

섬유소의 연속 효소 가수분해를 위한
순환식 기포탑 반응기의 설계

김 춘 영 · *홍 석 표 · *정 봉 우 · **이 태 원

전북대학교 화학공학과

*전북대학교 공업화학과

**Columbia Univ., Dept. of Chem. Eng.

Design of Recycle Bubble Column Reactor for
Continuous Enzymatic Hydrolysis of Cellulose

Chun-Yeong Kim, Suk-Pyo Hong*, Bong-Woo Chung*, and Tae-Won Lee**

Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University

**Department of Chemical Technology, Chonbuk National University*

***Department of Chemical Engineering, Columbia University*

ABSTRACT

Enzymatic hydrolysis of insoluble cellulose was performed in a bubble column with tangential flow ultrafiltration membrane unit.

The reactor was operated in a batch mode as well as semi-continuous and continuous with continuous removal of products through the tangential flow ultrafiltration membrane.

The optimum superficial gas velocity was 1-3cm/sec so as to avoid bubble coalescence and enzyme denaturation. In continuous and semi-continuous process, the conversion was gradually increased but the total reduced sugar concentration was drastically decreased with the dilution rate.

It was concluded that the bubble column attaching tangential flow ultrafiltration membrane unit was effective on continuous hydrolysis of cellulose and recovery of enzyme.

서 론

섬유소계 물질(Cellulosic Biomass)은 지구상에서 가장 풍부한 자원의 하나로, 이를 이용하는 공업은 무시할 수 없다. 그러나 아직도 막대한 양의 Biomass가 적절히 이용되지 못한 채 산화되거나 폐기물로 취급되어 자원이 낭비되고 공해현상까지도 유발한다. 따라서 Cellulosic Biomass를 화학적, 생물학적 처리에 의해 당류, 알코올류 및 기타 Chemicals로 전환하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 기질의 전처리, 우수균주의 개발 및 연속생물반응기 개발등 효소를 이용한 생물학적 전환공정에 많은 연구가 집중되어 있다(1-5).

효소를 이용한 섬유소의 가수분해 반응에서 효소-기질간의 흡착에 의한 불균일 반응특성은 효소를 회수하거나 고정화하여 공정을 연속화하는데 큰 장애요소가 된다. 즉 섬유소의 당화반응은 효소의 흡착에 의해 반응이 개시되기 때문에 고정화 효소의 사용이 적합하지 않으며 또한 반응 종료 후 생성물에서 효소를 분리할 때에도 탈착과정을 거쳐야 하기 때문에 효소의 손실과 변성이 동반된다(6-9).

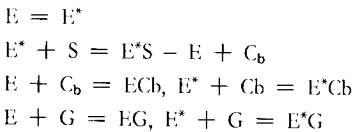
본 연구에서는 먼저 기질-효소 간의 흡착특성을 고려하여 반응속도식을 제안하고 이를 연속반응기에 적용하기 위한 성능식을 유도하였다. 연속반응기로는 물질전달 효과가 뛰어나면서도 설치 및 운전비가 적게드는 기포탑

식 반응기를 이용하였으며, 효소의 분리 및 회수장치로서 수평흐름 한외여과장치를 부착하여 섬유소의 연속 효소 가수분해 반응특성에 대하여 검토하였다.

이 론

효소 가수분해 반응속도

섬유소 가수분해 효소(cellulase)에 의한 반응은 먼저 C₁ 및 C_X 효소가 불용성 cellulose의 표면에 흡착되어 반응이 개시되며, 이로부터 생성된 Cellobiose 및 Glucose가 효소의 활성을 경쟁적으로 억제한다고 가정할때 Cellobiose 및 Glucose의 생성 메카니즘은 다음과 같다(10-15).



여기에서 E는 C₁ 및 C_X 효소를 나타내고 C_b와 G는 Cellobiose와 Glucose를 나타낸다. 효소 E는 먼저 기질에 흡착되어 E*가 되며, 이때 분배계수 K_D는 K_D = E*/E로 정의된다.

생성물과 효소간의 친화력이 E 및 E*의 경우에 동일하다고 가정하면 총 효소 농도에 대한 물질수지와 유사 정상상태 가정으로부터 다음과 같은 속도식을 얻는다.

$$\frac{d[C_b]}{dt} = \frac{V_m[S]}{K_a(1 + \frac{[C_b]}{K_b} + \frac{[G]}{K_g}) + [S]} \dots\dots (1)$$

여기에서 K_a = K_m[(1+K_D)/K_D]이고, K_m은 Michaelis-Menten constant, V_m은 최대반응속도, K_b 및 K_g은 각각 Cellobiose 및 Glucose에 의한 반응억제상수이다. Glucose를 회수하면서 반응액의 부피를 일정하게 유지하여 연속반응을 수행할 때 반응기내에서 Glucose에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\frac{d[G]}{dt} = \gamma - D[G] \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 γ은 Glucose의 생성속도이고 D는 희석률(dilution rate)로서 D=filtration per hour / reaction volume으로 정의된다.

효소중의 β-glucosidase의 활성이 높아서 반응액중의 Cellobiose가 대부분 Glucose로 전환된다면 Cellobiose의 생성반응이 전체반응을 지배하게 되며 Glucose의 생성속

도는 근사적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma = \frac{V_m[S]}{K_a(1 + \frac{[G]}{K_g}) + [S]} \dots\dots\dots (3)$$

그러므로 (3)식을 (2)식에 대입하여 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{V_m[S]}{K_a(1 + \frac{[G]}{K_g}) + [S]} - D[G] \dots (4)$$

(4)식 중의 K_a, V_m 및 K_g등의 parameter는 각각 기질 농도를 달리하여 얻은 회분식 반응의 실험 결과로부터 구할 수 있다.

기포탑의 혼합특성

혼합특성을 설명하기 위하여 일반적으로 분산모델을 사용하는데 분산계수의 추정에는 Dye, Electrolytes 및 Heat를 tracer로 사용하여 column의 상부 또는 하부에서 step, pulse 또는 step down등의 방법으로 주입하고 tracer의 농도분포로부터 구할 수 있다(16-19).

기포탑에서 액상분산계수(D_Z)는 공탑기체유속(U_{sg}) 및 탑 직경에 좌우되며 Rice등은 기포탑의 여러 흐름영역에서 기체유속의 영향을 다음과 같이 보고하였다.

- Chain bubbling : D_Z ∝ U_{sg}²
- Bubbly flow : D_Z ∝ U_{sg}^{1/2} ~ U_{sg}¹
- Churn turbulence : D_Z ∝ U_{sg}^{1/3} ~ U_{sg}^{1/2}
- Slug flow : D_Z ∝ U_{sg}⁰

원통형 기포탑 내의 유체흐름이 분산흐름이라 가정하고 축방향 분산 모델을 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - U_{sl} \frac{\partial C_A}{\partial x} \dots\dots\dots (5)$$

초기조건과 경계조건을 사용하고, 라프라스변환을 거쳐 분산모델의 해를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1 + \theta}{\sqrt{2\theta/Pe}} \right) + \exp(Pe) \operatorname{erfc} \left(\frac{1 + \theta}{\sqrt{2\theta/Pe}} \right) \right] \dots\dots\dots (6)$$

여기에서 $\theta = \bar{t}/\tau$ 무차원 시간을 나타내며, $Pe = U_{sl} \cdot l / \epsilon_1 \cdot D_z$ (U_{sl} : 액상유속, l : 탑높이, ϵ_1 : 액상 hold-up)이다. D_z 및 Pe 값으로부터 탑내의 혼합의 정도를 알 수 있다.

재료 및 방법

실험장치

기포탑은 내경 4.5cm인 pyrex유리관으로 제작하여 탑 외관에는 항온수를 순환시켜 온도를 조절하였고 공기는 탑의 하부 측면에서 기-액상분배관에 도입하였다. 분배관은 공경 0.5mm인 기공을 68개 격자형으로 배치하여 기공면적이 0.84%가 되도록 제작하였으며 기공사이에 액상 분배구를 규칙적으로 배치하였다.

기포특성을 측정하기 위해서는 Two-phase flow signal processor (system 7931, Nihon Kagaku Kogyo Co.)를 이용하였으며 추적자의 주입에는 미소비량펌프(Millipore, Waters M-45)를 사용하였다. 추적자의 농도는 전도도탐침(Tokyo Toa Electric)을 이용하여 기록하였다(Fig. 1).

기포탑의 혼합특성 측정

연속상과 분산상은 일정한 유속으로 유지시킨 후 정상 상태에 도달하면 기포탑의 일정한 높이에 따라 설치된 액체마노미터로 부터 정압을 측정하여 기체체류량을 측정한다. 또한 기포의 특성으로 부터 흐름영역을 구별할 수 있다(20-21).

연속상의 혼합특성 측정을 위하여 0.1N KCl용액을

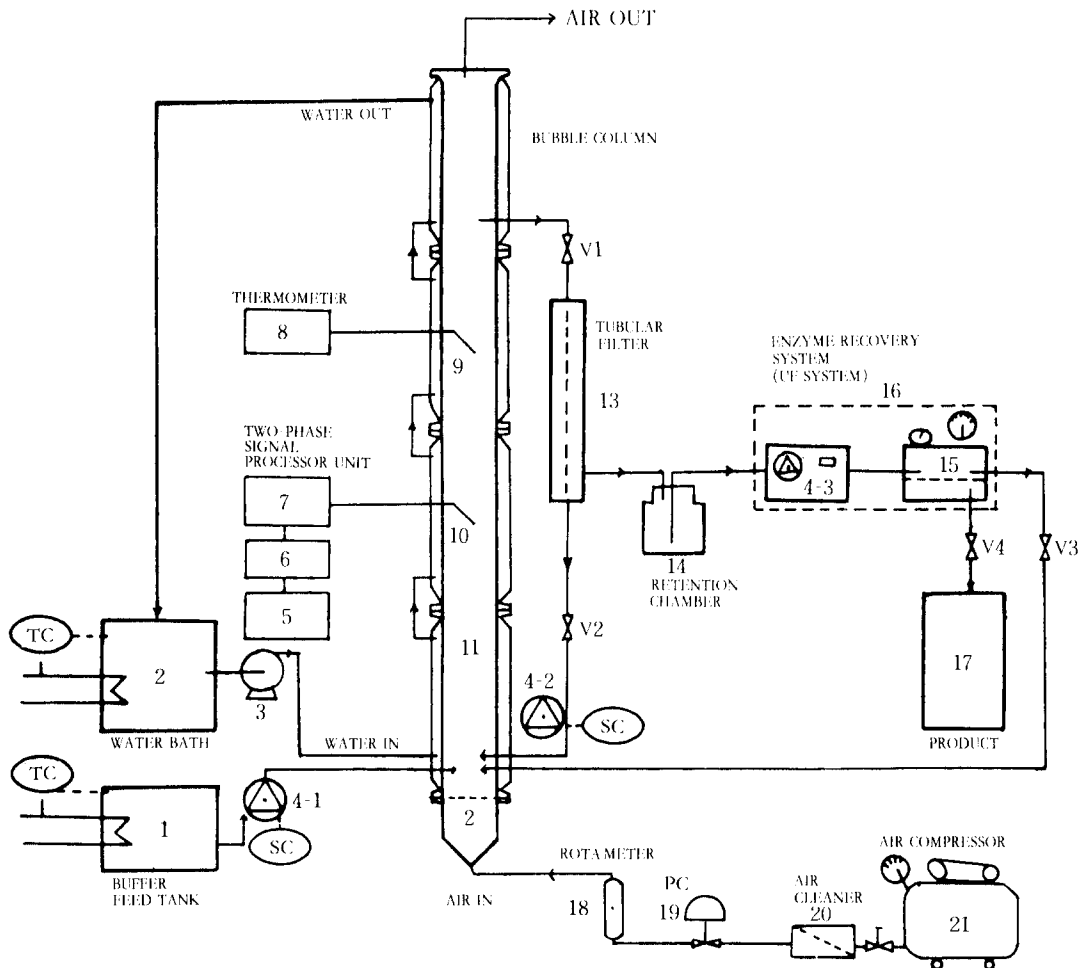


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

추적자로 사용하였으며 각 실험조건에서 미량펌프를 이용하여 주입하였다.

추적자가 주입된 면에 균일하게 분포되도록 분배판 바로 위에서 주입하였으며 기포탐 출구에서 전기전도도 탐침으로 농도변화를 측정하여 기록계에 기록하였다. 추적자 농도에 대한 전기전도도는 직선이었으며 전기전도도 탐침에 bubble trap을 설치하여 기포에 의한 전기전도도의 교란을 방지하였다.

한외여과에 의한 효소의 회수

반응액 중의 액상을 연속 분리하여 한외여과장치에 도입하기 위하여 관형 여과기를 제작, 부착하였다. 관형 여과기는 외경 1.5cm, 길이 30cm의 내압 다공성 내관과 내경 4cm의 외관으로 구성되어 있으며 내관의 양측에 기공크기 10 μ m인 glass fiber filter(Millipore AP-20)를 부착하고 내측에는 guard filter를 부착하여 보호하였다.

관형 여과기에서 연속 분리된 반응액중의 효소는 수평 흐름 한외여과기(Millipore Lab Cassette UF system PP-8500A)에서 분리되어 반응기에 재순환시켰다. 한계분자량 10⁴인 Millipore PT Type의 한외여과기를 사용하였으며 여과면적은 0.19cm²로 조정하였다(22).

회분식기수분해

24시간 침적한 기질을 0.1M acetate 완충용액에 분산시켜 50 \pm 0.5로 유지한 후 효소용액(1.2g/L, Meicelase, Meiji Seika Kaisha Ltd. Japan)을 첨가하여 반응액의 부피를 1L로 유지하여 반응시켰다. 기질은 Native Cellulose(Reidel De Haën, 2-20 μ m)를 사용하였으며 20-50g/L의 농도범위에서 실험하였다.

효소의 활성은(23) Avicelase activity 14.14 μ g/mg enzyme, min, Filter paper activity 3.47 μ g/mg enzyme, min, CMCase activity 18.67 μ g/mg enzyme, min, Cellobiose activity 8.87 μ g/mg enzyme, min이었으며 기질의 상대결정도는(24) 68.4(Rigaku, Geiger flex D/Max-III A)이었다.

이때 기체의 유속은 거품이 일어나지 않고 기포의 합체현상이 유발되지 않는 영역이 되도록 조절하였으며 반응액의 조성은 UV spectrophotometer (Varian, DMS-90)와 High Performance Liquid Chromatography(Water Model 244)에 의해 분석하였다.

반연속식 및 연속식 기수분해

24시간 0.1M acetate 완충용액에 침적한 기질을 50 \pm 0.5로 유지한 후, 효소용액을 첨가하여 반응액의 부피와 기체의 유속이 일정하게 되도록 유지한 후 반응시켰다. Prefilter를 통하여 반응액은 순환되며 정량펌프를 이용하여

순환속도를 일정하게 유지시켰다.

효소회수장치에 부착된 정량펌프나 나들밸브를 조절함으로써 수평흐름 한외여과장치에서의 여과속도를 조절하였다.

반응액의 부피를 일정하게 유지하기 위하여 항온으로 유지된 완충용액을 정량펌프를 통하여 공급하였다. 기질의 농도를 20g/L, 효소의 농도를 1.2g/L로 하여 희석율을 변화시켜 생성되는 glucose 농도를 측정하였다.

반 연속식 반응의 경우에 대한 기질소모량을 계산하여 기질을 연속적으로 공급함으로써 연속반응을 수행하였다. 24시간 동안 매 시간마다 glucose의 농도를 측정하여 당 전환율을 계산하였다.

결과 및 고찰

기포탐의 혼합특성

물-공기계에 기포탐내의 혼합특성을 0.1N KCl용액을 추적자로 사용하여 측정된 결과 축방향 분산계수는 공탐기체속도 및 액체속도의 증가에 따라 증가하였다. Fig. 2는 공탐기체속도(U_{sg})에 대한 Pe-수를 나타낸 것으로 감소되나, 감소율이 둔화되는 사실은 Schugerl(25)등의 실험결과와 유사하였다.

Fig. 3은 공탐기체속도에 대한 축방향 분산계수를 나타낸 것으로 공탐기체속도 및 액체속도의 증가에 따라서 증가되는 경향을 나타냈다. 이는 기체유속이 증가함에 따라 기체의 체류량이 증가하고 이에따라 기포들의 상호작용에 의해 기포탐내의 난류현상이 증가하기 때문에 액상의 축방향 혼합이 증가한다고 볼 수 있다. 또한 본 실험범위에서 기상 유속변화에 따른 축 방향 분산계수(D_z)는 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

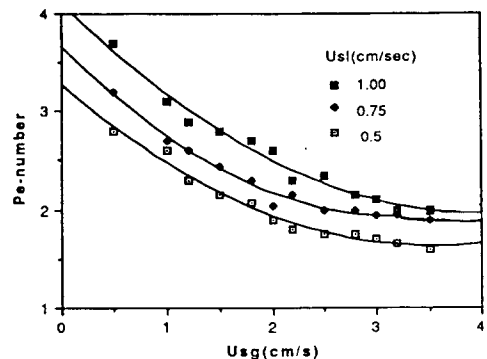


Fig. 2. Effects of superficial gas velocity on the Pe-number.

$$D_z \propto U_{sg}^{0.609-0.627} \dots\dots\dots (7)$$

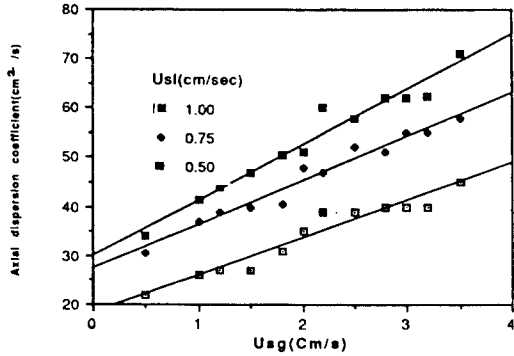


Fig. 3. Effects of superficial gas velocity on axial dispersion coefficient in bubble column.

기포탑에서 섬유소의 효소가수분해 효소의 흡착특성

효소 가수분해반응은 C_t 및 C_x enzyme이 기질표면에 흡착됨으로써 반응이 개시된다. Fig. 4는 반응이 진행됨에 따른 효소의 흡착량을 고찰하기 위하여 기질 20 g / L 분산액에 0.16-1.0 g / L로 변화시켜 반응시킨 결과이다.

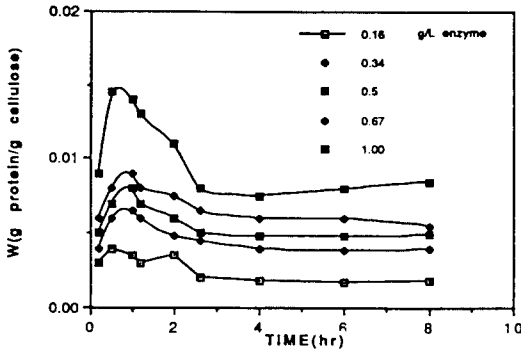


Fig. 4. Adsorption pattern during the hydrolysis of cellulose.

흡착은 반응초기에 급속히 진행되어 30분-60분 정도에서 최대흡착을 나타냈으며 이러한 관계를 다음과 같은 등온흡착식으로 나타낼 수 있다. 즉 W 및 W_{max} 을 단위 기질에 대한 효소의 흡착량 및 최대흡착량이라 하고 K_L 을 흡착상수, C_p 를 탄백질의 농도라 할 때 다음식과 같다.

$$W = W_{max} \left(\frac{K_L C_p}{1 + K_L C_p} \right) \dots\dots\dots (8)$$

역수를 취하여 정리하면 다음과 같이 바꿔 쓸 수 있다.

$$\frac{C_p}{W} = \frac{1}{W_{max}} C_p + \frac{1}{K_L W_{max}} \dots\dots\dots (9)$$

C_p/W 와 C_p 의 graph로 부터(Fig. 5) $W=0.017$ g protein / g cellulose $K_L=1.21$ L / g protein을 얻었으며 효소의 농도가 약 0.2-1.0 g / L의 범위에서 비교적 Langmuir의 식에 잘 부합 되었다.

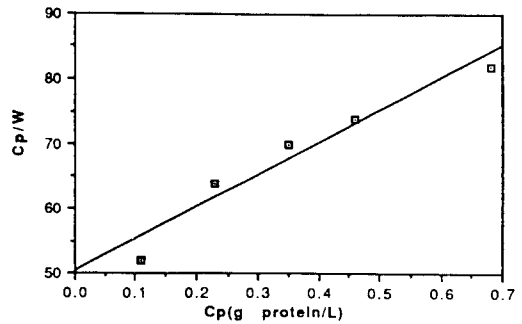


Fig. 5. Plot of C_p/W vs. C_p for the analysis of Langmuir's isotherm.

수평흐름 한외여과장치의 특성

Glucose 및 Cellobiose의 분리능을 검토하기 위하여 0.1% glucose와 cellobiose 용액을 이용하여 각 성분별 배제율을 측정하였으며 효소가 첨가된 0.1% glucose 용액을 사용하여 glucose 분리에 미치는 효소분자의 영향과 효소의 회수율을 검토하였다. 실험결과 glucose와 cellobiose 모두 배제율은 0%이었으며 한계분리량 10⁴인 여과막을 사용할 경우 공막액, 여과액 및 순환액 중의 glucose와 cellobiose 농도는 같다고 할 수 있다. 또한 효소 회수장치로 사용된 수평흐름 한외여과장치에서 효소의 안정성을 알아보기 위하여 상온에서 2.4 g / L의 효소용액을 분리, 순환시키면서 24시간 동안 효소의 활성을 측정하였다.

효소의 활성저하가 관찰되지 않았으며 이는 회수과정에서 효소는 진량회수되며 효소의 변성이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

효소가수분해 반응 속도

기질농도가 50 g / l, 효소의 농도가 1.2 g / l일때, 시간에 따른 총 환원당 및 glucose와 cellobiose의 생성을 Fig. 6에 나타내었다.

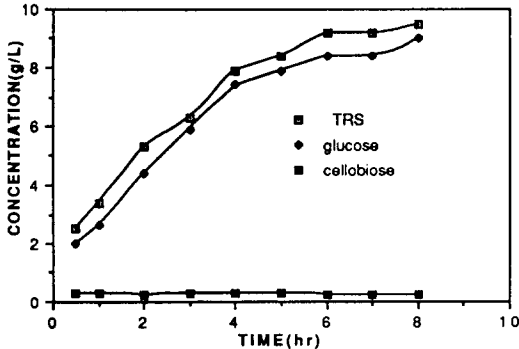


Fig. 6. Composition of product.

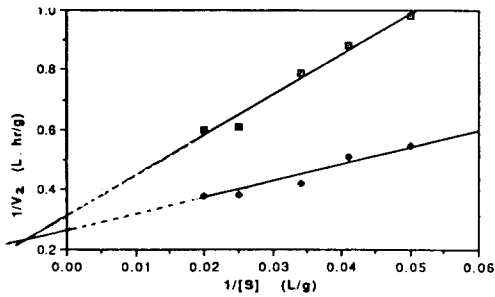


Fig. 7. Effects of cellobiose inhibition on the hydrolysis of cellulose.

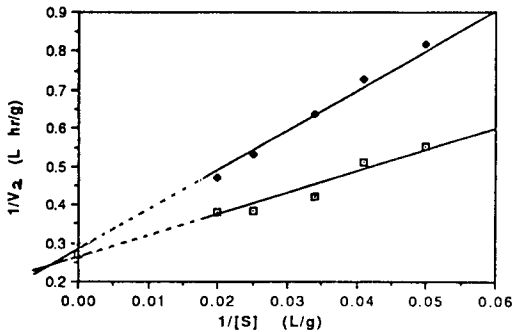


Fig. 8. Effects of glucose inhibition on the hydrolysis of cellulose.

반응속도는 시간에 따라 감소되어 생성량의 증가율은 낮아지는 전형적인 효소 가수분해의 형태를 보여준다. 이러한 이유로는 기질 중의 비결정성 부분이 반응초기에 쉽게 가수분해됨에 따라 결정도가 큰 부분은 반응성이 낮아진다는 점과 생성물의 누적에 의한 억제현상을 들 수 있다. cellobiose는 glucose에 비해 농도가 매우 낮고 빠른 시간에 일정한 값에 도달함을 알 수 있다.

또한 본 실험에서는 반응억제현상을 규명하고 cellobiose 및 glucose에 의한 반응억제상수를 구하기 위하여 반응전에 cellobiose 및 glucose를 첨가한 반응의 초기속도를 구하여 비교하였다. Fig. 7 및 Fig. 8은 C_1 및 C_x 에 의한 cellobiose의 생성반응에 대한 억제현상을 규명하기 위하여 cellobiose와 glucose를 각각 5 g / l, 10 g / l를 첨가한 1시간동안의 초기반응치로 부터 얻은 Lineweaver-Burk Plot이다. 직선에 비교적 잘 부합되었으며 y 절편은 거의 비슷하고 기울기만 크게 증가한다는 사실에서 glucose 및 cellobiose에 의한 억제현상은 경쟁적 모델에 부합됨을 확인하였다. cellobiose와 glucose에 의한 억제 상수는 각각 5.4473L / g, 13.1482L / g로서 cellobiose에 의한 억제현상은 glucose에 비하여 약 2.4배인 것으로 나타났다. Holtzaple은 cellobiose가 glucose에 비해 6-13배 높은 억제효과를 나타낸다고 보고하였는데, 이러한 차이는 효소 중의 β -glucosidase 활성이 다르기 때문이다.

회분식 가수분해

기포탑을 섬유소의 효소 가수분해에 이용했을 때의 성능식을 검토하기 위하여 효소 가수분해 반응은 cellulose \rightarrow cellobiose \rightarrow glucose의 주 경로에 따라 진행된다고 가정하고 $exo\text{-}\beta\text{-cellobiohydrolase}$ 에 의한 부반응은 무시하였다. 따라서 $\beta\text{-glucosidase}$ 의 활성을 높게 유지하여 반응액중의 cellobiose의 누적량을 최소화시킨다면 회분식

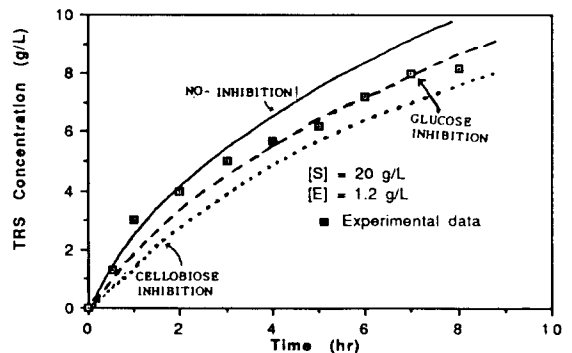


Fig. 9. Analysis of batch reactor performance equation.

반응기에서 총환원당의 생성량은 glucose의 생성량과 같게된다. Fig. 9는 생성물에 의한 억제현상을 무시했을 경우와 총환원당이 전량 cellobiose 또는 glucose로 존재했을 때의 시간에 대한 총환원당의 변화를 나타낸 것이다. 반응시간 3시간 이전에는 누적된 생성물의 양이 적기 때문에 실험값은 억제현상을 무시한 경우에 가까우나 3시간 이후에는 생성물이 전량 glucose로 존재한다고 가정하 이론치와 비교적 잘 부합되었다.

반 연속식 및 연속식 가수분해

반 연속식으로 반응시킬 경우에는 수평흐름 한외여과 장치를 사용하여 반응액중의 생성물을 분리하였다. 이때 희석율은 여과막의 면적과 여과압을 조절하여 변화시켰으며 반응액의 부피를 일정하게 유지하기 위하여 완충용액을 공급하였다. Fig. 10,11,12는 기질 및 효소농도가 20 g /L, 1.2 g /L이며 희석율을 0.26, 0.56 및 0.65hr⁻¹로 실험한 결과를 나타낸 것이다.

그림에 나타난 바와 같이 반응액 중의 총환원당의 농도는 일정시간까지 증가하다가 감소되고, 희석율이 높을수록 전반적으로 낮게 나타났으며, 이론값보다는 낮은 값을 나타내는데 이는 반응기내에서 열 및 기포에 의한 효소의 변성때문으로 판단된다. 시간에 따른 전환율은 다음식에 의하여 계산하였다.

$$\chi = \frac{0.9 \int_0^V ([Cb]_P + [G]_P) dv}{[So] \cdot V} \dots\dots (10)$$

여기서 V는 filtrate의 유량이며 [Cb]_P 및 [G]_P는 생성물의 cellobiose 및 glucose의 농도, V는 반응액의 부피이다.

희석율을 증가시키에 따라 반응액 및 생성물의 누적농도는 낮아지나 전환율은 49%의 회분식 반응에 비해 54%, 65% 및 72%로 증가하였다(Fig. 13). 최적 희석율을 결정하기 위해서는 생성물의 농도와 기질의 전환율관계로 부터 기질의 전처리 비용과 생성물의 농축비용 및 회수비용 등을 고려하여 경제적인 관점에서 검토하여야 할 것이다.

Fig. 13은 기질과 효소의 농도가 20 g /L, 1.2 g /L 일 때의 생성물의 최대농도와 24시간의 전환율을 나타낸 것으로 희석율이 증가함에 따라 전환율은 서서히 증가하나 환원당의 농도는 크게 감소하여 생성물의 농도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

연속식 반응은 회분식 및 반 연속적 반응에서 얻은 결과를 이용하여 반응액의 부피를 1.3L로 하고 희석율을

0.56hr⁻¹으로 하여 반응시켰다. 초기의 기질 및 효소의 농도는 20 g /L, 1.2 g /L이었으며 기질소모량은 희석율이 0.56hr⁻¹일 때의 반 연속식 반응에서 소모된 양의 평균값으로부터 0.89 g /L의 농도를 사용하였다.

Fig. 14는 반응시간에 따른 총환원당의 농도변화와 전환율을 나타낸 것으로 기질을 연속적으로 공급할 경우 24시간의 반응시간동안 전체기질에 대한 전환율은 61%로 같은 조건의 반 연속반응의 경우에 비하여 낮아짐

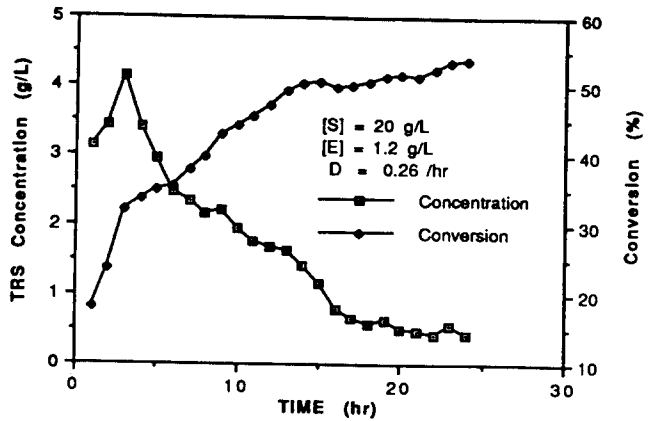


Fig. 10. TRS concentration and conversion curves of semi-continuous hydrolysis at D=0.26 /hr.

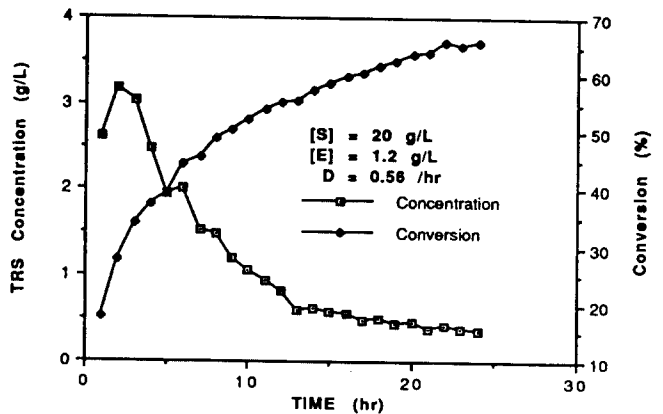


Fig. 11. TRS concentration and conversion curves of semi-continuous hydrolysis at D=0.56 /hr.

을 알 수 있으나 반응액중의 환원당의 농도는 높아짐을 알 수 있다. 그러므로 가수분해 공정을 연속화할 때에는 기질의 공급속도나 생성물의 회수속도를 조절함으로써 반응액 중의 환원당의 농도를 일정하게 유지할 수 있으며, 효소의 변성을 고려하여 효소를 연속적 또는 반연속적으로 공급하여 활성을 일정하게 유지하여야 한다.

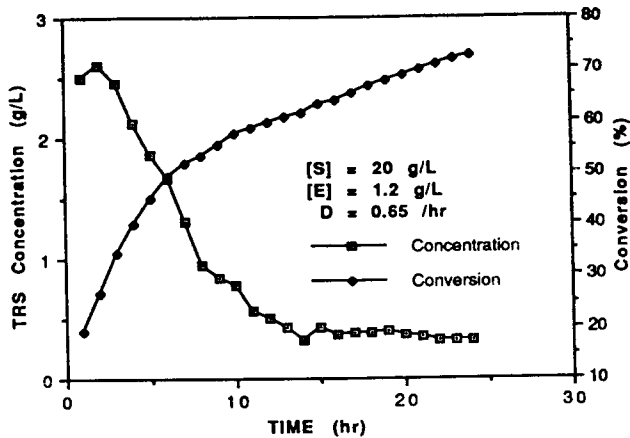


Fig. 12. TRS concentration and conversion curves of semi-continuous hydrolysis at $D=0.65$ /hr.

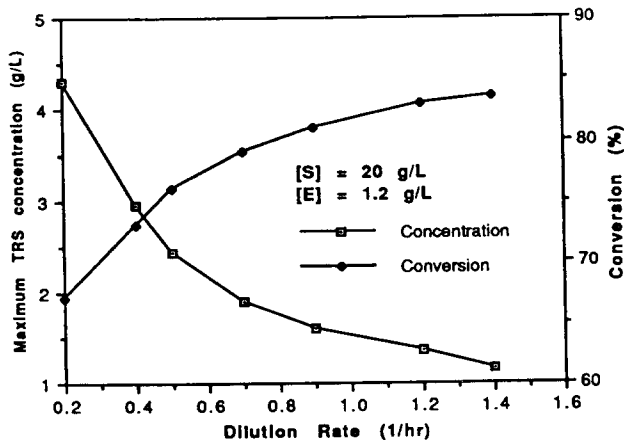


Fig. 13. Effect of dilution rate on the maximum TRS concentration and conversion.

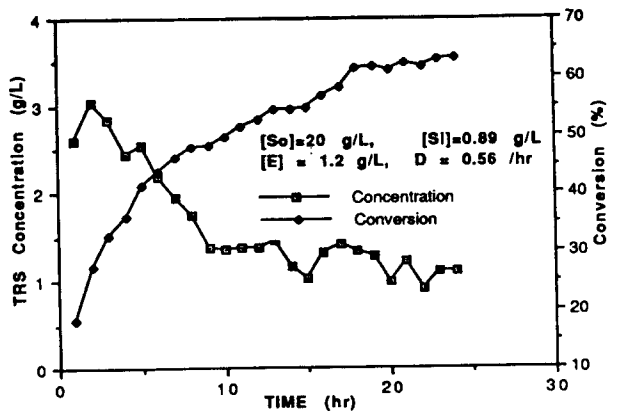


Fig. 14. TRS concentration and conversion curves of continuous hydrolysis at $D=0.56$ /hr and $[Si]=0.89$ g /L.

요 약

생성물의 분리 및 효소의 회수를 위하여 수평흐름 한외여과장치를 부착한 기포탑에서 섬유소의 연속적인 효소 가수분해 반응을 연구하였다.

기포탑을 효소 가수분해 반응 공정에 이용할 경우 기체유속의 범위는 1-3cm/sec로 기포의 합체현상이 발생하지 않는 dispersed bubble flow 영역이 적합하며 혼합도 거의 완전하게 이루어짐을 확인하였다. 효소 회수 장치에 한계분자량이 10⁴인 여과막을 사용하였을 경우 효소의 활성이 저하되지 않은 채 대부분이 회수되었고 glucose 및 cellobiose의 배제율은 0이었다. 따라서 수평흐름 한외 여과장치는 효소의 연속회수장치로 적합하였으며 반응생성물이 연속적인 분리로 섬유소의 당화율을 증가시켰다.

회분식 반응의 경우 반응시간이 8시간이내에서 실험치는 성능식에 잘부합되었으나 반연속식 및 연속식 반응의 경우에는 이론값과 차이가 있었다. 이는 반응기 내에서의 효소의 변성에 기인된다.

반연속식 및 연속식 반응의 경우 회수율을 증가시키기에 따라 전환율은 증가하나 반응액 중의 환원당의 농도는 낮아진다. 따라서 적정한 기질 공급속도 및 회수율은 효소의 회수비용, 생성물의 농축비용 및 기질의 공급비용 등의 경제적 요소를 고려하여 판단하여야 한다.

이상의 결과로 부터 수평흐름 한외여과장치를 효소 회수장치로 기포탑에 응용할 경우, 효소의 재사용이 가능할 뿐 아니라 당화율을 증가시키므로서 연속반응기로

효과적이라고 판단되었다.

감 사

본 연구는 88-89년도 한국 과학 재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Palz, W., Chartier, P. & Hall, D. O. (1980), " *Ist Conf. of Energy from Biomass*", Appl. Sci. Ltd., Chap 1-3
2. Wald, S., Wilke, C. R. & Blanch, H. W. (1984), *Biotech. Bioeng.* **26**, 221
3. Higgins, F.J. & Ho, G.E. (1982), *Agricultural Wastors*, **4**, 97
4. Ohlson, I. & Tragardh, G. (1984), *Biotech. Bioeng.*, **24**, 647
5. Wood, T.M. (1975), *Biotech. Bioeng.*, **5**, 111
6. Fahrnich, P. & Irrgang, K. (1982), *Biotech. Lett.*, **4**(12), 775
7. Lee, Y. H. & Fan, L. T. (1980), " *Adv. Biochem. Eng.*", Vol. 17, Springer-Verlag
8. Asenjo, J. A. (1983), *Biotech. Bioeng. Symo.*, **13**, 449
9. Miller, G. L. et al., *Anal.* (1960), *Biochem.*, **2**, 127
10. Lee, Y. H., Gharpuray, M. M. & Fan, L. T. (1982), *Biotech. Bioeng. Symp.*, **12**, 121
11. Fan, L. T. & Lee, Y. H. (1983), *Biotech. Bioeng.*, **25**, 270
12. Ooshima, H., Sakata, M. & Harano, Y. (1983), *Biotech. Bioeng.*, **25**, 3103
13. Peitersen, N., Medeiros, J. & Mandels, M. (1977), *Biotech. Bioeng.* **14**, 1092
14. Reese, E. T. & Mandels, M. (1980), *Biotech. Bioeng.*, **22**, 323
15. Reese, E. T., *J. Appl.* (1980), *Biochem.*, **2**, 36
16. De Lasa, H. I. (1986), " *Chemical Reactor Design and Technology*" M. Nijhoff, London,
17. Bischoff, K. B., et al., (1962), *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 245
18. Shah, Y. T., et al. (1978), *AICHE J.* **24**, 3, 369
19. Rice, R. G., et al. (1981), *Canadian J. of Chem. Eng.* **59**, 677
20. Muroyama, K. & Fan, L. S. (1985), *AICHE. J.*, **31**(1), 1
21. Wild, G. et al., *Int.* (1984), *Chem. Eng.* **24**(4), 639
22. Darnoko, D, Cheryan, M & Artz, W. E. (1989), *Enzyme Micro. Technol.*, **3**, 154
23. Maraba, Y. et al. (1963), *J. Ferment. Tech.*, **419**(1), 47
24. Chou, T. Y., Ph. D. Dissertation (1980), Purdue Univ. 35
25. Schügerl, K., et al. (1984), " *Adv. in Biochem. Eng.*", Verlag Berlin, 7

(Received February, 2, 1990)