

농산폐자원을 이용한 Arabinose의 생산

최기섭, 이형주, 홍성갑, 유연우*

아주대학교 분자과학기술학과

전화 (031) 219-2449, FAX (031) 216-8777

Abstract

Arabinose is five-carbon sugar that have been used a precursor of chemical synthetic pharmaceuticals and an additives for an diet foods. Its contents in the hemicellulose among varied cellulosic materials is approximately 0.2% ~ 4.0%. In previous papers, it was focused in the production of xylose. But this study was subjected to an effective production of arabinose. High arabinose yield and selectivty was achieved at 0.6% sulfuric-acid concentration and 100°C. We will present how to remove an insoluble substances and the process for arabinose separation.

서 론

전 세계적으로 광합성에 의하여 생성하는 유기물질의 전체량으로 볼 때 인간이 이용하는 부분은 극히 일부에 지나지 않고 대부분은 폐기되고 있는 실정이다. 이와 같이 폐기되는 섬유성 자원 중에 농산 폐자원으로는 벃짚(rice straw), 밀짚(wheat straw), 옥수수 속(corn cobs), 옥수수 대(corn stalks), 보리 짚(barley straw), 사탕수수 대(cane bagasse), 왕겨 등이 있으며, 이들은 모두 재생성의 자원들이다. 전 세계적으로 광합성에 의하여 생산되어 이용 가능한 섬유성 농산 폐자원은 약 1,000억 톤 정도이며, 국내에서 생산되는 섬유성 농산 폐자원의 양은 1988년에 약 118억 톤으로 이중에 70% 정도가 벃짚이다(Table 1). 이러한 섬유성 농산 폐자원을 국내에서는 일부 가축의 사료로 이용하고 있지만, 대부분이 퇴비나 또는 땀감으로 이용되고 있는 실정이다. 따라서 이러한 섬유성 농산 폐자원으로부터 석유를 대체할 수 있는 화학제품 생산의 원료로 이용한다면 에너지 절약효과가 매우 클 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 그동안 연구가 미흡하였던 hemicellulose로부터 arabinose의 생산에 대하여 연구하였다. Arabinose는 L-arabinose의 형태로 얻을 수 있으며, 다이어트 식품의 첨가제로 이용되고, D-arabinose로의 전환공정을 거쳐 화학합성 의약품의 전구체로 활용된다.

Table 1. Agricultural residues produced in Korea(1988)

Residues	Amount(million tons)	Fraction(%)
Rice Straw	8,228	69.5
Rice Hull	1,487	12.6
Barley Straw	560	4.7
Pulse Residue	444	3.8
Others	1,124	9.4
Total	11,843	100.0

재료 및 방법

1. 원재료의 준비

왕겨, 벃짚은 농산폐자원을 그대로 사용하였고, 땅콩 및 호두등의 견과류는 그 껍질을 이용하여 산가수 분해를 위한 기질로 사용하였다. 섬유성 폐자원의 선정을 위한 기초 실험에서는 각각의 시료들을 작은크기 (<< 1 cm)로 잘라 막자사발에 갈았으며, 150 mesh로 거른 후에 산가수 분해를 위하여 사용하였다. 선정된 왕겨와 벃짚에 대해서는 왕겨는 도정과정 후에 배출되는 시료를 전처리 없이 사용하였고, 벃짚은 3 cm 크기로 자른 후에 가수분해를 실시하였다.

2. 황산을 이용한 가수분해

희석수는 일차증류수를 사용하였고, 황산은 일급시약을 Sigma Co.에서 구입하여 사용하였다. 가수분해를 위한 반응기는 본 연구실에서 주문 제작한 3 L의 jar를 장착하고, 300 rpm의 교반을 할 수 있는 고온·고압 반응기를 이용하였다.

3. 가수분해물의 분석

가수분해 산물의 분석을 위해서는 NREL(national renewable energy laboratory)에서 제공되는 Standard Biomass Analytical Methods를 실험실의 분석 시스템에 맞게 변형하여 실시하였다. 조건별로 1 mL 씩의 sample을 취한 후 pH 조절을 위하여 CaCO₃를 첨가하여 pH 6~7이 되도록 하였다. 난용해성 분해물을 제거하기 위하여 1000 rpm, 15 sec의 조건으로 원심분리(Centrifuge 5415C, Eppendorf Co.)를 실시한 후에, 상등액을 0.2 μ m 필터를 사용하여 여과시키고서 HPLC로 분석하였다.

결과 및 고찰

섬유성 폐자원의 산가수분해를 위한 최적 조건을 결정하기 위해서 다음의 실험을 수행하였다.

① Arabinose 생산을 위한 농산폐자원의 선정

산가수분해를 위하여 선정된 기질들에 포함된 당류들의 분해 경향을 알아보기 위하여 반응온도는 120℃로 하고 황산의 농도는 0.4%로하여 60분 동안 가수분해를 진행하였다. 실험결과(Table 1)에서처럼 xylose와 arabinose의 가수분해가 일차적으로 일어나며 6탄당류의 검출은 glucose 만을 확인할 수 있었고, 다른 당류들은 검출되지 않았다. Arabinose의 수율이 xylose에 비하여 현저히 낮은 것은 원재료에 포함되어 있는 hemicellulose에서 arabinose가 차지하는 비율이 낮기 때문이다. 일반적으로 xylose는 nonwood fiber에서 10~20%의 비율을 보이지만 arabinose의 경우에는 0.2~4.0%의 함량을 보이므로 전형적인 결과임을 알 수 있다. 왕겨에서는 1.1%의 arabinose를 가수분해 할 수 있었고, 벚짖에서는 2.0%의 arabinose를 생산할 수 있었다. 그러나, 다른 견과류에서는 함량이 낮거나 검출되지 않았다. 따라서, 본 연구진들은 왕겨와 벚짖을 1차 선정하였고, 이것을 재료로 하여 arabinose의 생산조건을 최적화 하는 실험을 수행하였다.

Table 2. Hydrolysis of agricultural wastes.

Substrate	Carbohydrates in hydrolysate (%)			
	(w/w, carbohydrate / substrate)			
	Xyl	Glu	Ara	Other hydrolysates
Rice shell	8.3	1.9	1.1	N.D
Rice straw	11.6	3.7	2.0	N.D
Coconut shell	0.5	N.D	0.2	N.D
Peanut shell	8.53	1.69	N.D	N.D
Walnut shell	23.3	N.D	N.D	N.D
Chestnut shell	11.31	2.22	N.D	N.D
Gingko nut shell	10.48	1.57	N.D	N.D

(N.D, not detected)

② 반응온도별 가수분해 효과

반응온도를 90℃에서 120℃까지 증가시키면서 hemicellulose로부터 단당류들이 가수분해되어 지는 경향을 분석하였다. 모든 반응은 0.4%의 황산농도에서 60분간 반응시켰다. 반응 온도가 증가하면서 산출되는 단당류들의 양도 증가하여 120℃에서는 xylose의 양이 0.25%로 나타났으며, arabinose의 양은 0.385%를 나타내었다. 실험결과 100℃에서 arabinose의 순도가 가장 좋은 것으로 결정하였다. 비록 arabinose의 수율은 낮지만 순도가 높으므로 다른 조건을 최적화 시킬 경우 수율의 증가를 기대할 수 있으므로 위의 온도를 확정하였다.

③ 황산농도에 따른 가수분해 효과

증류수에 황산을 첨가할 경우 0.2%의 농도에서도 pH가 2.0 이하로 떨어진다. 따라

서, 이러한 경우에는 산가수분해 산물을 미생물이나 효소를 biocatalyst로 이용한 반응에 이용하기 위해서 중화를 시켜야 하는 문제점이 발생한다. 이것은 process 단계의 증가와 비용의 증가를 유발하게 되므로 본 연구에서는 pH에 따른 산가수분해를 실시하였다. 실험결과 너무 낮은 산농도에서는 반응시간을 증가시켜도 가수분해가 거의 일어나지 않았고, 0.4%의 산농도에서 arabinose가 0.64%의 수율을 보였다. 비록 0.8%의 산농도에서 arabinose의 농도가 plateau에 접어들지만 상대적으로 xylose의 농도가 0.23%에서 1.94%로 높아지므로 순도는 더 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서, arabinose의 수율과 순도를 고려한 최적 황산농도는 0.4%로 결정하였다. 반응 온도는 100°C에서 수행하였고, 60분 동안 반응시켰다.

④ 황산의 농도와 반응시간에 따른 arabinose의 수율

반응온도를 100°C로 고정하고 황산의 농도와 반응시간을 변화시키면서 생성되는 arabinose의 수율을 비교하였다. 황산의 농도가 높아질수록 분해되는 arabinose의 양도 많아 졌다. 그러나, 산농도가 0.2% 일때를 제외하면 그 차이는 0.2% 내외의 차이를 보였으며, 반응이 진행되는 동안 분해되는 속도 또한 비슷한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 왕겨에 존재하는 arabinose의 양이 적기 때문에 나타나는 현상으로 사료되며, 산농도의 증가가 분해률에 미치는 영향은 미미한 것으로 생각되어 진다(fig 1). 그리고, Figure 1에서 산농도가 높을수록 arabinose의 농도가 높았던 것과 같이 Figure 2에서도 온도가 높을수록 분해된 arabinose가 많은 것을 볼 수 있다. 그러나, 온도에 따른 편차는 산농도에서 보다는 현저히 적은 것을 알 수 있다. 그러므로, 산가수분해 시에 분해률에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 산농도로 확정 할 수 있다.

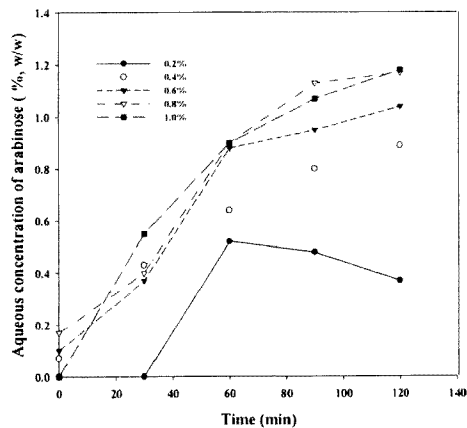


Figure 1. Hydrolysis of rice shell according to sulfuric acid concentration. The reaction temperature was fixed at 100°C.

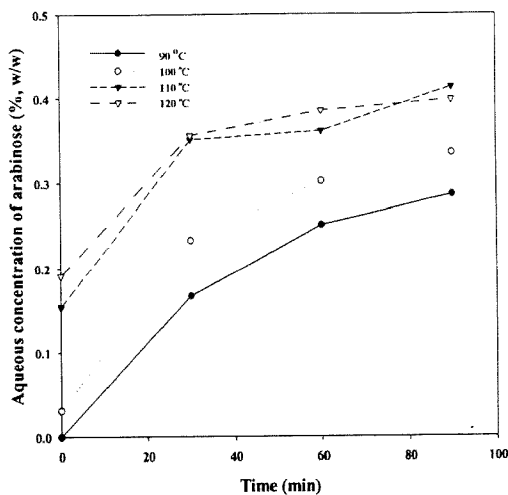


Figure 2. Hydrolysis of rice shell according to temperature. ($H_2SO_4 = 0.4\%$)

참고문헌

1. F. Parisi. Advances in lignocellulosics hydrolysis and in the utilization of the hydrolyzates. 1988. *Adv. Biochem. Eng.*, **38**, 53-87.
2. T. W. Jeffries. Utilization of xylose by bacteria, yeasts, and fungi. 1983. *Adv. Biochem. Eng/Biotechnol*, **27**, 1-32.
3. G. T. Tsao, M. Ladisch, C. Ladisch, T. A. Hsu, B. E. Dale and T. Thou. Fermentation substrates from cellulosic materials : Production of fermentable sugars from cellulosic materials. 1978. *Ann. Rep. Ferm. Process*, **2**, 1-42.
4. B. E. Dale. Cellulose pretreatments : Technology and techniques. 1985. *Ann. Rep. Ferm. Process*, **8**, 299-323.