

산가수분해한 유채대로부터 유리당의 분리 및 이의 잔사로부터 펠릿의 제조

양 인¹, 안병준², 김명용¹, 오세창³, 안세희³, 최인규⁴, 김용현⁵, 한규성^{1*}

¹충북대학교 목재중이과학과, ²국립산림과학원, ³대구대학교 산림자원학과,
⁴서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공, ⁵(주)신흥기업사

Separation of Reducing Sugars from Rape Stalk by Acid Hydrolysis and Fabrication of Fuel Pellets from its Residues

In Yang¹, Byoung Jun Ahn², Myeong-Yong Kim³, Sei Chang Oh⁴, Sye Hee Ahn⁴, In-Gyu Choi⁵,
Yong-Hyun Kim⁶ and Gyu-Seong Han^{3*}

¹Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

²Division of Wood Chemistry and Microbiology, Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute,
Seoul 130-712, Korea

³Department of Forest Resources Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

⁴Department of Forest Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

⁵Shin Heung Co., Cheongju 361-480, Korea

Abstract - This study was conducted to identify the potential of rape stalk as a raw material for biorefinery process of rape flower. At first, rape stalk (RS) was immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA), oxalic acid (OA), sulfuric acid (SA) and sodium hydroxide (SH) solutions, and the content of reducing sugars liberated from immersed RS was analyzed. Glucose, xylose, arabinose and sucrose were detected varying with the immersion type. In particular, 1% AA-immersion of RS for 72 hr was the most effective conditions to liberate glucose from RS. Secondly, the RS residues were used for elementary analysis and fabrication of fuel pellets. In addition to the solution type, concentration of immersion solutions (0%, 1%, 2%) and immersion time (24, 72, 120 hr) were used as experimental factors. The contents of nitrogen, sulfur and chlorine reduced effectively through the immersion of RS in DW, AA and OA solutions. For properties of RS-based pellets, bulk density and higher heating value of RS-based pellets greatly increased with the immersion of RS, and the qualities were much higher than those of the A-grade pellet of the EN standards. Ash content decreased remarkably through the immersion of RS, and was satisfied with the A-grade pellet standard. Durability was negatively affected by the immersion of RS, and did not reach to B-grade of the EN standard. In conclusion, acid immersion of RS can be a pretreatment method for the production of fuel pellet and bioethanol, but use of the immersed RS for the production of high-quality pellets might be restricted due to low durability of immersed-RS pellets. Therefore, further studies, such as investigation of detailed immersion conditions, fabrication of mixed pellets with wooden materials and addition of binders, are needed to resolve the problems.

Key words - Bio-refinery, Bioethanol, Pellet, Acetic acid, Oxalic acid, Glucose

서 언

천연가스, 석유, 석탄과 같은 화석연료는 전 세계 모든 나라에서 소비하는 에너지의 80% 이상을 제공하고 있는 주요 연료

원으로 국내에서도 2007년 기준 에너지 수요의 95% 이상을 차지하고 있다(이 등, 2009). 최근 에너지 소비의 급증과 자동차의 급격한 보급으로 화석연료의 사용량이 크게 증가함에 따라 화석연료의 대부분을 수입에 의존하는 우리나라에서 이에 대한 대응책이 필요하며, 또한 화석연료 사용의 증가에 따른 이산화

*교신저자(E-mail) : wood@chungbuck.ac.kr

© 본 학회지의 저작권은 (사)한국자원식물학회지에 있으며, 이의 무단전재나 복제를 금합니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

탄소의 과도한 배출로 인하여 제정된 기후변화 협약의 규제에 대한 대응책으로 새로운 에너지원의 개발이 시급한 상황이다. 따라서 여러 선진국에서 많은 초기 투자비용에도 불구하고 태양열, 풍력, 조력, 바이오매스 등과 같은 신재생에너지 개발에 여러 연구 및 과감한 투자를 추진하고 있다. 이 가운데 바이오매스에 열과 압력을 가하여 제조한 펠릿, 브리켓과 같은 고체 바이오연료를 이용하여 열 또는 전기를 공급하는 시장이 유럽을 중심으로 1990년대 후반부터 성장하기 시작하였으며, 향후 그 시장이 더욱 확대될 것으로 예상되고 있다(Yang *et al.*, 2011a). 현재까지 주로 사용되고 있는 고체바이오 연료 형태는 펠릿으로 제재소 및 목재가공 공장 등에서 부산물로 발생하는 톱밥을 원료로 제조되고 있으나, 지금과 같은 추세로 목재펠릿 시장이 계속 성장할 경우 조만간 원료 부족 및 원가 상승을 초래할 가능성이 매우 높은 것으로 예견되고 있다(Han *et al.*, 2009). 따라서 펠릿의 원료로 목재를 대체할 수 있는 새로운 바이오매스를 찾는 것이 필요한 상황에서 기존에 사용되고 있는 펠릿의 원료가 아니며, 부산물로서 식품 또는 다른 목적의 원료로 사용되지 않으므로써 확보가 용이하고, 결과적으로 가격이 저렴한 원료의 사용이 필요할 것으로 판단된다.

상기 조건을 충족시킬 수 있는 바이오매스로 역새 또는 단벌기 관목류와 같은 에너지 생산용 작물이 있다. 이러한 작물은 주로 에너지 생산용 원료로 사용되기 위하여 재배되고 있으나, 식량 생산용으로 더 적합한 용지에서 재배해야 한다는 단점을 가지고 있다(Han *et al.*, 2009). 다음으로 짚과 같은 농업부산물을 에너지 생산용 원료로 사용할 수 있는데, 이는 식량 대 연료라는 딜레마에서 벗어날 수 있으며, 또한 재배되고 있는 식량용 작물의 가치를 더할 수 있을 것으로 생각한다(McLaughlin and Walsh, 1998). 예를 들면 목재펠릿 시장이 안정적으로 발전한 유럽에서 농업부산물을 이용하여 제조하는 아그로펠릿(agropellet)에 대한 관심이 최근 커져가고 있으며, 덴마크, 프랑스, 독일 등 13개국에서 총 183,700 톤의 아그로펠릿을 생산하고 있다(Wach and Bastian, 2009). 국내에서 이러한 목적에 부합되는 여러 작물이 있으나, 본 연구에서는 국내에서 바이오디젤 생산용 원료로 적합한 것으로 밝혀지며 재배면적이 크게 늘어난 유채를 사용하는 방안을 조사하였다.

유채는 아열대나 열대 지역에서 주로 자생하는 팜이나 자트로파에 비하여 단위 면적당 수확량이 적음에도 불구하고 재배 지역의 제한이 없으며 수확시 기계화가 용이하다는 장점으로 세계적으로 많이 재배되고 있는 유지 작물이다(김, 2009). 최근 유채는 이산화탄소 배출량 감축을 위한 대체에너지용 원료로서

의 수요 증가와 늘어나는 휴경지의 효율적 이용이라는 측면에서 독일을 비롯한 유럽을 중심으로 재배면적이 계속 꾸준히 증가하고 있다. 유채 종실의 세계 생산량은 2006년 4,678만 톤에서 매년 5%씩 상승하여 2010년 5,795만 톤으로 증가하였다(FAO, 2012). 국내의 경우도 2007년 719 톤을 생산되었으며, 폐식용유, 콩기름 등 다른 원료와 함께 바이오디젤 생산용 원료로 사용되면서 2009년 1,604 톤으로 두 배 이상 증가하였다(Jeong *et al.*, 2011). 유채의 사용 현황을 보면, 유채의 종실에서 얻은 기름은 주로 식용유 또는 바이오디젤의 원료로 사용되고 있다. 한편 유채씨에서 채유한 후 부산물로 얻은 유채박은 30% 정도의 높은 단백질 함량으로 주로 농업 비료 및 가축 사료로 사용되고 있으며(Roger and Frank, 1980; Danielsen *et al.*, 1994), 유채박의 단백질 성분을 화학적으로 개량하여 합판 및 단판적층재용 접착제의 원료로 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다(Yoshie-Stark *et al.*, 2008; Berot *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2011b). 이상과 같이 단백질과 같은 유효 성분을 풍부하게 함유하고 있는 유채박의 경우 효율적인 이용을 위한 다양한 연구와 시도가 진행되고 있다. 그러나 유채에서 현재까지 이용 및 연구되고 있는 부분은 주로 유채 종실에 국한되어 있으며, 부산물인 줄기와 잎은 토양 개량, 사료 및 열원용으로 일부 사용되고 있는 상황이며, 대부분은 미이용되고 있다. 따라서 본 연구는 유채로부터 유채유 및 바이오디젤을 생산하는 과정에서 발생하는 농업부산물인 유채대를 아그로펠릿의 원료로 사용하는 방안을 모색하고자 수행하였다.

유채대는 유채씨를 수확한 후 부산물로 발생하는 줄기와 잎으로 확보 가능한 양은 유채씨의 수확량과 거의 동일하며, 따라서 상당한 양의 유채대 확보가 산술적으로 가능하다. 그러나 유채대와 같은 짚은 목재나 석탄과 같이 열원으로 주로 사용되고 있는 원료와 비교하여 낮은 밀도로 인하여 운송, 취급 및 보관에 어려움을 가지고 있는데, 이러한 문제점은 유채 재배지 근처에서 펠릿을 생산하거나, 이동식 펠릿 성형기를 이용함으로써 해결이 가능할 것으로 생각한다. 또한 유채대는 대부분의 농업부산물과 마찬가지로 낮은 밀도로 단위부피당 순에너지량이 낮는데, 이러한 문제점은 압밀화를 통하여 어느 정도 해결이 가능할 것으로 판단된다. 마지막으로 많은 농업부산물을 펠릿의 원료로 사용할 경우 발생하게 되는 가장 큰 문제점으로 유채대는 목분에 비하여 많은 질소, 황, 염소 그리고 회분을 함유하고 있으며, 이 회분의 용해온도가 낮아 연소 시에 보일러 내에 클링커(clinker) 현상 및 부식을 초래하고, 아울러 연소 후에 많은 양의 대기오염 물질이 발생되어 가정용 보일러 원료로 사용이 불가

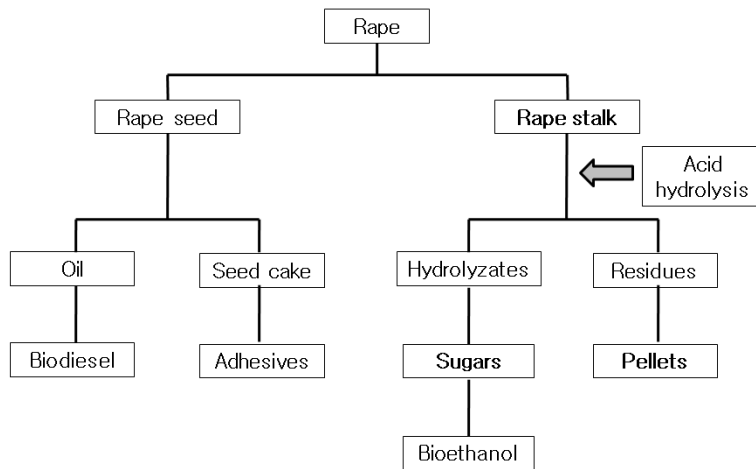


Fig. 1. Schematic diagram described the process of this study.

한 단점을 가지고 있다(Boman *et al.*, 2006). 이와 같은 문제는 목재와 같이 회분 함량이 낮은 원료와 혼합하여 펠릿을 제조하거나, 야지 폭로를 통하여 유채대 내에 함유되어 있는 일정량의 회분을 근본적으로 감소시켜 펠릿의 원료로 사용하거나, 또는 회분 제거를 위하여 적절한 장치를 보유한 보일러를 사용함으로써 해결이 가능한 것으로 보고되었다(Obernberger and Thek, 2004). 국내의 경우, Han *et al.* (2012)은 보리짚의 야지 폭로를 통하여 회분량이 크게 감소한다고 보고하였다.

그러므로 본 연구는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 유채의 효율적 이용이라는 측면에서 바이오에탄올 등의 원료인 당을 회수하기 위하여 묽은 산 용액에 의한 유채대의 가수분해를 실시하였고, 산의 종류 및 농도 그리고 침지시간이 유리당의 종류 및 양에 미치는 영향을 분석하였다. 다음으로 유채대의 가수분해 잔사를 이용하여 펠릿을 제조하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 품질에 산의 종류 및 농도, 침지시간이 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

공시재료

경상북도 경산시에서 수거한 유채대를 햇빛에 6~8시간 건조시킨 후, 목재용 파쇄기(성장기계, 경기, 남양주)로 분쇄한 것을 유채대로부터 당의 추출 및 펠릿 제조를 위한 원료로 사용하였다.

이렇게 파쇄된 유채대로부터 유리당 추출을 위하여 냉수, 산 및 알칼리 용액에 침지시켰는데, 산용액 조제에 사용된 초산, 수산, 황산은 각각 동양제철화학(전북, 군산), 삼천화학(경기, 평택), 덕산화학(경기, 안산)에서 화학실험용을 구입하여 사용하였으며, 추출되는 유리당의 종류 및 양에 미치는 영향을 비교

하기 위하여 사용된 알칼리용액은 덕산화학으로부터 구입한 화학실험용 수산화나트륨을 이용하여 조제하였다. 침지가 완료된 유채대 잔사는 12 ± 1%까지 기건시킨 후, 펠릿으로 제조하였다.

침지액의 조제 및 침지 처리

침지를 통하여 유채대로부터 추출되는 유리당의 분석을 위하여 냉수 및 1%와 2% 초산, 수산, 황산, 수산화나트륨 용액을 각각 조제하였다. 다음으로 미세한 그물망에 넣은 유채대 100 g을 각각의 조제된 용액 750 mL에 담가서 상온에서 24, 72, 120 시간 동안 침지를 실시하였다. 침지 후 얻은 침지액을 filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과시켰으며, filter paper를 통과한 용액을 유리당 분석을 위하여 10 mL 용량의 vial에 넣어 냉장 보관하였다.

침지가 완료된 유채대 잔사를 실험실 후드에서 기건시킨 후, 80°C의 oven에서 일정 시간 건조를 실시하여 약 9~10%의 함수율로 조절하였다. 원하는 함수율로 건조된 유채대 잔사는 밀봉이 가능한 plastic bag에 넣어 펠릿을 제조하기 전까지 냉장고에 보관하였다.

원소 분석

침지시킨 유채대의 원소 분석(Elementary Analysis)을 위하여 준비된 각 시료를 1,014°C의 온도에서 연소시켜 석영관의 구리층을 통과시키면서 조성 원소별로 분석에 용이한 기체분자(CO₂, N₂, H₂O)로 전환하였다. 이 혼합 가스들을 gas chromatography column에 통과시키면서 각각을 분리한 후, 열전도검출기(Thermal Conductivity Detector)에 의하여 전기신호로 정량적으로 변환하였다. 마지막으로 표준시료를 이용하여 검량

곡선을 작성한 후, 각 시료별 질소, 탄소, 수소의 함유량을 측정하였다(Yang *et al.*, 2011a). 다음으로 황 및 염소의 함량은 시료를 65% 농도의 질산용액(HNO₃)으로 처리한 후, 증류수로 희석한 용액을 조사된 각 원소의 검출 파장에 따라 Inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometer (Perkin-Elmer Optima 4300 DV)를 이용하여 얻었다(국립산림과학원, 2013).

한편, 유채대에 대한 대조구로 산림조합 중부목재유통센터(경기, 여주)에서 무상으로 공급받은 낙엽송 목분을 사용하였는데, 원소 분석에 앞서 이 목분을 가정용 믹서로 분쇄한 후 60 mesh 이상의 분말을 사용하여 분석을 실시하였다. 원소 분석의 결과는 3회 반복의 평균값으로 표시하였다

유채대의 가수분해 및 구성당 분석

각 침지 조건별로 보관된 vial에서 1 mL를 취하여 0.45 µm membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC; HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 유리당을 분석하였다. 이동상은 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, column은 Sugarpak column (300 mm × 6.5 mm)을 사용하여 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하였고, 각 피크 검출에는 Refractive Index detector (HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 표준 sucrose, glucose, xylose, arabinose를 이용하여 검량선을 작성하고, 이를 기준으로 유리당의 양을 계산하였다.

펠릿의 제조 및 품질 분석

유채대 잔사를 이용하여 펠릿을 제조하였는데, 펠릿 제조에 사용된 유채대의 무게 차이에 따른 펠릿 품질의 오차를 최소화하기 위하여 1g의 유채대를 펠릿 제조에 사용하였다. 펠릿은 피스톤 타입의 펠릿 성형기로 제조하였으며, 성형기 주입구에 유채대를 넣고 150 MPa의 압력과 180°C의 온도에서 3분의 성형시간으로 제조하였다. 이렇게 제조된 펠릿은 품질 검사 전에 실험실 내에서 최소 24시간 동안 자연 건조를 실시하였으며, 제조된 펠릿의 지름과 길이는 각각 7.3 ~ 7.4 mm 와 19.3 ~ 20.4 mm 범위에 있는 것으로 조사되었다.

제조된 펠릿의 품질(함수율, 겉보기밀도, 발열량, 회분량)은 “목재펠릿 품질규격”에 기술된 방법에 따라 측정하였다(국립산림과학원, 2013). 예를 들면 내구성은 직경이 3.15 mm의 체로 걸러진 50 g의 펠릿 무게를 0.01 g 수준까지 측정하여 내구성 시험기에 넣고 분당 50회전을 주어 총 500회의 텀블링 시험을 수행

한 후, 체에 잔류하고 있는 펠릿의 무게를 측정하여 습량 기준 백분율로 표기하였으며, 발열량은 1 g의 시료를 열량계(6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Parr Instrument Inc., Moline, Illinois)에 넣고 측정하였다. 함수율, 발열량, 회분량의 결과는 3회 반복의 평균값으로 그리고 겉보기밀도 및 내구성 결과는 2회 반복의 평균값으로 표시하였다.

실험설계 및 통계학적 분석

실험 방법을 종합하면, 유채대 침지에 사용된 침지액의 종류(냉수, 초산, 수산) 및 농도(0%, 1%, 2%), 침지시간(24, 72, 120 시간)을 달리하여 펠릿을 제조하고, 각 인자들이 펠릿의 품질에 미치는 영향에 대하여 통계학적으로 분석을 실시하였다(3 × 3 × 3 다원변량분석). 유리당의 경우, 상기와 동일한 침지 조건 외에 황산 및 수산화나트륨 용액을 추가하여 통계분석을 실시하였다. 이렇게 각 조건에서 제조된 펠릿의 품질과 유리당 검출량에 대한 각 인자들의 영향은 분산분석을 통하여 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 95%의 신뢰범위에서 통계학적 분석을 수행하였다. 통계학적으로 p < 0.05 수준에서 영향을 받았을 경우, Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 위한 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 각 평균값 간의 차이가 유의한지 추가적으로 분석하였다.

결과 및 고찰

유채대의 원소 분석 및 화학적 조성

무침지 및 침지 유채대 그리고 낙엽송 목분의 원소 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 무침지와 침지 유채대의 탄소 및 수소 함량은 국내에서 펠릿 제조용 원료로 주로 사용되고 있는 낙엽송 톱밥보다 낮았다. 한편, 유채대의 질소, 황, 염소의 함량은 낙엽송보다 매우 높았으며, 유럽의 EN 규격의 아그로펠릿 A등급 기준(질소: ≤ 1.5%, 황 & 염소: ≤ 0.2%)보다 높아 펠릿의 원료로 사용하기에 부적합하였으며(ENCS, 2012), 따라서 유채대 내에 함유되어 있는 질소, 황, 염소의 양을 감소시킬 수 있는 방안에 대한 필요성이 제기되었다. 이를 위하여 유채대를 증류수(이하 DW), 초산(이하 AA) 및 수산(이하 OA) 용액에 일정시간 침지시켰으며, 침지 유채대의 질소, 황, 염소 함유량을 측정 한 결과는 Table 1과 같다.

유채대의 질소, 황, 염소 함량은 침지액과 상관없이 크게 감소하였다. 질소 함량은 DW 침지에서 가장 낮았으며, AA 및 OA

Table 1. Elemental compositions of rape stalks, which was non-pretreated and immersed in distilled water, acetic acid and oxalic acid solutions, and larch sawdust

Immersed conditions		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
Solution type	Time (hr)					
DW ^z	24	43.24	5.92	0.46	0.04	0.01
	72	44.47	6.34	0.39	0.04	Trace
	120	43.51	6.32	0.40	0.04	Trace
AA-1% ^z	24	45.15	6.30	0.47	0.04	0.01
	72	44.26	5.84	0.49	0.04	0.02
	120	43.99	5.92	0.71	0.06	0.04
AA-2% ^z	24	45.10	6.36	1.14	0.09	0.06
	72	44.15	6.19	0.88	0.10	0.07
	120	44.02	6.28	0.58	0.05	0.01
OA-1% ^z	24	44.28	6.13	0.65	0.04	0.01
	72	44.57	6.27	0.54	0.04	0.01
	120	44.23	6.11	0.63	0.04	0.02
OA-2% ^z	24	44.33	6.27	0.66	0.05	Trace
	72	43.60	6.31	0.89	0.08	0.01
	120	43.92	6.20	0.58	0.05	Trace
Non-pretreated rape stalk		40.75	5.95	1.30	0.29	0.20
Larch sawdust ^y		49.22	6.56	0.21	0.01	Trace

^zDW, AA and OA mean distilled water, acetic acid and oxalic acid solutions used for the immersion of rape stalk.

^y*Larix kaempferi*.

의 침지 유채대의 경우 1% 농도에서 2% 농도보다 낮았다. 침지 시간의 영향은 2% 농도의 AA 및 OA 침지에서 시간의 연장과 함께 감소하였다. 황의 함량은 DW, 1% 농도의 AA (1%-AA) 및 OA (1%-OA) 침지 유채대에서 낮았으며, 침지액의 농도를 2%로 올렸을 때 약간 증가하였다. 침지시간은 황의 함량에 영향을 미치지 않았다. 염소의 경우, 2%-AA 침지 유채대를 제외하고 침지액의 종류 및 침지시간에 영향을 받지 않았다. 원소 분석 결과를 종합하면 침지 유채대의 질소, 황, 염소 함량은 유럽 EN 규격의 아그로펠릿 A 등급 기준을 모두 만족하였다(ENCS, 2012). 따라서 유채대의 침지 처리가 효과적으로 유채대 내에 함유된 질소, 황, 염소의 함량을 감소시킴으로서 침지 유채대의 펠릿용 원료화 가능성을 확인할 수 있었다.

유채대는 62.0%의 전섬유소, 21.0%의 리그닌, 8.6%의 회분과 1.0%의 지방/오일로 구성되어 있는 것으로 선행연구를 통하여 조사되었다(Yang *et al.*, 2011a). 또한 유채대는 7.4%의 수분을 함유하고 있어 기건만으로도 함수율이 펠릿 제조를 위한 원

료로서 사용이 적합한 수준까지 조절이 가능한 것으로 조사되었으며, 결과적으로 유채대를 펠릿의 원료로 이용할 경우 국내에서 펠릿 제조를 위하여 대부분 사용되고 있는 목재와 비교하여 건조를 위하여 사용되는 에너지 비용의 절감이 가능할 것으로 생각한다.

유채대 침지액의 유리당 분석

Table 2는 유채대를 침지시킨 DW, AA, OA, 황산(이하 SA) 및 수산화나트륨(이하 SH) 용액에서 가수분해되어 유리된 당의 종류 및 양을 측정된 결과이다. Yang *et al.* (2013)에 의하여 수행된 선행 연구 결과에 의하면, SH- 및 SA-침지 유채대 펠릿은 높은 겔보기밀도와 함께 회분량과 발열량은 어느 정도 향상되었으나, 내구성은 무침지 유채대 펠릿보다 크게 낮았다. 또한 회분량에서 EN 규격의 A등급 기준(≤ 5%)을 만족시키지 못하여 SH- 및 SA-침지 유채대의 펠릿 원료로써 사용은 문제가 있다는 결론을 내렸다. 그러나 유채대의 바이오리파이너리 공정

Table 2. Sugar contents of rape stalk immersed in distilled water, sodium hydroxide, sulfuric acid, acetic acid and oxalic acid solution

Immersed conditions		Glucose (ppm)	Xylose (ppm)	Arabinose (ppm)	Sucrose (ppm)
Solution type	Time (hr)				
DW ^z	24	×	181	×	×
	72	×	206	×	×
	120	×	185	×	×
AA-1% ^z	24	770	×	104	-
	72	849	×	228	-
	120	551	×	51	-
AA-2% ^z	24	596	×	59	-
	72	783	×	136	-
	120	428	×	26	-
OA-1% ^z	24	198	×	×	-
	72	276	×	×	-
	120	160	×	×	-
OA-2% ^z	24	206	×	×	-
	72	221	×	×	-
	120	136	×	×	-
SA-1% ^z	24	167	×	-	-
	72	175	×	-	-
	120	176	×	-	-
SA-2% ^z	24	165	×	-	-
	72	171	×	-	-
	120	194	×	-	-
SH-1% ^z	24	×	×	-	219
	72	×	×	-	237
	120	×	×	-	293
SH-2% ^z	24	×	×	-	199
	72	×	×	-	229
	120	×	×	-	248

^zDW, AA, OA, SA and SH mean distilled water, acetic acid, oxalic acid, sulfuric acid and sodium hydroxide solutions used for the immersion of rape stalk.

×: not detected; -: not determined.

적용을 위한 원료화 가능성을 평가하기 위하여 유채대의 SH- 및 SA-침지액에 존재하는 유리당의 분석을 수행하였다.

유채대의 침지처리에 의하여 유리되는 당의 종류와 함량은 침지액의 종류 및 농도 그리고 침지시간에 영향을 받았다(Table 2). 예를 들면, DW-침지액에서는 예상한대로 유리당으로 xylose만 검출되었으며, 침지시간에 따라 1.35~1.55% 범위에 분포하

였다. SH-침지액의 경우 이당인 sucrose만 존재하였는데, 그 함량은 1.49~2.20%의 범위로 SH의 농도와 침지시간에 영향을 받는 것으로 나타났다. 한편 SA- 및 OA-침지액에서는 각각 1.24~1.46% 및 1.02~2.07%의 glucose만 검출되었으며, AA-침지액에서는 3.21~6.37%의 glucose와 0.20~1.71%의 arabinose가 존재하는 것으로 조사되었다. 이와 같이 유채대의 산침지액

에서는 glucose가 공통적으로 검출되었으며, 따라서 산의 종류와 농도, 침지시간에 따라 유채대의 산침지액 내의 glucose 함량에 대하여 통계학적 분석을 실시하였다.

유채대의 glucose 당화를 위한 산의 종류 및 농도의 영향

SA-, AA-, OA-침지액에서 검출된 glucose의 양은 각각 175, 663, 200 ppm으로, 통계학적으로 SA-와 OA-침지액 간에는 차이가 없었으며(p=0.07), AA 침지액에서는 SA- 및 OA-침지액과 비교하여 매우 많은 양의 glucose가 검출되었다(p=0.01). 다음으로 산의 종류와 상관없이 침지액의 농도별 유채대로부터 가수분해되어 나오는 glucose 양의 비교에서 1% 및 2% 농도에서 각각 369와 322 ppm으로, 1% 농도의 침지액에서 많은 양의 glucose가 존재하는 것으로 조사되었다(p=0.01). 한편, 각 침지액의 농도에 따라 유채대에서 분리되어 나오는 glucose 양을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 즉, SA-침지액에서 농도의 증가는 glucose 양에 영향을 미치지 않았으나(p=0.26), AA- 및 OA-침지액에서는 농도가 1%에서 2%로 증가함에 따라 glucose 양이 감소하는 것으로 나타났다(AA: p=0.01; OA: p=0.04). 이렇게 침지액 내의 산농도가 증가함에 따라 검출되는 glucose 양이 감소하는 이유는 침지액 내에서 분리된 glucose와 같은 단당이 산을 촉매로 재결합하여 발생한 것으로 추정된다(Fengel and Wegener, 1984). 그러므로 AA를 침지액의 조제를 위한 산으로 사용하고 AA의 농도를 1%로 조절하는 것이 유채대로부터 효과적으로 glucose를 가수분해할 수 있는 방법으로 판단된다.

유채대의 glucose 당화를 위한 침지시간의 영향

유채대를 산용액에 침지시킨 후 침지액에서 검출되는 glucose의 양은 침지시간에 영향을 받는 것으로 조사되었다. 먼저 전체적으로 침지시간별 glucose 양은 24시간(이하 24 hr), 72시간

(이하 72 hr), 120시간(이하 120 hr) 침지에서 각각 350, 413, 274 ppm의 glucose가 검출되었으며, 통계학적으로 72 hr의 침지에서 가장 많았다(p=0.01). 또한 각 침지액별로 유채대의 침지시간이 glucose 양에 영향을 미치는 것으로 나타났다(Fig. 3). 예를 들면, SA-침지액에서 침지시간의 연장은 검출되는 glucose의 양에 영향을 미치지 않았다(24 hr-72 hr: p=0.06; 72

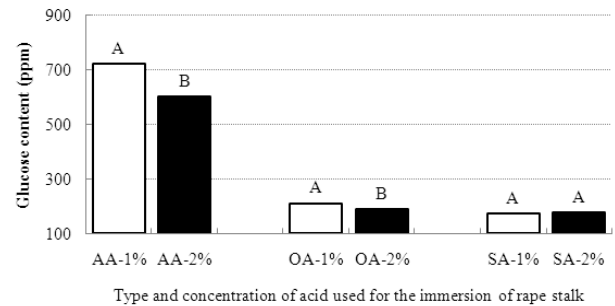


Fig. 2. Effect of acid type and its concentration on the glucose content of rape stalk immersed in acetic acid (AA), oxalic acid (OA) and sulfuric acid solutions.

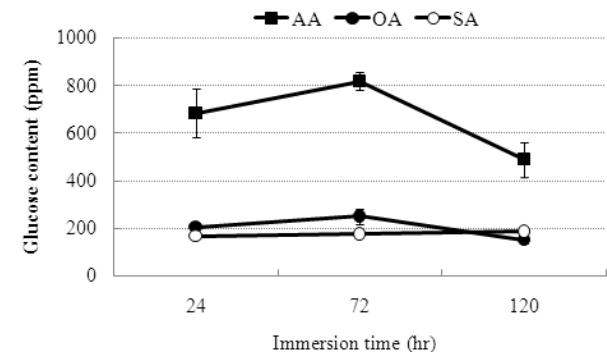


Fig. 3. Effect of immersion time on the glucose content of rape stalk immersed in acetic acid (AA), oxalic acid (OA) and sulfuric acid (SA) solutions.



Fig. 4. Images of agropellets fabricated with a) non-treated rape stalk, b) distilled water-, c) acetic acid- and d) oxalic acid-immersed rape stalk.

hr-120 hr: $p=0.10$). AA-와 OA-침지의 경우, 72 hr의 침지에서 가장 많은 양의 glucose가 검출되었으나, 120 hr까지 침지시간의 연장은 오히려 glucose 양을 감소시키는 것으로 조사되었다($p=0.01$).

상기 결과를 종합하면, 유채대를 1% 농도의 AA 용액에 72 hr 침지하는 것이 본 실험에서 유채대로부터 glucose를 가장 효과적으로 얻을 수 있는 조건으로 생각하며, 이렇게 분리된 glucose는 바이오에탄올 생산을 위한 원료로 사용이 가능할 것으로 생각한다.

유채대 펠릿의 품질

DW, AA 및 OA 용액에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 외형은 Fig. 4와 같다. 이렇게 제조된 펠릿의 함수율은 4.38~7.90%로 무침지 유채대 펠릿의 함수율(6.40%)과 비교하여 큰 차이가 없었다. 한편 침지액의 종류 및 농도에 따라 펠릿의 함수율은 영향을 받았으나, 이는 유채대의 침지 처리 후에 건조 과정에서 발생하는 함수율 차이에서 기인한 결과라 생각한다. 함수율 결과를 종합하면, 침지 유채대로 제조한 펠릿의 함수율은 모두 유럽의 EN 규격 A등급 기준($\leq 12\%$)에 만족하는 것으로 나타났다. 함수율과 마찬가지로 침지 유채대 펠릿의 겉보기밀도, 회분량, 발열량, 내구성은 침지 조건에 영향을 받는 것으로 조사되었으며, 이에 대한 각각의 조사 결과는 다음과 같다.

겉보기밀도

침지액의 종류 및 침지시간에 따른 유채대 펠릿의 겉보기밀도 결과는 Fig. 5와 같다. 먼저 DW, AA, OA에 각각 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도 간에는 차이가 없는 것으로 조사되었다(DW-AA: $p=0.06$; DW-OA: $p=0.06$; AA-OA: $p=0.35$). 한편 AA 및 OA의 농도 증가도 겉보기밀도에 영향을 미치지 않았는데, 예를 들면 1% 및 2% AA 용액(이하 AA-1%, AA-2%)에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도는 각각 649 kg/m^3 및 650 kg/m^3 으로 통계학적으로 차이가 없었으며($p=0.46$), 1%와 2% OA 용액(이하 OA-1%, OA-2%)에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도 간에도 차이가 없었다(OA-1%: 652 kg/m^3 ; OA-2%: 650 kg/m^3 ; $p=0.34$).

겉보기밀도에 대한 침지시간에 의한 영향을 보면(Fig. 6), 120 hr-침지 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도는 24 hr- 및 72 hr-침지 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도보다 높았는데(24 hr-72 hr: $p=0.18$; 24 hr-120 hr: $p=0.03$; 72 hr-120 hr: $p=0.04$), 이와 같은 결과는 120 hr-침지를 통하여 유채대 조직

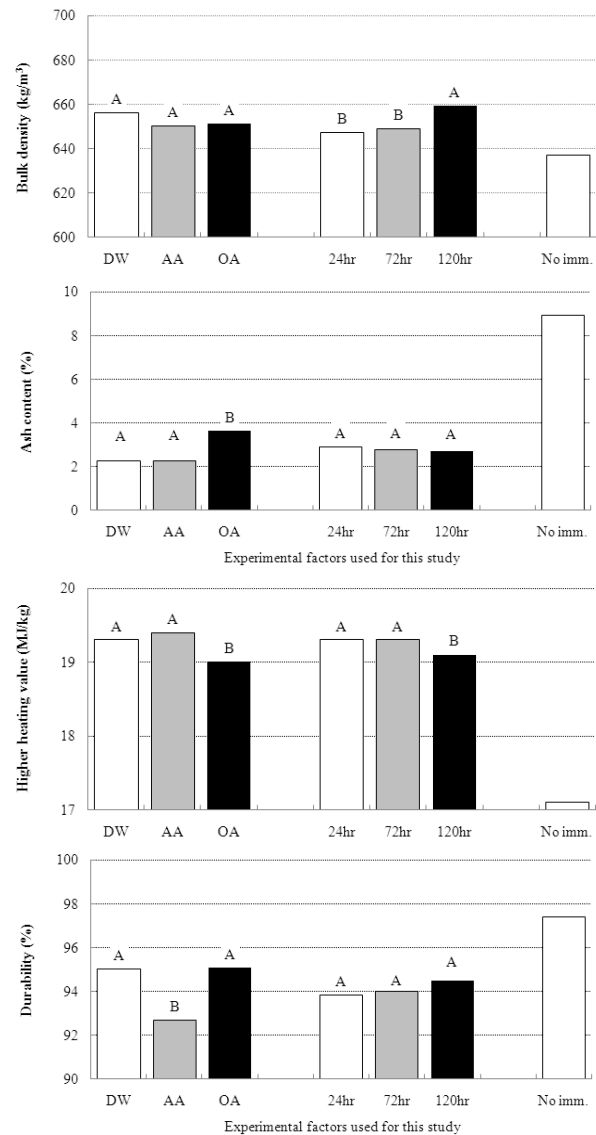


Fig. 5. Bulk density, ash content, higher heating value and durability of rape stalk-based pellets. The rape stalk was immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions for 24, 72, 120 hr. No imm. means pellets made with the rape stalk harvested, air-dried, chopped and oven-dried.

이 연화되었으며, 결과적으로 성형 과정에서 유채대가 충분히 압밀화됨으로서 발생한 결과라 판단된다. 한편 각 침지액별로 침지시간의 연장이 유채대 펠릿의 겉보기밀도에 미치는 영향은 통계학적으로 없었으며(Fig. 6), 전체적으로 침지 유채대 펠릿의 겉보기밀도는 무침지 유채대 펠릿(637 kg/m^3)과 EN 규격의 A등급 기준($\geq 600 \text{ kg/m}^3$)보다 높은 것으로 조사되었다(Fig. 4). 상기 결과를 종합하면, 유채대의 DW, AA, OA 용액 침지는 농도

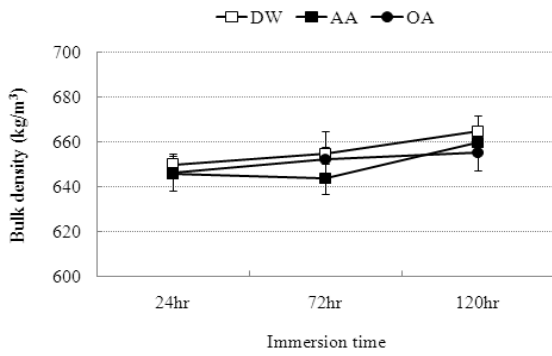


Fig. 6. Effect of immersion time on the bulk density of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

및 침지시간에 상관없이 펠릿의 겉보기밀도를 증가시키는 하나의 방안이 될 수 있을 것으로 생각한다.

회분량

펠릿의 연소 후에 발생하는 회분은 보일러 및 스토브와 같은 연소기기에 클링커나 슬래그와 같은 현상을 발생시키고, 결과적으로 연소 효율의 저하 등과 같은 여러 문제점을 일으키기 때문에 유채대와 같이 회분량이 많은 농업부산물을 펠릿의 원료로 사용하기 위하여 회분 함량의 감소는 절대적으로 필요한 항목이다. Fig. 5에 DW, AA, OA 용액에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 회분량 결과를 나타내었다. 먼저 침지액 종류의 영향을 보면, OA-침지 유채대 펠릿의 회분이 가장 많았으며 (p=0.01), DW-와 AA-침지 유채대 펠릿의 회분량에는 차이가 없었다(p=0.49). 또한 DW, AA-1%와 AA-2% 침지 유채대 펠릿의 회분량은 각각 2.23%, 2.28%와 2.19%로, 2%의 농도에서 회분량이 가장 적었는데(p=0.04), 이 결과들로부터 AA- 또는 DW-침지가 OA-침지보다 유채대의 회분을 효과적으로 줄일 수 방안이며, 특히 AA를 침지액으로 사용할 경우 2% 이상의 농도에서 회분의 감소량이 증가할 것으로 예상된다. 한편 OA-1% 및 OA-2% 침지 유채대 펠릿의 회분량은 3.47%와 3.77%로, 오히려 OA 침지는 농도 증가와 함께 증가하였다(p=0.01). 이와 같은 결과는 OA가 칼슘 또는 칼륨 간의 coupling agent로서 역할을 하여 식물체 내에서 크리스탈화 됨으로써 유채대 내에 존재하는 칼슘 및 칼륨을 효과적으로 탈리시키지 못하여 나타난 결과라 추정된다(Lim and Lee, 2012). 이 추론은 침지 유채대 내에 함유되어 있는 칼슘과 칼륨의 정성분석을 통하여 추후 확인이 필요할 것으로 생각한다.

다음으로 유채대 펠릿의 회분량은 Fig. 5에서 보는 바와 같이

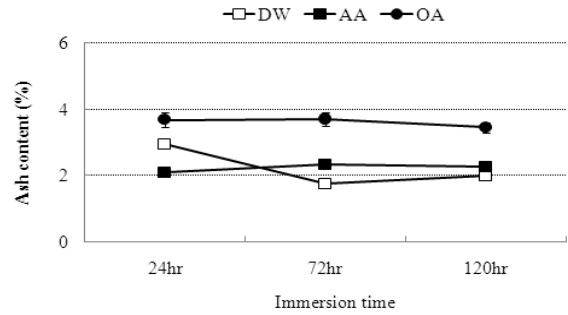


Fig. 7. Effect of immersion time on the ash content of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

전체적으로 침지시간에 영향을 받지 않았으나(24 hr-72 hr: p=0.24; 24 hr-120 hr: p=0.08; 72 hr-120 hr: p=0.13), 각 침지액에서 침지시간과 회분량의 관계를 확인한 결과 침지액의 종류에 따라 영향을 받는 것으로 조사되었다(Fig. 7). 즉 DW-침지 유채대 펠릿은 침지시간을 24 hr에서 72 hr으로 연장시켰을 때 회분량이 감소하였으나(p=0.01), 120 hr의 침지에서 다시 증가하였다(p=0.01). AA-침지 유채대 펠릿의 경우, DW-침지 유채대 결과와 달리 72 hr-침지에서 회분량이 증가하였으며 (p=0.01), 72 hr과 120 hr의 회분량 간에는 차이가 없었다(p=0.17). 반대로 OA-침지 유채대 펠릿은 24 hr-침지와 72 hr-침지시켜 제조한 펠릿의 회분량 간에는 차이가 없었으나(p=0.39) 120 hr-침지에서는 회분량이 감소하였다(p=0.01). 이 결과들을 종합하며, 침지액의 종류에 따라 유채대 내에 존재하는 회분의 탈리 메커니즘에 차이가 있는 것으로 추정되며, 결과적으로 각 침지액별로 적절한 침지 조건을 선택하는 것이 필요할 것으로 생각한다. 예를 들면, AA는 2% 이상의 농도에서 24 hr 이내 또는 120 hr 이상으로, OA는 1% 이하의 농도에서 120 hr 이상으로, DW는 72 hr의 침지가 본 연구에서 사용된 조건들 가운데 유채대로부터 회분을 효과적으로 탈리시키는 방안으로 생각한다. 한편 침지 및 무침지 유채대(8.9%) 간의 회분량 비교에서 침지에 의하여 회분량이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 또한 DW-, AA- 및 OA-침지 유채대로 조제한 펠릿은 모든 실험 조건에서 EN 규격의 회분량 A등급 기준(≤ 5.0%)을 만족하는 결과를 토대로 유채대의 DW-, AA- 및 OA-침지를 통한 유채대의 아그로펠릿 원료화 가능성을 확인할 수 있었다.

발열량

침지액의 종류에 따른 발열량 결과를 보면(Fig. 5), DW-와 AA-침지 펠릿의 발열량 간에는 차이가 없었으나(p=0.09),

OA-침지 펠릿은 DW- 및 AA-침지 펠릿보다 낮은 발열량을 보였다(DW-OA: $p=0.01$; AA-OA: $p=0.01$). 이는 침지처리에 의해 유채대 내의 회분량이 감소함으로써 발열량이 증가하는 것으로 생각하며, 예를 들면 DW- 및 AA-침지 펠릿의 회분량이 OA-침지 펠릿보다 낮은 결과로부터 발열량과 회분량 간에는 역상관 관계가 있는 것을 확인할 수 있었다(Telmo *et al.*, 2010). 한편 침지액으로 사용된 AA의 농도 증가는 발열량에 영향을 미치지 않았으나(DW & AA-1%: $p=0.49$; DW & AA-2%: $p=0.14$; AA-1% & AA-2%: $p=0.08$), OA의 농도 증가는 오히려 발열량의 감소를 수반하였다. 즉 DW, OA-1%, OA-2% 침지 유채대 펠릿의 발열량은 각각 19.3, 19.1, 18.9 MJ/kg으로 통계학적으로 감소하는 것으로 조사되었는데(DW & OA-1%: $p=0.01$; DW & OA-2%: $p=0.01$; OA-1% & OA-2%: $p=0.01$), 이는 수산 농도의 증가와 함께 침지처리한 유채대의 회분량이 증가함으로써 나타난 결과라 판단된다(Fig. 5).

Fig. 5에서 보는 바와 같이, 침지시간도 유채대 펠릿의 발열량에 영향을 미쳤다. 즉, 24 hr-과 72 hr-침지 펠릿의 발열량 간에는 차이가 없었으나($p=0.21$), 120 hr-침지 펠릿의 발열량은 감소하였다($p=0.01$). 또한 Fig. 8에서 보는 바와 같이, AA- 및 OA-침지 유채대 펠릿의 발열량은 회분량에 차이가 없거나 감소했음에도 불구하고 120 hr-침지 펠릿에서 24 hr- 및 72 hr-침지 펠릿보다 낮았는데(AA: $p=0.01$; OA: $p=0.02$), 이는 120 hr의 침지시간이 유채대의 발열량에 영향을 미칠 정도로 유지 및 리그닌의 함량을 감소시킴으로써 나타난 결과라 생각한다(Codero *et al.*, 2001). 한편 유채대의 AA- 및 OA-침지가 전반적으로 유채대 펠릿의 발열량을 크게 향상시키고(무침지 유채대 펠릿: 17.1 MJ/kg), 모든 실험 조건에서 유럽 EN 규격의 A 등급 기준(≥ 14.1 MJ/kg)을 상회하는 것으로 조사되었다.

내구성

침지 유채대를 이용하여 조제한 펠릿의 내구성 조사 결과는 Fig. 5와 같다. AA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성이 가장 낮았으며($p=0.01$), DW-와 OA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성 간에는 차이가 없었는데($p=0.42$), 이는 AA-침지에 의하여 유채대 내의 섬유소와 바인더로써 역할을 하는 것으로 추정되는 헤미셀룰로오스(또는 리그닌)의 가수분해가 DW- 및 OA-침지와 비교하여 많이 발생함으로써 유채대 입자간 결합력이 약화되어 나타난 결과라 판단되며(Lee *et al.*, 2013), 유채대의 유리당 분석 결과를 통하여 이 추론을 확인할 수 있었다(Table 2). 한편 OA-침지 유채대 펠릿의 내구성은 농도의 영향

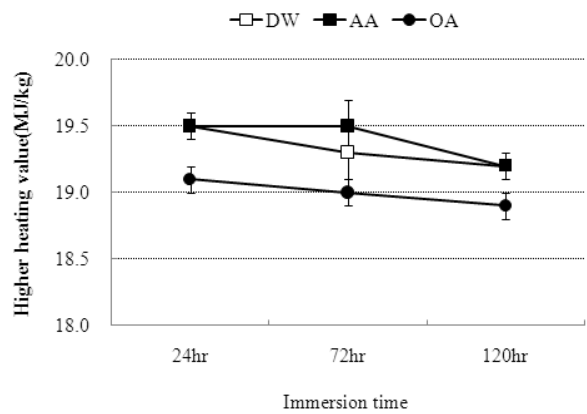


Fig. 8. Effect of immersion time on the higher heating value of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

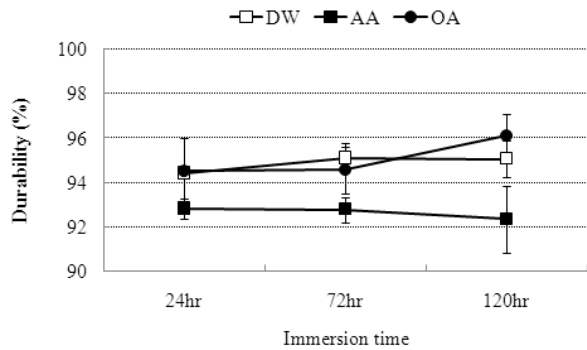


Fig. 9. Effect of immersion time on the durability of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

을 받지 않았으나($p=0.27$), AA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성은 1% 및 2%의 농도에서 각각 92.12%와 93.19%로 농도 증가와 함께 약간 향상되었는데($p=0.01$), 이는 상기에서 언급한 바와 같이 AA-1% 침지 유채대보다 낮은 AA-2% 침지 유채대의 회분량에서 기인한 결과라 생각한다(Fig. 7).

다음으로 침지시간과 유채대 펠릿의 내구성과의 관계를 보면(Fig. 5), 침지시간은 침지 유채대를 이용하여 제조한 펠릿의 내구성에 영향을 미치지 않았다(24 hr-72 hr: $p=0.45$; 72 hr-120 hr: $p=0.09$). 각 침지액별 침지시간에 따른 내구성을 비교한 결과, DW-(24 hr-72 hr: $p=0.11$; 72 hr-120 hr: $p=0.07$) 및 AA-침지 유채대 펠릿의 내구성(24 hr-72 hr: $p=0.45$; 72 hr-120 hr: $p=0.23$)은 침지시간에 영향을 받지 않았다(Fig. 9). 또한 OA-침지 유채대 펠릿의 내구성도 24 hr-와 72 hr-침지 간에는 차이가 없었으나($p=0.47$), 침지시간을 120 hr까지 연장

함에 따라 내구성이 증가하였는데($p=0.02$), 이는 OA를 이용하여 120 hr 동안 침지시킨 유채대 펠릿의 낮은 회분량과 관계가 있는 것으로 생각한다(Fig. 7). 한편 침지 유채대 펠릿의 내구성은 무침지 유채대 펠릿(97.40%)보다 모두 낮았으며, OA-2%에 120 hr 침지시킨 유채대 펠릿을 제외하고 EN 규격의 B등급 기준($\geq 96.00\%$)에 미치지 않는 것으로 조사되었다. 그러나 침지 유채대 펠릿의 낮은 내구성은 목분을 이용한 혼합 펠릿의 제조, 바인더의 첨가 등과 같은 방법을 통하여 향상이 가능할 것으로 생각한다.

적 요

본 연구는 유채의 바이오리파이너리 원료화 가능성을 확인하기 위하여 유채대를 DW, AA, OA, SA 및 SH 용액에 침지하였다. 먼저 침지 유채대의 원소를 분석한 결과, 침지를 통하여 질소, 황, 염소의 함량이 효과적으로 감소되는 것을 확인하였다. 이 외에 침지액의 농도와 침지시간을 실험인자로 침지액 내에 존재하는 glucose, xylose, arabinose와 같은 유리당의 양을 조사하였는데, DW- 및 SH-침지액에서는 각각 xylose와 sucrose 만 그리고 SA- 및 OA-침지액에서는 소량의 glucose만 검출되었다. 그러나 AA-침지액에서는 많은 양의 glucose와 소량의 arabinose까지 분석되었다. 한편, 유채대 침지에 사용된 산용액의 종류와 농도(1%, 2%)에 따른 glucose 양을 분석한 결과, AA를 침지액의 조제를 위한 산으로 사용하고 AA의 농도를 1%로 조절하는 것이 유채대로부터 효과적으로 glucose를 가수분해할 수 있는 조건인 것으로 조사되었다. 침지시간의 영향을 보면, 72 hr-침지에서 가장 많은 양의 glucose가 검출되었으며, 120 hr까지의 침지시간 연장은 유리되는 glucose 양에 부정적인 영향을 미쳤다. 다음으로, DW, AA, OA 용액에 침지시킨 유채대를 이용하여 펠릿을 제조하였는데, 이 때 산의 농도 그리고 침지시간(24, 72, 120 hr)을 실험 인자로 사용하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 함수율, 겔보기밀도, 회분량, 발열량, 내구성을 측정하였다. 침지 유채대 펠릿의 겔보기 밀도와 발열량은 무침지 유채대 펠릿과 비교하여 크게 높았으며, 실험 인자와 상관없이 EN 규격의 A등급 기준($\geq 600 \text{ kg/m}^3$, $\geq 14.1 \text{ MJ/kg}$)을 각각 상회하였다. 유채대의 침지는 무침지 유채대의 회분량(8.9%)과 비교하여 회분량을 크게 감소시켰으며, 특히 AA-와 DW-침지가 유채대의 회분량 감소에 효과적인 것으로 나타났다. 또한 침지 유채대의 회분량은 EN 규격의 A등급 기준($\leq 5.0\%$)을 만족하였다. 침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성은 전반적으로 무

침지 유채대 펠릿(97.40%)보다 낮았으며, 특히 OA-2%에 120 hr 침지시킨 유채대 펠릿을 제외하고 나머지 조건은 EN 규격의 B등급($\geq 96.00\%$) 기준에 만족하지 않는 것으로 조사되었다. 침지 유채대의 원소 및 유리당 분석 그리고 펠릿의 품질 시험 결과를 종합하면, 1% 농도의 AA 용액에 유채대를 72 hr 동안 침지시키는 것이 유채대의 바이오에탄올 및 펠릿 원료화를 위한 최적 조건이라는 결론을 얻었다. 따라서 이 조건에서 1 kg의 유채대를 침지시켰을 경우, 산술적으로 바이오에탄올 생산용 원료인 50 g의 glucose를 얻을 수 있으며, 나머지 950 g의 잔사는 아그로펠릿의 원료로 사용이 가능할 것으로 생각한다. 그러나 AA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 낮은 내구성 문제를 해결하기 위하여 세분화된 범위의 침지 조건 탐색, 목분과의 혼합 펠릿 제조, 바인더의 첨가 등과 같은 추가 연구가 수행되어야 할 것으로 생각한다.

사 사

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다. 한편 염소 정량분석에 전적으로 맡아준 한국임업진흥원의 김영훈연구원, 유리당 분석에 도움을 준 서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공 목재화학실의 김호용 대학원생과 유채대 수거를 위하여 긴 시간 수고한 대구대학교 산림자원학과 학생들에게도 감사드립니다.

References

- Berot, S., J.P. Compoint, C. Larre, C. Malabat and J. Gueguen. 2005. Large scale purification of rapeseed proteins (*Brassica napus L.*). *J. Chromatogr. B.* 818:35-42.
- Boman, C., M. Ohman and A. Nordin. 2006. Trace element enrichment and behavior in wood pellet production and combustion processes. *Energ. Fuel* 20:993-1000.
- Codero, T., F. Marquez, J. Rodriguez-Mirasol and J. Rodriguez. 2001. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel* 80: 1567-1571.
- Danielsen, V., B.O. Eggum, J.S. Krogh and H. Sorensen. 1994. Dehulled protein-rich rapeseed meal as a protein source for early weaned piglets. *Anim. Feed Sci. Tech.* 46:239-250.
- European Nation Committee for Standardization. 2012. Solid biofuels - Fuel specification and classes, Part 6: Non-woody Pellets for Non-industrial Use, 14961-6. Brussels, Belgium.

- Fengel, D. and G. Wegener. 1984. Polyoses (Hemicellulose) In Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reaction, Walter de Gruyter, New York, NY (USA). pp. 106-131.
- Food Agriculture Organization. 2012. Food and Agricultural Commodities Production, <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> (Access date: February 11, 2013).
- Han, G.S., S.M. Lee and S.J. Shin. 2009. Densified pellet fuel using woody core of industrial hemp (*Cannabis sativa L.*) as an agricultural waste. J. Korean Plant Res. 22(4):293-298 (in Korean).
- _____, I. Yang and M. Sagong. 2012. Investigation of the basic properties of agricultural residues as a raw material for the production of agropellets and the evaluation of their fuel characteristics. J. Korean Soc. Waste Manage. 29(2):169-179 (in Korean).
- Jeong, H.S., H.Y. Kim, S.H. Ahn, S.C. Oh, I. Yang and I.G. Choi. 2011. Extraction of liberated reducing sugars from rapeseed cake via acid and alkali treatments. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 40(11):1575-1581 (in Korean).
- Lee, S.M., B.J. Ahn, D.H. Choi, G.S. Han, H.S. Jeong, S.H. Ahn and I. Yang. 2013. Effects of densification variables on the durability of wood pellets fabricated with *Larix kaempferi C.* and *Liriodendron tulipifera L.* sawdust. Biomass Bioenergy 48:1-9.
- Lim, W.S. and J.W. Lee. 2012. Enzymatic hydrolysis condition of pretreated corncob by oxalic acid to improve ethanol production. J. Korean Wood Sci. Tech. 40(4):294-301 (in Korean).
- McLaughlin, S.B. and M.E. Walsh. 1998. Evaluating environmental consequences of producing herbaceous crops for Bioenergy. Biomass Bioenergy 14(4):317-324.
- Obernberger, I. and G. Thek., 2004. Physical characterization and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. Biomass Bioenergy 27:653-669.
- Roger, F.G. and C.R. Frank. 1980. Rapeseed meal and its use in poultry diets. A review. Anim. Feed Sci. Tech. 5:255-298.
- Telmo, C., J. Lousada and N. Moreira. 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. Bioresource Technol. 101:3808-3815.
- Wach, E. and M. Bastian. 2009. Development and promotion of a transparent European Pellets Market Creation - of a European real-time Pellets Atlas, Pellet market country report POLAND. Baltic Energy Conservation Agency. Intelligent Energy.
- Yang, I., S.C. Oh, S.H. Ahn, I.G. Choi, Y.H. Kim, S.M. Lee and G.S. Han. 2011a. Pellets made with rapeseed and rape stalk flour obtained from the production of bio-diesel and the evaluation of its characteristics. J. Korean Soc. Waste Manage. 28(1):89-96 (in Korean).
- _____, G.S. Han, I.G. Choi, Y.H. Kim, S.H. Ahn and S.C. Oh. 2011b. Development of adhesive resins formulated rapeseed flour hydrolyzates for laminated veneer lumber and its performances evaluation. J. Korean Wood Sci. Tech. 39(3):221-229 (in Korean).
- _____. H.S. Chang, S.C. Oh, S.H. Ahn, I.G. Choi, Y.H. Kim and G.S. Han. 2013. Effects of binder addition and immersion treatment on the qualities of rape stalk-based agropellets. J. Korean Soc. Waste Manage. 30(4): 357-367 (in Korean).
- Yoshie-Stark, Y., Y. Wada and A. Wasche. 2008. Chemical composition, functional properties, and bioactivities of rapeseed protein isolates. Food Chem. 107:32-39.
- 국립산림과학원. 2013. 목재펠릿 품질 규격. 국립산림과학원 고시 제 2013-5호.
- 김광수. 2009. 생산량 증대를 위한 유채의 적기 파종법. 농업기술 회보 46(6):20-21.
- 이수민, 이오규, 안병준, 최석환, 조성택, 김외정. 2009. 저탄소 녹색성장시대 청정에너지 목재펠릿. 산림과학속보. 국립산림과학원. 서울, 대한민국. pp. 109-202.

(Received 1 April 2013 ; Revised 1 November 2013 ; Accepted 16 January 2014)