

이온성 액체 촉매를 이용한 해조류 다시마로부터 환원당 생산

박돈희* · 정귀택**†

*전남대학교 생물공학과, 바이오에너지 및 소재 협동과정
500-757 광주시 북구 용봉동 300

**부경대학교 생물공학과
608-737 부산시 남구 용소로 45
(2012년 9월 5일 접수, 2012년 10월 17일 채택)

Production of Reducing Sugar from Macroalgae *Saccharina japonica* Using Ionic Liquid Catalyst

Don-Hee Park* and Gwi-Taek Jeong**†

*Department of Biotechnology and Bioengineering, Interdisciplinary Program of Graduate School for Bioenergy and Biomaterials, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Department of Biotechnology, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 608-737, Korea
(Received 5 September 2012; accepted 17 October 2012)

요 약

거대 해조류인 다시마의 가수분해에 적합한 이온성 액체를 선정하기 위하여 20종의 이온성 액체를 실험에 사용하였다. 이 중 환원당의 생성능이 우수하다고 판단되는 3종의 이온성 액체 촉매(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, n-methylmorpholine [HSO₄])를 선정하였다. 이들 이온성 액체를 대상으로 반응온도, 촉매량, 반응시간에 따른 영향을 조사하였다. 3종의 이온성 액체 촉매 모두에서 반응온도가 121 °C가 되어야 다시마의 가수분해가 일어나는 것으로 확인되었다. 3종의 모든 이온성 액체 촉매에서 반응시간이 지남에 따라 선형적으로 증가되는 경향을 보였다. 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate를 촉매로 사용한 경우에서는 90분에는 약 6.2 g/L, n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate는 6.4 g/L, n-methylmorpholine [HSO₄]는 6.0 g/L의 환원당을 얻을 수 있었다. 이로부터 이온성 액체를 촉매로 이용하여 해조류로부터 당의 생산가능성을 확인하였다.

Abstract – In this work, we investigated 20 kinds of ionic liquids as catalyst during the hydrolysis of *Saccharina japonica*. Three kinds of ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, and n-methylmorpholine [HSO₄], are selected, and then investigated the effect of reaction temperature, catalyst amount and reaction time. The hydrolysis of *S. japonica* was increased by the increasing of reaction temperature and ionic liquid amount. Also, the hydrolysis presented the linear increase by the increasing of reaction time. After 90 min of reaction, the concentrations of reducing sugar of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, and n-methylmorpholine [HSO₄] are reached to 6.2 g/L, 6.4 g/L and 6.0 g/L, respectively. As an overall result, we obtained the possibility of hydrolysis of marine biomass using ionic liquids.

Key words: Ionic liquid, *Saccharina japonica*, Sugar, Hydrolysis

1. 서 론

전 세계적인 온난화와 화석에너지의 고갈 위기로 고유가가 유지되고 있어 이를 극복하기 위하여 신재생에너지가 주목받고 있다. 특히 바이오에너지는 화석에너지로부터 얻었던 것과 유사한 형태의 에너지를 얻을 수 있다. 또한 사용 후 발생하는 이산화탄소를 선 순환시킬 수 있는 에너지원으로 알려져 있다[1-4]. 석유로부터 얻었던 에너지 및 화학 소재를 바이오매스와 같은 지속가능한 자원으로부터 확보하고자 하는 연구가 다양하게 진행되고 있다[3,5-8]. 바이오매스

는 육탄당이나 오탄당으로 구성된 탄수화물로 구성되어 있어, 열화학·생물학적인 방법을 통하여 연료 및 화학소재로 전환이 가능하다[5,7]. 재생 가능한 바이오매스 자원 중 옥수수나 콩과 같은 식량자원에서부터 생산된 바이오에너지는 식량가격의 급등 등, 또 다른 사회적 문제를 야기하고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 목질계 바이오매스와 같은 비식용자원을 이용하고자 하는 많은 노력이 이루어지고 있다. 또한 최근 국내에서는 해조류(거대조류, 미세조류)를 이용하여 바이오에너지를 생산하고자 하는 연구가 많이 수행되고 있다[1,4,9-13].

해조류는 바다에 사는 조류(algae)를 통칭한다. 크게 식물성 플랑크톤(미세조류)과 고착생활을 하는 거대조류로 구분한다. 거대조류

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gtjeong@pknu.ac.kr

에는 녹조류, 갈조류, 홍조류, 그리고 남조류로 분류한다[2-5,9,13]. 해조류는 성장이 빠르고 단위면적당 생산성이 우수하다고 알려져 있다. 또한 육상의 식량자원과의 경쟁을 피할 수 있다[1,2,4,9]. 이러한 해조류는 탄수화물의 함량이 종과 수확장소 및 시기에 따라 다양하며, 당의 구성도 다양하다고 알려져 있다[2-4,13]. 갈조류에는 다시마, 미역, 모자반, 톳 등이 있다. 갈조류의 탄수화물은 종류와 수확시기에 따라 30~67% 함유되어 있으며, 주로 alginate, laminaran 그리고 mannitol 등으로 구성되어 있다. Alginate는 세포벽 구조 다당류로써, β -D-mannuronate와 C5 epimer 구조인 α -L-gluronate로 이루어져 있으며, α -1,4 또는 β -1,4 결합을 하고 있다. Laminaran은 *Saccharina* 속의 저장성 다당류로 주로 β -1,3 결합으로 구성된 glucan이며, 일부 β -1,6 결합을 포함한 D-glucose와 D-mannitol을 2~5% 함유하고 있다[1,4,9].

해조류로부터 유용한 성분의 추출은 열, 화학(산, 알칼리) 및 생물학적인 방법(효소, 미생물)에 의해 이루어진다[1,2,11,14-16]. 이 등 [14]은 톳을 열처리기에 의해 0.99 g/L를, 산 처리를 통해 4.0 g/L의 환원당을 얻었다. 모자반을 고압액추출하여 얻은 가수분해물을 이용하여 에탄올 발효를 수행하였다[2]. 효소를 사용한 연구로는 김[15]은 마이크로웨이브 조사를 통하여 구멍갈파래를 전처리한 후 α -amylase, cellulase, β -glucosidase와 효소 반응하여 83.7%의 가수분해율을 얻었다. 정 등[1]은 갈조류인 톳을 효소 가수분해하여 2.5%의 기질농도에서 17.9%를, 기질농도의 30%의 효소를 첨가하여 22.8%의 수율을 얻었다. 또한 최 등[16]은 다시마와 미역 혼합물에 ascorbic acid로 전처리하고 liqozyme으로 가수분해하여 27.2 g/L의 당을 얻었다고 보고하였다. 홍조류인 코토니(*K. alvarezii*)를 10%(w/v) 기질, 그리고 0.2 M 황산 조건에서 130, 15분 동안 산가수분해한 결과, 38.45 g/L의 환원당과 23.87 g/L의 galactose, 그리고 0.89 g/L의 glucose를 생성하였다. 그러나 부산물로 4.85 g/L의 5-HMF와 2.8 g/L의 levulinic acid가 발생하였다고 보고하였다[11]. 본 연구에서는 국내에서 가장 많이 생산되고 있는 해조류 중 다시마를 대상으로 연구를 진행하고자 하였다.

본 연구에 사용한 이온성 액체는 휘발성이 거의 없고, 열적 안정성이 높으며, 탄화수소화물에 불용성의 특성을 가지고 있다. 다양한 무기 및 유기금속 화합물을 쉽게 용해시킬 수 있다. 또한 전기전도도가 높고 산도와 염기도를 용이하게 조절할 수 있는 등 독특한 물리화학적 성질을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인해 청정용매, 촉매, 분리, 전해질, 바이오 분야 등에 널리 응용되고 있다 [17]. 위와 같은 이온성 액체의 특성을 이용하여 본 연구에서는 국내에서 많이 생산되고 있는 해조류 중 다시마를 대상으로 한 가수분해 연구에서 촉매로의 이온성 액체의 사용가능성을 탐색하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험재료

실험에 사용한 다시마(*Saccharina japonica*)는 (주)백장생(서울, 한국)의 분말(국내산) 제품을 구입하여 사용하였다. 표준체를 사용하여 입자의 크기가 200 μ m 이하만을 분리하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 이온성 액체는 총 20가지로 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (IL-A), 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (IL-B), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (IL-C), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (IL-D), 1-ethyl-

3-methylimidazolium tetrafluoroborate (IL-E), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate (IL-F), n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate (IL-G), 1-butyl-1-methyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (IL-H), 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (IL-I), n-butylpyridinium chloride (IL-J)는 Merck 사의 제품을 사용하였다. [NMM (n-methylmorpholine)] [HSO₄] (IL-K), [NMM] [CH₃SO₃⁻] (IL-L), [NMM][TFA] (IL-M), [NMM][H₂PO₄] (IL-N), [NMM][NO₃⁻] (IL-O), [NMI]Cl (IL-P), [NMM][ClO₄] (IL-Q), [NMM]Cl (IL-R), [C₄mim]Cl (IL-S)는 합성하여 사용하였다. N-methylmorpholine (NMM), choline chloride (IL-T)는 Junsei Pure Chemicals Ltd. (Japan)의 제품을 사용하였다. Sulfuric acid (Duksan Pure Chemical Co. Ltd. Korea), calcium carbonate (Sigma-Aldrich Co., USA)는 시약급의 제품을 사용하였다.

2-2. 가수분해

이온성 액체가 다시마의 가수분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 방법을 이용하였다. 다시마 분말을 5% (w/v)의 농도가 되게 증류수에 혼합한 후, 촉매는 바이오매스(다시마) 중량을 기준으로 첨가하였다. 가수분해 실험은 100 mL 플라스크에 다시마 용액 20 mL를 넣고 실험에서 설정한 양의 촉매를 첨가한 후 10분간 shaking incubator에서 30 °C, 150 rpm으로 균일하게 혼합한 후 autoclave를 사용하여 실험에서 설정한 온도에서 가열하면서 설정한 반응시간 동안 반응하면서 생성된 환원당의 양을 측정하였다. 이때 autoclave에 설정한 온도에 이르는 시간은 반응시간에 고려하지 않았다.

2-2-1. 촉매 선정

가수분해에 적합한 이온성 액체를 선정하기 위하여 촉매로 H₂SO₄, ZnCl₂과 20종의 이온성 액체(IL-A, IL-B, IL-C, IL-D, IL-E, IL-F, IL-G, IL-H, IL-I, IL-J, IL-K, IL-L, IL-M, L-N, IL-O, IL-P, IL-Q, IL-R, IL-S, IL-T)를 촉매로 사용하였다. 적용한 촉매의 농도는 바이오매스 중량을 기준으로 10% (w/w)로 설정하여 121 °C에서 15분 동안 반응하여 생성된 환원당의 양을 측정하여 비교하였다.

2-2-2. 반응온도

H₂SO₄와 촉매선정 실험에서 환원당의 생성능이 우수하다고 판단되는 3종의 이온성 액체 촉매(IL-E, IL-G, IL-K)를 대상으로 반응온도에 따른 영향을 조사하였다. 적용한 촉매의 농도는 바이오매스 중량을 기준으로 10% (w/w)로 설정하여 90, 105, 121 °C에서 15분 동안 반응하여 생성된 환원당의 양을 측정하였다.

2-2-3. 촉매농도

가수분해에 미치는 촉매량의 영향을 알아보기 위하여 바이오매스 중량을 기준으로 10, 20, 30% (w/w)로 촉매의 농도를 설정하여 121 °C에서 15분 동안 반응하여 생성된 환원당의 양을 측정하였다.

2-2-4. 반응시간

가수분해에 미치는 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 121 °C에서 15, 30, 60, 90분 동안 반응을 실시하여 생성된 환원당의 양을 측정하였다.

2-3. 분석방법

다시마에 포함되어 있는 환원당, ash, 수분의 함량을 조사하기 위하여 Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure (Ver. 2004)의 바이오매스 분석 실험과정을 변형하여 성분분석을 실시하였다[1,18]. 환원당의 함량은 황산을 이용하여 바이오매스를 2 단계로 가수분해하여 측정하였고, 생성된 유리당(단당)의 분석은 DNS법을 이용하여 분석하였다. Ash의 함량은 건조된 다시마를 575 °C의 고온전기로서 4시간 동안 회화 후 잔류한 ash의 중량으로부터 계산하였다. 수분의 함량은 시료를 105 °C의 건조기에서 12 시간 동안 건조한 후 수분이 제거된 건조 시료의 중량으로부터 계산하였다. 기타 성분은 단백질, 지질, 핵산, 기타 당/당알콜류(환원당으로 분석되지 않는 것)들의 총합으로 나타내었다. 시료 중의 환원당은 중화과정을 거친 후 DNS법으로 분광광도계를 이용하여 580 nm에서 측정하였다. 표준시료로는 glucose를 사용하였다[1,5].

3. 결과 및 고찰

3-1. 원료 해조류의 성분 분석

해조류의 구성성분은 같은 종이어도 수확된 위치나 시기, 기후 등에 따라 다양하다고 알려져 있다[2-4,13]. 본 연구에 사용한 다시마의 환원당, ash, 수분의 함량을 조사하였다(Table 1). 실험에 사용한 다시마는 환원당 30.7%, 수분 5.2%, ash 22.8%, 그리고 기타(단백질, 지방 등) 41.4%로 구성되어 있었다. 갈조류 중 톳은 환원당 38.9%, 수분 4.8%, ash 17.8%, 기타 물질 38.5%로 구성되어 있었다[1]. 또한 모자반은 39.4%, 미역은 44.7%의 환원당을 함유하고 있었다[1]. 이는 다시마에 비하여 많은 양의 환원당을 함유하고 있는 것이다. 정 등 [5]에 의하면 녹조류인 청각(*Codium fragile*)은 57.1%, 파래(*Ulva lactuca*)는 33.0%의 환원당을 함유하였다고 보고하였다. 또한 홍조류인 김(*Porphyra tenera*)은 34.4%, 코토니(*Kappaphycus alvarezii*)는 55.7%의 환원당을 함유하고 있었다[5].

3-2. 이온성 액체 촉매의 선정

이온성 액체가 촉매로써 다시마의 가수분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 20종의 이온성 액체를 촉매로 사용하였다. 5% 다시마 분말 용액을 기준으로 가수분해 촉매로 H₂SO₄, ZnCl₂과 20종의

이온성 액체 촉매(IL-A, IL-B, IL-C, IL-D, IL-E, IL-F, IL-G, IL-H, IL-I, IL-J, IL-K, IL-L, IL-M, L-N, IL-O, IL-P, IL-Q, IL-R, IL-S, IL-T)를 사용하여 121 °C에서 15분 동안 가수분해 실험을 수행하였다. 촉매의 농도는 다시마 중량을 기준으로 10% (w/w)로 설정하였다.

Table 2에 여러 종류의 이온성 액체 촉매를 사용하여 다시마 가수분해를 수행한 결과를 나타내었다. Control(촉매 무첨가)의 경우에는 거의 환원당이 생성되지 않았다. 또한 ZnCl₂를 촉매로 사용한 경우에도 환원당의 생성이 낮았다. 5종의 이온성 액체 촉매(IL-E, IL-G, IL-K, IL-D, IL-N)와 H₂SO₄를 사용한 실험에서 환원당이 생성되어 다시마의 가수분해를 확인하였다. IL-K ([NMM][HSO₄]) 이온성 액체 촉매에서 가장 높은 환원당 생성능(2.54 g/L)을 보였다. 이는 IL-K의 [HSO₄]가 강한 산성을 띄었기 때문으로 사료된다. IL-E와 IL-G는 H₂SO₄와 유사한 농도의 환원당이 생성되었고, IL-D와 IL-N은 다소 낮은 양의 환원당을 생성하였다. 이 중 환원당의 생성능이 우수하다고 판단되는 3종의 이온성 액체(IL-E (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate), IL-G (n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate), IL-K ([NMM][HSO₄]))를 촉매로 선정하였다. 선정된 3종의 이온성 액체와 H₂SO₄를 대상으로 반응온도, 촉매량, 반응시간에 따른 영향을 조사하였다.

3-3. 반응온도의 영향

이온성 액체 촉매를 이용한 다시마의 가수분해 실험에서 반응온도가 가수분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 3종의 이온성 액체(IL-E, IL-G, IL-K)를 대상으로 실험을 수행하였다. 적절한 촉매의 농도는 바이오매스 중량을 기준으로 10% (w/w)로 설정하여 autoclave를 사용하여 90, 105, 121 °C에서 15분 동안 반응시켜 생성된 환원당의 양을 측정하였다. 3종의 이온성 액체 촉매에 대한 다시마 가수분해 연구에서 반응온도의 영향을 조사한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 이온성 액체 촉매 실험에서 반응온도가 121 °C가 되어야 다시마의 가수분해가 일어나는 것으로 확인되었다(IL-E (2.04 g/L), IL-G (2.023 g/L), IL-K (2.54 g/L)). 촉매를 첨가하지 않은 경우에서나 sulfuric acid를 첨가한 경우에서도 90 °C와 105 °C에서는 환원당의 생성이 거의 일어나지 않았다. 그러나 지나친 고온반응은 에너지 효율뿐만 아니라, 부산물(5-hydroxymethylfurfural, furfural, formic acid 등)의 생성을 야기하여 추후 생성된 당의 이용에 많은 제약이 예상된다[5,9].

3-4. 촉매량의 영향

다시마의 가수분해에 미치는 이온성 액체 촉매량의 영향을 알아보기 위하여 3종의 이온성 액체(IL-E, IL-G, IL-K)를 대상으로 5%

Table 1. Composition of marine biomass

Biomass	Reducing sugar (%)	Water (%)	Ash (%)	Others*
<i>Saccharina japonica</i>	30.7±0.4	5.2±0.4	22.8±0.01	41.4

Table 2. Hydrolysis of *Saccharina japonica* with ionic liquid catalyst

Catalyst	Reducing sugar (g/L)	Catalyst	Reducing sugar (g/L)	Catalyst	Reducing sugar (g/L)
Control	tr	IL-F	tr	IL-N	1.05
H ₂ SO ₄	2.12	IL-G	2.02	IL-O	tr
ZnCl ₂	tr	IL-H	tr	IL-P	tr
IL-A	tr	IL-I	tr	IL-Q	tr
IL-B	tr	IL-J	tr	IL-R	tr
IL-C	tr	IL-K	2.54	IL-S	tr
IL-D	1.54	IL-L	tr	IL-T	tr
IL-E	2.04	IL-M	tr		

tr: Trace amount, 5% (w/v) *S. japonica* solution and catalyst (10% (w/w) based on biomass weight) are charged into a reactor. The mixture was stirred and heated to 121 °C with an autoclave for 15 min.

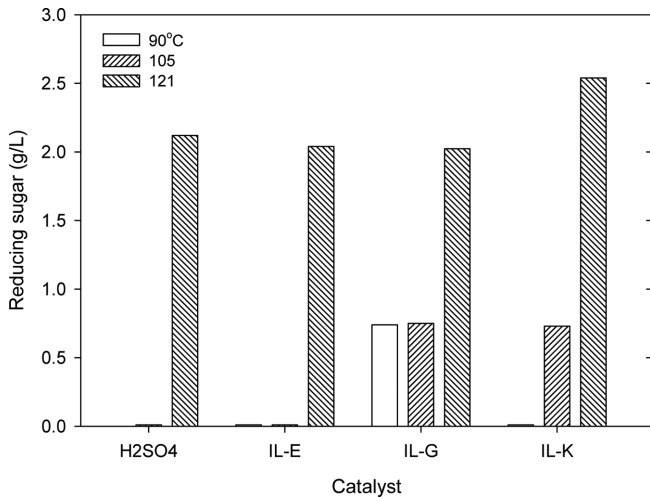


Fig. 1. Effect of reaction temperature on hydrolysis of *Saccharina japonica*. 5% (w/v) *S. japonica* solution and catalyst (10% (w/w) based on biomass weight) are charged into a reactor. The mixture was stirred and heated to 90, 105, and 121 °C with an autoclave for 15 min.

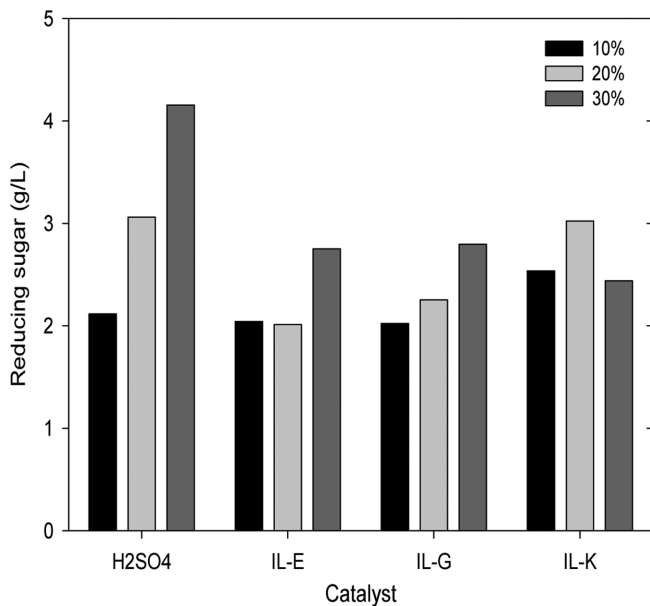


Fig. 2. Effect of catalyst amount on hydrolysis of *Saccharina japonica*. (A) H₂SO₄, (B) IL-E, (C) IL-G, (D) IL-K, 5% (w/v) *S. japonica* solution and catalyst (10-30% (w/w) based on biomass weight) are charged into a reactor. The mixture was stirred and heated to 121 °C with an autoclave for 15 min.

(w/v)의 기질 농도에 촉매 농도를 바이오매스 중량을 기준으로 10, 20, 30% (w/w)로 설정하여 121 °C에서 15분 동안 반응하여 생성된 환원당의 양을 비교하였다. Fig. 2는 3종의 이온성 액체 촉매의 농도에 따른 다시마 가수분해 특성을 조사한 결과이다. 환원당의 생성이 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 선형적으로 증가하였고, IL-E의 경우에는 촉매 농도가 30%일 때 증가하였다. IL-G의 경우에는 촉매농도에 따라 선형적인 증가 경향을 나타내었다. IL-K의 경우에는 20%에서 가장 높은 환원당 생성을 나타내었다. 이는 생성된 당의 일부가 분해가 이루어진 것으로 판단된다. 정과 박[9]에 의하면 *G. amansii*의 산가수분해에서 glucose가 galactose 보다 높은 반응온도가 필요하며,

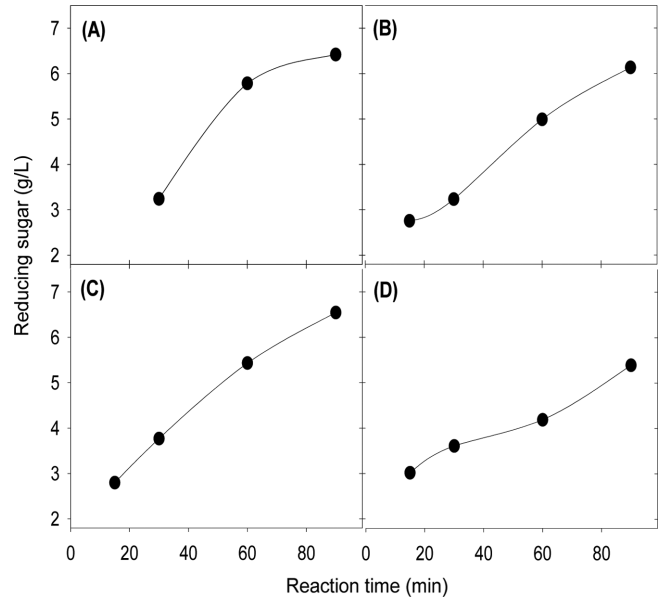


Fig. 3. Effect of reaction time on hydrolysis of *Saccharina japonica*. (A) H₂SO₄, (B) IL-E, (C) IL-G, (D) IL-K, 5% (w/v) *S. japonica* solution and catalyst (IL-E (30%), IL-G (30%), IL-K (20%) based on biomass weight) are charged into a reactor. The mixture was stirred and heated to 121 °C with an autoclave for 15-90 min.

높은 촉매 농도는 가수분해된 당을 부산물로 전환시킨다고 보고하였다. 또한 Zhou 등[19]에 의하면 *Chlorella* 분말을 이온성 액체[Emim]Cl 하에서 HCl을 촉매로 가수분해를 연구한 결과 바이오매스 중량 대비 7%의 HCl을 촉매로 사용하여 최고의 가수분해율을 얻었다고 보고하였다.

3-5. 반응시간의 영향

다시마의 가수분해에 미치는 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 3종의 이온성 액체(IL-E, IL-G, IL-K)를 대상으로 5% (w/v)의 농도로 조절하여 바이오매스 중량을 기준으로 전 실험에서 높은 값을 보인 촉매량에서 10~30% (w/w) (H₂SO₄ (30%), IL-E (30%), IL-G (30%), IL-K (20%))로 설정하여 121 °C에서 15, 30, 60, 90분 동안 반응을 실시하여 생성된 환원당의 양을 비교하였다. Fig. 3은 반응시간에 따른 무기산(H₂SO₄)과 이온성 액체 촉매에 의한 다시마 가수분해 정도를 나타낸 것이다. 촉매를 첨가하지 않은 대조구에서는 반응시간이 경과하여도 유리된 환원당의 농도가 낮게 유지되었고, 반응시간에 따른 큰 변화를 나타내지 않았다(data not shown). H₂SO₄ (A)의 경우에는 반응시간이 증가할수록 급격한 가수분해를 나타내었으나, 30분에서 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 모든 이온성 액체를 촉매로 사용한 경우에 있어 시간에 따른 선형적인 증가를 보였다. IL-E (C)를 촉매로 사용한 경우에는 반응시간이 증가할수록 선형적으로 증가하여 90분에는 약 6.2 g/L의 환원당을 얻을 수 있었다. IL-G (D)를 촉매로 사용한 경우 선형적인 증가를 보였으며, 90분 후에 약 6.4 g/L의 수율을 얻었다. IL-K (E)를 첨가한 경우 약 6.0 g/L의 환원당을 얻을 수 있었다. 위의 결과는 다시마에 포함되어 있는 환원당 함량의 40.4% (IL-E), 41.7% (IL-G), 그리고 39.1% (IL-K)의 가수분해 수율을 나타내는 것이다. 해조류의 산 가수분해 반응에서 반응시간이 증가할수록 해조류의 다당이 단당으로 분해되고 이어 부

산물(5-HMF, levulinic acid, formic acid, furfural)로 전환된다고 보고되고 있어[2,5,9,11], 단당만을 얻기 위해서는 최적의 반응시간을 탐색하여야 한다.

위의 결과로써 이온성 액체를 촉매로 사용하여 해조류 바이오매스로부터 당을 생성하는 가능성을 확인하였고, 생성된 당을 이용하여 발효를 통한 유용물질의 생산이 가능하리라 판단된다. 또한 이온성 액체를 고체 담체에 고정화하여 재사용을 쉽게 할 수 있는 방법이 고려되어야 한다고 판단된다.

4. 결 론

해조류인 다시마의 가수분해에 적합한 이온성 액체 촉매를 선정하기 위하여 H_2SO_4 , $ZnCl_2$ 과 20종의 이온성 액체를 대상으로 실험에 촉매로 사용하여, 이 중 환원당의 생성능이 우수하다고 판단되는 3종의 이온성 액체 촉매(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (IL-E), n-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate (IL-G), n-methylmorpholine [HSO_4] (IL-K))를 선정하였다. 이들 이온성 액체를 대상으로 반응온도, 촉매량, 반응시간에 따른 영향을 조사한 결과, 3종의 이온성 액체 촉매 모두에서 반응온도가 121 °C가 되어야 다시마의 가수분해가 일어나는 것으로 확인되었다. 촉매량의 경우에 있어서는 IL-E의 경우에는 촉매 농도가 30%일 때 증가하였다. IL-G의 경우에는 촉매농도에 따라 선형적인 증가 경향을 나타내었다. IL-K의 경우에는 20%에서 가장 높은 환원당 생성을 나타내었다. 반응시간이 지남에 따라 3종의 모든 이온성 액체 촉매의 경우에서 선형적으로 증가되는 경향을 나타내었다. IL-E를 촉매로 사용한 경우에서는 90분에는 약 6.2 g/L, IL-G는 6.4 g/L, IL-K는 6 g/L의 환원당을 얻을 수 있었고, 각각 40.4% (IL-E), 41.7% (IL-G), 그리고 39.1% (IL-K)의 가수분해 수율을 나타내었다. 이로부터 이온성 액체를 촉매로 이용하여 해조류로부터 당의 생산가능성을 확인하였다.

감 사

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (KRF-2008-313-D00303).

참고문헌

- Song, B. B., Kim, S. K. and Jeong, G. T., "Enzymatic Hydrolysis of Marine Algae *Hizikia fusiforme*," *KSBB J.*, **26**, 347-35 (2011).
- Yeon, J. H., Seo, H. B., Oh, S. H., Choi, W. S., Kang, D. H., Lee, H. Y. and Jung, K. H., "Bioethanol Production from Hydrolysate of Seaweed *Sargassum sagamianum*," *KSBB J.*, **25**, 283-288(2010).
- Lee, S. J., Go, S., Jeong, G. T. and Kim, S. K., "Oil Production from Five Marine Microalgae for the Production of Biodiesel," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **16**, 561-566(2011).
- Lee, S. M., Choi, I. S., Kim, S. K. and Lee, J. H., "Production of Bio-ethanol from Brown Algae by Emzymic Hydrolysis," *KSBB J.*, **24**, 483-488(2009).
- Jeong, G. T. and Park, D. H., "Production of Levulinic Acid from Marine Algae *Codium fragile* Using Acid-hydrolysis and Response Surface Methodology," *KSBB J.*, **26**, 341-346(2011).
- Faaij, A. P. C., "Developments in International Bioenergy Markets and Trade," *Biomass Bioenerg.*, **32**, 657-659(2008).
- Demibras, A., "Progress and Recent Trends in Biofuels," *Prog. Energ. Combust.*, **33**, 1-18(2007).
- Jeong, G. T., Park, J. H., Park, S. H. and Park, D. H., "Performance of Pilot-scale Biodiesel Production System," *KSBB J.*, **24**, 89-95(2009).
- Jeong, G. T. and Park, D. H., "Production of Sugars and Levulinic Acid from Marine Biomass *Gelidium amansii*," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **161**, 41-52(2010).
- Lee, S. B., Cho, S. J., Lee, S. Y., Paek, K. H., Kim, J. A. and Chang, J. H., "Present Status and Prospects of Marine Chemical Bioindustries," *KSBB J.*, **24**, 495-507(2009).
- Meinita, M. D. N., Hong, Y. K. and Jeong, G. T., "Comparison of Sulfuric and Hydrochloric Acids as Catalysts in Hydrolysis of *Kappaphycus alvarezii* (cottonii)," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **35**, 123-128(2012).
- Meinita, M. D. N., Hong, Y. K. and Jeong, G. T., "Detoxification of Acidic Catalyzed Hydrolysate of *Kappaphycus alvarezii* (cottonii)," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **35**, 93-98(2012).
- Jang, J. S., Cho, Y., Jeong, G. T. and Kim, S. K., "Optimization of Saccharification and Ethanol Production by Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) from Seaweed, *Saccharina japonica*," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **35**, 11-18(2012).
- Lee, S. M., Kim, J. H., Cho, H. Y., Joo, H. and Lee, J. H., "Production of Bio-ethanol from Brown Algae by Physicochemical Hydrolysis," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 517-521(2009).
- Kim, J. K., "Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of *Ulva pertusa* Kjellman," M.S. Thesis, Inha University, Incheon, Korea (2010).
- Choi, D., Sim, H. S., Piao, Y. L., Ying, W. and Cho, H., "Sugar Production from Raw Seaweed Using the Enzyme Method," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 12-15(2009).
- Lee, H., Lee, J. S. and Kim, H. S., "Application of Ionic Liquids: The State of Arts," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(2), 129-136(2010).
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. and Crocker, D., "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin," in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP), Technical Report NREL/TP-510-42618(2008).
- Zhou, N., Zhang, Y., Gong, X., Wang, Q. and Ma, Y., "Tonic Liquids-based Hydrolysis of *Chlorella* Biomass for Fermentable Sugars," *Bioresour. Technol.*, **118**, 512-517(2012).