

물은 황산 처리 볏짚 가수분해액의 주요성분 분석 및 가수분해 온도의 성분 조성에 미치는 영향

이수민 · 이상철[†]

군산대학교 화학공학과

54150 전라북도 군산시 대학로 558

(2026년 3월 15일 접수, 2026년 7월 7일 수정본 접수, 2026년 9월 12일 채택)

Analysis of Major Components in Dilute Sulfuric Acid-treated Rice Straw Hydrolysate and the Effect of Hydrolysis Temperature on Their Composition

Su min Lee and Sang Cheol Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehak-ro, Gunsan, Chonbuk, 573-701, Korea

(Received 15 March 2026; Received in revised form 7 July 2026; Accepted 12 September 2026)

요 약

본 연구에서는 볏짚의 물은 황산 가수분해 공정에서 발생하는 생성물을 체계적으로 평가하기 위해 HPLC 기반의 다중 분석 체계를 구축하고, 이에 따른 가수분해 온도의 영향을 고찰하였다. 당 분석의 정확도를 높이기 위해 이온교환수지와 비극성 흡착제를 이용한 효율적인 전처리 공정을 적용하였으며, C30 역상 컬럼을 활용하여 지방족 카르복시산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 동시 정량하였다. 분석 결과, 총당 농도는 140~160°C에서 약 21 g/L로 최대치에 도달하였으나, 180°C에서는 당의 열분해로 인해 감소함과 동시에 5-hydroxymethylfurfural, furfural, vanillin 등 고부가 플랫폼 화합물의 농도가 극대화되는 것을 확인하였다. 특히, 본 분석 시스템을 통해 feruloylated arabinoxylan의 열적 거동을 명확히 규명하였으며, 이는 140°C에서 최대 농도를 보인 후 고온에서 ferulic acid로 전환됨을 알칼리 가수분해 실험을 통해 입증하였다. 본 연구는 고정밀 분석법을 기반으로 주산물과 고단가 부산물의 통합 회수 전략 수립을 위한 핵심 기초 자료를 제공한다.

Abstract – This study established a comprehensive HPLC-based analytical framework to evaluate the products of dilute sulfuric acid-treated rice straw and investigated the systemic effects of hydrolysis temperature. To ensure analytical precision, a pre-treatment process involving ion-exchange resins and non-polar adsorbents was implemented for sugar analysis. Furthermore, a C30 reversed-phase column was utilized for the simultaneous quantification of aliphatic carboxylic acids, furan derivatives, and phenolic compounds. Analytical results revealed that the total sugar concentration peaked at approximately 21 g/L within 140~160°C, while higher temperatures (180°C) promoted the formation of high-value platform chemicals such as 5-hydroxymethylfurfural, furfural, and vanillin despite sugar degradation. Notably, the analytical system successfully characterized the thermal behavior of feruloylated arabinoxylan, confirming its maximal concentration at 140°C and subsequent conversion to ferulic acid at higher temperatures through alkaline hydrolysis assays. This study provides essential analytical data for designing integrated recovery processes that balance sugar yield and high-priced chemical byproduct generation.

Keywords: Rice straw hydrolysate, Sugar analysis, Secondary metabolite analysis, Hydrolysis temperature, feruloylated arabinoxylan

1. 서 론

전 세계적인 화석연료 고갈과 기후 변화 문제로 인해 바이오매스를 활용한 지속 가능한 에너지 자원 개발이 활발히 이루어지고 있다. 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 셀룰로오스(cellulose), 리그닌(lignin)으로 구성된 대표적인 재생 자원으로, 농업 부산물인 볏짚은 발생량이 풍부하고

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lee40f@kunsan.ac.kr

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.

별도의 경작 비용이 들지 않아 바이오에탄올과 같은 바이오 연료 생산의 유망한 원료로 주목받고 있다. 그러나 목질계 바이오매스는 구조적 난분해성이 높아 직접적인 전환이 어렵기 때문에, 일반적으로 묽은 산 전처리(dilute-acid pretreatment)를 거쳐 당류를 유리시키는 단계가 필요하다[1-4].

묽은 황산(dilute sulfuric acid)은 전처리 공정에서 가장 널리 사용되는 산 촉매이며, 가수분해액의 조성은 반응 시간, 산과 바이오매스 고형물의 비율, 산 농도, 반응 온도의 영향을 받는다. 특히 가수분해 시 생성되는 성분들의 조성은 산 농도와 온도에 의해 크게 좌우되지만, 볏짚 가수분해액 조성에 대한 온도의 체계적 영향 분석은 현재까지 매우 제한적이다. 목질계 바이오매스의 산 가수분해는 당류(sugars) 생성과 동시에 복잡한 열분해·탈수 반응을 수반하며, 이 과정에서 acetic acid와 formic acid 등의 지방족 카르복시산(aliphatic carboxylic acids), furfural 및 5-hydroxymethylfurfural(HMF)과 같은 푸란유도체(furan derivatives), 그리고 ferulic acid, p-coumaric acid 등의 페놀화합물(phenolic compounds)이 함께 생성된다[5-7]. 이러한 부산물들은 발효 미생물의 성장과 효소 활성을 저해하여 최종 바이오알코올 생산 효율을 크게 저하시킬 수 있으므로, 전처리 가수분해액에 존재하는 저해물질의 정성·정량 분석은 공정 효율 향상을 위한 필수 단계이다.

이를 위해 다양한 분석 방법이 제안되어 왔다. Chen 등[7]은 옥수수 줄기 산가수분해액에서 생성되는 지방족 카르복시산, 푸란유도체, 페놀화합물을 C30 역상 HPLC로 동시 정량하는 방법을 제시하였으며, Zheng 등[8]은 동일한 원료를 대상으로 GC-MS를 이용하여 주요 저해성 분해산물을 신속·정확하게 분석하였다. 또한 Du 등[9]은 옥수수 줄기, 포플러, 소나무 등을 다양한 전처리 조건에서 처리하여 발생하는 지방족 유기산, 푸란유도체, 페놀류화합물 등 40종 이상 분해산물을 HPLC-PDA-MS/MS 및 IC로 광범위하게 정량하였다.

그러나 이러한 다양한 분석 기법이 개발되어 왔음에도 볏짚을 대상으로 묽은 황산 가수분해 시 온도 변화가 생성물 조성에 미치는 영향을 통합적으로 비교한 연구는 거의 보고되지 않았다. 기존 연구들은 당류, 유기산, 푸란유도체 혹은 페놀화합물 등 개별 성분군 중심이거나 특정 분석법 개발에 국한된 경우가 많아, 실제 전처리 과정에서 나타나는 당류-유기산-푸란유도체-페놀화합물 간 상호 생성·분해 특성을 하나의 분석 체계에서 종합적으로 평가한 사례는 매우 부족하다. 이러한 기초 데이터의 부재는 전처리 최적화 및 저해물질 제거 공정 설계에 중요한 제약 요인으로 작용하고 있다.

본 연구에서는 대한민국 군산 지역에서 수집한 볏짚을 대상으로 묽은 황산 가수분해를 수행하고, 생성된 가수분해액 내 당류, 지방족 카르복시산, 푸란유도체 및 페놀화합물을 HPLC 기반 다중 분석법을 활용하여 정성 및 정량 분석하였다. 특히 매우 비극성인 C30 역상 컬럼을 포함한 다양한 HPLC 분석 조건을 적용하여 주요 생성물과 발효 저해물질을 동일 분석 체계 내에서 동시에 측정하고, 가수분해 온도 변화에 따른 조성 변화를 체계적으로 비교하였다. 이를 통해 묽은 황산 처리 볏짚 가수분해액에서 온도가 각 성분군의 생성 및 분해 거동에 미치는 영향을 정량적으로 제시하고, 향후 전처리 조건 최적화 및 저해물질 제거 전략 수립을 위한 분석적 기초 자료를 제공하고자 한다[10].

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 볏짚은 대한민국 전라북도, 군산시 미성동의 지역 농장에서 수집되었다. 볏짚은 불순물 제거를 위해 물로 세척한 후, 건조기(JEIO TECH, OF-21E)를 사용하여 100°C에서 12시간 동안 건조되었다. 이후 grinding mill (Kinematica, PX-MFC 90D)로 2회 분쇄되어 1 mm이하의 크기로 준비되었다. 볏짚의 화학 조성 분석은 사설 분석기관인 (주)슈가엔에 의뢰하여 수행되었으며, 탄수화물(glucan, xylan, galactan, arabinan, mannan)과 리그닌(acid-soluble, acid-insoluble)은 NREL LAPs(NREL/TP-510-42618)에 따라 측정되었다. 건조 중량기준으로 이 볏짚의 주요 구성 성분은 63.6%의 탄수화물과 15.7%의 리그닌이었으며, 상세 조성은 Table 1에 제시하였다. 한편, 본 연구에서는 묽은 황산 전처리 과정에서 생성되는 주요 생성물(단당류, 지방족 카르복시산, furan derivatives 및 phenolic compounds)을 분석하였다. 그러나 전처리 과정에서는 HPLC로 정량되지 않는 올리고당과 기타 분해 생성물이 함께 생성되며, 전처리 후 잔류 고형분도 존재하므로 본 연구에서는 정량적인 물질수지 평가를 수행하지 않았다.

2-2. 묽은 산 가수분해

스테인리스 원형 반응기(Chrom Tech, SST-21215, 내경:2.1 cm, 외경:2.54 cm, 길이:15 cm)에 3.37 g의 볏짚과 33.7 g의 0.5 wt% 황산(Matsuno Chemicals, 97%) 수용액을 넣었다. 밀폐한 반응기를 교반기(IKA, RW16) 축의 하단부에 고정하고, 실리콘 오일(Shin-Etsu Chemical)로 채워진 고온 순환 수조(JEIO TECH, HTBC-2330AT)의 내부에 반응기를 담그고 90 rpm의 교반속도에서 60분 동안 온도(80-180°C)를 변화시키면서 볏짚을 가수분해하였다. 교반 후 반응기는 상온의 물을 담은 수조에 5분 담가 1차로 급랭하고, -30°C의 에탄올을 함유한 냉각기(EYELA, ECS-30)에 10분 담가 2차로 급랭한 후 개봉하였다. 반응기 내의 내용물을 여과지(Hyundai Micro, No.10, 6~10 µm)로 여과하여 볏짚 찌꺼기와 가수분해액을 분리해 바이알(vial)에 수집하였다. 상온에서는 산성상태의 가수분해액 중 구성 성분이 분해되어 변성될 수 있기 때문에 0.22 µm Syringe filter(Chromdisc, SPV-1322)로 가수분해액을 여과하여 처리한 후 냉동보관 하였다.

2-3. 분석

2-3-1. 당 분석

볶짚을 묽은 산으로 가수분해한 용액을 당 분석용 HPLC 칼럼에

Table 1. Chemical composition of rice straw (dry matter basis)

Constituents	% of dry matter	
Carbohydrates	Glucan	36.86
	Xylan	17.29
	Galactan	2.82
	Arabinan	2.81
	Mannan	3.83
Lignin	Acid soluble	1.03
	Acid insoluble	14.65
Acetyl group		2.39
Extractives		8.27
Ash		12.25

Table 2. HPLC operating conditions for sugar analysis (Aminex HPX-87P column)

Parameter	Condition
Elution mode	Isocratic
Detector	Waters 410 refractive index detector (RI)
Flow rate	0.6 mL/min
Mobile Phase	ultrapure water
Column	Aminex HPX-87P, 300 mm × 7.8 mm
Column Temperature	85°C
Sample Loop	10 µL

직접 주입한 결과, 칼럼 압력이 증가하고 반복 사용 시 칼럼이 손상되는 문제가 관찰되었다. 이에 따라, 당 분석의 정확성을 유지하면서 칼럼 오염을 완화할 수 있는 전처리 방법의 필요성이 제기되었다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 실제 가수분해액과 유사한 조성의 모사 가수분해액(총 14종의 당 및 분해 관련 성분 포함, 10 mL)을 준비하였다. 이 용액은 음이온 교환수지 IRA-67(0.62 g)와 비극성 흡착제 L-493(0.51 g)에 순차적으로 통과시켜 전처리하였다. 주요 당 성분(glucose, xylose, arabinose)의 총 손실률은 3% 이내로 확인되었으며, 이는 본 전처리 과정이 당 성분의 손실 없이 주요 불순물을 선택적으로 제거할 수 있음을 보여준다.

이러한 전처리 과정을 거친 실제 가수분해액 시료는 Waters HPLC 시스템으로 분석하였다. 당 분석에는 Aminex HPX-87P 컬럼(Bio-Rad)을 사용하였으며, 주요 분석 조건은 Table 2에 제시하였다. 실제 시료 분석에 앞서, 표준시료를 이용하여 각 당류의 머무름시간을 확인하였다. 표준시료에는 cellobiose, glucose, xylose, galactose, arabinose와 mannose의 총 6종의 당이 포함되어 있으며, 이들의 머무름 시간(retention time)은 각각 10.2, 12.4, 13.5, 14.4, 15.6, 16.3분으로 나타났다. 이 값을 기준으로 전처리 과정을 거친 실제 시료 내 당 성분의 동정을 수행하였다.

2-3-2. 지방족 카르복시산의 정성 및 정량 분석

바이오매스 가수분해액 내 지방족 카르복시산의 존재 여부를 확인하기 위하여 두 종류의 컬럼(Supelcogel C-610H 및 Carteroid C30)을 사용하였다. 실제 가수분해액은 C-610H 컬럼을 쉽게 오염시킬 수 있어 정량 분석에는 적합하지 않았다. 그러나 특정 지방족 카르복시산의 존재를 확증하기 위해서는 두 컬럼에서 모두 동일하게 검출되는지를 판정기준으로 삼았다. C-610H와 C30 컬럼의 구체적인 분석 조건은 각각 Table 3, 4a와 4b에 제시하였다.

지방족 카르복시산의 정성분석을 위해 먼저 C30 컬럼을 사용하여

Table 3. HPLC operating conditions for carboxylic acid analysis (SUPELCOGEL C610H column)

Parameter	Condition
Elution mode	Isocratic
Detector	Waters 486 UV detector
Wavelength	210 nm
Flow rate	0.5 mL/min
Mobile Phase	H ₃ PO ₄ 7.751 g in 4 L ultrapure water
Column	SUPELCOGEL™ C-610H, 300 mm × 7.8 mm
Column Temperature	35°C
Sample Loop	10 µL

Table 4. (a) HPLC operating conditions for aliphatic carboxylic acids, furan derivatives, and phenolic compounds (YMC Carotenoid C30 column)

Parameter	Condition
Elution mode	Gradient
Detector	Waters 996 photodiode array detector (PDA)
Wavelength	190-400 nm
Flow rate	1.0 mL/min
Mobile Phase	Solvent A: 4.44 g H ₃ PO ₄ in 4 L water; Solvent B: acetonitrile (99.9%)
Column	YMC Carotenoid C30, 250 mm × 4.6 mm
Column Temperature	35°C
Sample Loop	20 µL

(b) Gradient elution program for the analysis using YMC Carotenoid C30 column

Time (min)	0.05 vol% H ₃ PO ₄	99.9% ACN
0	100	0
22	92	8
60	77	23
70	54	46
90	0	100
100	100	0
120	100	0

가수분해액을 분리한 후, 지방족 카르복시산이 포함된 분획을 분취하였다. 분취한 시료는 약염기성 음이온교환수지(IRA67)에 흡착시킨 뒤, 희석 NaOH 용액으로 탈착하여 정제하였다. 이 전처리 과정은 가수분해액 속에 존재하는 당류 등 방해 성분을 줄여 목표 화합물을 보다 명확히 확인하기 위한 보조 절차로 수행되었으며, 흡착 및 탈착 과정에서 시료 손실이 발생할 수 있으므로 실제 농도 산출에는 사용하지 않았다. 이렇게 확보한 정제 시료를 다시 C-610H 및 C30 컬럼에서 각각 분석하였고, 두 컬럼에서 공통적으로 확인된 지방족 카르복시산만을 실제 가수분해액 내 존재 성분으로 확정하였다. 최종 정량 분석은 C30 컬럼에서 직접 얻은 크로마토그램을 기반으로 수행하였다.

2-3-3. 푸란유도체 및 페놀화합물의 정성 및 정량 분석

가수분해액 내에 존재하는 푸란유도체와 페놀화합물은 C30 컬럼을 이용하여 분리하였으며, 정성 분석을 위해 표준 시료의 UV 스펙트럼과 비교하거나, 표준물 첨가 실험(standard addition test)을 수행하였다. HPLC 분석 조건은 Table 4a와 4b에 제시된 조건과 같으며, UV 스펙트럼 범위는 190~400 nm였다.

C30 컬럼을 이용한 HPLC 분석에서 페놀화합물 중 가장 큰 피크를 보인 미지의 성분(이하 FAX로 지칭함)을 정성적 및 정량적으로 분석하기 위하여, 해당 피크의 머무름 시간에 근거하여 선택적으로 분취하였다. 분취된 용액은 cold trap을 이용해 저온 농축 처리하였으며, 이동상(H₃PO₄, 물, acetonitrile) 성분과의 끓는점 차이를 이용하여 진공하에서 저온 증발을 수행함으로써, 이동상을 제거하고 FAX를 농축하였다.

농축된 FAX 용액에는 NaOH 수용액을 첨가하여 알칼리 조건을 조성하였으며, 동일한 방식으로 준비한 벗질 가수분해액에도 NaOH 수용액을 첨가하여 알칼리 조건을 부여하였다. 두 시료 모두 이후 동일한 HPLC 조건에서 분석하였다.

본 연구의 모든 실험은 동일한 조건에서 3회 반복 수행하였으며, 분석 결과는 3회 측정의 평균값으로 제시하였다. 반복 실험에서 확인된 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 모두 3% 이내였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 묶은 황산 처리 볏짚 가수분해액의 주요 성분 분석

3-1-1. 당 분석

묶은 황산을 이용하여 가수분해한 볏짚 시료에 대해 전처리 과정을 거친 후 HPLC 분석을 수행한 결과, 주요 당당류 성분들이 효과적

으로 분리 및 검출되었다(Fig. 1). 표준 시료를 이용하여 확인한 머무름 시간에 근거한 동정 결과, 실제 시료에서도 이들과 거의 일치하는 머무름 시간에서 각 당류가 확인되었으며, 각각 cellobiose (10.2분), glucose (12.4분), xylose (13.5분), galactose (14.4분), arabinose (15.6분), mannose (16.3분)로 나타났다.

Table 5에서 볼 수 있는 것처럼, 가수분해 온도와 관계없이 arabinose, glucose, xylose가 다른 당에 비해 높은 농도를 보였으며, 이는 볏짚의 주요 구성 성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 각각 이들 당으로 가수분해되었음을 시사한다. 특히 glucose는 셀룰로오스의 주된 분해 산물이며, xylose는 헤미셀룰로오스 중 xylan의 분해 산물로서, L-arabinose 및 galactose와 함께 헤미셀룰로오

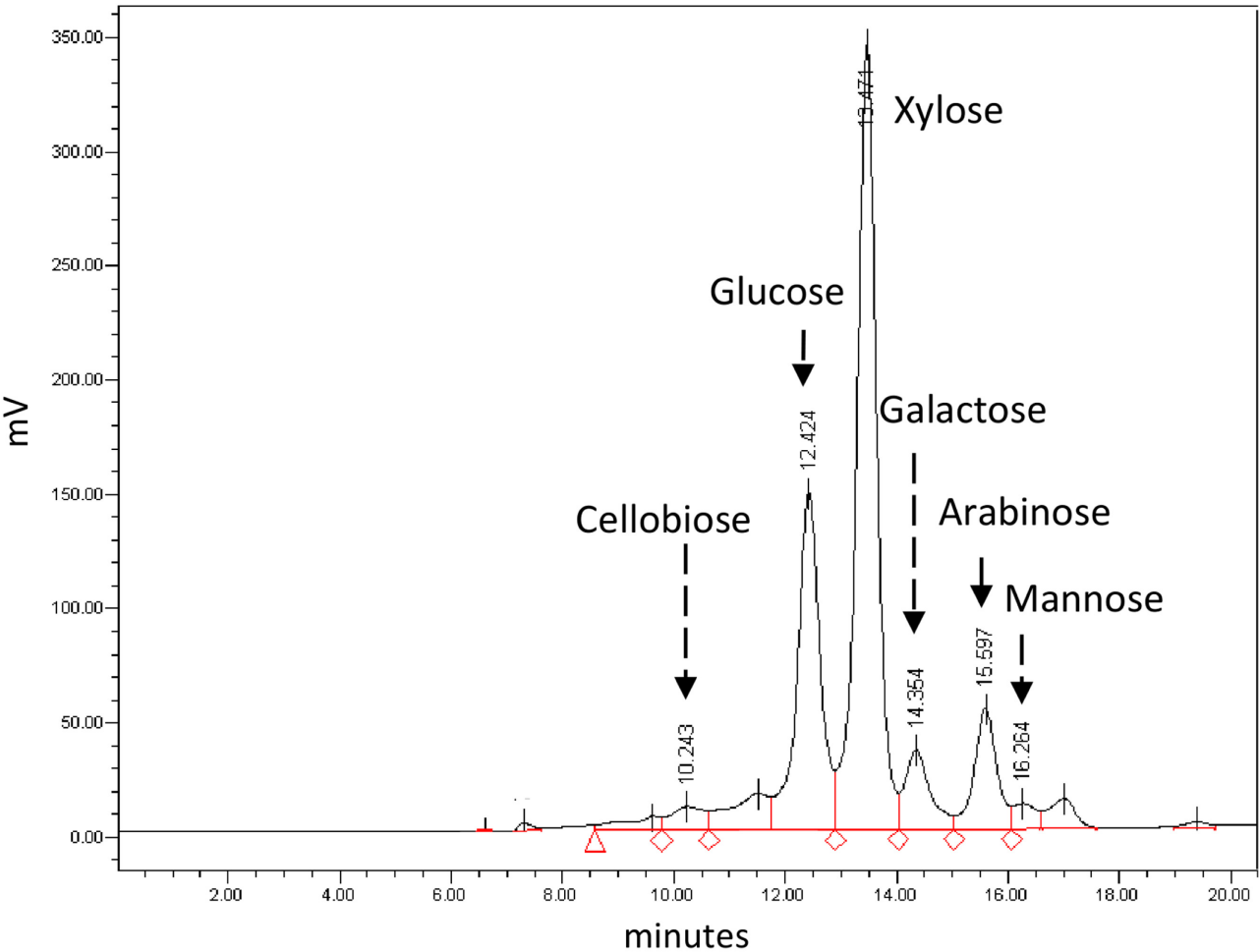


Fig. 1. HPLC chromatograms of sugars in the pretreated rice straw hydrolysate using an Aminex HPX-87P column (Hydrolysis conditions: H₂SO₄ concentration, 0.5 wt%; temperature, 160 °C; reaction time, 60 min).

Table 5. Concentrations of individual sugars in the rice straw hydrolysate at different hydrolysis temperatures. (Hydrolysis conditions: H₂SO₄ concentration, 0.5 wt%; reaction time, 60 min)

Conc. (g/L)	80°C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
Cellobiose	0.0076	0.0202	0.2151	0.9678	0.3558	0.1571
Glucose	0.9624	1.0773	1.3012	3.7034	4.4731	4.5364
Xylose	0.1041	0.2871	2.8544	11.7221	11.5649	6.0058
Galactose	0.0318	0.1492	0.7260	1.5891	1.6214	1.1409
Arabinose	0.3325	1.2782	2.2181	2.9727	2.3138	1.5060
Mannose	ND	ND	ND	ND	0.6657	0.3879
총합 (g/L)	1.4384	2.812	7.3148	20.9551	20.9947	13.7341

스의 이종다당 구조를 반영한다[11]. 또한, cellobiose의 존재는 일부 잔류된 oligosaccharide 또는 미완전한 분해 산물이 포함되어 있음을 시사하며, mannose는 헤미셀룰로오스의 구성 단당으로서 분해과정에서 유래된 것으로 판단된다.

3-1-2. 지방족 카르복시산 분석

벚짚을 묶은 황산으로 가수분해한 후 얻은 가수분해액을 C30 컬럼을 이용해 1차 분리하고, 지방족 카르복시산이 포함된 분획을 분

취-흡착-탈착 과정을 통해 정제한 뒤 C-610H 컬럼과 C30 컬럼에서 각각 분석하였다. 그 결과, acetic acid, formic acid, maleic acid, fumaric acid, levulinic acid 등 총 5종의 지방족 카르복시산이 두 컬럼 모두에서 표준물질과 동일한 머무름 시간을 보이며 검출되었다. C-610H 컬럼에서는 maleic → formic → acetic → fumaric → levulinic acid 순으로, C30 컬럼에서는 formic → acetic → maleic → fumaric → levulinic acid 순으로 용리되었으며(Fig. 2), 두 컬럼에서 얻어진 각 성분의 농도는 $\pm 2.6\%$ 이내의 차이를 보였다. 이는 동일 성분이 두 가지 전혀

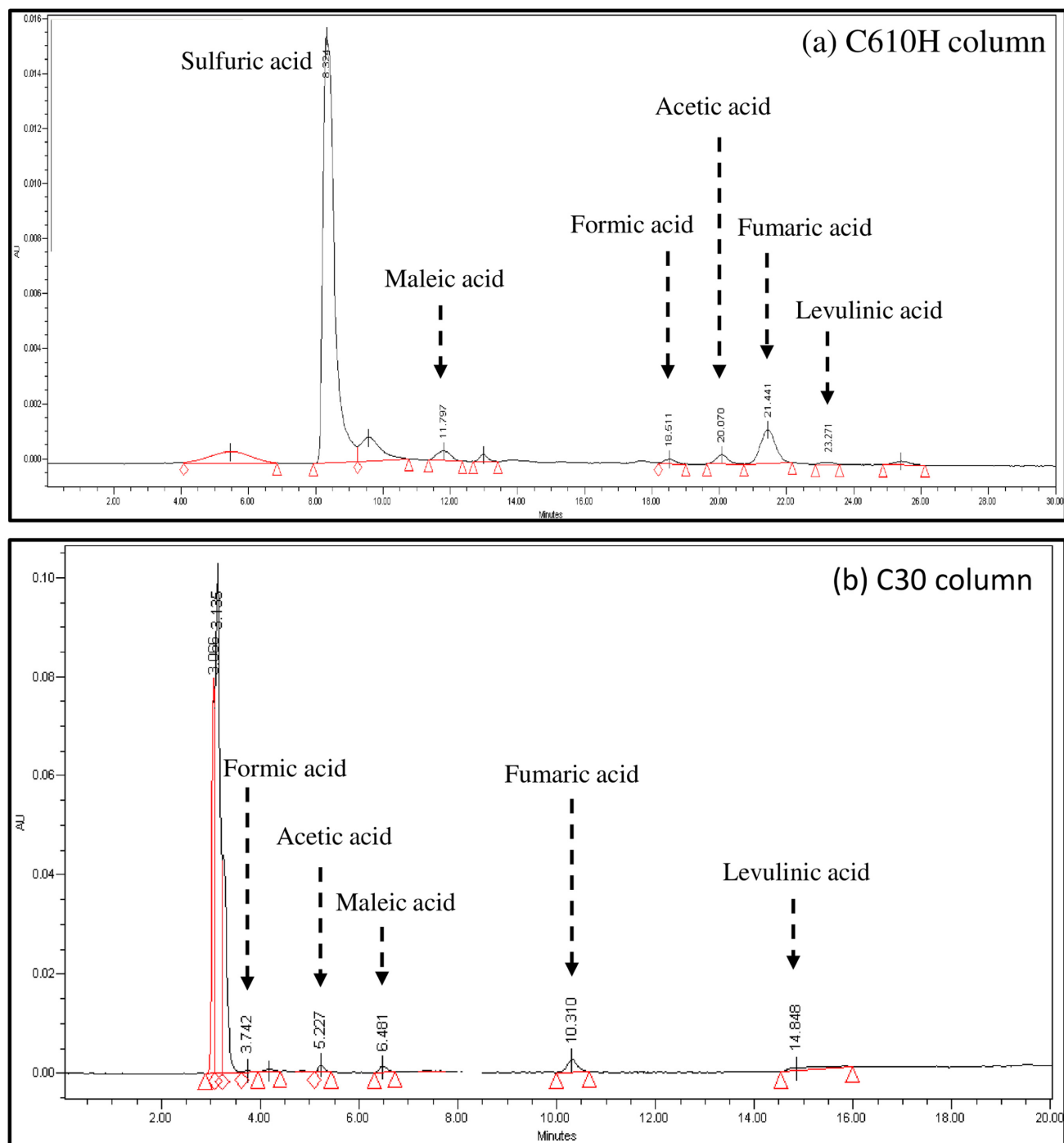


Fig. 2. HPLC chromatograms of aliphatic carboxylic acids in the purified fraction of rice straw hydrolysate. (a) C610H ion-exclusion column, (b) C30 reversed-phase column. (Hydrolysis conditions: H_2SO_4 concentration, 0.5 wt%; temperature, 160 °C; reaction time, 60 min).

다른 분리 메커니즘의 컬럼에서 일관되게 검출되었음을 의미하며, 실제 가수분해액에 존재함을 강하게 뒷받침한다.

이와 같은 용리 순서의 차이는 컬럼 특성의 차이에 기인한다. C-610H 컬럼은 강산성 이온교환수지(H^+ 형)를 기반으로 하여 분자의 전하 상태와 크기에 따라 분리가 좌우되므로, 분자 크기가 작은 formic acid와 acetic acid가 비교적 빨리 용리되고, 다가산인 maleic acid는 이온 상호작용으로 인해 더 앞에서 검출될 수 있다. 반면, C30 컬럼은 C18보다 긴 알킬 사슬(alkyl chain)을 지닌 역상 컬럼으로, 소수성 상호작용이 주요 분리 원리이기 때문에 극성이 큰 formic과 acetic acid가 먼저, 상대적으로 비극성도가 큰 levulinic acid가 가장 늦게 용리되었다. 또한 maleic acid와 fumaric acid는 입체적 구조 차이로 인해 C30 컬럼에서 뚜렷하게 분리될 수 있었다.

이와 같은 결과는 선행 문헌과도 일치한다. Chen 등 [12] 은 옥수수대(corn stover)를 묶은 황산으로 전처리하여 얻은 가수분해액을 분석한 결과, formic acid, acetic acid, levulinic acid뿐 아니라 소량의 fumaric acid와 maleic acid 역시 최종 생성물로 검출하였다고 보고하였다. 이는 본 연구에서 확인된 다섯 성분이 실제로 목질계 바이오매스의 묶은 황산 가수분해 과정에서 형성되는 부산물임을 뒷받침한다. 따라서, 두 컬럼을 이용한 교차 분석 결과는 벗길 가수분해액 내 지방족 카르복시산의 존재를 입증하는 정성적 근거를 제공하며, 기존 문헌과의 부합성을 통해 본 연구 결과의 타당성을 강화하였다.

3-1-3. 푸란유도체 및 페놀화합물 분석

UV 스펙트럼 분석과 표준물질 첨가 실험을 통해 실제 가수분해액에서 검출된 모든 푸란유도체 및 페놀화합물의 UV 흡수 특성과 머무름 시간을 표준시약과 비교하였다. 그중 대표적인 예로, vanillin의 흡수 극대값(203.1, 229.0, 278.4, 309.4 nm)은 표준 vanillin과 일치하였으며(Fig. 3a, 3b), vanillic acid 역시 217.2, 259.6, 290.4 nm에서 표준시약과 동일한 스펙트럼을 나타냈다(Fig. 3c, 3d). 또한 syringic acid와 syringaldehyde의 머무름 시간은 각각 38.2분과 44.6분으로 나타났고, 표준물질 첨가 후 38.3분과 44.7분으로 거의 동일하였다(Fig. 4). 이러한 분석을 바탕으로 총 3종의 푸란유도체와 8종의 페놀화합물이 정성적으로 동정되었다.

C30 컬럼을 이용한 HPLC 분석 결과, 약 48분의 머무름 시간에서 뚜렷한 주요 피크가 관찰되어 이를 FAX로 명명하였다(Fig. 5a). 해당 구간(47.0–48.0분)을 총 30회 반복 분취하여 얻은 22.14g의 용액을 cold trap으로 저온 농축한 결과, 최종 1.14g의 농축액을 확보하였다. 이 농축액에 ferulic acid 표준 시료를 첨가하여 분석한 결과, 두 피크가 명확히 분리되어 FAX가 자유형(free form) ferulic acid와 다른 화합물임을 확인하였다(Fig. 5b). 이어서 해당 혼합액에 NaOH를 첨가하여 알칼리 처리를 수행한 결과, FAX 피크는 감소하는 반면 ferulic acid 피크는 뚜렷하게 증가하였다(Fig. 5c). 이러한 변화는 실제 벗길 가수분해액에서도 동일하게 재현되었으며, 이를 통해 FAX가 알칼리에 의해 ferulic acid를 방출하는 결합 형태임을 알 수 있다.

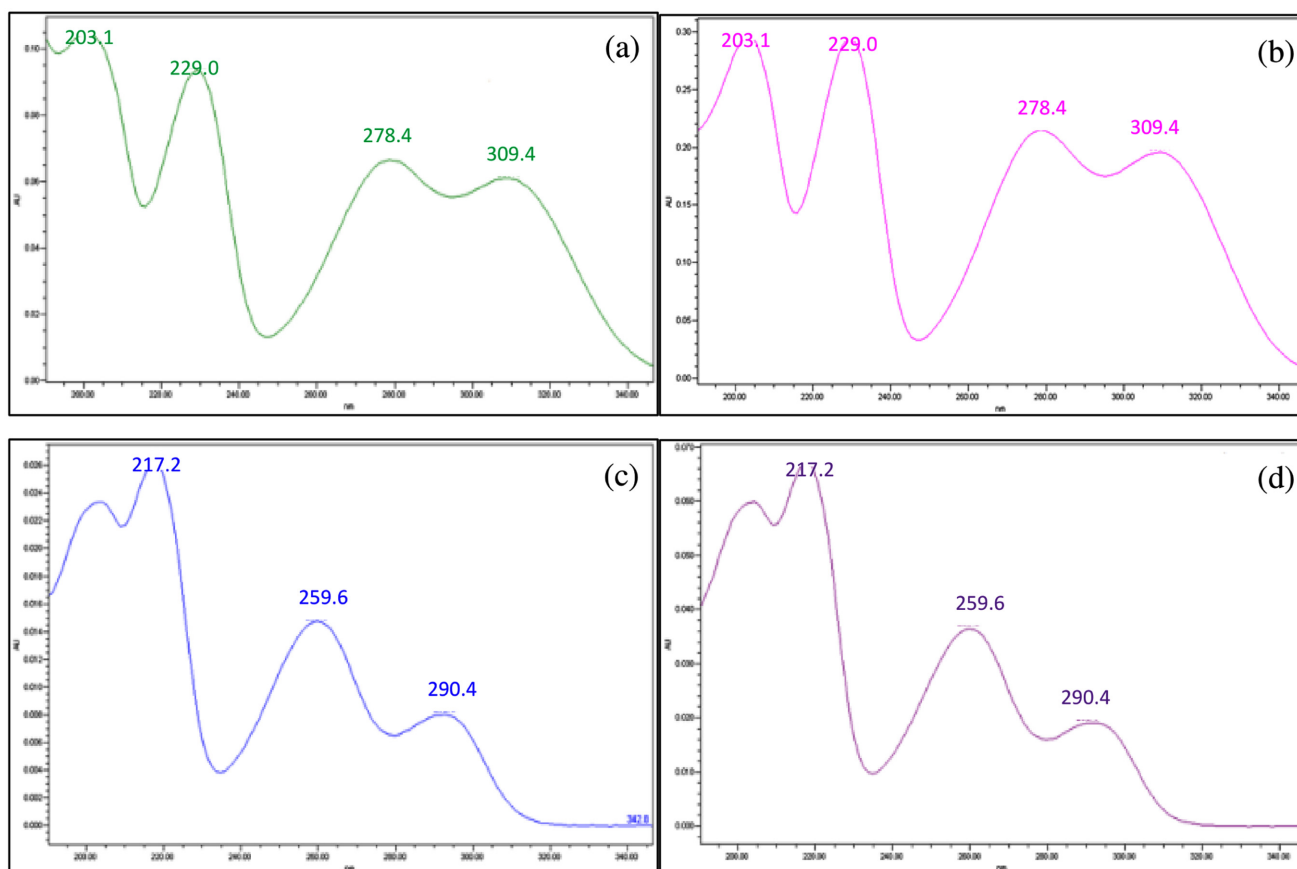


Fig. 3. Comparison of UV spectra of major phenolic compounds between standard samples and the rice straw hydrolysate. (a) Vanillin in the hydrolysate, (b) Vanillin standard, (c) Vanillic acid in the hydrolysate, (d) Vanillic acid standard.

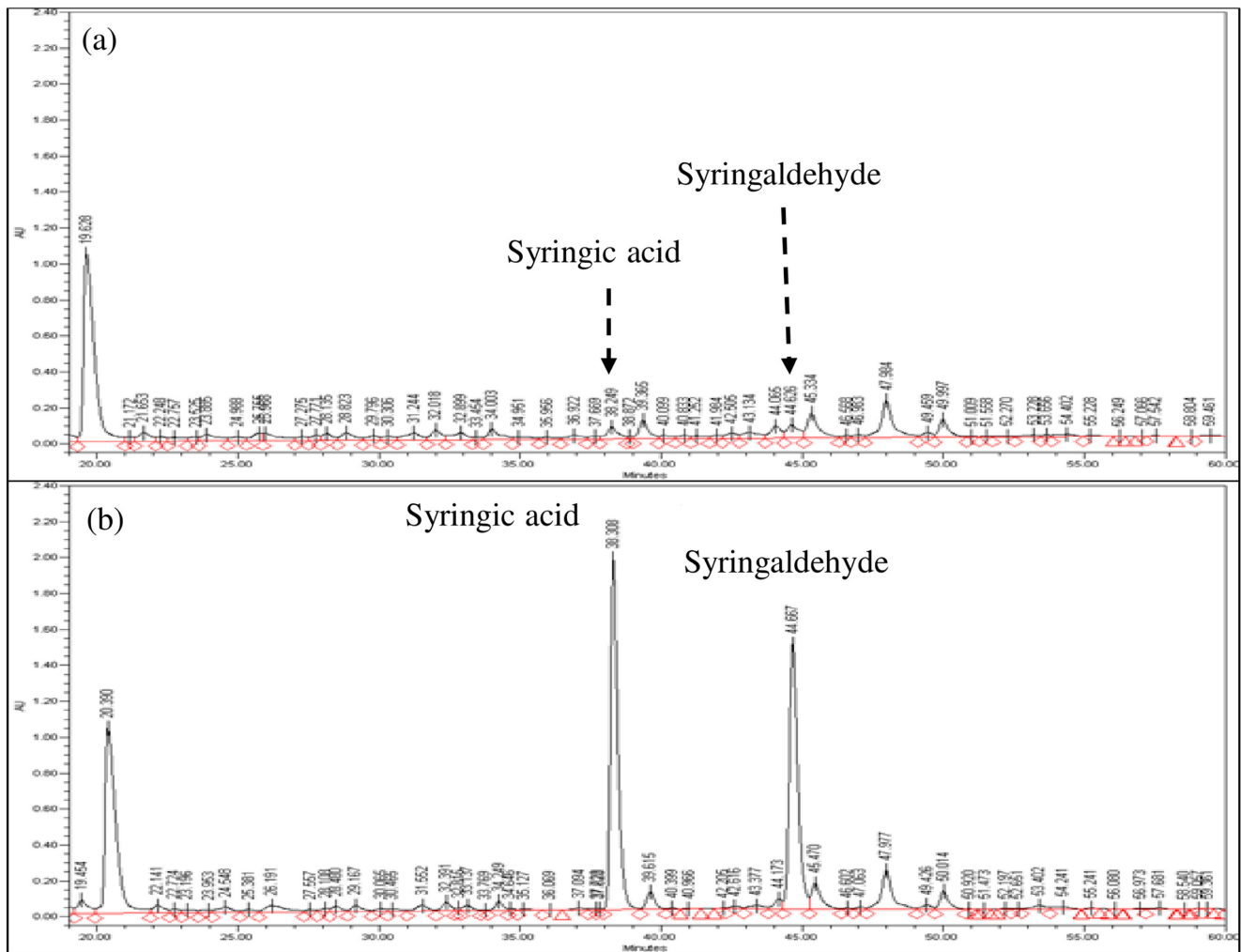


Fig. 4. HPLC chromatograms of the hydrolysate solution before and after spiking with standard phenolic compounds. (a) Original hydrolysate solution, (b) Hydrolysate spiked with syringic acid and syringaldehyde standards.

FAX 피크의 UV 스펙트럼은 표준 ferulic acid와 유사한 특성을 보였으나, 머무름 시간은 ferulic acid (50분)보다 다소 짧았다. 이는 ferulic acid에 극성 당(saccharide) 성분이 결합될 경우 분자의 극성이 증가하여 비극성 칼럼(C30 칼럼)에서 더 빠른 머무름 시간을 보인다는 현상과 일치한다. 이와 같은 결과는 ferulic acid가 arabinoxylan에 주로 에스터 결합 형태로 존재한다는 기존 보고(Williamson 등[13]; Buana[14])와 부합한다. 더 나아가, Modenbach & Nokes [15]은 이러한 에스터 결합이 NaOH와 같은 알칼리 조건에서 쉽게 절단되어 자유형 ferulic acid가 방출될 수 있음을 제시하였으며, Linh 등 [16]은 볏짚을 직접 대상으로 한 연구에서 헤미셀룰로오스에 상당량의 ferulic acid가 에스터 결합 형태로 존재하고, 알칼리 조건에서 이 결합이 가수분해되어 자유형 ferulic acid가 시간에 따라 방출되는 과정을 release kinetics를 통해 명확히 보고하였다. 따라서 관찰된 성분, FAX는 arabinoxylan에 에스터 결합된 형태의 ferulic acid, 즉 Fig. 6와 같은 feruloylated arabinoxylan인 것으로 보인다.

이상의 분석 결과를 종합하여, 160°C에서 60분간 0.5 wt%의 묽은 황산으로 처리된 볏짚 가수분해액 내의 당 성분을 제외한 전체적인 화합물 분포를 확인한 크로마토그램을 Fig. 7에 제시하였다. 해당

크로마토그램에서는 앞서 언급된 지방족 카르복시산, 푸란유도체와 다양한 페놀화합물, 그리고 특히 48분 부근에서 특징적으로 나타나는 FAX 피크를 포함한 주요 성분들이 효율적으로 분리되어 검출됨을 확인할 수 있다.

3-2. 가수분해 온도가 성분 조성에 미치는 영향

볏짚을 묽은 황산 조건에서 60분간 80~180°C의 다양한 온도에서 가수분해한 후, 생성된 주요 당류, 지방족 카르복시산, 푸란유도체 및 페놀화합물을 HPLC로 분석하였다.

먼저, 당류 생성 경향 (Table 5)을 보면 총 당 농도는 80°C에서 1.44 g/L로 매우 낮았으나, 온도 상승에 따라 점차 증가하여 140~160°C에서 약 21 g/L로 최대치를 기록하였다. 이후 180°C에서는 13.73 g/L로 감소하였는데, 이는 고온에서 당 생성과 분해가 동시에 일어나는 결과로 해석된다[17]. 단당류 중에서는 xylose의 기여가 가장 두드러졌으며, 120~140°C 구간에서 급격히 증가하여 140°C에서 11.72 g/L로 최고치를 보였다. Glucose는 160~180°C 구간에서 약 4.5 g/L 수준으로 비교적 안정적으로 유지되었으며, arabinose와 galactose는 80°C에서 소량으로 검출되기 시작하여 140°C에서 각각 2.97 g/L,

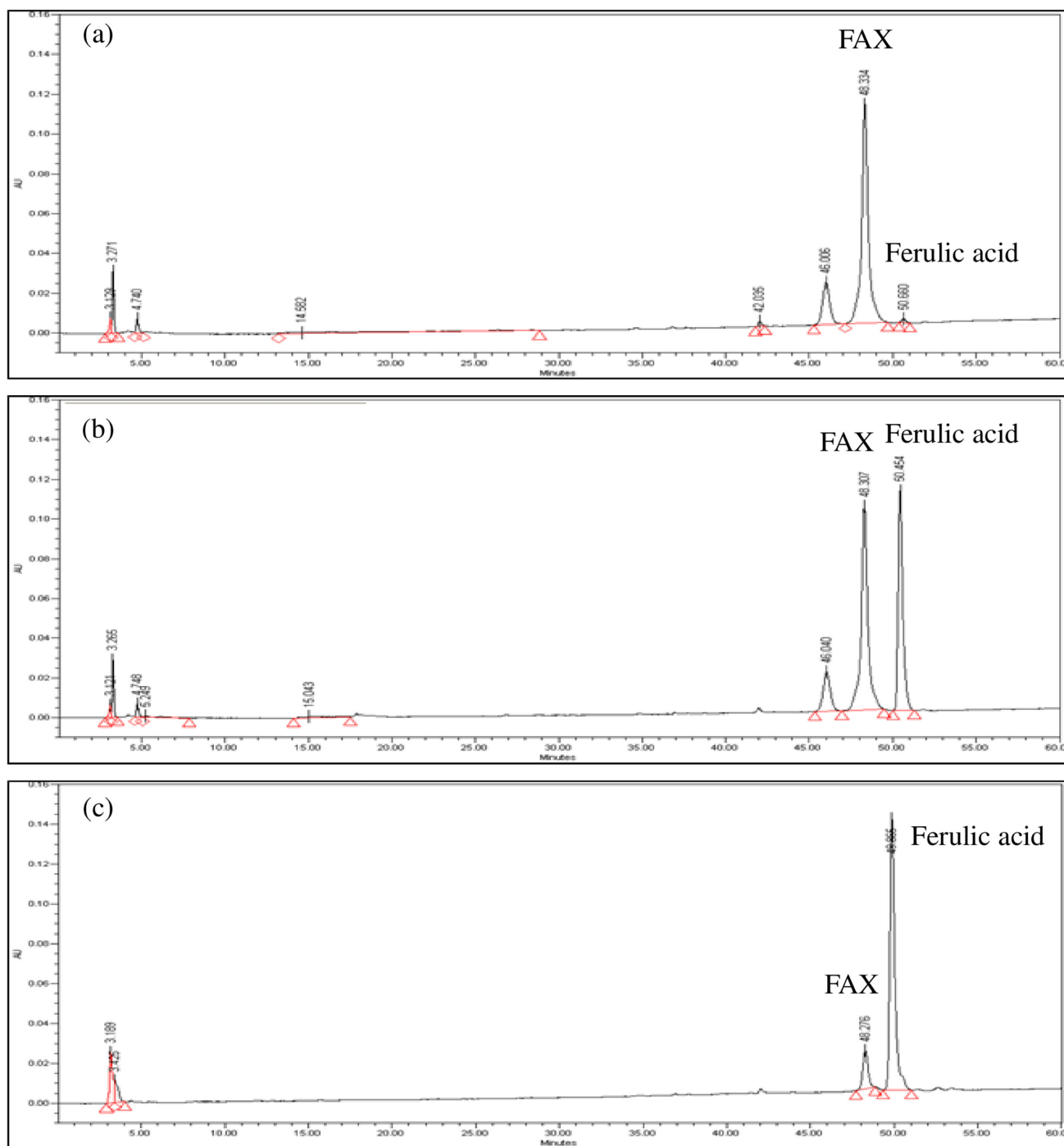


Fig. 5. Chromatographic identification of FAX via fractionation and alkaline hydrolysis: (a) Concentrated FAX solution fractionated from rice straw hydrolysate (b) FAX solution spiked with ferulic acid standard, showing two distinct peaks (c) Cleavage of FAX into ferulic acid after NaOH treatment, confirming the ester-linked structure.

1.59 g/L를 기록하였다. Cellobiose는 셀룰로오스 가수분해의 중간 산물로서 120°C 이상에서 두드러지게 나타나 140°C에서 0.97 g/L까지 증가했으나, 이후 추가적인 열분해로 감소하였다. 한편 mannose는 160°C 이상에서만 검출되었는데, 이는 glucomannan이나 galactomannan 계열의 헤미셀룰로오스로부터 유래하며, 이들의 상대적으로 높은 열적 안정성에 기인한 것으로 판단된다[18,19]. 이러한 결과들은 140~160°C 범위에서 총 당 수율이 가장 크다는 점을 명확히 보여

주며, 이는 효율적 당 회수를 위한 최적 조건으로 고려될 수 있다.

반면, 지방족 카르복시산은 온도 상승과 함께 뚜렷한 축적 경향을 보였다(Table 6). Acetic acid는 hemicellulose 아세틸기의 가수분해에 의해 방출되며, 80°C에서 0.67 g/L였던 것이 180°C에서는 15.75 g/L로 급증하였다. Formic acid는 100°C 이후 검출되어 160°C까지 증가한 후 180°C에서 소폭 감소하였으며, 이는 당의 열분해 과정에서 생성된 formic acid가 고온 조건에서 추가적인 열분해를 겪었기 때

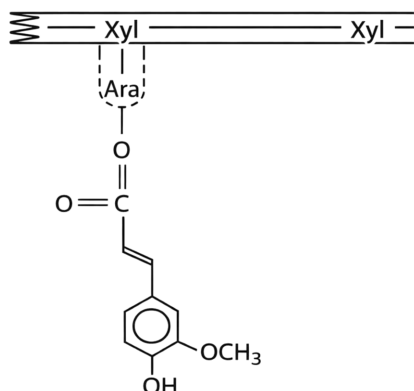


Fig. 6. Proposed chemical structure of feruloylated arabinoxylan (FAX) derived from rice straw.

문으로 판단된다[20]. Levulinic acid는 HMF의 분해 산물로 알려져 있으며, 80°C에서 이미 1.64 g/L가 검출되었고 180°C에서는 5.70 g/L까지 증가하였다. 이러한 경향은 고온 조건에서 당의 분해가 심화되면서 부산물 축적이 일어남을 뒷받침한다[17].

푸란유도체는 당의 열분해 부산물로서 고온 조건에서 현저히 증가하였다. 특히 xylose는 고온에서 육탄당보다 빠르게 분해되어 furfural을 형성한다는 기존 보고와 일치하게, 180°C에서 6.17g/L의 높은 축적량을 보였다. 반면, glucose로부터 유래하는 HMF는 같은 온도에서 1.58 g/L 수준에 머물렀다. 또한, furfural의 산화 산물인 2-furoic acid가 0.064g/L 검출되었는데, 이는 산성 조건과 산소 존재 하에서 furfural이 자연 산화되었음을 보여주며 공정 내 유해 부산물의 추가 축적 가능성을 시사한다[21].

가수분해액 내의 페놀 화합물은 지방족 카르복시산이나 푸란유도체에 비해 상대적으로 낮은 농도로 검출되었으나, 반응 온도가 상승함에 따라 각 성분의 화학적 구조와 결합 특성에 따라 뚜렷하게 대비되는 거동을 나타냈다. 전체 페놀 화합물의 총 농도는 140°C에서 0.3025 g/L로 정점에 도달한 후, 180°C(0.2160 g/L)로 상승함에 따라 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 고온 영역에서 특정 페놀 화합물의 생성 속도보다 열적 변성 및 분해 속도가 우세해졌음을 나타낸다.

리그닌의 직접적인 열분해 산물인 알데하이드계 및 산 형태의 페놀화합물들은 180°C까지 지속적인 증가세를 유지하였다. Vanillin은 140°C(0.0087 g/L)에서 180°C(0.0413 g/L)로 약 4.7배 급증하며 페놀화합물계 성분 중 가장 높은 최종 농도를 기록하였고, syringaldehyde와 4-hydroxybenzaldehyde 역시 180°C에서 각각 0.0293 g/L와 0.0194 g/L의 최대치에 도달하였다. 또한, vanillic acid(0.0126 g/L)와 syringic acid(0.0217 g/L)의 농도도 180°C에서 가장 높게 나타나, 고온 조건에서 리그닌 분자의 측쇄 결합이 분해되어 단량체 형태로 용출되는 반응이 온도에 비례하여 심화되었음을 보여주었다[22].

이와 대조적으로, 헤미셀룰로오스와 리그닌 간의 에스터(ester) 결합 구조에서 유래하는 성분들은 특정 온도 이후 급격히 감소하거나 정체되는 독특한 양상을 보였다. Feruloylated arabinoxylan(FAX)은 140°C에서 0.1754 g/L로 최대 농도를 기록한 후 온도가 상승함에 따라 급격히 하락하여 180°C에서는 0.0204 g/L까지 감소하였다. p-Coumaric acid와 ferulic acid 또한 각각 160°C(0.0607 g/L, 0.0404 g/L)에서 정점을 형성한 뒤 180°C에서 하락세로 돌아섰다. 이러한 결과는 고온에서 열적으로 불안정한 에스터 결합이 가수분해되어 FAX가 자유형 ferulic acid로 전환되었음을 의미하며[23], 180°C의 극한 조건에서는 ferulic acid 자체의 탈탄산 반응(decarboxylation)과 같은 2

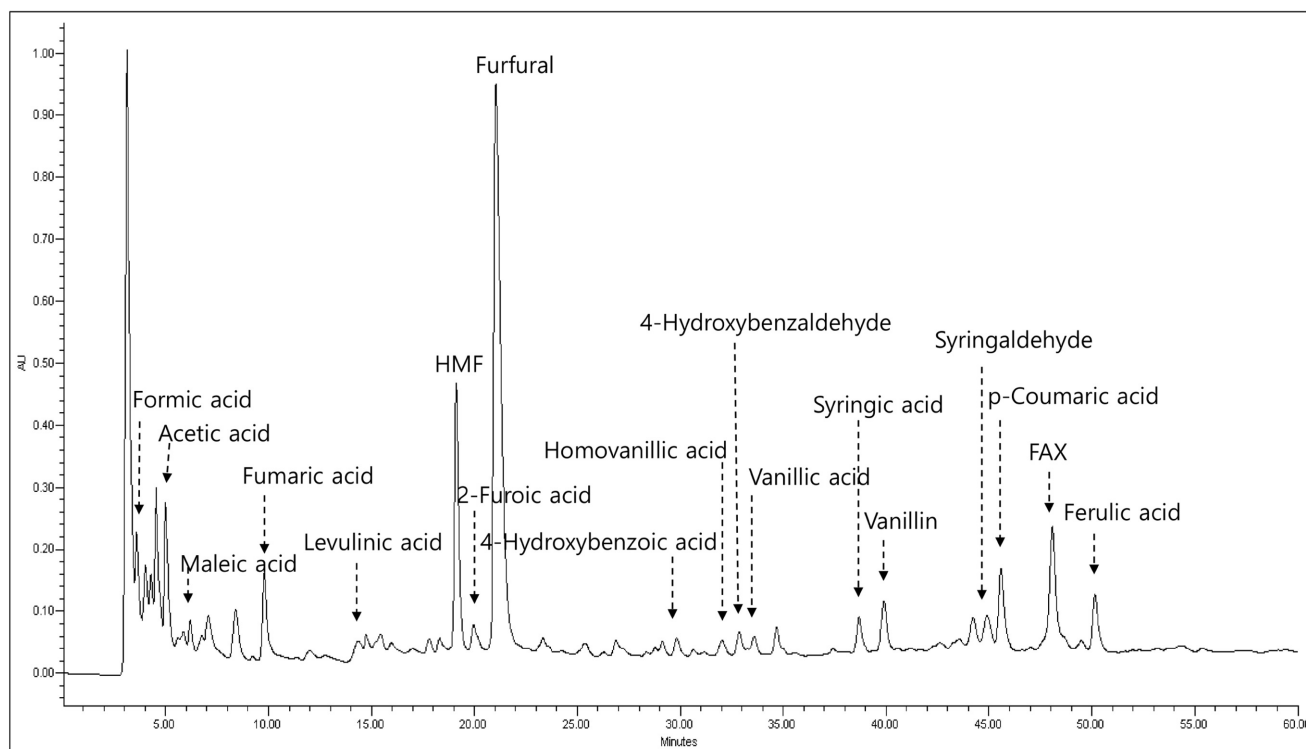


Fig. 7. HPLC chromatograms of rice straw hydrolysate excluding sugars, analyzed using a YMC Carotenoid C30 column (Hydrolysis conditions: H₂SO₄ concentration, 0.5 wt%; temperature, 160 °C; reaction time, 60 min).

Table 6. Concentrations of non-sugar compounds in the rice straw hydrolysate at different hydrolysis temperatures. (Hydrolysis conditions: H₂SO₄ concentration, 0.5 wt%; reaction time, 60 min)

Components		80°C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
		Concentration (g/L)					
Aliphatic carboxylic acids	Formic acid	-	0.8885	0.9906	1.6428	2.1276	1.9409
	Acetic acid	0.6702	0.9414	1.2851	3.2787	5.9275	15.7506
	Maleic acid	0.0016	0.0021	0.0025	0.0049	0.0087	0.0080
	Fumaric acid	0.0116	0.0205	0.0145	0.0259	0.0315	0.0341
	Levulinic acid	1.6429	2.0572	1.7827	2.3992	2.3637	5.7027
Furan derivatives	5-(Hydroxymethyl)furfural	-	0.0172	0.0729	0.2618	0.6112	1.5764
	2-furoic acid	0.0010	0.0070	0.0050	0.0217	0.0193	0.0643
	Furfural	-	0.0098	0.0152	0.3152	1.6361	6.1696
Phenolic compounds	4-Hydroxybenzoic acid	-	0.0011	0.0019	0.0034	0.0054	-
	4-Hydroxybenzaldehyde	0.0021	0.0024	0.0046	0.0065	0.0185	0.0194
	Vanillic acid	0.0020	0.0022	0.0034	0.0060	0.0070	0.0126
	Syringic acid	0.0009	0.0011	0.0034	0.0058	0.0080	0.0217
	Vanillin	0.0014	0.0018	0.0053	0.0087	0.0215	0.0413
	Syringaldehyde	0.0004	0.0009	0.0022	0.0099	0.0158	0.0293
	p-Coumaric acid	0.0052	0.0087	0.0262	0.0576	0.0607	0.0445
	Feruloylated Arabinoxylan	0.0026	0.0140	0.0990	0.1754	0.1133	0.0204
	Ferulic acid	0.0010	0.0018	0.0068	0.0292	0.0404	0.0268
Total concentration	Aliphatic carboxylic acids (g/L)	2.3264	3.9096	4.0753	7.3514	10.4590	23.4363
	Furan derivatives (g/L)	0.0010	0.0340	0.0931	0.5987	2.2666	7.8103
	Phenolic compounds (g/L)	0.0156	0.0340	0.1528	0.3025	0.2906	0.2160

차 분해 반응이 수반되었음을 시사한다[24].

종합하면, 본 연구 결과는 가수분해 온도가 당류뿐만 아니라 고단가 화학 원료의 생성 및 농도 분포에 결정적인 영향을 미친다는 사실을 보여준다. 총당 농도는 140~160°C 구간에서 약 21 g/L로 최대치에 도달하며 안정적인 수율을 유지하였으나, 해당 구간을 기점으로 각 성분의 경제적 가치는 크게 변화하였다.

바이오매스 유래 부산물 중 HMF는 Furfural에 비해 생성량은 적으나(180°C 기준 HMF 1.58 g/L, Furfural 6.17 g/L), 높은 시장 가치를 지닌 고부가 플랫폼 화합물로서 공정의 경제성 제고에 기여할 수 있는 핵심 성분이다. 또한, Vanillin(0.0413 g/L) 및 Syringaldehyde(0.0293 g/L)와 같은 페놀 화합물 역시 저농도로 검출됨에도 불구하고 상대적으로 고가에 거래되는 정밀화학 원료임을 고려할 때, 이들의 회수 효율을 높이는 것은 전체 공정의 수익 다각화 측면에서 필수적이다.

따라서 가수분해 최적 조건은 단순히 당 회수율에 국한되지 않고, 고단가 물질의 생산 효율과 연계하여 전략적으로 설정되어야 한다. 140°C 부근은 높은 당 수율과 함께 열에 취약한 기능성 페놀 구조인 feruloylated arabinoxylan (0.1754 g/L)을 온전히 회수하기에 적합하며, 180°C의 고온 구간은 당의 일부 손실을 감수하더라도 HMF, furfural, acetic acid 및 리그닌 유래 단량체들의 농도를 극대화하여 화학 원료 생산 중심의 수익성을 확보할 수 있는 지점이다. 결론적으로, 본 연구에서 제시된 온도별 성분 프로파일은 부산물과 고단가 부산물의 통합 회수 공정 설계를 위한 중요한 경제적 기초 자료를 제공한다.

4. 결 론

본 연구는 볏짚의 묽은 황산 가수분해 공정에서 발생하는 성분들을 정밀하게 추적하기 위해 HPLC 기반의 통합 분석 체계를 수립하였으며, 이를 통해 반응 온도가 당 및 고부가가치 부산물의 농도 분포에

미치는 영향을 고찰하였다. 분석법 측면에서는 HPX-87P와 C30 컬럼을 병용한 다중 분석 시스템을 통해 6종의 당류와 17종의 부산물을 효과적으로 분리·정량하였으며, 특히 전처리 공정과 알칼리 가수분해를 통한 교차 검증으로 분석의 신뢰성을 확보하였다.

실험 결과, 총당 농도는 140~160°C 구간에서 약 21 g/L로 최대치에 도달하며 안정적인 수율을 보였으나, 180°C의 극한 조건에서는 당의 생성보다 열분해 속도가 우세해짐에 따라 수율이 급격히 하락하는 거동을 나타냈다. 이와 대조적으로 지방족 카르복시산과 푸란 유도체는 온도 상승에 비례하여 축적되었으며, 특히 180°C에서 acetic acid(15.75 g/L), furfural(6.17 g/L), HMF(1.58 g/L) 등이 최대 농도를 기록하였다. 이는 고온 구간이 당의 손실을 유발함에도 불구하고, 시장 가치가 높은 고부가 플랫폼 화합물을 대량 확보할 수 있는 전략적 지점이 될 수 있음을 시사한다.

페놀 화합물의 경우 화학적 구조에 따라 열적 안정성이 상이하게 나타났는데, vanillin과 syringaldehyde 등 리그닌 유래 알데하이드 및 산 형태의 단량체들은 180°C까지 지속적으로 증가하며 공정의 수익성 제고 가능성을 보여주었다. 그러나 에스터 결합 구조인 FAX는 140°C에서 최대 농도를 기록한 후 급격히 감소하였으며, p-coumaric acid와 ferulic acid 역시 160°C에서 정점에 도달한 뒤 하락세로 돌아섰다. 이러한 현상은 고온에서 열적으로 불안정한 에스터 결합이 해리되어 FAX가 자유형 페놀산으로 전환된 후, 180°C 부근에서 탈탄산 반응과 같은 2차 분해가 수반되었음을 의미한다.

결론적으로, 본 연구는 단순히 당 수율만을 고려하던 기존 공정 설계의 한계를 넘어, 구축된 정밀 분석 프로파일을 기반으로 HMF, vanillin 등 고단가 부산물의 회수 가치를 연계한 통합 바이오리파이너리 전략의 필요성을 제시한다. 이러한 전성분 가치화 관점은 향후 바이오연료 및 바이오화학 공정의 경제성을 극대화하기 위한 중요한 산업적 기초 자료로 활용될 것이다.

감 사

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A2C1011556).

References

1. Tizazu, B. Z. and Moholkar, V. S., "Kinetic and Thermodynamic Analysis of Dilute Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse," *Bioresource Technol.*, **250**, 197-203(2018).
2. Hwang, J. S., Yoo, K. S. and Oh, K.K., "Comparison of Characteristics of Acid-Catalyzed Hydrothermal Fractionation for Production of Hemicellulose Hydrolyzate from Agricultural Residues," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(3), 414-422(2022).
3. Kim, T. H., Ryu, H. J. and Oh, K. K., "Low Acid Hydrothermal Fractionation of Giant Miscanthus for Production of Xylose-Rich Hydrolysate and Furfural," *Bioresource Technol.*, **218**, 367-372 (2016).
4. Sun, Z., Lu, Z., Han, Y., Zheng, W. and Liu, C., "Effects of Acid Hydrolysis in Production of Monosaccharide and Cellulose Pulp from Corn Stalks: An Experimental and Computational Study," *International J. Biological Macromolecules*, **322**, 146749 (2025).
5. Lee, H., Lim, W. and Lee, J., "Improvement of Ethanol Fermentation from Lignocellulosic Hydrolysates by the Removal of Inhibitors," *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 2010-2015(2013).
6. Hasmann, F. A., Santos, V. C., Gurgilhares, D. B., Pessoa-Junior, A. and Roberto, I. C., "Aqueous Two-Phase Extraction Using Thermoseparating Copolymer: A New System for Phenolic Compounds Removal from Hemicellulosic Hydrolysate," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 167-173(2008).
7. Chen, S., Mowery, R. A., Castleberry, V. A., van Walsum, G. P. and Chambliss, C. K., "High-Performance Liquid Chromatography Method for Simultaneous Determination of Aliphatic Acid, Aromatic Acid and Neutral Degradation Products in Biomass Pretreatment Hydrolysates," *J. Chromatography A*, **1104**, 54-61 (2006).
8. Zheng, R., Zhang, H., Zhao, J., Lei, M. and Huang, H., "Direct and Simultaneous Determination of Representative Byproducts in a Lignocellulosic Hydrolysate of Corn Stover via Gas Chromatography-Mass Spectrometry with a Deans Switch," *J. Chromatography A*, **1218**, 5319-5327(2011).
9. Du, B., Sharma, L. N., Becker, C., S., Mowery, R.A., van Walsum, G. P. and Chambliss, C. K., "Effect of Varying Feedstock-Pretreatment Chemistry Combinations on the Formation and Accumulation of Potentially Inhibitory Degradation Products in Biomass Hydrolysates," *Biotech. Bioeng.*, **107**(3), 430-440(2010).
10. Lee, S. M., "Quantitative and Qualitative Analysis of Major Components in Rice Straw Hydrolysates Treated with Diluted Sulfuric Acid," M.S. thesis, Kunsan National University, Gunsan, Jeollabuk-Do, South Korea(2019).
11. Scheller, H. V. and Ulvskov, P., "Hemicelluloses," *Annual Review of Plant Biology*, **61**, 263-289(2010).
12. Chen, X., Lawoko, M., van Heiningen, A., "Identification and Quantitation of Organic Degradation Products in Dilute-Acid-Catalyzed Corn Stover Pretreatment Hydrolysates," *AIChE Annual Meeting Proceedings*, Cincinnati, OH, USA, Paper 279e(2005).
13. Williamson, G., Kroon, P. A. and Faulds, C. B., "Hairy Plant Polysaccharides: A Close Shave with Microbial Esterases," *Microbiology*, **144**(8), 2011-2023(1998).
14. Buanafina, M. M. O., "Feruloylation in Grasses: Current and Future Perspectives," *Molecular Plant*, **2**(5), 861-872(2009).
15. Modenbach, A. A. and Nokes, S. E., "Effects of Sodium Hydroxide Pretreatment on Structural Components of Biomass," *Transactions of the ASABE*, **56**(4), 1187-1200(2013).
16. Linh, D. T. N., Oh, Y. R., Park, J. Y., Lee, E. Y. and Kim, Y. H., "Release Kinetics of Esterified p-Coumaric Acid and Ferulic Acid from Rice Straw in Mild Alkaline Solution," *Bioresource Technol.*, **232**, 167-173(2017).
17. Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M. and Ladisch, M., "Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass," *Bioresource Technol.*, **96**(6), 673-686(2005).
18. Saha, B. C., "Hemicellulose Bioconversion," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **30**(5), 279-291(2003).
19. Chandra, R. P., Bura, R., Mabee, W. E., Berlin, A., Pan, X. and Saddler, J. N., "Substrate Pretreatment: The Key to Effective Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosics?," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **1**(1), 36-45(2007).
20. Fenwick, A. Q. and Luca, O. R., "The Formation of CO by Thermal Decomposition of Formic Acid under Electrochemical Conditions of CO₂ Reduction," *J. Photochem. Photobio. B: Biology*, **152**, 43-46(2015).
21. Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., de la Rubia, T., Martínez, J., "Biodegradation and Biological Treatments of Cellulose, Hemicellulose and Lignin: An Overview," *International Microbiology*, **10**(2), 53-63(2007).
22. Brebu, M., Vasile, C., "Thermal Degradation of Lignin – A Review," *Cellulose Chem. Technol.*, **44**(9), 353-363(2010).
23. Buanafina, M. M. O., "Feruloylation in Grasses: Current and Future Perspectives," *Molecular Plant*, **2**(5), 861-872(2009).
24. Kulik, T. V., Barvinchenko, V. N., Palyanytsya, B. B., Lipkovska, N. A. and Dudik, O. O., "Thermal Transformations of Biologically Active Derivatives of Cinnamic Acid by TPD MS Investigation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **90**(2), 219-223(2011).

Authors

Sang Cheol Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, Jeollabuk-Do 54150, Korea; lee40f@kunsan.ac.kr

Su Min Lee: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, Jeollabuk-Do 54150, Korea; sumin3876@naver.com