

SCB 액비 처리 백합나무의 바이오매스 특성 및 바이오에탄올 생산

Biomass characteristic and bioethanol production of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) treated with Slurry Composting and Biofiltration liquid as fertilizer

김호용¹, 광기섭¹, 유근옥², 조도현², 김판기³, 최인규¹

¹서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

²국립산림과학원 산림유전자원부

³경북대학교 생명자원과학대학 산림환경자원학과

1. 연구목적

바이오에탄올은 화석연료 대체에너지로 많은 관심과 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 탄소 중립적이며 식량자원과 경쟁할 필요가 없는 목질계 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 생산에 대한 관심이 더욱 고조되고 있다. 목질계 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 생산 공정은 크게 전처리, 효소당화, 발효 공정으로 나뉘며, 이중 전처리 공정은 에탄올 생산 비용 감축 및 생산 효율 향상 등 바이오에탄올 상용화에 대한 중점요소로 많은 연구가 이루어지고 있다.

우리나라의 경우, 국토 면적 대비 산림의 비율이 매우 높은 편이지만, 바이오에탄올 생산에 필요한 목질계 바이오매스 자원은 부족하다고 할 수 있다. 따라서 지속적으로 공급 가능한 바이오매스 자원의 필요성이 시급한 실정이다. 목질계 바이오매스에는 포플러를 비롯한 속성수가 많이 이용되는데 백합나무 (Yellow poplar, *Liriodendron tulipifera*)는 다른 수종에 비해 목재 구성성분 중 cellulose가 차지하는 비율이 높고, 성장 속도가 빠르기 때문에 바이오에탄올 생산을 위한 바이오매스로 이용하기에 적합하다.

한편 국제협약 (런던협약 72) 발효에 따른 가축분뇨의 해양배출 조건 강화에 의해 2012년부터 가축분뇨의 해양배출이 금지되며, 이에 따라 양축 농가들의 부담이 증가하고 있다. 이러한 문제점을 해결하고 가축분뇨의 활용을 증대시키기 위해서 Slurry Composting and Biofiltration (SCB) 액비가 개발되었다. SCB 액비는 저농도의 무취, 균질성 등 청결성을 구비하고 있으며, 관비형태로 시용하므로 별도의 장비없이 신속하고 간편하게 시용이 가능하다. SCB 액비는 벼에 최초 적용되었으며, 오이, 토마토, 감자, 배추, 고추 등의 작물에서 비료 효과가 입증되어 보급되고 있는 중이지만, 목질계 바이오매스의 생장에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 전무하다.

본 연구에서는 백합나무에 SCB 액비를 처리하여 바이오매스의 성장특성을 평가하여 SCB 액비의 활용성 및 안정적인 목질계 바이오매스 공급 가능성을 탐색하고, 실제로 SCB 액비 처리된 바이오매스를 약산 전처리 및 유기용매 전처리를 통하여 바이오에탄올을 생산하여, SCB 액비 처리가 바이오에탄올 생산에 미치는 영향을 확인하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 공시재료

본 연구의 공시재료는 백합나무 (*Liriodendron tulipifera*) 6년생으로써 국립산림과학원 산림유전자원부에서 관리하고 있는 시험지 (경기도 화송시 매송면 어천리)에서 채취하였다. SCB 액비는 국립축산과학원에서 퇴비단 여과법 (slurry composting and biofiltration)으로 제조한 액비를 제공받아 시험구에 시비하였으며, SCB 액비의 이화학적 특성은 다음과 같다 (Table 1).

Table 1. Characteristics of SCBLF

pH	Total N (%)	Total P (mg/kg)	Na (mg/kg)	Mg (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)
8.00±0.00	0.07±0.01	66.81±3.66	200.73±7.41	4.51±0.23	918.37±24.13	45.71±2.32

2.2. 시험구 설정 및 SCB 액비 처리

SCB 액비 처리에 의한 효과를 정성적으로 검토하기 위해서 무 처리구 (대조구), SCB 액비를 투여한 SCB 액비 처리구, SCB 액비 처리구와 동일한 양의 물을 관수한 관수 처리구를 설정하였다. 각 시험구에는 16~18개체 정도의 백합나무가 분포하고 있으며, 시험구별 영향을 배제하기 위하여 일정 간격으로 구분시켰다. SCB 액비는 2009년 6월부터 9월까지 백합나무 1 개체당 매주 20 L의 SCB 액비와 물을 각 시험구에 투여하였다.

2.3. 성장량 조사

백합나무의 성장 조사를 위해 각 시험구별로 전자식 캘리퍼스 와 접자를 이용하여 수고 및 근원경을 측정하여 비교하였으며, 측정한 시기는 2009년 6월 5일, 7월 10일, 8월 4일, 9월 18일이었다. 수고와 근원경 수치를 이용하여 상대성장율 (RGR ; Relative Growth Rate)을 계산하고 시험구별 성장량을 비교하였다. 또한 실제 바이오매스량을 확인하기 위하여 SCB 액비 처리가 끝난 후 각각 시험구에서 임의로 1개체의 백합나무를 벌목하여 잎, 가지, 줄기의 무게를 측정하고, 수간석해법을 이용하여 바이오매스의 부피를 추정하였다.

2.4. 엽록소 측정

광합성 관련 색소 함량 (엽록소 a, b, 카로티노이드)을 측정하기 위하여 3~5번째 생엽의 엽맥이 포함되지 않은 부분에서 콜크보러 9호로 샘플을 채취하였다. 채취된 샘플은 dimethyl sulfoxide (DMSO) 100%를 이용하여 vial에 10 mL를 담아 상온에서 7시간 동안 유지하여 색소를 추출하였다. 추출액의 흡광도는 480, 649, 665 nm의 파장에서 UV/VIS 분광광도계 (Shimadzu-2550, Japan)로 측정하였다.

2.5. 수체 내 무기원소 함량 측정

백합나무 수체 내 무기원소 함량은 SCB 액비 처리가 종료된 10월경에 가지와 잎을 채취하여 측정하였으며, 총질소, 나트륨, 마그네슘, 칼륨, 칼슘 등을 분석하였다. 시험구별로 5개체씩 가지와 잎을 채취하여 80℃에서 72시간 건조시킨 후, 40 mesh로 분쇄하고 동일한 무게비로 혼합하여 3반복으로 분석을 실시하였다. 총질소는 켈달 단백질/질소 자동분석기 (Kjeldahl Protein/Nitrogen Analyzer, Kjeltac Auto 1035/1038 System, Tecator AB, Sweden)를, 총인과 치환성 양이온은 유도 결합 플라즈마 발광광도기 (ICP (Inductively Coupled Plasma) Emission Spectrometer, ICPS-1000IV, Shimadzu, Japan)를 사용하여 각각 측정하였다.

2.6. 전처리 및 Simultaneous Saccharification and Fermentation 공정

바이오매스 전처리 및 성분 분석은 바이오매스량을 측정하기 위해 9월 말에 채취한 수목 줄기를 처리구 별로 나누어 충분히 건조시킨 후 40 mesh 이하로 건조한 목분을 이용하였으며 함수율은 10% 이하로 조절하였다. 전처리 방법 및 첨가한 촉매가 미치는 영향을 확인하기 위하여 전처리 방법중 일반적으로 가장 많이 사용되는 약산 전처리 (1% 황산)와 가장 효과적인 전처리 방법으로 알려진 유기용매 전처리 (50% 에탄올)을 수행하였고 1% 황산과 1% 수산화나트륨을 촉매로 이용하였다. 전처리는 내부온도를 측정할 수 있는 500ml 반응기에 목분 20g과 전처리 용매 200ml를 넣고 150℃에서 10분간 반응시켰다. 승온시간은 약 40~45분 정도로 조절하였으며 반응시간에 포함하지 않았다. 전처리 후 바로 상온으로 냉각시켜서 전처리 산물을 증류수로 충분히 세척한 후 glass filter로 필터링 하고 무게를 측정하여 분해율을 구하고 전처리 전 후의 holocellulose 및 lignin 함량을 측정하였다. 전처리 산물 5g (전건 중량)을 50ml 0.05M sodium acetate (pH 5.0)에 넣고 cellulase (30 FPU), yeast (2g/l)를 넣고 72시간 동안 동시당화발효한 후 샘플링하여 HPLC로 에탄올 함량을 분석

하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성장량 조사

SCB 액비 처리에 의한 백합나무의 성장 증진 효과를 확인하기 위하여 수고, 근원경 측정을 통한 상대성장량을 비교, 평가하였다. 시비 기간이 경과함에 따라 모든 처리구에서 상대성장량이 증가하였으며, 무 처리구보다 SCB 액비 처리구에서의 최종 상대성장량이 더 크게 나타났다 (Fig. 1). 보다 정확한 성장량 차이를 확인하기 위하여 백합나무의 바이오매스량을 측정된 결과, SCB 액비 처리구의 바이오매스량 총계가 최대로 나타났으며, 특히 백합나무의 줄기 부분에서 SCB 액비 처리에 의한 바이오매스량의 차이가 가장 크게 나타났다 (Fig. 2). 또한 수간석해를 통하여 수목의 재적 증가량을 측정함으로써 SCB 액비 처리에 의한 일정기간 동안의 부피 성장량을 비교하였는데, SCB 액비 처리구의 재적 증가량 (2년간)이 가장 크게 나타났다 (Fig. 3).

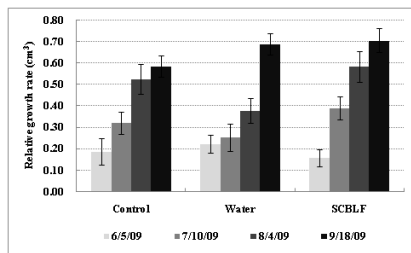


Figure 1. Relative growth rates (cm³) of *L. tulipifera* on the control, water and SCBLF treatments

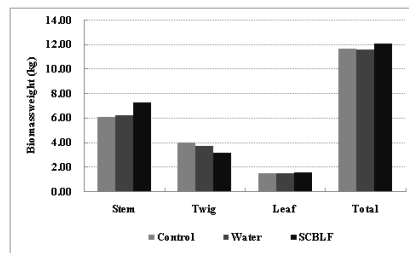


Figure 2. Biomass weight of *L. tulipifera* on the control, water and SCBLF treatments

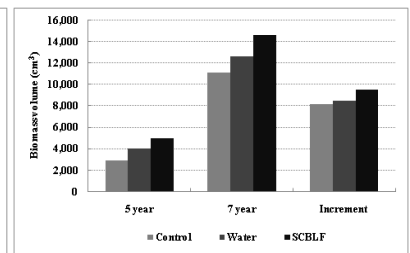


Figure 3. Biomass volume increment of *L. tulipifera* on the control, water and SCBLF treatments

3.2. 엽록소 함량

SCB 액비가 백합나무의 생리에 미치는 영향을 확인하기 위하여 광합성 관련 색소인 엽록소 (a+b)와 카로티노이드 함량을 측정하였다. SCB 액비 처리구의 엽록소 (a+b), 카로티노이드 함량이 가장 크게 나타났다 (Fig. 4).

3.3. 수체 내 무기원소 함량

백합나무 가지, 잎의 총질소 함량을 측정된 결과, SCB 액비 처리구에서 가장 높은 총질소 함량을 나타내었다 (Fig. 5). 백합나무 잎의 경우, SCB 액비 처리구와 무 처리구의 총질소 함량 차이가 0.38%로 가장 크게 측정되었는데, 이 결과로부터 SCB 액비 처리구에서 백합나무 잎의 총질소 함량 증가로 인하여 엽록소의 생성이 증가했음을 확인할 수 있었다. 무기원소인 나트륨, 마그네슘, 칼륨, 칼슘 함량의 경우, SCB 액비 처리구 내의 함량이 모두 높게 나타나진 않았지만, 잎에서의 칼륨 함량이 SCB 액비 처리구에서 특히 높게 나타났다. 이상의 결과를 종합해보면, 바이오매스 내 총질소, 무기원소 함량을 비교한 결과, SCB 액비 처리에 의해 토양 내 양료 성분 함량 (질소, 칼륨)이 증가하였으며, 이로 인하여 백합나무가 양료 성분을 더욱 쉽게 흡수하여 성장 증진 효과가 발생한 것이라 사료된다.

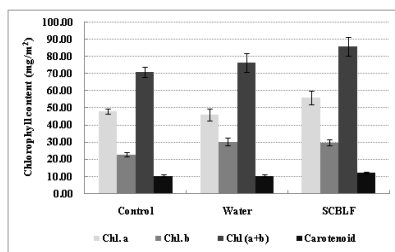


Figure 4. Chlorophyll contents increment of *L. tulipifera* on the control, water and SCBLF treatments

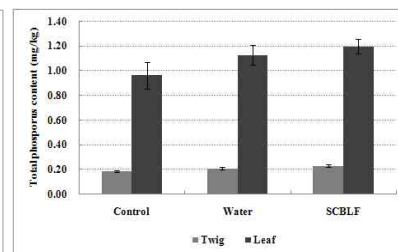


Figure 5. Total nitrogen contents of *L. tulipifera* on the control, water and SCBLF treatments

3.5 바이오에탄올 생산을 위한 바이오매스 전처리 분해율

Table 2는 전처리 방법과 촉매에 따른 분해율의 차이를 보여준다. 처리구에 따른 분해율의 차이는 크지 않았으나 전처리 방법과 촉매에 따라서는 분해율에서 큰 차이를 보였다. 유기용매 전처리 중 1% 황산을 촉매로 이용하였을 때 매우 높은 전처리 분해율을 보였는데, 유기용매는 리그닌을 황산은 헤미셀룰로스를 주로 분해하는 것으로 알려져 있으며 이에 따라 1% 수산화나트륨을 사용하였을 때보다 높은 분해율을 보이는 것으로 사료된다.

3.6 바이오에탄올 생산량 및 수율

시료를 전처리 후 건조하지 않고 곧바로 동시당화발효공정을 통하여 바이오에탄올 생산량을 확인하였다. 전처리 전 성분분석을 통해서 관수 처리구와 SCB액비 처리구의 높은 glucose 함량을 확인할 수 있었는데 이는 SCB 액비 처리에 따른 성장량의 증가가 glucose 함량에 영향을 끼쳤다고 사료된다. 높은 glucose 함량은 에탄올 생산량에도 영향을 끼쳤는데 SCB 액비처리구의 에탄올 생산량이 가장 높았으며, 특히 SCB 액비처리구를 1% 황산을 이용하여 유기용매 전처리하였을 경우 39.68g/L의 높은 에탄올 생산량을 보였다.

Table 2. Initial sugar contents and water insoluble solid recovery (%) after each pretreatment of *L. tulipifera*

Treatment	Sugar contents (%)		WIS recovery (%) ^a		
	Glucose	Xylose	Organosolv pretreatment		Dilute acid pretreatment
			1% H ₂ SO ₄ catalyst	1% NaOH catalyst	
Control	50.37±2.20 ^(C)	17.30±1.29 ^(A)	47.25±0.17	72.92±0.12	62.40±0.32
Water	54.81±1.47 ^(AB)	16.67±0.71 ^(A)	45.44±1.16	72.62±0.38	63.10±0.52
SCBLF	55.31±0.37 ^(A)	17.23±0.53 ^(A)	46.74±0.52	74.31±0.83	65.47±0.29

Different capital letters in parenthesis indicate significant difference at p = 0.05 (least significance difference test)

^a Water insoluble solid recovery after each pretreatment

Table 3은 초기 glucose 함량과 전처리 분해율을 고려한 에탄올 수율을 나타냈다. 전처리 전 glucose 함량을 기준으로한 이론적 에탄올 수율과 실제 투입량 대비 수율 모두 SCB액비 처리구를 1% 황산을 촉매로 하여 유기용매 전처리하였을 경우 각각 66.33%, 18.66%로 가장 높은 수율을 나타냈다. 이는 실제로 목분 100g을 이용하여 18.66g의 에탄올을 얻을 수 있는 수치로 SCB액비 처리가 바이오에탄올 생산에 긍정적인 영향을 끼쳤다고 사료된다.

Table 3. Ethanol production yield of *L. tulipifera*

Treatment	Ethanol production (g/L)			Yield / glucose theoretical (%) ^a				Yield / initial weight (%) ^b		
	Untreated	Organosolv		Organosolv		Dilute acid		Organosolv		Dilute acid
	-	1% H ₂ SO ₄	1% NaOH	1% H ₂ SO ₄	1% NaOH	1% H ₂ SO ₄	1% H ₂ SO ₄	1% NaOH	1% H ₂ SO ₄	
Control	0.00±0.00	29.23±0.89	17.60±0.32	19.21±0.05	54.93±3.61	51.04±2.82	47.64±1.74	13.81±0.37 ^(E)	12.84±0.73 ^(F)	11.99±0.03 ^(G)
Water	2.43±0.02	33.04±0.26	17.59±0.22	19.53±0.20	53.21±2.47	45.27±0.97	43.67±1.16	15.01±0.27 ^(C)	12.78±0.31 ^(F)	12.33±0.03 ^(FG)
SCBLF	2.36±0.00	39.68±0.33	18.80±0.77	23.40±0.10	66.33±0.03	49.66±1.16	54.47±0.35	18.66±0.11 ^(A)	13.97±1.94 ^(E)	15.32±0.00 ^(C)

4. 결론

SCB 액비 처리구에서 백합나무 잎과 가지의 총질소, 무기원소의 함량이 더 높음을 확인할 수 있었으며, 이러한 성분들의 높은 함량은 SCB 액비 시비에 기인한 것이며, 성장 및 생리 조사 결과를 바탕으로 판단해보면 결과적으로 SCB 액비가 백합나무의 성장 증진에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 SCB 액비 처리를 통해 빠른 백합나무 생장이 일어나면서 glucose의 함량이 상대적으로 높아졌으며 이에 따라 바이오에탄올 생산 수율 향상에도 영향을 끼쳤다고 판단된다.