

억새 바이오매스 전처리에서 압출 처리가 액상 암모니아 침지 처리에 미치는 영향

박선태*, 구본철, 최용환, 문윤호, 안승현, 차영록, 김종곤, 안기홍, 서세정, 박돈희

The Effect of Extrusion Treatment on Aqueous Ammonia Soaking Method in Miscanthus Biomass Pretreatment

Surn-Teh Bark*, Bon-Cheol Koo, Yong-Hwan Choi, Youn-Ho Moon, Seung-Hyun Ahn, Young-Lok Cha,
Jung Kon Kim, Gi Hong An, Sae-Jung Suh, and Don-Hee Park

Abstract

Pretreatment of cellulosic biomass is necessary before enzymatic saccharification and fermentation. Extrusion is a well established process in food industries and it can be used as a physicochemical treatment method for cellulosic biomass. Aqueous ammonia soaking treatment at mild temperatures ranging from 60 to 80°C for longer reaction times has been used to preserve most of the cellulose and hemicellulose in the biomass. The objective of this study was to evaluate the effect of extrusion treatment on aqueous ammonia soaking method. Extrusion was performed with miscanthus sample conditioned to 2mm of particle size and 20% of moisture content at 200°C of barrel temperature and 175rpm of screw speed. And then aqueous ammonia soaking was performed with 15%(w/w) ammonia solution at 60°C for 1, 2, 4, 8, 12 hours on the extruded and raw miscanthus samples respectively. In the combined extrusion-soaking treatment, most compositions removal occurred within 1~2 hours and on a basis of 1 hour soaking treatment values, cellulose was recovered about 85% and other compositions, including hemicellulose, are removed about 50% from extruded miscanthus sample. The combined extrusion-soaking treated and soaking only treated samples were subjected to enzymatic hydrolysis using cellulase and β -glucosidase. The enzymatic digestibility value of combined extrusion-2 hours soaking treated sample was comparable to 12 hours soaking only treated sample. It means that extrusion treatment can shorten the conventional long reaction time of aqueous ammonia soaking. The findings suggest that the combination of extrusion and soaking is a promising pretreatment method to solve both problems for no lignin removal of extrusion and long reaction time of aqueous ammonia soaking.

Key words

Cellulosic Biomass(셀룰로스계 바이오매스), Miscanthus(억새), Pretreatment(전처리), Extrusion(압출), Aqueous Ammonia Soaking(액상 암모니아 침지), Enzymatic Hydrolysis(효소 가수분해), Cellulosic Bioethanol(셀룰로스계 바이오에탄올)

(접수일 : 2010. 9. 28, 1차 수정 : 2010. 10. 12, 게재확정일 : 2010. 10. 12)

* 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터

■ E-mail : oushiza@korea.kr ■ Tel : (061)450-0138 ■ Fax : (061)453-0085

1. 서론

지구 온난화의 심화, 화석연료 고갈 우려 등으로 인해 전 세계적으로 청정·지속가능 에너지원 개발 경쟁이 가속화되고 있다. 현 화석연료 기반을 유지하면서 탄소 중립적이고 재생산하여 이용 가능한 에너지원은 바이오매스라고 할 수 있는데, 수송용 에너지원으로 이용 가능한 대표적인 형태는 바이오에탄올이다. 그러나 옥수수 전분질계 바이오에탄올 생산 확대에 따른 식량윤리 문제, 애그플레이션 발생 등의 부작용으로 인해 식량자원과 경합을 피할 수 있는 역새, 벧짚 등을 원료로 한 셀룰로오스계 바이오에탄올 개발로 선회하려는 움직임이 강하게 나타나고 있다. 특히 역새(Miscanthus)는 우리나라를 비롯한 동아시아 지역이 원산지인 화본과 다년생 C4 광합성 식물로, 양분과 수분의 이용 효율이 높고 바이오매스 생산량이 많기 때문에 유망한 에너지 작물로 주목받고 있다⁽¹⁾.

셀룰로오스계 바이오매스를 원료로 하여 에탄올을 제조하는 과정은 크게 전처리, 당화, 발효, 증류로 나눌 수 있는데 특히 전처리 과정이 비용면에서 가장 큰 부분을 차지할 뿐만 아니라 후속 과정으로 진행하는데 결정적인 역할을 한다⁽²⁾. 전처리 과정은 셀룰로오스의 결정화도를 낮춰 효소가 잘 작용할 수 있도록 바이오매스 표면적과 공극을 넓히고, 당화·발효 과정으로 이행하는데 저해요인이 될 수 있는 리그닌 등의 성분을 효과적으로 제거하는데 목적이 있다⁽²⁾. 기존의 고온·고압 전처리 방식은 효율이 높고 시간이 비교적 짧게 소요되는 장점은 있으나 높은 에너지 소모 및 각종 당화·발효 저해 부산물 생성이 문제가 되고 나아가 규모의 대형화에 걸림돌이 될 수 있다.

상대적으로 온화한 조건에서 처리하는 대표적인 방법으로 액상 암모니아 침지법(Aqueous ammonia soaking)이 있는데, 이는 바이오매스 원료를 60~80°C 온도 조건에서 10~30% 암모니아 수용액에 8시간~10일 동안 침지시키는 방식이다. 생 시료 처리 기준으로 리그닌이 60~70% 제거되고 셀룰로오스는 100%에 가깝게, 헤미셀룰로오스는 70~80% 잔존하게 된다^(3,4). 바이오매스 성분 중 당 전환 부분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 잔존률이 높기는 하지만 기존의 고온·고압 방식 보다 지나치게 긴 반응시간이 문제점으로 지적되고 있다.

액상 암모니아 침지법의 개선을 위해 운용이 간단하고 바이오매스 성분 변화를 크게 일으키지 않으면서 조직 연화를

유도할 수 있는 방법인 압출법(Extrusion)을 침지 처리 전단계 과정으로 적용하였다. 이는 원래 스낵, 사료, 플라스틱 산업에서 널리 이용되던 방법으로 재료가 압출기를 통과하는 동안 가열, 혼합, 전단 작용을 받아 물리·화학적 변성이 일어나게 된다⁽⁵⁾. 압출 처리법은 톤당 노동비 및 가공비가 저렴하고 다량의 재료를 연속적으로 처리가 가능하며 살균 및 분해 효소 비활성화 작용을 통해 처리물의 안정성과 저장성을 증대시킬 수 있다는 점이 식품산업에서 이미 보고된 바 있다^(6,7). 따라서 압출 처리법을 바이오매스 전처리 프로세스의 일부 과정으로 도입시 처리 규모의 대형화에 도움이 될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 압출 처리된 역새 시료와 미처리 역새 시료를 대상으로 암모니아 침지 처리를 수행하여 압출 처리가 암모니아 침지 처리에 미치는 영향을 비교·분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

시험 재료로 전남 지방 일원에서 수확한 역새를 사용하였는데, 45°C 대류오븐에서 건조한 다음 분쇄(Speed King Hammer Mill 615)하여 최종 2mm 체를 통과한 것을 시험 재료로 하였다. 성분 분석은 NREL/TP-510-42618⁽⁸⁾, 42621⁽⁹⁾, 42622⁽¹⁰⁾에 따라 수행하였으며 초기조성은 셀룰로오스 41.7%, 헤미셀룰로오스 26.3%, 리그닌 21.9%, 회분 6.4%로 나타났고 수분함량은 4.1% 이었다.

시료 성분 분석 및 효소 가수분해 효율 확인을 위해 표준물질로 α-Cellulose(C8002, SIGMA)와 Glucose(G5767, SIGMA), Xylose(25190-0401, JUNSEI), Arabinose(A0274472, ACROS)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 압출 처리

단축 압출기(Single screw extruder)의 주요 부분은 Fig. 1과 같다.

Hopper를 통하여 원료가 Screw에 공급되고 Screw는 Barrel

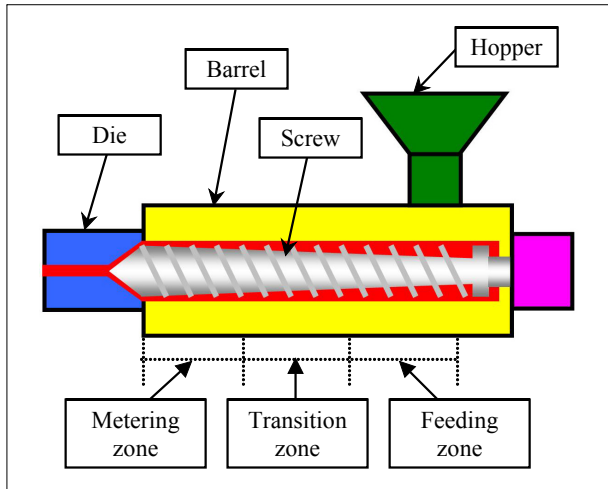


Fig. 1 Elements of single screw extruder

내부에서 회전하며 Barrel 외부에는 Jacket이 설치되어 있어 가열·냉각 할 수 있게 되어있다. Screw의 회전에 의하여 원료가 압송되면서 혼합·가열 및 전단을 받게 되며 출구에 가까워질수록 가소성, 점탄성 물질로 변환되어 최종적으로 Die를 통하여 압출, 성형된다⁽⁶⁾.

압출되는 동안 원료는 보통 80~200℃ 정도로 가열되나 시간은 매우 짧다. 원료에 포함된 수분은 Barrel내의 높은 압력(최고 1,000psi) 때문에 과포화 상태의 물로 존재하게 되고, 이 과포화 상태의 수분은 압출될 때 대기압 하에 놓여지게 되면 급격한 압력 강하로 인해 순간적으로 기화되어 압출 처리물은 팽화, 건조된다⁽¹¹⁾.

단축 압출기의 작용에 대하여 이론적인 모형을 가정하여 Feeding zone, Transition zone, Metering zone으로 그 기능을 나누어 분석해 볼 수 있다. Feeding zone은 원료를 압축하여 Transition zone으로 이송하는 역할을 하고 Transition zone에서 원료는 열, 압력 및 전단에 의하여 열가소성 또는 고점성 상태로 변환되어 Metering zone으로 이송된다. Transition zone에서 가소화된 원료는 Metering zone에서 강력히 혼합, 균질화되고 균일하게 가열된 후 일정한 압력과 유량으로 압출구를 통하여 배출된다⁽⁶⁾.

본 실험에서 사용한 단축 압출기(C.W. Brabender Plastimeter PL2000)의 주요 운영인자는 L/D비(L/D ratio)가 20:1, 압축비(Compression ratio)가 3:1이다. L/D비는 압출기의 길이(Hopper 뒷부분에서 Die plate 까지)를 Barrel 내경으로 나눈 값을 말하고, 압축비는 Feeding zone 단면적을 Metering

zone 단면적으로 나눈 값으로 이 때 단면적은 Barrel 내부 단면적에서 스crew가 차지하는 부분을 제외한 면적을 말한다⁽¹¹⁾.

예비실험 결과를 토대로 하여 분쇄 역새 시료의 수분함량을 초기 4.1%에서 20%로 조정하여 Barrel 온도 200℃, Screw 속도 175rpm 조건으로 압출 처리 하였다.

2.2.2 암모니아 침지 처리

압출 처리된 역새 시료와 미처리 역새 시료를 대상으로 암모니아 침지 처리를 수행하였다.

예비 실험 결과를 토대로 하여 처리조건은 암모니아 수용액 농도 15%(w/w), 고액비 1:10, 반응온도 60℃로 설정하였고 반응시간은 1, 2, 4, 8, 12시간으로 하였다.

압출 처리된 시료와 미처리 시료 10g을 각각 5개의 250mL 분해병(Schott Duran)에 정량하여 담고 미리 가온한 15%(w/w) 암모니아 수용액 100mL을 넣어 잘 흔들어 섞은 후 60℃로 유지되는 대류 오븐에 넣어 정해진 시간 동안 반응시켰다. 시간대 별로 암모니아 침지 처리가 종료되면 여과 과정을 통해 고액 분리를 하였고, 잔사는 pH가 7.0이 되도록 증류수로 충분히 세척한 후 회수하였다.

회수한 잔사에서 일부를 분취하여 105℃에서 건조시켜 시료 수분 함량을 측정하였고 일부는 성분 분석용으로 45℃에서 24시간 건조시켜 테시케이터에 보관하였으며 나머지는 효소 가수분해 작업을 위해 기밀성이 잘 유지되게 하여 냉장 보관 하였다. 분취 시료 중 45℃에서 24시간 건조한 시료는 NREL/TP-510-42618⁽⁸⁾, 42621⁽⁹⁾, 42622⁽¹⁰⁾에 따라 성분 분석을 수행하여 전처리 후의 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌, 회분 함량을 정량하였다.

2.2.3 효소 가수분해

압출-암모니아 침지 복합 처리 시료, 암모니아 침지 단독 처리 시료, 압출 단독 처리 시료, 미처리 시료, α-cellulose를 대상으로 NREL/TP-510-42629⁽¹²⁾에 따라 수행하였다.

50mL 삼각플라스크에 각각의 시료를 셀룰로스 당량 및 건조중량 기준으로 0.1g씩 분취한 후 버퍼용액(0.1M-Sodium citrate buffer, pH 4.8) 5mL을 투입하였다. 효소는 Cellulase (Celluclast1.5L, C2730, SIGMA)와 β-Glucosidase(Novozyme[®]188, C6105, SIGMA)를 각각 30FPU/g-cellulose, 60CBU/g-cellulose 투입하였고 전량 10mL이 되도록 증류수로 나머지량을 채웠다.

진탕 배양기(DS-310C2, 다솔과학)에서 50℃, 150rpm 조

건으로 72시간 반응시킨 후 시료 상등액 약 2mL을 원심분리 튜브에 분취하여 끓는 물 증탕으로 10분간 가열하여 효소 활성을 없애고 실온에서 방냉하였다. 13,000rpm, 15분 조건으로 원심분리한 후 0.2µm 주사기 필터로 여과하여 HPLC 바이알에 약 1mL 분취, 분석시 까지 냉장보관 하였다.

Aminex HPX-87H Ion Exclusion 컬럼이 장착된 HPLC (Waters)를 이용하여(분석조건 : Waters RI detector, 이동상 용매 5mM-H₂SO₄, 유량 0.5mL/min, 컬럼 온도 65°C) Glucose 함량을 분석하였다.

효소 가수분해 효율은 첨가된 Cellulose량(0.1g)에 대한 72시간 반응 후 얻어진 Glucose량의 Cellulose 변환량(Cellulose = Glucose × 0.9) 백분율로 계산하였다.

$$\text{효소 가수분해 효율(\%)} = \frac{\text{시액 중 Cellulose(g)}}{\text{첨가된 Cellulose(g)}} \times 100$$

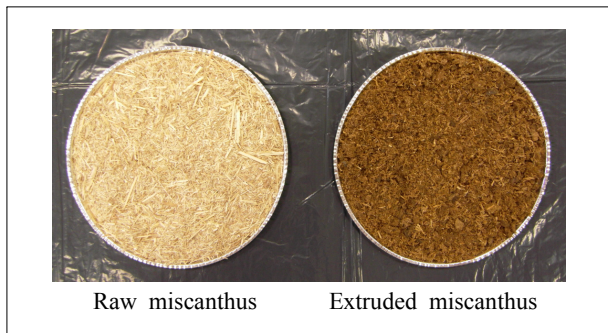


Fig. 2 Comparison of raw and extruded miscanthus

3. 결과 및 고찰

3.1 억새 시료의 압출 처리

200°C, 175rpm 조건에서 압출 처리된 억새 시료가 증기 폭발(Steam explosion) 현상과 유사하게 바이오매스 조직이 팽화, 해체되어 푸석 푸석하게 된 모습을 보여주고 있다(Fig. 2).

그리고 수분 함량은 압출 처리 전 조정량 20%에서 압출 처리 후에는 1.9%로 약 90%의 수분이 감소되었다.

이는 억새 시료 내부 수분이 압출기 Barrel 내의 고온·고압 조건하에서 과포화 상태로 존재하다가 외부 토출시 대기압 하에서 급격한 압력강하로 인해 순간적으로 기화하기 때문이다⁽¹¹⁾.

3.2 액상 암모니아 침지 처리

압출 처리된 억새 시료의 암모니아 침지 처리 후 조성 변화를 살펴보면 다음과 같다(Table 1 및 Fig. 3, 4, 5, 6).

셀룰로스는 처음 1시간 침지 과정 동안 원시료(Raw) 성분 대비 15.1% 제거되었고 이후 감소폭은 완만하여 12시간 침지 시 21.9%의 제거율을 나타냈다. 헤미셀룰로스는 침지 1시간 과정에서 원시료 성분 대비 47.5%가 감소되었고 이후 추체는 셀룰로스과 비슷하게 나타나 12시간 침지시 61.5%의 제거율을 보였다. 리그닌은 1시간 침지 처리에서 원시료 성분 대비 47.9%의 제거율을 나타냈고 이후 셀룰로스나 헤미셀룰로스 보다는 감소폭이 다소 크게 나타나 12시간 침지시 67.9%의

Table 1. Effect of reaction time on the compositions of extruded miscanthus in aqueous ammonia soaking treatment

| Sample code | Solid remaining (%) | Composition (%) | | | | Removal (%) | | | |
|-------------|---------------------|-----------------|---------------|--------|-----|-------------|---------------|--------|------|
| | | Cellulose | Hemicellulose | Lignin | Ash | Cellulose | Hemicellulose | Lignin | Ash |
| Raw | - | 41.7 | 26.3 | 21.9 | 6.4 | - | - | - | - |
| Ex-S1h | 61.7 | 35.4 | 13.8 | 11.4 | 3.0 | 15.1 | 47.5 | 47.9 | 52.7 |
| Ex-S2h | 56.4 | 34.4 | 12.3 | 11.1 | 2.8 | 17.6 | 53.3 | 49.4 | 55.9 |
| Ex-S4h | 53.8 | 33.9 | 11.2 | 9.7 | 2.8 | 18.9 | 57.6 | 55.7 | 56.5 |
| Ex-S8h | 50.8 | 33.2 | 10.5 | 8.3 | 2.6 | 20.4 | 60.1 | 61.9 | 59.9 |
| Ex-S12h | 49.6 | 32.6 | 10.1 | 7.0 | 2.2 | 21.9 | 61.5 | 67.9 | 65.7 |

Notes : 1. All compositions are based on oven-dry untreated biomass.

2. Extrusion treatment condition : 2mm of particle size, 20% of moisture content, 200°C of barrel temperature, 175rpm of screw speed.

3. Aqueous ammonia soaking treatment condition : 15%(w/w) of ammonia concentration, 60°C of reaction temperature, 1~12 hours of reaction time.

4. Sample code "Raw" stands for the untreated sample.

5. Sample code "Ex-S*h" stands for the combined extrusion-* hour soaking treated sample.

Table 2. Effect of reaction time on the compositions of untreated miscanthus in aqueous ammonia soaking treatment

| Sample code | Solid remaining (%) | Composition (%) | | | | Removal (%) | | | |
|-------------|---------------------|-----------------|---------------|--------|-----|-------------|---------------|--------|------|
| | | Cellulose | Hemicellulose | Lignin | Ash | Cellulose | Hemicellulose | Lignin | Ash |
| Raw | - | 41,7 | 26,3 | 21,9 | 6,4 | - | - | - | - |
| Raw-S1h | 90,0 | 41,4 | 25,8 | 18,6 | 4,5 | 0,8 | 2,0 | 15,3 | 29,6 |
| Raw-S2h | 82,8 | 41,1 | 25,2 | 15,6 | 4,4 | 1,4 | 4,2 | 28,6 | 31,7 |
| Raw-S4h | 81,2 | 41,0 | 24,1 | 13,2 | 4,3 | 1,9 | 8,4 | 39,8 | 33,7 |
| Raw-S8h | 80,9 | 40,5 | 23,3 | 11,7 | 4,1 | 3,0 | 11,2 | 46,7 | 35,4 |
| Raw-S12h | 74,2 | 39,8 | 22,1 | 9,7 | 3,8 | 4,8 | 16,0 | 55,9 | 40,2 |

- Notes : 1. All compositions are based on oven-dry untreated biomass.
- 2. Aqueous ammonia soaking treatment condition : 15%(w/w) of ammonia concentration, 60°C of reaction temperature, 1~12 hours of reaction time.
- 3. Sample code "Raw" stands for the untreated sample.
- 4. Sample code "Raw-S*h" stands for the only soaking treated sample for * hours.

제거율을 보였다. 회분은 1시간 침지 처리에서 원시료 성분 대비 52.7%의 제거율을 보였고 이후 감소율은 낮은 추세를 보여 12시간 침지시 65.7%의 제거율을 나타냈다.

압출 처리된 시료의 암모니아 침지 처리시 성분 제거 과정이 1~2시간 내에 대부분 이루어져 이후 반응시간에서는 성분 감소 기울기가 완만하게 나타났으며, 암모니아 침지 1시간 기준으로 셀룰로스는 약 85%가 잔존되었고 다른 성분 들은 약 50%가 제거되었다.

압출 처리를 하지 않은 익새 시료의 암모니아 침지 처리 후 조성 변화는 다음과 같다(Table 2 및 Fig. 3, 4, 5, 6).

셀룰로스는 소량씩 지속적으로 감소하여 12시간 침지 처리 시 원시료(Raw) 성분 대비 4.8% 감소하였다. 헤미셀룰로스

도 소량이지만 셀룰로스 보다는 다소 큰 폭으로 감소하여 12시간 침지 처리시 원시료 성분 대비 16.0%가 제거되었다. 리그닌은 1시간 침지 처리에서 15.3%의 제거율을 나타냈고 이후 지속적인 감소 추세를 보여 12시간 침지 처리시 55.9%의 제거율을 보였다. 회분은 1시간 침지 처리에서 29.6%의 제거율을 보였고 이후 감소율은 완만하여 12시간 침지 처리시 40.2%의 제거율을 보였다. 다른 성분들은 침지 반응시간 동안 지속적으로 제거율이 증가한 반면 회분 제거율은 반응초기 1시간 동안 급격히 증가하였고 이후 완만한 추세를 보였다.

압출 처리된 시료의 암모니아 침지 처리시에는 성분 제거 과정이 반응 초기 1~2시간 내에 크게 이루어진 데 반해 압출 처리를 하지 않은 시료의 경우 회분을 제외하고는 성분 제거

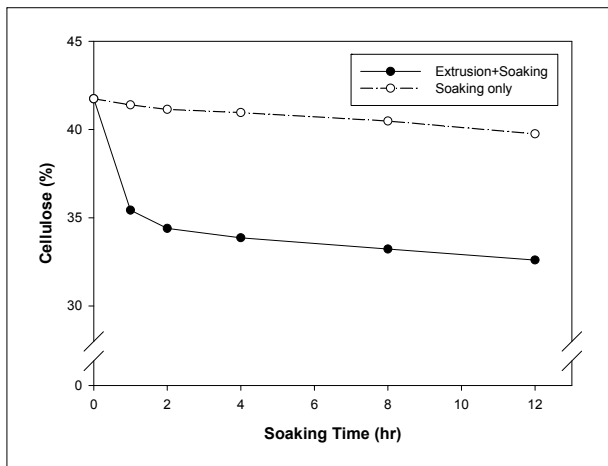


Fig. 3 Comparison of cellulose content variation between combined extrusion-soaking treated and soaking only treated sample with soaking time

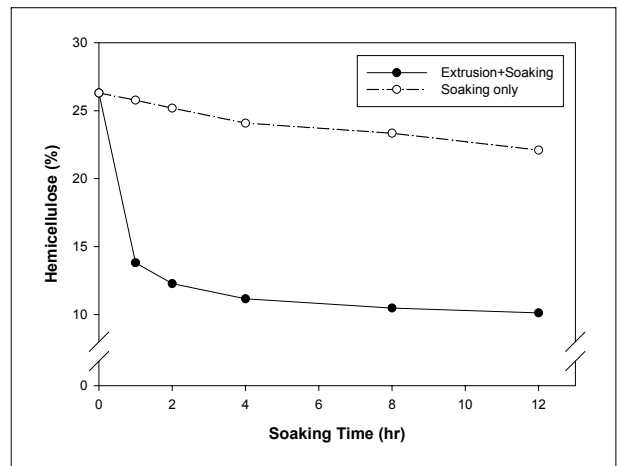


Fig. 4 Comparison of hemicellulose content variation between combined extrusion-soaking treated and soaking only treated sample with soaking time

율이 반응시간 내내 지속적으로 증가하였으며 12시간 침지 기준으로 셀룰로스는 약 95% 잔존되었고 헤미셀룰로스, 리그닌, 회분은 각각 15%, 55%, 40% 가량 제거되었다.

암모니아 침지 처리시 압출 처리된 시료와 압출 처리를 하지 않은 시료의 성분 감소폭을 상호 비교해보면 리그닌, 회분보다는 셀룰로스, 헤미셀룰로스가 훨씬 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 압출 처리가 바이오매스 구성 성분 중 당으로 전환되는 부분의 구조 변성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

헤미셀룰로스의 가수분해 주 산물인 Xylose는 효소 당화

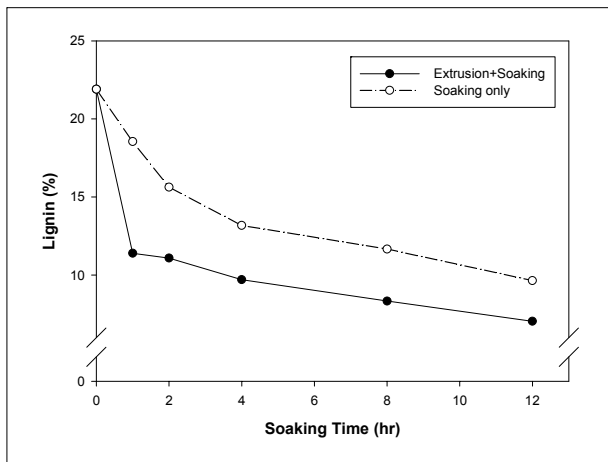


Fig. 5 Comparison of lignin content variation between combined extrusion-soaking treated and soaking only treated sample with soaking time

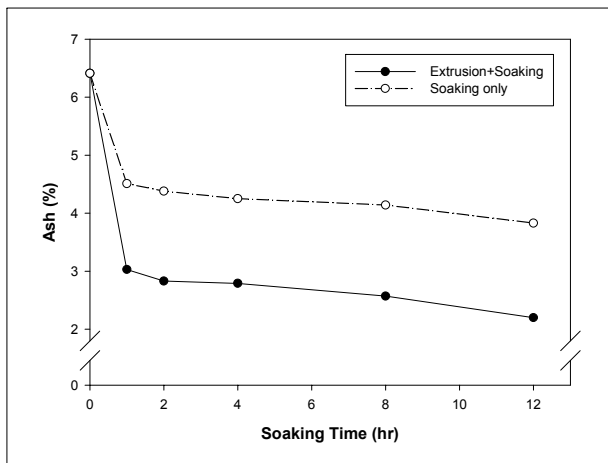


Fig. 6 Comparison of ash content variation between combined extrusion-soaking treated and soaking only treated sample with soaking time

및 6탄당 발효 과정에서 저해 작용을 하기 때문에 바이오매스로부터 6탄당 이용 발효 균주의 기질 생산시 리그닌과 더불어 헤미셀룰로스도 제거하는 것이 유리할 것이다⁽¹³⁾. Xylose가 효소의 셀룰로스 당화 작용에 저해 작용을 하여 α-Cellulose 기질에 3% Xylose 잔존시 약 10%의 당화 효율 저하를 나타낸 연구 결과가 보고된 바 있다⁽⁴⁾.

3.3 효소 가수분해 효율

압출-침지 복합 처리 시료(Ex-S*h)와 침지 단독 처리 시료(Raw-S*h), 대조군으로 압출 단독 처리 시료(Extrusion only), 미처리 시료(Raw), α-Cellulose를 대상으로 효소 가수분해를 실시하였다. 72시간 효소 가수분해 결과는 Fig. 7과 같다.

압출-침지 복합 처리 시료의 경우 1시간 침지 처리 시료(Ex-S1h)의 효소 가수분해 효율이 66.8%로 나타났고 4시간 침지 처리 시료(Ex-S4h) 86.7%까지 계속 증가 추세를 보이다가 이후 증가폭이 크게 둔화되어 8시간(Ex-S8h), 12시간(Ex-S12h) 침지 처리 시료는 각각 87.1%, 87.9%로 나타났다. 따라서 압출 처리된 시료를 4시간 이상 침지 처리 하는 것은 효소 가수분해 효율 증진에 큰 영향을 주지 못함을 확인할 수 있었다.

침지 단독 처리 시료의 경우 침지 반응시간이 증가함에 따라 효소 가수분해 효율이 지속적으로 증가하는 추세를 나타

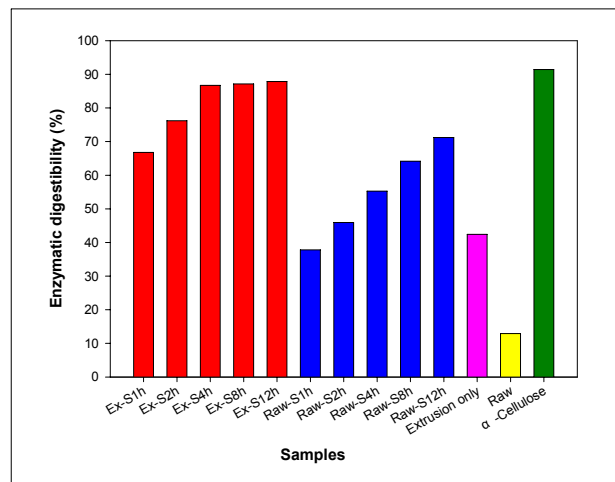


Fig. 7 Comparison of enzymatic hydrolysis at 72 hours (Note : 30 FPU of cellulase/g-cellulose, 60 CBU of β-glucosidase/g-cellulose, 50℃, 150rpm)

냈다.

12시간 단독 침지 처리 시료(Raw-S12h)의 효소 가수분해 효율이 71.2%로 이는 압출-2시간 침지 처리 시료(Ex-S2h)의 효소 가수분해 효율 76.2% 보다 오히려 약간 낮은 결과를 나타냈다. 즉, 압출 처리를 하지 않은 시료의 경우 12시간 동안 침지 처리를 수행해야 얻을 수 있는 효소 가수분해 효율을 압출 처리 선행 적용시 침지 처리 1~2시간 만에 그와 상당한 효과를 얻을 수 있었다. 이는 압출 처리가 암모니아 침지 처리의 문제점인 긴 반응시간을 크게 단축시킬 수 있음을 보여준다고 할 수 있다.

효소 가수분해 효율을 상호 비교해보면 압출-4시간 침지 처리 시료(Ex-S4h)의 경우 압출 단독 처리(Extrusion only) 및 미처리(Raw) 시료 대비 각각 2.0, 6.7배 높은 효율을, α -Cellulose 대비 95.5%의 효율을 각각 나타냈다.

4. 결론

액상 암모니아 침지 처리법은 100°C 미만의 온화한 조건에서 운용되는 방법으로 당 성분 유실이 적고 리그닌 제거율이 높기는 하지만 지나치게 긴 반응시간이 문제점으로 거론되고 있다. 본 연구에서는 Barrel 온도 200°C, Screw 속도 175rpm 조건으로 압출 처리한 익새 시료와 압출 처리를 하지 않은 익새 시료를 대상으로 고액비 1:10, 반응온도 60°C, 15%(w/w) 농도의 암모니아 수용액을 이용한 침지 처리를 수행하였다.

액상 암모니아 침지법의 개선을 위한 선행과정으로 압출 처리법을 적용하였을 때 크게 2가지 개선사항이 확인되었다.

첫째, 리그닌 뿐만 아니라 헤미셀룰로스 제거가 크게 이루어져(50~60%) 효소 가수분해시 Xylose 잔존량을 줄일 수 있어 6탄당 당화·발효 저해요인을 감소시킬 수 있었다. 압출 처리된 시료를 대상으로 암모니아 침지 처리 수행시 성분 제거 과정이 상대적으로 짧은 시간 내에 이루어지고 특히 헤미셀룰로스 및 리그닌의 제거율이 높아 *Saccharomyces cerevisiae* 등과 같은 6탄당 이용 효모의 기질 생산을 위한 바이오매스 전처리에 적합할 것으로 생각된다. 셀룰로스는 12시간 침지 기준으로 약 80% 잔존되어 미처리 생시료 12시간 침지 처리의 약 95% 보다는 낮았지만 암모니아 재순환 침출법(Ammonia Recycle Percolation) 등과 같은 고온·고압 전처리 결과와 비슷하게 나타났다⁽¹³⁾.

둘째, 효소 가수분해 효율 기준으로 침지 처리 반응시간을 크게 줄일 수 있었다. 12시간 단독 침지 처리 시료와 압출-2시간 침지 복합 처리 시료의 효소 가수분해 효율이 각각 71.2%, 76.2%로 나타나 압출 처리 시료의 경우 2시간 침지 처리만으로도 미처리 생시료의 12시간 침지 처리를 상회하는 결과를 나타냈다. 침지 처리 12시간 기준으로 압출 선행 처리시 침지 처리 반응시간을 약 1/6 이하로 줄일 수 있었다.

압출 처리된 바이오매스 시료를 온화한 조건의 암모니아 침지 처리 과정을 거친다면 압출 처리 단독 적용시의 당화·발효 저해 성분 미제거 현상을 해소하고 동시에 암모니아 침지 단독 적용시의 지나치게 긴 소요 반응 시간을 크게 단축시킬 수 있어 2가지 전처리 방법들의 단점을 상호 보완 할 수 있음을 확인하였다.

References

- [1] 문윤희, 2009, "한국 역사의 유전적 다양성", 한국작물학회 춘계학술발표회, 54(1), 130.
- [2] 정장호, 2008, "셀룰로식(cellulosic) 에탄올 생산", 한국생물공학회, 23(1), 3-5.
- [3] Tae-Hyun Kim and Y.Y. Lee, 2007, "Pretreatment of Corn Stover by Soaking in Aqueous Ammonia at Moderate Temperatures", Applied Biochemistry and Biotechnology, 136-140, 81-88.
- [4] Tae-Hyun Kim and Y.Y. Lee, 2005, "Pretreatment of Corn Stover by Soaking in Aqueous Ammonia", Applied Biochemistry and Biotechnology, 121-124, 1119-1128.
- [5] C. Karunanithy and K. Muthukumarappan, 2009, "Influence of Extruder Temperature and Screw Speed on Pretreatment of Corn Stover while Varying Enzymes and Their Ratios", Applied Biochemistry and Biotechnology, DOI 10.1007/s12010-009-8757-y, 1-4.
- [6] 변유량, 1977, "Food Extruder", 한국식품과학회, 10(2), 3-4.
- [7] Mans, 1982, "Extruders", Prep. Foods, 11, 60-63.
- [8] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, 2008, "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass", NREL/TP-510-42618, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- [9] A. Sluiter, B. Hames, D. Hyman, C. Payne, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, J. Wolfe, 2008, "Deter-

mination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples”, NREL/TP-510-42621, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.

[10] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, 2008, “Determination of Ash in Biomass”, NREL/TP-510-42622, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.

[11] 최홍식, 김철진, 1981, “곡류식품 가공을 위한 Extrusion 공정”, 한국식품과학회, 14(2), 26-29.

[12] M. Selig, N. Weiss, Y. Ji, 2008, “Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass”, NREL/TP-510-42629, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.

[13] 강춘형, 2009, “암모니아 재순환 침출공정을 이용한 볏짚의 전처리”, 한국화학공학회, 47(1), 92-95.

박 선 태



2001년 건국대학교 환경공학과 공학사
2010년 전남대학교 바이오에너지 및 바이오소재
협동과정 석사과정 수료

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구사
(E-mail : oushiza@korea.kr)

구 본 철



1984년 건국대학교 농학과 농학사
1987년 건국대학교 농학과 농학석사
2000년 건국대학교 농학과 농학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구관
(E-mail : koobc@korea.kr)

최 용 환



1985년 방승통신대학교 농학과 농학사
1987년 서울대학교 농학과 농학석사
2003년 건국대학교 농학과 농학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구관
(E-mail : victorcyh@korea.kr)

문 윤 호



1987년 전남대학교 농화학과 농학사
1992년 전남대학교 농화학과 농학석사
2004년 전남대학교 농화학과 농학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구사
(E-mail : yhmoon@korea.kr)

안 승 현



2001년 고려대학교 농화학과 농학사
2003년 서울대학교 농화학과 농학석사
2010년 전남대학교 생명과학기술학과 박사과정
재학

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구사
(E-mail : shahn94@korea.kr)

차 영 록



1990년 전남대학교 정밀화학공학과 공학사
1992년 전남대학교 공업화학공학과 공학석사
2005년 독일 하노버대학교 생물화학공학과
이학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구사
(E-mail : biocha@korea.kr)

김 중 곤



1998년 조선대학교 환경학과 이학사
2001년 조선대학교 환경학과 이학석사
2007년 조선대학교 생물소재학과 공학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 박사후연구원
(E-mail : kjk9207@gmail.com)

안 기 흥



2001년 순천대학교 농화학과 농학사
2003년 일본 규슈대학교 생물자원환경과학과
농학석사
2008년 일본 홋카이도대학교 생물자원생산학과
농학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 박사후연구원
(E-mail : agiho13@naver.com)

서 세 정



1981년 서울대학교 농학과 농학사
1986년 서울대학교 농학과 농학석사
1995년 서울대학교 농학과 농학박사

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 소장(농업연구원)
(E-mail : boripiri@korea.kr)

박 돈 희



1974년 연세대학교 화학공학과 공학사
1977년 연세대학교 화학공학과 공학석사
1986년 연세대학교 화학공학과 공학박사

현재 전남대학교 생명과학기술부 교수
(E-mail : dhpark@chonnam.ac.kr)