Korean J. Microbiol. Biotechnol. (2014), 42(2), 177–183 http://dx.doi.org/10.4014/kjmb.1404.04005 pISSN 1598-642X eISSN 2234-7305



## 거대 갈조류 모자반으로부터 환원당과 레불린산의 생산

정귀택\*

부경대학교 생물공학과

Received: April 25, 2014 / Revised: May 12, 2014 / Accepted: May 12, 2014

# Production of Total Reducing Sugar and Levulinic Acid from Brown Macro-algae Sargassum fulvellum Gwi-Taek Jeong\*

Department of Biotechnology, Pukyong National University, Busan 608-737, Republic of Korea

Recently, many biofuels and chemicals converted from renewable resources have been introduced into chemical industries. Sargassum fulvellum is a brown macro-algae, which is found on the seashores of Korea and Japan. In this work, the production of total reducing sugar and levulinic acid from *S. fulvellum*, using dilute-acid catalyzed hydrothermal hydrolysis and statistical methodology, was investigated. As a result, 15.28 g/l total reducing sugar was obtained under the optimized conditions of 160.1°C, 1.0% sulfuric acid, in 20.2 min. Furthermore, 2.65 g/l levulinic acid was obtained at 189.5°C, 2.93% sulfuric acid, in 48.8 min.

Keywords: Sargassum fulvellum, total reducing sugar, levulinic acid, dilute-acid hydrothermal reaction

#### 서 론

화석자원의 고갈과 환경오염에 대한 우려로 재생에너지의 개발과 이용에 많은 관심이 쏟아지고 있다. 이러한 재생에너지 중 바이오에너지는 재생가능한 자원으로부터 생물학적 또는 열화학적인 공정을 통해 바이오연료와 화학제품을 생산할 수 있다. 최근 목질계 자원으로부터 바이오에너지의 생산뿐만 아니라, 해양자원인 해조류를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다[5, 4, 13].

모자반(Sargassum fulvellum)은 국내 동·남해안과 일본해안에 분포하는 갈조류이다. 국내에서는 식용으로 사용되며, 일부는 alginate의 원료로 사용되기도 한다. 모자반의 당류의 주요 성분은 alginate와 sulfated polysaccharide (fucose, glucose, xylose, arabinose, galactose, mannose, rhamnose, glucuronic acid 등으로 구성)로 알려져 있다. 이러한 성분의 함량은 종, 시기, 장소 등의 여건에 따라 다양하다고 알려져 있다[7, 8, 14].

화석자원으로부터 얻어 왔던 많은 종류의 화학물질을 대

체하기 위하여 당을 이용한 생물공정 또는 화학공정을 통해 생산하고자 하는 연구가 수행되고 있다. 당으로부터 바이오 연료(bioethanol, biobutanol, biomethan 등) 뿐만 아니라, 다양한 화학물질을 생산할 수 있다. 이 중 levulinic acid와 그 유도체들은 화석자원으로부터 얻고 있는 일부 화학중간 체들을 대체할 수 있다고 알려져 있다. 그 예로 디젤 연료 첨가제(ethyl levulinate, 2-methyltetrahydrofuran), 살충제 (δ-aminolevulinic acid), 고분자 단량체(β-acetylacrylic acid, diphenolic acid, 1,4-pentanediol) 등의 다양한 화합물로 전환될 수 있다. 그러나 높은 생산비 때문에 levulinic acid 의 상용화에는 많은 노력이 요구되고 있다[5, 9, 10, 13].

본 연구에서는 해양자원인 모자반이 바이오연료로 전환가 능한 환원당과 화학중간체로 사용되는 levulinic acid를 생산하는데 있어 잠재적인 자원인지 평가하기 위하여 묽은 산가수분해방법과 반응표면분석법을 적용하였다.

## 재료 및 방법

#### 실험재료

실험재료로 사용한 모자반(S. fulvellum)은 전남 완도에서 2009년에 수확한 것을 건조한 후 분쇄하여 실험에 사용하였다. Sulfuric acid, calcium carbonate, levulinic acid 및 기

\*Corresponding author

Tel: +82-51-629-5869, Fax: +82-51-629-5863

E-mail: gtjeong@pknu.ac.kr

© 2014, The Korean Society for Microbiology and Biotechnology

타 시약은 시약 급의 제품을 사용하였다.

#### 실험방법

모자반을 묽은 산 가수분해법을 이용하여 환원당과 levulinic acid을 생산하기 위하여 다음과 같은 반응을 수행 하였다. 각각의 실험은 50 ml 규모의 회분식 스테인리스 스 틸 재질의 반응기를 사용하여 고/액비(solid-to-liquid ratio, w:v) 1:15로 설정하였다. 반응의 시작은 반응기 내부의 온도 가 설정온도에 도달하는 시점을 0으로 시작하였으며, 대략 5분 정도가 소요되었다. 반응기의 온도는 기름 중탕을 이용 하여 150-200°C의 조건으로 PID 온도컨트롤러를 이용하여 조절하여 반응시간(9.8-60.2분) 동안 반응하였다. 반응기 내 의 반응물은 반응도를 높이기 위하여 마그네틱 바를 이용하 여 약 200 rpm으로 교반하였다. 반응이 종료되면 반응기를 수돗물을 사용하여 실온으로 빠르게 냉각시킨 후 시료를 취 하였다. 얻어진 시료는 calcium carbonate를 이용하여 pH를 6으로 조절한 다음 8,800 ×g로 20분간 원심분리하여 생성된 calcium sulfate를 제거하여 얻은 상등액을 환원당과 levulinic acid 농도 분석에 사용하였다[9, 10].

#### 실험계획 및 통계분석

반응표면분석법을 적용한 실험계획을 디자인하기 위하여

Design-Expert 7 software (Stat-Ease, Inc., USA)를 이용하여 5-수준-3-인자의 중심합성회전설계법을 적용하였다. 반응온도(150-200°C), 촉매농도(0.3-3.7 wt%), 반응시간(9.8-60.2분)을 반응인자로 설정하여 실험을 계획하였다. 실험 결과(Table 1)를 바탕으로 Design-Expert 7 프로그램을 이용하여 회귀분석 및 quadratic response surface model을 구성하였으며, 모델의 질(quality)은 측정계수(R²)와 변이분석(ANOVA)을 통하여 평가하였다[9, 10].

Combined severity factor의 정의. Combined severity factor (CSF)는 반응온도, 반응시간, 그리고 pH의 함수로써 반응의 가혹도(severity)를 나타내는 것이다.

$$CSF = \log[t \exp(T - T_{ref})/14.75] - pH$$

여기에서, t는 반응시간(min), T(t)는 반응온도(°C), 기준 반응온도( $T_{ref}$ )는 100, 그리고 14.75는 임의상수 값을 나타낸다. pH는 실온에서 반응 전의 pH 값을 사용하였다[1].

#### 분석 방법

시료 중의 환원당은 glucose를 표준물질로 사용하여 DNS 법으로 분석하였다. Levulinic acid의 농도는 굴절률 검출기 가 장착된 HPLC 시스템(Agilent 1100, USA)을 사용하여 분

Table 1. Experimental design and data for 5-level-3-factor response surface analysis in central composite rotatable second-order design.

STD	Run	Reaction	Catalyst amount	Reaction time	Total reducing	Levulinic
OID	rtuii	temperature (°C), A	(wt %), <i>B</i>	(min), C	sugar (g/l)	acid (g/l)
12	1	175.0	3.7	35.0	2.66	2.24
20	2	175.0	2.0	35.0	4.50	1.18
17	3	175.0	2.0	35.0	3.87	1.26
19	4	175.0	2.0	35.0	3.85	1.30
13	5	175.0	2.0	9.8	9.06	0.51
15	6	175.0	2.0	35.0	4.04	1.40
3	7	160.0	3.0	20.0	12.12	0.00
18	8	175.0	2.0	35.0	3.77	1.43
16	9	175.0	2.0	35.0	4.32	1.24
7	10	160.0	3.0	50.0	6.66	1.06
14	11	175.0	2.0	60.2	2.48	1.72
6	12	190.0	1.0	50.0	4.90	0.00
8	13	190.0	3.0	50.0	2.71	2.26
11	14	175.0	0.3	35.0	8.24	0.00
5	15	160.0	1.0	50.0	13.12	0.00
9	16	149.8	2.0	35.0	14.06	0.00
2	17	190.0	1.0	20.0	8.24	0.00
1	18	160.0	1.0	20.0	14.98	0.00
4	19	190.0	3.0	20.0	2.20	2.28
10	20	200.2	2.0	35.0	1.20	2.19

석하였다. Aminex 87H 칼럼(Bio-rad사, USA)과 칼럼온도 65°C, 이동상 5 mM sulfuric acid (0.6 ml/min)의 조건에서 분석하였다[11, 12].

## 결과 및 고찰

## 모자반으로부터 환원당과 levulinic acid 생성조건의 최적화

본 연구에서는 해양자원인 거대해조류 중 갈조류인 모자 반을 산 촉매를 사용하여 환원당 및 levulinic acid로 전환하 고자 하였다. 산 가수분해 반응의 조건의 최적화를 위하여 Design Expert 프로그램을 사용하여 실험계획법 중 반응표 면분석법(5-수준-3-인자의 중심합성회전설계법)을 적용하여 최적화를 수행하였다. Table 1에 실험계획법으로 디자인한 실험변수의 조건과 실험을 수행하여 얻은 결과를 나타내었다. 실험 결과에 의하면,  $160^{\circ}$ C, 1%  $H_2SO_4$ , 20분의 실험조건 (Run 18)에서 가장 높은 14.98 g/l의 환원당이 생성되었으며,  $200.2^{\circ}$ C, 2%  $H_2SO_4$ , 35분의 조건(Run 20)에서 가장 낮은 환원당(<math>1.2 g/l)이 생성되었다. Levulinic acid의 생성 결과에서는 다수의 실험조건(Run 1, 13, 19, 20)에서 2.2 g/l 정도의 LA가 생성되었으나, 많은 실험조건에서 LA가 검출되지 않았다.

실험결과를 Design Expert 프로그램을 사용하여 다중회 귀분석(ANOVA)을 수행하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내 었다. 변수의 계수의 p-values가 0.05보다 작으면 중요하다고 판단하였다. 환원당 생성의 경우에 있어서는 분석하여 얻은 모델 식은 F-value가 18.92로 적절히 모델링되었다. 또한 세 개의 1차식의 계수(A, B, C)와 세 개의 2차식의 계수(A $^2$ , B $^2$ , C $^2$ )가 중요한 인자로 확인되었다. LA의 경우에 있어서

Table 2. ANOVA results for the response surface quadratic model for levulinic acid formation.

Source	Sum of squares	DF	Mean square	<i>F</i> -value	Prob. > <i>F</i>
Total reducing suga	r				
Model	328.06	9	36.45	18.92	< 0.0001
A-Temperature	186.44	1	186.44	96.79	< 0.0001
B-Catalyst	53.11	1	53.11	27.57	0.0004
C-Time	32.96	1	32.96	17.11	0.0020
AB	0.15	1	0.15	80.0	0.7880
AC	2.54	1	2.54	1.32	0.2777
BC	0.01	1	0.01	0.00	0.9498
$A^2$	37.91	1	37.91	19.68	0.0013
$B^2$	10.42	1	10.42	5.41	0.0423
C <sup>2</sup>	13.37	1	13.37	6.94	0.0250
Residual	19.26	10	1.93		
Lack of Fit	18.83	5	3.77	43.99	0.0004
Pure Error	0.43	5	0.09		
Cor Total	347.32	19			
Levulinic acid					
Model	13.51	9	1.50	14.63	0.0001
A-Temperature	3.75	1	3.75	36.53	0.0001
B-Catalyst	6.44	1	6.44	62.75	< 0.0001
C-Time	0.70	1	0.70	6.79	0.0262
AB	1.51	1	1.51	14.75	0.0033
AC	0.15	1	0.15	1.44	0.2578
BC	0.14	1	0.14	1.32	0.2768
$A^2$	0.36	1	0.36	3.48	0.0916
$B^2$	0.31	1	0.31	3.06	0.1107
$C^2$	0.33	1	0.33	3.17	0.1053
Residual	1.03	10	0.10		
Lack of Fit	0.98	5	0.20	21.66	0.0021
Pure Error	0.05	5	0.01		
Cor Total	14.54	19			

는 분석하여 얻은 모델 식은 F-value가 14.63으로 모델의 중요성이 확인되었다. 또한 분석하여 얻은 모델 식은 세 개의 1차식의 계수(A, B, C)와 하나의 cross-product 계수(AB)가 중요한 인자로 확인되었다. 반응변수로 반응온도, 촉매량, 그리고 반응시간을 독립변수로 설정하고, 환원당과 levulinic acid 생성량을 종속변수로 설정하여 다중 회기분석을 수행하여 각각의 변수에 대한 통계분석을 통하여 얻은 모델 추정 식을 다음과 같이 얻었다.

환원당 = 302.7376 - 2.8751A - 7.0291B - 0.8456C + 0.0090AB + 0.0025AC + 0.0021BC + 0.0072A<sup>2</sup> + 0.8504B<sup>2</sup> + 0.0043C<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> = 0.945)

 $\begin{aligned} & \text{Levulinic acid} = -22.4787 + 0.2430\text{A} - 4.1019\text{B} \\ & + 0.1501\text{C} + 0.0290\text{AB} - 0.0006\text{AC} + 0.0087\text{BC} \\ & - 0.0007\text{A}^2 - 0.1477\text{B}^2 - 0.0007\text{C}^2 \ (\text{R}^2 = 0.929) \end{aligned}$ 

여기에서, A는 반응온도(°C), B는 촉매농도(wt %), 그리고 C 는 반응시간(min)을 나타낸 것이다.

Fig. 1에 각각의 반응인자가 모델에 미치는 영향을 나타내었다. 환원당 생성 모델에서는 A(반응온도), B(촉매 농도), C(반응시간)가 부정적인 영향을 크게 미친 반면에, A², B², C²는 모델 식에 긍정적인 영향을 보였다. 이와는 반대로 levulinic acid의 생성 모델에서는 A, B, C, AB, BC가 긍정적인 영향을 나타내었다. 이는 당의 탈수반응에 의해 생성되는 levulinic acid의 생성 기작과 관련된 것으로 판단된다.

Fig. 2는 모자반으로부터 환원당의 생성에 미치는 반응온 도, 촉매농도, 반응시간의 상호작용을 나타내었다. Fig. 2(A) 는 일정 반응시간 35분의 조건에서 환원당의 생성에 미치는 반응온도와 촉매농도의 상호관계를 도시한 것이다. 전체적

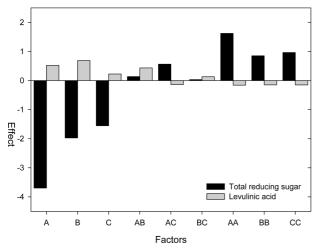
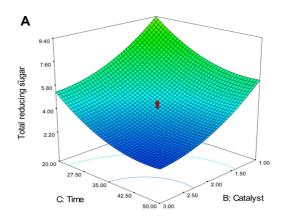
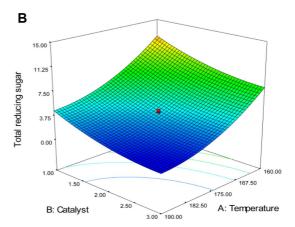


Fig. 1. Effect of explanatory factors on total reducing sugar and levulinic acid production. (A) Reaction temperature, (B) Catalyst concentration, (C) Reaction time.

인 반응온도 조건에서는 촉매농도가 증가함에 따라 환원당의 생성이 증가하였다. 촉매농도 조건에서는 낮은 농도가 높은 농도보다 많은 환원당을 생성하였다. 반응온도가 낮고 촉





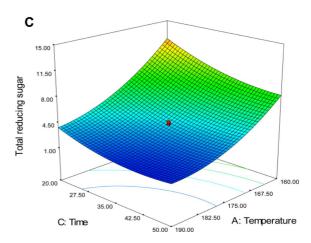
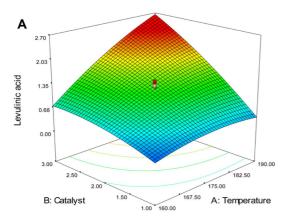
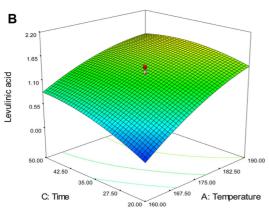


Fig. 2. Response surface plot representing the effect of reaction temperature, catalyst concentration, reaction time, and the reciprocal interaction of these factors on the production of total reducing sugar from *S. fulvellum* at a constant reaction condition. (A) At a constant 35 min, (B) At a constant 2% sulfuric acid, (C) At a constant 175°C.





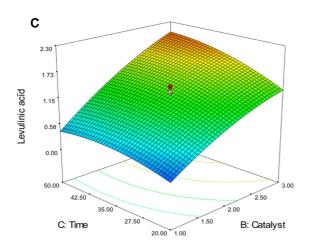


Fig. 3. Response surface plot representing the effect of reaction temperature, catalyst concentration, reaction time, and the reciprocal interaction of these factors on the production of levulinic acid from *S. fulvellum* at a constant reaction condition. (A) At a constant 35 min, (B) At a constant 2% sulfuric acid, (C) At a constant 175°C.

때농도가 낮은 조건에서 가장 높은 환원당이 생성되었다. Fig. 2(B)는 2%의 촉매농도 조건에서 환원당의 생성에 미치는 반응온도와 반응시간의 상호관계를 나타내었다. 낮은 반응온

도와 짧은 반응시간에서 환원당의 농도도 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 2(C)는 175°C의 반응온도 조건에서 환원당의 생성에 미치는 촉매농도와 반응시간의 영향을 나타내었다. 촉매농도가 증가할수록 환원당 농도가 감소하였다. 또한 반응시간이 길어짐에 따라 환원당의 농도가 감소하였는데이는 반응시간이 지남에 따라 생성된 환원당 중 일부가 탈수반응(dehydration)을 일으켜 환원당이 감소한 것으로 판단된다[4, 10]. 모자반으로부터 환원당 생성에 미치는 반응인자들의 영향을 비교하면, 실험한 조건 내에서는 반응온도, 촉매농도, 반응시간의 조건이 낮거나 짧을수록 많은 양의 환원당이 생성되는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 모자반으로부터 levulinic acid의 생성에 반응온 도, 촉매농도, 반응시간이 미치는 상호작용에 의한 영향을 나 타내었다. Fig. 3(A)는 반응시간 35분의 조건에서 levulinic acid의 생성에 미치는 반응온도와 촉매농도의 상호관계를 나 타내었다. 높은 반응온도에서는 낮은 반응온도에서보다 촉 매농도의 증가에 따른 levulinic acid의 생성이 선형적으로 증가하였다. 높은 촉매농도에서는 낮은 촉매농도에서보다 반 응온도의 증가에 따른 levulinic acid의 생성이 선형적으로 증가하였다. Fig. 3(B)는 2%의 촉매농도에서 levulinic acid 의 생성에 미치는 반응온도와 반응시간의 상호관계를 나타 내었다. 반응온도와 반응시간이 증가할수록 levulinic acid의 생성도 증가하였다. 높은 반응온도에서는 반응시간의 영향 은 낮았다. Fig. 3(C)는 175°C의 조건에서 levulinic acid의 생성에 미치는 촉매농도와 반응시간의 영향을 나타내었다. 촉매농도와 반응시간이 증가할수록 levulinic acid의 농도도 증가하였다. 촉매농도의 증가는 대부분의 반응시간 조건에 서도 levulinic acid의 선형적인 증가를 보였다. 모자반으로 부터 levulinic acid 생산에 미치는 반응인자들의 영향을 비 교하면, 높은 반응온도와 촉매농도에서 levulinic acid 농도 가 증가하였고, 일정 반응시간 이후에는 크게 영향을 미치지 못하였다.

반응표면분석법을 적용하여 실험한 범위 내에서 모자반으로부터 환원당과 levulinic acid의 생성을 위한 반응변수의 최적화를 수행하여 다음과 같은 최적의 반응조건을 얻었다. 환원당 생성의 최적 조건은 반응온도 160.1°C, 촉매농도 1.0%, 그리고 반응시간 20.2분의 조건에서 15.28 g/l의 환원당의 생성이 예측되었다. Levulinic acid는 반응온도 189.5°C, 촉매농도 2.93%, 반응시간 48.8분의 최적 조건에서 2.65 g/l의 생성이 예측되었다.

Table 3에 해양유래 해조류 자원으로부터 환원당과 levulinic acid의 생산과 관련된 연구결과를 비교하였다 [3, 6, 9-12]. 다양한 종류의 해조류로부터 환원당의 생산에 대한 연구결과가 보고되고 있다[3, 6, 11, 12]. 홍조류인 Palmaria palmate의 산가수분해로부터 218 mg/g biomass

Table 3. Com	parisons of tot	al reducing	sugar and	levulinic acid	production.

Products	Reaction conditions	Product concentration	Species/References
			'
Total reducing	Dilute-acid hydrothermal hydrolysis	15.28 g/l	This work
sugar	(160°C, 1.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20.2 min)		
	Dilute-acid hydrothermal hydrolysis	218 mg/g biomass	Palmaria palmate [11]
	(125°C, 0.4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 min)		
	Acid pretreatment (121°C, 40 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	69.1% total	Saccharina japonica [14]
	10%(w/v) slurry), microbial saccharification	saccharification yield	
	(1 g dry cell weight/l Bacillus sp. JS-1)	•	
	Thermal acid hydrolysis (121°C, 75 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	28.65 g/l	Undaria pinnatifida [13]
	60 min, 13%(w/v) slurry)		
	Post-hydrothermal (at 170°C for 30 min)	20.1 g/l	Enteromorpha intestinalis [12]
	enzymatic hydrolysis	(22% yield)	
Levulinic acid	Dilute-acid hydrothermal hydrolysis	2.65 g/l	This work
	(189.5°C, 2.93% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 48.8 min)	•	
	Acid hydrothermal reaction	9.74 g/l	Gelidium amansii [6]
	(160.0°C, 3.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 43.1 min)	ŭ	
	Acid hydrothermal reaction	4.26 g/l	Codium fragile [9]
	(160.7°C, 3.9% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 39.1 min)	- <del>J</del>	
	(10011 0, 01070 112004, 0011 11111)		

의 환원당을 얻었다는 보고가 있다[12]. 또한 갈조류인 Undaria pinnatifida로부터 28.65 g/l의 환원당을 생산하였다는 보고[3], 그리고 Saccharina japonica로부터 산가수분해와 미생물 당화를 통해 69.1%의 당화수율을 얻었다고 보고되었다[6]. 또한 녹조류인 Enteromopha intestinalis로부터 열수전처리와 효소가수분해를 통하여 20.1 g/l의 환원당을 얻었다고 보고되었다[11].

위의 다양한 해조류로부터 환원당의 생산은 각각의 해조류를 구성하고 있는 당 성분의 구성 및 함량이 다르고, 이에 따른 결과의 직접적인 비교는 어렵다고 판단된다. 그러나 환원당을 생산하는 방법으로는 묽은 산을 이용하여 1단계로 생산하는 방법과 산 또는 열수 전처리 후 미생물이나 효소를 사용하여 2단계로 환원당을 생산하는 방법으로 크게 분류할수 있었다. 전처리를 이용하는 방법은 대체적으로 낮은 산농도에서 처리하여 조직의 구조를 완화한 후 효소나 미생물을 사용하여 당화하였다. 이는 직접적인 1단계 방법에 비하여 반응시간이 길고, 부과적으로 효소나 미생물의 반응에 필요한 비용이 증가하는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 묽은 산가수분해를 통한 모자반으로부터 환원당의 생산으로 극복할 가능성이 충분하다고 판단된다.

해조류로부터 levulinic acid의 생산과 관련한 적은 수의 연구가 보고되었다[9, 10]. 홍조류인 *Gelidium amansii*의 경우 9.74 g/l을 생산하였다고 보고[9]되었으며, 녹조류인 *Codium fragile*의 경우에서는 4.26 g/l의 levulinic acid를 생산하였다고 보고되었다[10]. 기존의 연구에서는 해조류 중 갈조류를 이용한 연구가 수행되지 않아 직접적인 비교는 어려우나, 본

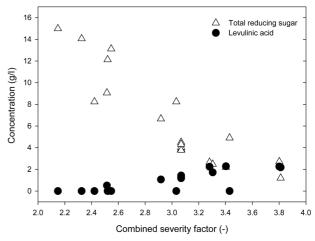


Fig. 4. Effect of combined severity factor on the production of total reducing sugar and levulinic acid by dilute-acid hydrothermal reaction of *S. fulvellum*.

연구에서 사용한 모자반의 경우는 홍조류와 녹조류의 연구결과[9, 10]와 비교하여 낮은 levulinic acid 농도를 나타내었다. 이는 각 해조류 종류에 따른 탄수화물의 조성 및 구성이상이하여 levulinic acid로 전환이 쉬운 당으로 구성되어 있는 경우에는 많은 양의 levulinic acid가 생성되었으리라 판단된다. 특히 홍조류의 경우에서는 구성성분 중 galactose와 1,3-anhydro-L-galactose가 많이 함유되어 있어 levulinic acid로 쉽게 전환된 것으로 판단된다[9, 12]. 또한 모자반의주요 당 성분인 alginate가 levulinic acid로 전환되기 어려운 것으로 판단된다. 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고

판단된다.

#### Combined severity factor의 영향

Fig. 4는 combined severity factor (CSF)가 모자반으로부터 환원당과 levulinic acid 생산에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 환원당의 경우에서는 CSF가 증가할수록 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. Levulinic acid의 경우에서는 CSF가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 과도한 CSF의 조건(높은 반응온도, 높은 촉매농도, 긴 반응시간)에서는 모자반으로부터 생성된 환원당이 5-HMF, furfural, levulinic acid와 같은 다른 화학물질로 전환되었기 때문이라고 판단된다[9, 10].

#### 요약

본 연구에서는 거대해조류 중 갈조류에 속하는 모자반으 로부터 환원당 및 platform chemicals로 알려진 levulinic acid의 생산을 위하여 묽은 산 촉매를 이용한 수열가수분해 법을 수행하였다. 반응조건의 최적화를 위하여 반응표면분 석법을 적용하였다. 모자반으로부터 환원당과 levulinic acid 의 생성에 미치는 반응인자들의 영향 및 상호작용을 알아본 결과, 실험조건 내에서 반응온도, 촉매농도, 반응시간이 낮 거나 짧을수록 많은 양의 환원당이 생성되었다. 반면에 높은 반응온도와 촉매농도에서 levulinic acid 농도가 증가하였고, 일정 반응시간 이후에는 크게 영향을 미치지 못하였다. 환원 당 생성에 있어서 최적의 반응조건은 반응온도 160.1°C, 촉 매농도 1.0%, 그리고 반응시간 20.2분의 조건에서 15.28 g/l가 생성되었다. 또한 189.5°C, 2.93%, 48.8분의 조건에서 2.65 g/l 의 levulinic acid를 얻었다. 이러한 결과는 해양자원 중 거 대 해조류로부터 당과 platform chemicals을 확보할 수 있 는 가능성을 제시함으로써 화석자원의 대체에 활용할 기본 정보를 제공하고자 하였다.

#### **Acknowledgments**

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (2012R1A1A2006718). Also, the author is thankful to SB Lee for technical support.

#### References

1. Banerji A, Balakrishnan M, Kishore VVN. 2013. Low severity

- dilute-acid hydrolysis of sweet sorghum bagasse. *Appl. Energy* **104**: 197-206.
- Cha JY, Hanna MA. 2002. Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction. *Ind. Crop. Prod.* 16: 109-118.
- Cho YK, Kim H, Kim SK. 2013. Bioethanol production from brown seaweed, *Undaria pinnatifida*, using NaCl acclimated yeast. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 36: 713-719.
- 4. Demibras A. 2007. Progress and recent trends in biofuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **33**: 1-18.
- Hayes DJ, Fitzpatrick S, Hayes MHB, Ross JRH. 2006. The biofine process - Production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks, pp. 139-164. *In* Kamm B, Gruber PR, Kamm M (eds.), *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Jang JS, Cho YK, Jeong GT, Kim SK. 2012. Optimization of saccharification and ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from seaweed, Saccharina japonica. Bioprocess Biosyst. Eng. 35: 11-18.
- 7. Jeong DH, Kim KBWR, Kim MJ, Kang BK, Bark SW, Pak WM. et al. 2014. Anti-atopic activity of Sargassum micracanthum ethanol extracts. Korean J. Microbiol. Biotechnol. 42: 82-88.
- 8. Jeong DH, Kim KBWR, Kim MJ, Kang BK, Ahn DH. 2013. Anti-inflammatory activity of ethanolic extract of *Sargassum micracanthum*. *J. Microbiol. Biotechnol.* **23**: 1691-1698.
- Jeong GT, Park DH. 2010. Production of sugars and levulinic acid from marine biomass *Gelidium amansii*. Appl. Biochem. Biotech. 161: 41-52.
- Jeong GT, Park DH. 2011. Production of levulinic acid from marine algae *Codium fragile* using acid-hydrolysis and response surface methodology. *KSBB J.* 26: 341-346.
- 11. Kim DH, Lee SB, Jeong GT. 2014. Production of reducing sugar from *Enteromorpha intestinalis* by hydrothermal and enzymatic hydrolysis. *Bioresour. Technol.* **161**: 348-353.
- Mutripah S, Meinita MDN, Kang JY, Jeong GT, Susanto AB, Prabowo RE, et al. 2014. Bioethanol production from the hydrolysate of *Palmaria palmata* using sulfuric acid and fermentation with brewer's yeast. J. Appl. Phycol. 26: 687-693.
- 13. The Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2004. Top value added chemicals from biomass, volume I - Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. http://www.osti.gov/bridge.
- Yeon JH, Seo HB, Oh SH, Choi WS, Kang DH, Lee HY, et al.
  Bioethanol production from hydrolysate of seaweed Sargassum sagamianum. KSBB J. 25: 283-288.