

## 팜 부산물 옥살산 전처리에 사용된 촉매 회수와 바이오에탄올 생산\*<sup>1</sup>

정 소 연\*<sup>2</sup> · 이 홍 주\*<sup>3</sup> · 이 재 원\*<sup>2†</sup>

### Recovery of Catalyst Used in Oxalic Acid Pretreatment of Empty Fruit Bunch (EFB) and Bioethanol Production\*<sup>1</sup>

So-Yeon Jeong\*<sup>2</sup> · Hong-Joo Lee\*<sup>3</sup> · Jae-Won Lee\*<sup>2†</sup>

#### 요 약

본 연구에서는 옥살산을 이용하여 팜 부산물 전처리를 수행하였으며 전처리에 사용된 산 촉매를 회수하였다. 150°C에서 전처리 후 액상가수분해산물에 포함된 발효가능한 당은 20 g/ℓ로 다른 조건에서 보다 높았으며 발효를 수행한 결과 72시간 후 3.78 g/ℓ의 에탄올을 생산하였다. 이것은 0.21 g/g의 에탄올 수율에 해당한다. 160°C 이상의 전처리 조건에서 얻어진 액상가수분해산물의 발효는 이루어지지 않았다. 전기투석에 의해 액상가수분해산물에 포함된 옥살산은 대부분 회수되었으며 동시에 일부 발효저해물질도 제거되었다. 전기투석 후 액상가수분해산물을 이용한 에탄올 발효는 효율적으로 이루어졌으며 발효 24시간 후 5.38 g/ℓ의 에탄올을 생산하였다. 이것은 0.33 g/g의 에탄올 수율에 해당한다. 전처리 후 고형바이오매스를 이용하여 동시당화발효를 수행한 결과 모든 전처리 조건에서 96시간 후 15 g/ℓ 이상의 에탄올을 생산하였으며, 특히 170°C 전처리 조건에서 20.54 g/ℓ의 높은 에탄올 생산을 나타냈다. 전기투석 후 액상가수분해산물을 이용하여 동시당화발효를 수행한 결과 에탄올 생산이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

#### ABSTRACT

In this study, oxalic acid pretreatment of empty fruit bunch (EFB) was performed at different pretreatment temperatures. Also, we evaluated oxalic acid recovery from hydrolysate by

\*<sup>1</sup> 접수 2013년 5월 22일, 채택 2013년 10월 30일

\*<sup>2</sup> 전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부, Department of Forest Products and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

\*<sup>3</sup> 전남대학교 농업생명과학대학 바이오에너지공학과, Department of Bioenergy and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

† 교신저자(corresponding author) : 이재원(e-mail: ljw43376@chonnam.ac.kr)

electrodialysis. The fermentable sugar concentration in hydrolysate was high at more than 20 g/ℓ, when pretreatment was carried out at 150°C. At the same time, ethanol production was 3.78 g/ℓ after 72 h which correspond to the ethanol yield of 0.21 g/g. On the other hydrolysate (160, 170°C), fermentable sugar was not consumed by *Picbia stipitis* during fermentation. Most of the oxalic acid was recovered and some of the fermentation inhibitors were removed by electrodialysis. For the electrodialysis treated hydrolysate, ethanol production was increased compared to the original hydrolysate. The highest ethanol production was 5.38 g/ℓ after 24 h which correspond to the yield of 0.33 g/g. The ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation (SSF) under all pretreatment conditions was more than 15 g/ℓ after 96 h. The highest ethanol production was 20.54 g/ℓ, when pretreatment was performed at 170°C. In particular, ethanol production was increased, when electrodialysis treated hydrolysate was used for SSF.

**Keywords:** empty fruit bunch (EFB), oxalic acid, pretreatment, ethanol production, simultaneous saccharification and fermentation (SSF)

## 1. 서 론

현재 고유가가 지속되고 있는 가운데 에너지 안보와 환경문제 대응에 대한 중요성이 증대되고 있다. 특히 바이오에탄올은 미래를 위한 대체에너지로 주목받고 있다. 바이오에탄올은 수송용 연료에 혼합하여 사용할 수 있어 화석연료를 대체할 수 있으며 지구 온난화에 미치는 영향이 화석연료에 비해 낮아 친환경적인 장점을 가진다[1]. 바이오에탄올을 생산하기 위한 바이오매스로 주로 연구되어온 것은 1세대 전분계 바이오매스이다. 그러나 전분계 바이오매스로부터 바이오에탄올을 생산하는 것은 식량자원과 경쟁해야 하는 문제점을 가지고 있다[2,3]. 이러한 식량자원과 경쟁문제를 해결하기 위해 최근에는 목재, 농업폐잔물, 폐지 등을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다[4].

농업폐잔물인 팜 부산물(EFB: empty fruit bunch)은 팜 나무 야자열매에서 증기를 이용해 팜 오일을 추출하고 남은 껍질로 오일 산업에서 가장 많은 부분을 차지하는 부산물로 그 활용도가 낮아 대부분 버려지고 있다. 그러나 팜 부산물은 약 65%의 탄수화물로 구성되어 있고 목재보다는 낮은 리그닌을 함유하며, 소량의 단백질, 지방을 함유하고 있어 대체 에너지 생산을 위한 에너지원으로 충분한 가능성을

가지고 있다.

리그노셀룰로오스계 바이오매스를 이용하여 바이오에탄올을 생산하기 위해서는 전처리, 효소당화, 발효공정을 거쳐야 한다. 그중 전처리는 바이오매스로부터 발효가능한 당 수율을 높이기 위한 단계로 목재에 따라 산, 알칼리, 유기용매 등을 이용한 전처리 방법이 사용되고 있다. 산을 이용한 전처리 방법에서는 주로 황산이 사용되어 왔지만, 전처리 후 발효에 부정적인 영향을 미치는 저해물질 생산을 유도하고 반응기 부식, 환경오염, 촉매 회수의 어려움이 있다. 따라서 최근에는 다양한 유기산을 이용한 연구가 수행되고 있다[2,5,6].

특히, 옥살산을 이용한 전처리 방법은 헤미셀룰로오스를 효율적으로 분해시키며 전처리 과정에서 유해한 가스 배출을 최소화할 수 있는 친환경적인 방법이다[1,7,8]. 바이오매스의 효율적인 가수분해 특징을 가지고 있음에도 불구하고 옥살산의 높은 비용으로 경제적인 측면이 고려되어야 한다. 이러한 문제점을 극복하고자 전처리에 사용된 촉매를 전기화학공정으로 회수하고 재사용 가능성을 평가한 연구가 보고되고 있다[9].

전기투석공정은 이온교환막으로 이루어졌으며 전기장 하에서 이온을 선택적으로 분리할 수 있는 청정분리공정이다[9]. 회석부와 농축부로 이루어진

전기투석공정을 적용하여 가수분해산물에서 옥살산을 포함한 유기산만이 전기장 하에서 이온교환막을 통해 처리되어 옥살산과 당 성분을 분리할 수 있다. 전기투석공정에 의해 산 촉매 회수뿐만 아니라 비이온성 발효저해물질 제거효과를 기대할 수 있어 가수분해산물을 이용한 바이오에탄올 생산에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다[10].

본 연구에서는 옥살산을 이용하여 팜 부산물 전처리를 수행하고 전처리에 사용된 촉매를 전기투석에 의해 효율적으로 회수하고자 한다. 산 촉매 회수 후 가수분해산물을 이용하여 바이오에탄올 생산을 수행하여 발효저해물질 제거 단계를 거치지 않고 효율적인 바이오에탄올 생산을 수행하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

(주)젠닥스에서 제공받은 팜 부산물(EFB: empty fruit bunch)을 사용하였으며, 전처리를 수행하기 위해 팜 부산물을 세척한 후 기건시켜 보관하였다.

### 2.2. 전처리

팜 부산물의 옥살산 전처리는 회전식 반응기에서 수행되었다(Table 1). 반응온도에 따른 전처리 특성을 분석하고자 옥살산 농도와 반응시간을 고정하였다. 팜 부산물의 전건시료 25 g과 산 촉매 용액 200 mL를 최대용량 350 mL의 반응기에 투입한 후 각각의 조건에 따라 전처리를 실시하였다. 반응시간 종료 후 반응기를 10분 동안 급랭시켰고, 액상가수분해산물과 고형바이오매스로 분리하였다. 전처리는 각 조건에서 3회 실시하였다.

### 2.3. 액상가수분해산물 분석

액상가수분해산물 내의 주요 발효가능한 당(glucose, xylose)과 furfural, acetic acid, 5-hydroxy methyl-furfural (HMF), formic acid 등은 HPLC (Waters

Table 1. Oxalic acid pretreatment Conditions of empty fruit bunch

Sample No	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Oxalic acid (g)/ Water (mL)
1	150	30	16/200
2	160	30	16/200
3	170	30	16/200

e2695, USA)를 이용하여 분석하였다. Aminex 87H column (300 × 7.8 mm, BIO-RAD)과 Refractive index detector (Waters 2414, USA)를 사용하였다. 이동상으로 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였으며, flow rate는 0.6 mL/min으로 55분 동안 분석하였다. 분석용 시료는 모두 0.45 μm filter를 통과시켜 적절한 희석 배율을 적용하여 분석을 실시하였다. 액상가수분해산물에 포함되어 있는 total phenolic compounds의 함량은 Folin-Ciocalteu's reagent를 이용하여 측정하였다[11].

### 2.4. 옥살산 회수를 위한 전기투석

전처리에 사용된 옥살산 회수를 위하여 액상가수분해산물의 전기투석을 실시하였다. 전기투석장치는 양이온 교환막(ASTOM Crop., NEOSEPTA<sup>®</sup> CMX, Japen)과 음이온 교환막(ASTOM Crop., NEOSEPTA<sup>®</sup> AMX, Japan)을 이온 교환막으로 사용하여 유효막 면적 550 cm<sup>2</sup>로 이루어져 있다. 희석액, 농축액, 전극액을 일정 유속(1.8 l/min)으로 공급하였고, 10 V 정전압 조건으로 전기투석실험을 수행하였다.

### 2.5. 액상가수분해산물 발효

바이오에탄올 생산을 위해 5탄당 발효가 가능한 *Pichia stipitis* CBS 6054를 공시균주로 사용하였다. *P. stipitis* CBS 6054는 USDA Forest Service, Forest Products Laboratory로부터 분양받아 사용하였다. YPD (Yeast Extract, Peptone, Dextrose Agar) 배지에 보관한 균주를 액체배지(Yeast Extract

Table 2. Sugar and inhibitors in hydrolysate during oxalic acid pretreatment of empty fruit bunch (unit: g/ℓ)

Condition	Glucose	Xylose	Furfural	Total Phenolic Compounds
150°C	0.77(0.02)	20.05(0.14)	-	1.79(0.07)
160°C	1.53(0.06)	17.40(0.20)	2.38(0.16)	1.82(0.08)
170°C	2.05(0.09)	16.06(0.26)	3.11(0.20)	2.28(0.17)

The parenthesis contains the standard deviation

2 g, Peptone 4 g/100 mL, Dextrose Agar 4 g /100 mL)에 접종하여 30°C, 150 rpm으로 24시간 전 배양한 후 발효에 사용하였다. 발효를 위해 액상가수분해산물의 pH (5.5)를 조절한 후  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 g/ℓ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/ℓ, Yeast Extract 5 g/ℓ, urea 5 g/ℓ를 각각 첨가하여 121°C에서 15분간 멸균하였다. 멸균된 액상가수분해산물에 배양된 *P. stipitis* 2 g (dry cell weight)/ℓ를 첨가하여 에탄올 발효를 실시하였다. 배양은 30°C, 150 rpm 조건에서 실시하였으며, 24, 48, 72, 96시간 간격으로 시료를 취해서 남아있는 당당류 및 생성된 에탄올 농도를 HPLC로 측정하였다.

## 2.6. 고품바이오매스 분석

팜 부산물 전처리 전후의 바이오매스 구성성분 분석은 NREL방법(Laboratory Analytical Procedure-Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass)에 의해 수행하였다[12,13].

## 2.7. 동시당화발효

동시당화발효를 위해 125 mL Erlenmeyer flask에 옥살산으로 전처리 된 바이오매스 5 g과 50 mM sodium citrate buffer (pH 5.5) 50 mL,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 g/ℓ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/ℓ, Yeast Extract 5 g/ℓ, urea 5 g/ℓ를 각각 첨가하였다. 121°C, 15분간 멸균한 후, 효소 mixture를 첨가하였다. Novozymes에서 제공받은 cellulase complex (NS-50013),  $\beta$ -glucosidase (NS-50010), xylanase (NS-22036)를

사용하였으며 효소 mixture의 조성은 cellulase 17.5 FPU/ biomass (g),  $\beta$ -glucosidase 12.5 CBU/biomass (g), xylanase 50 FXU/biomass (g)이었다. 동시당화발효는 30°C, 150 rpm 조건에서 실시하였으며, 24시간 간격으로 96시간까지 시료를 취하여 주요 당당류(glucose, xylose) 및 에탄올 분석을 수행하였다[14].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 액상가수분해산물 분석

옥살산 전처리 후 얻어지는 액상가수분해산물 분석결과 Table 2와 같다. 팜 부산물 가수분해산물의 주요 성분은 자이로스로 나타났으며 150°C에서 20.05 g/ℓ로 가장 높았다. 이것은 옥살산 전처리의 전형적인 특징으로 헤미셀룰로오스가 선택적으로 분해되었음을 의미한다[15,16]. 전처리 조건에 따라 글루코오스와 자이로스 함량의 차이를 나타냈으며 전처리 반응온도가 증가함에 따라 글루코오스는 증가하고, 자이로스 양은 감소하였다. 150°C의 전처리 조건의 경우 furfural이 검출되지 않은 것에 비해, 160°C와 170°C의 전처리 조건에서 furfural이 검출된 것을 확인할 수 있었다. 이는 전처리 온도가 증가할수록 자이로스 분해가 진행되어 furfural 생성이 유도된 것으로 사료된다.

리그닌 분해산물로 예상되는 total phenolic compounds (TPC)는 전처리 반응온도에 따라 증가하였으며 이것은 옥살산 전처리에 의해 부분적인 리그닌 분해가 이루어졌음을 나타내고 있다[17,18]. Furfural

Table 3. Sugar and inhibitors in hydrolysate after electro dialysis

	Glucose (g/L)	Xylose (g/L)	Oxalic acid (g/L)	TPC (g/L)	Recovery rate of oxalic acid (%)
Hydrolysate before electro dialysis	0.77(0.02)	20.05(0.14)	3.4(0.05)	1.79(0.07)	-
Hydrolysate after electro dialysis	0.75	19.97	-	0.91(0.01)	100

The parenthesis contains the standard deviation

은 160°C와 170°C에서 2 g/l 이상을 포함하고 있어 에탄올 발효에 저해물질로 작용할 것으로 예상된다 [19]. 발효저해물질인 acetic acid, HMF, formic acid 등은 모든 조건에서 검출되지 않았다.

### 3.2. 전기투석에 의한 옥살산 회수

150°C 전처리 액상가수분해산물에 대해 옥살산 회수를 위한 전기투석을 실시하였다. 다른 전처리 조건과 비교하여 높은 발효가능한 당을 포함하고 있으며 상대적으로 낮은 발효저해물질을 포함하고 있어 에탄올 발효를 고려하여 전기투석을 실시하였다. 액상가수분해산물에 포함된 옥살산 회수 결과를 Table 3에 나타냈다. 액상가수분해산물에 포함된 옥살산 농도는 3.4 g/l로 초기 전처리에 사용된 옥살산 농도보다는 낮았다. 이것은 전처리 후 고체상 바이오매스에 흡착된 결과로 사료된다. 전기투석에 의해 대부분의 옥살산은 회수되었다. 다른 연구결과와 비교하여 본 연구에서는 상대적으로 높은 옥살산 회수율을 나타냈다[20]. 반면 발효가능한 당 손실은 거의 일어나지 않았으며 초기 농도를 유지할 수 있었다. 미량의 당 손실은 확산에 의한 것으로 전기투석에 대해 이온을 띠지 않은 물질의 전형적인 이동 현상으로 사료된다[9]. 전기투석에 의해 발효저해물질 TPC의 양은 감소하였다. TPC는 이온을 띠지 않지만, 막표면 흡착을 통해 제거되었으며, 막 세척 공정을 통해 이를 확인할 수 있었다. 전기투석에 의해 효율적으로 옥살산을 회수할 수 있었으며 일부 비이온성 발효저해물질을 제거할 수 있었다. 이것은 에탄올 발효에 긍정적인 효과로 작용할 것으로 사료

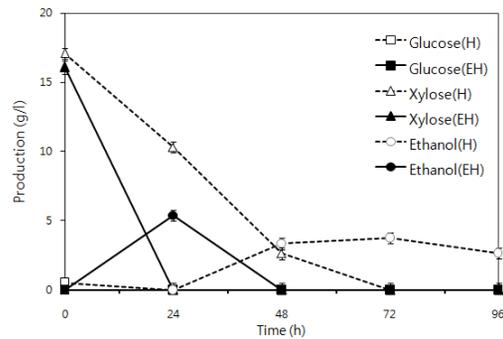


Fig. 1. Fermentable sugar consumption and ethanol production by *P. stipitis* using untreated (H) and electro dialysis treated hydrolysate (EH) at 150°C pre-treatment condition.

된다.

### 3.3. 액상가수분해산물 발효

전기투석 전후의 액상가수분해산물을 이용하여 발효를 실시한 결과 Fig. 1과 같다. 전기투석 전 액상가수분해산물을 이용하여 발효를 수행하였을 때 160°C와 170°C의 조건에서는 글루코오스와 자이로스의 소모가 일어나지 않았으며 그 결과 에탄올을 생산하지 않았다. 이것은 액상가수분해산물에 포함된 발효저해물질에 의한 것으로 2 g/l 이상의 fufural과 TPC가 발효저해 원인으로 작용하였다[19]. 반면 150°C 조건에서 전처리된 액상가수분해산물은 발효가 진행되면서 글루코오스 소모가 급격하게 일어났으며 48시간 이후 에탄올 생산이 이루어졌다.

Table 4. Chemical compositions and degradation rate of empty fruit bunch during oxalic acid pre-treatment

(unit: %)

	Glucan	Xylan	Lignin	Total	Degradation rate
Raw material	47.15	26.41	24.24	97.80	-
150°C	61.62(0.59)	8.27(0.21)	27.97(0.12)	97.85(0.54)	32.46(2.20)
160°C	69.38(0.36)	-	28.65(0.31)	98.03(0.40)	36.05(2.11)
170°C	68.94(1.37)	-	29.10(0.69)	98.04(0.82)	57.24(4.37)

The parenthesis contains the standard deviation

초기 발효가능한 당 농도는 17.78 g/l 로 발효 72시간 후 최고 3.78 g/l 의 에탄올을 생산했으며 수율은 0.21로 나타났다. 150°C의 전처리 액상가수분해산물 전기투석 부분을 이용하여 발효를 수행한 결과 글루코오스와 자이로스 소모가 전기투석 전 액상가수분해산물에서보다 빠르게 진행되었으며 발효 24시간에 최대 에탄올 생산을 나타냈다. 초기 발효가능한 당 농도는 16.09 g/l 로 발효 24시간에 5.38 g/l 의 에탄올을 생산하였으며 이에 해당하는 수율은 0.33으로 나타났다. 이것은 전기투석과정에서 TPC와 같은 일부 발효저해물질이 제거되어 나타난 결과이다.

### 3.4. 고품바이오매스 성분분석

전처리 전후의 바이오매스에 대한 화학성분 및 분해율에 대한 결과는 Table 4에 나타났다. 팜 부산물은 글루칸 47.15%, 자이란 26.41%, 리그닌 24.24%로 구성되었다. 전처리 후 발효가능한 당 생산이 가능한 부분은 68.89~69.38%, 리그닌은 27.97~29.10%로 나타났다. 특히 전처리 온도 160°C 이상에서는 자이란이 완전히 분해되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 헤미셀룰로오스를 선택적으로 분해하는 옥살산 전처리 효과와 일치하였다[15, 16]. 전처리 온도가 증가함에 따라 자이란이 분해되어 상대적으로 글루칸, 리그닌 함량이 증가하였으며 액상가수분해산물 분석결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 바이오매스 분해율은 전처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 170°C에서는 57% 이상의 분해율로 급

격한 변화를 나타냈다.

### 3.5. 동시당화발효

서로 다른 온도에서 전처리를 수행한 후 바이오매스는 충분히 세척하여 동시당화발효에 사용하였다. 동시당화발효에 의한 에탄올 생산 결과는 Fig. 2와 같다. 전처리 온도가 증가할수록 에탄올 생산은 향상되었으며 170°C에서 96시간 경과 후 최고 19.41 g/l 의 에탄올을 생산하였다. 이것은 액상가수분해산물의 구성성분 및 분해율 결과를 바탕으로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 분해가 다른 조건에서보다 활발하게 일어나 동시당화발효에 적합한 바이오매스를 제공하였기 때문이다.

발효가능한 당을 가장 많이 포함하고 있는 150°C 전처리 액상가수분해산물의 전기투석 후 산물을 이용하여 동시당화발효를 수행하였다. 전기투석은 발효저해물질 일부를 제거하는 효과를 보여주었기 때문에 동시당화발효에 사용되는 sodium citrate buffer를 대신하여 에탄올 생산을 향상시키고자 사용하였다. 전기투석 후 액상가수분해산물을 이용하여 동시당화발효를 실시한 결과 Fig. 3과 같다. 두 조건 모두 시간이 경과 할수록 에탄올 생산은 증가하는 경향을 보였다. 96시간 후 sodium citrate buffer를 사용하였을 때 20.54 g/l, 전기투석 후 액상가수분해산물을 사용하였을 때 22.01 g/l 의 에탄올을 생산 하였다. 전기투석 후 액상가수분해산물을 사용하였을 때 sodium citrate buffer를 사용하였을 때 보

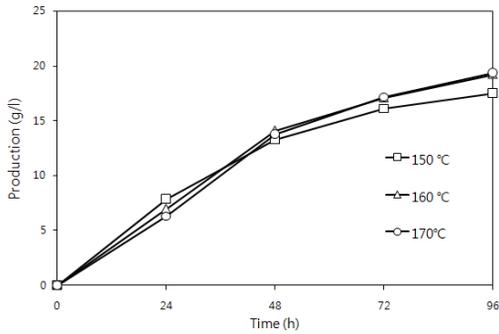


Fig. 2. Ethanol production profile by simultaneous saccharification and fermentation at different pretreatment temperatures.

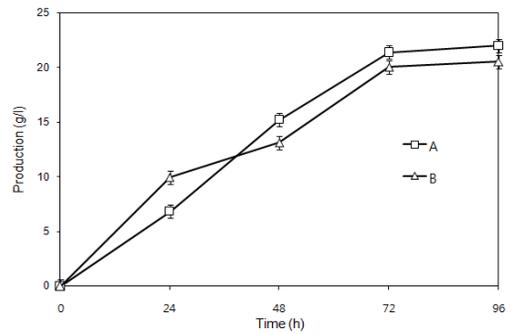


Fig. 3. Ethanol production profile by simultaneous saccharification and fermentation with electro dialysis treated hydrolysate (A) and sodium citrate buffer (B).

다 에탄올 생산은 향상되었지만 액상가수분해산물에 포함되어있는 발효가능당 농도를 고려하였을 때 효율적이지 못했다. 에탄올 생산이 향상되었던 것은 전기투석 후 액상가수분해산물에 포함되어 있는 소량의 발효저해물질에 의한 것으로 사료된다.

부분은 전처리에 재사용이 가능하며 액상가수분해산물 부분은 에탄올 발효에 사용되어 에탄올 생산을 향상시키는 결과를 나타냈다. 이와 같은 산 촉매 회수 공정은 경제적이고 효율적인 바이오에탄올 생산에 적용 가능할 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

팜 부산물 옥살산 전처리로 얻어진 산물을 이용하여 에탄올을 생산하였다. 낮은 전처리 온도에서는 액상가수분해산물의 에탄올 생산이 이루어졌으며 높은 전처리 온도에서는 고형바이오매스로부터 에탄올 생산이 효율적이었다. 특히 160°C 이상에서는 액상가수분해산물에 포함된 발효저해물질에 의해 에탄올 생산이 이루어지지 않았다. 이러한 결과를 바탕으로 액상, 고형바이오매스를 모두 에탄올 생산에 이용할 경우 낮은 전처리 온도가 적합할 것으로 사료된다. 옥살산 전처리는 높은 가수분해효율, 소량의 발효저해물질을 유도하는 등 장점을 가지고 있지만 경제적인 측면에서는 기존의 황산 전처리와 비교하여 부정적인 측면을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 전기투석 방법으로 극복하고자 하였다. 전기투석에 의해 액상가수분해산물에 포함된 옥살산은 대부분 회수되었고 발효저해물질 일부를 제거하는 효과를 가져왔다. 전기투석 후 옥살산

## 사 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2011-0021971).

## 참 고 문 헌

1. 김혜연, 이재원, Thomas W. Jeffries, 광기섭, 최인규. 2009. 바이오에탄올 생산에 적합한 백합나무(*Liriodendron tulipifera*)의 oxalic acid 전처리 효과 탐색. 목재공학 37: 397~405.
2. Rajagopal, D., S. E. Sexton, D. W. Roland-Holst, and D. D. Zilberman. 2007. Challenge of biofuel: filling the tank without emptying the stomach?, Environ. Res. 2: 1~9.
3. Cassman, K. G. and A. J. Liska. 2007. Food and fuel for all: realistic or foolish?, Biofuels. Bioprod. Biorefin. 1: 18~23.
4. Wyman, C. E. 1999. Biomass ethanol: technical progress, opportunities, and commercial challenges.

- Annu. Rev. Energy Env. 24: 189~226.
5. Kootstra, A. M. J., H. H. Beeftink, E. L. Scott, and J. P. M. Sanders. 2009. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Biochem. Eng. J.* 46: 126~131.
  6. Kenealy, W., E. Horn, and C. Houtman. 2007. Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips: part 1. Energy saving and improved pulps. *Holzforschung* 61: 223~229.
  7. Lee, J. W., R. C. L. B. Rodrigues, and T. W. Jeffries. 2009. Simultaneous saccharification and ethanol fermentation of oxalic acid pretreated corncob assessed with response surface methodology. *Bioresour. Technol.* 100: 6307~6311.
  8. Shimada, M., D. B. Ma, Y. Akamatsu, and T. Hattori. 1994. A proposed role of oxalic acid in wood decay systems of wood-rotting basidiomycetes. *FEMS Microbiol. Rev.* 13: 285~295.
  9. Lee, H. J., S. J. Ahn, Y. J. Seo, and J. W. Lee. 2013. A feasibility study on the multistage process for the oxalic acid pretreatment of a lignocellulosic biomass using electrodialysis. *Bioresour. Technol.* 130: 211~217.
  10. Lee, H. J., Y. J. Seo, and J. W. Lee. 2013. Characterization of oxalic acid pretreatment on lignocellulosic biomass using oxalic acid recovered by electrodialysis. *Bioresour. Technol.* 133: 87~91.
  11. Singleton V. L., R. Orthofer, and R. M. Lamuela-Raventós. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology* 299: 152~178.
  12. Selig, M., N. Weiss, and Y. Ji. 2008. Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass, NREL/TP-510-42629, National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO.
  13. Sluiter, A., B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlate, J. Sluiter, D. Templeton. and D. Crocker. 2010. Laboratory Analytical Procedure, Determination of structural carbohydrate and lignin in biomass.
  14. 서영준, 임우석, 이재원. 2011. 옥살산 전처리 옥수숫대를 이용한 동시당화발효 최적 조건 탐색. *목재공학* 36: 490~497.
  15. 김혜연, 이재원, Thomas W. Jeffries, 최인규. 2011. 바이오에탄올 생산을 위한 백합나무(*Liriodendron tulipifera*) 칩의 동시당화발효 및 Response Surface Method를 이용한 옥살산 전처리 조건 탐색. *목재공학* 39: 75~85.
  16. Lee, J. W., R. C.L.B. Rodrigues, H. J. Kim, I. G. Choi, and T. W. Jeffries. 2010. The roles of xylan and lignin in oxalic acid pretreated corncob during separate enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresour. Technol.* 101: 4379~4385.
  17. Palmqvist, E., H. Grage, N. Q. Meinander, B. Hahn-Häerdal. 1999. Main and interaction effects of acetic acid, furfural, and p-hydroxybenzoic acid on growth and ethanol productivity of yeasts. *Biotechnol. Bioeng.* 63: 46~55.
  18. Clark, T. A. and K. L. Mackie. 1984. Fermentation inhibitors in wood hydrolysates derived from the softwood *Pinus radiata*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 34: 101 - 110.
  19. Larsson, S., A. Reimann, Nils-Ol of Nilvebrant and L. J. Jönsson. 1999. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates of spruce. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 77: 91~103.
  20. Wei, C., X. Li, Z. Deng, G. Fan, M. Li, and C. Li. 2010. Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from an acid leach solution by diffusion dialysis. *J. Hazard. Mater.* 176: 226~230.