCC의 결정화도가 가장 높았고, FT-IR분석 결과에서도 잔류리그닌 peak가 나타나지 않는 것으로 보아 제재 부산물인 톱밥의 MCC제조에 최적화된 조건임을 알 수 있었다. 이러한 연구결과를 바탕으로 수입산 열대목재 제재부산물을 활용한 고부가가치 MCC의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호: S211010L010000)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

인용문헌

- Kim, W.J., Waste-wood collected system improvement & recycled promotion plan, Korea Forest Research Institute (2000).
- Ejikeme, P. M., Investigation of the physicochemical properties of microcrystalline cellulose from agricultural wastes 1: Orange mesocarp, *Cellulose*, Vol. 15: 141-147 (2008).
- Ek, R., Wormald, P, Ostelius, J., Iversen, T., and Nystrom, C., Crystallinity index of microcrystalline cellulose particles compressed into tablets, *International Journal of Pharmaceutics*, No.125 : 257-264 (1995).
- Sung, Y. J., Lee, Y., Lee, J., Kim, S., Park, G., Shin, S., Study of preparation and characterization of microcrystalline cellulose from *Miscanthus sinensis*, *Journal of Korea TAPPI*, Vol.42, No.4 : 56-63 (2010).
- Soom, R. M., Aziz, A.A., Hassan, W.H.W., and Top,A.G., Solid-state characteristics of microcrystalline cellulose from oil plam empty fruit bunch fiber, *Journal of Oil Palm Research*, Vol.21: 613-620 (2009).
- Ueus, M. Y., Pineda, E. A. G., and Hechenleitner, A. A. W., Microcrystalline cellulose from soybean husk: effects of solvent treatments on its properties as acetylsalicylic acid carrier, *Int. J. of Pharmaceutics*, Vol. 206: 85-96 (2000).
- Kunal Das., Dipa Ray., N. R. Bandyopadhyay., Tony Ghosh., Amar K. Mohanty., and anjusri Misra., A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations, *Journal of cellulose*, Vol.16: 783-793 (2009).
- Shin, S.J. and Cho, N.S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and ^1H NMR spectroscopy, *Cellulose* 15:255-260 (2008).
- Schwanninger, M., ..Rodriguesc, J.C., Pereirac, H. and Hinterstoisser ,B., Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, *Vibrational Spectroscopy*, Vol.36: 23-40 (2004).

1. Kim, W.J., Waste-wood collected system improvement & recycled promotion plan, Korea Forest