

초임계수를 이용한 표고버섯 골목의 가수분해*1

구본욱*2 · 이재원*2 · 최준원*3 · 최돈하*3 · 최인규*2†

Supercritical Water Hydrolysis of Waste Logs after Oak Mushroom Production*1

Bon-Wook Koo*2 · Jae-Won Lee*2 · Joon-Weon Choi*3 · Don-Ha Choi*3
· In-Gyu Choi*2†

요 약

표고버섯 골목의 바이오에탄올 생산 자원으로서의 활용 가능성을 모색하고, 새로운 당화 공정으로 주목받고 있는 초임계수 가수분해 공정에 대한 기초 기술을 제공하기 위하여 버섯 골목으로 사용되는 상수리나무 정상재를 다양한 초임계수 가수분해 공정에 적용하고 분해산물의 분석을 실시하였다. 초임계수 가수분해 반응 시간 및 온도의 증가에 의하여 수용성 분해산물 및 비수용성 잔사의 색 진해짐, 분해율의 증가 그리고 비수용성 잔사의 결정화도가 증가하였다. 반응 압력의 증가는 낮은 반응 온도와 짧은 반응 시간 조건에서만 분해 산물의 색 변화 및 분해율의 증가에 영향을 주었다. 초임계수 가수분해는 반응 초기에 hemicellulose의 분해가, 반응 후기에는 cellulose 분해가 진행되었다. 반응 시간의 증가는 당화 수율을 향상시켰고 반응 온도의 증가는 415°C까지는 당화 수율을 증가시켰지만 415°C 이상에서는 급격히 감소시켰다. 낮은 반응 온도조건에서 반응 압력의 증가는 당화 수율을 증가시켰지만, 높은 반응 온도 조건에서는 오히려 당화 수율을 감소시켰다. 확인된 당화 수율의 결과를 토대로 상수리나무 정상재의 최적 초임계수 가수분해 조건은 415°C, 23 MPa, 60초로 결정하였으며, 당화 수율은 2.68%로 확인되었다. 결정된 최적 조건에서 골목의 초임계수 가수분해를 실시한 결과 당화 수율이 3.58%로 정상재의 당화 수율보다 높았다. GC-MS를 이용한 수용성 분해산물의 분석 결과, 주요 분해 산물은 1,1'-oxybis-benzene과 1,2-benzendicarboxylic acid로 확인되었고, 낮은 분해율을 보인 반응 조건에서는 pentadecanoic acid, 14-methyl-heptadecanoic acid 등과 같은 지방산류가 공통적으로 검출되었다. 반응 온도 및 시간이 증가함에 따라 phenol, benzene류의 증가가 확인되었지만 비수용성 잔사에서는 반응 압력의 차이에 의한 분해 산물의 변화는 없었다. 비수용성 잔사의 성분 분석 결과 60.6~79.2%의 holocellulose를 함유하고 있었

* 1 접수 2006년 8월 21일, 채택 2006년 9월 26일

* 2 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

* 3 국립산림과학원 Dept. of Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

† 주저자(Corresponding author) : 최인규(e-mail: cingyu@snu.ac.kr)

고, 산 촉매 가수분해에 의하여 49.2~67.5%의 당화 수율을 보여주었다. 회산을 이용한 수용성 분해산물의 2차 가수분해에 의하여 수용성 분해 산물 내 당화 수율이 큰 폭으로 향상되었다.

ABSTRACT

In order to investigate the possibility of waste logs after oak mushroom production as a source of an alternative energy and to obtain the fundamental data of supercritical water hydrolysis that has been paid attention as a new saccharification method of lignocellulosics, supercritical water hydrolysis of normal log woods (*Quercus acutissima Carruth*) and waste logs was carried out. With the increase of reaction time and temperature, the color of the degradation products has been dark and the degradation rate and the crystalline index increased. However the increase of reaction pressure affected the color of the degradation products and the degradation rate at only low reaction temperature. In the early stage of the reaction, the degradation of hemicellulose was progressed, while in the late stage, the cellulose was degraded. The increase of reaction time and reaction temperature (less than 415°C) improved the sugar yield, while at high temperature (more than 415°C), the sugar yield was decreased. Based on the result of the sugar yield, the optimal hydrolysis condition of *Q. acutissima Carruth* by supercritical water was determined to be 415°C, 60 seconds and 230 pressure bar with the sugar yield of 2.68% (w/w). At the optimal condition, the supercritical water hydrolysis of waste logs after the mushroom production was carried out and the sugar yield was increased to 3.58% (w/w). The major degradation products of waste logs by supercritical water hydrolysis were 1,1'-oxybis-benzene and 1,2-benzendicarboxylic acid by the GC-MS analysis. At the reaction condition with low degradation rate, the fatty acids such as penta-decanoic acid, 14-methyl-heptadecanoic acid were identified. With the increase of the reaction temperature and time, the amounts of phenol and benzene were increased, but the reaction pressure did not affect the kinds of degradation products. Holocellulose content was 60.6~79.2% in the water insoluble residue and the monosaccharide yield of the water insoluble residue was 49.2~67.5% by the acid hydrolysis. The monosaccharide yield of water-soluble portion was increased largely by the second hydrolysis using dilute acid.

Keywords: alternative energy, lignocellulosics, waste logs, supercritical water hydrolysis

1. 서 론

산업개발에 의한 에너지 소비의 증가와 화석연료의 고갈로 인하여 2010년 이전에 전 세계적으로 원유 생산량이 감소할 것으로 예상되고(Sun *et al.*, 2002). 또한 화석연료의 사용으로 인해 발생하는 여러 가지

환경적인 문제로 인해 기존의 화석에너지를 대신할 새로운 대체에너지의 개발에 대한 요구는 지속적으로 증가하고 있다. 여러 가지 형태의 바이오매스를 이용한 대체에너지 개발은 과도한 초기투자 및 경제성 부족이 실용화에 커다란 약점으로 지적되어 왔음에도 불구하고 미국, EU 등의 선진국에서는 미래 에너지원으로서의 대체에너지에 대한 과감한 연구개발

과 보급정책 등을 추진해오고 있는 실정이다(원, 2002).

특히 바이오매스를 원료로 하여 생산된 바이오에탄올은 수송용 에너지를 대체할 새로운 에너지원으로 주목 받고 있다. 미국에서는 gasohol 또는 oxygenated fuel 등의 형태로 부분적으로 gasoline을 대체하고 있으며, 연간 약 39억 gallon의 연료용 바이오에탄올이 생산되고 있다(Renewable Fuels Association, 2006). 또한 바이오에탄올은 최근 여러 가지 환경적인 문제로 그 사용이 규제되고 있는 methyl tertiary butyl ether (MTBE)를 대체하는 gasoline 첨가제 등의 다양한 분야에서 사용되고 있으며, gasoline과 바이오에탄올을 혼합한 E85가 미국 내 650여 개 주유소에서 판매되고 있다(Renewable Fuels Association, 2006). 그러나 현재의 바이오에탄올 생산의 대부분은 옥수수나 사탕수수를 원료로 하여 생산되기 때문에 식량자원으로서의 활용과 경쟁해야 하는 문제점을 갖고 있으며, 생산 비용 측면에서도 기존의 석유 연료보다 높다는 단점을 갖고 있다(Sun et al., 2002). 이러한 생산비용과 재료 확보의 문제를 극복하기 위하여 lignocellulosic 재료의 활용에 관한 많은 연구가 제안되어왔다(Wyman, 1994; Cheung et al., 1997; Iranmahboob et al., 2002; Sun et al., 2002; Soderstrom et al., 2003). 바이오매스 재료로서 활용 가능한 lignocellulosic 재료로는 농업폐기물, 초본 식물, 톱밥, 목질칩과 같은 산림 부산물 등이 있으며 바이오에탄올 생산을 위한 재료로서 유용하게 활용될 수 있는 cellulose 성분을 다량 함유하고 있다.

다양한 lignocellulosic 재료 중 한국과 일본을 비롯한 동북아 지역에서 식용 버섯 생산을 위해 사용되는 참나무 원목(골목)은 일반적으로 3년 사용 후 많은 양이 자연 상태에서 폐기 또는 불용 처리되고 있는 실정이다(김 등, 1994). 그러나 버려지는 골목은 버섯 재배 기간동안 생성된 균체 및 효소에 의하여 cellulose 결정화도가 감소되고 부분적인 lignin 및 cellulose의 분해가 진행된다(구 등, 2005). 또한 버섯 재배 기간 동안 목질부의 부후에 의한 경도 감소로 인해 당화에 유리한 조건을 갖고 있어 대체에너지 개발을

위한 새로운 자원으로서는 충분한 가능성을 갖고 있다.

본 연구에서는 짧은 반응 시간에도 기존의 산 또는 효소 가수분해와 비슷한 정도의 당화 수율을 얻을 수 있어 기존의 당화 공정이 갖고 있는 문제점들을 극복할 수 있는 초임계수 가수 분해 공정에(Saka et al., 1999, Sasaki et al., 1996, Sasaki et al., 1998) 표고버섯 골목을 적용하여, 최적 당화 조건의 탐색, 분해 산물의 분석 등을 통하여 목질계 바이오매스의 친환경적인 초임계수 가수분해 공정 적용 가능성에 대한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

경기도 화성시 소재 버섯 농장으로부터 표고버섯 골목으로 사용되는 20년생 상수리나무(*Quercus acutissima* Carruth) 정상재와 실제 3년간 버섯재배에 이용된 후 버려진 골목을 제공받아 실험에 사용하였다. 제공받은 정상재와 골목을 먼저 실험실용 분쇄기를 이용하여 40 mesh 이하의 목분으로 제조하였고, 초임계수 가수분해 장치 내 라인 막힘 방지를 위해 ball mill을 이용하여 최종 100 mesh 이하의 목분으로 제조하여 본 실험의 공시재료로 사용하였다.

2.2. 초임계수 가수분해

초임계수 가수분해는 국립산림과학원에서 보유하고 있는 연속식 초임계수 가수분해 장치를 이용하였다(Fig. 1). 초임계수 가수분해 장치는 2개의 chamber와 각각 연결되어 있는 고압 pump로 반응수와 시료를 공급하는 공급부, 반응수를 초임계수 상태로 전환시켜주는 pre-heater와 온도제어조절기로 구성된 예열부, 가수분해 반응이 일어나는 반응부, 2차 반응의 방지를 위해 생성물을 냉각시키는 냉각부,

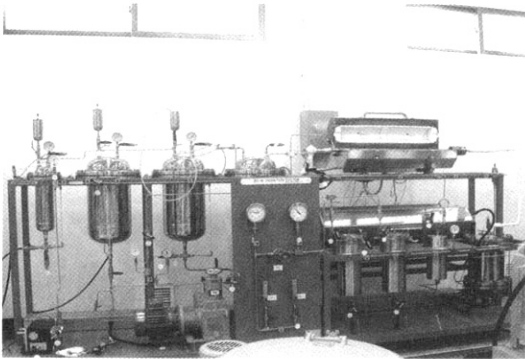


Fig. 1. Supercritical water hydrolysis equipment.

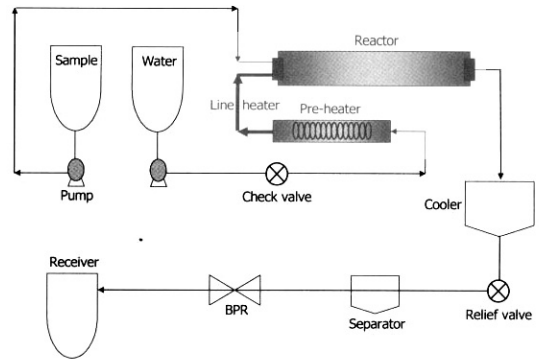


Fig. 2. Scheme of supercritical water hydrolysis equipment.

전 공정의 압력 조절을 위한 BPR (back pressure regulator)와 BPR의 손상 방지를 위한 separator, 분해 산물의 회수를 위한 회수부 등 총 5부분으로 구성되어 있다(Fig. 2). 반응에 사용된 물은 증류수 제조 장치를 거친 2차 증류수를 이용하였으며, 고압 pump를 이용하여 공급부에서 예열부로 이동, 예열 과정을 거친 후 반응부로 이동하였고, 장치 내에 역류 방지를 위한 check valve가 설치되었다. 공시재료인 정상재 및 골목 목분은 예열부를 거치지 않고 따로 설치된 고압 pump를 이용하여 바로 반응부로 주입되었다. 정량적이고 균일한 목분의 주입을 위하여 목분 10 g과 증류수 500 ml가 혼합된 slurry형태로 주입되었다. 주입된 slurry 형태의 목분과 초임계수는 반응부에서 혼합되어 가수분해 반응이 진행되었다. 반응부는 반응시간 조절을 위해 100 ml, 50 ml의 반응부를 교체하여 사용하였다. 여기서 반응부의 부피는 예열수와 반응물이 혼합되는 혼합점에서 냉각수가 주입되기 직전까지로 가정하였으며, 반응시간은 이러한 반응부의 부피와 2개의 고압 pump에 의해 유입되는 유속에 의해 결정되었으며 그 식은 Eq. 1과 같다.

$$T = \frac{V}{(F_1 + F_2)} \quad (\text{Eq. 1})$$

T : Reaction time, V : Reactor volume
 F₁ : Flow rate of slurry pump,

F₂ : Flow rate of water pump

초임계수를 이용한 골목의 최적 가수분해 조건을 확립하기 위하여 먼저 동일한 수종의 정상재에 대하여 물의 아임계 및 초임계 조건인 335~445°C의 범위의 반응 온도, 역시 물의 초임계 조건인 23, 30 MPa의 반응압력 그리고 15~60초 사이의 반응 시간 조건하에서 초임계수 가수분해 반응을 진행하였다. 정상재에 대한 다양한 반응 조건에서의 초임계수 가수분해 반응이 끝난 후 분해 산물에 대한 단당류 분석 결과를 토대로 하여 상수리나무 정상재에 대한 최적 초임계수 가수분해 조건을 결정하고, 결정된 최적 조건을 표고버섯 골목에 적용하여 초임계수 가수분해 반응을 진행하였다.

2.3. 초임계수 가수분해 산물 분석

골목과 정상재의 초임계수 가수분해 산물은 여과지(Whatman, Φ 185 mm)를 이용하여 수용성 분해 산물과 비수용성 잔사로 분리하고 각각에 대한 분석을 실시하였다. 분리해낸 비수용성 잔사를 이용하여 반응 조건에 따른 분해율 계산 및 결정화도의 변화를 관찰하였고, 수용성 분해산물을 이용하여 pH 측정과 단당류에 대한 정량분석을 실시하여 최적 초임계수 가수분해 조건을 구하였다. 또한 수용성 분해 산물에 대한 ethyl-acetate 분획을 실시하여 GC/MS 분석을 통하여 lignin 분해 산물을 조사하였다.

2.3.1. 반응 조건에 따른 분해를 계산

반응 조건에 따른 분해율은 반응에 투입된 시료의 양과 분리된 비수용성 잔사의 양으로부터 계산되었으며 그 식은 다음 Eq. 2와 같다.

$$\begin{aligned} \text{Degradation rate (\%)} \\ = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2})$$

W_0 : Input of wood flour,
 W : Amounts of water insoluble residues

2.3.2. 결정화도 및 pH 조사

서울대학교 농업과학공동기기센터의 Powder X-ray Diffractometry (Bruker D5005, Germany)를 이용하여 반응 조건별 비수용성 잔사에 대한 강도 곡선을 얻은 후 반응 조건에 따른 결정화도의 비교를 통해서 초임계수 가수분해에 의한 결정화도의 변화를 관찰하였다. 결정화도 측정을 위한 기기의 조건으로 40 kV, 40 mA, scanning speed=0.4°/min를 적용하였고, 시료에 대한 결정화도는 segal법 (Segal *et al.*, 1959)에 의해 계산되었다. 즉 결정화도 (%) = $[(I_{002}-I_{am})/I_{002}] \times 100$ 의 식에 따라 산출하였으며, 여기서 $I_{002}=22.5^\circ$ 의 peak intensity, $I_{am}=19.0^\circ$ 에서의 peak intensity를 사용하였다.

또한 반응 조건에 따른 수용성 분해산물의 pH는 ORION 520A pH meter를 이용하여 측정하였다.

2.3.3. 당화 수율 측정

당화 수율 측정은 CarboPac PA 10(4 × 250 cm) column을 장착한 Dionex사의 High-pH Anion Exchange Chromatography (HPAEC)를 이용하여 수용성 분해산물에 존재하는 단당류 분석을 통해 이루어졌다. Detector는 ED50 pulsed amperometric detector를 사용하였고, flow rate와 injection volume은 각각 0.8 ml/min과 10.0 μl였다. 단당류의 정량 분석을 위하여 arabinose, galactose, glucose, xylose, mannose 5종의 단당류 표준물질을 구입하

여 각 단당류의 표준 용액 물질(50 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm)을 제조한 후, 각 표준 용액 물질에 대한 chromatogram의 정량 분석 결과를 이용하여 외부표준물(External standard: ESTD)법에 의해 가수분해 산물 내 단당류의 양을 정량하였다. Retention time에 따른 각 단당류 표준물질 peak에 대한 chromatogram은 Fig. 3과 같다.

가수분해 산물에 대한 당화 수율은 반응에 사용된 시료의 양과 반응 종료 후 측정된 단당류의 양으로부터 계산되었으며, 이에 따른 당화 수율(S)는 다음 Eq.3과 같다.

$$S \text{ (wt\%)} = \frac{(Ara + Gal + Glu + Xyl + Man)}{W_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

S: Sugar yield, W_0 : Input of wood flour, Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose

2.3.4. 초임계수 가수분해에 의한 수용성 분해 산물 분석

단당류를 제외한 수용성 분해산물의 분석을 위해 ethyl-acetate 추출 분획을 이용하였다. 수용성 분해 산물 250 ml를 500 ml의 ethyl-acetate로 3회 분획을 실시하였고, 이렇게 얻어진 ethyl-acetate 추출물에 대하여 최종 부피를 5 ml가 될 때까지 농축한 후 DB 1701 column이 장착된 Hewlett-Packard사의 Gas Chromatography(HP 6890)-Mass spectrometer (JMS-600W, JEOL) (GC-MS)를 이용하여 분석하였다. Detector는 flame ionization detector를 사용하였으며, 시료는 acetic anhydride와 pyridine을 이용하여 alditol acetate로 유도체화 시킨 후 분석하였다. 분석조건은 flow rate 1.0 ml/min, injection 온도 250°C, detection 온도 280°C이었고, Public/NIST library를 이용하여 분해산물을 확인하였다.

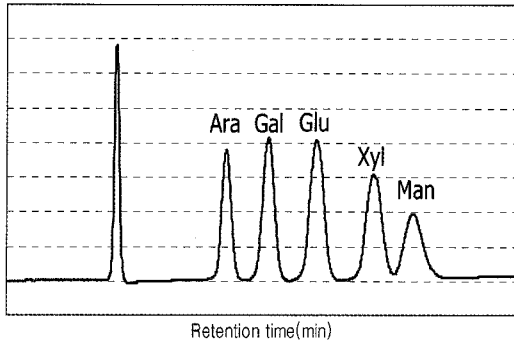


Fig. 3. HPAEC chromatogram of the mono-saccharide standards (Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose).

2.3.5. 초임계 가수분해 비수용성 잔사의 성분 분석 및 산 촉매 가수분해에 의한 당화

초임계수 가수분해에 의한 당화 수율 향상의 가능성 확인을 위하여 비수용성 잔사에 잔존하고 있는 holocellulose 함량과 Klason lignin 함량을 TAPPI Useful Method 249 Wise 방법과 TAPPI method (T222 om-88)을 이용하여 각각 분석하였다. 또한 Klason lignin 함량 측정에 사용되는 산 촉매 가수분해의 방법을 이용하여 비수용성 잔사의 당화를 실시하고, 얻어진 당화액에 대하여 HPAEC를 이용하여 단당류 분석을 실시하였다.

2.3.6. 희산에 의한 수용성 분해산물의 2차 당화

초임계수 가수분해에 의한 당화 수율 향상의 가능성을 살펴보기 위하여 희산을 이용한 수용성 분해산물의 2차 당화를 실시하였다. 수용성 분해산물에 95% 황산을 첨가하여 4%(w/w) 황산 수용액으로 만든 후 이를 120°C에서 40분간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 HPAEC를 이용하여 단당류 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초임계수 가수분해 산물 특성

여과지에 의해 분리된 상수리나무 정상재의 수용성 분해산물은 초임계 장치의 반응 시간과 반응 온도가 증가할수록 그 색이 진해졌으며, 탄 냄새가 강하였다. 이러한 결과는 열분해가 진행됨에 따라 conjugated double bond를 가진 화합물들이 형성되어 수용성 분해산물의 색을 진하게 만든 것으로 생각된다(Kato *et al.*, 1968). 하지만 반응 압력에 의한 분해 산물의 색 변화는 관찰할 수 없었다.

초임계수 가수분해 반응 후 발생한 정상재의 비수용성 잔사도 수용성 분해산물과 마찬가지로 반응 시간과 반응 온도가 증가할수록 열분해가 가속되어 색이 진해지면서 양은 감소하였다. 반응 압력에 의한 비수용성 잔사의 색 변화는 관찰할 수 없었지만 짧은 반응 시간과 낮은 반응 온도 조건에서는 반응 압력이 증가함에 따라 분해율이 증가되고 비수용성 잔사의 양이 감소되었다. 하지만 긴 반응 시간과 높은 반응 온도 조건에서는 이미 충분한 분해가 진행되었기 때문에 반응 압력의 증가에 의한 비수용성 잔사의 색이나 양의 변화는 없었다.

3.2. 반응 조건에 따른 분해율 및 pH

반응 조건의 변화에 따른 초임계수 가수분해에 의한 정상재의 분해율과 수용성 분해산물의 pH 변화를 Table 1에 나타내었다.

초임계수에 의한 가수분해와 높은 반응 온도로 인한 열분해의 진행에 의하여 반응 시간이 증가함에 따라 분해율은 상승하였으며 분해율 상승폭은 높은 반응 온도 조건에서보다 낮은 반응 온도 조건에서 큰 폭을 나타내었다. 반응 온도의 변화 역시 반응 시간과 동일하게 온도가 상승됨에 따라 열분해의 진행이 가속되어 분해율이 높아졌으며 특히 445°C-60초의 반응조건에서는 84%에 이르는 높은 분해율을 보였다. 그러나 반응 압력의 증가에 따른 분해율의 변

Table 1. Degradation rate and pH of water-solubles of normal woods treated by supercritical water hydrolysis depending on reaction conditions

Reaction conditions	degradation rate (%)	pH
335°C - 30 sec - 23 MPa	25.93	5.72
335°C - 60 sec - 23 MPa	36.46	4.66
375°C - 15 sec - 23 MPa	25.39	6.01
375°C - 30 sec - 23 MPa	41.94	4.23
375°C - 60 sec - 23 MPa	67.46	3.88
415°C - 15 sec - 23 MPa	46.48	4.61
415°C - 30 sec - 23 MPa	37.33	5.59
415°C - 60 sec - 23 MPa	66.07	3.85
445°C - 60 sec - 23 MPa	83.90	3.42
335°C - 60 sec - 30 MPa	41.77	4.80
415°C - 60 sec - 30 MPa	59.96	3.88

화는 반응 시간, 반응 온도에서와는 달리 큰 변화를 나타내지 않았다. 낮은 반응 온도와 짧은 반응 시간 조건에서는 소폭으로 상승하였으나 높은 반응 온도 및 긴 반응 시간에서는 오히려 감소하여 반응 압력은 반응 온도와 반응 시간에 비해 분해율에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 사료되었다.

pH는 반응시간 및 온도가 증가함에 따라 낮아져서 산성화되는 경향을 보여주었지만 분해율에서와 마찬가지로 반응 압력에 의해서는 별다른 변화가 없었다.

3.3. 반응 조건에 따른 결정화도

분해율의 결과를 근거로 반응 압력을 제외한 반응 온도와 시간에 따른 비수용성 잔사의 결정화도를 Powder X-ray Diffractometry를 이용하여 관찰하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

반응 온도 및 반응 시간의 증가에 의한 결정성 cellulose의 분해로 인해 결정화도는 감소할 것으로 예상되었지만, 실제 결정화도는 높아졌다(38.04→68.54%)(Fig. 4). 결정화도의 증가는 초임계수 가수분해 반응이 비결정성 영역에서부터 시작되어 결정성 cellulose는 분해되지 않고 비수용성 잔사에 잔존

하게 되므로 결정성 cellulose 함량의 상대적인 증가에 의한 것으로 사료된다.

결정화도의 증가는 비수용성 잔사 내에 상당량의 cellulose가 잔존하고 있다는 것을 의미하고 다른 가수분해 처리에 의하여 당화 수율이 향상될 수 있는 가능성을 제시한다.

3.4. 초임계수 가수분해에 의한 당화 수율 및 최적 당화 조건

골목의 최적 초임계수 가수분해 조건을 구하기 위하여 먼저 상수리나무 정상재에 대한 초임계수 가수분해를 반응 온도, 시간 및 압력을 변화시키면서 실시하여 얻어진 가수분해 산물의 수용성 분해산물 당화 수율의 결과는 Table 3과 같다.

최적 당화 조건의 결정을 위해 먼저 반응 시간에 따른 당화 수율의 변화를 조사하였다. 반응 온도는 335°C, 375°C, 415°C로, 반응 압력은 23 MPa로 고정한 상태에서 각 온도 조건에 대하여 반응 시간을 15초에서 30초, 60초로 증가하면서 당화 수율을 검토하였다. 335°C의 온도 조건에서는 15초의 반응 시간에서 분해 산물인 단당류의 peak를 확인할 수 없어 30초와 60초의 두 가지 반응 시간에 따른 결과만 조

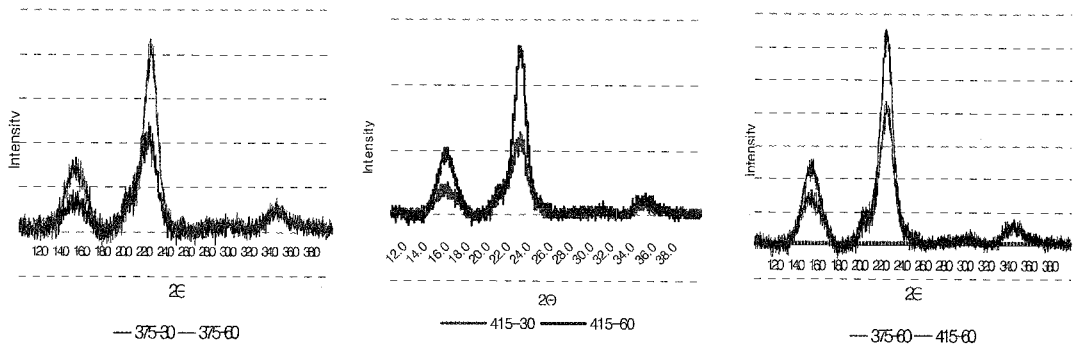


Fig. 4. Crystallinity of water-insoluble residue after supercritical water hydrolysis depending on reaction temperature and time.

Table 2. Crystalline index of normal woods residues after supercritical water hydrolysis depending on reaction conditions

Reaction conditions (°C -sec)	335-30	335-60	375-15	375-30	375-60	415-15	415-30	415-60
crystallinity (%)	38.04	53.97	52.58	40.87	58.60	58.67	57.76	68.54

사하였다. 30초와 60초 모두 1.07%의 당화 수율을 나타내었지만, 30초의 반응시간에서는 hemicellulose 구성당인 xylose peak만이 나타난 반면에, 60초의 반응시간에서는 xylose 뿐만 아니라 cellulose 구성당인 glucose의 peak도 확인되어져 반응시간 증가에 따른 cellulose 가수분해 반응으로의 변화를 알 수 있었다.

375°C 반응 온도 조건에서의 분해산물에서는 반응 시간을 15초에서 30초, 60초로 증가시켰을 때 각각 0.09%, 1.82%, 2.10%의 당화 수율을 나타냈다. 반응수의 온도 조건이 아임계에서 초임계로 이동하면서 당화 수율이 2배로 증가하여 반응 시간의 증가가 당화수율 향상에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

마지막으로 온도 조건을 415°C로 고정하고 반응 시간을 15초에서 30초, 60초로 증가시키면서 가수분해 반응을 진행하였다. 15초와 60초의 반응 시간에서는 각각 0.70%, 2.68%의 당화 수율을 나타내어 375°C 보다 향상된 당화 수율을 나타내었으나 30초의 반응 시간에서는 오히려 375°C, 30초의 반응 조건에서보다 낮았다. 한편 415°C 반응 조건에서는 반

응시간과 상관없이 xylose보다 glucose의 수율이 높게 나타났는데, 낮은 반응온도에서 반응수는 분해력이 낮은 아임계수 상태로 존재하게 되어 분해가 용이한 hemicellulose의 분해를 먼저 시작하지만, 높은 반응 온도에서는 초임계수의 높은 분해력이 cellulose와 hemicellulose를 동시에 분해하였기 때문으로 사료된다.

지금까지의 결과를 통하여 반응 시간이 당화 수율 향상에 주요한 영향 인자로 사료되어 이후 진행된 최적 반응 온도와 압력을 구하기 위한 실험에서는 반응 시간을 60초로 고정하였다.

최적 반응 온도의 확인을 위해 반응 압력은 물의 초임계 조건인 23 MPa로, 반응 시간은 60초로 고정된 상태에서 반응 온도를 335°C, 375°C, 415°C, 445°C로 순차적으로 증가시키며 당화 수율의 변화를 조사하였다. 335°C에서는 당화 수율은 1.12%를 나타내었고 xylose, arabinose peak 뿐만 아니라 glucose의 peak도 나타났으며, peak area도 xylose와 glucose가 비슷하게 나타났다. 375°C에서는 2.10%의 당화 수율로 335°C에서보다 xylose는 약 2.6배, glucose는 약 2.2배 향상되었다. 이러한 결과는 반응

Table 3. Monosaccharide yields of normal woods depending on the reaction conditions of the supercritical water hydrolysis (Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose)

	Ara (μg)	Gal (μg)	Glu (μg)	Xyl (μg)	Man (μg)	Total (μg)	Monosaccharide yield (wt%)
335°C-30 sec-23 MPa	0.00	0.00	0.83	105.98	0.00	106.80	1.07
335°C-60 sec-23 MPa	29.85	9.14	24.27	37.38	6.03	106.67	1.07
375°C-15 sec-23 MPa	0.00	0.00	6.52	1.72	0.84	9.08	0.09
375°C-30 sec-23 MPa	8.52	0.00	122.42	44.51	6.07	181.52	1.82
375°C-60 sec-23 MPa	32.47	18.46	53.40	96.49	9.34	210.15	2.10
415°C-15 sec-23 MPa	20.59	5.43	19.51	19.17	5.11	69.81	0.70
415°C-30 sec-23 MPa	11.07	2.47	17.15	3.70	2.45	36.84	0.37
415°C-60 sec-23 MPa	16.84	17.77	118.90	106.57	7.91	267.99	2.68
445°C-60 sec-23 MPa	0.25	1.38	90.76	9.99	5.46	107.84	1.08
335°C-60 sec-30 MPa	17.51	16.79	28.65	100.77	1.00	164.73	1.65
415°C-60 sec-30 MPa	10.18	16.49	56.66	85.68	3.62	172.63	1.73

수가 아임계 조건에서 초임계 조건으로 변화하면서 가수분해가 용이한 hemicellulose의 분해를 우선적으로 진행시켰고, 이는 2.68%의 당화 수율을 나타낸 415°C의 반응 조건과 375°C의 단당류 함량을 비교하였을 때 glucose의 수율은 2.2배 증가하였지만 xylose 수율은 1.1배의 소폭의 증가에서도 확인할 수 있었다.

반응 온도의 상승이 계속적으로 당화 수율을 증가시켜주는지를 알아보기 위하여 반응 온도를 445°C까지 상승시킨 결과 분해율은 약 84%로 큰 폭 증가했음에도 불구하고 당화 수율은 1.08%로 415°C, 375°C보다 감소하였다. 특히 xylose 수율이 큰 폭으로 감소하였는데 지나치게 높은 온도로 인해 2차적으로 빠른 열분해가 진행되었기 때문이라고 사료된다.

최종적으로 최적 반응 압력을 구하기 위해 지금까지의 결과를 바탕으로 온도 조건과 반응 시간을 415°C, 60초로 고정하고 반응 압력을 23 MPa과 30 MPa로 가수분해 반응을 진행하였다. 415°C, 60초의 반응 조건이 다른 조건보다는 우수한 당화 수율을 나타냈지만 기존의 산 촉매 또는 효소 가수분해에 의한 당화 수율과 비교하였을 때 현저히 낮은 수율을 보여주었다. 또한 압력의 증가는 당화수율의 증

가를 가져올 것으로 예상되었지만 실제 당화 수율은 1.73%로 2.68%의 수율을 보였던 23 MPa의 반응 압력 조건보다 오히려 감소하였다. 반응 압력이 당화 수율에 미치는 영향을 좀 더 살펴보기 위해 당화 수율이 낮았던 335°C, 60초 반응 조건에 압력을 30 MPa로 상승시킨 결과 당화 수율은 1.65%로 23 MPa에서보다 62% 상승하였다. 낮은 반응 온도에서 압력의 증가로 인한 수율 상승은 주로 hemicellulose 구성당 수율의 증가로 나타나 기존의 목질계 바이오매스의 전처리 방법인 폭쇄 처리와 유사한 효과로 생각되었다. 즉, 반응 온도 또는 압력 조건중 하나의 조건에 의해 일정 수준 이상의 당화 수율에 도달할 경우 다른 하나의 조건은 당화 수율에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다.

지금까지의 결과를 토대로 상수리나무 정상재의 최적 초임계수 가수분해 조건을 415°C, 60초, 23 MPa로 결정하고 동일한 조건에서 골목에 대한 초임계수 가수분해를 실시하였다. 가수분해 방법 및 분석 방법은 정상재와 동일하게 실시하였으며 최적 가수분해 조건에서 반응한 정상재와 골목의 분해산물 분석 결과를 Table 4에, 단당류 분석 chromatogram은 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다.

Table 4. Analysis data of normal woods and waste logs at the optimal supercritical water hydrolysis condition (Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose)

	Degradation rate (%)	pH	Crystallinity (%)	Monosaccharide						Yield (%)
				Ara (μg)	Gal (μg)	Glu (μg)	Xyl (μg)	Man (μg)	Total (μg)	
Normal woods	66.07	3.85	68.54	1684	17.77	118.90	106.57	7.91	267.99	2.68
Waste logs	71.38	4.80	64.72	885	8.34	167.48	159.26	14.03	357.97	3.58

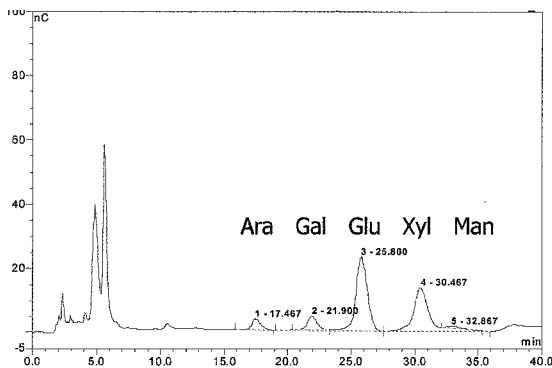


Fig. 5. HPAEC chromatogram of monosaccharides of normal woods after supercritical water hydrolysis (@415 °C, 23 MPa, 60 sec) (Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose).

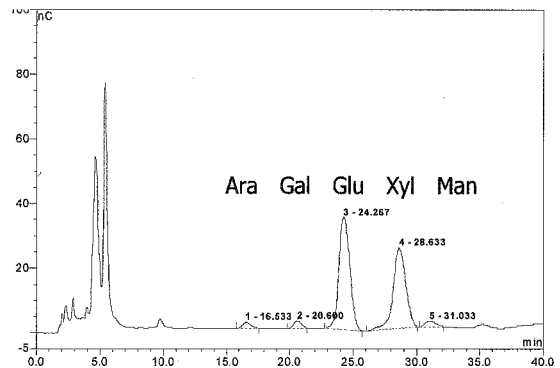


Fig. 6. HPAEC chromatogram of monosaccharides of waste logs after supercritical water hydrolysis (@415 °C, 23 MPa, 60 sec) (Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose).

초임계수 가수분해에 의한 골목의 분해율은 71.38%로 정상재의 66.07%보다 소폭 증가하였고, 상대 결정화도는 64.72%로 정상재보다 소폭 감소하였다. 분해율의 증가와 결정화도의 감소는 균에 의한 결정성 및 비결정성 cellulose의 부분적인 분해에 의한 것으로 사료된다.

골목의 초임계수 가수분해에 의한 당화 수율은 3.58%로 동일한 반응 조건에서 정상재의 당화 수율 2.68%보다 높았다. Glucose와 xylose를 포함한 당화 수율의 증가는 초임계수 가수분해에 의한 당화가 특별한 촉매 없이 높은 온도와 압력에 의해서만 이루어지기 때문에 결정성 cellulose 같이 강력한 조직구조를 분해하는 것은 쉽지 않지만 골목의 경우 버섯 재배시 발생된 버섯 균에 의한 조직 분해가 전처리

효과로 작용한 것으로 사료되었다.

3.5. 초임계수 가수분해에 의한 분해산물 분석

초임계수 반응 조건의 변화에 따른 lignin 분해 산물의 종류와 발생량은 수용성 분해산물에 대하여 ethyl-acetate를 이용한 유기용매 분획을 실시하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 반응 시간과 온도의 증가에 따른 분해산물의 chromatogram을 Fig. 7과 8에 나타내었으며, 각 반응 조건에 따른 주요 생성물을 Table 5에 정리하였다. 모든 반응 조건에서 1,1'-oxybis-benzene과 1,2-benzendicarboxylic acid가 검출되었고, 당화 수율이 낮았던 반응 조건에서 pentadecanoic acid, 14-methyl-heptadecanoic

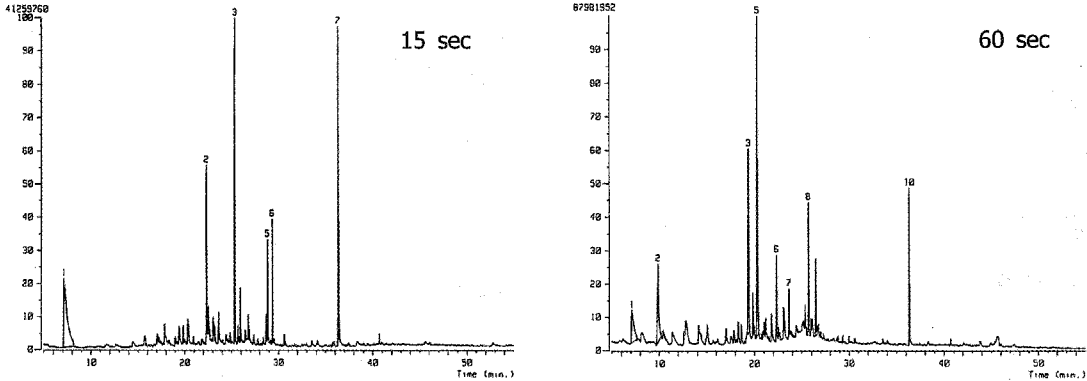


Fig. 7. Change of GC/MS chromatogram of normal woods after supercritical water hydrolysis by the increase of the reaction time (15 sec → 60 sec, @415°C, 23 MPa).

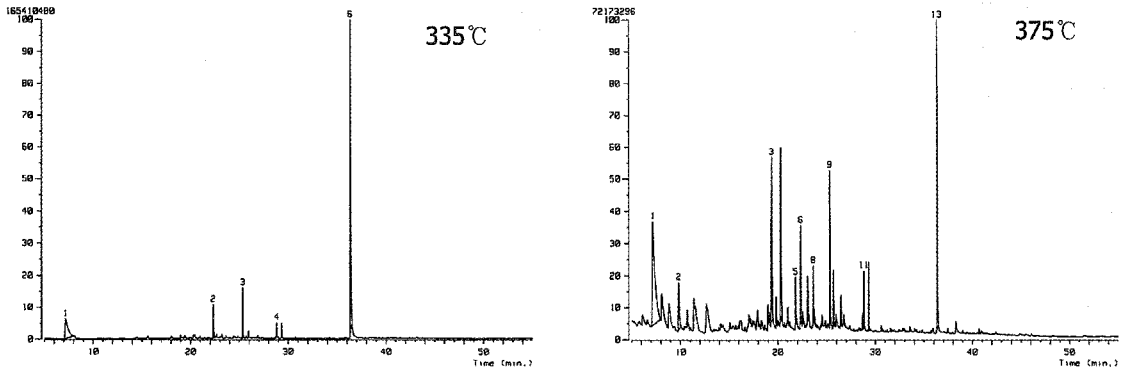


Fig. 8. Change of GC/MS chromatogram of normal woods after supercritical water hydrolysis by the increase of the reaction temperature (335°C → 375°C, @60 sec, 23 MPa).

acid 등과 같은 fatty acid류가 공통적으로 검출되었다.

반응 온도의 상승 및 시간의 증가에 따른 phenol, benzene과 같은 분해 산물의 종류가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 경향은 분해율의 증가와 일치하였다. 그러나 반응 압력의 경우 335°C-60초의 반응 조건에서는 압력이 증가함에 따라 분해 산물의 종류가 현저하게 증가하였지만, 고온의 반응 조건인 415°C-60초의 경우 분해산물의 양은 증가하였지만 종류는 큰 변화가 없었다.

반응 압력은 반응 시간과 온도에 비해 분해 산물에 큰 영향을 미치지 못한다고 사료되었다.

3.6. 비수용성 잔사의 성분 분석 및 산 촉매 가수분해에 의한 당화

비수용성 잔사 내에 잔존하는 holocellulose 함량과 lignin 함량은 각각 60.6~79.2%와 22.7~38.0%의 범위를 나타내었다(Fig. 9). 분해율을 고려하여 실제 목분량을 기준으로 한 holocellulose의 함량은 19.5~59.0%로 계산되었고, 잔사 내에 존재하는 높은 holocellulose 함량은 공정의 개선이나 추가적인 당화 공정에 의한 당화 수율 향상의 가능성을 보여주었다.

촉매 가수분해 후 얻어진 당화액에 대한 단당류 분석 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 5. Degradation products in water-solubles of normal woods on various reaction conditions

Reaction conditions	Degradation products
335 °C-30 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 1,1'-oxybis benzene, · 14-methyl pentadecanoic acid, · 14-methyl heptadecanoic acid, · Diisooctyl ester-1,2-Benzendicarboxylic acid
335 °C-60 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 1,1'-oxybis benzene, · 14-methyl pentadecanoic acid, · 14-methyl heptadecanoic acid, · Diisooctyl ester-1,2-Benzendicarboxylic acid,
375 °C-15 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 4-ethyl-2-methoxy phenol, · 1,1'-oxybis benzene, · 14-methyl pentadecanoic acid, · Diisooctyl ester-1,2-Benzendicarboxylic acid
375 °C-30 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, · 1,1'-oxybis-benzene, · 14-methyl pentadecanoic acid, · 14-methyl heptadecanoic acid, · Diisooctyl ester-1,2-Benzendicarboxylic acid
375 °C-60 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 6-methyl-5-(1-methylethyl)-3-Heptyne-2,5-diol, · 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, · 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol, · 1,1-diphenyl 2-propanone, · alpha-phenyl benzeneacetaldehyde, · 1-methoxy-4-(2-phenylethenyl) benzene, · 2,3-dihydro-2-methyl-5-phenyl benzofuran, · 14-methyl pentadecanoic acid, · 1-methoxy-2-(3-phenyl-2-propenyl) benzene, · (Z)-Methyl ester 13-Octadecanoic acid, · 14-methyl heptadecanoic acid, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid,
415 °C-15 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 14-methyl pentadecanoic acid, · Butyl 2-methylpropyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid, · (Z)-methyl ester 13-Octadecanoic acid, · 14-methyl heptadecanoic acid, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid,
415 °C-30 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 1-(2,5-dimethoxyphenyl) ethanone, · (1,1-dimethylethyl)-4-methoxy phenol, · Acetate 3,4-dimethoxy benzenemethanol, · 1,1'-oxybis benzene, · 3,4,5-Trimethoxybenzyl methyl ether · 3,4-dimethoxy benzenemethanol, · 14-methyl heptadecanoic acid, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid,
415 °C-60 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 6-methyl-5-(1-methylethyl) 3-Heptyne-2,5-diol, · 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, · 3-(3,4-dimethoxyphenyl) 2-Propenal, · 5-(1,1-dimethylethyl) 1,3-Benzodioxol-2-one, · 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol, · 4,6-dimethoxy-2,3-dimethyl bezaldehyde, · 1,1'-oxybis benzene, · Methyl ester 2-(2-methylphenoxy) benzoic acid, · 2,3-dihydro-2-methyl-7-phenyl benzofuran, · 1-methoxy-2-(3-phenyl-2-propenyl) benzene, · Methyl 4-hydroxy-2-methoxy-3,5,6-trimethyl benzoic acid, · (Z)-1,2,4-trimethoxy-5-(1-propenyl) benzene, · 5,6,7,8-tetrahydro dibenzo a,c cyclooctan, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid
445 °C-60 sec-23 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 6-methyl-5-(1-methylethyl) 3-Heptyne-2,5-diol, · 2-methoxy-4-(1-propenyl) phenol, · 2-methoxy-4-propyl phenol, · 1-(2,5-dimethoxyphenyl) ethanone, · (1,1-dimethylethyl)-4-methoxyphenol, · 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, · 4-methoxy-6-(2-propenyl) 1,3-Benzodioxole, · Methyl ester 3-(4-methoxyphenyl) 2-Propenoic acid, · Dimethyl ester 3-methyl-4-propyl 2,4 hexadienedioic acid, · 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone, · 3,4,5-trimethoxy benzaldehyde · 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl) benzene, · 3-Methoxycinnamic acid · Methyl ester alpha-phenyl benzeneacetic acid, · Beta phenyl benzenepropanoic acid, · Methyl ester 4-(phenylmethyl) benzoic acid, · (Z)-1,2,4-trimethoxy-5-(1-propenyl) benzene, · 5,6,7,8-tetrahydro dibenzo a,c cyclooctene, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid,
335 °C-60 sec-30 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, · 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol, · 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy phenol, · 1,1'-oxybis benzene, · 1-methoxy-2-(3-phenyl-2-propenyl) benzene, · Methyl 4-hydroxy-2-methoxy-3,5,6-trimethyl benzoic acid, · (Z)-1,2,4-trimethoxy-5-(1-propenyl) benzene, · 2,3-dihydro-2-methyl-5-phenyl benzofuran, · 5,6,7,8-tetrahydro dibenzo a,c cyclooctene, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid,
415 °C-60 sec-30 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 6-methyl-5-(1-methylethyl) 3-Heptyne-2,5-diol, · (1,1-dimethylethyl)-4-methoxy phenol, · 5-ethylidenetetrahydro-4-(2-hydroxyethyl) 2H-Pyran-2-one, · 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde, · 3-(3,4-dimethoxyphenyl) 2-Propenal, · 1-(2,5-dimethoxyphenyl) ethanone, · 5-(1,1-dimethylethyl) 1,3-Benzodioxol-2-one, · 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol, · Methyl ester 3-(4-methoxyphenyl) 2-Propenoic acid, · 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl) benzene, · 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy phenol, · 1,1'-(1-heptenylidene)bis benzene, · 1-methoxy-2-(3-phenyl-2-propenyl) benzene, · 1,1'-(1-heptenylidene)bis benzene, · Methyl 4-hydroxy-2-methoxy-3,5,6-trimethyl, benzoic acid, · Methyl ester alpha-phenyl benzeneacetic acid, · Methyl ester 4-(phenylmethyl) benzoic acid, · (Z)-1,2,4-trimethoxy-5-(1-propenyl) benzene, · 5,6,7,8-tetrahydro dibenzo a,c cyclooctene, · 2,3-dihydro-2-methyl-5-phenyl benzofuran, · Diisooctyl ester 1,2-Benzendicarboxylic acid

초임계수를 이용한 표고버섯 골목의 가수분해

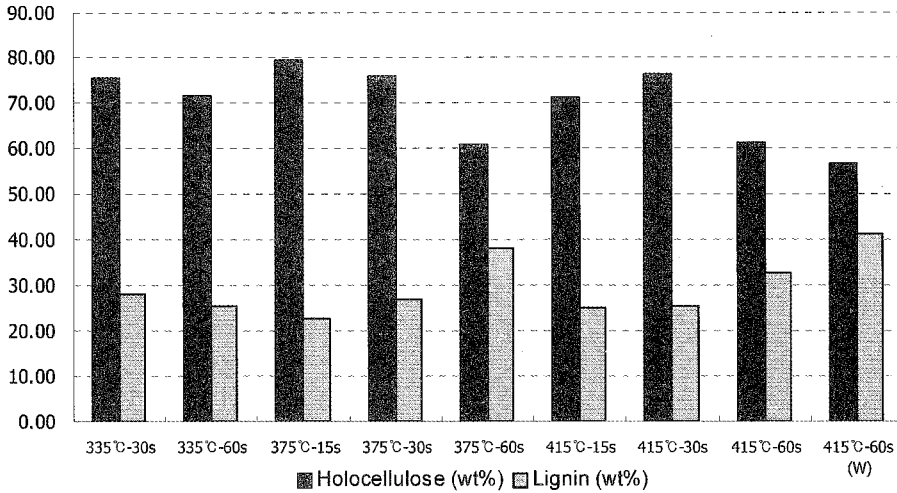


Fig. 9. Holocellulose and lignin contents of water-insoluble residue after supercritical water hydrolysis depending on reaction temperature and time (W : Waste logs).

Table 6. Monosaccharide yields of the water-insoluble residue depending on the reaction conditions by the acid hydrolysis (Ara: arabinose, Gal: galactose, Glu: glucose, Xyl: xylose, Man: mannose, W: Waste logs)

	Ara (mg)	Gal (mg)	Glu (mg)	Xyl (mg)	Man (mg)	Total (mg)	Sugar yield (wt%)	
							For residue	For wood
335°C-30 sec-23 MPa	0.85	1.76	97.86	38.87	0.00	139.34	67.48	50.00
335°C-60 sec-23 MPa	0.48	2.34	99.75	28.16	0.25	130.98	65.49	41.65
375°C-15 sec-23 MPa	0.98	3.96	89.55	44.16	0.02	138.67	67.32	50.29
375°C-30 sec-23 MPa	0.68	1.73	86.57	36.78	1.13	126.89	63.45	36.86
375°C-60 sec-23 MPa	0.21	1.13	99.20	11.35	0.25	112.13	55.79	18.19
415°C-15 sec-23 MPa	0.47	2.27	99.89	23.57	0.04	126.24	62.80	33.66
415°C-30 sec-23 MPa	0.63	2.85	89.67	32.76	-0.14	125.76	60.46	37.91
415°C-60 sec-23 MPa	0.87	0.29	103.76	2.80	-0.42	107.29	53.38	18.15
415°C-60 sec-23 MPa (W)	0.00	2.85	96.28	1.07	-0.42	99.78	49.15	14.07

산 촉매 가수분해에 의한 초임계수 처리 비수용성 잔사의 당화 수율은 잔사를 기준으로 하여 49.2~67.5%의 범위를 나타내었고, 실제 목분량을 기준으로 14.1~50.3%의 범위를 나타내었다. 초임계수 가수분해에 의한 당화 수율이 높았던 반응 조건의 수율은 낮게, 반대로 초임계수 가수분해에 의한 당화 수율이 낮았던 반응 조건 수율은 높게 나타났다. 특히 glucose의 당화 수율이 큰 폭으로 증가하

였는데 이러한 결과는 초임계수에 의한 가수분해가 cellulose보다 분해가 용이한 hemicellulose에서 주로 일어났기 때문으로 사료된다.

초임계수 처리를 거친 비수용성 잔사에 대한 산비수용성 잔사의 높은 산 당화 수율은 초임계수 가수분해에 의한 당화 수율 향상의 가능성을 확인시켜주었지만, 수율 향상을 위한 공정 및 반응 조건 개선에 대한 연구가 필요할 것으로 생각되었다. 또한 산 촉

Table 7. Change of monosaccharide yield of water-soluble portion by the dilute acid hydrolysis (W : Waste logs)

Reaction conditions	Monosaccharide yield (%)	
	No treatment	Dilute acid treatment
335°C-30 sec-23 MPa	1.07	5.42
335°C-60 sec-23 MPa	1.07	8.47
375°C-15 sec-23 MPa	0.09	4.54
375°C-30 sec-23 MPa	1.82	5.14
375°C-60 sec-23 MPa	2.10	9.23
415°C-15 sec-23 MPa	0.70	9.76
415°C-30 sec-23 MPa	0.37	6.14
415°C-60 sec-23 MPa	2.68	9.36
445°C-60 sec-23 MPa	1.08	2.80
335°C-60 sec-30 MPa	1.65	10.34
415°C-60 sec-30 MPa	1.73	8.89
415°C-60 sec-23 MPa (W)	3.58	8.47

매 가수분해에 의한 잔사의 산 당화 수율은 잔사 내 존재하는 holocellulose 함량의 결과와 유사한 경향을 보여주었다.

3.7. 희산에 의한 수용성 분해산물의 2차 당화

초임계수 가수분해 공정을 거친 수용성 분해산물에 대하여 희산을 이용한 2차 당화를 실시한 결과 2.8%~10.3%로 2차 당화 전 수용성 분해산물의 수율보다 큰 폭으로 증가하였다(Table 7). 2차 당화에 의한 당화 수율의 증가는 공정 개선 등을 통한 당화 수율의 향상 가능성을 제시해주었다.

4. 결 론

표고버섯 골목과 동일한 수종인 상수리나무 정장재를 다양한 반응 조건의 초임계수 가수분해에 적용하고, 수용성 분해산물의 당화 수율의 비교를 통해 확인된 최적 초임계수 가수분해 조건은 415°C, 23 MPa, 60초였으며, 당화 수율은 2.68%로 나타났다.

초임계수 가수분해 반응 시간 및 온도의 증가는 당화 수율의 증가에 영향을 주었지만 반응 압력은 낮은 당화 수율의 반응 시간 및 온도조건에서만 당화 수율을 증가시키고, 높은 당화 수율의 반응 시간 및 온도 조건에서는 당화 수율에 영향을 주지 못하였다.

결정된 최적 초임계수 가수분해 조건에서 버섯 골목을 초임계수 가수분해 시킨 결과, 당화 수율은 3.58%로 정상재의 초임계수 가수분해 당화 수율보다 높았다.

수용성 분해산물의 분석 결과 주요 분해 산물은 1,1-oxybis-benzene과 1,2-benzendicarboxylic acid였으며 반응 초기에는 pentadecanoic acid, 14-methyl-heptadecanoic acid 등의 지방산류가 검출되었고, 반응 온도 및 시간의 증가함에 따라 lignin 분해 산물인 phenol, benzene류가 증가하였다.

본 연구에서 실시된 초임계수에 의한 목질계 바이오매스의 가수분해는 기존의 산 촉매 또는 효소가수분해 공정과 비교하여 빠른 공정 속도와 친환경적 분해산물이라는 장점을 갖고 있었지만 현저히 낮은 당화 수율이라는 문제점이 도출되었다. 도출된 문제 해결을 위하여 비수용성 잔사의 성분 분석 및 산 촉

매 가수분해에 의한 당화와 회산을 이용한 수용성 분해산물의 2차 당화가 실시되었다. 비수용성 잔사의 높은 holocellulose 함량 및 산 당화 수율이 확인되었고, 회산 가수분해에 의하여 수용성 분해 산물 내 당화 수율이 향상되었다. 이러한 결과는 초임계수 가수분해에 의한 당화 수율이 공정 개선을 통하여 향상 될 수 있음을 제시해 주었고, 공정 개선에 대한 지속적인 연구가 진행된다면 목질계 바이오매스의 당화를 위한 빠르고 친환경적인 새로운 당화공정으로서 충분한 가치가 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- Cheung, S. W. and B. C. Anderson. 1997. Laboratory investigation of ethanol production from municipal primary wastewater solids. *Bioresource Technology*, 59 : 81~96.
- Iranmahboob, J., F. Nadim, and S. Monemi. 2002. Optimizing acid-hydrolysis : a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. *Biomass and Bioenergy*, 22 : 401~404.
- Kato, K. and H. Komorita. 1968. Pyrolysis of cellulose: part V. Isolation and identification of 3-deoxyglycosones produced from D-glucose, D-xylose and α -cellulose by heating. *Agricultural & Biological Chemistry*. 32 : 715~720
- Renewable fuels association homepage. 2006. <http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics/#A>.
- Saka, S. and T. Ueno. 1999. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water. *Cellulose*, 6 : 177~191.
- Sakaki, T., M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, and N. Hayashi. 1996. Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products. *Bioresource Tech.*, 58 : 197~202.
- Sasaki, M., B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai. 1998. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 13 : 261~268.
- Segal, L., J. J. Creely, A. E. Martin, Jr, and C. M. Conrad. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* : 786~794.
- Soderstrom, J., L. Pilcher, M. Galbe, and G. Zacchi. 2003. Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H₂SO₄ impregnation for ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 24 : 475~486.
- Sun, Y. and J. Cheng. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83: 1~11.
- Wyman, Charles E. 1994. Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresource Technology*, 50: 3~16.
- 구본욱, 박준영, 이수민, 최돈하, 최인규. 2005. 표고버섯 골목의 사용연수에 따른 화학적, 물리적 성상 및 폭쇄처리 후 변화 관찰. *목재공학*. 33: 77~86.
- 김남훈, 이원용. 1994. 표고버섯골목의 재활용에 관한 연구(1). *목재공학*, 22: 26~31.
- 원장목. 2002. 대체에너지 기술개발 및 상용화 전망. *News & Information for Chemical Engineers*, 제 20 권 제 6호 : 666~672.