



강원지역 폐옥수수대로부터 바이오에탄올 생산을 위한 전처리 방법 개발

최재민, 강세영, 염승호[†]

강릉원주대학교 생명화학공학과

(2011년 09월 19일 접수, 2011년 09월 23일 수정, 2011년 09월 26일 채택)

Pretreatment of Wasted Corn Stalk from Gangwon Province for Bioethanol Production

Jae Min Choi, Se Young Kang and Sung Ho Yeom[†]

Department of Biochemical Engineering, Gangneung-Wonju National University

ABSTRACT

The wasted corn stalk from Gangwon province is composed of 44.6 % glucan, 19.0 % xylan, 23.8 % lignin, 4.5 % ash and 8.1 % others. Statistical analysis, full factorial design, revealed that temperature was the most influential factor in the dilute sulfuric acid pretreatment and that the influence of temperature on xylose yield was 3.5 and 3.2 times higher than those of treatment time and acid concentration, respectively. Temperature was also the most influential factor for glucose yield in the pretreatment but it was less than 5 % throughout the pretreatment. Although minor sugar yield was observed when microwave or ultrasonication was solely introduced as a pretreatment method, the complex method incorporating microwave or ultrasonication into dilute sulfuric acid pretreatment enhanced sugar yield significantly. In particular, xylose yield was doubled when microwave and dilute sulfuric acid treatment was sequentially applied. The optimization of pretreatment and enzymatic hydrolysis as well as the investigation on the complex pretreatment in detail are left for further study.

Keywords : Corn stalk, Pretreatment, Dilute sulfuric acid, Microwave, Ultrasonication

초 록

강원도에서 확보한 폐옥수수대는 글루칸 44.6 %, 자일란 19.0 %, 리그닌 23.8 %, 회분 4.5 %, 기타 8.1 % 로 이루어져 있다. 묽은 황산을 이용한 전처리 공정을 통계적 방법인 완전요인배치으로 분석한

[†]Corresponding author(shyeom@gwnu.ac.kr)

결과 온도가 가장 중요한 변수로 나타났으며 자일로스 수율 기준으로 처리 시간과 농도에 비해 각각 3.5배와 3.2배 큰 영향력을 보여주었다. 포도당 수율에 대해서도 온도의 영향력이 가장 큰 것으로 나타났다지만 포도당 수율은 전체적으로 5 % 이내의 낮은 값을 나타내었다. 마이크로웨이브와 초음파 각각을 이용한 전처리 공정은 그 효과가 크지 않거나 미미하였으나 묽은 황산처리와 복합적으로 적용했을 때는 그 효과가 상당히 큰 것으로 나타났다. 특히 마이크로웨이브와 묽은 황산처리를 순차적으로 적용했을 때 자일로스 수율은 2배 넘게 향상되었다. 향후에는, 다양한 복합 전처리 공정에 대한 심도있는 연구와 더불어 전처리와 효소당화 공정의 최적화에 대한 연구를 수행할 계획이다.

핵심용어 : 폐옥수수대, 전처리, 묽은 산, 마이크로웨이브, 초음파

1. 서론

석유나 석탄 등의 화석연료 사용으로 인해 환경오염이 가중되고 지구온난화가 심각해짐에 따라 세계 각국은 기상이변, 기근 등의 자연재해에 시달리고 있으며 에너지 부족은 국제 원유가의 가파른 상승세를 이끌고 있다. 세계적으로 에너지의 약 30 % 정도가 교통수송용 연료로 사용되고 있는데 기존의 화석연료보다 환경오염물질이나 온실가스 배출이 적은 신재생에너지로 대체하려는 노력이 오래전부터 꾸준히 이어져왔다¹⁾. 다양한 신재생에너지 중 바이오알콜, 바이오디젤 등의 바이오연료는 기존의 화석연료 기반 에너지 공급 인프라를 그대로 사용할 수 있으며, 재생가능하고, 환경친화적이며, 탄소중립적인 성질로 인해 많은 관심을 받아 왔고 이미 미국, 브라질, 유럽 등을 중심으로 광범위하게 상업화되어 있다^{2),3)}. 대표적 바이오연료인 바이오에탄올은 그 생산량이 해마다 17% 증가하여 2007년 460억 리터에서 2018년에는 3천억 리터에 이를 것으로 전망되고 있다^{4),5)}. 미국은 한해 생산되는 곡물의 30 %를 바이오연료 생산에 투입하고 있으며 2030년까지는 수송용 연료의 20 %를 바이오에탄올과 같은 재생 가능한 에너지로 대체하겠다는 정책을 발표한 바 있다. 우리 정부도 2018년까지 국내 휘발유 소비의 20%를 바이오연료로 대체한다는 청사진을 제시한 바 있다^{4),5)}.

그러나 세계적인 바이오연료 생산붐으로 인해 몇 년 사이 옥수수, 밀, 대두유 등의 곡물가격이

폭등하였으며 그 추세는 향후에도 지속될 것으로 예상되고 있어 곡물 자급률이 28%에 불과한 우리나라로서는 식량안보에 큰 위협을 느끼는 수준이 될 것으로 생각되며 급격하게 떨어지는 경제성으로 인해 바이오연료 상용화에 큰 지장이 초래될 것으로 예상된다. 이에 덧붙여, 수 억 명에 달하는 기아 인구나 늘어나는 빈곤층 문제가 세계적으로 이슈화됨에 따라 식용 곡물을 이용한 에너지 생산은 도덕적 비난에 직면해 있다. 따라서, 비식용 원료에 대한 관심과 연구가 세계적으로 활발한 상황이다. 리그노셀룰로오스로 이루어진 목질계 자원은 식용 곡물을 대체할 수 있는 유용한 자원으로 오래전부터 주목받아 왔다^{6)~8)}. 목질계 자원으로부터 바이오에탄올을 생산하는 과정은 5단계로 이루어져 있는데 전처리 공정, (효소적) 당화공정, 발효공정, 생산물 분리공정, 액상 성분 후처리가 그것이다⁷⁾. 리그닌을 분리하고 당화효율을 높이기 위한 다양한 전처리 공정이 개발되었는데 물리적 처리방법으로는 기계적 분쇄, 고압 액화처리, 열분해, 고압열분해, 전자빔, 초음파 등이 있으며 물리화학적 방법으로는 스팀 폭쇄, AFEX(ammonia fiber explosion), 이산화탄소 폭쇄 등이 있고, 화학적 방법으로는 산처리, 염기처리, 오존처리, 유기용매 처리 등이 그리고 생물학적인 방법으로는 미생물 처리와 효소 처리 등이 있다^{8)~10)}. 지난 30년 넘게 이러한 다양한 전처리 공정들이 개발되고 있으나 과도한 에너지가 필요하고, 다량의 폐수가 발생할뿐 아니라 이후의 발효에 악영향을 주는 부산물이 발

생하는 문제로 인해 아직까지 시장을 선도하는 상업적인 공정 개발이 이루어지지 않은 상황이다⁸⁾. 이들 방법 중에서 묽은 산을 이용하는 방법은 광범위하게 진행되고 있으나 묽은 산을 이용했을 때 리그닌 제거가 불충분하거나 전처리 효율이 낮아 이후의 효소 당화 효율이 저해를 받기도 하며, 고온의 반응 온도로 인해 과도한 에너지 소비뿐만 아니라 발효 억제 부산물이 생성되기도 하며, 산 농도가 높을수록 금속 부식성이 높아져 고가의 내산성 설비가 요구된다⁸⁾. 따라서, 묽은 산을 이용한 전처리에서는 반응온도와 산농도를 낮추면서도 전처리 효율을 높이는 것이 관건이라고 할 수 있다. 또 다른 문제로는 목질계 재료로부터 당화를 통해서 얻어지는 복합당 (포도당, 자일로스 등) 중 자일로스의 미생물 가용율이 떨어져 공정의 경제성이 전반적으로 떨어진다는 것인데 아직까지도 뚜렷한 해결책을 내놓지 못하고 있는 실정이다¹¹⁾. 따라서, 미국 에너지부 (DOE) 에서는 유가가 배럴당 40 달러 수준에서도 보급 가능한 목질계 바이오에탄올 생산기술 개발 계획을 지금으로부터 10년 후쯤인 2020년까지 세우고 체계적으로 지원중이다⁵⁾. 본 연구에서는 목질계로부터 바이오에탄올을 생산하는 공정의 첫번째 단계인 전처리방법 중 묽은 산처리 방법에 대한 심도있는 연구를 목적으로 하고 있으며 마이크로웨이브나 초음파 등을 함께 도입함으로써 전처리 효율을 높이하고자 하였다.

2010년 기준 전국적으로 옥수수는 약 7만 4천톤 가량이 생산되고 있으며 강원도는 이중 43% 정도인 3만 2천톤을 생산하고 있으며 충청북

도가 29% 정도인 2만 2천톤 정도를 생산하고 있다¹²⁾. 그에 따라 다량의 폐옥수수대가 발생되고 있으나 사료와 난방용으로 사용되는 일부는 제외하고 대부분은 버려지고 있는 실정이다. 이는 옥수수대에만 한정된 것이 아니라 우리나라 농업부산물의 80% 이상이 버려지고 있는 상황¹⁰⁾임을 감안하면 이들을 활용하여 바이오에너지를 만드는 것은 지구적인 차원이거나, 국가, 지역적인 차원에서 큰 의미가 있다고 하겠다. 또한 본 연구의 결과는 유사 농업폐기물 (벼짚, 보릿짚, 왕겨, 콩대, 고추대 등)의 바이오에너지화를 촉진시킬 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1 옥수수대

본 연구에 사용된 옥수수대는 강원도 홍천지역에서 2010년 수확이 끝난 후 들판에 폐기된 것을 2011년 5월에 수거하여 수돗물로 세척하고 건조한 후 아래 [Fig. 1]과 같은 과정을 거쳐 실험에 사용하였다. 즉, 폐옥수수대를 믹서기에 들어갈 정도로 칼로 절단하여 가정용 믹서기 (한일산업 FM-909T(C), 한국)로 1차 처리한 후 이를 분쇄기 (Culatti AG MFC CZ13, Switzerland)를 이용하여 2차로 처리한 후 재차 건조하여 실험에 사용하였다. 사용한 폐옥수수대 분말을 입도분석기 (Clulter LS-230, USA)로 분석한 결과 직경이 대략 500 μm로 나타났다. 건조한 시료는 수분분석기 (OHAUS MB45, Switzerland)로 수분의 함량을 측정하였으며 8.43%로 나타났다.



[Fig 1] Preparation of Wasted Corn Stalk for Experiment. (from left : cut, 1st Pulverization, 2nd Pulverization)

2.2 분석 방법

옥수수대의 당 분석은 미국 NREL (National Renewable Energy Laboratory)에서 제시한 방법 (NREL/TP-510-52623)을 사용하였다¹⁰⁾. 포도당과 자일로스의 분석은 RI 검출기가 부착된 HPLC (PerkinElmer Flexar, USA)를 이용하여 수행하였다. 사용한 칼럼은 Phenomenex 제품 (Luna 5 μ NH₂ 100A, USA)이었으며 acetonitrile을 1.5 mL/min으로 흘리며 분석했다. 소량 검출될 것으로 예상한 갈락토스는 포도당과, 아라비노스와 만노스는 자일로스와 용출 시간이 겹쳐 따로 분석을 하지 않았다. 고체 시료의 조성 중 글루칸(glucan)과 자일란(xylan) 함량은, 시료를 72 % 황산용액에 넣어 30°C 항온수조에서 2시간 반응시킨 다음 121 °C 오토클레이브에서 60분간 반응시킨 후 탄산칼슘으로 중화시키고 원심분리기로 침전물을 제거한 후 0.2 μ m 필터 (Whatman, USA)로 한번 거른 후 HPLC로 당을 분석함으로써 결정하였다¹⁰⁾. 고체 시료의 리그닌 및 회분 분석 또한 NREL 방법 (TP-510-42618)에 따라서 수행하였다¹⁰⁾. 즉, 건조한 폐옥수수대를 72 % 황산용액으로 2시간 반응시킨 후 다량의 증류수가 포함된 환류 장치 (EYELA CCA-1110, Japan)에서 4시간 잔류당을 추출한 다음 다시 120 °C에서 12 시간 건조한 후에 질량을 측정하여 질량 변화로써 리그닌 함량을 결정하였다. 회분함량은 건조한 폐옥수수대 시료를 575 °C의 전기로 (LENTON AF11/6, England)에서 4시간 회화시킨 후 남은 질량을 측정함으로써 결정하였다. 전처리 전후의 시료의 변화는 주사전자현미경(SEM, Hitachi Hitachisu-70, Japan)으로 관찰하였다.

맑은 황산으로 전처리한 후 생성된 당(자일로스, 포도당)의 양을 측정함으로써 당 수율을 계산하게 되는데 전처리 후 시료는 산성이므로 탄산칼슘으로 먼저 중화시켰다. 이 때 침전물을 제거하기 위하여 0.2 μ m 크기의 필터로 시료를 처리하였다. 처리한 시료는 칼럼을 보호하기 위하여 acetonitrile과 1:2의 비율로 섞은 후 다시 같은 필터로 처리한 후에 HPLC에 20 μ L 주입하였다.

2.3 전처리 과정

맑은 황산을 이용한 방법에서는 고체시료 5 g에 농도가 1~3 %인 맑은 황산용액 100 mL에 주입하였으며 (즉, 고액비 1:20) 오토클레이브 (제이오틱 AC-12, 한국)를 이용하여 전처리를 하였다. 즉, 맑은 황산처리라 함은 낮은 농도의 황산 용액에 포함된 시료에 열을 가하여 가수분해를 유도하는 것이라 할 수 있으며 본 연구에서는 오토클레이브를 이용하여 열을 가하였다. 마이크로웨이브의 효과를 알아보기 위해서 시료와 맑은황산 용액 비율인 고액비를 역시 1:20로 하여 파장이 12.245 cm인 마이크로웨이브 반응기 (Milestone Start SYNTH, USA)에 넣고 일정한 온도, 파장, 시간 동안 처리를 하였다. 초음파의 영향을 알아보기 위한 실험에서는 고액비를 1:20으로 했을 때 폐옥수수대 분말이 액상에 부유하는 문제가 발생하여 고액비를 1:10으로 하여 슬러리 형태가 되도록 하여 실험하였다. 초음파기기 (Branson 450, USA)의 강도는 40 w이며 기기의 안전성 때문에 30초 가한 후 2분간 쉬는 사이클을 20회 하여 총 10분간만 가하는 것으로 하였다. 그 외 복합 전처리의 효과를 보기 위해서 앞에서 언급한 마이크로웨이브 반응기 혹은 초음파기기를 처리한 후에 맑은 황산으로 처리하여, 맑은 황산으로만 처리한 것과 비교 분석하였다. 전처리의 효율은 에너지 사용량, 설비비용, 시간, 당수율 등등을 전반적으로 고려하여 하지만 본 연구에서는 당 수율을 중심으로 효율을 고찰하였다.

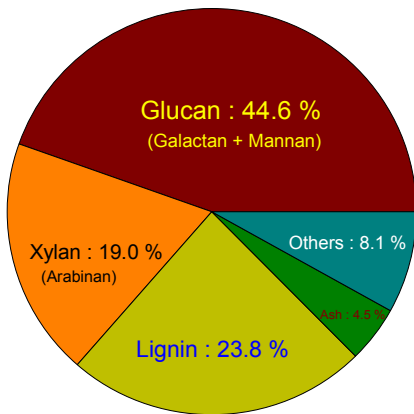
2.4 통계분석

실험계획 설계 및 분석은 통계패키지인 Minitab 한글판 15 버전을 사용하였다. 여러 요인들이 개별적으로 반응값 (결과치)에 어떤 영향을 주는지와 요인들 간의 상호작용이 반응값에 주는 영향을 알아보기 위하여, 모든 인자와 각 수준의 모든 조합에 대해서 실험을 실시하는 완전요인배치법 (Full Factorial Design)을 수행하였고 결과 값을 동일 패키지로 분석하였다. 완전요인 배치법에서는 주효과와 더불어 모든 교호작용(interaction)의 영향을 살펴 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강원도 폐옥수수대의 조성

폐옥수수대 성분 분석은 앞에서 언급한 미국 NREL 방법에 따라 진행하였다. 정확한 결과를 얻기 위해 5 개의 시료를 분석하였으며 각 시료는 ± 5 % 이내의 값을 보였다. [Fig. 2]에서 보듯이 폐옥수수대는 글루칸 44.6 %, 자일란 19.0 %, 리그닌 23.8 %, 회분 4.5 % 등으로 구성되었으며 이 값들은 이후 실험에서 전처리 및 당화의 효율 계산에 기준값으로 사용되었다. 본 실험의 결과를 [Table 1]에 보인 미국 NREL 옥수수 목질 부산물(corn stover) 구성 성분과 비교해 보았다. 흥천 옥수수대의 글루칸의 함량은 8 % 정도 높은 반면 자일란 함량은 3 % 정도 낮게



[Fig. 2] The composition of wasted corn stalk from Gangwon province.

[Table 1] The Composition of Corn Stover Analyzed by NREL, USA.

Component	Composition (%)
Glucan	36
Xylan	22
Galactan	2
Arabinan	3
Mannan	0.3
Lignin	17
Ash	6
Others	13.7
Total	100

나타났다. NREL 실험결과에서 옥수수 목질 부산물의 부위별 성분 함량이 다르고 (예, 글루칸 33.6 %~41.2% ; 자일란 20.7~29.7%), 본 연구에서는 글루칸 비율에 갈락탄과 만난이 그리고 자일란 비율에 아라비난이 포함되어 있고, 또 세척 공정 후에 글루칸과 자일란의 함량이 다소 높아지는 경향이 있다는 것을 감안하더라도 흥천 폐옥수수대의 글루칸의 함량이 비교적 높은 것은 특이할만하다. 리그닌은 본 연구에서 사용한 시료가 약 7 % 높았으며 회분의 함량은 1.5 % 낮게 나타났다.

3.2 완전요인 배치법을 통한 묽은 황산 전처리 효율 특성 분석

묽은 황산을 이용한 전처리에서는 온도, 처리 시간, 황산 농도 등 세 가지 인자가 중요하며 이 세 가지 인자의 효과에 대한 연구들이 이루어져 왔다^{8)~10)}. 일반적으로 온도가 높을수록, 전처리 시간이 길수록, 황산의 농도가 높을수록 전처리 효율이 높아지는 경향이 있지만 높은 황산농도는 장치의 부식을 유발하고 전처리 후 증화에 많은 어려움을 유발할 수 있고, 높은 온도는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 과분해시켜 HMF(hydroxymethylfurfural)나 furfural, 타르(tars) 및 여러 성분들을 만들어내고 이들은 발효과정에서 미생물을 억제하는 작용을 한다^{11)~14)}. 따라서 가장 좋은 전처리 조건을 도출하기 위한 최적화 연구가 시도되었다^{10)~15)}. 폐옥수수대와 같은 농업부산물인 고추대를 대상으로 한 묽은 황산 전처리 공정을 반응표면분석법으로 분석한 연구에서 최고의 자일로스 수율을 얻기 위한 조건은 147 °C, 21분의 처리시간, 2.8 % 황산농도로 나타났으며 이 때 71 %의 자일로스 수율을 얻었다고 보고하였다¹⁰⁾. 그러나 이 온도는 에너지 측면에서 여전히 높은 것으로 생각되며 특별한 장치를 요구하기 때문에 더 낮은 온도에서 높은 당 수율을 얻을 수 있다면 좋은 전처리 방법이 될 것이다.

본 연구에서는 온도, 처리 시간, 황산 농도를 대상으로 이들이 당 수율에 어떤 영향을 주는지

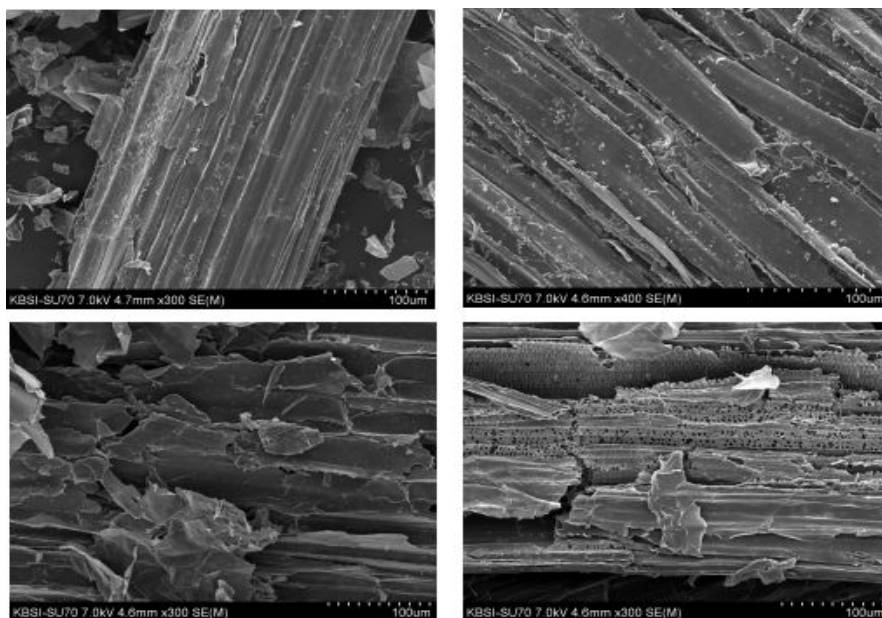
를 통계적으로 분석하였다. 통계분석은 완전요인 분석(Full Factorial Design)으로 하였으며 3 인자, 3 수준으로 하였다. 온도는 초기에 80, 100, 120 °C, 시간은 30분, 45분, 60분, 황산농도는 1%, 2%, 3%로 하였으나 온도가 80 °C에서는 어떤 조건에서도 전처리가 되지 않아 (자일로스 농도 ~ 0.5 g/L) 온도를 100, 110, 120 °C로 변경하여 실험을 수행하였다. [Table 2]는 실험 설계 및 실험 데이터를 보여주고 있다.

이 데이터를 통계적으로 분석한 결과 각 요인들의 주효과는 당 (자일로스, 포도당) 수율에 유

의한 영향을 주었으나 교호작용들의 효과는 통계적으로 무의미한 것으로 나타났다. 따라서 각 주효과가 당 수율에 어떠한 영향을 주는지를 아래에 분석하였다. [Fig. 3]은 수준 (3,3,3), 즉 120 °C, 3% 황산, 60 min 조건에서 전처리 후 옥수수대 재료의 구조 변화를 SEM으로 촬영한 것이다. 묽은 황산으로 전처리를 한 옥수수대의 조직이 파괴되고 공극이 발생한 것이 보이며 이로 인해서 표면적이 크게 넓어졌음을 육안으로 확인할 수 있었다.

[Table 2] Full Factorial Design and Experimental Data for Dilute Sulfuric Acid Pretreatment

Run order	Standard order	Temperature	Time	Concentration	Xylose (%)	Glucose (%)
1	26	3	3	2	82.0	6.2
2	9	1	3	3	31.0	4.0
3	19	3	1	1	60.8	3.5
4	2	1	1	2	1.6	0.0
5	15	2	2	3	38.5	4.7
6	10	2	1	1	3.9	1.2
7	5	1	2	2	9.5	1.1
8	21	3	1	3	63.9	4.3
9	25	3	3	1	71.4	4.2
10	23	3	2	2	73.7	5.1
11	24	3	2	3	79.4	5.1
12	16	2	3	1	17.8	3.7
13	4	1	2	1	2.8	0.5
14	14	2	2	2	23.1	4.0
15	27	3	3	3	75.4	5.5
16	12	2	1	3	24.4	4.5
17	1	1	1	1	0.0	0.0
18	18	2	3	3	57.6	5.3
19	22	3	2	1	69.3	3.3
20	6	1	2	3	34.5	2.9
21	3	1	1	3	1.4	0.5
22	8	1	3	2	14.0	1.9
23	11	2	1	2	10.7	2.3
24	17	2	3	2	42.6	4.6
25	20	3	1	2	72.1	4.5
26	13	2	2	1	7.8	0.9
27	7	1	3	1	2.8	0.2



[Fig. 3] The photographs of SEM images before and after dilute sulfuric acid pretreatment.
(up) : before pretreatment, (down) : after pretreatment

3.2.1 자일로스 수율에 대한 주 효과

아래 [Fig. 4]는 자일로스 수율에 대한 각 인자의 주 효과를 나타낸 것이다. 시간과 황산농도가 증가할수록 수율은 선형적으로 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있으나 온도의 경우에는 100 °C에서 110 °C로 높였을 때는 수율이 약 15 % 정도, 120 °C로 높였을 때는 60 % 이상 급격하게 증가함을 알 수가 있었다. 주 효과의 크기를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 회귀 분석을 실시하였으며 결과 식은 아래와 같다.

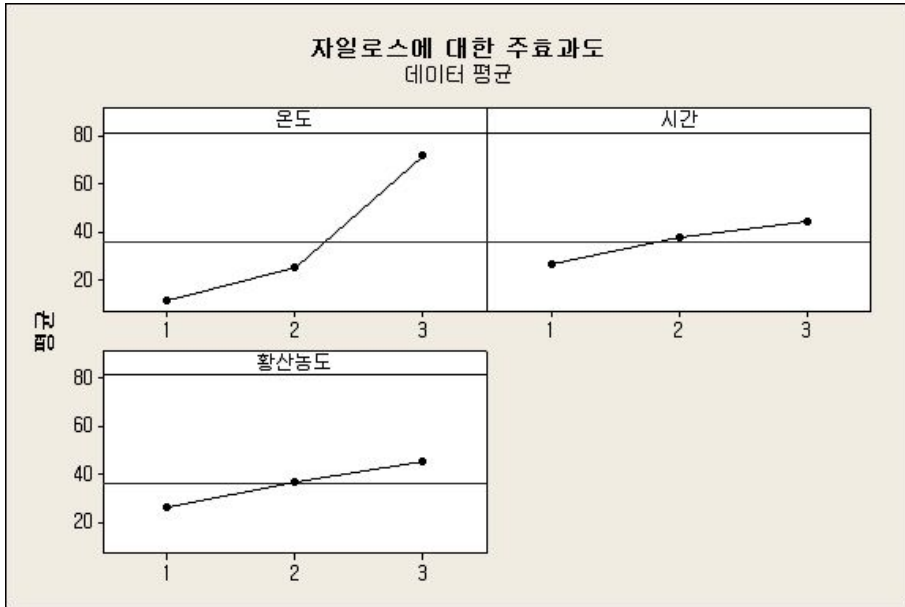
$$\begin{aligned} \text{자일로스 수율} \\ = -61.3 + 30.6 \times \text{온도} + 8.66 \times \text{시간} \\ + 9.42 \times \text{황산농도} \quad (R^2=87.0 \%) \end{aligned}$$

결정계수(R^2)가 87.0 %라는 것은 자일로스 수율을 세 가지 인자로서 87.0 % 예측할 수 있다는 것이며 (즉, 자일로스 수율 변화의 87.0 %는 세 가지 인자 때문) 이는 상당히 높은 값이라 할 수 있다. 나머지 13.0 %는 알 수 없는 요인 (실

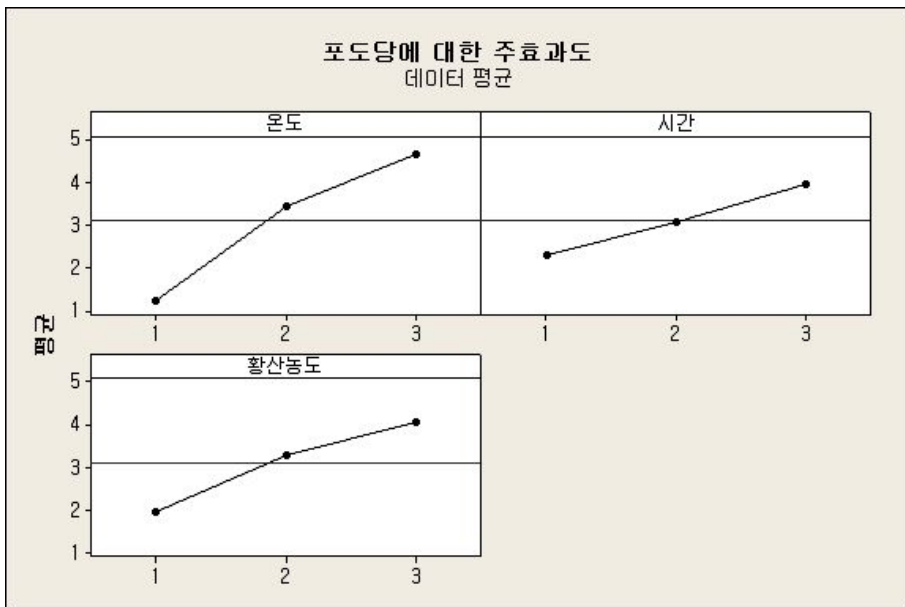
험 오차 등)에 의한 것임을 나타낸다. 이 회귀분석식을 통하여 자일로스 수율을 계산하고자 할 때는 요인들의 절대값이 아니라 코드(1,2,3)로 환산된 값을 대입하면 된다. 회귀식의 계수를 보면 자일로스 수율에 대한 온도의 영향이 시간과 황산농도의 영향에 비해서 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 온도는 시간과 황산농도에 비해 각각 3.5배와 3.2배 높은 영향을 주는 것을 알 수 있다. 80 °C에서는 어떠한 조건에서도 자일로스가 거의 생성되지 않았다는 사실까지 감안한다면 묶은 황산을 이용한 전처리에서 온도가 무엇보다 중요하다고 할 수 있다. 황산농도와 시간의 영향을 비교하면 황산농도가 약간 더 높은 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

3.2.2 포도당 수율에 대한 주 효과

아래 [Fig. 5]는 포도당 수율에 대한 각 인자의 주 효과를 나타낸 것이다. 포도당의 경우는 자일로스나 달리 온도, 시간, 황산농도 값이 증가할수



[Fig. 4] The effect of major factors on xylose yield.



[Fig. 5] The effect of major factors on glucose yield.

록 거의 선형적으로 수율이 증가됨을 알 수 있었다. 그러나 어느 경우에서든 수율이 5 % 내외의 낮은 값을 보였다. 이러한 결과는 전처리를 통하

여 자일로스의 상당한 부분을 얻을 수 있으나 포도당의 경우는 전처리 후 별도의 공정을 거쳐야 한다는 것을 의미한다. 포도당 수율에 대한 회귀

분석을 실시하였으며 그 식은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{포도당 수율} \\ = -4.09 + 1.70 \times \text{온도} + 0.827 \times \text{시간} \\ + 1.06 \times \text{황산농도} (R^2=87.1\%) \end{aligned}$$

이 식에서는 온도가 시간이나 황산농도에 비해 포도당 수율에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있으나 포도당 수율에 대한 온도 계수(1.70)가 자일로스 수율에 대한 온도 계수 (30.6)와 비교하면 5.6 %에 불과하였다. 또, 포도당 수율 절대 값 자체가 상당히 낮다는 사실을 감안하면 세 가지 인자 모두 포도당 수율에 대해서는 주목할만한 영향을 주지는 않는다고 말할 수 있다.

3.3 마이크로웨이브 반응기를 이용한 전처리

3.3.1 마이크로웨이브 반응기만을 이용한 전처리

시료를 묽은 황산용액에 넣은 후 가열 없이 마이크로웨이브로만 처리하는 방법의 전처리 효율에 대해서 살펴보았다. 본 연구에서 사용한 마이크로웨이브 반응기에서는 온도, 세기, 시간 등을 조절할 수 있도록 되어 있다. 본 연구에서는 이 세 가지 인자의 영향을 통계적으로 분석하기 위하여 반응표면분석법을 처음에 실시하였다. 3 가지 황산농도 (1, 2, 3 %), 3 가지 온도 (50, 65, 80 °C), 3 가지 세기 (300, 400, 500 W), 3 가지 시간 (30, 45, 60 분)으로 하여 실험을 수행하였으나 모든 경우에 있어서 자일로스 수율이 5 % 이하로 나타났으며 포도당은 전혀 검출이 되지 않았다. 따라서, 실험 범위 내에서는 마이크로웨이브 반응기를 사용한 전처리는 효과가 없는 것으로 나타났다. 따라서, 마이크로웨이브가 전처리에 과연 효과가 있는가 여부부터 살펴볼 필요가 있어 반응 가능한 최대의 조건에서 당 수율을 알아보기로 하였다. 온도의 경우는 100 °C 이상이 되었을 때는 급격한 수분 증발로 인해 냉각장치가 용량을 초과하여 시료가 타버리는 현상이 발생하였으므로 온도는 100 °C로 하였으며

제조사에서 제시한 최대 출력인 1.2 Kw 보다 조금 낮은 1 Kw로, 그리고 묽은 황산 전처리에서 최대 1시간을 처리하는 것을 감안하여 마이크로웨이브 반응기에서도 최대 시간을 1시간으로 결정하였다. 이러한 조건에서 묽은 황산 3 %를 사용했을 때 자일로스와 포도당 수율 각각 53.3 %와 4.41 %를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 마이크로웨이브를 전처리에 사용할 수 있다는 가능성을 제시해주고 있지만 묽은 황산을 이용한 전처리와 비교하면 상대적으로 낮은 값이기 때문에 마이크로웨이브만을 이용한 전처리에는 한계가 있다고 할 수 있다.

3.3.2 마이크로웨이브 반응기와 묽은 황산을 이용한 전처리

마이크로웨이브 반응기로 한 번 처리한 시료를 묽은 황산 처리했을 때 당 수율이 어떻게 변화하는지 알아보았다. 기준이 되는 묽은 황산 처리 시료는 황산 1 %, 110 °C에서 60 분 처리한 것으로 하였다. 더 높은 황산 농도와 온도를 적용했을 경우 80 %에 이르는 자일로스 수율을 얻을 수 있지만 그렇게 했을 경우에는 마이크로웨이브 효과를 정확하게 파악하기 곤란하기 때문에 다소 낮은 조건을 선택하였다. 실험 결과는 다음 [Table 3]에 보였다. 결과에서 보는 바와 같이 1:20의 고액비로 1 % 황산용액에 넣은 시료를 마이크로웨이브로 한 번 처리한 후에 묽은 황산으로 전처리했을 때 자일로스 수율이 218.5 %, 포도당 당 수율은 121.6 % 증가하였다. 특히 자일로스 당 수율이 2 배 이상 증가했다는 것은 의미있는 결과라고 할 수 있다.

[Table 3] Effect of Microwave Prior to Dilute Sulfuric Acid Pretreatment on Sugar Yield

Pretreatment method	Xylose (%)	Glucose (%)
Dilute sulfuric acid	17.8	3.7
Microwave + Dilute sulfuric acid	38.9	4.5
Enhancement (%)	218.5	121.6

3.4 초음파를 이용한 전처리

3.4.1 초음파만을 이용한 전처리

초음파는 미생물의 세포벽을 파쇄하기 위해서 생물공학분야에서 널리 사용되는 있는 장치이다. 본 연구에서는 이 초음파를 폐옥수수대 전처리에 도입하여 보았다. 고액비 1:10으로 1 % 황산용액에 넣은 시료를 초음파만으로 전처리했을 때는 자일로스와 포도당 수율이 모두 0.1 % 이하로 나타났다. 따라서, 초음파만을 단독으로 사용하는 것은 전혀 효과적이지 못함을 알 수 있었다.

3.4.2 초음파와 묹은 황산을 이용한 전처리

앞서의 마이크로웨이브 반응기에서와 마찬가지로, 기준이 되는 묹은 황산 처리 시료는 황산 1 %, 110 °C에서 60 분 처리한 것으로 하였고 초음파에 처리 한 후 묹은 황산 처리시 당 수율에 어떤 차이를 보이는 가를 역시 [Table 4]에 나타내었다. 결과에서 보듯이 초음파로 먼저 처리한 후 묹은 황산 처리했을 때 자일로스 수율은 143.8 %, 포도당 수율은 178.4 % 증가하였다. 이러한 결과는 묹은 황산 전처리 전에 초음파를 적용했을 때 당 수율을 상당히 높일 수 있음을 의미한다.

4. 결론

1. 강원도 홍천에서 수거한 폐옥수수대의 조성 분석 결과 글루칸 44.6 %, 자일란 19.0 %, 리그닌 23.8 %, 회분 4.5 %, 기타 8.1% 등으로 구성되

어 있었다.

2. 묹은 황산을 이용한 전처리에서 3가지 인자 (온도, 시간, 황산농도)를 대상으로 한 통계적인 분석에서 자일로스 수율에는 온도가 가장 큰 영향을 주는 변수로 나타났으며 회귀분석에서 온도 계수는 시간과 황산농도 계수에 비해 각각 3.5 배와 3.2 배 높은 것으로 나타났다.
3. 역시 같은 실험의 통계적인 분석 결과는 포도당 수율에도 온도가 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 회귀분석의 온도 계수는 시간과 황산농도 계수에 비해 각각 2.1배와 1.6배가 높았다. 또한, 자일로스 수율에 대한 온도 계수 (30.6)에 비해 포도당 수율에 대한 온도 계수 (1.70)는 상당히 낮았다. 이는 어떤 조건에서건 포도당 수율이 5 % 미만으로 전처리에서 포도당 수율은 매우 낮은 것이 반영된 것이라 할 수 있다.
4. 전처리를 위해 마이크로웨이브나 초음파를 단독으로 사용했을 때는 효과가 크지 않거나 (마이크로웨이브 : 자일로스 53.3 %, 포도당 4.4 %) 효과가 거의 없는 것으로 나타났다 (초음파 : 자일로스 포도당 모두 0.1 %). 그러나 마이크로웨이브와 묹은 황산을 복합적으로 사용했을 때 자일로스 수율 218.5 %, 포도당 수율 121.6 % 증가함. 초음파를 묹은 황산처리와 복합적으로 사용했을 때도 자일로스와 포도당 수율이 각각 143.8 %와 178.4 % 증가하였다. 그러나, 기준 포도당 수율이 낮기 때문에 포도당 수율 증가 절대 값은 크지 않았다.

사사

본 연구는 강원지역환경기술개발센터의 2011년도 연구과제지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한, 분석과 관련하여 많은 도움을 주신 단국대학교 응용화학공학과 의 오경근 교수님께도 진심어린 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. Antoni, D., Zverlow, V. V., and Schwarz, W.

[Table 4] Effect of Ultrasonication Prior to Dilute Sulfuric Acid Pretreatment on Sugar Yield

Pretreatment method	Xylose (%)	Glucose (%)
Dilute sulfuric acid	17.8	3.7
Ultrasonication + Dilute sulfuric acid	25.6	6.6
Enhancement (%)	143.8	178.4

- H., "Biofuels from Microbes", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 77, pp. 23~35. (2007).
2. Jeon, D. J., and Yeom, S. H., "Two-step bioprocess employing whole cell and enzyme for economical biodiesel production", *Korean J. Chem. Eng.*, 27(5), pp. 1555~1559. (2010).
 3. 상병인, 김용환, "차세대 수용연료로서의 바이오부탄올 생산 기술", *NICE*, 26(6), pp. 704~709. (2008).
 4. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, "Renewables Global Status Report 2007", (2008).
 5. 지식경제부, "신재생에너지 백서", pp. 344~363. (2008).
 6. Taherzadeh, M. J., and Karimi, K., "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production : A Review", *Int. J. Mol. Sci.*, 9, pp. 1621~1651. (2008).
 7. Hendriks, A. T. W. M., and Zeeman, G., "Review : Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technol.*, 100, pp. 10~18. (2009).
 8. 김영숙, "목질계 바이오에탄올 생산의 전처리 기술에 관한 연구동향", *목재공학*, 37(3), pp. 274~286. (2009).
 9. 황보준권, 서재건, 광영세, "목질계바이오매스로부터 바이오에탄올 생산을 위한 전처리기술 개발", *RIST 연구논문*, 23(2), pp. 126~131. (2009).
 10. 원경연, 오경근, "농업부산물 고추대 (Pepper Stem)를 이용한 묽은 황산 자일로스 분별공정의 최적화", *KSBB J.*, 24, pp. 361~366. (2009).
 11. 이명구, 조대행, 김용환, 이진원, 이종호, 김승욱, 조재훈, 이도훈, 김상용, 박철환, "바이오매스 유래의 저해물질이 에탄올 생산에 미치는 영향", *KSBB J.*, 24, pp. 439~445. (2009).
 12. 정태수, 오경근, "목질계 바이오매스의 묽은 산 가수분해 공정에서 포도당 분해물 거동", *KBSS J.*, 24, pp. 267~272. (2009).
 13. 통계청 농업통계과, "잡곡 생산량" (2011).
 14. Almeida, J. R. M., Modig, T., Petersson, A., Hahn-Hagerdal, B., Liden, G. M. F. and Gorwa-Grauslund, M. F., "Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*" *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82(4), pp. 340~349. (2007).
 15. Schell, D. J., Farmer, J., Newman, M. and McMillan, J. D., "Dilute Sulfuric acid pretreatment of corn stover in pilot-scale reactor investigation of yields, kinetics, and enzymatic digestibilities of solids", *Biochem. Biotechnol.*, 105, pp. 69~85. (2003). 