Korean Chem. Eng. Res., 60(3), 414-422 (2022)
https://doi.org/10.9713/kcer.2022.60.3.414
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

농경잔류물로부터 헤미셀룰로오스 가수분해물 생산을 위한 산촉매 열수 분별공정의 특성 비교

황종서* · 오경근**,† · 유경선*,†

*광운대학교 환경공학과
01897 서울특별시 노원구 광운로 20
**단국대학교 화학공학과
16890 경기도 용인시 수지구 죽전로 152
(2022년 3월 14일 접수, 2022년 3월 24일 수정본 접수, 2022년 4월 5일 채택)

Comparison of Characteristics of Acid-catalyzed Hydrothermal Fractionation for Production of Hemicellulose Hydrolyzate from Agricultural Residues

Jong Seo Hwang*, Kyeong Keun Oh,† and Kyung Seun Yoo*,†**

**Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 20 Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 JukJeon-ro, Suji-gu, Yongin City, 16890, Korea*
(Received 14 March 2022; Received in revised from 24 March 2022; Accepted 5 April 2022)

요 약

본 연구의 목적은 국내 대표적인 농경잔류물인, 볏짚과 보릿짚을 이용하여 헤미셀룰로오스 부분의 최대 가용화를 위한 산 촉매 열수 분별공정의 타당성을 조사한 것이다. 1.2-2.9 범위의 반응가혹도(CS; Combined reaction severity)에서 다양한 분별 조건들을 사용하여 초기 반응조건 기준을 설정했다. 볏짚의 경우, 160 ℃의 반응온도, 0.75%(w/v)의 H_2SO_4, 20분의 반응시간, 그리고 1:15의 고체/액체 비율을 가진 반응 조건에서 56.6%의 헤미셀룰로스 당 수율을 얻을 수 있었으며, 보릿짚의 경우, 150 ℃ 반응온도, 0.75%(w/v) H_2SO_4, 15분의 반응시간, 1:10의 고체/액체 비율에서 83.0%의 헤미셀룰로스 당 수율을 얻었다. 따라서, 볏짚과 비교하여 보릿짚의 경우 산촉매 열수분획을 효과적으로 수행할 수 있었다. 분별과정 후 남은 분획된 고형분은 볏짚과 보릿짚에서 각각 48.5%와 57.5%였다. 분별된 볏짚과 보릿짚의 XMG(Xylan+Mannan+Galactan) 함량은 17.3% 및 17.6%에서 6.0% 및 2.6%로 각각 감소하였으며, 이는 원료 짚 기준으로 각각 16.7% 및 8.5%에 해당한다. 또한, 보리 짚의 산촉매 열수분별 과정에서 과도한 분해로 인해 셀룰로오스 및 XMG의 5.6% 및 8.5%만 손실된 반면, 볏짚의 셀룰로오스 및 XMG 손실은 6.4% 및 26.6%이었다. 볏짚의 헤미셀룰로스 당은 산 촉매 열수 분별공정중, 다소 높은 반응가혹도로 인해 심하게 과분해된 것에 기인한다.

Abstract – The objective of this work was to investigate the feasibility of acid-catalyzed hydrothermal fractionation for maximum solubilization of the hemicellulosic portion of two typical agricultural residues. The fractionation conditions converted into combined reaction severity (CS) in the range of 1.2-2.9 was used to establish a simple reaction criteria at glance. The hemicellulosic sugar yield of 56.6% was shown when rice straw was fractionated at the conditions at the conditions; 160 ℃ of temperature 0.75% (w/v) of H_2SO_4, 20 min of reaction time, 1:15 solid/liquid ratio. The hemicellulosic sugar yield of 83.0%, however, was achieved when barley straw was fractionated at the conditions at the conditions; 150 ℃ of temperature 0.75% (w/v) of H_2SO_4, and 15 min of reaction time, 1:10 solid/liquid ratio. For barley straw, acid-catalyzed hydrothermal fractionation could be effectively performed. After the fractionation process, the remaining fractionated solids were 48.5% and 57.5% from raw rice and barley straws, respectively. The XMG contents in the solid residues decreased from 17.3% and 17.6% to 6.0% and 2.6%, which corresponded to 16.7% and 8.5% on the basis of the raw straws, respectively. In another way, only 5.6% of cellulose and 8.5% of XMG were lost due to excessive decomposition during the acid-catalyzed hydrothermal fractionation of barley straw, compared to cellulose

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yooks@kw.ac.kr, kkoh@dankook.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.

and XMG losses of 6.4% and 26.6% in rice straw. Hemicellulosic sugars from the rice straw were considered more over-decomposed due to the somewhat higher reaction severity at the acid-catalyzed hydrothermal fractionation.

Key words: Biomass, Pretreatment, Hydrolysis, Biosugar, Bioenergy

1. 서 론

바이오리파이너리 기술은 기존의 화석연료 유래의 에너지(바이오에탄올, 바이오디젤, 바이오부탄올 등)와 화학제품(바이오플라스틱, 유기산, 아미노산 등)을 바이오매스를 원료로 하는 친환경적이고, 지속가능한 기술이다. 특히 바이오매스를 연료로 사용하게 되면 연소 과정에서 생성되는 이산화탄소를 조류나 식물의 광합성작용에 따라 대기의 이산화탄소 총량을 감소, 유지하는 것이 가능하다. 따라서 바이오매스를 이용한 대체 자원 개발기술은 현재 준비중인 탄소중립 시대에 대응하기 위한 수많은 문제점들을 극복할 수 있다[1,2].

바이오매스를 이용한 대체 자원화 연구는 지속적인 기술 개발이 필수적이다. 특히 바이오매스 유래 소재산업은 친환경 소재를 찾는 사람들 인식의 변화에 따라 성장 가능성이 매우 높으며, 특히 난분해성 석유계 플라스틱 소재를 대체 및 보완하기 위한 친환경 천연소재의 개발은 현재 주요한 트렌드가 되고 있다. 이러한 천연 소재의 원료로 사용이 가능한 바이오매스 중 하나인 농업부산물은 인체 친화적인 특성으로 다른 자원에 비해 거부감이 낮으며 고부가 가치의 친환경 소재산업으로의 발전 가능성이 있다[3-5]. 그러나 제3세계의 식량난이 지속되는 가운데 식용 작물을 이용한 에너지화는 심각한 윤리, 도덕적 문제를 초래하였다. 이것은 또한 식용 작물의 불안정한 원자재 가격으로 이어져 원활한 원료 수급에 문제점을 야기할 가능성이 높다. 하지만 농경잔류물을 이용하는 에너지 자원 개발은 윤리, 도덕적 문제를 논해야 할 필요가 없으며, 안정적인 원료 수급이 가능하여 현재 전 세계적으로 많은 연구가 이뤄지고 있다[6-8]. 특히 볏짚과 보릿짚과 같은 농경 잔류물들의 초본계 바이오매스는 지구상에 가장 풍부한 에너지원으로 탄소원 및 각종 유기물이 다량 함유되어 있어 환경 친화적인 생물성 폐자원으로써 고부가가치를 지니고 있다. 대부분의 초본계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 중합체와 페놀류로 구성된 리그닌이 복잡하게 얽혀 있는 구조를 가지고 있어 구성 성분을 각각 분별하여 용도를 달리할 수 있다.

볏짚, 유채 짚, 옥수수 스토버 및 보릿짚과 같은 농경잔류물은 주로 반추 동물의 먹이로 사용되어왔다. 그러나 전술한 농경잔류물의 실용화율은 그리 높지 않다. 잔류물의 약 20%만이 사료자원으로 사용되고 남은 잔류물들은 소각 등의 방법으로 비생산적으로 소비된다. 현재 재생에너지를 비롯한 다른 용도로 사용되는 것은 극히 일부에 불과하므로 농경 잔류물의 활용 가능성을 심각하게 고려해야 하며, 저장된 에너지를 탄소중립 에너지원으로 효과적으로 활용하는 것이 필수적이다[9].

아시아 대부분의 국가에서는 주요 식량원으로 쌀을 경작하며, 따라서 많은 볏짚이 농업폐기물로 생산된다[10]. 볏짚은 세계에서 사용 가능한 바이오매스 공급원료의 가장 큰 부분을 차지하고 있으며 (예: 연간 건조 볏짚 7.31×10^{14}), 아시아는 연간 세계 생산량의 90%를 담당한다[11]. 그럼에도 불구하고, 볏짚이 소각되는 과정에서 발생하는 유해물질은 대기 중에 중대한 환경문제를 야기한다[12]. 그러나 볏짚은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있는 리그노셀룰로오스 바이오매스의 한 유형이며, 일련의 처리과정을 거쳐 미생물이 이용할 수 있는 당으로 전환되어 재생 가능 에너지를 생산하는 미생물의 기질로 사용될 수 있다[14].

보리 짚은 오늘날 연료-에탄올 생산을 위한 잠재적인 리그노셀룰로스 원료로 간주되고 있으며, 이는 풍부한 농경잔류물 중 하나이기 때문에 저렴한 비용으로 재생 가능한 유기 물질로 작용할 수 있다. 연간 약 1억 5,200만 톤의 보리가 생산되며, 보릿짚은 총 보리 작물의 약 35%를 차지한다고 가정할 때 5,320만 톤의 짚이 발생하므로 보릿짚은 단일 바이오매스 공급원료에서 밀짚과 볏짚 다음으로 세번째로 많은 막대한 양이다. 보릿짚의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌 함량은 각각 약 35-40%, 25-30% 및 12-15%(건조 기준)으로 보고되고 있다[15,16]. 특히 볏짚과 보릿짚은 국내의 대표적인 농경잔류물에 해당되며, 유엔 식량기구의 보고서(FAOSTAT)에 따르면, 지난 2020년 기준 국내의 쌀과 보리의 생산량은 각각 4,713,162톤 그리고 98,397톤 이었다[17].

농경잔류물은 상대적으로 저렴하고 풍부한 공급원료가 될 수 있는 주요 자원이고, 거의 모든 초본계 바이오매스는 유사한 조성을 갖지만, 헤미셀룰로오스 분별 수율은 바이오매스 종류에 따라 다를 수 있다. 따라서 적절한 공정 조건을 결정하기 위해서는 각 원료에 대한 개별적 분별공정에 대한 연구가 필수적이다[18]. 2세대 바이오매스인 농경잔류물은 당의 효율적인 회수를 위해 적절한 전처리가 필요하며, 적절한 바이오매스 전처리 공정 개발은 현재 목질계 바이오매스의 광범위한 활용을 위해서는 가장 선행되어야 한다.

바이오매스 분별 공정은 목질계 바이오매스의 주요성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 부가가치화를 위해 수행하도록 설계된 전처리 유형이다. 묽은산을 이용한 바이오매스 분별 공정은 실험실적 수준과 산업적 수준 모두에서 용이하기 때문에 매우 유리한 방법이다[19]. 묽은산 분별공정의 주요 특징은 목질계 바이오매스로부터 헤미셀룰로오스의 가용화이며, 이러한 결과는 바이오매스 결정 영역의 증가된 표면적과 증가된 효소 소화율로 당뿐만 아니라 석유자원을 대체하기 위한 플랫폼 케미칼의 회수도 가능해진다. 식물 세포벽의 산 가수분해에서 자일란은 자일로오스로 분해된다. 자일로스의 최대 가용화는 효소 접근성이 향상되고 포도당 회수를 위한 당화 시간이 단축됨을 나타낸다. 그러나 너무 높은 농도의 산이 적용되면 결정 부분뿐만 아니라 자일로스의 과분해가 유발되어 공정중 푸르푸랄, 아세트산과 같은 과분해물이 생성되고 또한 중화 과정에서 염이 생성되어 공정비용의 상승을 초래하기도 한다[20-23]. 따라서 바이오매스 분별공정에서 묽은 산의 역할은 선택적 분해에 의해 바이오매스 주요 구성성분들을 효과적으로 분리해내는 것이 중요하다. 따라서, 산촉매 가수분해물의 효율적 회수를 위한 적절한 온도와 반응시간이 필요하다. 온도는 물질의 열분해와 총 에너지 비용에 영향을 미치는반면, 반응시간은 비용을 직접적으로 증가시킬 수 있다. 통합 바이오리파이너리에 최적화된 분별공정은 바이오매스 공급원료의 각 성분에 대한 선택적 분리를 나타내고, 분리 후 성분에 대한 쉬운 접근 및 분리를 제공하고, 높은 수율로 각 성분의 회수를 허용하고, 최소한의 중화 및 경제적 실행 가능성을 보여주어야 한다. 따라서 분별공정은 화학 물질 생산에 사용되는 개별 바이오리파이너리 공정 스트림의 수율과 순도를 훨씬 더 강조해야 하며, 선택성이 높은 공정은 더 높은 비용을 초래할 수 있지만 통합 바이오

리파이너리에 고부가가치 화학 제품에 활용할 수 있는 경제적 수단을 제공할 것이다[24].

본 연구에서는 국내 대표적 농경잔류물인 볏짚과 보릿짚을 고부가가치 자원으로 활용하기 위해 각 주요 성분으로의 최적 분별 공정을 개발하고 이를 기반으로 공정 규모확대 가능성을 평가하고자 산촉매 열수 분별공정의 효과를 특성화하는 것이다. 분별 공정의 특성은 XMG(Xylan, Mannan 및 Galactan) 수율, 포도당 및 부산물 생성, 선택성, 즉 액체 가수분해물에서 XMG대 포도당 비율 등으로 평가되었다.

2. 재료 및 실험방법

2-1. 재료

본 실험에서 사용된 볏짚과 보릿짚은 농촌진흥청 국립식량과학원(완주, 전라북도)으로부터 제공받았다. 볏짚은 2018년 가을, 보릿짚은 2019년 봄에 수확된 쌀과 보리의 잔류물로서 야적지에서 건조되어 1차 조분쇄된 상태였다. 시료는 일정 크기 이상과 미세한 입자를 제거하기 위해 표준체를 사용하여 스크리닝 되었으며 실험을 위해 선택한 입자는 크기가 0.09~5.66 mm였다. 실험 전, 건조기(FC-PO-1500, Lab House, Korea)를 사용하여 45±5 ℃에서 48시간 동안 건조하였으며, 건조 후 자동 제습기에 보관하였다. 준비된 볏짚과 보릿짚의 수분함량은 각각 7.5%와 5.6%였다.

2-2. 바이오매스 분별장치

실험실 규모의 희석산 분별 공정을 최적화하기 위해 반응기(reactor), 운전기(operator), 반응조(molten salt bath와 silicon oil bath) 및 냉각조(water bath)로 구성되어있는 반응장치를 이용하였다. 반응기는 SUS 316(SUS; Steel Use Stainless) 재질의 길이 150 mm, 내경 21 mm, 그리고 높이 52 mL로 제작하였으며, 반응온도의 측정은 시료 충진 후의 반응기 내부와 유사한 조건을 갖는 반응기 형태의 온도계를 이용해 반응기 내부의 온도를 확인하였다. 용융염(molten salt)은 질산칼륨(KNO_3):아질산나트륨($NaNO_2$):질산나트륨($NaNO_3$)을 각각 53:40:7의 무게 비율로 혼합하여 제조하였으며, 반응기 예열에 이용하였다. 반응조와 냉각조의 크기는 가로, 세로, 높이가 각각 71 cm, 28 cm, 41 cm인 직육면체의 형태로 제작하였으며, 내부에 5 kW/h의 가열기를 2대씩 설치해 최대 300 ℃까지 온도를 올릴 수 있도록 하였다. 용융염으로 채워져 있는 예열반응조는 목적 온도보다 약 50 ℃ 높은 온도를 유지시켜 목적 온도까지의 승온시간을 1분 이내로 조절해 승온중에 일어나는 당분해물의 생성 및 분해 오차를 최소화하고자 하였다. 목적온도에 도달 후에는 반응기는 실리콘 오일로 채워져 있는 반응조로 옮겨져 계획된 반응시간에 맞추어 반응시키고, 반응이 끝난 후에는 반응기를 냉각조로 옮겨 반응을 멈추게 하였다. 반응기 이동은 장치 내부에 설치된 레일과 모터를 사용해 상하좌우의 이동이 가능하도록 설계되었으며, 장치 외부에는 투명한 아크릴 재질의 문을, 내부에는 팬(fan)과 개별 조명을 설치해 편의와 안전을 도모하였다.

2-3. 분석

2-3-1. 원료

시료에 포함된 탄수화물 함량을 확인하기 위하여 NREL Laboratory Analytical Procedure (LAP): NREL/TP-510-42618 (Structural carbohydrates)의 방법에 따라 진행하였다[25]. 시료 0.3 ± 0.01 g을 취하여 시험관에 넣고 72.0% (w/v) 황산 3.0 mL를 첨가한 후 10 분 간격으로 저어주면서 60분 동안 30±3 ℃의 항온수조에서 반응시켰다(1차 가수분해). 반응된 시료에 84.0 mL의 증류수를 넣어 산 농도를 4.0%로 낮춘 후 밀봉하여 고압멸균기(autoclave) (Thermo Scientific Co.-Napco 8000 – DSE Autoclave, Frederick, MD, USA)를 이용, 121 ℃에서 60분간 반응시켰다(2차 가수분해). 반응 중 과분해되는 당의 양을 보정하기 위해(SRS; sugar recovery standards)를 각 바이오매스에 포함된 당 농도와 유사하게 만든 후 3.0 mL의 SRS에 72%(w/v) 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 분석하고자하는 바이오매스와 함께 2차 가수분해를 진행하였다. 표준물질로는 Sigma–Aldrich (Munich, Germany) 사의 시약급 D-glucose, D-xylose, D-arabinose를 사용하였다. 반응 후 상온까지 냉각시킨 시료는 탄산칼슘($CaCO_3$)으로 pH 5~7로 중화하고 12,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상징액을 취해, syringe filter(0.22 μm poresize, Pall Co., NY, USA)를 이용하여 여과했다. 여과액은 시차 굴절계 검출기(RID; refractive index detector)가 장착된 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC; high performance liquid chromatography) (1200 infinity series, Agilent Co., CA, USA)로 분석하였다. HPLC에 사용된 컬럼(column)은 Biorad (CA, USA) 사의 Aminex HPX-87H column (300 mm × 7.8 mm)을 사용하였다. 이동상은 5 mM H_2SO_4 수용액을 사용하였으며, 유속은 0.6 mL/min, 컬럼과 검출기의 온도는 각각 65 ℃, 50 ℃로 설정하였다. HPLC로 분석되지 않는 리그닌은 2차 가수분해 후 남겨진 잔여 고체를 진공펌프와 필터를 이용해 액체로부터 분리한 후 575 ℃에서 디지털전기로(DMF-12, Romax Co., Korea)를 이용하여 회화시켜 질량을 비교해 그 함량을 확인하였다.

2-3-2. 단당 및 가수분해물

희석산 분별 공정을 통해 얻어진 단당 및 부산물의 농도를 확인하기 위하여 가수분해액 1 mL을 취하여 시험관에 넣고 72.0% (w/v) 황산을 주입하여 산 농도를 4.0%로 맞춘 후 전체 볼륨이 3 mL가 되도록 멸균수로 희석하였다. 가압반응기(autoclave) (Thermo Scientific Co.-Napco 8000 – DSE Autoclave, Frederick, MD, USA)를 이용, 121 ℃에서 60분간 반응시켰다. 반응 후 상온까지 냉각시킨 시료는 탄산칼슘($CaCO_3$)으로 중화하고 12,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상징액을 취하여, Gelman syringe filter (0.22 μm pore size, Pall Co., NY, USA)를 이용하여 여과했다. 여과액은 NREL/TP-510-42623 방법에 따라 분석하였으며, 분석 결과에 희석배수를 고려하여 단당 및 부산물 농도를 계산하였다[26]. 상기방법에 따라 세번씩 반복 실험을 수행하였다.

2-4. 반응가혹도

산촉매 열수 분별공정에 대한 반응가혹도의 영향을 CS (Combined severity)를 사용하여 비교해 보았다. CS는 온도, 시간 및 산 농도의 변화를 단일 무차원 값으로 통합하는 지수로, 다양한 반응변수들에 대한 헤미셀룰로오스 가수분해 반응을 용이하게 비교할 수 있는 수단을 제공한다[27,28]. CS는 다음과 같이 정의된다.

$$CS = \log\left\{ t \times \exp\left[\frac{(T_H - T_R)}{14.75}\right]\right\} - pH \quad (1)$$

t는 반응 시간(분), T_H는 반응 온도(℃), T_R은 기준 온도(대부분 100

℃), pH는 산 농도에 의해 결정되는 수용액의 산도[29].

3. 결과 및 고찰

3-1. 볏짚의 구성 성분 및 특징

Table 1에서 보여주는 것처럼, 볏짚의 탄수화물 함량은 51.4%로 이 중 glucan 31.3%, xylan 15.6%, 그 외의 당(mannan, galactan, arabinan)은 각각 0.2%, 1.5%, 그리고 2.8%를 나타내었으며, lignin 함량은 17.1%였고, ash 함량은 7.2%, 그리고 단백질과 지질의 함량은 각각 3.2%와 0.5%로 분석되었다. 보릿짚의 경우는 탄수화물 함량이 59.2%로 glucan 39.4%, xylan 16.3%, 그 외의 당(mannan, galactan, arabinan)은 각각 0.4%, 0.9%, 그리고 2.2%를 나타냄으로 볏짚에 비해 다소 높은 값을 얻을 수 있었으며, 특히 주요 구성당인 글루칸과 자일란 함량이 볏짚에 비해 약 1.2배 높은 것으로 나타났다. 또한 리그닌 함량은 17.5%였으며, 회분의 함량은 2.0%로 분석되어, 볏짚에서 회분의 함량이 상당히 높은 것으로 나타났다.

3-2. 분별 공정 최적화

3-2-1. 성분분별에 대한 반응가혹도(Reaction severity)의 영향

볏짚과 보릿짚에 대한 헤미셀룰로오스의 가수분해 반응에 대해 다양한 황산농도, 반응온도, 반응시간을 적용하여 분별공정을 수행하였다. 산촉매 열수분별의 CS 범위는 1.2~2.9가 적용되었으며, 헤미셀룰로오스 가수분해 반응을 특징하기 위해 XMG 분별 수율을 종속변수로 보릿짚과 볏짚에 대해 CS의 함수로 비교하였다. 가수분해는 글루칸(포도당폴리머)과 자일란(자일로오스폴리머)이 가수분해되어 단량체로 분해되는 과정이다. 따라서 고분자당과 단량체 당의 표현에는 탈수반응에 대한 전환계수를 필요로 한다. 즉 6탄당에서 고분자대 단량체의 비율은 0.9{(글루칸/포도당의 중량비 = (180-18)/180} 및 5탄당에서 고분자대 단량체의 비율 0.88{(펜토산/펜토오스의 분자량 비율 = (150-18)/150}의 전환계수를 갖는다. 본 연구에서는 종소변수를 폴리머로 변환하여 비교하였다.

Fig. 1에서 보여지는 것처럼 볏짚의 경우, XMG(Xylan + Mannan + Galactan) 분별 수율은 전체 CS 범위에서 보릿짚에 비해 상대적으로

Table 1. Chemical composition of rice straw and barley straw

	Component	Dry solids (%,w/w)	
		Rice straw	Barley straw
Carbohydrate	Glucan	31.3±0.49	39.4±0.76
	Xylan	15.6±0.28	16.3±0.23
	Mannan	0.2±0.04	0.4±0.06
	Galactan	1.5±0.05	0.9±0.11
	Arabinan	2.8±0.08	2.2±0.10
Lignin	Acid insoluble	15.8±0.56	16.6±0.18
	Acid soluble	1.3±0.02	0.9±0.08
Extractives	Water	15.4±1.02	15.4±0.73
	Ethanol	3.1±0.24	2.1±0.13
	Ash	7.2±0.13	2.0±0.04
	Acetyl gr.	2.02±0.02	0.9±0.13
	Crude protein[a)]	3.2	2.8
	Crude lipid[a)]	0.5	0.3
Total		99.9±2.93	100.2±2.55

[a)]Protein and lipid contents were analyzed by KFRI; Korea Food Research Institute. N-factor = 5.95.

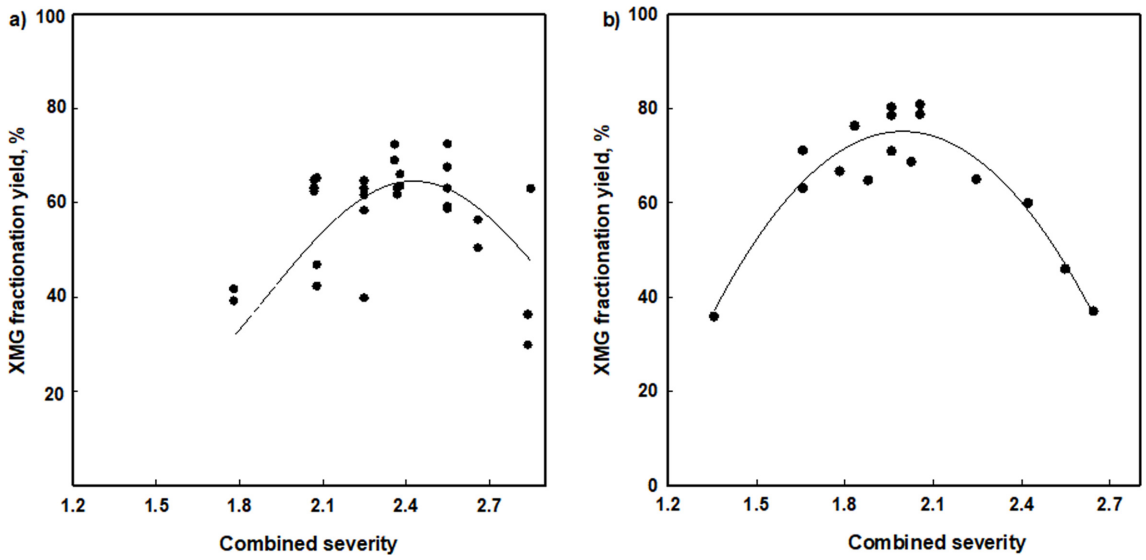

Fig. 1. Hemicellulosic sugar yields in the liquid hydrolyzates from the fractionation of rice straw (a) and barley straw (b), as a function of combined severity (CS).

낮은 경향을 보였다. 약 65-75% 범위의 XMG 수율은 CS 2.4 이상에서 얻어질 수 있었으며, CS가 증가하는 CS 2.7 이상에서는 과분해 반응으로 인하여 XMG 수율은 크게 감소하였다. 또한 유사한 CS 범위에서도 결과값들이 분산되는 경향을 보여, 각각의 반응조건들에 대하여 더 민감하게 반응한다는 결과를 얻었다. 반면, 보릿짚의 경우에는 비교적 결과값의 분산도가 적은 편인 것으로 나타났다. 또한, 최고 XMG 수율은 약 80% 정도를 보였고, 그때의 CS는 약 1.9에서 2.1 범위에 해당하였다. 따라서 볏짚과 비교해 볼 때 낮은 반응가혹도에서 비교적 높은 분별 수율을 얻을 수 있었다. CS가 2.3 이상으로 증가함에 따라 XMG 수율은 60-40%까지 급격히 낮아졌으며, 이는 푸르푸랄 (fufural)이나 포름산(formic acid)과 같은 과분해 생성물로 인한 XMG의 전환에 기인한다.

3-2-2. 고체/액체 비율

Fig. 2는 0.75% (w/v) 황산, 반응온도 150 ℃, 반응시간 15분의 반응조건에서 고액비(1:7.5 ~ 1:15)를 달리하여 분별공정을 수행하였을 때, 헤미셀룰로오스 가수분해물의 XMG와 글루칸 분별 수율을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 알 수 있듯이, 볏짚의 경우, 고액비에 따른 XMG 및 글루칸의 수율은 고액 비가 낮아지면서 증가하는 현상을 보였다. 고액비가 가장 높은 1:7.5에서 XMG 및 글루칸의 수율은 각각 48.5%와 6.5%를 나타내었다. 1:10 이상에서는 XMG 수율이 65.8% (1:10), 69.5% (1:12.5), 그리고 74.2% (1:15)를 보임으로써 고액비의 영향이 크게 나타났으며, 특히 고액비가 1:7.5에서 XMG 수율이 크게 낮고 편차가 심한 것으로 나타났기 때문에, 초본계 바이오매스에서는 고액비가 1:10 이하로 낮아져야만 촉매와 바이오매스간의 접촉이 원활해지는 것을 알 수 있었다. 반면, Fig. 2(b)에서 보여지는 것처럼, 보릿짚의 경우, 고액비 1:7.5에서 약 64.5%의 낮은 XMG 분별 수율을 보인 반면, 고액비 1:10 이하에서는 모두 80% 이상의 높은 XMG 분별 수율을 얻을 수 있었다. 이러한 현상으로부터 보릿짚의 고액비는 1:10정도에서도 바이오매스와 촉매와의 접촉이 충분히 이루질 수 있는 것으로 나타났기 때문에, 결과적으로 볏짚은 1:15, 보릿짚은 1:10 이하의 고액비에서 분별 공정을 진행하는 것이 타당하다고 판단되었다.

3-2-3. 볏짚을 이용한 분별공정 확립

Fig. 3 (a), (b)는 고액비 1:15, 반응시간 20분, 그리고 반응온도 160 ℃(a), 170 ℃(b)에서 황산 농도(0.25~1.25%(w/v))에 따른 XMG 수율 변화에 대하여 나타낸 것이다. 20분 동안 반응을 진행시켰을 때 볏짚 당화액의 단당별 수율 및 부산물 생성농도를 각각 나타낸 것이다. 황산의 농도가 증가함에 따라 XMG 수율이 증가하다가 일정 이상의 황산 농도(160 ℃: 1.25%(w/v), 170 ℃: 0.75%(w/v)) 에서 감소하는 경향을 나타내었으며, XMG 최고 수율은 반응온도 160 ℃, 황산농도 1.0%(w/v)에서 83.2%, 반응온도 170 ℃, 황산 농도 0.5%(w/v)에서 63.7%로, 170 ℃ 보다는 160 ℃에서 높은 XMG 수율을 확인하였다. 포도당 용출은 황산 농도 0.5%(w/v) 이상의 농도에서 급격하게 증가하여 황산 농도가 1.0%(w/v) 일 때 15% 이상의 용출양을 나타내었으며, 가혹도가 증가할수록 자일로오스 추출과 포도당 용출이 동시에 진행되어 자일로오스의 선택도 (xylose yield/xylose+glucose yield)가 감소함을 알 수 있었다. 과분해물인 푸루푸랄은 황산 농도가 증가함에 따라 꾸준히 증가하여 반응가혹도가 가장 높은 반응온도 170 ℃, 황산 농도 1.25%(w/v)에서 3.3 g/L의 높은 농도를 나타내었으며, 포름산, 레블린산(levulenic acid) 및 5-HMF 또한 반응가혹도가 증가함에 따라 꾸준히 증가함을 확인하였다. 본 시험을 통해 반응온도는 160 ℃, 황산 농도는 0.5%(w/v) 이상 1%(w/v) 이하를 사용하는 것이 볏짚의 산촉매 열수 분별에 효율적임을 확인하였으며, 다음으로 반응시간을 결정하기 위한 분별 시험을 수행하였다.

Fig. 4(a), (b)는 고액비 1:15, 반응온도 160 ℃, 황산농도 0.5% (a), 0.75% (b) (w/v)의 조건으로 반응시간(10~40분)에 따라 볏짚을 분별하였을 때 당화액의 단당별 수율 및 부산물 농도의 변화를 각각 나타낸 것이다. 황산 농도 0.5% (w/v)에서는 반응시간이 증가함에 따라 XMG 수율도 꾸준히 증가하여 반응시간 50분에서 70.6%의

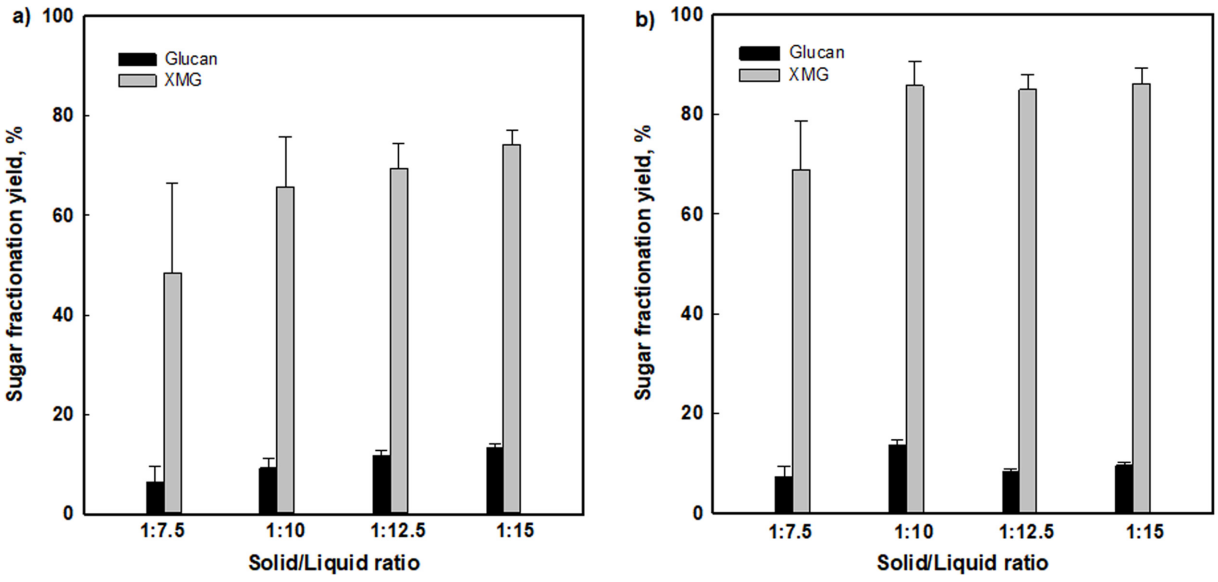

Fig. 2. Sugar fractionation yield with various solid/liquid ratio at the fractionation conditions of sulfuric acid concentration: 0.75% (w/v), H_2SO_4, reaction temperature: 150 ℃, and reaction time: 15 min., for rice straw (a) and barley straw (b).

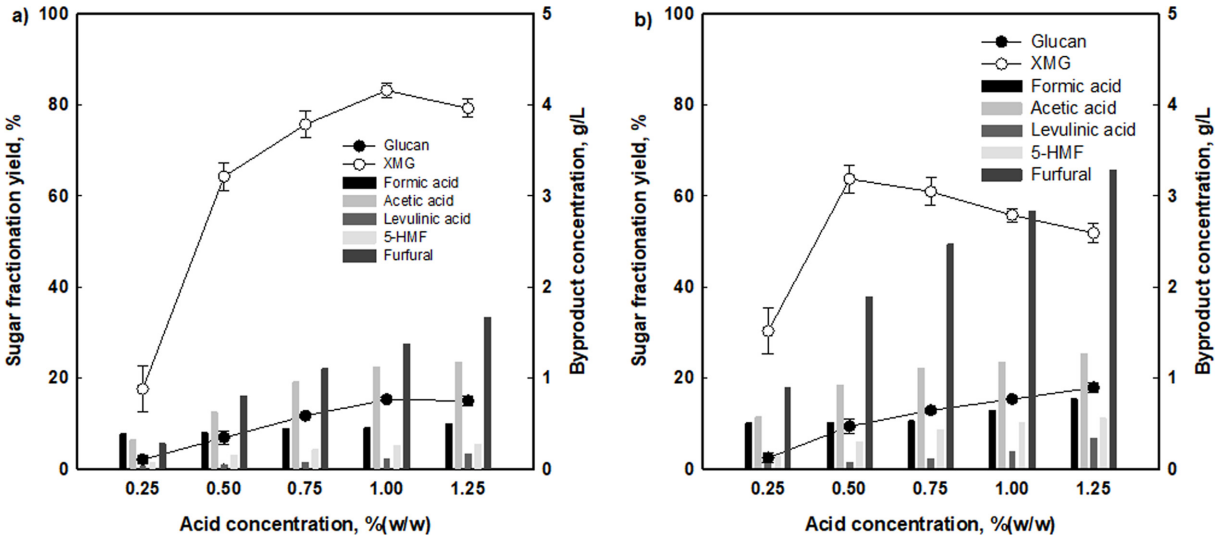

Fig. 3. Sugar fractionation yields and by-products production from rice straw with changing in the acid concentration at the fractionation conditions of reaction time: 20 min., solid/liquid ratio: 1:15, and reaction temperatue of 160 ℃ (a) and 170 ℃(b).

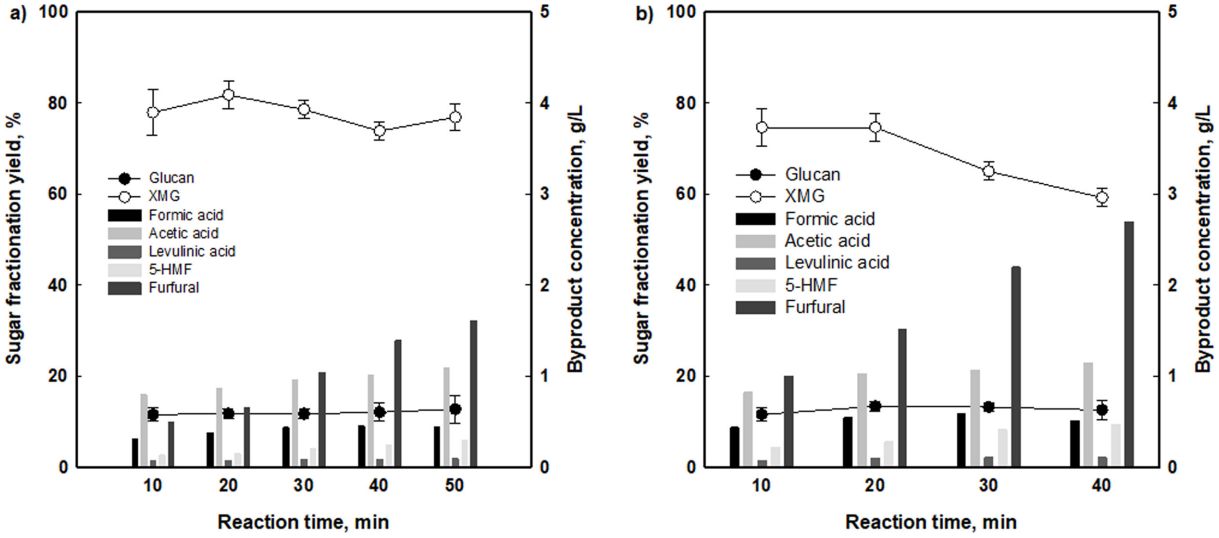

Fig. 4. Sugar fractionation yields and by-products production from rice straw with reaction time at the fractionation conditions of reaction temperature: 160 ℃ and solid/liquid ratio: 1:15, (a) 0.5% (w/v) and (b) 0.75% (w/v) of H_2SO_4.

XMG 수율을 보였으며(Fig. 4(a)), 황산 농도 0.75%(w/v)에서는 반응시간 20분에 가장 높은 XMG 수율인 81.8%를 보인 후 반응시간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 4(b)). 자일로오스 과분해물인 푸루푸랄은 황산 반응시간에 따라 꾸준히 증가하여 xylose 추출과 분해가 함께 진행된 것을 알 수 있었으며, 0.5%(w/v) 황산 농도에서는 반응시간 50분, 0.75% (w/v)의 황산 농도에서는 반응시간 30분에서 1 g/L 이상의 농도를 나타내었다(Fig. 4(a), (b)). 한편, 포도당 용출은 반응시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며, 0.5% (w/v)의 황산 농도에서보다는 0.75% (w/v)의 황산 농도에서 보다 높은 용출양을 나타내어, 반응시간보다는 황산 농도가 포도당 용출에 더 큰 변수로 작용함을 확인하였다 (Fig. 4(a), (b)). 포름산를 포함한 포도당 과분해물들은 황산 농도 및 반응온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가하였으며, 포도당 용출과 마찬가지로 반응온도 보다는 황산 농도에 영향을 더 많이 받는 것을 확인할 수 있었다. XMG 수율, 포도당 용출 및 과분해물 농도를 종합적으로 고려하면, 볏짚의 최적 산촉매 열수 분별조건은 0.75% (w/v) 황산농도, 반응온도 160 ℃, 반응시간 20분으로 판단된다.

3-2-4. 보릿짚 분별공정 확립

Fig. 5(a), (b)는 고액비 1:10, 반응온도 150 ℃, 170 ℃에서 농도별 황산 (0.25~1.25%(w/v))을 이용하여 15분 동안 반응시켰을 때 보릿짚 당화액의 단당별 수율 및 부산물 생성농도를 각각 나타낸 것이다. 반응온도 150 ℃에서는 황산농도가 증가함에 따라 XMG 수율이 증가하여 황산농도 0.75% (w/v)에서 가장 높은 수율(85.8%)를 나타내었으나, 0.75% (w/v) 이상의 황산농도에서는 XMG 수율이 감소하였으며, 포도당 용출 또한 0.75% (w/v) 이상의 황산농도에서 감소하는 경향을 보여 XMG의 분해가 시작되는 시점과 포도당의 분해가 시작되는 시점이 동일한 것을 알 수 있었다. 과분해물인 푸루푸랄은

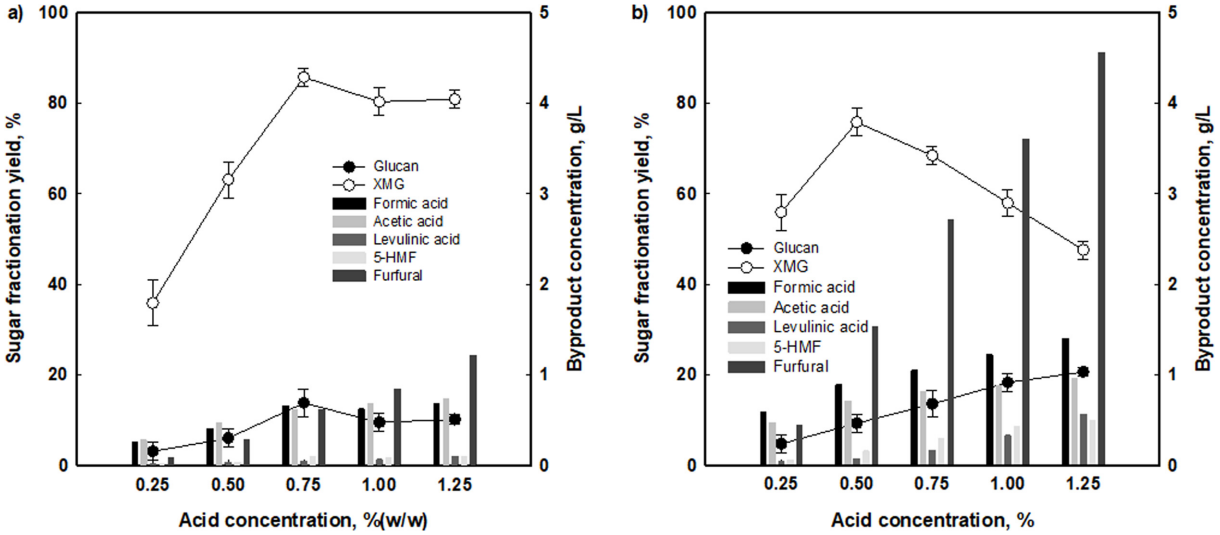

Fig. 5. Sugar fractionation yields and by-products production from barley straw with changing in the acid concentration at the fractionation conditions of reaction time: 15 minutes and solid/liquid ratio: 1:10, and reaction tempweratue of 150 ℃(a) and 170 ℃(b).

황산 농도가 증가함에 따라 점차 증가하여 황산농도 1.25% (w/v)에서 1.0 g/L 이상의 농도(1.2 g/L)를 나타내었으며, 포름산은 황산 농도에 따라 0.3~0.7 g/L의 낮은 농도 범위를 보였다(Fig. 5(a)). 반응온도 170 ℃에서도 황산농도가 증가함에 따라 XMG 수율이 증가하였으나 150 ℃에서보다 낮은 황산농도(0.5% (w/v))에서 가장 높은 XMG 수율(75.8%)을 나타내었으며, 0.5% (w/v) 이상의 황산농도에서는 XMG 수율이 매우 급격하게 감소하는 경향이 확인되었다. 포도당 용출은 황산 농도가 증가함에 따라 빠른 속도로 증가하여 최대 20.7%를 나타내었는데, 150 ℃에서와 달리 반응 강도가 증가함에도 불구하고 포도당 용출이 계속적으로 증가한 이유는 포도당의 생성과 분해가 동시에 일어났기 때문으로 사료된다. 푸루푸랄의 경우는 황산농도의 증가에 따라 매우 큰 폭으로 농도가 증가하였으며 (0.25% (w/v)에서 0.4 g/L, 0.5% (w/v)에서 1.5 g/L, 0.75% (w/v)에서 2.7 g/L, 1.0% (w/v)에서 3.6 g/L, 1.25% (w/v)에서 4.6 g/L, 포름산은 0.75% (w/v) 이상의 농도에서 1 g/L 이상의 농도를 나타내어 반응온도 150 ℃보다 170 ℃가 보릿짚을 분별하는데 있어 매우 가혹한 조건으로 적용됨을 알 수 있었다(Fig. 5(b)). 본 실험을 통해 보릿짚 분별을 위한 반응온도는 150 ℃, 황산농도는 0.75% (w/v)으로 결정하였으며, 해당 반응조건에서 반응시간을 결정하기 위한 시험을 진행하였다.

Fig. 6은 고액비 1:10, 반응온도 150℃, 황산농도 0.5% 및 0.75% (w/v)의 조건으로 반응시간 (10~35분)에 따라 보릿짚을 분별하였을 때 당화액의 단당별 수율 및 부산물 농도를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서 보여지는 것처럼 황산의 농도가 0.5%(w/v) 일 경우 반응시간 20분부터 30분 사이에서 XMG 수율은 다양하게 보이지는 못하였다. 또한, XMG 최고 수율도 반응시간 30분에 70.9%로 당화율을 높이는데, 전반적으로 제한을 받았다. 반응의 가혹도가 낮은 상이기 때문에 당화부산물의 경우 모두 1g/L의 낮은 부산물 농도를 보였다. 그러나 황산의 농도를 높인 0.75%인 경우, 반응시간 15분까지는 XMG 수율이 증가하다가(반응시간 10분에서 XMG 수율: 71.2%, 반

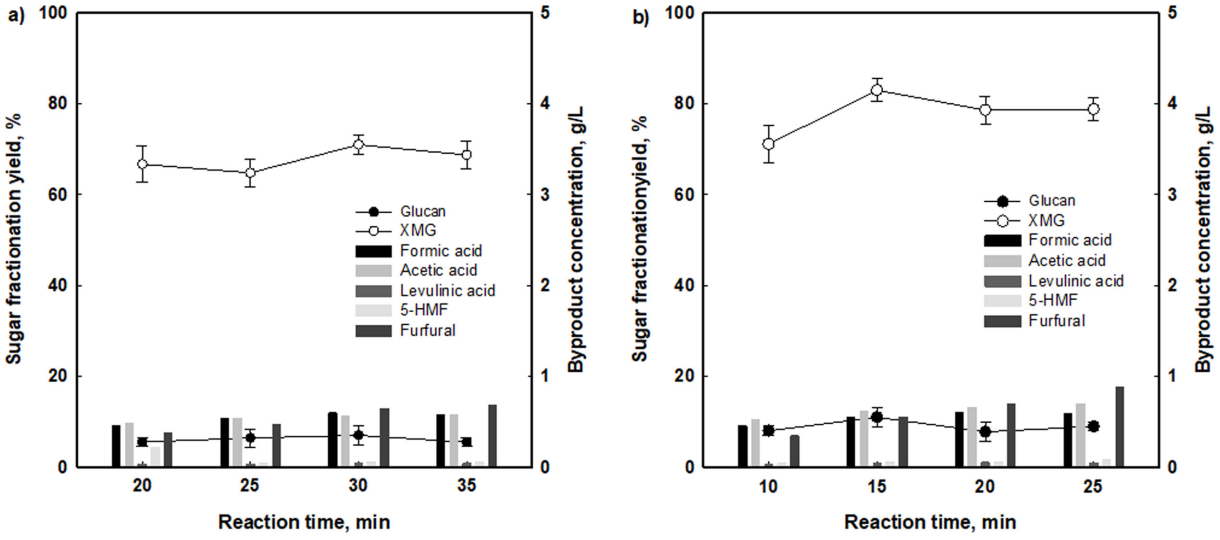

Fig. 6. Sugar fractionation yields and by-products production from barley straw with reaction time at the fractionation conditions of reaction temperature: 150 ℃ and solid/liquid ratio: 1:15, (a) 0.5%(w/v) of H_2SO_4 and (b) 0.75%(w/v) of H_2SO_4.

Table 2. Remaining solids and sugar contents in solid residues and liquid hydrolyzates after fractionation, and mass balance at their optimized conditions

Agricultural residue	Fractionation	Solid Remaining (%)	Solid (%)			Liquid (%)		EMB[d](%)	
			Glucan	XMG[c]	AIL	Glucan	XMG	Glucan	XMG
Rice straw[a]	Untreated	100	31.3	17.3	15.8	-	-	-	-
	Fractionated	48.5	52.3	6.0	17.8	4.2	9.8	94.6	73.4
	Fractionated[e]		25.4	2.9	8.6			(-6.4)[f]	(-26.6)[f]
	Component Retention (%)		81.1	16.7	54.4		-		
Barley straw[b]	Untreated	100	39.4	17.6	16.6	-	-	-	-
	Fractionated	57.5	60.4	2.6	24.3	2.5	14.6	94.4	91.5
	Fractionated[e]		34.7	1.5	14.0			(-5.6)[f]	(-8.5)[f]
	Component Retention (%)		88.1	8.5	84.2		-	-	-

[a]Rice straw was fractionated at the conditions; at 160 ℃ of temperature 0.75% (w/v) of H_2SO_4, 20 min of reaction time, 1:15 solid/liquid ratio.
[b]Barley straw was fractionated at the conditions; 150 ℃ of temperature 0.75% (w/v) of H_2SO_4, and 15 min of reaction time, 1:10 solid/liquid ratio.
[c]XMG: Xylan+Mannan+Galactan.
[d]Extraction mass balance (EMB) = $(\Sigma C_{Li} + \Sigma C_{Si}) / \Sigma C_{Ri}$; where C_i is the mass of each sugar component as C_{Li} determined through HPLC chromatography, the subscripts *L*, *S* and *R* refer to the extracted liquid, fractionated solids and raw straw fractions, respectively.
[e]Analysis data are based on the oven dry untreated biomass.
[f]Sugar loss during acid catalyzed hydrothermal fraction processes.

응시간 15분에서 XMG 수율: 83.0%) 해당 반응시간 이후로 XMG 수율이 약간 감소하였으며, 포도당 용출의 경우도 반응시간 15분까지 증가하다가 15분 이후 감소하여 반응시간 15분 이후로는 xmg (xylose+mannose+galactose) 및 포도당의 분해가 진행됨을 확인하였다. 푸루푸랄과 포름산은 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으나 최대 반응시간인 25분에서도 1 g/L 미만의 농도(푸루푸랄: 0.9 g/L, 포름산: 0.6 g/L)를 나타내었으며, 레블린산 및 5-HMF의 경우는 0.1 g/L 미만의 매우 낮은 농도를 나타내었다. 그러므로 보릿짚의 분별공정에서 XMG 수율, 포도당 용출 및 부산물의 농도를 고려한 반응시간은 15분으로 결정되었다.

3-3. 희석산 촉매 열수 분별공정 물질수지

2종의 농경잔류물, 볏짚 및 보릿짚의 산촉매 열수 분별공정 수행한 후 고형 잔류물 및 액체 가수분해물의 조성 변화에 대하여 Table 2에 나타내었다. 고형 잔류물 내의 볏짚과 보릿짚의 셀룰로오스 함량은 각각 52.3% 와 60.4%로 증가하였으며, 고형잔류물 불용해 퍼센트를 고려하였을 때, 상기 값들은 원료짚을 기준으로 각각 25.4% 와 34.7%에 해당하는 값이다. 고형 잔류물의 XMG 함량은 볏짚의 경우 17.3%에서 6.0%로, 그리고 보릿짚의 경우 17.6% 에서 2.6%로 크게 감소하였다. 이는 각각 원료 짚을 기준으로 2.9%와 1.5%에 해당한다. 분별된 볏짚에서 셀룰로오스와 XMG는 각각 81.1%와 16.7%의 수준으로 고형분 내에 유지되었고, 4.2%의 포도당과 9.8%의 XMG가 액체 가수분해물로 추출되었다. 또한 분별된 고형 보릿짚에는 셀룰로오스 88.1% 및 XMG 8.5%가 잔류하였고, 보릿짚 분별물에는 글루코오스 2.5% 및 XMG 14.6%가 방출되었다. 고형잔류물과 액체 가수분해물의 총괄 물질수지 분석 결과, 볏짚의 경우, 셀룰로오스와 XMG의 물질수지는 각각 94.6%와 73.4%를 보임으로 XMG의 가수분해물에서 단단류의 손실이 크게(26.6%) 발생하였음을 알 수 있었다. 보릿짚의 경우 셀룰로오스는 94.4% 그리고 XMG의 경우 91.5%의 물질수지를 보임으로써 산촉매 열수분별 공정의 경우 볏짚보다는 보릿짚에서 더 효율적인 결과를 보여주었다. 또한 분별된 볏짚과 보릿짚의 잔류 리그닌 함량은 각각 17.8%와 24.3%로 볏짚에서는 리그닌의 54.4%가 잔류한 반면, 보릿짚의 경우 84.2%가 고형분에 잔류된 것으로 나타나 희석산 촉매 열수 분별공정은 리그닌 제거에는 큰 효과를 보지 못한 것으로 나타났다.

4. 결 론

국내 대표적인 농경잔류물인, 볏짚과 보릿짚을 이용하여 헤미셀룰로오스 구성당의 최대 가용화를 위한 산촉매 열수 분별공정의 타당성을 비교, 조사하였다. 초본계 바이오매스의 주요 구성당인 글루칸과 자일란 함량은 보릿짚이 볏짚에 비해 약 1.2배 높은 함량을 포함하였다. 유사한 반응가혹도 범위에서 볏짚의 분별 수율들이 분산되는 경향을 보임으로써, 각 독립변수(반응온도, 반응시간, 산농도)들의 변화에 더 민감하게 반응하는 현상을 보였다. 보릿짚의 경우, 83.0%의 헤미셀룰로스 당 수율을 얻을 수 있었으나, 볏짚에서는 56.6%의 낮은 헤미셀룰로스 당 수율을 얻는데 그치게 되었다. 또한, 산촉매 열수 분별공정의 물질수지를 통해 볏짚과 보릿짚에 대해 비교하였을 때, 상대적으로 낮은 반응가혹도, 높은 고액비, 그리고 높은 XMG 수율 등으로 산촉매 열수 분별공정이 보릿짚에 대해 매우 효율적인 헤미셀룰로오스 가용화에 있어 높은 타당성을 확인할 수 있었다. 그러나 분별공정 후, 보릿짚의 높은 잔류 리그닌은 여전히 산촉매 열수 분별 공정의 한계점이 되기 때문에, 이에 대응할 수 있는 새로운 전략의 바이오매스 분별공정에 대한 기술개발이 요구됨을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2022년도 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

References

1. Prasad, S., Singh, A., Korres, N. E., Rathore, D., Sevda, S. and Pant, D., "Sustainable Utilization of Crop Residues for Energy Generation: A Life Cycle Assessment (LCA) Perspective," *Bioresour. Tehcnol.*, **303**, 122964-122978(2020).
2. Van Meerbeek, K., Muys, B. and Hermy, M., "Lignocellulosic

Biomass for Bioenergy Beyond Intensive Cropland and Forests," *Renew Sustain Energy Rev*, **102**, 139-149(2019).
3. Opia, A. C., Hamid, M. K. B. A., Syahrullail, S., Abd Rahim, A. B. and Johnson, C. A., "Biomass as a Potential Source of Sustainable Fuel, Chemical and Tribological Materials–Overview," *Mater Today Proc*, **39**(2), 922-928(2020).
4. Jovic, T. H., Kungwengwe, G., Mills, A., and Whitaker, I. S., "Plant-Derived Biomaterials: A Review of 3D Bioprinting and Biomedical Applications," *Front. Mech. Eng.*, **5**(19), 1-18(2019).
5. DiGregorio, B. E., "Biobased Performance Bioplastic," *Mirel. Chemistry & Biology*, **16**, 1-2(2009).
6. Demirbas, M. F., Mustafa, B. and Havva, B., "Potential Contribution of Biomass to the Sustainable Energy Development," *Energy Convers Manag*., **50**(7), 1746-1760(2009).
7. Dincer, I., "Renewable Energy and Sustainable Development: a Crucial Review," *Renew Sustain Energy Rev*., **4**(2), 157-175(2000).
8. Koh, L. P. and Jaboury, G., "Biofuels, Biodiversity, and People: Understanding the Conflicts and Finding Opportunities," *Biol Conserv*., **141**(10), 2450-2460(2008).
9. Cherubini, F., "The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals," *Energy Convers Manag*., **51**(7), 1412-1421(2010).
10. Jeong, J. M., Kim, E. C., Venkatanagappa, S. and Lee, J. S., "Review of Rice: Production, Trade, Consumption, and Future Demand in Korea and Worldwide," *Korean J. Crop. Sci*., **62**, 157-165(2017).
11. Kim, S. and Dale, B. E., "Global Potential Bioethanol Production from wAsted Crops and Crop Residues," *Biomass Bioenerg*., **26**, 361-375(2004).
12. Gadde, B., Bonnet, S., Menke, C. and Garivait, S., "Air Pollutant Emissions from Rice Straw Open Field Burning in India, Thailand and the Philippines," *Environ. Pollut*., **157**, 1554-1558 (2009).
13. Ranjan, A., Khanna, S. and Moholkar, V., "Feasibility of Rice Straw as Alternate Substrate for Biobutanol Production," *Appl. Energy*, **103**, 32-38(2013).
14. Hendriks, A. T. W. M. and Zeeman, G., "Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass," *Bioresour. Tehcnol*., **100**, 10-18(2009).
15. Kim, S. and Dale, B. E., "Global Potential Bioethanol Production from Wasted Crops and Crop Residues," *Biomass Bioenergy*, **26**, 361-375(2004).
16. Chen, Y., Sharma-Shivappa, R. R., Keshwani, D. and Chen, C., *Appl. Biochem. Biotechnol*., **142**, 276-290(2007).
17. FAOSTAT. Food and agriculture organization of the United Nations, http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor (Accessed Oct. 2021).
18. Linde, M., Galbe, M. and Zacchi, G., "Simultaneous Saccharification and Fermentation of Steam-pretreated Barley Straw At Low Enzyme Loading and Low Yeast Concentration," *Enz. Microb. Tech*., **40**, 1100-1107(2007).
19. Alvira, P., Tomas-pejo, E., Ballesteros, M. and Negro, M. J., "Pretreatment Technologies for An Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review," *Bioresour. Technol*., **101**, 4851-4861(2010).
20. Oliva, J. M., Saez, F. S., Ballesteros, I., Gonzalez, A., Negro, M. J., Manzanares, P. and Ballesteros, M., "Effect of Lignocellulosic Degradation Compounds from Steam Explosion Pretreatment on Ethanol Fermentation by Thermotolerant Yeast Kluyveromyces Marxianus," *Appl. Biochem. Biotechnol*., **105**, 141-154(2003).
21. Hendriks, A. T. W. M. and Zeeman, G., "Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass," *Bioresour. Tehcnol*., **100**, 10-18(2009).
22. Alvira, P., Tomas-pejo, E., Ballesteros, M. and Negro, M. J., "Pretreatment Technologies for An Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review," *Bioresour. Technol*., **101**, 4851-4861(2010).
23. Ramos, L. P., "The Chemistry Involved in the Steam Treat of Lignocellulosic Materials," *Quim. Nova*, **26**(6), 863-871(2003).
24. Bozell, J. J., "Feedstocks for the Future–Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon," *Clean*, **36**(8), 641-647 (2008).
25. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. and Crocker, D., Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass (NREL/TP-510-42618). National Renewable Energy Laboratory(2008).
26. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. and Templeton, D., Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples (NREL/TP-510-42623). National Renewable Energy Laboratory(2006).
27. Lee, J. W. and Jeffries, T. W., "Efficiencies of Acid Catalysts in the Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass over a Range of Combined Severity Factors," *Bioresour. Technol*., **102**, 5884-5890 (2011).
28. Guo, G. L., Chen, W. H., Chen, W. H., Men, L. C. and Hwang, W. S., "Characterization of Dilute Acid Pretreatment of Silvergrass for Ethanol Production," *Bioresour. Technol*., **99**, 6046-6053(2008).
29. Overend, R. P. and Chornet, E., "Fractionation of Lignocellulosics by Steam/aqueous Pretreatments," *Philos. Trans. R. Soc. London*, **A321**, 523-536(1987).

Authors

Jong Seo Hwang: Researcher, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 20 Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 01897, Korea; pengyou7039@gmail.com

Kyeong Keun Oh: Professor, Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 JukJeon-ro, Suji-gu, Yongin 16890, Korea; kkoh@dankook.ac.kr

Kyung Seun Yoo: Professor, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 20 Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 01897, Korea; yooks@kw.ac.kr, yooks@kw.ac.kr