

◆ 특집 ◆ 바이오매스 대량생산용 광생물반응기 개발

미세조류를 이용한 바이오리파이너리 공정의 개발

Development of Biorefinery Process using Microalgae

신현재¹, 박주현², 정원교², 조훈³, 김시욱⁴✉
Hyun-Jae Shin¹, Ju-Hyun Park², Won-Kyo Jung², Hoon Cho³ and Si-Wouk Kim⁴✉

1 조선대학교 생명화학공학과 (Department of Chem. & Biochem. Eng., Chosun Univ.)

2 조선대학교 해양생명과학과 (Department of Marine Life Science, Chosun Univ.)

3 조선대학교 응용화학소재공학과 (Department of Polymersci. & Eng., Chosun Univ.)

4 조선대학교 환경공학과 (Department of Environmental Eng., Chosun Univ.)

✉ Corresponding author: swkim@chosun.ac.kr, Tel: 062-230-6649

Manuscript received: 2010.12.17 / Revised: 2011.12.28 / Accepted: 2011.12.30

Recently, microalgae have been focused on potential biomass for bio-diesel and biorefinery process. The aim of this paper is to review the biorefinery process including biodiesel using microalgae as a microreactor. The state-of-the-art of biodiesel and biorefinery research such as extraction and reaction process as well as byproducts utilization is described. In addition, we suggest possibility for develop bioactive substances and their industrial products from by-products of microalgae massively obtained after bio-diesel extraction

Key Words: Biodiesel (바이디젤), Microalgae (미세조류), Extraction (추출), Esterification (에스테르화), Bioactivity (생리활성)

1. 서론

1.1 바이오에너지

바이오에너지 (Bioenergy)는 현재 가장 활발히 연구되고 있는 대체 에너지 분야들 중 하나이다. 바이오에너지는 바이오매스(Biomass)로부터 생물학적, 화학적 또는 물리화학적 처리를 통해 생산되는 고체, 액체, 기체 상태의 다양한 연료 혹은 에너지를 의미한다. 좁은 관점에서, 바이오매스는 재생 가능한 식물체에서 광합성 과정으로부터 생산되는 유기물만을 의미하지만, 넓은 범위에서는 동물 배설물, 도시 쓰레기, 수생생물들과 같은 유기성 폐기물까지도 포함한다. 현재 바이오매스로부터 생산되는 에너지는 에탄올, 부탄올, 디젤 같은 수송용 연료와 수소, 메탄 같은 기체용 연료 등이

있다. 바이오 에너지는 재생이 가능하고, 폐기물의 유용한 처리가 가능하며, 화석연료에 비해 상대적으로 높은 온실가스 저감 효과 등이 장점이며, 그로 인해 앞서 지적하였던 자원고갈, 환경오염, 지구 온난화 같은 문제들을 해결하는데 크게 기여할 수 있을 것으로 예상된다.¹

1.2 바이오매스

최근 바이오에너지 생산을 위한 바이오매스의 확보에 대한 관심이 여러 국가들을 중심으로 증대되고 있다. 미국과 브라질에서는 주로 전분질계(옥수수)와 당질계(사탕수수)를 이용한 바이오에탄올 생산에, 그리고 EU에서는 동식물 유지를 이용한 바이오디젤 생산에 주력하고 있다.¹ 한편, 곡물 바이오매스를 이용한 바이오에너지 생산은 장단점을

가지고 있다. 먼저 온실효과 저감의 측면에서는 장점을 가지고 있다. 왜냐하면 곡물 바이오매스의 연소로 인해 발생하는 이산화탄소는 원래 식물체가 대기에서 광합성작용을 통해 흡수한 것으로 이로 인해 대기 내 전체 이산화탄소의 양은 변화가 없을 것이기 때문이다. 하지만, 곡물 바이오매스의 이용은 다른 한편으로 여러 가지 한계점을 가지고 있다. 즉, 바이오매스를 위한 곡물의 재배는 제한된 경작지 면적으로 인한 식량 부족과 그에 따른 곡물가격의 상승을 가져올 수 있다. 또한 농업용수의 부족 그리고 비료로 인한 토양 오염화 등도 간과할 수 없는 점들이다. 따라서 이러한 문제점들을 보완할 수 있는 목질계 원료와 해양계 원료들이 새로운 바이오매스들의 후보들로 현재 주목 받고 있다.

1.2.1 해조류 바이오매스

곡물 바이오 매스와 달리 해조류는 해양으로부터 풍부한 양의 비식용 원료를 수확할 수 있다. 따라서 낮은 단가로 바이오에너지를 생산하는 것이 가능하여 경제적이다 판단할 수 있다. 이러한 경제적 요인 외에도 해조류 바이오매스의 이용은 환경적인 측면에서 유익하다. 바이오매스를 위한 해조류의 연안해 양식은 질소, 인 같은 무기물의 농도를 감소시키며 그와 동시에 용존산소를 해수에 공급하여 부영양화로부터 연안을 보호할 수 있다. 또한, 해조류는 광합성 암반응 작용을 통한 이산화탄소의 흡수 능력이 다른 식물에 비해 월등히 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 해조류의 생산물은 다른 식물 바이오매스와 비교할 때 높으며, 대량 양식을 통해 효율적인 온실 가스 저감 효과를 가져다 줄 것으로 기대된다.

1.2.2 거대조류 바이오매스

갈조류(Brown algae)와 홍조류(Red algae)같은 거대 조류는 주로 바이오 에탄올을 생성하는데 이용된다. 거대조류에는 목질계 바이오매스에 있는 촉매 혹은 효소의 작용을 방해하는 리그닌(Lignin) 성분이 없고 셀룰로오스(Cellulose) 함유량도 낮아서 에탄올 생산 과정이 용이하며, 생산 단가 면에서도 효율적이다.² 거대조류를 에탄올 생산에 이용하기 위해서는 우선 조류내의 탄수화물 고분자(Carbohydrate polymer)를 물리화학적 또는 생물학적 방법(Enzyme)으로 처리하여 단량체(Monomer)로 전환해야 한다. 갈조류에서는 이러한 방법에 의해

만니톨(Mannitol), 라미나란(Laminaran) 그리고 홍조류에서는 갈락토스(Galactose), 포도당(Glucose)과 같은 단량체가 주로 생성이 되며, 생성된 단량체는 세균 혹은 효모의 혐기성 발효 과정을 통해 에탄올 생성의 전구체 물질로 이용된다. 마지막으로 발효에 의해 생산된 에탄올의 순도를 높이기 위해서 증류와 같은 정제 방법을 쓴다.

1.2.3 미세조류 바이오매스

미세조류 (Microalgae)는 현미경으로 관찰이 가능한 크기가 작은 단세포 모양을 가진 원핵 또는 진핵조류를 지칭하며, 식물과 마찬가지로 광합성 기작을 가지고 있어서 광독립영양 성장을 할 수 있다. 지구상에는 최소한 5 만종 이상의 다양한 미세조류들이 해양 생태계에 광범위하게 분포되어 있는 것으로 추정되며,³ 지구 전체 산소 발생량의 50% 이상을 미세조류가 차지하고 있는 것으로 알려져 있다.⁴ 미세조류 중 가운데 *Spirulina*, *Dunaliella*, *Chlorella*, *Schizochytrium*, *Euglena* 와 같은 미세조류 종들은 식품 첨가제, 화장품, 건강식품, 의약품, 항산화제의 원료가 되는 카로티노이드(Carotenoid), 피코시아닌(Phycocyanin), 지질(EPA), 비타민(Biotin, Vitamin C, Vitamin E)과 같은 고부가 가치 생산물들의 생산에 이용되기도 한다.⁵ 최근에는 이러한 산업적 목적 외에 대체 바이오 에너지 생산을 위한 재료로 미세조류가 주목을 받고 있고, 효율적인 생산을 위한 새로운 미세조류 종의 동정 및 분리 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

미세조류 바이오매스가 바이오 에너지 생산에 유리한 이유는 첫째, 미세조류는 돌연변이 유발, 유전자 조작에 의한 균주 개량이 비교적 용이하며, 따라서 바이오에너지 생산물의 증대가 생물공학 기술에 의해서 가능하다는 것이다. 둘째, 미세조류는 대기의 이산화탄소를 광합성 암반응 과정을 통해서 고정하여 유기물로 전환시키는 효율이 높기 때문에, 미세조류의 대량 배양으로 대기에 고농도로 존재하는 이산화탄소의 저감 효과도 부가적으로 기대할 수 있다. 셋째, 미세조류는 빠른 성장과 높은 광합성 효율을 가지고 있으며 단기간 배양으로 다량의 바이오매스를 확보할 수 있는 장점이 있다. 미세조류의 바이오매스 생산율은 대단히 높아서, 육식식물들 중 그 생산율이 높다고 알려진 스위치그라스 (Switchgrass)종 보다는 50 배가 더 높은 것으로 알려져 있다.^{6,7} 이와 같은 미세조류의 특성을 이용, 최근에는 화력 발전소 같은 산

업 시설 내에서 배출되는 가스를 생장에 이용할 수 있는 미세조류의 대량 배양 기술이 시행되고 있다. 한편으로는 보다 효율적으로 광합성을 수행하여 생산량이 더 증대되는 미세조류 균주가 유전 공학적 방법에 의해 개발되고 있다. 위에 기술한 장점들에도 불구하고, 미세조류의 바이오매스화는 아직 경제적인 면에서는 불리한 입장이다. 미세조류들의 낮은 빛 투과율과 작은 크기로 인해 미세조류의 배양 후 수확율이 높은 편이 아니며, 높은 수분 함유량 때문에 미세조류 바이오매스의 건조에 많은 에너지가 필요하다. 또한 미세조류 농장 경영은 아직 육지 식물의 그것에 비해 보다 많은 보살핌이 필요하며, 많은 비용이 들어가는 것으로 생각된다.⁸

본 총설에서는 미세조류를 이용한 다양한 활용 방안 가운데 바이오디젤을 중심으로 한 바이오 리파이너리 공정에 대한 개요와 최근 연구결과를 제시할 것이다.

2. 미세조류의 분리 및 배양

2.1 미세조류의 순수 분리 및 개량

미세조류를 이용하여 바이오디젤을 생산하기 위해서 가장 선결해야 할 과제는 우수한 미세조류의 선별과 배양이다. 세균과 달리 미세조류에 속하는 종은 범위가 매우 다양하므로 아직까지 미세조류의 분리에 대해서는 표준화된 방법이 없으며, 단지 종간의 생장특성과 영양 요구성의 차이 등에 기반을 둔 분리방법이 개발되었다. 자주 이용되는 분리방법으로는 모세관 피펫법(Capillary pipette), 도말법(Streak plating), 분무법(Spray plating), 고체배지 상 분리법(Isolation on agar) 등이 있다.⁹ 이와 같은 방법 중에서 큰 실험기구의 사용없이 비교적 손쉽게 많은 양의 시료로부터 동시에 탐색을 실시할 수 있는 선택배지를 이용한 도말법 주로 사용되고 있다. 분리된 조류를 무균 상태로 만들기 위해서는 꾸준하면서도 인내성 있는 작업이 계속되어야 한다. 실제방법으로는 세척, 초음파, 항생제, Potassium-tellurite 처리 등의 방법이 있으며, 실제로 이와 같은 방법의 복합적 적용에 의하여 무균 조류주(Axenic strain)를 유도하고 있다.¹⁰

분자생물학의 발달은 특정물질의 생산이 우수하여 다른 미생물과 경쟁하여 생존할 수 있는 유전적으로 조작된 미생물(Genetically engineered microorganism, GEM)의 개발을 가능케 하였다. 따

라서, 자연계로부터 분리한 조류주에 대하여 돌연변이 유발과 같은 재래식 방법을 사용하거나 외부 유전자의 도입 및 유전자 조작 등을 통하여 세균에 대한 내성이 강하며, 최종적으로 생산수율이 높고 생장이 왕성한 우량 조류주를 만들어 낼 수 있다.

2.2 미세조류의 배양과 배양공정의 최적화

아직까지 미세조류의 산업적 이용이 지연되는 주요 이유는 생산가가 높고, 조류 생물량의 보편화에 어려움이 있기 때문이다. 조류생산 시스템은 배양재료 및 조류 생물량의 용도에 따라 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 첫째, 특정 조류를 담수, 무기 영양염류, 탄소원을 이용하는 소위 청정공정에서 배양하는 것으로 생산된 생물량은 주로 식품 첨가물로 이용된다. 둘째, 무기염류나 탄소의 첨가 없이 하수나 산업폐수를 배지로 이용하는 시스템이다. 이러한 시스템에서 조류개체군은 다양한 종으로 구성되며 세균과 공존하게 된다. 이때 조류와 세균 사이의 공생적 영양계가 성립하게 된다. 즉, 조류는 산소와 광합성 산물을 생산하여 방출하게 되고 세균에 의하여 유기화합물의 호기적 분해에 이용된다. 이러한 과정에서 유기탄소화합물은 부분적으로 이산화탄소로 산화되고 조류에 의하여 고정된다. 추가적으로 조류는 배지로부터 용존질소와 인을 이용하여 생물량으로 전환하게 되므로 세포대사에 필요로 하는 것보다 많은 양의 질소와 인이 소모(Luxury metabolism)되어 폐수처리 기능을 갖게 된다. 이러한 시스템에서 생산된 생물량은 조류, 세균, 동물플랑크톤으로 구성된다. 셋째, 태양광이나 인공광을 이용하여 폐쇄계에서 조류를 배양하는 것으로 독립영양배지에서 배양된다.

미세조류의 인공적 대량 배양을 위해서 주로 광생물 반응기(Photobioreactor)와 수로형 연못(Raceway pond)이 이용된다.¹¹ 광생물 반응기의 구조는 광에너지를 반응기에 모을 수 있는 광수집기와 배지 저장기로 구성되어 있으며, 다양한 크기로 제작되어 실내 또는 옥외에서 사용될 수 있다. 이 광생물 반응기는 주로 관 형태로 제작되며, 미세조류가 외부의 가스와 오염원에 접촉하지 않게 제작된 폐쇄형 배양 시스템이다. 미세조류의 생장을 위해서는 이산화탄소 같은 가스를 계속 주입하여야 하며, 한편으로는 광합성을 저해하는 발생된 고농도의 산소를 제거해 주기 위한 컬럼

(Column)을 부착하여야 한다. 미세조류는 이 반응기에서 고밀도로 자라기 때문에 생산효율은 좋으나 고가의 생산 비용이 드는 단점이 있다. 수로형 연못은 일반적으로 미세조류의 배양을 위해 인공적으로 만든 얇은 연못을 의미하며, 배양액이 외부와 접촉하는 개방형 배양 시스템이다. 수로형 연못에는 여러 재질로 만든 채널(Channel)로 구성되어있으며, 수차(Paddle wheel)에 의해 배양액이 순환되도록 설계되어 있다. 이 배양 방법은 광생물 반응기 배양보다 가격이 싼 장점이 있으나, 광생물 반응기와 달리 이산화탄소가 대기로 쉽게 분산되며, 그로 인해 광합성 효율이 떨어져 미세 조류의 생장이 대체적으로 느린 단점이 있다. 또한 개방형이기 때문에 미세조류의 생장에 치명적인 외부로부터의 오염원에 쉽게 노출이 되어 생장율이 낮아질 수도 있다. 이러한 배양시스템에서 대량 배양된 미세조류들의 수확은 작은 크기와 낮은 밀도 그리고 저농도 배양 때문에 그 효율이 낮다. 그러므로 현재 복잡하고 비용이 많이 드는 수확과정은 개선되어야 할 필요성이 있다.

한편 이러한 대량 배양 시스템을 이용해서 각 미세조류 배양의 최적화에 필요한 배양액의 조건들을 조사하는 연구들이 활발히 진행 중에 있다.¹²⁻¹⁴ 이 연구들의 목적은 미세조류가 일정한 배양 시스템에서 최대의 바이오매스를 생산할 때의 인, 질소, 이산화탄소, pH, 온도와 같은 인자들과 각 농도들의 조합이 무엇인지를 반응 표면 분석(Response surface analysis)을 이용해 알아내는 것이다. 이러한 조건들은 미세조류의 대량 생산에 다시 적용되어 경제적으로 유용한 결과를 나타낼 것으로 기대된다.

미세조류의 대량 고농도 배양을 위해서는 많은 기초연구가 수행되어야 하며, 적당한 광생물반응기를 선택하거나, 설계할 경우 광원의 종류, 광생물반응기의 기하학적 모양, 배양액의 깊이, 그 외의 영향인자 등을 충분히 고려하여야 한다. 더불어, 미세조류의 배양 시에는 조류의 성장 및 생산 가능 물질의 특성을 잘 고려하여 수행되어야 한다.

2.3 미세조류의 수확

조류의 대량배양을 통해 바이오디젤을 비롯한 유용한 화학물질의 생산과정에서 해결되어야 할 중요한 과제 중의 하나가 경제적인 수확법의 개발이다. 배양된 조류의 수확은 원심분리, 여과, 침전, 부유 등과 같은 복잡한 과정을 통해 이루어진다. 원심분리나 여과방법은 미세조류의 질적 상태를

잘 유지할 수 있으나 비용이 높은 반면, 화학응집에 의한 방법은 미세조류의 질을 변형시키는 단점은 있으나 경제적이다. 따라서 미세조류의 수확 방법은 사용 목적과 세포의 특성에 따라서 조절되어야 한다. *Spirulina* 와 같이 사슬 형태를 형성하는 남조류는 배양 후 공기를 중단하면 세포가 무거워 자연스럽게 밀로 가라앉는다. 따라서 위의 상등액은 별도의 정제과정을 거쳐 물질분리에 사용하고 바닥의 세포는 여과 또는 원심분리하는 방법으로 쉽게 수확할 수 있다. 반면, *Chlorella* 와 같이 각 세포가 분리된 미세한 부유성 조류는 수확하는 데 있어 원심분리방법을 이용해야 하므로 비용이 많이 든다.¹⁵ *Synechococcus sp.*와 *Spirulina sp.*의 분리법이 특허로 보호받고 있을 정도로 조류세포와 반응기에 따라 그 분리법도 별개로 개발되어야 한다. 결국 미세조류 생산의 경제성은 조류 배양액의 수확과 농축기술에 의존한다고 할 수 있다. 대부분의 미세조류는 배양액에서의 농도가 낮으며, 크기가 30 μm 이하이고, 물의 밀도보다 약간 크다는 이유로 분리하기가 용이하지 않다. 적합한 수확방법은 조류의 종 및 조류로부터 얻어질 유용물질의 용도에 따라 달라지게 된다.¹⁶ 그 예로, *Dunaliella salina* 로부터 카로테노이드 (Carotenoids)를 얻고자 하는 경우, 기포탑 (Bubble column)을 설치하여 수중 부유물질과 조류를 분리하고 유용물질을 효과적으로 수확할 수 있다.^{17,18}

3. 조류로부터 오일의 추출방법

조류로부터 바이오디젤 생산을 위한 에너지 전환 공정은 크게 조류 바이오매스의 생산 및 수확, 바이오매스로부터 오일 추출공정, 추출된 오일의 전이에스테르 반응에 의해 이루어진다. 특히 조류로부터의 오일추출공정은 비용이 많이 들어 논쟁이 되고 있는 공정중의 하나로 높은 지방생산성과 바이오디젤 생산의 병목(Bottleneck)이라 할 수 있다. 그러므로 조류로부터 바이오디젤화를 위해서는 효율적 오일추출장치 및 방법이 선행되어야 한다. 지금까지 조류로부터 오일추출을 위해 물리 및 화학적 방법을 결합한 추출 방법으로써, 압착법, 용매추출법, 솟슬렛(Soxhlet) 추출법, 초임계추출법, 효소추출법, 삼투충격법, 전자파 및 음파 추출법, 크래킹(Cracking or hydrocracking)법, 열분해 (Pyrolysis)법, 액화(Liquefaction)법, 수소화(Hydrogenation)법 등의 방법이 사용되고 있다.

3.1 압착법

압착(압력)법은 착유기에 기계적인 압력을 이용하는 방법으로서 아주 간단하며 운전 비용이 적게 든다는 장점이 있다. 그러나 추출수율이 70-75% 로 낮기 때문에 잔여 오일을 회수하기 위해 용매 추출법과 결합되어 실시되고 있다.

3.2 용매추출법

용매추출방법은 비극성 유기용매인 benzene, hexane, ether, acetone, chloroform, alcohol 등을 단독 또는 혼합하여 추출하는 방법으로 상대적으로 비용이 저렴하며 간단한 방법으로 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법은 추출공정에서 일부 용매는 발암물질로 분류되어 용매를 취급할 때 피부 및 호흡기에 노출될 경우 위험을 동반할 수 있다. 현재 여러 용매 중에서 헥산은 오일을 분리하는데 가장 많이 사용되고 있고, 특히 기계적인 압력을 이용한 압착법과 함께 사용되고 있다. 오일이 착유기에 의해서 추출된 후, 잔존한 세포에 hexane 을 혼합 추출한 다음 여과하여 hexane 층을 분리한 후 용매를 증류하는 방식으로 조류에 함유되어 있는 오일의 95%이상을 추출할 수 있다고 보고되고 있다.¹⁹

3.3 솟슬렛 (Soxhlet) 추출법

솟슬렛추출법은 솟슬렛 추출기에 유기용매 (Hexane or petroleum ether)를 연속적으로 부으면서 가용성분을 용매추출하는 방법으로서 하부의 플라스크에 용매를 넣고, 중부 추출관에 거름종이통 또는 거름개통에 담은 조류를 넣어 용매증기가 상부의 환류냉각관으로 들어가 오일이 액화되어 용매에 의해 추출된다. 그러나 이 방법은 소규모 오일 추출은 편리하나 대규모 오일 추출에는 많은 문제점을 안고 있다.²⁰

3.4 초임계 추출법

이 방법은 주로 CO₂ 를 이용한 유체추출방법으로서 거의 100% 오일을 추출 할 수 있는 방법이다. 그러나 초임계 추출조건을 유지하기 위해서는 고온 및 고압장치가 필요하며 또한 운전 비용이 많이 드는 단점이 있어 응용분야가 한정되어 있다.^{21,22}

3.5 효소 추출법

효소 추출방법은 용매로서 작용하는 물과 함께

세포벽을 분해하는 효소를 사용하며 오일 추출은 쉬우나 용매 추출공정보다도 훨씬 더 비 경제적이다.

3.6 삼투 충격법

삼투 충격법은 10% NaCl solution 을 이용하여 몇 분 동안 볼텍서 (Vortexer)를 이용하여 세포막을 파괴시켜 약 2 일 동안 정치하여 삼투압에 의해서 세포 안의 오일이 밖으로 나오게 하는 방법이다. 그러나 추출수율이 낮으며 비 경제적이다.²³

3.7 전자파 및 음파추출법

일반적으로 용매 추출의 경우 열전달은 시료 밖으로부터 안쪽으로 일어나면서 추출물질이 세포 내에서 밖으로 이동된다. 그러나 초음파(Microwave) 처리시는 열전달과 물질전달 현상이 모두 세포 밖으로 이루어지기 때문에 오일의 추출이 빠른 시간에 이루어진다. 따라서 지방산 조성의 변화나 추출수율의 감소가 거의 없고 추출시간을 단축시킬 수 있다. 또한 이 방법은 가장 쉽고 간편하며 오일 추출수율이 높아 스케일업(Scale up) 할 수 있어 오일을 대량생산 할 수 있는 방법으로 용매추출법과 함께 가장 광범위 하게 적용되고 있다.²⁴⁻²⁶

3.8 크래킹법 (cracking or hydrocracking)

이론적으로 금속 나노입자의 활성과 선택은 입자의 크기와 깊이 연관되어져 있다. 즉, 나노입자의 표면적 증가와 구조 표면적 및 전기적변화가 입자크기를 감소시키는 원리를 이용하여 오일을 추출하는 방법으로 현재 연구 중에 있다.^{27,28}

3.9 열분해법 (pyrolysis)

이 방법은 산소 없이 높은 온도와 압력하에서 촉매 없이 바이오매스를 열화학적으로 분해시켜 오일을 추출하는 방법이다. 그러나 이 방법은 중속영양조류(Heterotrophic algae)로부터 고품질의 오일을 얻을 수 있지만 일반적으로 50-80% 의 오일 수율 밖에 얻지 못한다는 단점이 있다.^{29,30}

3.10 액화법 (liquefaction)

일반적으로 조류 수확 후 높은 수분을 함유하고 있어 전처리 과정에 조류세포내의 수분을 제거하는데 많은 에너지가 필요하다. 그러나 액화법은 미세조류를 침전시킨 후 dichloromethane 을 이용하여 필터 및 감압을 걸쳐 오일을 분리하는 방법으

로 수분을 제거하는데 드는 비용을 절감할 수는 있지만 대량생산에 필요한 장치비가 많이 든다는 단점이 있다.^{31,32}

3.11 수소화법 (hydrogenation)

수소화법은 일반적으로 수소를 첨가하여 유기 화합물을 포화시키는 방법이다. 촉매와 유기용매를 이용하여 고압반응기(Autoclave)에서 고온 및 고압 하에서 액상(Mixture of solvent and liquid product)을 만들어 오일을 추출하는 방법이다. 그러나 이 방법은 오일추출수율이 낮고 많은 비용이 필요로 한다.^{33,34}

조류로부터 오일 추출방법이 세포막을 손상시켜 세포 내 지방의 추출수율을 높이기 위해 여러 전처리 방법이 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법은 낮은 추출수율, 운전 고비용 및 복잡성 등의 문제점을 안고 있다. 따라서 조류로부터 효율적으로 오일을 추출하기 위해서는 보다 간편하면서도 효율적인 전처리 방법이 개발되어야 할 것으로 본다.

4. 미세조류를 이용한 바이오에너지 생산

4.1 바이오수소

미세조류의 광합성 기작을 이용해서 바이오 에너지인 바이오 수소를 생산할 수 있다. 미세조류는 양성자를 수소 원자로 전환할 수 있는 혐기성 효소인 수소화효소(Hydrogenase)를 가지고 있으며, 이 효소는 물이 광합성의 광분해 기작에 의해 양성자와 산소로 분리될 때 양성자와 전자를 결합시켜 수소를 형성한다. 하지만 이러한 수소의 생산은 산소 발생에 의해 방해받으며, 따라서 수소 발생 기작을 계속 유지하려면 산소를 가급적 빨리 제거하는 기술이 필요하다.³⁵ 그러므로 광생물 배양기를 이용하여 미세조류의 광합성 과정에서 생산된 수소를 효율적으로 수집하는 방법들이 연구되어야 된다.

4.2 바이오디젤

19 세기 후반에 디젤 엔진을 개발한 루돌프 디젤에 의해 식물 유지를 디젤 엔진의 연료로 사용하려는 시도가 있었고 성공했지만, 이러한 시도는 널리 이용되지 못하였으며 석유의 등장과 함께 효용을 상실했다. 그 뒤 석유산업 기반의 문제인 고유가 및 지구 온난화 등 환경 문제가 대두되며

1980 년대 유럽 등지에서 식물성 유지를 사용하려는 노력이 다시 일어나게 되었으나 이러한 가공하지 않은 식물성 유지는 그간 개선되어 온 디젤 엔진에 바로 사용이 불가능하다는 커다란 문제점에 직면하게 되었다. 1990 년대 초 식물성 유지를 에스테르 반응으로 만든 바이오디젤이 출현하고, 이로써 대체에너지로서의 바이오디젤에 대한 연구가 가속화되었다. 바이오디젤이 기존 화석연료에 비해 가지는 장점은 다음과 같다. 태양에너지를 이용하므로 에너지 고갈문제가 없으며, 연소시 발생하는 이산화탄소를 다시 조류의 광합성에 이용하므로 재생가능하며 탄소중립적이다. 연소시 발생하는 공해물질의 배출이 적고, 현재 사용하고 있는 엔진의 개조가 거의 필요없다. 마지막으로 생분해도가 높아 환경오염이 적다.

바이오디젤은 식물성 유지, 동물성 지방, 폐식용유 또는 미세조류 등을 원료로 하여 산, 염기 촉매 하에서 메탄올과 같이 값 싼 알코올과 반응시켜 생성되는 알킬 에스테르이다(Fig. 1). 원유로부터 나오는 석유 디젤과 비슷한 성질을 지니고 있으므로, 현존하는 디젤 엔진 등에 바로 적용하여 실용화가 가능하다는 커다란 장점을 가진다.³⁶

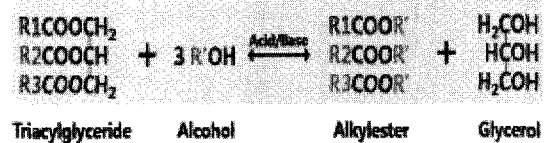


Fig. 1 Transesterification of biodiesel.

이러한 트랜스에스테르화(Transesterification)라는 바이오디젤 생산방법에서는 원료 기름인 트리글리세라이드(Triglycerides)가 메탄올(Methanol) 등의 알코올과 반응하여 바이오디젤로 쓰이는 지방산 메칠에스터(Fatty acid methylester)와 부산물인 글리세롤(Glycerol)이 만들어진다. 1 몰의 트리글리세라이드를 반응시켜서 1 몰의 글리세롤과 3 몰의 메칠에스터를 만들기 위해서 이론상 3 몰의 알코올이 필요하지만, 충분한 양의 알코올이 있어야 반응이 잘 일어날 수 있다. 그러나 과도한양의 알코올은 오히려 바이오디젤의 정제 과정을 어렵게 만들기도 한다. 일반적으로는 6 : 1 비율 알코올을 반응시킨다. 트랜스에스테르화반, 염기 촉매 또는 리파아제(Lipase) 효소에 의해 촉진된다. 염기를 사용하는 반응이 산을 사용한 반응보다 훨씬 빠르므로

NaOH 나 KOH 같은 염기들이 상업적인 촉매로 사용된다. 리파아제 생촉매를 사용하면 높은 수율이 나 부산물인 글리세롤과의 분리가 쉽다는 점 등이점이 있지만, 효소가 비싸다는 문제점을 가지고 있다.³⁶

4.3 미세조류를 이용한 바이오디젤

가장 활발히 진행되고 있는 미세조류를 이용한 바이오 에너지 생산 연구 분야는 바이오 디젤이다. 바이오 디젤은 본질적으로 재생 에너지이어서 지구 온난화 기체의 저감에 크게 이바지 할 수 있으며, 독성이 없고, 생분해가 잘되며, 기존의 디젤 에너지를 별도의 장치 없이 대체할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 바이오 디젤은 합성 중간체로 석유계 용제를 대체하는 또 다른 용제로 쓰이기도 한다. 현재까지 대부분의 바이오 디젤은 폐오일, 폐식용유 또는 야자유, 팜유, 유채유, 대두유와 같은 식물 기름에서 생산되고 있다. 미세조류는 다양한 종류의 지질을 많이 (건조량의 20-80%) 함유하고 있으며 특정한 배양 조건에서 바이오디젤 생산에 필요한 글리세롤과 세개의 지방산으로 구성되어 있는 트리아실글리세롤(Triacylglycerol)을 많이 생산하는 것으로 알려져 있다.³⁷ 그러므로 미세조류 바이오매스는 바이오디젤 생산에 적합한 재료로 쓰일 수 있다. 그러나 효율적인 바이오디젤의 생산에는 산화를 방지하는 단일의 이중결합을 가지고 있는 불포화 지방산을 가지고 있는 트리아실글리세롤이 필요한데, 미세조류에서는 수개의 이중결합을 가지고 있는 DHA(Docosahexaenoic acid)와 EPA(Eicosapentaenoic acid) 같은 다중 불포화 지방산 트리아실글리세롤들도 상당량 존재한다.¹¹ 그러므로 미세조류 세포 내에서 단일 불포화 지방산의 양을 증가시키거나 또는 부분 촉매 수소화(Partial catalytic hydrogenation) 방법을^{38,39} 써서 지방산의 불포화를 감소하여 고질의 바이오 디젤을 생산할 수 있다. 한편으로 지질 생성을 촉진하는 유전자인 Acetyl-CoA carboxylase 의 과 발현과 같은 유전자 조작 기술,⁴⁰ 환경조건(온도, 염도, pH) 변화에 의한 세포 내 총 지질량의 증대도 효율적인 바이오디젤 생산에 기여할 것으로 생각된다.⁴¹ 현재 미세조류로부터 바이오디젤의 생산 방법은 다른 곡물로부터의 생산 방법보다 높은 생산 단가가 요구되고 있다. 그러므로 가격에서 경쟁력을 갖추기 위해서는 미세조류의 지질 생산율과 함께 그 추출 효율이 향상되어야 할 것으로 사료된다.

아직까지 미세 조류를 이용한 바이오 오일의 연구는 미미한 편이다. 하지만 미세조류로부터 고온 처리에 의해 생산된 바이오 오일은 목질계 바이오매스로부터 얻어진 바이오 오일보다 더 양질의 것으로 밝혀졌다.^{42,43} 앞으로 이 분야의 연구는 더 활발히 진행될 것으로 기대된다.

4.4 미세조류 바이오디젤의 품질과 경제성

미세 조류를 원료로 한 바이오 디젤은 현존하는 기준에 부합되어야 한다. 이러한 기준은 바이오 디젤의 상업화에 연료 품질의 보장을 위해 필요하며 대표적으로 미국에서는 ASTM D6751, 유럽 연합에서는 Standard EN 14214 으로 나뉘어져 있다. 이러한 표준은 연료의 발화점, 밀도, 점성, 세탄가, 황 함유, 산화 안정성 등의 여러 가지 성질에 대한 한계점을 제시한다.³⁶ 미세조류의 지질은 특히 산화 안정성에 있어 특별한 고려가 필요한데, 이는 미세 조류 지질이 다중 불포화 지방산을 많이 함유하고 있기 때문이다.⁴⁶ 지질이 산화되면 성질이 변하여 바이오 디젤로서 적합하지 못하게 된다. 하지만 적절한 화학적 방법으로 이중 결합을 쉽게 환원시킬 수 있으며 애초에 바이오 디젤에 적합한 성분을 많이 생산하도록 유전 공학적인 접근을 하려는 시도도 이뤄지고 있다.

Yusuf Chisti (2007)¹¹ 에 따르면 몇 가지 가정하에 광생물 반응기를 통해 배양한 미세 조류로부터 지질을 추출하는 데에 \$2.80/L-oil 정도의 비용이 든다. 팜유(Palm oil)를 바이오디젤로 전환하는 과정이 미세 조류로부터의 지질에도 똑같이 적용된다면 최종적으로 미세 조류 지질로부터 바이오디젤을 생산하는 데에는 \$2.94/L-diesel 의 비용이 소요될 것이다. 세금과 분배 비용을 제한 식유 디젤의 가격은 \$0.49/L-diesel 정도이므로 미세 조류 바이오 디젤이 가격 경쟁력을 가지려면 그 생산 비용이 1/6 수준으로 절감되어야 한다. 이러한 추정에는 이산화탄소 공급 비용이 들지 않는다는 가정, 바이오매스 중에서 약 1/3 이 지질이라는 가정 등이 포함되므로, 실제로는 생산 비용이 추가될 수밖에 없다. 위의 계산을 살펴봤을 때 미세 조류 바이오 디젤이 실용화되려면 생산 비용을 50% 로 절감하는, 즉 효율을 100% 향상시키는 혁신적인 기술적 발전을 적어도 두 번 이상 거쳐야 하며 따라서 실용화가 단기간 내에 이루어지기는 어렵다고 전망할 수 있다. 하지만 미세 조류 바이오 디젤 연구는 아직 초기 단계이고 특히, 미세 조류

자체의 광 효율을 높이고 지질 함량을 늘리는 유전 공학적 연구에 의한 생산효율 향상의 가능성은 충분하다. 또한 바이오리파이너리(Biorefinery)와 같은 다양한 분야를 조합, 접목시키는 방안으로 그 효율은 더욱 향상될 수 있다.³⁶

4.5 미세조류를 이용한 바이오리파이너리

석유 산업의 정제공장(Refinery)과 비슷한 개념으로서 바이로리파이너리는 바이오매스의 모든 요소를 유용한 물질 생산을 위해 사용한다(Fig. 2). 미세 조류로부터 얻을 수 있는 다양한 물질이나 연료를 개별 시설에서 얻어온 것이 지금까지의 현실이었고, 따라서 한가지 물질을 생산할 때마다 미세조류 배양에 비용이 쓰일 수밖에 없었다. 지질 이외에도 미세 조류는 많은 단백질과 탄수화물 또는 다른 유용한 영양소를 지니고 있으며, 바이오디젤 생산 후 남은 바이오매스는 사료로 사용될 수도 있다. 혐기성 조건에서 메탄(Methane)가스를 만드는데 쓰일 수도 있으며 이러한 가스는 여분의 에너지를 공급하여, 바이오디젤 생산 시설을 움직이는 에너지를 공급하는 데에 쓰일 수 있다. 이것은 진정한 의미의 탄소 중립적 연료 사용이 가능하다는 것을 의미한다. 최근에는 미래의 청정 에너지로 각광받고 있는 바이오수소의 생산과 융합하여 바이오매스의 활용을 극대화하려는 개념이 제안되고 있다. 이러한 유용한 에너지 연료와 고부가 가치 의약품 같은 유용 물질을 동시에 생산하는데 유전 공학적인 맞춤형 균주 개발이 필수적인 선행연구가 될 것이다.³⁶

4.6 바이오디젤의 부산물, 글리세롤

바이오디젤의 생산과정에서 생산제품의 10분의 1에 상당하는 글리세롤이 발생하는데 이 부산물의 활용이 큰 문제로 대두되고 있다. 폐기물로 처리될 수 있는 부산물의 활용은 환경문제 해결뿐만 아니라 유용한 자원으로 활용될 수 있다. 바이오디젤 부산물로부터 회수되는 글리세롤은 순도와 용도에 따라 화학산업 분야에서 다양한 유도체 개발의 중요한 플랫폼 화학물질(Building block), 화장품 또는 일반 생활용품(예: 치약, 식음료), 폴리우레탄 제조 등에 이용될 수 있다. 일반적으로 바이오디젤로부터 글리세롤을 분리하기 위한 방법은 증류법, 흡착법, 추출법 등으로 알려져 있으나 증류법이 다른 분리공정과 비교하여 더 경제적인 공정이라 할 수 있다. 막막 증류법은 증류물을 쉽고

빠르게 얻을 수 있다는 장점이 있으나 설치 투자비가 비싸며 대량 생산 시 단순 증류에 비해 생산성이 떨어지는 단점이 있다. 바이오디젤 부산물에는 상당량의 염이 포함되어 있어서 증류 자체만으로 글리세롤 분리 회수율을 높이는데 한계가 있다. 글리세롤 함유 부산물에는 알칼리 촉매를 포함한 여러 성분들이 들어 있어 고순도 글리세롤을 분리하기 위해서는 전처리가 필요하다. 바이오디젤의 원료로 유럽에서는 유채유가 가장 많이 사용되고 있으나 국내에서는 대두유와 폐식용유가 주로 사용되고 있다. 특히 폐식용유를 원료로 하는 바이오디젤 부산물은 성상이 복잡하고 다양한 불순물이 포함될 수 있으므로 분리 정제에 있어서 특별한 전처리가 필요하다.⁴⁴

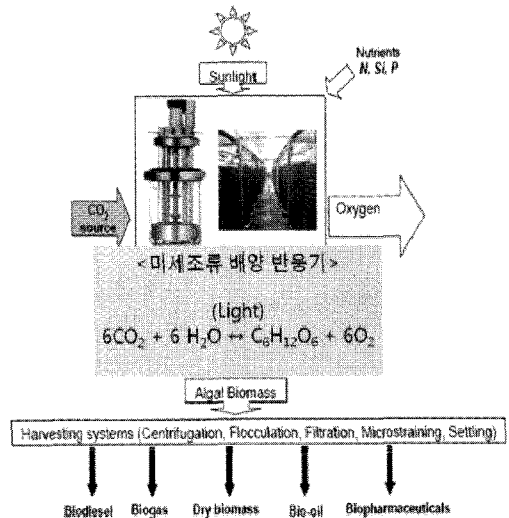


Fig. 2 Schematic diagram of biorefinery using microalgae

5. 고부가치소재로서의 미세조류

미세조류는 바이오디젤 생산을 위한 생물로서 활발히 연구되고 있으나 다른 한편으로 비타민, EDTA, 고도 불포화 지방산, 단백질, 메탄가스 등 고부가가치 소재의 공급원, 건강식품, 사료, 비료, 연료 등 생명 공학적 연구개발 소재로 각광받고 있다. 특히 최근에는 생물적 환경정화(Bioremediation)를 위해 미세조류를 이용하여 환경 친화적인 수질 오염원 및 대기 중에 이산화탄소를 제거하는데 이용하고 있다. 이처럼 조류의 대량배양을 통해 생산한 유용물질을 산업화하여 많이 이용하고 있고, 폐수 처리에 이용하거나 환경문제를 해결하는 등

의 여러 연구가 이루어지고 있다.⁴⁵

5.1 식품분야

미세조류를 식품으로 이용한 대표적 예로서 *Chlorella* 와 *Spirulina* 를 들 수 있는데, 이들은 비교적 높은 부가가치를 지닌 미세조류로서 다이어트 식품 등의 건강보조식품으로 현재 상품화되고 있다. *Nostoc flagelliforme* 은 중국에서 진미의 음식으로 통하기도 하고, 남조류 중 일부가 인도와 필리핀 등지에서 식품으로 사용된다는 보고가 있다. 미세조류 중에서 규조류인 *Phaeodactylum tricornutum* 은 총지방산의 35% 이상이 EPA 로 구성되어 있는 것으로 보고되었으며, 외편모조류인 *Cryptocodinium* sp.에서 추출한 DHA 를 함유한 식물성 오일은 미국에서 건강보조식품으로 널리 판매되고 있다. EPA 가 부족하면 혈관계 이상을 초래할 수 있어, EPA 를 다량 함유한 *Nannochloropsis*, *Navicula*, *Nitzschia*, *Porphyridium* 등 다양한 미세조류의 건조체가 상품화되고 있다. 또한, *Spirulina* 는 단백질 함량이 건조중량의 46~71%로 매우 높고, GLA (γ -Linolenic acid), phycocyanin, myxoxanthophyll, zeaxanthin 등 약리작용을 나타내는 물질이 다량 함유되어 있어 사람뿐만 아니라 동물에게까지 단백질 등의 영양소를 제공하는 건강보조식품으로 선호되고 있다.⁴⁵

5.2 기능성 물질과 의약품 분야

미세조류는 자연 상태에서 다양한 유용물질을 생산하는 것으로 알려져 있는데, 그 대표적 유용물질로는 Carotenoid, phocobiliproteins, polysaccharides, polyols/carbohydrates 등이 있다. *Dunaliella salina* 로부터 주로 추출되는 β -carotene 은 이미 상품화된 고부가 가치의 조류산물로, 호주(Western Biotechnology Ltd, Betatene Ltd), 미국(Microbio Resources Inc), 이스라엘(Naturebeta) 등에서 생산되며, 식품의 보조색소, 산화방지제, 화장품용 노화방지제 등으로 널리 사용되어 왔다. 남조류인 *Synechococcus* 의 추출물 중 allophycocyanin, phycocyanin 과 같은 phycobiliproteins 에 의해 세포 성장을 촉진하는 효과가 있다는 것이 보고되었다. 이 외에 항종양, 항세균, 항진균, 항바이러스, 신경활성과 같은 다양한 생리활성물질들이 미세조류에 의하여 생산 가능한 것으로 보고되고 있다.⁴⁵

5.3 환경에너지 분야

미세조류를 이용하여 생물적 환경정화를 위해 환경 친화적인 수질 오염원을 개선하고 대기 중에 이산화탄소를 함께 제거하는 장점이 있다. 미세조류를 이용한 폐수처리의 연구로는 *Chlorella* 와 *Scenedesmus* 가 우점인 조류배양에 의하여 액상분뇨로부터 질소와 인의 제거에 관한 연구, *Spirulina platensis* 를 이용한 축산폐수처리에 관한 연구 등이 있다. 이처럼 미세조류의 대량배양을 통해 생산된 유용물질을 산업화하여 많이 이용하고 있으며, 폐수 처리에 이용하는 등 환경문제 해결에 적용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 미세조류를 이용한 대체에너지 개발은 1970 년대 석유 파동이 일어나, 태양 에너지를 이용한 재생 생물자원의 개발에 관심이 집중되면서 미세조류를 이용한 연구가 시작되었다. 미국은 1990 년대 중반까지 남서부의 광활한 사막 지역에서 발전소가 배출한 이산화탄소를 원료로 탄화수소 함량이 높은 미세조류를 배양하여 경유 대체 연료인 바이오디젤(Biodiesel)을 생산하는 공정의 실용화를 위한 요소 기술 개발에 주력하고 있다. 이탈리아 피렌체 대학에서는 소형 병합발전시스템에서 배출되는 연소가스를 미세조류 배양 시설에 공급하여 처리하고 생산된 미세조류를 혐기 소화하여 생산된 메탄을 병합발전시스템 연료로 사용하는 실증 연구에 착수하였다. 국내에서도 생물학적 이산화탄소 전환 기술의 실용화를 위한 다양한 요소기술 개발에 대한 연구가 다수 수행되었고, 한국 에너지 기술연구원에서는 LNG 연소 가스를 미세조류 배양 공정에 주입하여 사료 첨가제로 전환하는 기술을 개발하였다.⁴⁵

6. 바이오 에너지 원으로써 활용되는 미세조류 종들에 대한 생리활성 연구

6.1 주요 미세조류 종 유래 생리활성 관련 연구 현황

최근 들어 일정 시간 내에 빠른 성장을 통해 바이오매스를 대량 확보할 수 있으며, 다량의 지질함량을 나타내는 다양한 미세조류로부터 바이오 에너지, 특히 바이오 디젤을 효율적으로 생산하기 위한 추출 공정과 대량배양과 관련한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오디젤 추출 후 총 바이오매스 량의 약 50% 이상이 부산물로 대량 발생되며, 이들 부산물 내에는 우수한 생리활성을 포함하고 있는 높은 함량의 당, 단백질, 색소류 등을 포함하고 있

다. 하지만, 이들 미세조류 부산물이 가지는 생리 기능학적 가치에 대한 연구와 산업적 응용에 대한 연구는 매우 제한적이고 미흡한 실정이다(Table 1).

Table 1 The current studies on bioactivities of microalgae as a potent source of bioenergy

Species	Bioactivities
<i>Nannochloropsis</i>	Anti-oxidant ⁴⁶
<i>Chlorella</i>	Anti-inflammatory ⁴⁷
	Anti-oxidant
	Anti-cancer ⁴⁸
	Hypoglycemic effects ⁴⁹
<i>Botryococcus</i>	Anti-oxidant ⁵⁰
<i>Isochrysis</i>	Anti-oxidant ⁵⁵
<i>Phaeodactylum</i>	Anti-inflammatory ⁴⁷
<i>Chlamydomonas</i>	Anti-oxidant ⁵⁶
<i>Chlorococcum</i>	Not determined
<i>Dunaliella</i>	Anti-proliferative ⁵¹
	Anti-oxidant ⁵²
	Anti-inflammatory ⁵⁴
<i>Spirulina</i>	Anti-oxidant ⁵⁷

따라서 이 절에서는 최근 바이오 에너지 소재로 활용되는 주요 미세조류 중에 대한 생리활성에 대한 연구결과를 살펴보고 향후 고부가가치 산업적 응용에 대한 잠재적 가능성을 살펴보고자 한다.

6.1.1 *Nannochloropsis* sp.

Nannochloropsis sp.는 우수한 바이오매스 생산량을 나타내며, 또한 지질 함량이 높아 바이오 디젤 추출을 위한 대표적인 미세조류 중 하나로 평가 받고 있다. 최근까지 보고된 이들 중에 대한 연구결과는 주로 다중 불포화지방산(Polyunsaturated fatty acids; PUFAs) (Fig. 3) 함량 및 클로로필(Chlorophyll) 등 색소류 물질에 대한 것이 대부분이며, 이들 중으로부터 유래된 생리활성에 대한 연구는 거의 진행되고 있지 않은 실정이다. Goh 등⁴⁶은 *Nannochloropsis* sp. 추출물의 잠재적 항산화 (Anti-oxidant) 효과에 대해 보고한 바 있다.

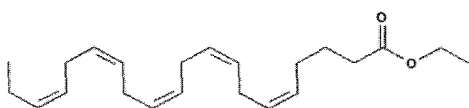


Fig. 3 Chemical structure of EPA (PUFA) isolated from *Nannochloropsis* sp.

6.1.2 *Chlorella* sp.

Guzman 등⁴⁷은 *Chlorella stigmatophora* 에서 추출한 다당류인 카리지난(Carrageenan) (Fig. 4)에 의해 유도된 발 부종이 있는 쥐에서 항염증(Anti-inflammation) 효과가 있다는 연구결과를 제시하였다. 또한 Wang 등⁴⁸ 연구결과에 의하면 *Chlorella vulgaris* 의 추출물은 항산화 활성을 가지며, 폐암세포의 성장과 전이 능력을 억제한다는 결과를 보여주었으며, 해당 물질의 처방을 통해 암 예방에 사용될 수도 있다고 보고되었다. 또한 당뇨병 쥐에서 *Chlorella* sp.에 의해 잠재적인 저혈당(Hypoglycemic) 효과를 가진다는 연구결과가 보고된 바 있다.⁴⁹

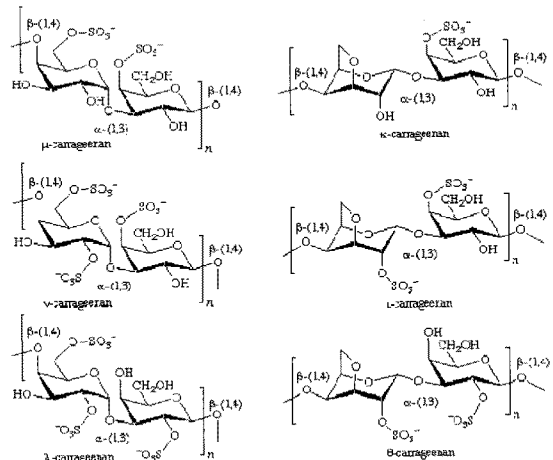


Fig. 4 Chemical structures of carrageenan from microalgae

6.1.3 *Botryococcus* sp.

Rao 등⁵⁰의 결과에 따르면, *Botryococcus braunii* 의 아세톤 추출물은 쥐의 간, 두뇌 및 신장에서 72%, 71% 및 70%의 항산화 활성을 나타내는 결과를 보여주었고, 이를 토대로 *B. braunii* 추출물이 각종 산화적 스트레스에 대하여 유효한 효과를 갖는다는 연구결과를 밝혔다.

6.1.4 *Phaeodactylum* sp.

Guzman 등⁴⁷은 *Chlorella* sp. 와 함께, *Phaeodactylum* sp. 로 부터 추출한 카리지난 또한 발 부종 모델 쥐에서 유의한 항염증 효과가 있다는 연구결과를 제시하였다.

6.1.5 *Dunaliella* sp.

Sheu 등⁵¹의 연구에 의하면 *Dunaliella* 의 에탄

을 추출물은 암세포 증식 저해(Anti-proliferative) 효과와 세포주기 G0/G1를 막고, A549 폐암 세포들의 세포자살(Apoptosis)을 야기시킨다고 보고되었다. Hsu 등⁵²은 사염화탄소(CCl₄)에 의해 유도된 간 손상 상 쥐에서 *Dunaliella salina* 추출물이 항산화 효소 활성의 증가와 지질 과산화작용의 억제를 통하여 간 손상을 방지하는 효력이 있다고 암시하고 있다. Murthy 등⁵³의 실험결과는 *D. salina*의 베타카로틴(β -Carotene) (Fig. 5)이 합성 carotene 보다 높은 항산화 효력을 나타냈고, 이를 통해 *D. salina*는 건강에 유익한 약효식품과 식품첨가제로 적용될 수 있다고 보고되었다. Chou 등⁵⁴의 연구보고에 따르면, *D. salina* TEOD의 에탄올 추출물(EDS)은 암괴사인자(TNF- α)와 일산화질소(NO)의 억압을 통해 항염증 효능을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이 결과는 EDS가 약리학적인 진통제 및 항염증제의 잠재적인 대리인이라고 건의했다. 그들은 또한 *D. salina*는 카라지난에 의해 유도된 발 부종을 줄일 수 있었다는 것을 설명했다.

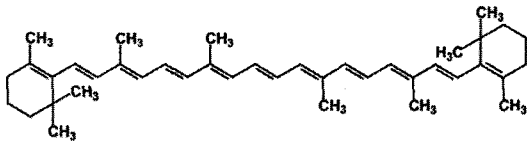


Fig. 5 Chemical structure of β -carotene isolated from *D. salina*

6.1.6 Isochrysis sp.

Natrah 등⁵⁵은 *Isochrysis galbana*의 메탄올 천연 추출물은 리놀레산(Linoleic acid)의 지질 과산화작용 억제에 대한 활성을 갖는다. 또한 *I. galbana*은 ferric thiocyanate (FTC), thiobarbituric acid (TBA) 화학 분석실험에서 높은 항산화 활성을 갖는다는 것을 밝혔다.

7. 결론

전세계적으로 지구환경문제가 중요한 쟁점으로 부각되는 현시점에서 석유자원을 대체하기 위한 노력의 일환으로서 생물다양성협약 등 생물자원의 보존 및 확보가 무엇보다도 중요한 시점이라 할 수 있다. 이러한 때에 미세조류에 의한 바이오디젤 생산과 다양한 부가 제품을 생산할 수 있는 바이오리파이너리 공정의 개발은 수질오염과 지구온난화 등의 환경문제를 근원적으로 해결함과 동시

에, 생산된 미세조류의 바이오매스와 그 생산제품을 유용한 생물자원으로 이용할 수 있어 앞으로 우리 인류의 지속적인 번영을 위해 반드시 필요하다고 판단된다.

본 리뷰를 통해 바이오디젤의 생산과 다양한 부산물원으로써 주로 연구 및 활용되고 있는 미세조류의 일반적인 사항과 이와 관련된 바이오리파이너리 공정연구에 대한 현황을 알아보았으며, 또한 다양하고 심도 있는 연구에 대한 필요성을 확인하였다. 지금까지 알려진 40,000여종의 조류종 중에서 오직 일부의 조류종만이 경제적 가치 여부가 조사되었을 따름이다. 현재 조류로부터 물질 생산은 작물로부터의 생산에 비하여 경제성을 비교하기는 어렵지만, 물질의 생산비용을 비교해 볼 때 향후 조류를 이용한 생물공학(Algal biotechnology)을 응용하는 것이 경제적으로 매우 유리하고 미래 지향적이라 판단된다.

후 기

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No. 20103020090020)

참고문헌

1. Koh, L. P. and Ghazoul, J., "Biofuels, Biodiversity, and People: Understanding the Conflicts and Finding Opportunities," Biological Conversation, Vol. 141, No. 10, pp. 2450-2460, 2008.
2. Dismukes, G. C., Carrieri, D., Bennette, N., Ananyey, G. M. and Posewitz, M. C., "Aquatic Phototrophs: Efficient Alternatives to Land-based Crops for Biofuels," Current Opinion in Biotechnology, Vol. 19, No. 3, pp. 235-240, 2008.
3. Richmond, A., "Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology," Blackwell Science Ltd., 2004.
4. Chapman, L. R. and Waters, D. A., "Life as We Know It. Series: Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology," Springer, Vol. 10, pp. 37-51, 2006.
5. Rosenberg, J. N., Oyler, G. A., Wilkinson, L. and Betenbaugh, M. J., "A Green Light for Engineered Algae: Redirecting Metabolism to Fuel a

- Biotechnology Revolution,” *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 19, No. 5, pp. 430-436, 2008.
6. Nakamura, D., “Journally Speaking: the Mass Appeal of Biomass,” *Oil and Gas Journal*, Vol. 104, No. 45, pp. 15-16, 2006.
 7. Demirbas, A., “Oily Products from Mosses and Algae via Pyrolysis,” *Energy Sources Part A*, Vol. 28, No. 10, pp. 933-940, 2006.
 8. Li, Y., Horsman, M., Wu, N., Lan, Q. and Duois-Calero, N., “Biocatalyst and Bioreactor Design,” *Biotechnology Progress*, Vol. 24, No. 3, pp. 815-820, 2008.
 9. Hoshaw, R. W. and Rosowski, J. R., “Methods for Microscopic Algae: in Stein, J. R. (Ed.), *Handbook of Phycological Methods*,” Cambridge Univ. Press, pp. 53-68, 1973.
 10. Kim, J.-S., Park, Y.-H., Yoon, B.-D. and Oh, H.-M., “Establishment of Axenic Cultures of *Anabaena flos-aquae* and *Aphanothece nidulans* (Cyanophyta) by Isozyme Treatment,” *J. Phycol.*, Vol. 35, No. 4, pp. 865-869, 1999.
 11. Chisti, Y., “Biodiesel from Microalgae,” *Biotechnology Advances*, Vol. 25, No. 3, pp. 294-306, 2007.
 12. Costa, J. A. V., Colla, L. M., Filho, P. D., Kabke, K. and Weber, A., “Modelling of *Spirulina platensis* Growth in Fresh Water Using Response Surface Methodology,” *Journal of Microbiology & Biotechnology*, Vol. 18, No. 7, pp. 603-607, 2002.
 13. Spolaore, P., Cassan, C. J., Duran, E. and Isambert, A., “Optimization of *Nannochloropsis oculata* Growth using the Response Surface Method,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 81, No. 6, pp. 1049-1056, 2006.
 14. Bilanovic, D., Andargatchew, A., Kroeger, T. and Shelef, G., “Freshwater and Marine Microalgae Sequestering of CO₂ at Different C and N Concentrations-Response Surface Methodology Analysis,” *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, No. 2, pp. 262-267, 2009.
 15. Lee, I. K., “Algae in Korea: Physiology and Application,” Academy Publishing, pp. 267-285, 2001.
 16. Lee, S.-J., Kim, S.-B., Kim, J.-E., Kwon, G.-S., Yoon, B.-D. and Oh, H.-M., “Effects of Harvesting Method and Growth Stage on the Flocculation of the Green Alga *Botryococcus braunii*,” *Letts. Appl. Microbiol.* Vol. 27, No. 1, pp. 14-18, 1998.
 17. Guelcher, S. A. and Kanel, J. S., “Method for Dewatering Microalgae with a Bubble Column,” U.S., Patent, No. 5910254, 1999.
 18. Kanel, J. S. and Guelcher, S. A., “Adsorptive Bubble Separation Methods and Systems for Dewatering Suspensions of Microalgae and Extracting Components Therefrom,” U.S. Patent, No. 5951875, 1999.
 19. Samori, C., Torri, C., Samori, G., Fabbri, D., Galletti, P., Guerrini, F., Pistocchi, R. and Tagliavini, E., “Extraction of Hydrocarbons from Microalga *Botryococcus braunii*, with Switchable Solvents,” *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 9, pp. 3274-3279, 2010.
 20. Demirbas, A. and Demirbas, M. F., “Importance of Algae Oil As a Source of Biodiesel,” *Energy Conversion and Management*, Vol. 52, No. 1, pp. 163-170, 2011.
 21. Hattab, M. E., Culioli, G., Piovetti, L., Chitour, S. E. and Valls, R., “Comparison of Various Extraction Methods for Identification and Determination of Volatile Metabolites from the Brown Alga *Dictyopteris membranacea*,” *Journal of Chromatography A*, Vol. 1143, No. 1-2, pp. 1-7, 2007.
 22. Halim, R., Gladman, B., Danquah, M. K. and Webley, P. A., “Oil Extraction from Microalgae for Biodiesel Production,” *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 1, pp. 178-185, 2011.
 23. Lee, J. Y., Yoo, C., Jun, S. Y., Ahn, C. Y. and Oh, H. M., “Comparison of Several Methods for Effective Lipid Extraction from Microalgae,” *Bioresource Technology*, Vol. 101, Suppl. 1, No. 1, pp. S75-S77, 2010.
 24. Pan, X., Niu, G. and Liu, H., “Comparison of Microwave Assisted Extraction and Conventional Extraction Techniques for the Extraction of Tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* Bunge,” *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 12, No. 1, pp. 71-77, 2002.
 25. Terigar, B. G., Balasubramanian, S., Boldor, D., Xu, Z., Lima, M. and Sabliov, C. M., “Continuous Microwave-Assisted Isoflavone Extraction System:

- Design and Performance Evaluation,” *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 7, pp. 2466-2471, 2010.
26. Choi, I., Choi, S. J., Chun, J. K. and Moon, T. W., “Extraction Yield of Soluble Protein and Microstructure of Soybean Affected by Microwave Heating,” *Journal of Food Processing and Preservation*, Vol. 30, No. 4, pp. 407-419, 2006.
 27. Zecchina, A., Groppo, E. and Bordiga, S., “Selective Catalysis and Nanoscience. An Inseparable Pair,” *Chemistry*, Vo. 13, No. 9, pp. 2440-2460, 2007.
 28. Tran, N. H., Bartlett, J. R., Kannangara, G. S. K., Milev, A. S., Volk, H. and Wilson, M. A., “Catalytic Upgrading of Biorefinery Oil from Micro-Algae,” *Fuel*, Vol. 89, No. 2, pp. 265-274, 2010.
 29. Miao, X. and Wu, Q., “High Yield Bio-Oil Production from Fast Pyrolysis by Metabolic Controlling of *Chlorella protothecoides*,” *J. Biotechnol.*, Vol. 110, No. 1, pp. 85-93, 2004.
 30. Bridgwater, A. V. and Peacocke, G. V. C., “Fast Pyrolysis Processes for Biomass,” *Renew. Sust. Energy Rev.*, Vol. 4, No. 1, pp. 1-73, 2000.
 31. Minowa, T., Yokoyama, S., Kishimoto, M. and Okakurat, T., “Oil Production from Algal Cells of *Dunaliella tertiolecta* by Direct Thermochemical Liquefaction,” *Fuel*, Vol. 74, No. 12, pp. 1735-1738, 1995.
 32. Amin, S., “Review on Biofuel Oil and Gas Production Processes from Microalgae,” *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, No. 7, pp. 1834-1840, 2009.
 33. FAO, Oil production, FAO Corp Doc Repository, www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e0h.htm.
 34. Satin, M., Microalgae, <http://www.fao.org/ag/ags/Agsi/MICROALG.htm>.
 35. Gutthann, F., Egert, M., Marques, A. and Appel, J., “Inhibition of Respiration and Nitrate Assimilation Enhances Photohydrogen Evolution under Low Oxygen Concentrations in *Synechocystis* sp. PCC 6803,” *Biochimica et Biophysica. Acta*, Vol. 1767, No. 2, pp. 161-169, 2007.
 36. Jo, B. H. and Cha, H. J., “Biodiesel Production Using Microalgal Marine Biomass,” *KSBB Journal*, Vol. 25, No. 2, pp. 109-115, 2010.
 37. Greenwell, H. C., Laurens, L. M. L., Shields, R. J., Lovitt, R. W. and Flynn, K. J., “Placing Microalgae on the Biofuels Priority List: A Review of the Technological Challenge,” *Journal of Royal Society*, Vol. 7, No. 46, pp. 703-726, 2010.
 38. Jang, E. S., Jung, M. Y. and Min, D. B., “Hydrogenation for Low Trans and High Conjugated Fatty Acids,” *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 4, No. 1, pp. 22-30, 2005.
 39. Dijkstra, A. J., “Revisiting the Formation of Trans Isomers During Partial Hydrogenation of Triacylglycerol Oils,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 108, No. 3, pp. 249-264, 2006.
 40. Roessler, P. G., Bleibaum, J. L., Thompson, G. A. and Ohlrogge, J. B., “Characteristics of the Gene that Encodes Acetyl-CoA Carboxylase in the Diatom *Cyclotella cryptica*,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 721, pp. 250-256, 1994.
 41. Schenk, P. M., Thomas-Hall, S. R., Stephens, E., Marx, U. C., Mussgnug, J. H., Posten, C., Kruse, O. and Hankamer, B., “Second Generation Biofuels: High Efficiency Microalgae for Biodiesel Production,” *Bioenergy Research*, Vol. 1, No. 1, pp. 20-43, 2008.
 42. Demirbas, A., “Oily Products from Mosses and Algae via Pyrolysis,” *Energy Sources Part A*, Vol. 28, No. 10, pp. 933-940, 2006.
 43. Miao, X. and Wu, Q., “High Yield Bio-Oil Production from Fast Pyrolysis by Metabolic Controlling of *Chlorella protothecoides*,” *Journal of Biotechnology*, Vol. 110, No. 1, pp. 85-93, 2004.
 44. Yang, Y. M., Kim, K. J. and Lee, Y., “Glycerol Separation from Biodiesel Byproduct,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, No. 6, pp. 690-692, 2008.
 45. Jeon, S. M., Kim, I. H., Ha, J. M. and Lee, J. H., “Overview of Technology for Fixation of Carbon Dioxide Using Microalgae,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, No. 2, pp. 145-150, 2008.
 46. Goh, S. H., Yusoff, F. M. and Loh, S. P., “A Comparison of the Antioxidant Properties and Total Phenolic Content in a Diatom, *Chaetoceros* sp. and a Green Microalga, *Nannochloropsis* sp.,” *Journal of Agricultural Science*, Vol. 2, No. 3, pp. 123-130, 2010.
 47. Guzman, S., Gato, A., Lamela, M., Freire-Garabal, M.

- and Calleja, J. M., "Anti-Inflammatory and Immunomodulatory Activities of Polysaccharide from *Chlorella stigmatophora* and *Phaeodactylum tricornutum*," *Phytotherapy Research*, Vol. 17, No. 6, pp. 665-670, 2003.
48. Wang, H. M., Pan, J. L., Chen, C. Y., Chiu, C. C., Yang, M. H., Chang, H. W. and Chang, J. S., "Identification of Anti-Lung Cancer Extract from *Chlorella vulgaris* C-C by Antioxidant Property Using Supercritical Carbon Dioxide Extraction," *Process Biochemistry*, Vol. 45, No. 12, pp. 1865-1872, 2010.
49. Cherng, J. Y. and Shih, M. F., "Potential Hypoglycemic Effects of *Chlorella* in Streptozotocin-Induced Diabetic Mice," *Life Sciences*, Vol. 77, No. 9, pp. 980-990, 2005.
50. Rao, A., Sarada, R., Baskaran, V. and Ravishankar, G. A., "Antioxidant Activity of *Botryococcus braunii* Extract Elucidated In Vitro Models," *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 54, No. 13, pp. 4593-4599, 2006.
51. Sheu, M. J., Huang, G. J., Wu, C., Chen, J. S., Chang, H. Y., Chang, S. J. and Chung, J. G., "Ethanol Extract of *Dunaliella salina* Induces Cell Cycle Arrest and Apoptosis in A549 Human Non-Small Cell Lung Cancer Cells," *In Vivo*, Vol. 22, No. 3, pp. 369-378, 2008.
52. Hsu, Y. W., Tsai, C. F., Chang, W. H., Ho, Y. C., Chen, W. K. and Lu, F. J., "Protective Effects of *Dunaliella salina* - A Carotenoids-Rich Alga, Against Carbon Tetrachloride-Induced Hepatotoxicity in Mice," *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 46, No. 10, pp. 3311-3317, 2008.
53. Murthy, K. N. C., Rajesha, A. V. J., Swamy, M. M., Sowmya, P. R. and Ravishankar, G. A., "In Vivo Antioxidant Activity of Carotenoids from *Dunaliella salina* - A Green Microalga," *Life Sciences*, Vol. 76, No. 12, pp. 1381-1390, 2005.
54. Chou, P. Y., Huang, G. J., Cheng, H. C., Wu, C. H., Chien, Y. C., Chen, J. S., Huang, M. H., Hsu, K. J. and Sheu, M. J., "Analgesic and Anti-Inflammatory Activities of an Ethanol Extract of *Dunaliella salina* TEOD," *Journal of Food Biochemistry*, Vol. 34, No. 6, pp. 1288-1302, 2010.
55. Natrah, F. M. I., Yusoff, F. M., Shariff, M., Abas, F. and Mariana, N. S., "Screening of Malaysian Indigenous Microalgae for Antioxidant Properties and Nutritional Value," *J. Appl. Phycol.*, Vol. 19, No. 6, pp. 711-718, 2007.