

# 광 생물학적 물 분해 및 CO<sub>2</sub> 고정화에 의한 수소생산

김 미 선

한국에너지기술연구소 바이오매스연구팀

## Hydrogen Production Through Photo-biological Water Splitting and CO<sub>2</sub> Fixation

Mi-Sun Kim

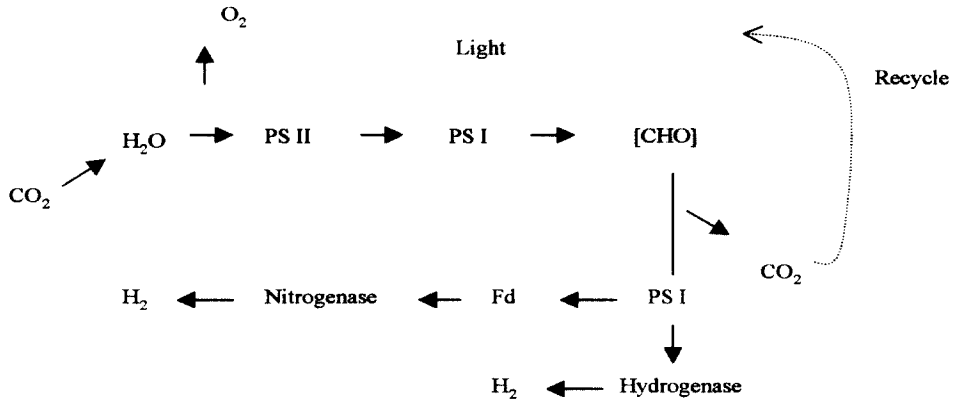
Biomass Research Team, Korea Institute of Energy Research, Dae-Jeon, Korea  
305-343,

### 1. 서론

수소에너지는 연료로서의 우수한 특성과 함께, 1970년대 '에너지 위기'를 겪으면서 화석에너지를 대신할 대체에너지로서 그 중요성이 인식되기 시작하였다. 그 후 장기적인 화석연료의 사용으로 초래된 지구 온난화 현상을 비롯한 환경 문제는 이제 1990년대에 '지구환경 위기'를 겪으면서 환경 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 청정에너지로 각광을 받고있다. 이와같은 대체·청정에너지로 그 중요성이 부각되고있는 수소는 21세기 에너지 시스템을 실현할 수 있는 높은 가능성을 갖고있다. 현재까지 상용화된 수소제조기술은 주로 석유나 천연가스 열분해에 의하여 제조되거나 다른 화학공정의 부산물

로 주로 얻어지고 있다. 그러나 화석연료의 부존성 및 편재성에 의한 국가간 긴장과 지구환경 오염등의 심각한 문제 때문에 장차 궁극적인 수소제조 기술은 태양광, 수력, 풍력과 같은 대체에너지를 이용하여 물로부터 수소를 제조해야 할 것으로 전망하고있다.

생물학적 물 분해에 의한 수소생산 기술은 1800년 대 부터 광합성 수소생산 미생물의 분리 및 기초 연구가 진행되었으나, 연구 규모가 실험실적 규모에 오랫동안 머물러 있었다. 최근 일본 NEDO에서 추진한 環境調和形水素製造技術 (1991년-1999년) 및 미국 Hawaii Natural Energy Institute, IEA Annex-15 (1999년-2001년)에서 추진하는 생물학적 수소생산 기술연구는 기초 연구 단계를 벗어나 대규모 수소생산과 관련사업



PS I, photosynthetic system I; PS II, photosynthetic system II; Fd, ferredoxin  
 미생물: - Algae (green, blue- green); Purple non-sulfur bacteria

그림 1 광합성 미생물의 수소생산 mechanism  
 (indirect biophotolysis)

을 구체화하고 있다. 이는 자연계에 존재하는 수소 생산력이 우수한 미생물이 태양에너지를 받아서 미생물 자체가 갖는 고유의 광합성 작용에 의해 물을 분해하고 공기 중 CO<sub>2</sub>를 고정화하는 과정에 균체가 성장하며, 이로부터 수소를 발생하는 현상으로 마치 식물체가 태양에너지를 이용하여 잎과 꽃을 피우고 열매를 주는 것과 유사한 광합성 작용이다. 즉, algae, cyanobacteria, purple non-sulfur bacteria와 같은 자연계 미생물은 각각 녹색과 붉은색을 띠는 미생물로 태양에너지 중 일정한 파장의 빛을 흡수하여 물과 유기물로부터 수소를 발생시킨다. Cyanobacteria는 또한 공기중의 이산화탄소를 흡수하여 균체가 성장하고 이와 같이 생성된 균체는 일정 조건에서 태양에너지를 이용하여 hydrogenase, nitrogenase와 같은 효소들이 활성화되어 수소가스를 발생하게 된다. 아래 그림은 대표적인 광합성 미생물의 수소 발생 mechanism을 도식화 한 것으

로 미생물의 종류에 따라 약간의 차이는 있다. (그림 1) 이와 같은 미생물에 의한 수소 생산 기술은 동시에 산소 발생, 이산화탄소 흡수 등 환경에 이로운 방향으로 진행될 뿐만 아니라, 미생물 자체가 갖는 생물 산업성도 높아서 vitamin, 천연색소, 피부암 치료제 등의 고부가가치 물질의 생산도 활성화된다.

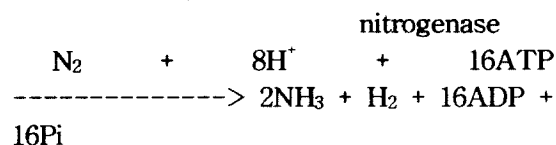
## 2. 생물학적 수소생산

### 2.1 미생물

수소 생산 광합성 미생물은 세균(bacteria)과 조류(algae)로 구분되는데 (표 1) 대표적인 세균에는 purple non-sulfur 세균인 *Rhodospseudomonas* 속이 있으며, 조류로는 green algae인 *Scenedesmus* 속 및 blue green algae (=cyanobacteria) 인 *Anabaena* 속의 미생물이 있다.

Purple sulfur 세균인 *Chromatium vinosum*은 빛이 있는 조건에서 CO<sub>2</sub>를 고정하며, 분자 상 수소를 electron donor로 이용했다는 보고 이후, *Chromatium* 속 및 *Rhodospirillum rubrum*이 빛이 없는 조건에서 formate를 수소와 CO<sub>2</sub>로 분해하여 수소를 발생하였고, 또한 빛이 존재하며, 질소 및 암모니아 이온이 존재하지 않을 경우도 수소를 발생하였는데 이는 nitrogenase가 양성자를 분자상 수소로 환원시켜 수소를 발생하였다고 보고하였다. 미생물이 갖는 수소생산 기작은 광합성 미생물이라도 광이 있는 조건과 광이 없는 조건에서 발생하는 수소생산 경로가 다를 뿐만 아니라, 기질의 종류 및 미생물 고유의 효소계에 의해서도 달라진다.

수중에서 서식하는 미생물 중에는 물로부터 전자와 양성자를 공급받고, 태양광에 에너지원으로 하여 수소를 생산하는 green 및 blue-green algae가 있다. blue-green algae를 다른 조류와 구분하여 cyanobacteria라고 명명하며, 이 미생물은 최소의 미네랄 염과 빛 에너지를 이용하여 공기 중의 CO<sub>2</sub>를 고정하고 물로부터 수소와 산소를 발생한다. 이 미생물은 자연계에는 어디에서나 존재하고, 주로 공기 중 N<sub>2</sub>를 고정하는 nitrogenase 효소에 의해 수소를 발생한다. 즉 아래 식에서와 같이 N<sub>2</sub> 환원은 언제나 H<sup>+</sup>가 H<sub>2</sub>로 환원될 때 항상 동반되는 과정이며, ATP를 필요로 한다.



Cyanobacteria 일종인 담수 및 해수 *Synechococcus* 속은 공기 중 N<sub>2</sub>를 빛이 없을 때 고정하고, 빛이 있을 때 O<sub>2</sub>를 발생하므로 nitrogenase 작용에 필요한 에너지원은 광합성에 의해 제공된다. 또한 filamentous,

non-heterocytous cyanobacteria *Plectonema*와 *Oscillatoria*도 역시 질소 고정과 산소 발생이 분리되어 있다. 이러한 미생물은 nitrogenase, uptake hydrogenase, reversible hydrogenase 효소에 의해 수소생산이 조절된다. 이 중 nitrogenase가 주요 효소로써 N<sub>2</sub>를 NH<sub>3</sub>로 환원하는 동안 수소를 발생하고, 전자 흐름의 약 25%가 nitrogenase에 의해 수소 발생에 쓰인다. 광합성은 이 반응에 필요한 ATP, reductant, electron을 제공하며 nitrogenase에 직접적으로 전자를 주는 것은 heterocysts에 존재하는 환원 상태의 ferredoxin이다. 반면 혐기성 질소 고정 cyanobacteria, 즉 *Anabaena*와 *Nostoc* 속은 공기 중 O<sub>2</sub>에 민감하여 수소 발생 효소인 nitrogenase의 합성과 작용이 방해받는다.

물을 기질로 사용하여 수소를 생산하는 광합성 미생물 외에도 유기산 및 당을 기질로 높은 효율의 수소를 발생하는 미생물도 있다. 유기산 존재 하에 광합성 purple non-sulfur 세균인 *Rhodospseudomonas* 속의 미생물은 빛 흡수체인 bacterio-chlorophyll (BChl)이 장파장 (>600nm)의 빛을 흡수하여 방출한 전자가 인산화 반응을 거쳐 ATP를 생성하거나, 또는 ferredoxin에 전달되어 N<sub>2</sub>가 존재하지 않을 경우, 양성자 (H<sup>+</sup>)가 전자 수용체가 되어 nitrogenase에 의해 수소를 생성하는 것으로 알려져 있다. *R. sphaeroides*는 nitrogenase에 의한 수소 생산과 더불어 일반적으로 hydrogenase도 동시에 존재하여서, 당으로부터 혐기 조건하에서 ferredoxin 중재 및 NADH 산화 반응과 hydrogenase에 의해서 수소 생성하는 것으로도 알려져 있다.

유기물로부터 생물학적으로 수소를 생산하는 미생물은 빛을 필요로 하는 (photosynthetic) 광합성 미생물과 빛을 필요로 하지 않는 (non photosynthetic) 미생

물로 분리된다. 광합성을 하지 않으며 혐기 조건에서 유기물로부터 수소를 생산하는 non photosynthetic 미생물의 대표적인 세균은 *Clostridium* 속으로 수소와 동시에 각종 유기산을 생산하며, 수소로 전환시키는 다양한 기질 이용성을 갖고있어서, 전분계 탄수화물 및 xylan, pectin, mannitol, sorbitol, glycerol, cellobiose, sucrose 등을 분해한다.

2.2.1 직접 광분해

물 분해에 의한 수소발생 연구는 Benemann등이 시금치의 chloroplast 막을 추출하여 수소생산 미생물에서 생성되는 물질인 hydrogenase와 ferredoxin을 섞어 빛을 주었을 때, 물로부터 수소가 생성하는 것을 관찰한 후에 그 가능성을 연구하기 시작하였다. 그후 *Anabaena cylindrica*를 광합성

<표 1> 수소를 발생하는 자연계 미생물

구분	종류
photosynthetic bacteria	<i>Rhodopseudomonas sp.</i> , <i>Rhodospirillum rubrum</i> , <i>Rhodomicrobiumnas capsulata</i> , <i>Rhodomicrobium vannielii</i> , <i>Chromatium vinosum</i> , <i>Thiocapsa roseopersicina</i> , <i>Chiorobium thiosulfatophilum</i>
blue green algae (=cyanobacteria)	<i>Anabaena cylindrica</i> , <i>Synechococcus elongatus</i> , <i>Synechocystis sp</i> , <i>Nostoc muscorum</i>
green algae	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> <i>Chlorella fusca</i> , <i>Scenedesmus obliquus</i> , <i>Ulva lactuca</i>
non-photosynthetic bacteria	<i>Eschericia coli</i> , <i>Porphyriduim curentum</i> <i>Klebsiella pneumoniae</i> <i>Alcaligincs eutrophus</i> , <i>Desulfovibrio vulgaris</i> , <i>Clostridium pasteurianum</i> <i>Methanobacterium sp.</i> , <i>Rhizobium leguminosarum</i> , <i>Azotobacter vineladdii</i>

2.2 종류 및 이론

생물학적 수소생산은 그 원료물질이 물, 바이오매스 또는 가스 여부에 따라서 세 가지로 구분되며 관련된 미생물이나 기술의 이론이 다르다 (표 2).

조건하에서 배양하였을 때도 in vivo에서 수소 생산이 이루어지는 것을 밝혔으며, 이는 1970년대 초기의 '원유파동' 직 후 미국에서 수행되었던 연구 결과이었으며, 실질적으로 미생물로부터 수소 생산 연구의 초기

였으나, 그후 안정된 원유 가격과 에너지 파동의 종결로 사실상 계속적인 연구개발이 이루어지지 못했다. 이러한 광분해에 의한 수소발생은 생물학적 수소생산이 가능하다는 점을 보여주는 연구이었으나, 실질적으로 해결해야 할 어려운 점이 있었다. 즉 물이 분해되면서 발생하는 산소는 최종 효소인 hydrogenase의 작용을 저해하여 수소생성계가 self limitation을 받는다. 이는 실험실적으로 발생하는 산소를 흡착 제거하거나, 산소에 민감하지 않은 hydrogenase를 개발하여 수소생산을 최적화 할 수는 있지만, 대규모 개발에는 현재 어려운 점이 많다.

### 2.2.2 간접 광분해

위와 같은 직접 광분해의 문제점을 극복하기 위하여 물로부터 광분해에 의한 생물학적 수소 생산은 2단계 간접적 광분해로 구체화되고 있다. 즉 표 2의 간접 광분해에서와 같이 1단계에서는 미세조류나 cyanobacteria를 이용하여 광합성 조건에서 물과 공기 중 CO<sub>2</sub>로부터 균체 내에 탄수화물을 저장하며, 산소가 공기 중으로 방출된다. 2단계에서는 불활성 혐기조건인 closed system을 형성하여 저장된 탄수화물로부터 수소를 발생하게 하는 dark photo-fermentation 과정이다. 그러나 이러한 발효에 의해서는 유기물을 약 10-25%만이 수소로 발생하는 저효율 공정이므로, 수소 생산을 최대화하기 위하여 2단계를 광합성 박테리아 특히, purple non-sulfur bacteria 등을 적용하여 nitrogenase가 관여하는 광합성 수소 발생을 지난 10여 년 동안 미국, 일본, 독일 등에서 생물학적 수소 생산 기술로 연구하고 있다.

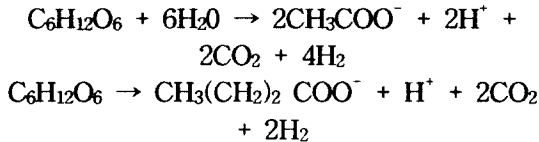
*Anabaena* 속이 생산하는 수소 생산은 균주 성장 상태나 실험조건 (광원효과, 배양기 모양)에 따라서 상당한 차이를 보이고 있으며, 동시에 각 연구에서 표시하는 단위가 일

치하지 않아 상대적 비교가 정확하지 못한 경우도 있다. 즉 수소생산속도를 빛 광 조사 면적과 빛 에너지 단위로 표시하는 것이 바람직하지만, 과거에 발표된 많은 문헌에서는 단위 균체량, 건조균체량, chlorophyll양을 기준으로 한 수소 생산량이 표시되어 있어서 연구간의 비교가 어렵다.

### 2.2.3 Dark Fermentation (혐기발효)

세균에서 바이오매스로부터 dark 및 photosynthetic fermentation을 연속적으로 적용하는 기술은 비교적 최근에 일본을 비롯한 유기성 폐기물이 많은 국가에서 수소 에너지 생산과 유기성 폐기물 처리라는 두 가지 목적에 부합하는 연구로서 활발히 진행되는 반면, 물로부터 생물학적 기술에 의한 수소생산을 오래 전부터 미국, 유럽에서 태양에너지를 이용하는 광합성 미생물 및 반응기에 관한 기초연구가 축적되어 왔다. 수소생산 박테리아는 광이 없는 혐기 발효 조건에서 바이오매스 중의 유기물을 이용하여 배양액 중에 각종 유기산, 유기용매를 축적하고 동시에 수소와 CO<sub>2</sub>를 발생한다. 생성되는 발효산물의 종류와 비율은 초기 배양조건인 pH, 온도, 기질의 종류와 농도, 무기물의 농도 등에 영향을 받을 뿐만 아니라, 이미 발효과정에서 생성된 대사산물인 유기산과 유기용매에 의해서도 수소생성에 영향을 받는다. *Clostridium butyricum*, *Cl. pasteurianum*, *Cl. aceticum*, *Cl. kluveri* 및 *Enterobacter aerogenes*는 가장 잘 알려진 혐기 발효 수소생성 박테리아로서, 현재 이들을 이용한 수소생산에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 균주들은 자체 내 존재하는 생화학 반응인 Embden Meyerhoff 경로 (EMP)를 거쳐 수소, CO<sub>2</sub>, butyrate를 생성하며, 동시에 lactate, acetate, butanol, 에탄올도 생성할 수 있는 발효 경로를 갖는다. 위와 같은 대사 산물의

비는 배양조건에 따라 달라질 수 있으나 대사 과정에서 수소발생은 ferredoxin이 중재하는 NADH 산화 반응에 의한 것으로 총괄적인 산화환원 전위상태가 결정된다. Acetate 및 butyrate가 생성될 경우를 각각 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



즉 혐기발효에 의한 수소생산은 2 mol acetic acid와 동시에 최대 4 mol 수소를 생산한다. 이는 glucose 1 mol로부터 생산할 수 있는 12 mol 수소 중 약 33%의 전환에 불과하지만, 이때 동시에 생성된 acetate는 광합성에 의한 수소생산 기질로서 최적 조건에서 광합성 박테리아에 의해 아래 식과 같이 높은 효율의 수소 발생을 유도할 수 있다. 즉,  $2\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2$

혐기성 박테리아를 이용하여 고농도 유기폐수를 청정 에너지와 여러 가지 산업원료 물질로 전환시키는 연구가 선진국에서는 다각도로 시도되고 있는데, 대개는 수소 생산능 개선을 위한 균체 고정화기술이나 혼합배양, 반응기 형태, 폐수 이용 등의 연구에 주력하는 경향이다. 그러나 식품산업 및 농·수·축산분야의 고농도 유기폐수는 그 성상 자체가 복잡할 뿐더러 공정이나 배출계절에 따른 특성차이도 크기 때문에 폐수별 균종별 기질반응 특성에 관한 보다 심도 있는 기초연구가 필요하다. *C. butyricum*은 대표적인 butyrate 생성 세균으로 EMP를 거쳐 주로 acetate, butyrate,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ 를 생산한다. 이 균주의 대사적 특징은 다양한 가치를 갖는 발효 경로를 가지기 때문에 각종 유기산과 동시에 유기용매도 생산하며, 이에 의해 ATP 생성효율을 조절하는 것이다. 대

사 산물의 비는 배양조건과 균주에 따라 다르다고 보고되어 있다. 또한 Bergy's manual에 의하면 수소를 다량으로 생산하는 *Clostridium*속 균주는 탄수화물로부터 acetate, lactate, butyrate, propionate, succinate를 생산하며, chopped meat carbohydrate배지에서는 유기산과 동시에 butanol, acetone, isopropanol도 생성된 경우를 보고하고 있다.

## 2.2.4 Photosynthetic Fermentation (광합성 발효)

광합성 세균 중 purple non-sulfur bacteria는 장파장의 빛을 이용하며 유기산을 전자 공여체(환원제)로 하여, 혐기 조건에서 수소를 생산한다. 광합성 세균은 자체의 bacteriochlorophyll (BChl)이 장파장의 빛을 받아 전자 전달 기작에 의해 질소 고정화를 한다. 질소고정화에 관여하는 최종효소는 nitrogenase이며,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  등의 질소원이 존재하지 않을 때는  $\text{H}^+$ 을  $\text{H}_2$ 로 환원하여 수소 가스를 발생한다. 또한 대사적인 다양성을 나타내어 호기적 및 혐기적 암조건에서도 모두 성장할 수 있고, 또한 광합성을 할 수 있는 동시에 발효에 의해서도 배양이 가능하다고 알려져 있다. 이러한 다양성 때문에 기질의 이용 효율에 차이는 있지만 단당류, 이당류 및 각종 유기산을 모두 배양기질로 사용할 수 있다. Purple non-sulfur 박테리아는 종 및 속에 따라서 수소 생산능의 차이는 있지만, glucose의 경우 30-40% 이고, lactic acid는 85-90% 까지 가능하다고 알려져 있다. 조류나 광합성 박테리아로부터 생산되는 생물학적 수소의 양은 또한 빛에너지를 이용할 수 있는 최대 양자 효율이 높을수록 많은 수소를 생산하는 것으로 알려져 있는데, 이는 광화학적 parameter인 균주의 reaction center 수 및 안테나 크기 등에 비례한다.

Dark fermentation과 이로부터 발생한 유기산이 광합성 발효에 의해 이론적으로 1 mol glucose로부터 최대 12 mol 수소가 발생하지만, 실질적으로 발효 중에 발생하는 pH 변화, 유기산 생성율 등은 수소생산 효율을 크게 좌우하고, 더욱이 제당, 식품 폐수를 이용할 경우 타 박테리아나 폐수 중에 존재하는 금속이온 및 질소원 종류 등이 수소생산에 영향을 준다. 따라서 기질로부터 수소 발생과 아울러 유기산의 축적을 최대화할 수 있는 발효 조건의 최적화는 생물학적 수소생산의 주요 인자이다. 즉 위 두 발효과정을 정리하면 다음과 같다.

광합성 미생물이 가지는 광분해 메카니즘에 의해 공기 중의 CO<sub>2</sub>를 고정화하면서, 물을 분해하여 수소를 생산하는 기술은 오래 전부터 이상적인 생물학적 수소 생산 방법으로 연구되었다. 이 기술은 주로 담수 및 해수에서 algae와 cyanobacteria의 광합성 및 수소 생산 능력이 뛰어난 미생물의 분리 확보 연구와 아울러 특성을 규명하는 연구가 수행되고 있다. 최근에는 관련미생물의 유전자 배열 및 수소 생산력을 증가시킬 수 있는 각종 기능에 관련한 pigment, light harvesting gene, nitrogenase, hydrogenase,

Dark Fermentation	Photosynthetic Fermentation
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2 + 2CH_3COOH$	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$
$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOOH + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 6H_2$
$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2 + CH_3(CH_2)_2COOH$	$CH_3(CH_2)_2COOH + 4H_2O \rightarrow 4CO_2 + 7H_2$

### 2.2.5 생물 전환반응

광합성 미생물은 CO 가스를 실온에서 1 단계 반응으로 수소로 전환시키는 특성을 가지며, 이는 고온과 촉매가 필요한 화학공정을 생물 공정으로 바꿀 수 있는 장점을 지닌다. 실험실적으로는 현재 가능성이 높은 기술로 평가 되고있지만, 이 반응은 미생물이 반응하는 환경이 수용액 상이므로 CO 가스와 광합성 미생물의 접촉을 높여야 하는 기술적으로 해결해야할 문제점을 갖고있다.

uptake-hydrogenase 등 생화학적 및 유전 공학적 upstream 연구가 IEA Annex 15, 미국 Oakridge Laboratory, 일본 NIBH를 중심으로 이루어지고 있다. 이러한 upstream 의 연구와 아울러 태양광을 효율적으로 이용하기 위해서는 광합성 효율과 수소 생산 효율을 최대화하기 위한 photo-bioreactor 시스템과 실험실 규모에서 pilot plant 규모로 대형화할 수 있는 down stream 연구도 활발하게 연구되고 있으며, 일본 Mitsubishi Co.와 Osaka Nankoh 전력이 연구 중인 column형 반응기, Harima 중공업의

### 3. 연구동향 및 전망

floating-type 광반응기와 미국 Hawaii 境調和形水素製造技術 프로그램에서 주로 < 표 2 > 생물학적 방법에 의한 수소 생산 기술의 종류

원료	방법	Chemistry
바이오매스	Dark Fermentation	dark $C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 4\sim 6 H_2 + CO_2 + \text{유기산}$
	Photosynthetic Fermentation	light $\text{유기산} + H_2O \rightarrow 4\sim 7 H_2 + CO_2$
	In Vitro Reaction	light $C_6H_{12}O_6 + GDH, H_2 \text{ ase} \rightarrow \text{gluconic acid} + H_2$
물	직접 분해	light $\nearrow$ O <sub>2</sub> $H_2O \rightarrow PS \rightarrow FD \rightarrow H_2 \text{ ase} \rightarrow H_2$
	간접 분해	light $H_2O \rightarrow PS \rightarrow (CH_2O)$ $\nearrow$ $\nearrow CO_2$ $(CH_2O) \rightarrow FD \rightarrow H_2 \text{ ase}, N_2 \text{ ase} \rightarrow H_2$
가스 (CO)	Shift Reaction	dark $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Natural Energy Institute의 tubular photo-bioreactor, London 대학의 coil-type 광반응기를 중심으로 이루어지고 있다. 이외에도 바이오매스를 그 원료물질로 이용하여 광합성 및 혐기 미생물에 의한 수소 생산, hydrogen fermentation이 주요 연구 분야로 이루어지고 있다. 이 분야는 유기물이 풍부한 식품, 원당 가공 폐수로부터 직접 수소를 생산하는 혐기 발효와, algae나 cyanobacteria가 광합성 후 균체에 축적하는 고분자 유기물질을 그 원료로 사용하여, 유기산 발효와 광합성 발효를 2단계로 구성되며, 관련 미생물 개발과 최적조건, 반응기 대형화 등이 일본 NEDO에서 지원하는環

연구되고 있다.

최근 국외에서 지원되고 있는 생물학적 수소생산연구를 정리하면 표 3과 같다.

독일 ISA-tec.GmbH는 Aachen공대와 공동으로 빗물과 우유가공공장폐수를 원료물질로 하여 옥외 태양광 반응기를 태양광 이용 면적 10m<sup>2</sup>규모로 설치하였고, 이때 광합성 수소생산 미생물로 부터 약 2 l/m<sup>2</sup>/hr 수소생산성을 나타내었다. 이 연구는 다시 PDU 규모로 대형화하여 연간 약 200일을 연속 가동하고, 초기투자비를 100m<sup>2</sup>당 \$5,000로 가정하였을 때, 이들은 생물수소의 경제성을 약 0.25DM (=150-160원)/Kw·h 로 분석하였다. 또한 Benemann은 약 100ha



광 이용 면적을 갖는 생물반응기가 태양광

<표 3> 국외 생물학적 기술에 의한 수소 생산 연구 현황

국가 및 Program	연구기간	내 용
· 일본; 통산성, NEDO, RITE, NIBH, Harima 중공업외 기업, 국제공동	1991~1999	환경조화형 수소제조 기술개발
· 독일; ISA-tec GmbH(Aachen)	1993~1998	Purple bacteria 이용 생물학적 수소생산
· IEA-Annex 10	1995~1998	Photoproduction of Hydrogen
· IEA-Annex 15	1999~2001	Biological Hydrogen Production
· 미국; DOE, NREL, Oakridge Lab 다수 대학 연구팀	1992~1996	광생물학적 물분해 수소생산
· 미국 DOE(DE-PS36-00G010482)	2000~2004	해양 및 담수미생물 이용 생물학적 수소생산기술 연구
· 다국적 수소연구그룹: Bio-Hydrogen	1992~Present	생물학적 수소 생산 관련 연구
· 그외 영국, 이탈리아, 스웨덴, 인디아, 쿠바, 네덜란드	1995 이후	생물학적 수소 생산 관련 연구 착수

변환 효율이 약 10%일 때, 생물학적 수소생산 경제성을 약 \$7~10/MBTU로 추정하였는데, 이때 생산비용을 capital cost \$20/m<sup>3</sup>, land cost \$1/m<sup>2</sup> 이하, annual capital charge \$3/m<sup>3</sup>로 가정하고, 가스취급과 분리비용은 고려하지 않았다. 일본 NEDO는 유기성 폐기물(각종 유기성 폐수, 하천 슬러지, 축산 폐수 등)을 이용 생물학적 수소를 최대 50억 m<sup>3</sup> 생산할 수 있다고 보고하였다(1995). 일본의 경우 석유 정제에만 52억 m<sup>3</sup>을 비롯해 총 126억 m<sup>3</sup>이 1990년에 사용된 중요 원료이다. 이는 일본 내의 수소 사용량의 약 1/5을 충당할 수 있으며, 수소와 원유의 열량은 각각 3,000 kcal/m<sup>3</sup> 및 9,240 kcal/l로 환산할 때 약 1.76 million kl/년의 석유에 해당하는 양이다.

생물학적 수소생산은 지구상 무한자원인 물, 유기성 폐수 및 폐기물을 수소로 변화하는 기술로, 청정에너지 생산과 아울러 CO<sub>2</sub>를 저감할 수 있으며, 사용되는 자연계 미생물은 고부가가치 의약품 및 식품원료로 이용가치가 높으며, 기술 개발 및 경제성 검토에서 가능성이 높은 기술로 해외에서 평가되고 있다. 더욱이 국내와 같은 자원 빈약국에서는 기술개발에 의한 에너지 생산국으로도 약할 수 있는 가능성을 내포한다. 그러나 이러한 긍정적인 면과 아울러 생물기술이 가지는 고유의 어려움을 극복하기 위하여 지속적인 연구개발 및 지원이 필요하다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Benemann, J.R., Berenson, J.A. Kaplan, N.O., and Kamen, M.D. 1073 Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70 2317-2320
- 2) Singh, S. P. et al, 1994, "Hydrogen production by Rhodospseudomonas at the expense of vegetable starch, sugarcane juice and whey", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 19, no. 5, pp.437-440, .
- 3) Thangaraj, A. et al, 1994, "Biological Hydrogen photoproduction using Dairy and Sugarcane wastewaters", Bioresource Technology vol. 48, pp.9-12
- 4) Kalia, V. C. et al, 1995, "Conversion of waste biomass(Pea-shells) into Hydrogen and Methane through anaerobic digestion", Bioresource Technology, vol.53, pp.165-168,
- 5) Tanisho, S. et al, 1994, "Continuous hydrogen production from Molasses by the Bacterium *Enterobacter aerogenes*", Int. J. Hydrogen Energy vol.19, no. 10, pp.807-812
- 6) Huang, S. D. et al, 1985, "Hydrogen production by non-photosynthetic bacteria", Int. J. Hydrogen Energy vol.10, no.4, pp.227-231
- 7) Patel, S. et al, 1994, "Photohydrogen production from a coupled system of *Halobacterium halobium* and *Phormidian valderianum*", Int. J. Hydrogen Energy, vol.19, no.9, pp.733-738
- 8) New Energy and Industrial Technology Development Organization(NEDO), 1995, "Development of environmentally friendly technology for the production of hydrogen", Interium evaluation report.
- 9) Addario, D. E., E. Fascetti and M. Valdiserri. 1996. Hydrogen production from organic waste by continuous culture of *Rhodobacter sphaeroides* RV. Hydrogen energy progress, Proc. 11th World Hydrogen Energy Conference. Stuttgart. Germany. 3, pp. 2577-2582.
- 10) Heyndrickx, M., A. Vansteenbeeck, and J. DeLeg. 1986. Hydrogen gas production from continuous fermentation of glucose in a minimal medium with *Clostridium butyricum*. *System. Appl. Microbiol.* 8, pp.239-244.