

오존 처리에 의한 이태리포플러 목분의 화학적 성상 변화

김강재 · 엄태진[†]

(2011년 2월 11일 접수: 2011년 3월 7일 채택)

Chemical Characteristics of Ozone Treated Aspen Wood Meal

Kang-Jae Kim, Tae-Jin Eom[†]

(Received February 11, 2011: Accepted March 7, 2011)

ABSTRACT

Since the role of lignin in the wood cell wall is to keep integrity and structure rigidity of lignocellulosic substrate, lignin of the cell wall has to be destroyed before enzymatic hydrolysis of wood polysaccharides. The aspen wood meals were delignified with ozone in acidic condition. The chemical characteristics of wood meal were investigated. The 60% of lignin and almost zero % of polysaccharides in aspen wood meal was degraded with 10min. ozone treatment. The phenolic hydroxyl groups of lignin in ozonated wood meal were increased with ozonation time. The sugar composition of ozonated wood meal showed that the hemicellulose was more susceptible to ozonation than cellulose. The yield of aldehyde was increased in some degree with 10min. ozone treatment and decreased with longer ozone treatment.

Keywords : *ozonated aspen wood, lignin content, sugar content, nitro- benzene oxidation, phenolic-OH, crystallinity*

1. 서 론

바이오에탄올의 원료로서 옥수수 등과 같은 전분이 이용되고 있으며 이는 식량 문제 등과 관련하여 많은 문제점을 내포하고 있다. 2세대 바이오에탄올의 원료로

서 셀룰로오스 자원이 주목을 받고 있으며 셀룰로오스 자원으로서 목질계 바이오매스는 효소 당화를 위하여 반드시 전처리가 필요한데 그 방법의 하나로 오존이 주목받고 있다.¹⁻³⁾

오존(O₃)은 분자량이 48이고 무색의 기체로 코를 자

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

[†] 교신저자(corresponding author) :E-mail: tjeom@knu.ac.kr

극하는 독특한 냄새를 가진다. 오존을 수 처리에 응용할 경우 액상에 용해시켜 사용하며 산소보다 약 10배가량 높은 용해도 값을 가진다. 오존의 분해속도는 pH에 크게 영향을 받는데 이것은 수산화기(OH-)에 의하여 오존이 스스로 분해될 수 있는 특성(self-decomposition)을 가지기 때문이다. 즉, 오존은 오염물질이 없는 수용액 상태에서 수산화기에 의하여 분해가 되기 시작하여 중간 생성물질로 hydroperoxy 라디칼(HO₂)과 superoxide 라디칼(O₂)을 형성하며 이들은 다시 오존 분자와 반응하여 ozonide 라디칼(O₃) 중간경로를 거쳐 OH 라디칼을 생성하게 된다. 오존은 산성에서는 비교적 안정적이지만 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라지게 된다. 오존은 수산화기 외에 자연수에 함유되어있는 각종 무기금속이온이나 유기물에 의해서도 분해가 시작되며 cyclic 연쇄반응의 경로를 거쳐 여러 라디칼들을 생성하게 되는데 그 중 대표적인 것이 OH 라디칼이다. OH 라디칼은 오존 그 자체보다 높은 산화력을 가지며 수용액에 존재하는 여러 무기, 유기물과 반응하여 복잡한 화학반응을 이룬다.^{4,5)}

최근 에탄올 생산을 위한 당화공정은 산당화 공정에서 효소당화공정으로 점차적으로 전환되고 있으며, 이러한 효소 당화 공정의 효율성 향상을 위한 전처리 공정에도 많은 연구가 이루어지고 있다.⁶⁾

Sun 등²⁾은 당화공정에서 전처리 공정은 주로 탈리그닌화, 헤미셀룰로오스의 제거 및 결정화도의 감소, 기공 면적의 증가 등을 목적으로 하고 있으며, 당화수율을 향상시킬 수 있어야 하고, polysaccharide의 분해 및 손실을 최소화하며, 당화 및 발효에 영향을 주는 저해 물질과 같은 부산물의 형성을 억제하며, 합리적인 비용과 같은 조건을 반드시 충족시켜야 한다고 하였다.

Mosier 등⁷⁾은 물리적 전처리는 대부분 결정화도 및 입자 크기의 감소를 주목적으로 하며, 화학적 전처리는 산이나 알칼리 등의 용매를 이용하여 탈리그닌화나 헤미셀룰로오스의 제거 등 바이오매스의 화학적, 구조적 변화를 주목적으로 한다고 하였다.

전보⁸⁾에서 오존 처리된 목분은 처리시간이 길어짐에 따라 50 Å 이상의 미세공극이 증가하고 그에 따라 효소 가수분해율이 증가하는 것을 보고하였다.

본 연구에서는 오존처리에 의한 이태리포플러 목분의 화학적 성상의 변화를 알아보고자 오존처리 목분의 리그닌 함량, 구성당 조성, 리그닌의 성상 및 셀룰로오

스의 결정화도 변화를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 공시재료

이태리포플러(*Populus euramericana*)를 Willey mill로 분쇄하여 40-60 mesh의 목분을 시료로 사용하였다. 목분을 ethanol-benzene(2:1) 혼합 용제에 의하여 탈지하고 기건시킨 후 함수율을 측정하고 오존 처리 시료로 사용하였다.

2. 2. 오존처리

절건 중량 10 g에 해당하는 목분을 삼구플라스크에 넣고 60% 초산 수용액 200 ml에 침지한 후 교반을 하면서 0℃에서 300 ml/min의 속도로 오존 발생기(Model No. 2000, Jelight Co., USA)로부터 생성된 오존 가스(3.0% ozone/O₂)를 일정한 시간동안 주입하였다. 오존 처리된 목분은 증류수로 충분히 세척하여 대기 중에 건조시킨 후 오존 처리 전·후의 중량을 측정하여 함수율을 계산하였다.

2. 3. 오존 처리 목분의 리그닌 함량과 구성당 분석

이태리포플러 목분 및 오존 처리된 목분을 TAPPI법에 따라 Klason lignin(Tappi T236 om-06), 산 가용성 lignin(Tappi T222 om-06)을 정량 분석하였고, Alditol-acetate 법에 따라 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)로 각 구성당을 정량 분석하였다.⁹⁾ GC 분석 조건은 다음과 같다.

Column : 3% ECNSS-M(400 × 0.4 cm glass column)

Detector : FID

Column Temp. : 190℃

Injection Temp. : 230℃

Detection Temp. : 250℃

Carrier gas : N₂, 1.2 kgf/cm²

Internal standard : 1% Inositol solution

2. 4. 페놀성 수산기의 측정

Lai 등¹⁰⁾에 의한 Periodate oxidation법에 따라 오존 처리 이태리포플러 목분을 정량 분석하였다. 즉, 오존

처리한 시료 400 mg을 칭량하여 20 mL용 밀봉 뚜껑이 달린 시험관에 넣은 후, sodium peroxidate 수용액을 주입하고 내부표준물질로 acetonitrile 수용액 1 mL을 가하여 봉입하였다. 용액을 균질 용액으로 만든 후, 가끔 교반하면서 4°C에서 냉장 보관하였다. 반응액 1-2 μ L를 취하여 생성된 메탄올을 GC로 분석하였다. GC 분석 조건은 다음과 같다.

Column : Silicone DC QF-1(250 \times 0.4 cm glass column)

Detector : FID

Column Temp. : 160°C

Injection Temp. : 250°C

Detection Temp. : 250°C

Carrier gas : N₂

Internal standard : acetonitrile(3 mg/mL) solution

리그닌 중의 페놀성 수산기의 함량은 메탄올의 최대 생성량으로부터 다음 식에 의해 계산하였다.

$CH_3OH(mmol)/lignin(g) =$

$$\frac{CH_3OH \text{ 피크면적} \times \text{내부표준물질}(mg) \times 1000}{\text{내부표준물질 피크면적} \times lignin(mg) \times \text{보정계수} \times 32}$$

2. 5. 알칼리 니트로벤젠 산화

오존분해 이테리포플러 목분 30 mg을 칭량하여 2N NaOH 4 mL 및 니트로벤젠 0.24 mL와 함께, 10 mL용 autoclave에 봉입하였다. 160°C 진탕 oil bath에서 2시간동안 반응시켰다. 반응혼합액은 추출용매를 클로로포름을 사용하는 것만을 제외하고 나머지는 Schultz 등¹¹⁾의 방법에 의거하여 실험하였다. 반응결과 생성된 방향족 알데히드는 트리메틸실릴화하여 GC로 정량 분석하였다. GC 분석조건은 다음과 같다.

Column : OV 101(250 \times 0.4 cm glass column)

Detector : FID

Column Temp. : 180°C

Injection Temp. : 230°C

Detection Temp. : 250°C

Carrier gas : He 15ml/min

Internal standard : Acetoguaiacone/ Pyridine(30 mg/10 mL)

2. 6. 잔존 리그닌의 측쇄구조

리그닌의 측쇄구조를 조사하기 위하여 Matsumoto 등¹²⁾

의 방법에 의하여 monocarboxylic acid와 dicarboxylic acid의 생성농도를 측정하였다. 즉, 소량의 이테리포플러 목분 시료를 물과 메탄올을 포함하는 초산용액(증류수 : 메탄올 : 초산 = 3 : 1 : 16) 30 mL에 현탁시키고 얼음으로 냉각시키면서 3% 오존을 포함하는 산소를 0.5 N₂/min의 기체량으로 3시간 흡입시켜 오존 분해하였다. 반응종료 후 즉시 N₂ gas를 흡입시켜 잔류오존을 제거한 후 건고시켰다. 소량의 물로 오존분해물을 추출하여 pH 10에서 24시간 검화시킨 후 양이온 교환수지에 의해 Na 이온을 제거시키고 건고하였다. 생성물의 TMS화물을 아래와 같은 조건에서 GC로 분석하였다. Dicarboxylic acid의 피크의 면적을 monocarboxylic acid의 피크면적으로 나누고 각각의 mol 비로 환산하였다.

Column : OV 01(0.25 mm \times 50 m capillary column)

Detector : FID

Column temp. : 150-270°C, 4°C/min

2. 7. 결정화도(XRD)

오존 처리된 시료의 결정화도를 Segal의 방법¹³⁾에 따라 동결·건조한 시료를 press기로 압착하여 시험편을 만든 후, X-선 회절분석기(D/Max, Rigaku, Japan)를 사용하여 측정하였다. 결정화도(crystallinity index, Cr I)는 다음 식으로 계산하였다.

$$Crystallinity(\%) = \frac{I_1 - I_2}{I_2} \times 100$$

I_1 : Intensity near $2\theta = 22.8^\circ$

I_2 : Intensity near $2\theta = 18^\circ$

3. 결과 및 고찰

3. 1. 오존 처리 목분의 리그닌 함량

Table 1은 이테리포플러를 각 시간별로 오존 처리한 잔사 목분의 수율과 목분 중의 리그닌과 다당류의 함량을 나타낸 것이다. 오존 처리 시간이 증가함에 따라 처리 후 목분의 수율은 점차 감소하여 180분 오존처리에 의한 수율이 63.5%로 목분의 36.5%가 분해·제거되었다. 이때 리그닌의 함량은 무처리 목분 중의 23.5%에서 0.5%로 급격히 감소되었으며 다당류는 76.3%에서 63.2%로 상대적으로 분해·제거되는 정도가 낮았다. 또

Table 1. The yield of residue content and composition of aspen wood meals(%)

O ₃ treatment time (min)	0	10	30	60	120	180
Yield	100	84.5	79.2	74.3	67.5	63.5
Klason lignin	22.3	8.6	4.9	3.3	0.1	-
Acid soluble lignin	1.2	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5
Total lignin	23.5	9.4	5.6	4.0	0.8	0.5
Lignin content based on wood meal	23.5	7.9	4.4	3.0	0.5	0.3
Polysaccharide content based on wood meal	76.5	76.6	74.8	71.3	67.0	63.2

한 이태리포플러를 오존으로 10분간 처리했을 때 세포벽 리그닌의 60%가 분해 제거되고 다당류는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 이태리포플러 세포벽의 리그닌과 탄수화물이 오존 처리되는 동안 리그닌이 선택적으로 분해된다는 것을 의미한다.

목재의 세포벽 내 리그닌의 주된 역할 중 하나는 셀룰로오스 마이크로피브릴 간의 결속력을 증가시키고 친수성을 감소시킴으로서 구조적 견고함을 유지하는 것뿐만 아니라 외부 스트레스에 대한 저항력을 높이는 것이므로 셀룰로오스와 리그닌의 밀접한 관계는 효소의 접근을 어렵게 한다.⁵⁾ 따라서 탄수화합물보다 리그닌의 분해 선택성을 높이는 것이 목재의 효소가수분해를 위한 화학적 전처리의 핵심이 될 것이다. 본 연구의 결과와 같이 10분간의 짧은 반응시간에 리그닌의 60%가 제거 된다는 것은 이태리포플러의 효소가수분해를 위한 전처리로서 매우 효과적인 방법이라고 생각한다.⁸⁾

3. 2. 오존 처리 목분의 구성당 분석

Fig. 1은 오존 처리 시간에 따른 이태리포플러 목분의 당조성 변화를 나타낸 것이다. 오존 처리된 목분의 구성당 조성을 통하여 셀룰로오스보다 헤미셀룰로오스가 더 용이하게 분해되었음을 알 수 있다. 오존분해 30분 이후에 arabinose 잔기가 급속히 감소하였으며 mannose는 원래부터 낮은 함량에도 불구하고 오존분해가 진행되어도 함량의 변화가 미미하였다. 또 오존분해 10분 만에 xylose의 함량이 약간 감소하였다가 120분까지는 xylose의 분해가 미미하였으나 120분 이후에는 급격히 분해되어 180분이 경과하였을 때에는 약 3% 정도만 잔존하게 되었다. 이와 같은 결과를 통하여 이태리포플러 세포벽에 있어 mannan이나 galactan유래의 헤미셀룰로오스는 원래 함유량이 낮지만 상대적으

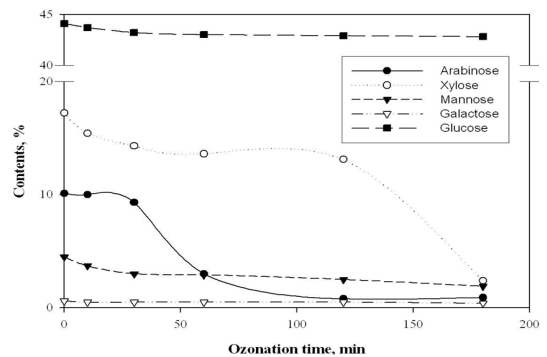


Fig. 1. The relative content of neutral sugar in ozonated aspen wood meals.

로 오존에 대한 저항성이 있는 것으로 생각되며 xylan은 그 화학구조나 세포벽 중의 분포에 있어서 균질하지 못한 부분이 있는 것으로 추정할 수 있다.

따라서 10분간 오존 처리에 의해 환원성 말단기를 갖는 비결정영역의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 분해되어¹⁴⁾ 오존 처리된 목분 내 glucose와 xylose 함량이 감소한다. 한편, 반응시간이 증가하면 다른 당류도 분해되기 시작하지만 특히 결정성 셀룰로오스는 쉽게 분해되지 않아 오존 처리된 목분 내 glucose의 함량은 거의 변화가 없는 것으로 사료된다.

3. 3. 페놀성 수산기 및 알칼리 니트로벤젠 산화

Table 2와 Fig. 2은 오존처리를 한 이태리포플러 목분의 페놀성 수산기와 니트로벤젠 산화물을 분석한 결과이다. 오존 처리시간에 따라 이태리포플러 목분의 탈리그닌율은 높아지고 리그닌중의 페놀성 수산기 함량은 증가하였다. 오존분해시간이 120분까지의 페놀성 수산기는 잔존하는 리그닌중의 페놀성 말단이 증가한데 기인하는 것으로 보이지만 120분 이후의 잔존리그닌은

Table 2. The contents of phenolic-OH and products of nitrobenzene oxidation in aspen

O ₃ treatment time (min)	0	10	30	60	120	180
Rate of delignification (%)	0	60.0	76.2	83.0	98.0	98.0
Phenolic-OH (mmol/gL)	0.48	1.04	1.54	2.02	8.83	9.22
Vanillin (mol%/L)	12.8	13.4	11.2	1.8	+	-
Syringaldehyde (mol%/L)	30.2	31.6	27.9	4.4	+	-
Total aldehyde (mol%/L)	43.0	45.0	39.1	6.2	-	-
s/v ratio (%)	2.36	2.35	2.48	2.5	-	-
Aldehyde on original lignin of wood meal (%)	43.0	18.2	9.3	5.8	-	-

극히 소량에 지나지 않으므로 이때의 급격한 페놀성 수산기의 증가는 리그닌으로부터 유래되는 것이라고 할 수 없을 것으로 보인다. 오존분해 후 잔존 리그닌의 니트로벤젠 산화 분해생성물인 vanillin과 syringaldehyde의 총량은 분해시간 10분의 목분에서는 약간 증가하였다가 감소하였다. 이는 전보¹⁵⁾의 소나무의 오존처리 결과와는 반대되는 것으로 침엽수와 활엽수 세포벽 형태적이고 화학적인 성상의 차이에서 기인하는 것으로 보인다. 즉, 침엽수의 경우는 세포벽이 분쇄될 때 이차벽의 노출이 많아지는데 비하여 활엽수의 경우는 상대적으로 세포간층에 유래하는 부분의 노출이 커지기 때문으로 추정할 수 있다. Vanillin과 syringaldehyde의 총량은 분해시간 10분의 목분에서는 약간 증가하는 것으로 보이지만 Fig. 2에서와 같이 탈리그닌율과 대비하여 보면 aldehyde 총량은 오존처리 10분 만에 상당량 감소하는 것으로 확인 할 수 있다. Vanillin과 syringaldehyde의 mol 비는 오존 분해시간의 길이에 따라 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 guaiacyl 리그닌과 syringyl 리그닌

이 오존분해반응에 대한 감수성의 차이가 크지 않음을 의미한다.

3. 4. 잔존 리그닌의 축쇄구조

Matsumoto 등¹²⁾은 오존분해결과 생성되는 carboxylic acid의 종류에 의해 리그닌 monomer의 결합 단위에 있어서 β -O-4 형과 β -5형의 구조를 정량할 수 있음을 제시하였다. 즉, β -O-4 형으로 부터는 monocarboxylic acid인 threonic acid와 erithronic acid가 생성되고 β -5형으로 부터는 dicarboxylic acid가 생성되므로 monocarboxylic acid와 dicarboxylic acid의 mol 비를 비교함으로써 β -O-4 형과 β -5형의 구조의 존재량을 비교할 수 있다. Table 3에 오존분해 잔사 목분을 Matsumoto 등¹²⁾의 방법에 의해 분해한 후 생성된 dicarboxylic acid와 monocarboxylic acid의 mol 비율을 나타내었다. 10분간 오존분해에 의해 분해되고 남은 리그닌에 있어서 상기의 mol 비는 약간 감소하였다가 다시 점차적으로 증가하는 결과를 보이고 있다. 이는 전술한 니트로벤젠 산화분해 생성물의 분석 결과와 일치하는 것으로서 리그닌의 형태적인 분포, 즉 목재의 분쇄에 의해 축합형 구조가 많은 세포간층 리그닌 보다 많이 노출되므로 인하여 오존 분자의 접근이 용이해진 결과 세포간층의 β -5 구조가 풍부한 리그닌이 보다 많이 공격을 받았기 때문으로 생각된다. 10분간 오존처리를 제외하고 오존 분해 시간이 증가함에 따라 monocarboxylic acid에 대한 dicarboxylic acid의 조성비가 조금씩 증가되는 경향을 Table 3으로부터 확인할 수 있었다. 위 결과로부터 초기의 오존에 의한 탈리그닌화의 반응 선택성은 축합형 리그닌(β -5형)이 비축합형 리그닌(β -O-4형)보다 우선하고 있음을 추정할 수 있다.

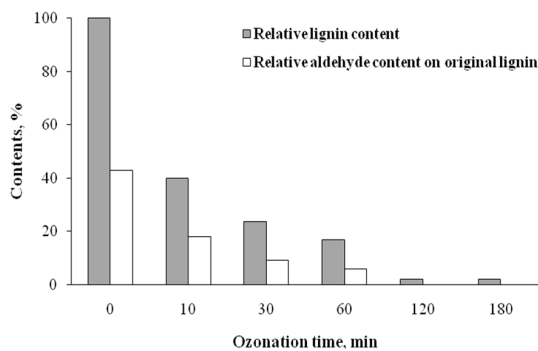


Fig. 2. Relative lignin content and rate of nitrobenzene oxidation products in ozonated aspen wood meal.

Table 3. Relative contents of dicarboxylic acids and monocarboxylic acids

O ₃ treatment time(min)	0	10	30	60	120	180
dicarboxylic acid/monocarboxylic acid	0.10	0.08	0.15	0.23	0.26	0.25

3. 5. 오존처리 목분의 결정화도

Fig. 3은 오존 처리 시간에 따른 소나무 목분의 X-선 회절 그래프와 결정화도를 나타낸 것이다. 오존 처리에 따라 목분의 결정화도는 증가하여 120분 처리된 목분의 경우 74.3%에 이르게 되었다. 비결정성 물질인 리그닌과 헤미셀룰로오스의 제거가 우선적으로 일어난 결과로 상대적으로 셀룰로오스의 비율이 증가하기 때문으로 생각된다. 또 제한적이지만 셀룰로오스의 비결정 영역의 일부가 오존에 의해 제거되기 때문으로 생각한다. 결과를 통하여 산성 수용액 중에서 이태리포플러를 오존으로 처리하는 것은 이태리포플러 세포벽 리그닌의 분해 선택성을 높이고 다당류의 효소가수분해를 용이하게 하는 전처리 방법이 될 수 있다고 생각한다.

4. 결론

본 연구에서는 이태리포플러 목분을 오존 처리한 후 목분의 구성당 조성, 리그닌의 성상, cellulose의 결정화도의 변화 등을 분석하였다. 오존 처리는 목분의 다음과 같은 화학적 성상 변화를 가져와 효소가수분해율이 증가할 것으로 판단된다.

1. 오존처리 10분 만에 이태리포플러의 리그닌의 60%가 제거되었으나 다당류는 거의 잔존하였으며

120분이 지나면 리그닌의 거의 전부가 분해되고 다당류의 12%가 제거되었다.

2. 오존 분해에 대하여 셀룰로오스가 헤미셀룰로오스보다 보다 높은 저항성을 보이고 있다.

3. 이태리포플러 리그닌의 페놀성 수산기는 오존처리 시간이 길어짐에 따라 증가하였고 vanillin과 syringaldehyde의 수율은 약간 증가하였다가 감소하였다.

4. 오존처리 시간에 따라 이태리포플러 목분 중 축합형 리그닌의 비율이 약간씩 증가하였다.

5. 오존처리에 의해 목분의 결정화도가 6.2% 증가하였다.

인용문헌

1. J. P. W. Scharlemann, W. F. Laurance, How green are biofuels?, Science, 319, 43-44(2008).
2. Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review, Bioresource Technology, 83, 1-11(2002).
3. C. E. Wyman, What is (and is not) vital to advancing cellulose ethanol, TRENDS in biotechnology, 25(4), 153-157(2007).
4. C. Nebel, Encyclopeda of Chemical Technology, Third Edition, Wiley, NY, 683-713(1978).
5. J.S. Gratzl, J. Nakano, R.P. Singh, Chemistry of delignification with oxygen, ozone and peroxide, TAPPI Symposium Committee, 121-150(1980).
6. 구분옥, 박나현, 여환명, 김훈, 최인규, 이태리포플러의 화학적 전처리 공정을 통한 효소가수분해 영향인자 분석, 목재공학, 37(3), 255-264 (2009).
7. N. Moiser, C. E. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, Bioresource Technology, 96, 673-686(2005).
8. K. J. Kim, T. J. Eom, Enzymatic hydrolysis and micro-structure of ozone treated wood meal, KTAPPI,

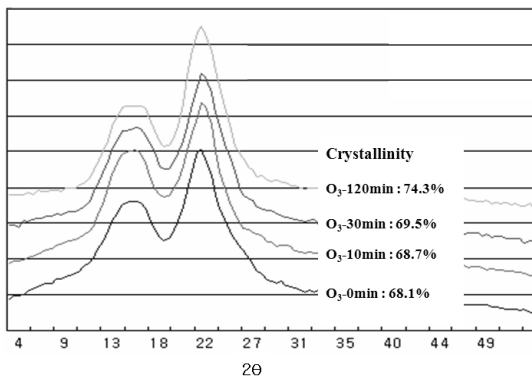


Fig. 3. The rate of crystallinity of ozonated aspen wood meals.

- 42(3), 67-73(2010).
9. 엄태진, 박윤제, 미루나무 분화조직 중 세포벽다당류의 화학적 성상, 목재공학, 26(3), 26-32(1998).
 10. Y. Z. Lai, X. P. Guo, S. Wei, Estimation of phenolic hydroxyl groups in wood by a periodate oxidation method, Journal of wood chemistry and technology, 10(3), 365-377(1990).
 11. T. P. Schultz, M. C. Templeton, Proposed mechanism for the nitrobenzene oxidation of lignin, Holzforschung, 40(2), 93-97(1986).
 12. Y. Matsumoto, A. Ishizu, J. Nakano, Studies on chemical structure of lignin by ozonation, Holzforschung, 40, 81-85(1986).
 13. L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin Jr., C.M. Conrad, An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, Text. Res. J., 786-794(1959).
 14. N. Hayashi, K. Shimizu, S. Hosoya, Pretreatment of ozone for increasing the enzymatic susceptibility of autohydrolyzed softwoods, Mokuzai Gakkaishi, 35(6), 521-529(1989).
 15. K. J. Kim, T. J. Eom, Chemical characteristics of ozone treated pine wood meal, KTAPPI, 43(1), in press(2011).