

# 활엽수 알칼리 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 분리 및 정제

심규정 · 신희내 · 윤혜정<sup>†</sup> · 이학래  
(2010년 12월 4일 접수: 2010년 12월 20일 채택)

## Isolation and Purification of Hemicelluloses in Alkali Pre-extractives from Mixed Hardwood

Kyujeong Sim, Heenae Shin, Hye Jung Youn<sup>†</sup>, and Hak Lae Lee  
(Received December 4, 2010; Accepted December 20, 2010)

### ABSTRACT

In this study, hemicelluloses were pre-extracted from mixed hardwood chips using sodium hydroxide solution and then they were isolated from pre-extractives by using various solvents. Isolation was conducted by precipitating hemicelluloses with isopropanol, ethanol, 1,4-dioxane, dimethylsulfoxide (DMSO) and potassium hydroxide (KOH), respectively. The precipitate yield on alkali pre-extractives was the highest when hemicelluloses were isolated by DMSO and then precipitated with ethanol. Most precipitates were yellow colored. The efficiency of isolation was evaluated by analysing the characteristics of isolated hemicelluloses. Isolation using DMSO, KOH and 1,4-dioxane (80 °C) showed rather high efficiency. The highest total separation efficiency was about 77% when alkali pre-extractives were reacted with KOH and precipitated with ethanol. The quantity and purity of isolated hemicelluloses were affected by the solvent type.

**Keywords** : Hemicelluloses, lignin, pre-extraction, 1,4-dioxane, ethanol, DMSO, KOH, isopropanol

### 1. 서론

크라프트 펄핑은 생산된 펄프의 강도가 매우 높다는 장점을 가지고 있으며 펄핑 시 사용된 약액을 효율적으로 회수, 재사용이 가능하여 경제적인 측면에서도 강점

을 가지고 있다. 그러나 목재 칩 내 헤미셀룰로오스는 크라프트 펄핑 시 초기에 대부분 분해되어 리그닌과 함께 흑액에 용출되고, 회수보일러에서 연소되어 공장을 가동시키는데 필요한 연료로서 사용되고 있는 실정이다. 헤미셀룰로오스는 목재 등의 식물체 내에 존재하는

· 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail; page94@snu.ac.kr

천연고분자로서, 연소 시 열량이 리그닌보다 낮기 때문에<sup>1)</sup> 연료로서의 역할 대신 고부가가치 상품으로서의 활용을 추구하는 것이 바람직하다. 목재뿐만 아니라 비목재로부터 얻어지는 헤미셀룰로오스는 식품, 제약업 등에서 안정제, 증점제 등<sup>2)</sup>으로 쓰일 수 있고, 특히 제지 산업에서 제지용 첨가제<sup>2,3)</sup>로서 적용 가능하다. 추출된 헤미셀룰로오스가 제지용 첨가제로서 활용된다면 펄프 생산성 향상 및 활용성 증대로 인해 펄프 용재로 사용되는 목재 자원 소비량을 감소시킬 수 있고, 펄프 섬유의 강도 향상에도 매우 효과적이며 폐수로 방출될 때에도 환경오염에 미치는 영향이 매우 적어질 것이다.

제지 및 바이오에너지 산업에서 유용자원인 헤미셀룰로오스를 목재 및 비목재로부터 분리하여 활용하고자 하는 시도들이 이루어져 왔으며, 특히 최근에는 전 세계적으로 펄핑 이전에 헤미셀룰로오스를 추출하고자 하는 선추출 기술의 활용에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Engström 등<sup>4)</sup>은 크라프트 펄핑 시 용출되는 흑액으로부터 1,4-dioxane을 이용한 침전을 통해 헤미셀룰로오스를 분리하려는 시도를 하였고, Yoon과 van Heiningen<sup>1)</sup> 및 Al-Dajani와 Tschirner<sup>5-7)</sup>는 열수 및 알칼리를 이용하여 크라프트 펄핑 이전에 목재로부터 헤미셀룰로오스를 추출하고자 하는 선추출 기술을 활용하였다. Zhang 등<sup>8)</sup> 역시 열수와 알칼리를 이용하여 헤미셀룰로오스를 선추출하였다. 바이오에너지 산업에서도 바이오에탄올 생산 시 효소의 접근성을 향상시키기 위한 전처리 기술을 활용하여 헤미셀룰로오스를 추출, 회수하고 있다<sup>9,10)</sup>. 그러나 바이오에너지 산업에서의 헤미셀룰로오스 추출은 단당 형태로 분해하여 제거하는 것이 목적이고, 뿐만 아니라 선추출을 통해 얻어진 헤미셀룰로오스는 리그닌과 함께 용출되기 때문에 이를 활용하기 위해서는 선추출 이후 추가적인 정제 작업이 반드시 필요하다. 또한 지금까지의 연구들은 대부분 외국 수종에 대하여 헤미셀룰로오스를 추출해 내려는 것이 목적이었으며 리그닌과의 분리를 통해 추출 헤미셀룰로오스의 순도를 높이려는 연구 역시 매우 드문 실정이다. 일부 초본류에 대해서는 시도되었으나, 목질계는 초본류에 비해 더 복잡한 구조를 띠고 있어 추출물 내 헤미셀룰로오스 정제는 매우 어려운 것으로 여겨지고 있다.

따라서 본 연구에서는 국산재를 알칼리 조건에서 선

추출한 후 얻어진 선추출물에 대하여 다양한 용매를 이용하여 헤미셀룰로오스를 분리하고 특성을 평가함으로써 선추출물 내 헤미셀룰로오스 정제에 대한 용매의 영향을 구명하고, 최적 용매 탐색을 위한 기초 연구 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 칩

헤미셀룰로오스 선추출을 위하여 무림 P&P (주)로부터 제공받은 국산 활엽수 혼합 칩 (Korean mixed hardwood chip)을 공시 칩으로 사용하였다. 칩은 25±2℃, 상대습도 50±2% 조건에서 조습한 후 사용하였으며, 칩의 화학적 구성성분은 Table 1과 같다.

**Table 1. Chemical composition of Korean mixed hardwood chips**

Chemical composition	Contents, %
Cellulose	44.1
Hemicellulose	25.5
Lignin	26.9
Alcohol-benzene extractives	2.9
Ashes	0.6

#### 2.1.2 추출 및 침전 용매

헤미셀룰로오스 추출을 위한 용매로 수산화나트륨 (bead 98.0%)을 사용하였다. 선추출 이후 선추출물 내 헤미셀룰로오스 침전을 위한 용매로는 1,4-dioxane (99.5%), isopropanol (99.0%), ethyl alcohol (99.9%), DMSO (dimethylsulfoxide, 99.9%), KOH (bead 95.0%)를 사용하였다. 침전 시 pH를 조절하기 위해 아세트산 (99.5%)과 염산 (1.0 M)을 사용하였다. 침전 후 세척을 위해 메탄올 (99.9%), 아세톤 (99.9%) 그리고 에탄올 (70%)을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 헤미셀룰로오스 선추출

헤미셀룰로오스 정제를 위한 선추출물을 얻기 위해 Cho의 연구<sup>10)</sup>에서 알칼리 선추출 시 최대 헤미셀룰로

오스 수율을 얻을 수 있었던 조건을 선정하였다. 전진 칩 무게 대비 NaOH 12%, 150℃, 90분 조건에서 실험 실용 배치 다이제스터를 이용하여 선추출하였고 이때 목재 내 헤미셀룰로오스 함량 대비 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 추출 수율은 26%이었다.

### 2.2.2 용매에 의한 선추출물의 침전

Isopropanol, ethyl alcohol, 1,4-dioxane (4℃)의 경우 선추출물 부피에 대하여 부피비로 각각 두 배 투입하였다. 이 때 isopropanol과 ethyl alcohol의 경우 용매 투입 전 선추출물의 pH를 조절하였다. Isopropanol은 염산과 아세트산으로 각각 pH를 4로, ethyl alcohol은 아세트산으로 pH 5로 조절한 후 4℃에서 48시간동안 반응시켰다. 1,4-dioxane (4℃)은 용매투입 후 아세트산을 이용하여 pH 4로 조절한 후 4℃에서 48시간 침전하였다. 1,4-dioxane (80℃)와 DMSO는 선추출물에 투입 후 80℃에서 4시간 동안 반응시켰고 반응 후 총 용액의 세 배 부피의 에탄올을 넣고 1시간 동안 침전시켰다. KOH는 8% (w/w)로 제조하여 투입 후 50℃에서 4시간 동안 반응하였고 염산으로 pH 5로 조절한 후 총 용액의 세 배 부피의 에탄올을 넣고 1시간 동안 침전시켰다. 이후 isopropanol, ethyl alcohol, 1,4-dioxane (4℃)을 넣은 용액은 3000 G에서 15분간 원심분리 후 침전물에 각각의 용매를 넣고 초음파 세척기를 이용하여 10분간 세척, 원심분리 하였다. 이를 상등액이 맑아질 때까지 반복하였다. 1,4-dioxane (80℃), DMSO, KOH 정제 시에는 에탄올을 이용하여 세척하였다. 1,4-dioxane (4℃) 용액은 원심분리 후 dioxane : water (2:1) 용액으로 맑은 상등액이 나올 때까지 세척하였다. 이후 dioxane, 메탄올, 아세톤 순으로 세척하였고 대기 중에서 건조하였다.

### 2.2.3 정제물 수율

선추출물의 용매 침전 이후 Eq. [1]을 이용하여 선추출물로부터 얻어진 정제물의 수율을 평가하였다.

$$\text{Precipitate yield, \%} = \frac{W_{pct}}{W_{pr}} \times 100 \quad \text{Eq. [1]}$$

where,

$W_{pct}$  = total oven-dried weight of precipitate, g

$W_{pr}$  = total oven-dried weight of pre-extractives, g.

### 2.2.4 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량 평가

정제물 내 리그닌 함량을 평가하기 위하여 황산가수분해를 통해 Klason lignin 함량을 평가하였다. UV spectrophotometer를 이용하여 여과액 내 acid soluble lignin 함량을 평가하였으며 Klason lignin과 acid soluble lignin의 합으로 총 리그닌 함량을 계산하였다.

정제물 내 헤미셀룰로오스 함량을 평가하기 위해 황산 가수분해를 통해 얻은 여과액을 HPLC (HPLC Spectra System P2000, TSP)를 이용하여 당분석을 실시하였다.

### 2.2.5 헤미셀룰로오스 정제 효율 평가

선추출을 통해 얻어진 선추출물 내 헤미셀룰로오스로부터 용매 침전을 통해 얻어진 헤미셀룰로오스의 함량을 평가하였다. 침전 이후 검출된 헤미셀룰로오스의 총량을 선추출물 내 헤미셀룰로오스의 함량으로 나누어 백분율로 나타낸 것을 헤미셀룰로오스 회수율 (Recovery efficiency)이라고 정의하였다 (Eq. [2]).

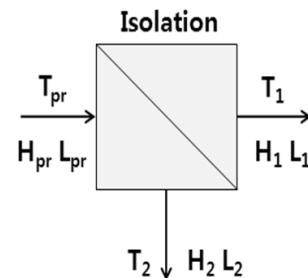
Recovery efficiency of hemicellulose, %

$$= \frac{H_{pct}}{H_{pr}} \times 100 \quad \text{Eq. [2]}$$

where,

$H_{pct}$  = total hemicellulose content in precipitate, g

$H_{pr}$  = total hemicellulose content in pre-extractives, g.



T : total weight, g

H : hemicellulose weight, g

L : lignin weight, g

pr : pre-extractives

1 : precipitates

2 : filtrate

Fig. 1. Scheme for calculating a total separation efficiency.

$$E_T (\%) = E_H \times E_L \quad \text{Eq. [3]}$$

$$= \frac{H_1}{H_{pr}} \times \frac{\left(1 - \frac{H_2}{T_2}\right)}{\left(1 - \frac{H_{pr}}{T_{pr}}\right)} \times 100$$

$$= \frac{H_1}{H_{pr}} \times \frac{L_2}{L_{pr}} \times 100$$

선추출물 내에는 헤미셀룰로오스와 리그닌만 존재한다는 가정하에 Eq. [2]과 동일한 방법으로 리그닌 회수율을 평가하였고, Fig. 1과 Eq. [3]를 이용하여 선추출물로부터의 헤미셀룰로오스 및 리그닌 총 분리 효율 (total separation efficiency, ET)을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 수율 및 화학적 구성 성분

알칼리 선추출물을 isopropanol, ethanol, 1,4-dioxane, DMSO 그리고 KOH 용매를 이용하여 침전시킨 후 얻은 정제물의 총 수율을 Fig. 2에 나타내었다. DMSO를 이용하여 선추출물 정제 시 총 전건 선추출물 대비 21.2%로 가장 많은 정제물을 얻을 수 있었고, 1,4-dioxane (80℃), KOH 정제 또한 다른 용매들에 비해 다소 높은 수율을 얻을 수 있었다. 1,4-dioxane (4℃)을 이용한 정제 시 4.2%로 수율이 가장 낮았고 isopropanol과 ethanol 같은 알코올을 이용한 정제 시 수율이 다소 낮은 경향을 나타냈다. 이렇게 얻은 정제물의 동일한 양에 대해서 헤미셀룰로오스와 리그닌 각각의 함량을 평가하여 Fig. 3에 나타내었다. 정제물 내 헤

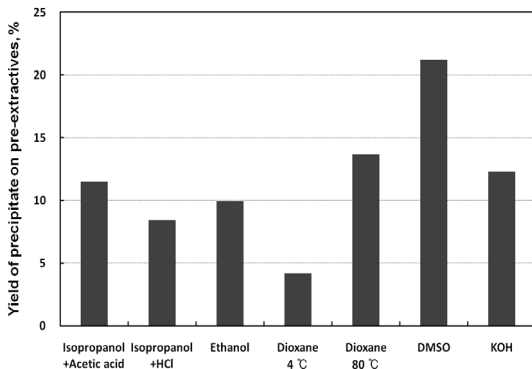


Fig. 2. Yield of precipitate based on pre-extractives.

미셀룰로오스가 차지하는 비율은 KOH와 1,4-dioxane (4℃)을 이용한 정제 시 각각 55.8%, 53.4%로 가장 높았고, isopropanol (아세트산, 염산)을 이용한 정제 시 11.7%, 26.9%로 낮은 경향을 보였다. Isopropanol의 경우 반응 시 pH를 산성 조건으로 조절하였는데, 산 조건에서 추출물 내 리그닌은 용매에 녹지 않고 침전되는 반면에 헤미셀룰로오스는 분해에 의한 손실이 발생하여 상대적으로 리그닌의 비율이 높고 헤미셀룰로오스 비율은 낮아진 것으로 판단된다. KOH 정제 역시 pH를 약산성 조건으로 조절하여 리그닌이 차지하는 비율이 높아졌으나 이후 ethanol 침전 반응을 통해 동시에 헤미셀룰로오스 침전 또한 이루어져 함량이 높아진 것으로 판단된다<sup>12)</sup>. 주목할 점은 1,4-dioxane을 이용한 정제 시 정제물 내 리그닌 함량이 1,4-dioxane (4℃)의 경우 16.0%, 1,4-dioxane (80℃)의 경우 22.9%로 다른 용매 조건에 비해 낮은 경향을 보였고 헤미셀룰로오스 비율 역시 각각 53.4%, 43.7%로 매우 높은 경향을 보였다. Dioxane은 헤미셀룰로오스-리그닌 복합체와 반응 시 이들 간의 결합을 끊어 리그닌을 녹여내는 데에 있어서 매우 좋은 용매로 알려져 있기 때문에<sup>13,14)</sup>, 1,4-dioxane 정제 시 헤미셀룰로오스 비율은 높고 리그닌 비율은 낮은 순도 높은 헤미셀룰로오스 정제물을 얻을 수 있는 것으로 판단된다. 또한 dioxane 정제 시 정제물 순도 측면에서는 4℃ 조건이 더 유리하지만 선추출물로부터 얻어지는 수율이 매우 낮고, 반면에 80℃ 조건의 경우 순도 면에서는 4℃에 비해 다소 불리하더라도 정제물 수율이 약 3배에 이르기 때문에 목적에 맞는 정제법을 선

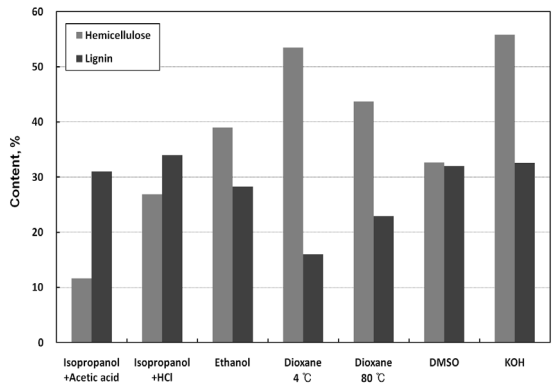


Fig. 3. Contents of hemicelluloses and lignin in precipitate after isolation of alkali pre-extractives by using different solvents.

택하여 사용해야 할 것으로 생각된다. 나머지 경우에는 약 30% 범위 근처에서 높은 리그닌 함량을 보였다. DMSO 정제의 경우 정제물 내에서 헤미셀룰로오스와 리그닌의 함량이 서로 비슷한 수준임에도 불구하고 Fig. 2에 보이는 것처럼 선추출물 총량 대비 얻을 수 있는 정제물의 양이 가장 많으므로 순도는 낮지만 가장 높은 수율의 정제물을 얻을 수 있었다.

알칼리 선추출물을 알칼리 및 유기용매를 이용하여 침전시킨 후 정제물의 색을 관찰한 결과 정도의 차이는 있었지만 대부분 황색 및 검은색을 띠었으며, isopropanol (염산)을 이용한 침전물이 상대적으로 가장 밝은 색상을 나타냈다. 겉보기 색상으로는 가장 밝은 isopropanol (염산) 정제물 내의 헤미셀룰로오스 함량이 가장 높을 것으로 예상되었으나, 색이 어두움에도 불구하고 KOH 및 1,4-dioxane (4℃)을 이용한 정제물의 헤미셀룰로오스 함량이 가장 높은 경향을 보였다. 이를 통하여 항상 색상의 밝고 어두움에 비례하여 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량이 증감하는 것은 아니라고 판단된다.

### 3.2 당분석 및 분리 효율

고속 액체 크로마토그래피를 통해 당분석을 실시하여 정제물 내의 당 구성비 및 헤미셀룰로오스의 회수율 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 정제물 내 대부분의 당은 xylose로 이루어져 있었으며 그 밖에 galactose, glucose 그리고 arabinose가 존재하였다. Fig. 3에서 동일한 양의 침전물 내 헤미셀룰로오스 함량은 KOH와

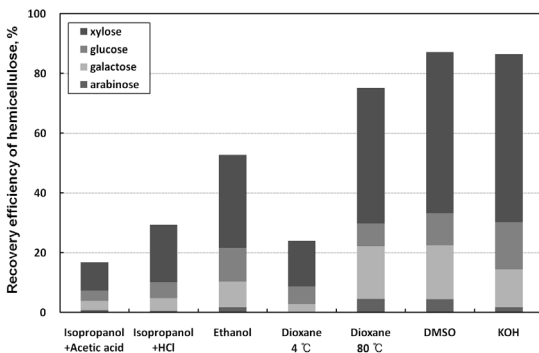


Fig. 4. Recovery efficiency and sugar component ratio of hemicellulose after isolation of alkali pre-extractives using organic solvents.

1,4-dioxane (4℃)을 이용한 경우 가장 높았으나, 1,4-dioxane (4℃) 정제의 경우 정제물 수율이 매우 낮기 때문에 Fig. 4에서 헤미셀룰로오스 회수율이 24.0%에 그쳤다. 반면 DMSO를 이용한 정제 시 동일한 양의 정제물 내 헤미셀룰로오스 함량이 1,4-dioxane (4℃) 정제 경우보다 낮았으나 선추출물 대비 정제물 수율이 가장 높았기 때문에 헤미셀룰로오스 회수율이 87.2%로 가장 높았다.

Fig. 5에 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 회수율과 총 분리 효율을 나타내었다. 앞서 언급한 것처럼 1,4-dioxane (80℃), DMSO와 KOH 정제 시 선추출물로부터의 헤미셀룰로오스 회수율이 매우 높은 경향을 나타냈고, 1,4-dioxane (4℃)을 비롯한 알코올류의 용매를 이용한 정제 시 회수율이 상대적으로 낮은 경향을 보였다. 리그닌 회수율은 최저 1.9%에서 최고 19.4%에 이르렀는데, DMSO 정제 시 가장 높았고 1,4-dioxane (4℃) 정제 시 가장 낮았다. Eq. [3]를 통해 헤미셀룰로오스 회수율과 리그닌 회수율을 모두 고려하여 총 분리 효율을 계산한 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 총 분리 효율이 높다는 것은 정제 시 선추출물로부터 헤미셀룰로오스 회수율이 높고 리그닌 회수율은 낮다는 것을 의미한다. KOH를 이용한 정제 시 DMSO에 비해 헤미셀룰로오스 회수율은 약간 낮았지만 상대적으로 낮은 리그닌 회수율로 인해 총 분리 효율이 76.6%로 가장 높았다. Isopropanol (아세트산) 정제의 경우 낮은 헤미셀룰로오스 회수율에 비해 상대적으로 높은 리그닌 회수율 때문에 총 분리 효율이 가장 낮았다. 1,4-dioxane (4℃) 정

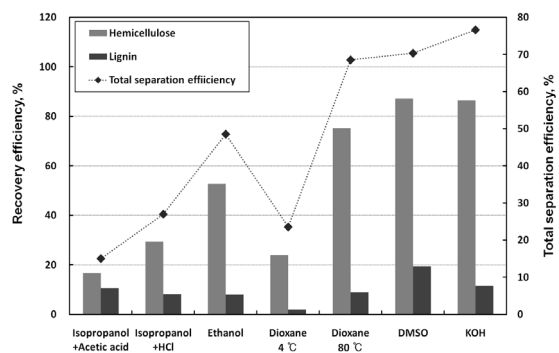


Fig. 5. Recovery efficiency of hemicelluloses and lignin after isolation of alkali pre-extractives and total separation efficiency.

제의 경우 동일한 양의 정제물 내에서 헤미셀룰로오스 함량이 매우 높고 리그닌 함량이 낮았으며 (Fig. 3), 리그닌 회수율이 가장 낮았음에도 불구하고 선추출물로부터의 낮은 헤미셀룰로오스 회수율로 인해 총 분리 효율은 23.5%에 그쳤다. 그러나 비록 총 분리 효율이 가장 낮음에도 불구하고 극히 적은 리그닌 회수율로 인해 정제물 내 헤미셀룰로오스 순도 측면에서는 가장 유리하다가 볼 수 있다. 따라서 선추출물 내 헤미셀룰로오스 정제 시 사용하는 용매에 따라 헤미셀룰로오스 순도 및 수율에 미치는 영향이 상이하기 때문에 목적에 따라 적절한 용매를 선택하여 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 본 연구의 범위에서는 선추출물로부터 헤미셀룰로오스 정제 시 헤미셀룰로오스의 최종 수율이 낮으므로 헤미셀룰로오스의 순도와 수율을 동시에 높일 수 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

알칼리 선추출을 통해 얻어진 선추출물을 isopropanol, ethanol, 1,4-dioxane, DMSO 그리고 KOH를 이용하여 침전시켰고, 이 때 얻어진 정제물 내 헤미셀룰로오스 함량을 평가하였다. 선추출물 정제 시 사용되는 용매에 따라 정제물 내 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량이 변화하였다. 동일한 양의 정제물 내에서 헤미셀룰로오스가 차지하는 비율은 KOH 정제 시 가장 높았으나 이와 동시에 리그닌 함량도 상대적으로 높았다. 반면에 1,4-dioxane (4℃)의 경우 정제물 수율은 낮았지만 헤미셀룰로오스 비율이 높고 리그닌 비율이 낮아 순도가 가장 우수하였으며, DMSO 정제의 경우 높은 정제물 수율로 인해 선추출물로부터의 헤미셀룰로오스 회수율이 가장 좋았다. 그러나 총 분리 효율 면에서는 KOH 정제 시 높은 헤미셀룰로오스 회수율과 낮은 리그닌 회수율로 인해 우수하였다. 따라서 선추출물의 용매에 의한 정제 시 목적에 따라 적절한 용매를 이용할 수 있을 것으로 보인다.

#### 사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

#### 인용문헌

1. Yoon, S.-H., van Heiningen, A., Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery, *Tappi Journal* 7(7):22-27 (2008).
2. Ebringerová, A., Structural diversity and application potential of hemicelluloses, *Macromolecular Symposia* 232(1):1-12 (2005).
3. Lima, D. U., Oliveira, R. C., Buckeridge, M. S., Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking, *Carbohydrate Polymers* 52(4):367-373 (2003).
4. Engström, N., Vikkula, A., Teleman, A., Vuorinen, T., Structure of hemicelluloses in pine kraft cooking liquors, 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, June 6 - 9, 3:195 - 200 (1995).
5. Al-Dajani, W. W., Tschirner, U. W., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part 1: alkaline extraction, *Tappi Journal* 7(6):3-8 (2008).
6. Al-Dajani, W. W., Tschirner, U. W., Jensen, T., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part 2: Acid and autohydrolysis, *Tappi Journal* 8(9):3-8 (2009).
7. Al-Dajani, W. W., Tschirner, U. W., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent ASA and ASAM pulping: Comparison of autohydrolysis and alkaline extraction, *Holzforchung*, 64:411-416 (2010).
8. Zhang, Z., Chi, C., Yu, J., Liu, X., Ge, W., An investigation into eucalyptus hemicellulose pre-extraction and its influence on alkaline pulping, *Proceedings of 2nd International Papermaking and Environment Conference*, Books A, pp.307-310 (2008).
9. Yang, Y., Sharma-Shivappa, R. R., Burns, J. C., Cheng, J., Saccharification and fermentation of dilute-acid-pretreated freeze-dried switchgrass, *Energy Fuels* 23: 5626-5635 (2009).
10. Cho, H., Investigation of characteristics of hemicelluloses pre-extraction and its effect on sequent kraft pulping of Korean mixed hardwood chips, Master's thesis, Seoul National University (2009).
11. Varga, E., Réczey, K., Zacchi, G., Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzy-

- matic digestibility, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 113-116: 509-523 (2004).
12. Jin, A. X., Ren, J. L., Peng, F., Xu, F., Zhou, G. Y., Sun, R. C., Kennedy, J. F., Comparative characterization of degraded and non-degradative hemicelluloses from barley straw and maize stems: Composition, structure, and thermal properties, *Carbohydrate Polymers* 78:609-619 (2009).
  13. Sun, X., Sun, R., Fowler, R., Baird, M. S., Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 53:860-870 (2005).
  14. Pepper, J. M., Baylis, P. E. T., Adler, E., The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium, *Canadian Journal of Chemistry*, 37:1241-1248 (1959).