한국농화학회지 제 37권 제 5호(1994)
Agricultural Chemistry and Biotechnology
Vol. 37, No. 5, pp. 320~325(1994)

볏짚 사료가치 증진을 위한 알카리성 과산화수소의 적정 처리수준

최윤희[1]* · 김명숙[2] · 홍재식[2]
[1]호남작물시험장, [2]전북대학교 식품공학과

초록 : 볏짚의 사료가치를 증진시키기 위하여 알카리성 과산화수소를 이용하여 볏짚에 대한 처리수준별 화학성분의 변화와 *in vitro* 소화율을 조사 검토하였다. H_2O_2(pH 11.5)의 처리농도를 증가시킬수록 neutral detergent fiber(NDF), acid detergent fiber(ADF), hemicellulose, cellulose 및 lignin이 감소하였으며 H_2O_2(pH 11.5)를 처리한 후 수세시는 농도가 증가할수록 NDF, hemicellulose 및 lignin은 감소한 반면 ADF, cellulose, 회분은 증가하였다. 알카리성 과산화수소의 농도를 4%로 조정하여 처리하였을 때 pH는 11.5~12.5에서, 온도는 55℃에서 세포벽구성물질의 분해에 효과적이었으며, 4% H_2O_2(pH 11.5) 처리시 볏짚의 크기가 작을수록 잔류건물중, hemicellulose, cellulose 및 lignin이 감소하였다. 알카리성 과산화수소의 처리에 의한 *in vitro* 소화율은 처리농도 및 pH가 증가할수록, 볏짚의 크기가 작을수록 증가하였다 (1994년 8월 16일 접수, 1994년 9월 22수리).

서 론

짚류는 우리나라 농가에서 년간 약 1,000만 M/T 이상 생산되며 그중 볏짚은 787만 M/T이 생산[1] 되고 있는데 고초기에는 축우의 조사료 중 대부분을 차지하고 있으나 lignin 및 silica함량이 높고 단백질 등 영양성분의 함량이 낮기 때문에 소화율 및 기호성이 낮아[2,3] 조사료 공급량의 약 27%를 차지하고 있다.[4] 볏짚의 사료가치를 개선시키기 위한 화학적처리로서 NaOH와 ammonia 처리가 주류를 이루고 있으나 NaOH 처리는 지나친 물의 흡수량 증가와 Na의 분비를 초래하고[5] ammonia 처리는 신경과민 증상의 우려가 있다고 보고된 바 있으며 alkaline hydrogen peroxide처리는 섬유소의 *in vivo* 소화를 증가시키는데 효과적이며[6] lignin을 산화분해시켜 저분자량의 수용성분해물을 생성하므로써 lignin을 제거하는 것으로 알려져 있다.[7,8] 이러한 처리들은 반추위내의 미생물이 좀더 효율적으로 짚의 섬유소에 작용할 수 있도록 하여 가축이 이용할 수 있는 에너지원으로 전환시킴으로써 반추가축의 짚 이용 효율을 증대시켜 준다. 이와 같이 볏짚의 영양가 및 소화율을 높여 사료가치를 증진시킨다면 조사료자원대체와 함께 부존자원 활용효과도 얻을 수 있을 것으로 사료되어 본 연구에서는 알카리성 과산화수소의 적정처리수준을 구명하고자 화학성분변화와 *in vitro* 소화율을 조사하였다.

재료 및 방법

과산화수소 및 알카리성 과산화수소 처리

동진벼품종 볏짚을 2 mm 크기로 절단하여 H_2O_2의 농도를 0~8%로 하여 볏짚량(500 g)에 대하여 2배량(W/V)가하고 실온에서 24시간 처리하여 80℃에서 4시간 건조하였다. 알카리성 과산화수소 처리는 NaOH를 가하여 pH를 11.5로 조정한 H_2O_2의 농도를 0~8%로 하고 미수세와 수세로 구분하여 처리한 후 수세처리는 처리후 중화될 때까지 수회 수세하였다. pH별 처리는 4% H_2O_2에 NaOH를 가하여 pH meter로 9.5~12.5로 조정하였고, pH 11.5의 4% H_2O_2 처리시 볏짚의 크기는 20~0.4 mm, 처리시간은 24~120시간으로 하였다.

성분분석

회분은 회화법[9]으로, 조지방은 ether extract법[9]으로 조단백질은 습식분해 후[10] TECHNICON autoanalyzer를 사용하여 정량하였고 neutral detergent fiber(NDF), acid detergent fiber(ADF), lignin 및 cellulose는 Goering과

Key words : Rice straw, alkaline hydrogen peroxide, *in vitro* digestibility
*Corresponding author : Y.-H. Choi

Van Soest의 방법[11]으로 분석하였으며 hemicellulose는 NDF와 ADF의 차이로 계산하였으며 처리 후 잔류량은 수세 후 건조중량을 초기중량에 대한 백분율로 나타내었다.

In vitro 소화율

Menke 등[12] 및 정 등[13]의 방법에 따라 gas test분석법에 의하여 다음과 같이 측정하였다. 100 m*l* 주사기형 실린더에 200 mg(DM)의 시료와 30 m*l*의 소의 제1위에서 채취한 위액을 혼합하여 39±0.5℃의 회전진탕 항온기에 24시간 방치 후 탄산가스와 메탄가스의 혼합 발생량을 측정한 다음 시료내 유기물 소화율 산출 공식에 대입하여 계산하였다.

소화율(organic matter, %)=1.33Gb−0.005Gb^2
+0.511% CP+0.076% EE+8.9

Gb: 가스 발생량(m*l*), CP: 조단백질 함량
EE: 조지방 함량

결과 및 고찰

성분변화

1) H_2O_2 농도의 영향

H_2O_2농도를 0~8%로 조정하여 처리하고 농도에 따른 볏짚의 화학성분변화를 검토한 결과 Table 1과 같다. H_2O_2농도가 증가함에 따라 NDF, ADF, hemi-cellulose와 cellulose는 약간씩 감소하였고 회분은 차이가 없었으며 lignin은 6%까지 감소하다가 8%에서는 약간 증가하였는데 이것은 H_2O_2가 4% 이하의 농도에서도 lignin을 용이하게 분해함을 나타내 준다. 감소의 정도는 8% 처리시 무처리에 비하여 NDF가 90.5%, ADF 93.0%, hemi-cellulose가 85.0%, cellulose가 87.3%, lignin이 75.0%로 lignin의 감소가 현저하였다.

2) pH의 영향

4% H_2O_2처리시 pH를 달리하여 볏짚의 화학성분 변화를 검토한 결과는 Table 2와 같다. pH가 증가함에 따라 ADF와 cellulose는 증가한 반면 NDF, hemicellulose 및 lignin은 감소하였고 그 중에서도 hemicellulose의 감소가 심하였는데 이것은 H_2O_2가 산성에서는 비교적 안정하지만 알카리성에서는 불안정하므로 pH가 증가할수록 급격히 분해하여 일시에 발생기상태의 산소를 발생하고 발열하기 때문에 볏짚은 쉽게 분해되고 pH 조정에 사용된 NaOH에 의하여 알카리처리 효과도 나타났기 때문인 것으로 생각되며 Agnemo 등[14]은 H_2O_2에 의한 lignin의 phenolic 구조의 분해는 pH 11.5에서 일차 반응속도가 가장 빠르다고 하였으며 Gould[7,8]도 1% H_2O_2 처리시 pH 11.5에서 lignin의 분해가 가장 효과적이었다

Table 1. Influence of H_2O_2[1] concentration on the chemical composition of rice straw

(Unit : %, dry basis)

H_2O_2 conc. (%)	NDF	ADF	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	Ash
0	76.9 a[2]	51.6 a	25.3 a	35.3 a	7.6 a	14.9 a
2	73.0 b	50.4 ab	22.6 b	34.0 a	6.1 b	15.0 a
4	71.7 bc	49.2 ab	22.5 bc	31.5 b	5.7 c	15.0 a
6	70.6 bc	49.0 ab	21.6 cd	31.2 b	5.5 c	15.1 a
8	69.5 c	48.0 b	21.5 d	30.8 b	5.7 c	14.9 a

[1] 24 hours treated at room temperature.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

Table 2. Influence of pH of 4% H_2O_2[1] on the chemical composition of rice straw (Unit: %, dry basis)

pH	NDF	ADF	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	Ash
9.5	78.2 a[2]	53.2 d	25.0 a	34.7 b	7.8 a	15.0 a
10.5	76.7 b	53.8 c	22.9 b	35.3 b	7.2 ab	15.0 a
11.5	74.4 c	54.3 b	20.1 c	36.2 a	6.5 c	14.9 a
12.5	72.2 d	54.7 a	17.5 d	37.0 a	6.6 bc	14.8 a

[1] 24 hours treated at room temperature and washed.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

Table 3. Influence of H_2O_2 (pH 11.5)[1] on the chemical composition of rice straw (Unit : %, dry basis)

H_2O_2 conc. (%)	NDF	ADF	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	Ash
0	76.3 a[2]	52.0 a	24.3 a	33.6 a	7.5 a	14.6 b
2	70.6 b	49.1 b	21.5 b	31.2 b	5.9 b	15.5 ab
4	69.2 b	47.9 c	21.3 b	29.9 bc	5.4 bc	15.6 ab
6	65.6 c	45.9 d	19.7 c	28.8 cd	5.3 c	15.8 ab
8	61.6 d	44.8 e	16.8 d	28.0 d	5.2 c	16.5 a

[1] 24 hours treated at room temperature and not washed.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

Table 4. Influence of H_2O_2 (pH 11.5)[1] on the chemical composition of rice straw (Unit: %, dry basis)

H_2O_2 conc. (%)	Residue	NDF	ADF	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	Ash
0	80.0 a[2]	78.6 a	53.5 d	25.1 a	35.4 d	8.7 a	14.0 c
2	72.4 b	75.8 b	53.0 e	22.8 b	35.7 cd	6.8 b	14.3 c
4	71.6 bc	74.4 c	54.3 c	20.1 c	36.2 c	6.5 c	14.9 b
6	71.0 c	73.5 d	54.9 b	18.6 d	37.0 b	6.4 c	15.2 a
8	69.1 d	71.7 e	55.4 a	16.3 e	39.0 a	6.6 bc	14.9 b

[1] 24 hours treated at room temperature and washed.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

Table 5. Influence of temperature during 4% H_2O_2(pH 11.5) pretreatment[1] on the chemical composition of rice straw (Unit: %, dry basis)

Temperature (℃)	NDF	ADF	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	Ash
10	75.4 a[2]	55.2 a	20.2 b	36.6 a	6.7 a	13.9 d
25	74.4 b	54.3 ab	20.1 b	36.2 b	6.5 a	14.9 bc
40	73.9 b	52.7 c	21.2 a	34.9 c	6.2 b	15.3 ab
55	72.6 c	51.6 cd	21.0 a	31.8 e	5.8 d	15.6 a
70	70.5 d	52.3 c	18.2 c	33.2 d	6.0 c	14.8 c

[1] 24 hours treated and washed.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

고 보고하였는데 위의 결과로 H_2O_2처리시 농도를 높이는 것보다 H_2O_2의 pH를 조정하는 것이 효과적일 것으로 생각된다.

3) 수세의 영향

H_2O_2 처리시 pH를 11.5로 조정하여 처리하고 수세하지 않은 결과 Table 3과 같다. 즉, 처리농도에 따른 성분의 변화는 Table 1의 pH를 조정하지 않은 처리에 비하여 감소가 심하여 8% 처리시 0%에 비하여 NDF는 80.7%, ADF는 86.2%, hemicellulose는 69.3%, cellulose는 83.3%, lignin은 69.3%로 hemicellulose와 lignin의 감소가 심하였다. pH를 11.5로 조정한 H_2O_2를 처리하여 실온에서 하룻밤 방치한 후 수세한 결과 성분변화는 Table 4와 같다. H_2O_2처리후 수세한 경우에는 분해된 볏짚성분이 수세시 용출되고 고형물이 유실되었기 때문에 8% 처리에서 건물중의 30% 이상이 감소되었으며, 성분의 변화는 처리농도가 증가할수록 NDF, hemicellulose와 lignin이 감소한 반면 ADF, cellulose와 회분은 오히려 증가하였다. 또한 Table 3의 H_2O_2(pH 11.5) 처리 후 수세하지 않은 것과 비교하여 볼때 감소의 정도가 낮았는데 이러한 결과는 수세로 인한 가용성분들이 제거되었기 때문에 상대적으로 이들 함량이 증가된 것으로 생각되며 NaOH 처리는 NaOH농도가 증가할수록 ADF와 cellu-

Table 6. Influence of dipping time of 4% H_2O_2 (pH 11.5)[1] on the chemical composition of rice straw (Unit: %, dry basis)

Time (hour)	NDF	ADF	Hemicellulose	Cellulose	Lignin	Ash
24	74.4 a[2]	54.3 a	20.1 a	36.2 a	6.5 b	14.9 c
48	72.6 b	52.7 b	19.9 a	34.2 c	6.8 a	15.0 c
72	71.5 d	52.3 b	19.2 b	35.0 b	5.9 c	15.3 b
96	72.0 c	53.5 ab	18.5 c	35.2 b	5.1 d	15.6 a
120	72.6 b	54.0 a	18.6 c	35.2 b	4.9 d	15.2 b

[1] Treated at room temperature and washed.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

Table 7. Influence of cutting size of rice straw on the 4% H_2O_2 (pH 11.5) pretreatment[1]

Cutting size (mm)	Residue	NDF	ADF	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	Ash
20	80.8 a[2]	76.4 a	51.3 e	25.1 a	37.4 a	6.3 a	14.8 a
2	71.6 b	74.4 b	54.3 d	20.1 b	36.2 ab	6.5 a	14.9 a
1	71.2 b	75.5 b	55.6 c	19.9 b	35.3 bc	6.4 a	14.7 a
0.8	69.1 c	76.0 a	57.1 b	18.9 c	35.1 bc	5.7 b	14.3 ab
0.4	67.1 d	77.1 a	59.3 a	17.8 d	34.6 c	5.5 b	13.6 b

[1] 24 hours treated at room temperature and washed.
[2] The different letters differ significantly (P=0.05) according to Duncan's multiple range test.

lose의 감소가 많으나[3] H_2O_2 등의 산화제처리는 lignin의 분해에 효과적인 것을 알 수 있었다.

4) 온도의 영향

4% H_2O_2(pH 11.5)를 10~70℃로 온도를 달리하여 처리하였을 때 성분변화는 Table 5와 같다. 처리온도가 높을수록 회분을 제외한 NDF, ADF, cellulose와 lignin은 감소하여 cellulose와 lignin함량은 55℃에서 가장 낮았고 회분은 가장 높았으며 70℃에서는 ADF, cellulose와 lignin이 약간씩 증가하는 반면 회분은 감소하였다. 이러한 결과는 문 등[15]의 1% 알카리성 과산화수소 처리시 온도가 높을수록 NDF, ADF, hemicellulose와 cellulose가 증가하였다는 보고와는 차이가 있었으나 맹 등[3]의 알카리처리시 온도가 증가할수록 볏짚의 NDF와 hemicellulose는 감소하였다는 보고와는 유사한 경향이었다.

5) 처리시간의 영향

pH를 11.5로 조정한 4% H_2O_2를 24~120시간 처리한 후 수세한 결과 Table 6과 같다. 처리시간 경과에 따라 회분을 제외한 성분들이 대체로 감소하는 경향이었으며 NDF와 ADF는 72시간, hemicellulose는 96시간, cellulose는 48시간 처리시 가장 낮았으며 lignin은 처리시간이 경과할수록 감소하는 경향이었는데 문 등[15]은 1% 알카리성 과산화수소를 볏짚에 처리시 수침시간에 관계없이 세포막 구성분이 처리간 큰 차이가 없었다고 하였다.

6) 볏짚크기의 영향

4% H_2O_2의 pH를 11.5로 조정하여 볏짚의 입자크기별로 처리한 후 수세하였을 때 성분 변화는 Table 7과 같다. 볏짚의 입자가 작을수록 NDF와 ADF를 제외한 처리 후의 잔류량, hemicellulose, cellulose, lignin 및 회분은 감소하였는데, 이러한 결과는 입자크기가 작을수록 용해율이 증가하여 성분변화가 많았기 때문인 것으로 생각된다.

In vitro 소화율

1) pH의 영향

4% H_2O_2를 pH별로 처리하여 수세한 경우 *in vitro* 소화율에 미치는 영향을 검토한 결과는 Fig. 1과 같다. pH가 상승함에 따라 소화율도 증가하여 pH 11.0~12.0에서 급격한 증가를 보인 반면 그 이상에서는 완만한 증가를 보였는데, 이러한 결과는 문 등[15]의 볏짚에 알카리성 과산화수소 처리시 pH가 11.5 이상일 때 가장 높은 소화율을 보였으며 pH가 감소할수록 소화율도 감소하였다는 보고와 유사한 경향이었다.

2) 농도 및 첨가비율의 영향

pH를 11.5로 조정한 H_2O_2를 농도별로 2~3배량 처리

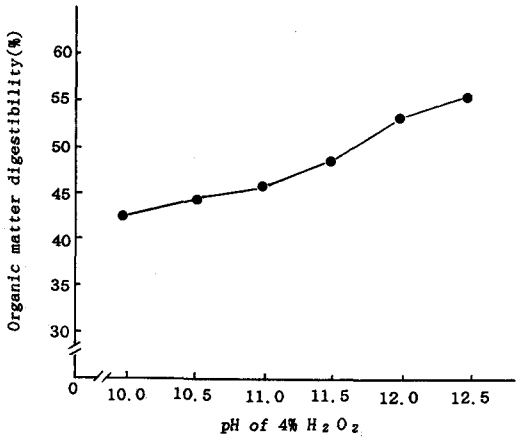

Fig. 1. *In vitro* digestibility of treated rice straw at different pH of 4% H_2O_2.

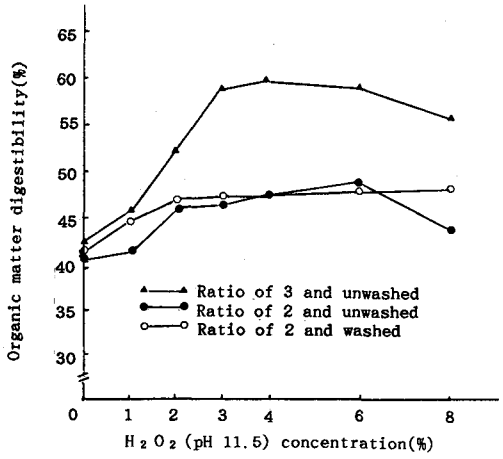

Fig. 2. *In vitro* digestibility of rice straw at different concentration and addition ratio of H_2O_2 (pH 11.5).

한 후 수세하거나, 수세를 생략한 경우 *in vitro* 소화율에 미치는 영향을 검토해 본 결과 Fig. 2와 같다. 3배처리가 2배처리에 비하여 4.3~12.2% 높아 첨가비율간에 큰 차이를 보였으며 2배처리 미수세시 농도가 증가함에 따라 소화율도 증가하여 6% 처리시 49.6%이었고 8% 처리시에는 44.2%로 감소하였으나 수세시는 6% 이상의 농도에서도 미미하나마 증가하였으며 3배처리시에는 3% 처리까지 급격히 증가하여 4% 처리시 60.4%를 나타냈으나 그 이상의 농도에서는 감소하여 8% 처리시는 56.0%를 나타냈다. 이와 같은 결과는 H_2O_2의 농도가 높을수록 pH 조정에 사용되는 NaOH의 량도 증가하여 이에따른 Na의 축적이 소화에 저해를 가져온 것으로 생각되며, 2배처리시 0~3% 처리에서는 수세시가 미수세시에 비하여 소화율이 약간씩 높았다.

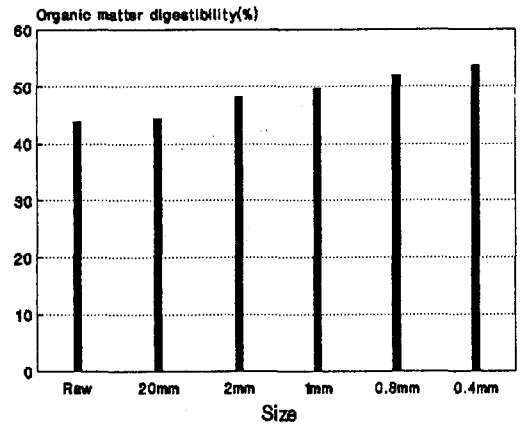

Fig. 3. *In vitro* digestibility of 4% H_2O_2 (pH 11.5) treated rice straw with different size.

3) 볏짚크기의 영향

볏짚을 절단, 분쇄하거나 또는 생볏짚을 묶어서 쌓고 4% H_2O_2(pH 11.5)를 처리하여 *in vitro* 소화율에 미치는 영향을 비교 검토한 결과 Fig. 3과 같다. 볏짚입자의 크기가 작을수록 표면적의 증가로 H_2O_2(pH 11.5)의 작용이 용이했기 때문인지 소화율도 증가하여 20 mm크기에서 44.4%이었던 것이 0.4 mm 크기에서는 53.6%로 증가하였고 생볏짚을 그대로 처리한 경우에는 43.5%로 20 mm 크기로 절단한 볏짚의 소화율과 큰 차이가 없었다. 볏짚을 분쇄하여 화학처리하면 분쇄정도가 증가할수록 섬유소의 분해효율은 증가하나 지나친 분쇄는 반추동물의 위에서 머무는 시간이 감소하므로 상대적인 소화율의 감소를 가져올 수 있다는 맹 등[16]과 이 등[17]의 보고 및 분쇄에 소요되는 경비를 생각해 볼 때 볏짚의 H_2O_2 처리시 절단, 분쇄의 과정을 거치지 않더라도 어느정도의 효과를 얻을 수 있으리라 생각된다. 이상의 결과로 볏짚을 알카리성 과산화수소로 처리하면 lignin 등의 분해로 소화율을 향상시켜 조사료로써의 가치를 개선시킬 수 있으나 수세에 의한 손실과 중화의 번거로움이 문제점으로 남아 있으므로 이에 대한 연구검토가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 농수산부. (1985) 농림수산통계연보 90-91
2. 김범태. (1983) 발효처리 볏짚과 alkali 처리 볏짚의

in vitro 소화율에 관한 시험. 한축지, 25(2), 90-94
3. 맹원재, 오세정, 최승익. (1979) 볏짚의 사료가치개선에 관한 연구, 1. 알카리 처리가 통일볏짚의 화학적 성분과 *in vitro* 소화율에 미치는 영향. 한축지, 21, 343-349
4. 김동암. (1986) 2000년대의 조사료 생산전략. 한축지, 28(5), 352-360
5. Maeng, W. J., D. N. Mowat and W. K. Bilauski. (1971) Digestibility of sodium hydroxide treated straw feed alone or in combination with alfalfa silage. *Can. J. Animal. Sci.,* 51, 543-547
6. Myung, K. H., J. J. Kennelly, K. C. Chung and Y. S. Kim. (1988) Alkaline hydrogen peroxide treated aspen as a ruminant feed. *Asian-australasian. J. Anim. Sci.,* 1, 195-199
7. Gould, J. M. (1984) Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotec. Bioeng.,* 26, 46-52
8. Gould, J. M. (1985) Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. *Biotec. Bioeng.,* 27, 225-231
9. 맹원재, 윤광로, 신형태, 김대진. (1986) 사료분석실험. 137-147
10. 농업기술연구소. (1988) 토양화학분석법-토양. 식물체. 토양미생물-. 219-230
11. Goering, H. K., D. J. Van Soest. (1970) Forage fiber analysis (apparatus, reagents, procedures, and some application.) USDA. Agr. Hand Book No. 379
12. Menke, K. H, I. Raab, A. Salewski, H. steingass, D. Fritz and W. schnexder. (1979) The estimation of the digestibility and metabolizable energy content of ruminant feeding stuffs from the gas production when they are incubated with rumen liquor *in vitro*. *J. Agri. Sci. Camb.,* 93, 217-222
13. 정인걸. (1987) 반추가축 사료의 유효 에너지가 간이측정방법 비교. 한영사료, 11(1), 33-47
14. Agnemo, R, and G. Gellerstedt. (1979) The reaction of lignin with alkalin peroxide. part II. Factors influencing the decomposition of phenolic structure. *Acta Chem. Scand.,* B33, 337-342
15. 문양수, 하종구, 고종열, 최연호, 조경훈, 최윤재, 한인규. (1990) 볏짚의 사료가치 증진을 위한 적정알카린 H_2O_2 처리수준에 관한 연구. 한축지. 32(10), 603-608
16. 맹원재, 한인규, 하종규. (1977) 저질조사료의 사료가치증진, 한국영양사료 연구회 기술회보, 1, 1-29
17. 이남연, 김춘수, 육종용. (1979) 보릿짚의 사료가치 증진에 관한 연구. 한축지, 21(1), 34-64

The Optimum Levels of Alkaline Hydrogen Peroxide Treatment of Rice Straw for Feed

Yoon-Hee Choi[1]*, Myeong-Sook Kim[2] and Jai-Sik Hong[2] ([1]Honam Crop Experiment station, RDA. Iri, Korea, [2]Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju, Korea)

Abstract : These studies were conducted to investigate the chemical composition changes in *in vitro* digestibility for the improvement of nutritive value of rice straw by alkaline hydrogen peroxide. The content of neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), hemicellulose, cellulose and lignin in rice straw was decreased with higher level of H_2O_2 (pH 11.5). The content of ADF, cellulose and ash of the rice straw washed after H_2O_2 (pH 11.5) treatment tended to be increased but NDF, hemicellulose and lignin were decreased with higher concentration of H_2O_2 (pH 11.5). In the rice straw washed after alkaline hydrogen peroxide treatment the decomposition of cellulose and lignin was effective in pH 11.5~12.5, in smaller cutting size and 55℃. The *in vitro* organic matter digestibility was increased with higher H_2O_2 concentration and smaller cutting size of rice straw.