

바이오기술 이용 수소제조

김미선[†] · 오유관

한국에너지기술연구원 바이오에너지연구센터

Biological Hydrogen Production

Mi-Sun Kim[†] and You-Kwan Oh

Bioenergy Research Center, Korea Institute of Energy Research

요 약

미생물을 이용하여 수소를 생산하는 기술은 광합성 작용에 의한 직간접 물분해, 광합성 발효, 혐기발효, 균체의 반응 등 여러 가지 기술이 있으며 본 논문에서는 이들의 적용되는 미생물과 수소생산 메커니즘을 중심으로 소개하였다. 동시에 본 기술들의 현재까지 개발된 사례를 선진국과 국내 현황을 중심으로 기술하였다. 생물학적으로 수소를 생산하는 기술은 1940년대 후반부터 실험실적인 연구가 시작되었으나, 1990년대 환경문제를 해결하기 위해서 전 세계적으로 연구가 다시 활성화되었으며, 이 글에서는 미국, 일본, 유럽연합 및 한국을 중심으로 국내외 연구현황을 소개하였다.

주요어 : 생물학적 수소생산, 물분해, 혐기발효, 광합성 발효, 균체의 반응

Abstract — This publication provides an overview of the state-of-the-art and perspective of biological H₂ production from water and/or organic substances. The biological H₂ production processes, being explored in fundamental and applied researches, are direct and indirect biophotolysis from water, photo-fermentation, dark anaerobic fermentation and *in vitro* H₂ production. The development of biological H₂ production technology, as an energy carrier, started at the late 1940's in the lab-scale. Now it has a high priority in the world, especially USA, Japan, EU and Korea.

Key words : Biological H₂ production, Photolysis, Anaerobic fermentation, Photo-fermentation, *In vitro* H₂ production

1. 서 론

산업혁명 이후 약 2세기 동안 화학공업의 원료 물질과 에너지원의 대부분을 화석 연료에 의존하여 막대한 양이 쓰였다. 이는 인류에게 풍족함과 편리함을 제공하는 산업화를 이끌었으나, 이면에는 불행히도 화석 연료를 사용 후 배출되는 이산화탄소나 난분해성 물질 때문에 발생하는 지구 온난화 등 환경 문제가 두드러지고 있다. 또한 원유 매장의 지역적인 불균형으로 초

래되는 국가/사회적 긴장 때문에 모든 산업 국가는 단기적으로 화석 연료 사용량을 적극적으로 감축시켜야 하며, 장기적으로는 이를 대체할 신재생에너지를 개발하여야한다는 사명감을 갖고 있다. 지구환경에 대한 우려와 화석연료가 초래하는 에너지 위기를 극복할 미래의 에너지 매체로 '수소'가 주목을 받고 있다. 수소가 가지는 에너지로써의 장점은 여러 가지가 있다. 즉, 물과 유기물질의 구성성분으로부터 제조될 수 있어서 원료물질의 고갈 우려가 적고, 로켓 원료로 사용될 만큼 단위 중량 당 에너지 밀도가 높은 고밀도 에너지(가솔린의 약 3배)이다. 또한 연소시 물만이 발생하는 청정 에너지이고, 연료전지 등 이용기술의 실용화 가능성도 크다. 현재 상용화되어 있는 수소 제조 기술은 주로 석유나 천연가스 등의 화석연료 수증기 개질반응에 의해

[†]To whom correspondence should be addressed.
Bioenergy Research Center, Korea Institute of Energy Research
Tel: 042-860-3554
E-mail: bmmkim@kier.re.kr

서 제조되거나 원유 정제과정 및 제철소 부생가스로부터 분리한다. 이외에도 물을 전기 분해하기도 한다. 이러한 기술에 의한 수소 생산은 주로 천연가스나 석유를 원료 물질과 동력원으로 사용하기 때문에 화석연료의 소모가 막대하여 지구환경 보호 및 신연료 개발에는 적당한 기술이 아니라고 평가되고 있다. 장차 궁극적인 수소제조 기술은 태양광, 수력, 풍력, 미생물과 같은 청정기술을 이용하여 물이나 유기성 폐자원을 활용하는 환경 친화적인 기술로 수소를 제조해야 한다. 전 세계적으로 수요는 상당할 것으로 예측하고 있으며, 수소를 생산할 수 있는 원료는 지속적으로 공급이 가능하며, 화석연료가 아닌 새로운 물질로부터 유도되어야 한다.

생물학적 수소생산 기술은 에너지 생산기술이며, 동시에 환경 처리 기술이다. 즉, 물로부터 수소와 산소를 발생 할 수도 있고, 공기 중 이산화탄소 농도를 낮출 수 있다. 또한 식품공장 폐수 및 음식쓰레기와 같은 유기성 폐기물로부터 수소를 발생하고 COD를 낮출 수 있다. 이용되는 미생물 자체가 갖는 생물 산업성도 높아서 비타민류, 천연색소, 피부암 치료제등의 고부가가치의 약품 생산도 활성화된다. 이 기술의 종류는 다양하여 물, 유기물, 가스로부터 유도될 수 있고, 또한 미생물의 다양한 메커니즘에 따라 혐기성 또는 광합성 발효로 구분된다. 본 논문에서는 생물학적 수소생산기술을 크게 다

섯 가지로 구분하여 각 기술의 수소발생 메커니즘, 각 기술의 특징, 국내외 기술 개발현황 및 앞으로의 기대 성과와 활용방안을 기술하였다.

2. 기술의 종류 및 범위

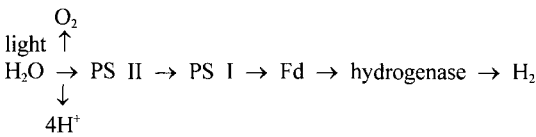
생물학적 수소 생산 방법은 물, 유기물 및 가스를 출발 물질로 미생물의 다양한 메커니즘에 따라 여러 가지 기술이 알려져 있으며 아직도 새로운 기술 및 다양한 수소 생산 미생물에 대한 연구가 왕성하다^[1]. 이 중에서도 ① 녹조류가 광합성 메커니즘에 의해 물로부터 양성자와 전자를 공급받아 수소를 생산하는 직접 물 분해 수소생산 기술, ② 광합성 작용에 의해 물을 분해하여 산소를 발생하고, 동시에 공기 중 이산화탄소를 고정하여 고분자 저장물질로 균체 내에 합성한 후 혐기 발효 또는 광합성 발효에 의해 수소를 발생하는 간접 물 분해 수소생산 기술, ③ 유기물을 기질로 이용하여 빛이 존재하는 혐기상태 배양 조건에서 홍색 세균에 의한 광합성 발효, ④ 광이 존재하지 않는 조건에서 유기탄소원을 기질로 혐기 미생물을 이용하여 수소와 유기산을 생산하는 혐기 발효, ⑤ 광합성에 관여하는 엽록체 및 미생물 효소를 추출하여, 물 또는 유기물로부터 수소를 발생하는 균체 외(*in vitro*) 반응 등이 집중적으로 연구되고 있다(표 1).

표 1. 생물학적 수소생산 기술의 분류.

방법	원료	Chemistry
광합성 작용에 의한 직접 물 분해	물	녹조류, 시아노박테리아 $\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \uparrow \\ \text{light} \\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PS II} \rightarrow \text{PS I} \rightarrow \text{Fd} \rightarrow \text{hydrogenase} \rightarrow \text{H}_2 \\ \downarrow \\ 4\text{H}^+ \end{array}$
간접 물 분해	물	조류 및 광합성 세균 $\begin{array}{c} \text{light} \\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PS II} \rightarrow \text{PS I} \rightarrow \text{Fd} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) \\ \uparrow \\ \text{CO}_2 \text{ recycle} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_2\text{O}) \rightarrow \text{FD} \rightarrow \text{Nitrogenase} \rightarrow \text{H}_2 \end{array}$
광합성 발효	바이오매스	빛, 광합성 세균 유기물+물 → → → 유기산+수소+이산화탄소 예) $2\text{CH}_3\text{COOH}+4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2+8\text{H}_2$
혐기 발효	바이오매스	혐기성 세균 유기물+물 → → → 유기산+수소+이산화탄소 예) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}+2\text{CO}_2+4\text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}+2\text{CO}_2+2\text{H}_2$
균체 외 반응	물 또는 바이오매스	물 → photosystem II, I → e ⁻ → hydrogenase → 수소 유기물+물 → enzymes → e ⁻ → hydrogenase → 수소

2-1. 광합성에 의한 직접 물 분해 수소생산

식물이나 조류는 자체 내의 광합성 작용에 의해서 물을 분해하여 산소와 양성자(H⁺)를 발생하며, 공기 중의 이산화탄소를 이용하여 고분자 물질인 탄수화물로 변환하여 식물체 내에 축적한다. 식물체 내에는 수소발생을 유도하는 효소인 hydrogenase가 존재하지 않으므로 양성자를 수소로 환원하지 않지만, 수소를 생산하는 녹조류는 이산화탄소를 고정하여 탄수화물을 자체 내에 축적하고 동시에 양성자를 수소로 환원할 수 있다. 이러한 기작은 녹조류 내에서 발생하는 복잡한 다단계 화학 반응으로 광합성계 II (PS II)와 I (PS I)을 거치는데 간단히 표시하면 다음과 같다.



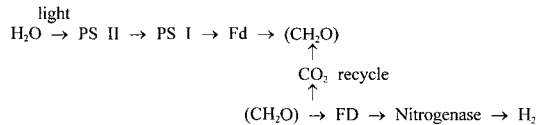
빛에너지(photon)는 2분자의 물이 분해되어 발생한 4개의 전자(e⁻)를 e⁻ 상태로 전위를 높이고, 물로부터 PSII와 I을 차례로 거쳐서 전자전달체인 ferredoxin(Fd)를 통하여 수소발생 효소인 hydrogenase로 전해진 후, 양성자가 환원되어 수소가 발생한다. 이와 같이 물을 빛에너지 존재 하에 미생물에 의해서 직접 산소와 수소로 분해하는 기술이 성공적으로 개발된다면 물과 태양에너지만으로 무한정의 수소를 생산할 수 있는 이상적인 방법 이긴 하지만, 현재 기술로는 아직 해결해야 할 많은 도전이 있다. 즉 광합성 작용에 의해 물로부터 발생되는 산소에 의해 hydrogenase 효소 자체가 저해를 받으므로, 산소 저해효과를 극복하기 위해 산소를 제거하거나 산

소에 민감하지 않은 hydrogenase 효소개발 연구가 필요하다. 또한 저렴한 광반응시설에 의해 물과 태양광으로부터 효율적인 생물 수소생산 반응을 제공하고, 동시에 생성된 수소를 최대로 모을 수 있는 기술적인 개발이 필요하다. 이외에도 미생물의 광합성에 의한 태양광 변환 효율은 수소생산에서 고려해야 할 중요한 인자 중의 하나이다. 그림 1은 본 연구팀에서 개발한 태양광을 이용한 녹조류 옥외배양시설 사진을 나타내고 있다.

2-2. 광합성에 의한 간접 물 분해 수소생산

2-2-1. 1단계 간접 광합성 수소생산

간접적 광합성 수소생산은 직접적인 광합성 수소생산과는 달리 이산화탄소를 중간 전자 전달체로 이용하여 광합성과 수소생산 반응을 분리하는 기술이며, 미생물 분류학적으로 heterocyst를 갖는 질소고정 시아노박테리아에 의해 수소가 발생한다. 수소 생산은 아래에서 보는 것과 같이 nitrogenase와 산소가 heterocyst에 의해 구분되기 때문에 직접 광분해 수소생산 경우와 같이 hydrogenase의 산소 민감성에 대한 우려는 없다. 그리고 nitrogenase는 전자를 광합성 중에 vegetative cell에서 이산화탄소를 고정하여 생성된 유기물로부터 공급받으며, Fd가 전자 전달체로 작용한다. 그러나 다른 미생물에 비해 수소생산력이 낮고, 질소결핍 조건에서 수소생산이 이루어지므로, 장기적인 배양시설과 미생물의 개선연구가 필요하다.



2-2-2. 2단계 간접 광합성 수소생산

질소 고정 시아노박테리아와 달리 미생물 자체가 이산화탄소를 고정하는 부분과 수소를 발생하는 부분으로 나뉘지 않은 녹조류의 경우 인위적으로 2단계로 미생물을 배양하여 수소를 생산할 수 있다. 1단계에서 개방된 연못형 배양기에서 조류를 배양하여 공기 중 이산화탄소 고정으로 탄수화물을 축적하고, 2단계에서 암·혐기조건의 발효조에서 hydrogenase를 유도시켜 수소를 발생하는 방법이다. 수소생산 후에 조류는 다시 1단계로 순환하면서 다시 빛에너지를 공급하여 광합성에 의해 탄수화물을 축적한다.

이외에도 1단계와 2단계에서 서로 다른 미생물 즉, 1단계에서는 조류를 키워서 이산화탄소 고정과 함께 유기물을 축적하며, 2단계에서는 홍색 비유황 세균과 같은 광합성 세균을 각각 적용하여 수소를 효율적으로 생산하는 기술도 개발되고 있으며^[2], 광합성 세균에 의한

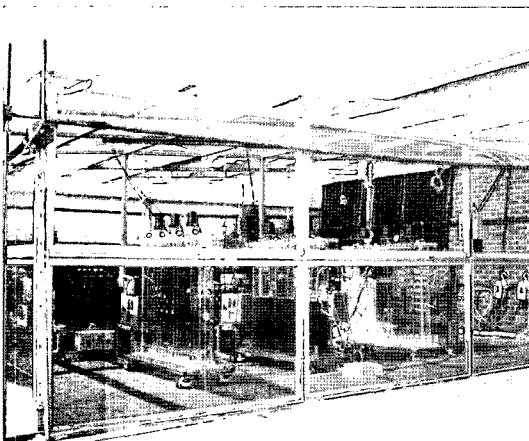


그림 1. 태양광을 이용한 녹조류 옥외 배양 시설(7m×6m×2.5m).

수소생산은 다음 절에서 기술하였다.

2-3. 광합성 발효에 의한 수소생산

광합성 세균은 *Rhodospirillales* 1목으로 *Rhodospirillaceae*, *Chromatiaceae*, *Chlorobiaceae* 3과로 분류된다. *Rhodospirillaceae*과는 통칭 홍색 비유황 세균(purple non-sulfur bacteria)으로 불리며, 기질로 유기물 또는 수소를 이용하여 성장할 수 있지만 유황화합물은 기질로 이용할 수 없다. *Chromatiaceae*과는 홍색 유황세균(purple sulfur bacteria)로 불리며, 유기물 또는 유황화합물을 유일의 전자공여체로 이용할 수 있다. *Chlorobiaceae*과는 녹색 유황세균(green sulfur bacteria)라 불리며 앞의 2과 세균과 광합성 기관 등의 구조가 다르고 *Chlorobium* 등 5종이 알려져 있다.

광합성 세균은 조류나 식물이 광합성계 II(PS II)와 I(PS I)을 모두 광합성에 이용하는 것과 달리 광합성계 I(PS I)만을 이용하여 광합성과 수소생산을 한다. 시토크롬 색소 복합체로 구성된 반응센터가 있어 빛에너지를 색소가 흡수하면 반응계의 전위차가 형성되어 환상 전자전달계(그림 2)를 생성하며, 이 때 ATP라는 고에너지 화합물이 생성된다. 한편 기질로부터 공급된 전자는 Fd에 전달되고, 이 환원력과 ATP를 이용하여 nitrogenase가 양성자를 수소로 환원한다. 광합성 세균은 대사적인 다양성을 갖고 있어 산소가 있을 경우나 없을 경우 모두 성장할 수 있고, 광합성 작용으로 수소를 생산할 수 있다.

광합성 세균은 일반적으로 여러 가지 유기성 폐수 및 폐차원으로부터 유기산 및 당을 이용하여 수소를 발생하지만, 포도당을 비롯한 각종 당이나 전분의 전환율은 20~30%로 낮은 반면, 유기산의 전환율은 70~80%로 알려져 있다. 현재 광합성 미생물을 이용한 수소생산효율

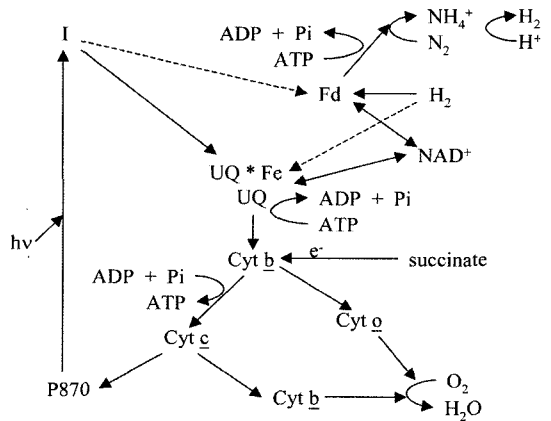
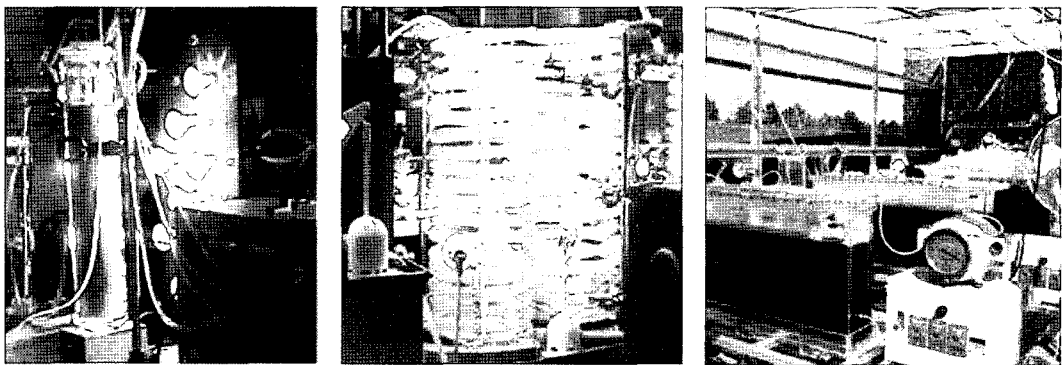


그림 2. 광합성 세균의 전자 전달경로와 수소 생산 및 질소고정. P870, reaction center of bacterio-chlorophyll; I, excited state of bacterio-chlorophyll; UQ, a pool of ubiquinone; cyt, cytochrome; Fd, Ferredoxin; UQ·Fe, an iron-quinone moiety.

을 높이기 위해 uptake hydrogenase, 고분자 에너지 저장물질의 생성경로 제거, light harvest system 변경 등 유전공학적인 연구, 생물반응기 개발, 공정최적화, 균체고정화, 유기성폐수 적용을 위한 암모니아 제거 등 다양한 기술개발이 진행되고 있다^{[3][4]}. 그림 3은 본 연구팀이 개발한 광합성 미생물 배양기 사진을 나타내고 있다.

또한 광합성 세균은 유기물을 분해하는 과정에 체내에 베타-카로틴, DHA, EPA 등 고부가가치 물질을 축적해 ‘일석삼조’의 효과를 거둘 수 있다. 한 예로 미국 하와이 자연에너지연구소의 수소생산 연구 프로젝트를 통해 설립된 벤처회사 ‘사이노텍’은 바다에서 조류를 키워 미국에서 소비되는 베타-카로틴의 30%를 생산하고 있다.

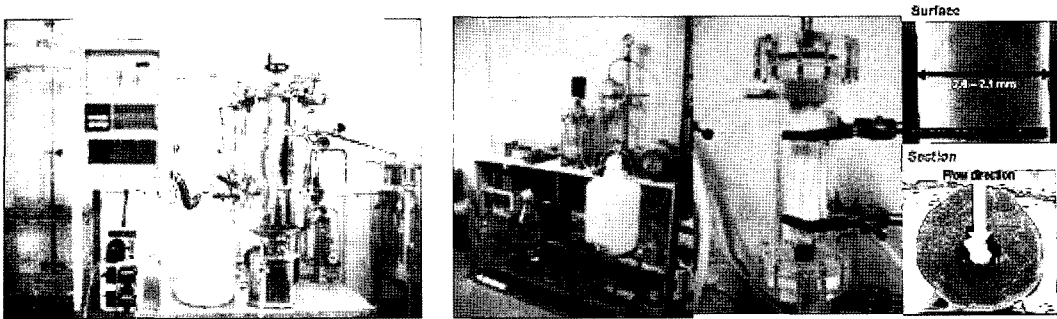


(a) 칼립형

(b) 코일형

(c) 평판형

그림 3. 광합성 미생물 배양기.



(a) CSTR

(b) 생물막반응기

그림 4. 수소생산을용 혐기발효기.

2-4. 혐기발효에 의한 수소생산

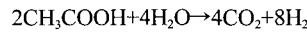
최근 국내 및 일본을 비롯한 유기성 폐자원이 풍부한 나라에서 집중적으로 연구되고 있는 기술로서, 유기물 자체가 에너지원으로 사용되는 발효에 의한 수소발생 기술이다. 수소를 생산하는 혐기발효 미생물은 산소가 존재하지 않는 상태에서 유기물을 영양물질로 수소와 동시에 유기산을 생성한다. 대표적인 미생물로 *Eschericia coli*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Clostridium butyricum*, *Cl. pasteurianum*, *Enterobacter aerogenes* 등이 있으며, 이 균주들은 전분계 탄수화물 및 xylan, pectin, mannitol, sorbitol, glycerol, cellobiose, sucrose 등 다양한 기질을 분해한다^[5].

발효에 의한 수소생성 경로는 *Clostridium*속과 같은 절대 혐기성세균과 *Enterobactor*, *E. coli*, *Bacillus*속과 같은 통성 혐기성세균의 경우가 다르다. 절대혐기성 세균은 중간 대사물질인 pyruvate로부터 F_d 가 매개하는 NAD(P)H 산화반응과 hydrogenase에 의해 수소가 발생한다고 알려진 반면, 통성혐기성 세균은 pyruvate에서 formate를 거쳐 cytochrome c와 hydrogenase에 의해 수소가 발생한다. 수소발생은 NADH 산화반응 등을 통한 총괄적인 산화환원 전위상태에 의해 결정된다^[6]. 포도당으로부터 초산 및 낙산이 생성될 경우를 각각 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



즉, 혐기발효에 의한 수소생산은 2분자의 아세트산과 동시에 최대 4분자의 수소를 생산할 수 있다. 이는 포도당 한 분자로부터 생산할 수 있는 12분자의 수소 중 33%의 전환에 불과하지만, 이 때 동시에 생성된 초산은 광합성에 의한 수소생산 기질로서 적당한 광조건 하에서 광합성 박테리아에 의해 아래 식과 같이 높은 효율의 수

소발생을 유도할 수 있다.



혐기발효를 통해 한 분자의 포도당으로부터 생산할 수 있는 수소와 유기산은 미생물 종류에 따라 다르지만, 보통 초산, 낙산, 숙신산 등을 동시에 내면서 약 1~2분자의 수소를 생산한다. 이러한 수소생산은 미생물이 갖는 고유의 생화학적 특성으로 외부에서는 기질의 종류와 농도, 무기물의 농도, 온도, 배양액 산도, 미생물 성장속도로 조절할 수 있으며, 최근 연구는 유전공학적으로 수소를 대량 생산할 수 있는 효소의 개선을 통한 미생물 변형을 시도하고 있다. 혐기세균은 광합성 세균과 달리 빛이 없는 조건에서도 발효가 일어나므로 유기물을 기질로 밤낮 구별 없이 수소를 생산할 수 있으며 균체 성장속도가 빨라 연속배양이나 대형 시설 등의 유지에 편리하다.

혐기발효에 의한 수소생산은 국내에서 생산되는 유기물 함량이 높은 폐자원을 기질로 사용하여 환경처리 효과와 아울러 수소를 생산하여 그 기술의 효율을 높일 수 있다. 그러나 식품산업 및 농·수·축산분야의 고농도 유기성 폐수는 그 성상 자체가 복잡할 뿐만 아니라 공정이나 배출 계절에 따른 특성차이도 크기 때문에 폐수별 균종별 기질반응 특성에 관한 심도 있는 기초연구, 생물반응기 개발 및 공정 최적화 연구가 필요하다. 그림 4는 본 연구팀이 개발한 수소생산을용 혐기발효기 사진을 나타내고 있다.

2-5. 균체외 반응을 이용한 수소생산

미생물 배양에 의한 수소생산(*in vivo*)은 일반적으로 생산비용이 적게 드는 장점이 있지만 수소발생을 위해서는 외부조건 변화에 의한 미생물의 성장, 관련 효소의 유도 등 생산공정 중 제어해야할 인자가 많아서 최적화되지 않을 경우 수소생산속도 및 효율이 낮고 수소

생산율이 불안정하다. 또한 미생물 자체가 기질을 수소로 전환하는 데 효율의 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하여 hydrogenase와 광합성기구 등을 미생물로부터 분리하여 생체 외에서 물이나 유기물로부터 수소를 생산하는 생물학적 *in vitro* 기술(생체모방기술)이 많은 관심을 끌고 있다. 지구생성 초기에 극악한 조건에서 한 쌍의 양자를 수소분자로 전환시키는 고대 미생물 유래 효소인 hydrogenase를 발견한 지는 이미 70년이 지났지만 에너지 자원으로 수소생산과 관련되어서 현재도 비상한 관심을 모으고 있다. Hydrogenase는 활성중심부 내에 니켈과 철로 구성된 두 종류의 금속이 있어서 효소의 외부에서 활성중심부로 전자를 옮기고 양성자를 환원하여 수소로 전환시키는 것으로 알려졌다.

이러한 세포 밖에서 발생하는 생체모방시스템은 세포 내의 에너지 대사과정과 무관하므로 짧은 시간에 높은 효율로 수소를 생산할 수 있다. 또한 수소생산 시스템에 여러 미생물로부터의 다양한 구성요소를 대입하여 사용할 수 있는 중요한 장점을 갖는다. 이 시스템에 필요한 광합성기구와 hydrogenase는 다양한 종의 조류, 고등식물, 또는 박테리아로부터 분리할 수 있다. 이로부터 높은 활성과 안정성 및 편의성을 갖춘 최적의 요소들을 선택하여 수소생산 시스템을 구성할 수 있다. 그림 5는 물로부터 생체의 반응을 통한 수소생산 개념도를 나타내고 있다.

본 기술은 수소생산 효율이 높은 기술로 선진국에서도 미래수소생산 기술로 평가되고 있으나 전 세계적으로 기술개발 초기단계에 있다. 따라서 우리나라도 기술경쟁을 통해 전 세계적 기술우위를 차지할 수 있는 분야로 평가되고 있다. 또한 기존의 화석연료에 의한 시스템이 수소에너지 시스템으로 전환할 경우 수소 사용

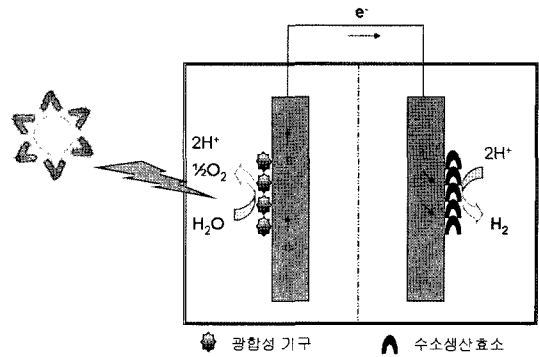


그림 5. 물로부터 생체의 반응을 이용한 수소생산 개념도.

에서 발생하는 가스 누출 등을 검출할 수 있는 H₂ 센서로의 이용 등 부가적인 이점이 있다.

3. 국내외 기술개발 현황

3-1. 국외 현황

광합성 또는 혐기 수소생산 미생물 분리와 개선 연구가 1940년 대 후반부터 진행되었으나 연구 규모가 실험실적 규모에 오랫동안 머물러 있었다. 1970년대 에너지 위기 이후 화석연료를 대체할 수 있는 에너지로써 수소생산 연구가 초점을 받기 시작했으며, 이 시기에 생물학적 수소생산 연구도 활성화되었다. 1980년대 원유가격 안정으로 적극적인 개발이 미루어지다가, 지구 온난화 현상을 비롯한 '지구환경 위기'를 겪으면서 1990년대에는 환경 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 청정에너지 생산기술로써 생물학적 수소생산 연구는 다시 활성화되고 있다.

표 2. IEA의 Annex 21 프로그램.

Task	Contents
Subtask A: Biohydrogen system	A1. Metabolism, genetics and thermodynamics of H ₂ producing bacteria to identify critical genes, pathways and regulatory components for high yield of H ₂ production A2. Genetics and physiological interventions to maximum H ₂ production - identification of bacteria and conditions that allow for high H ₂ production rate A3. Fermentations. Demonstrate H ₂ production from organic substrates under conditions that produce high amounts of H ₂
Subtask B: Basic studies for biohydrogen production	B1. Genetics and metabolism of H ₂ production by photosynthetic microbes B2. Physiology and cultivations of photosynthetic microbes to maximize H ₂ production from water or organic wastes B3. Photosynthesis - overcoming limiting factors
Subtask C: Bio-inspired systems	C1. Enzyme systems for hydrogen production C2. Bio-inspired systems for hydrogen production C3. Biological fuel cell - coupling enzymes and even whole organisms to electrodes
Subtask D: Overall analysis	D1. Effects of biohydrogen on social systems and human life D2. Analysis of unstable factors and risks of biohydrogen D3. Economic and social conditions to realize biohydrogen

■ 국제에너지기구

국제에너지기구(IEA)는 미국, 일본, 네덜란드, 영국, 스웨덴, 캐나다, 노르웨이를 참여국으로 하여 '광합성 미생물에 의한 생물학적 수소생산 연구'를 1995년부터 2004년 후반까지 수행하였으며, 수소에너지에 대한 관심이 더욱 높아진 현재는 2005년부터 새로운 Annex 21이 시작되어 우리나라도 참여국으로 적극 동참하게 되었다. 현재 참가국은 한국, 캐나다, 프랑스, 독일, 이태리, 일본, 네덜란드, 노르웨이, 스웨덴, 영국, 미국 등 11개국이며, 중국, 헝가리, 인도, 포르투갈, 라트비아, 러시아, 싱가포르, 대만, 타이 및 터키가 참가를 고려하고 있다. 표 2는 Annex 21의 프로그램을 나타내고 있다.

■ 일본

일본은 통상성과 민간기업이 후원하고 신에너지 및 산업기술 종합기구(NEDO)와 Research Institute of Innovative Technology for the Earth(RITE)가 주관하는 '환경조화형 수소제조 기술개발' 연구가 지난 9년간(1991~1999) 약 200억원의 연구비로 수소생산 미생물, 유전공학적 균주개선, 폐수/폐기물 이용 등 기초부터 응용연구를 1단계 기술개발로 수행하였으며, 대학 및 국가 연구소가 참여하고, 미국, 영국, 이태리와 공동으로 기술 개발이 이루어지고 있다. 후속 연구로 Advanced Institute of Science & Technology(AIST)에서는 NEDO 주관으로 2001년부터 2004년까지 일본, 독일, 프랑스 3개국 5개 그룹으로 이루어진 *in vitro* 수소생산 연구로 물로부터 hydrogenase 이용 수소생산 device 개발연구를 수행하였다¹⁷⁾. 또한 고효율 수소-메탄(Hythane) 발효 공정 개발연구가 지난 2002년부터 5년간(2002~2007) NEDO 주관으로 NIAIST, Nihon Univ, Kajima Corp., Japan Bioindustry Association 및 Univ of Tokyo가 참가하여 각종 도시폐기물로부터 수소-메탄 동시 생산공정 개발 및 시범화 사업을 수행 중에 있다.

■ 미국

최근 미국 에너지성(DOE)는 농산 부산물로 발생하는 바이오매스를 이용한 혐기 발효기술을 2015년 상용화할 목표로 연구를 진행하고 있다(2004년 6월). 이는 Kg 당 수소가격 \$ 2.08로 하루에 120,000 kg의 수소를 생산할 수 있는 대규모 생산기술이다. 이 기술은 원료의 가격을 \$ 0.5/0.45 kg 이하로 낮추고, 유기물질(포도당) 1분자 당 10분자 수소가 발생하는 미생물을 이용하는 것으로 가정하고 있다. 이는 현재의 기술개발 수준으로 볼 때 충분히 가능하다고 평가된다.

DOE는 "Bio-inspired Materials and Processes" 과제를 2004년부터 5개 대학 및 1개 정부연구소의 6개 과

제에 대해 3년간 7백만불을 지원하여 enzyme catalysis; bio-hybride energy coupled systems; and theory, modeling, and nanostructure design 연구를 수행하고 있으며, "Genomes to life program"으로 2003년부터 Institute for Biological Energy Alternatives에 3년간 연구비 9백만불을 지원하여 미생물에 의한 이산화탄소 제거 및 수소생산에 관한 연구를 수행하고 있다. 또한 The Institute for Genomics Research(TIGR)와 공동으로 수소생산 미생물 유전자 규명, 맞춤형 미생물 및 hydrogenase 연구를 진행하고 있다.

National Renewable Energy Laboratory(NREL)에서는 2004년부터 2010년까지 6년 계획으로 "Hydrogen reactor development and design for photo-fermentation and photolytic processes" 과제로 재생 바이오매스 자원을 이용한 발효에 의한 수소생산 연구 및 광합성 발효 수소생산의 시스템엔지니어링 연구를 수행하고 있다.

Oak Ridge National Lab.(ORNL)은 *In vitro* 수소생산기술로 glucose-6-phosphate로부터 pentose phosphate pathway와 hydrogenase 이용한 수소생산 기술을 연구하였고(1997~1999), 이론적 수율의 98%(11.6 mol H₂/mol G6P)에 해당하는 수소 생산연구를 수행하였다.

미국 펜실바니아 주립대학 Logan 연구팀은 하수슬러지로부터 분리한 수소생산 복합세균을 이용하여 인공폐수로부터 수소생산 기초 연구(1999~2002)를 하였다. 주로 pH, 유기물 종류, 온도 영향에 의한 수소와 유기산 발생 효율을 시험관 규모에서 연구하였다.

■ 유럽

유럽공동체(EU)에서는 EU-biohydrogen 및 COST Action 814를 통해 각각 혐기/광합성 발효에 의한 수소생산과 사이아노박테리아의 수소생산성을 증가시키기 위한 유전자 연구가 이루어지고 있다. 네덜란드는 유기성 폐수 및 폐지원으로부터 혐기/광합성 발효에 의한 수소생산을 EU와 자국에서 지원하여 2002년부터 연구가 수행 중이다. 관련된 연구기관은 Wageningen Univ., Univ. of Amsterdam, Agrotechnological Research Institute (ATO), Delft Univ. of Technol., Univ. of Nijmegen (KUN), Netherlands Energy Research Foundation이며 최근에는 수분함량이 높은 바이오매스 즉 전분 함량이 많은 유기성 폐기물을 이용한 190 l 규모 고온(70°C) 수소생산 공정을 광합성 발효와 연계한 공정을 제안하였다.

독일은 1990년부터 1994년까지 비교적 넓은 범위의 생물학적 수소생산기술을 약 40여개 연구 과제화하여 수소생산 미생물의 생화학적, 생리적, 유전공학적 연구가 지원되었으나, 현재는 일부 대학이 주체가 되어 연구되고 있다. 독일 Ruhr 대학에서는 사이아노박테리아

광합성 기구 및 효소를 분리 정제하여 기능성 연구를 수행하고 있으며, Bonn 대학에서는 사이아노박테리아, 녹조류, 클로렐라 유래 hydrogenase 연구를 수행하고 있다.

■ 중국

중국은 최근 혐기발효에 의한 수소생산에 많은 연구를 정부 주도로 진행하고 있다. 5.7 m³ 수소/m³/일 생산 규모의 시설을 현재 가동하고 있으며, 좀 더 효율을 높일 수 있는 연구에 집중하고 있다.

3-2. 국내 현황

국내 생물학적 수소생산 연구는 해외와 비교하여 관심도 낮았으며, 정부차원의 연구지원은 1993년까지 전혀 없었으나, 이화여자대학교 생물학과에서 1993년부터 1995년까지 동력자원부의 연구지원을 받아 인공 바이오매스로부터 *Bacillus*속 미호기성 수소생산미생물을 이용한 생물학적 수소생산연구를 수행한 바 있다.

이후 국가 중요 기본 연구사업으로 추진된 G-7 과제에서 생물학적 수소생산을 비롯한 수소생산 관련 연구가 제외되어 에너지 환경사업으로써 구심점을 형성하지 못하였으나, 최근 지구온난화 등 환경문제와 대체에너지의 필요성이 요구되는 국제적인 분위기에 힘입어 정부, 기업체의 연구개발지원을 대형화하는 적극적인 연구개발이 시도되고 있다.

산업자원부에서는 대체에너지 개발기술 사업 중 바이오매스 이용기술로서 미래에너지 기술분야에 바이오매스로부터 수소생산기술을 지난 3년간(1997~2000) 삼성엔지니어링에 지원하여 한국에너지기술연구원, 한국화학연구원, 부산대학교 등이 참여하여 진행되었다. 이 연구에서는 유기물 함량이 높은 바이오매스를 원료물질로 이용하여, 혐기성 미생물과 광합성 미생물을 2단계로 배

양함으로써 각 단계에서 수소를 생산하는 공정을 개발하였다.

과학기술부에서는 국가기술정책사업으로 물로부터 태양광을 이용하는 원천 수소생산 기술로서 생물학적, 광촉매, 열화학적 수소제조기술을 2000년부터 2003년까지 3년간 지원하였다. 생물학적 수소제조기술은 한국에너지기술연구원이 주관기관으로, 한국과학기술연구원, 서강대학교, 서울대학교 등이 참여하여 진행되었다. 이 연구에서는 조류의 광합성에 의해 물을 분해하였고, 이산화탄소를 고정하여 고분자 물질을 조류 바이오매스로 축적한 후 다양한 방법에 의한 수소생산 기술 타당성 검토가 이루어 졌고, 또한 최대 수소생산을 위해 발효조건의 최적화, 분자생물학적 미생물 개선, 타 미생물의 동시배양 및 각종 공정이 개발되었다.

현재는 과학기술부에서 2003년 21세기 프런티어 사업단을 출범하여 수소에너지 제조, 저장, 이용 기술 전반에 개발을 지원하고 있다. 생물학적 수소생산 기술은 1단계 연구로(2003~2006) 한국에너지기술연구원이 주관기관으로, 한국과학기술연구원, 서강대학교, 서울대학교, 성균관대학교, 부산대학교 등이 참가하여 혐기성/광합성 수소생산 미생물과 관련효소를 이용한 물/유기성 폐기물로부터 수소생산 기술개발연구가 수행되었다. 이 연구에서는 수소생산 효율이 높은 미생물의 선별, 배양방법의 최적화(배양기 내 분압 최소화, 미생물 고정화, 유기산/알코올 등의 대사산물 비율 조정 등), 유전자 개선을 이용한 관련 미생물의 수소 생산성 향상, 관련효소 특성 연구 등이 이루어 졌다. 2단계 연구로 한국에너지기술연구원(주관기관), (주)유리텍, (주)제노텍, 서강대, 성균관 등 5개 기관이 “혐기발효에 의한 수소생산 대형화 시설 개발 및 생체모방 수소발생시스템 연구”를 진행하고 있다(2006~2008). 그림 6은 2단계 연구추진체계를 나타내고 있다.

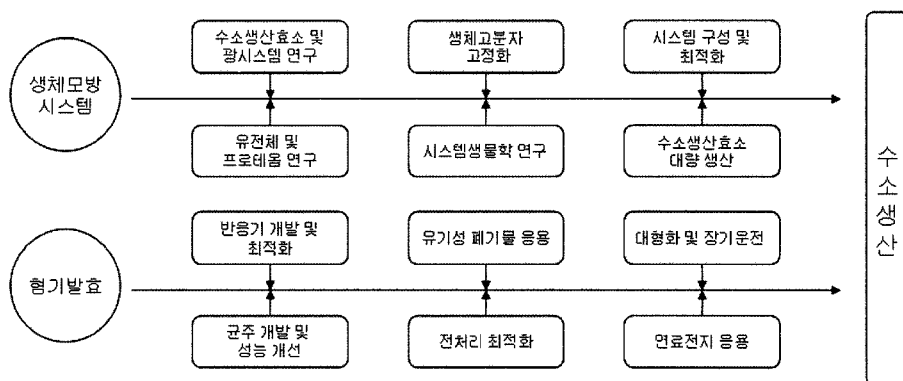


그림 6. 프런티어 생물학적 수소생산 2단계 연구 추진체계.

4. 기대성과 및 활용방안

현재 수소는 정유, 반도체, 전자, 철강/금속, 화학/식품 등의 산업에 국내에서만도 연간 약 68억 Nm³가 쓰이며, 약 330억원의 시장규모(2000년 매출액기준)를 갖는다. 그러나 이는 산업에 이용되는 수소 시장 규모이고, 대체 에너지로 활용될 경우 그 수치는 화석에너지의 몇 %를 대체하느냐에 좌우되므로 예상이 힘들지만 친문학적 숫자에 달할 것이다.

생물학적 수소에너지 기술은 태양 에너지 및 미생물을 이용한 대체 청정 에너지 생산과 유기성 폐기물(음식쓰레기, 농수산폐기물, 하수슬러지, 식품공장폐수) 처리의 환경기술로 부각되어 유기성 폐기물 발생 단위시설 당 처리 및 에너지 생산 시스템화가 가능하다. 또한 생산된 수소는 에너지로 사용되어, 연료전지, 수소 내연기관 등 전력 생산이 가능하며, 수소에너지 생산기술과 이용시스템 개발로 인한 화석연료 사용 최소화 및 국내에서 다량 발생하는 유기성 폐기물이나 물로부터 수소에너지 생산으로 에너지 강대국 입지에 설 수 있다.

일본(NEDO)은 석유 정제에만 52억 m³을 비롯해 총 156억 Nm³ 수소가 사용되고 있다. 수소를 생물학적으로 생산할 경우의 경제성을 다음과 같이 예측하였다. 즉, 도시 바이오매스인 각종 산업 폐수, 가축 분뇨, 하천 슬러지, 유기성 쓰레기를 이용하여 생물학적으로 전환할 경우 약 50억 Nm³ 수소를 생산할 수 있으며, 이는 일본 내의 수소 사용량의 약 1/5을 충당할 수 있는 양이며 약 1.76 million kJ/년의 석유에 해당한다(수소와 원유 열량 각각 3,000 kcal/m³ 및 9,240 kcal/l 계산). 국내와 비교해보면 일본과 유사한 유기성 바이오매스의 성상을 보이며, 그 배출량은 일본의 약 40%에 해당한다. 이는 대체에너지로 이용될 경우, 682,500 kJ 석유에 해당하고, 100 MW 급 연료전지 발전소를 가동할 50%로 약 4.8년간 운전할 수 있는 에너지이다.

우리나라의 경우 슬러지의 직매립 및 해양투기가 금지됨으로써 국내 하수처리장에서 발생하는 슬러지의 처리를 위해 필요한 시설투자 및 운전 비용이 급증할 것으로 예상된다. 유기성 폐기물을 이용하여 메탄만을 생산하는 경우 11.7~13.9 MJ/kg의 바이오에너지 생산이 가능하지만 메탄과 수소를 동시에 생산하는 경우에는 14~26%에 해당하는 부가적인 에너지 생산이 가능하여 에너지 회수량을 극대화할 수 있다.

다른 산업과는 달리 투자에 대한 이윤회수가 거의 없는 환경산업에 대한 민간투자가 저조하므로 미래의 환경기술은 공공보전의 목적 이외에도 경제적인 이윤을 창출할 수 있어야 한다. 이러한 측면에서 유기성 오니 슬러지의 처리를 통한 감량화 및 수소/메탄 생산은 경제

적인 이윤을 창출할 수 있는 새로운 개념의 에너지 생산기술로써 환경산업에 대한 민간 투자 및 관심을 집중시킬 것이다. 또한 광합성 미생물은 자체내에 고부가가치(\$100/mg 이상) 의약품/식품 첨가물을 축적(Ubiquinon 관련제품, Carotenoid계 물질로 색소 및 항산화제, Astaxanthin, 카로틴(비타민 A 전구체), Penretin(9-cis retinoic acid), 5-ammolevulonic acid, DHA, EPA 등) 하므로 관련 생물 산업기술을 활성화할 수 있다.

장기적인 화석연료 사용에 의한 환경오염, 온실가스 발생으로 인한 이상 기온 등 예측할 수 없는 환경 변화는 사회적 국민 불안감을 초래하고 있다. 지구상의 이산화탄소의 제거는 쉽게 이루어지지 않는 어려운 기술로, 해외분석에 의하면 2000년에 수소를 화석연료를 대체하는 에너지로 사용하면 지구상의 이산화탄소 농도는 약 50년 후인 2050년부터 감소하기 시작한다는 보고가 있다. 따라서 이산화탄소의 배출을 최소화할 수 있는 수소 청정 에너지의 도입이 절실히 요구되며, 이는 사회, 문화적 환경조건의 차이를 높이는 효과가 있다. 생활수준의 향상과 환경문제에 대한 인식이 확산되면서 NIMBY 현상은 더욱 심화되어가고 있으므로 현재 운영되고 있는 매립 시설과 소각시설을 최대한 이용할 수 있는 기술개발이 절실하다. 이러한 측면에서 유기성 폐기물을 효과적으로 감량하고 에너지를 회수하는 등의 재이용 기술과 같은 새로운 개념의 '지속가능한 자원순환 기술'이 필요하다.

감 사

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kim, M.-S.; Baek, J.-S. Kor. J. Biotechnol. Bioeng., 2005, 20(6), 393.
2. Kim, M.-S.; Baek, J.-S.; Yun, Y.-S.; Sim, S.J.; Park, S.; Kim, S.-C. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 812.
3. Kim, M.-S.; Baek, J.-S.; Lee, J.K. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 121.
4. Kim, E.-J.; Kim, J.-S.; Kim, M.-S.; Lee, J.K. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 531.
5. Markov, S.A.; Bazin, M.J.; Hall, D.O. Advances in Biochem. Eng. Biotech., 1995, 52, 60.
6. Hallenbeck, P.C.; Benemann, J.R. Int. J. Hydrogen Energy, 2002, 27, 1185.
7. Qian, D.J.; Nakamura, C.; Zorin, N.; Miyake, J. Colloides and Surfaces, 2002, 198-200, 663.