

신갈나무 약산 전처리 공정 중 반응표면분석법을 이용한 액상 가수분해물의 furfural 수율 탐색¹

류 가 희² · 정 한 섭² · 장 수 경² · 홍 창 영² · 최 준 원^{3,4} · 최 인 규^{2,5,†}

Investigation of Furfural Yields of Liquid Hydrolyzate during Dilute Acid Pretreatment Process on *Quercus Mongolica* using Response Surface Methodology¹

Ga-Hee Ryu² · Han-Seob Jeong² · Soo-Kyeong Jang² · Chang-Young Hong² ·
Joon Weon Choi^{3,4} · In-Gyu Choi^{2,5,†}

요 약

본 연구에서는 약산 전처리 공정을 통해 신갈나무의 액상 가수분해물로부터 유용 화합물인 furfural을 생산하였고 반응표면분석법을 이용하여 고수율의 furfural을 생산할 수 있는 최적 전처리 조건을 구명하였다. 전처리 공정은 반응표면분석법 중 중심합성계획에 의하여 설계되었으며, 독립변수는 furfural 수율에 영향을 주는 반응온도(X_1), 산 농도(X_2), 반응시간(X_3)으로 지정하였다. 종속변수(Y)는 약산 전처리로부터 생성된 furfural의 농도로 설정하였고 수율(Z)은 초기 시료 중량 대비 Y 를 백분율로 나타내었다. 반응표면분석 결과, 반응온도(X_1)가 furfural 수율에 가장 큰 영향을 주는 단일 독립변수로 나타났고, 두 변수의 영향을 보았을 때는 반응온도(X_1)-산 농도(X_2)의 상호작용이 furfural 수율에 가장 유의적인 인자로 확인되었다. 또한 반응표면분석법을 통해 예상된 약산 전처리의 최대 furfural 수율 조건은 반응온도(X_1) 184℃, 산 농도(X_2) 1.17%, 반응시간(X_3) 5분이었으며 예상되는 최대 furfural 수율은 초기 시료 중량 대비 6.37%로 나타났다. 상기 최적 조건에서 실제 전처리를 수행한 결과, 생산된 furfural은 6.21%로 예상 수율과 근접하였으며 이를 통해 반응표면분석법을 이용하여 약산 전처리한 신갈나무의 액상 가수분해물로부터 생산된 furfural의 최적 수율 모델을 구축할 수 있었다.

¹ Date Received July 27, 2015, Date Accepted September 22, 2015

² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부. Department. of Forest Sciences, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

³ 서울대학교 국제농업기술대학원. Graduate School of International Agricultural Technology, Seoul National University, Pyeongchang 25354, Republic of Korea

⁴ 서울대학교 그린바이오과학기술연구원. Institute of Green-Bio Science and Technology, Seoul National University, Pyeongchang 25354, Republic of Korea

⁵ 서울대학교 농업생명과학연구원. Research Institute of Agriculture & Life Sciences, College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

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

ABSTRACT

In this study, furfural, which is one of the value-added chemicals, was produced from the hydrolyzate of *Quercus mongolica* using dilute acid pretreatment, and the optimal pretreatment condition was determined by Response Surface Methodology (RSM) to obtain high yield of furfural. Based on Central Composite Design, the pretreatment experiment was designed with parameters such as reaction temperature (X_1), acid concentration (X_2), and reaction time (X_3) as independent variables, while dependent variable was furfural concentration (Y), and furfural yield (Z) was shown as percentage of Y per a dry weight basis. According to results of RSM, it was confirmed that reaction temperature (X_1) was the most influence factor and reaction temperature (X_1)-acid concentration (X_2) was the most significant interaction factor on furfural yield. Also, the optimal condition for the highest furfural yield was predicted at reaction temperature of 184°C, acid concentration of 1.17%, and reaction time of 5 min by RSM, and expected maximum yield of furfural was 6.37%. Experimentally, the maximum yield of furfural produced at above optimal condition was 6.21%, and it was considerably similar with the predicted value, and therefore the model for furfural production from the hydrolyzate of *Quercus mongolica* during dilute acid pretreatment could be built using RSM.

Keywords : furfural, dilute acid pretreatment, response surface methodology, biorefinery, *Quercus mongolica*

1. 서 론

화석자원의 무분별한 사용으로 환경문제 및 화석자원의 고갈이 심각한 사회 문제로 대두됨에 따라, 친환경적이고 안정적인 공급이 가능한 대체 자원으로서의 관심이 높아지고 있다(Agirrezabal-Telleria *et al.*, 2013; Karinen *et al.*, 2011). 이 중에서도 바이오매스는 수송용 연료와 화학제품을 생산할 수 있는 신재생 에너지원으로서, 화석자원을 대체할 소재로 평가받아 현재까지 해조류, 초본류와 같은 다양한 바이오매스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Cai *et al.*, 2014; Dussan *et al.*, 2013; John *et al.*, 2011). 특히, 목질계 바이오매스는 전분계 바이오매스(1세대)와 달리 식량산업과의 가격경쟁 문제가 없고 친환경적이며 재생산이 가능하다는 이점을 가지고 있어, 대체 에너지원으로서의 가능성이 높은 바이오매스 중 하나로 각광받고 있다(Borges da Silva *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010).

하지만 목질계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등이 복잡하게 결합되어 물리·화학적으로 분해되기 어려운 특징을 가지고 있어, 이러한 난분해성을 극복하고 목질계 바이오매스로부터 유용 화합물을 생산하기 위해서는 전처리 공정이 필수적으로 요구된다. 목질계 바이오매스에 대한 전처

리 방법은 지금까지 다양한 측면에서 연구되어 왔으며 물리적인 접근으로는 분쇄, 방사선 처리 등이 있고, 화학적인 접근으로는 산, 알칼리, 유기용매 전처리가 있으며, 물리-화학적 복합 공정 및 미생물을 이용한 생물학적 접근이 시도되고 있다(Kumar *et al.*, 2009). 그중에서도 약산 전처리 방법은 헤미셀룰로오스 분해 효과가 뛰어나고 비용이 저렴하여 산업적 적용 가능성이 높은 전처리 방법으로 알려져 있다(Mood *et al.*, 2013; Mosier *et al.*, 2005).

이러한 약산 전처리 공정 중에는 대부분의 헤미셀룰로오스가 분해됨에 따라 다량의 당이 액상 내 유리되고, 산 촉매 하 당의 전환에 의한 2차 분해산물 또한 생성된다. 당 분해산물(furfural, 5-HMF, acetic acid 등)은 주로 액상 발효공정 시 미생물의 성장을 억제하는 물질로 보고되어 왔으나 최근 바이오에탄올 생산과 더불어 다양한 화학제품을 동시에 생산하는 바이오리파이너리 개념이 주목받으면서, 석유계 화학물질을 대체할 수 있는 자원으로 제시되고 있다(Bozell and Petersen, 2010; González-Delgado and Kafarov, 2011; Palmqvist and Hahn-Hägerdal, 2000).

특히 furfural은 헤미셀룰로오스의 탈수 반응을 통해 형성되는 화합물로서, 미국 에너지성으로부터 바이오매스 기반 상위 10위 유용 화합물 중 하나로 선

정될 만큼 고부가가치 물질로 인식되고 있다(Bozell and Petersen, 2010). 산업적으로 furfural은 산소나 황을 포함하는 물질을 제거하는 정제 추출 용매나 윤활유로 직접 사용되거나, 푸란 계열 화학물질의 초기 유도체 원료로 이용되어 플라스틱 제조, 제약, 화장품 등 다양한 분야에 적용될 수 있다(Gallezot, 2012; Wery et al., 2004). 현재는 중국 등이 선두로 상업용 furfural을 생산하고 있으며, 미국 및 유럽의 선진국에서 효과적인 furfural 생산을 위한 공정 방법 및 전환 메커니즘에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Mamman et al., 2008).

따라서 본 연구에서는 여러 인자의 통합적 영향을 추정할 수 있는 반응표면분석법(Response Surface Methodology, RSM)을 이용하여 신갈나무로부터 furfural을 최대 생산할 수 있는 약산 전처리 조건을 탐색하였고, furfural 수율과 관련된 전처리 인자의 영향 및 상관관계를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 경기도 안양시에 위치한 서울대학교 농업생명과학대학 수목원으로부터 제공받은 30년 생 신갈나무(*Quercus mongolica*)를 공시재료로 사용하였으며, 수피를 포함한 상태로 실험용 밀링기(Cutting Mill pulverisette 15, FRITSCH GmbH, Germany)를 이용하여 입자크기 0.5 mm 이하의 분말 형태로 분쇄 후 기건 상태로 건조했다. 시료의 함유율은 10% 미만으로 유지하여 사용 전까지 상온에서 보관하였다. 시료의 화학적 조성은 NREL법에 의해 분석하였고 그 결과를 Table 1에 제시하였다(Sluiser et al., 2008).

2.2. 반응표면분석법 조건 설정

반응표면분석법은 통계적 접근을 통하여 다양한 조건 변화에 따른 목표 물질의 수율 변화를 예측하는 프로그램으로, 이는 반응 인자들의 최적 공정 조

Table 1. Chemical composition (% on a dry weight basis) of testing sample

Chemical composition	<i>Quercus mongolica</i>
Glucan	43.4% (± 1.6)
Xylan	15.6% (± 0.9)
Arabinan	1.6% (± 0.1)
Galactan	1.6% (± 0.1)
Mannan	1.3% (± 0.1)
Lignin	27.8% (± 0.5)
Extract	2.6% (± 0.1)
Ash	< 1.0% (± 0.0)

건을 탐색하는데 효과적으로 사용될 수 있어 공업 제품의 생산공정 및 품질관리 등과 같은 분야에서 널리 사용되고 있다(Kim et al., 2011; Lee et al., 2012). 따라서 본 연구에서는 신갈나무의 약산 전처리로부터 생산되는 furfural의 최적 조건 탐색을 위해 반응표면분석법 중 중심합성계획에 따라 실험을 설계하였다. 독립변수는 furfural 수율에 직접적으로 영향을 미치는 전처리 조건인 반응온도(X_1), 산 농도(X_2), 반응시간(X_3)으로 설정하였으며 약산 전처리로부터 생성된 furfural의 농도를 종속변수(Y)로 지정하여 초기 시료 중량 대비 Y 를 수율(Z)로 나타내었다. 각 독립변수는 Table 2와 같이 설정하여 부호화하였으며 90%의 신뢰구간을 갖도록 최대 범위를 ± 1.68 로 지정하였다. 실험은 3반복 실험을 포함하여 총 17번을 실시하였다. 결과는 반응표면분석 프로그램인 Design Expert 8.0.1 (Statease, USA)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 약산 전처리

약산 전처리는 500 ml 용량의 스테인리스 반응기(SUS 316)를 이용하여 실시하였다. 분말형태의 신갈나무와 95% 황산을 1 : 7 (20 g/140 ml) 비율로 혼합하여 황산 수용액을 제조하였으며, 황산 수용액의 농도와 반응온도 및 반응시간은 반응표면분석법 프로그램으로부터 도출된 조건을 사용하였다. 목표 온도 도달에 필요한 승온시간은 50분으로 고정하였

Table 2. Coding of experimental factors and levels for RSM

Factor	Symbol	Coded levels		
		-1	0	+1
Reaction temperature (°C)	X ₁	170	180	190
Acid concentration (% (w/w))	X ₂	0.5	1.0	1.5
Reaction time (min)	X ₃	5	20	35

으며, 반응시간에는 포함시키지 않았다. 전처리 종료 즉시 냉각기에서 10분간 냉각 후, filter paper (No.2, Advantec Co., Japan)를 이용하여 고품분과 액상 가수분해물을 분리하였다. 분리된 액상 가수분해물은 0.45 µm membrane filter (Advantec Co., Japan)로 여과한 뒤, 분석 전까지 4°C 이하에서 보관하였다.

2.4. 액상 가수분해물 분석

약산 전처리 후 생성된 액상 가수분해물 내의 furfural을 분석하기 위해 High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Ultimate 3000, Dionex, USA)를 이용하였다. 컬럼은 Aminex HPX-87H column (Bio-Rad Laboratories, USA)을 사용하였으며, 0.01 N 황산 수용액을 이동상으로 사용하여 0.5 ml/min의 유속으로 40°C에서 흘려주었다. 검출기는 refractive index detector (RefractoMax520, ERC, Japan)를 사용하였다.

2.5. Furfural 최적 생산 조건 검증

반응표면분석으로부터 도출된 furfural을 최대 생산할 수 있는 전처리 조건과 수율을 확인하기 위해 검증실험을 실시하였다. 검증실험은 도출된 최적 전처리 조건(반응온도: 184°C(X₁ = 0.40), 산 농도: 1.17%(X₂ = 0.34), 반응시간: 5분(X₃ = -1))에서 3반복하여 실시하였으며, 전처리 및 시료 분석은 위의 실험 방법과 동일하게 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 신갈나무의 화학적 조성

본 연구에서 공시재료로 사용된 신갈나무는 수피를 포함하였으며, 화학적 조성은 Table 1과 같다. 신갈나무의 주요 당 성분은 glucan (43.4%), xylan (15.6%), arabinan (1.6%), galactan (1.6%), mannan (1.3%) 순서대로 함량이 높았으며, glucan을 제외한 헤미셀룰로오스 구성성분 중 5탄당인 xylan의 함량이 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 이는 헤미셀룰로오스 내 mannan 비율이 높은 침엽수에 비해 활엽수를 구성하는 헤미셀룰로오스의 성분은 대부분 xylan이기 때문인 것으로 사료된다(Patternsen, 1984). 따라서 대부분의 furfural이 5탄당의 탈수 반응을 통해 생성되는 것을 고려할 때, 신갈나무와 같은 활엽수를 사용하는 것이 목질계 바이오매스를 이용한 furfural 생산에 보다 적합할 것으로 사료된다(Yan *et al.*, 2014).

3.2. 전처리 조건에 따른 furfural 수율

반응표면분석법을 이용하여 설계된 전처리 공정을 수행한 뒤 생성된 furfural의 농도(Y)와 초기 시료의 전건 중량 대비 수율(Z)을 계산하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 총 17개의 실험 중 6번 실험 조건(반응온도: 190°C, 산 농도: 0.5%, 반응시간: 35분)에서 초기 신갈나무 중량 대비 6.28%의 가장 높은 furfural 수율을 얻을 수 있었으며, 이어서 중심값인 15, 16, 17번 실험 조건(반응온도: 180°C, 산 농도: 1%, 반응시간: 20분)에서 두 번째로 높은 furfural 수율(평균 6.05%)을 나타냈다.

Table 3. Dilute acid pretreatment conditions on the sample and furfural yields

SampleNo.	Independent variables			Dependent variables	
	Reaction temperature (°C)	Acid concentration (% (w/w))	Reaction time (min)	Concentration (g/L)	Yield (%) ^a
	X ₁	X ₂	X ₃	Y	Z
1	-1	-1	-1	1.29	1.58
2	1	-1	-1	4.29	5.26
3	-1	1	-1	4.08	5.00
4	1	1	-1	4.84	5.94
5	-1	-1	1	2.56	3.14
6	1	-1	1	5.12	6.28
7	-1	1	1	4.48	5.49
8	1	1	1	1.59	1.96
9	-1.68	0	0	2.45	3.00
10	1.68	0	0	3.13	3.84
11	0	-1.68	0	1.89	2.32
12	0	1.68	0	3.12	3.82
13	0	0	-1.68	4.49	5.50
14	0	0	1.68	3.84	4.71
15	0	0	0	4.87	5.97
16	0	0	0	4.92	6.03
17	0	0	0	5.02	6.16

^a based on dry weight of raw material

또한 각 전처리 인자의 증가에 따른 furfural 수율 변화를 살펴보면, 반응온도가 170°C에서 190°C로 증가하였을 경우 약 3.68%의 furfural 수율 증가를 보였으며(1번, 2번 실험 조건), 산 농도가 0.5%에서 1.5%로 증가하였을 경우 약 3.42%의 furfural 수율 증가를 나타냈다(1번, 3번 실험 조건). 또한 반응시간이 5분에서 35분으로 증가함에 따라 약 1.56%의 furfural 수율 증가를 확인할 수 있었다(1번, 5번 실험 조건). 이를 통해, 본 실험의 범위에서 반응온도의 변화가 furfural 수율에 가장 영향력 있는 인자임을 확인할 수 있었다. 한편, 반응온도, 산 농도, 반응시간을 모두 증가시켰을 경우 furfural 수율이 0.38% 증가하는 것을 확인할 수 있었고(1, 8번 실험 조건), 이와 같은 결과는 상기 결과와 마찬가지로 furfural이 생성된 후 전처리 조건이 가혹한 환경에서 포름산과

같은 다른 산물로 분해되어 전환되었거나 축합되어 그 수율이 증가 후 다시 감소한 것으로 사료되며, 이전의 연구 결과에서도 일정 이상의 온도나 산 농도 혹은 반응시간에서 furfural 수율이 감소하는 것으로 보고되었다(Lange *et al.*, 2012; Raman과 Gnansounou, 2015). 또한 이는 알데하이드계 물질들이 축합하여 생성되는 휴민이라는 고분자 물질의 형성과도 관련이 있으며, 휴민의 형성은 furfural 수율을 감소시키는 경향이 있으므로 휴민의 생성을 억제하는 연구를 통해 furfural 수율 향상을 기대해 볼 수 있을 것으로 사료된다(GyeongJin *et al.*, 2015).

3.3. 반응표면분석

약산 전처리를 통해 생산된 furfural의 최대 수율

Table 4. The ANOVA table for furfural yields of liquid hydrolyzate from dilute acid pretreatment on the testing sample

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	P-value (Prob > F)	Coefficient	
Model	24394100	9	2710456	8.141158	0.0057	Intercept	4913.567
X ₁	1550218	1	1550218	4.656256	0.0678	a ₁	336.9156
X ₂	1056088	1	1056088	3.172079	0.1181	a ₂	278.0832
X ₃	248104	1	248104	0.745208	0.4166	a ₃	-134.785
X ₁ X ₂	7379855	1	7379855	22.16622	0.0022	a ₁₂	-960.459
X ₁ X ₃	2094080	1	2094080	6.289804	0.0405	a ₁₃	-511.625
X ₂ X ₃	3071392	1	3071392	9.22527	0.0189	a ₂₃	-619.616
X ₁ ²	4788339	1	4788339	14.38231	0.0068	a ₁ ²	-651.725
X ₂ ²	6409978	1	6409978	19.25309	0.0032	a ₂ ²	-754.051
X ₃ ²	310431.4	1	310431.4	0.932416	0.3664	a ₃ ²	-165.942
Residual	2330527	7	332932.4				
Lack of Fit	2318970	5	463794.1	80.26512	0.0124		
Pure Error	11556.55	2	5778.277				
Cor Total	26724627	16					

R-square, 0.9128; adjusted R-square, 0.8007

조건을 탐색하기 위해 반응표면분석법을 실시하였다. 독립변수는 반응온도(X₁), 산 농도(X₂), 반응시간(X₃)으로 전처리 후 생성된 furfural의 농도(Y)를 종속변수로 설정하였고, 반응표면분석을 통해 Equation (1)을 산출하였으며 99%의 신뢰구간을 가지는 것으로 확인되었다(p-value: 0.0057). ANOVA (analysis of variance)와 관련된 내용은 Table 4와 같다.

$$Y = 4.91357 + 0.33692 \times x_1 + 0.27808 \times x_2 - 0.13478 \times x_3 - 0.96046 \times x_1 \times x_2 + 0.51162 \times x_1 \times x_3 - 0.61962 \times x_2 \times x_3 - 0.65173 \times x_1^2 - 0.75405 \times x_2^2 - 0.16594 \times x_3^2$$

Equation (1)

ANOVA 표에 표시된 독립변수와 독립변수 간의 상호작용은 furfural 수율과 유의적인 관계를 가진 인자들로서, 반응온도(X₁)는 93% (p-value: 0.0687), 산 농도(X₂)는 88% (p-value: 0.1181), 반응시간(X₃)은 58% (p-value: 0.4166)의 유의성을 나타냈으며, 상기 결과를 통해 반응온도, 산 농도, 반응시간 순서로

furfural 수율에 대한 영향이 높은 것을 확인할 수 있었다. 반면 두 인자 간의 상호작용의 유의성을 확인한 결과, 반응온도(X₁)-산 농도(X₂)는 99% (p-value: 0.0022), 반응온도(X₁)-반응시간(X₃)은 95% (p-value: 0.0405), 산 농도(X₂)-반응시간(X₃)은 98% (p-value: 0.0189)로, 반응온도와 산 농도의 상호작용이 furfural 수율에 가장 큰 영향을 나타내는 것으로 확인되었다.

Fig. 3은 반응표면분석법으로부터 산출된 식의 2차원 등고선과 3차원 그래프로서, furfural 최적 반응 조건 및 예상되는 최대 furfural 수율을 나타내었다. 반응표면분석으로부터 예상된 전처리 조건(최적조건)은 반응온도 184℃, 산 농도 1.17%, 반응시간 5분으로 확인되었으며, 이때 예상되는 furfural의 최대 수율은 6.37%이었다. 또한, 실제로 상기 조건에서 약산 전처리를 수행한 결과, 6.21%의 furfural 수율을 나타냈고 반응표면분석을 통해 얻어진 예상 수율에 근접한 것을 확인할 수 있었다.

하지만 생성될 수 있는 furfural의 이론적 수율 대

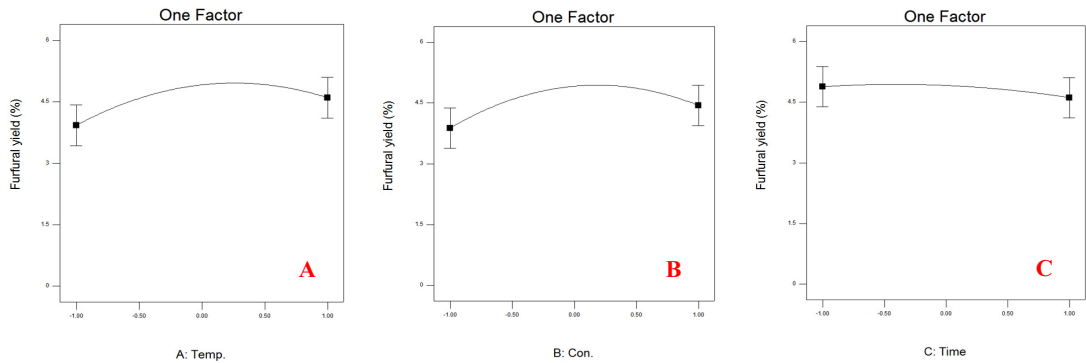


Fig. 1. Independent factor influence on furfural yield at the central point (180°C, 1.0%, 20 min). (A: reaction temperature, B: acid concentration, C: reaction time)

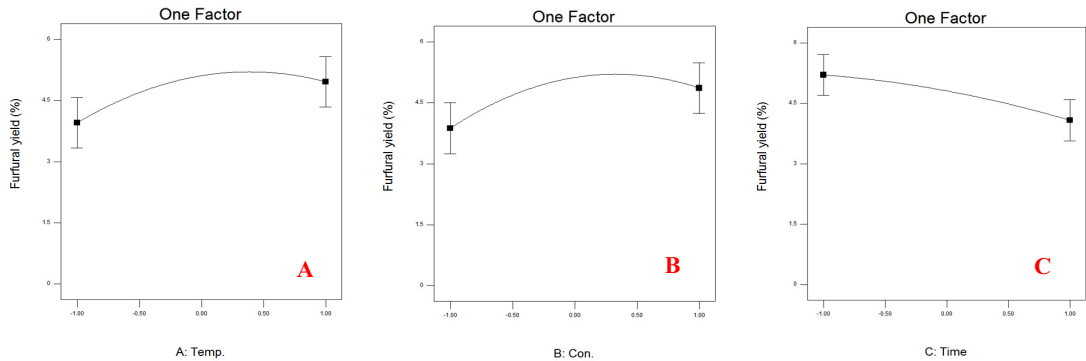


Fig. 2. Independent factor influence on furfural yield at the optimal point (184°C, 1.17%, 5 min). (A: reaction temperature, B: acid concentration, C: reaction time)

비 실제로 생성된 furfural의 수율이 약 70% 이상인 이전 연구들에 비해 본 연구에서는 약 60%로 다소 낮은 값을 나타내었으며, 이는 수피를 포함한 시료의 사용, 전처리 공정 방법 및 조건, 수종의 차이 등에 의한 영향일 것으로 사료된다(Mandalika와 Runge, 2012; Pan *et al.*, 2006).

3.4. Furfural 생성에 대한 각 독립변수의 영향

반응표면분석을 이용하여 각 독립변수의 변화에 따른 furfural의 농도를 평가하였다. 우선 두 변수를 중심값($X_1, X_2, X_3 = 0$ 요인 수준)으로 지정하였을

때 나머지 한 변수의 변화에 따른 furfural 농도를 분석하였으며(Fig. 1), 이어서 두 변수를 최적값($X_1 = 0.4$ 요인 수준, $X_2 = 0.34$ 요인 수준, $X_3 = -1$ 요인 수준)으로 지정하였을 때 나머지 한 변수의 변화에 따른 furfural의 농도를 분석하였다(Fig. 2). 그래프의 X축은 독립변수의 요인 수준으로 -1부터 1까지 범위를 나타냈고, Y축은 furfural의 농도(g/L)로 0부터 6까지의 범위를 나타냈다.

Fig. 1A와 Fig. 2A는 반응온도에 따른 furfural 농도의 변화를 나타낸 것으로, 반응온도가 증가함에 따라 furfural의 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만 두 경우 모두 약 0.4 요인 부근 이상에서 furfural 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는

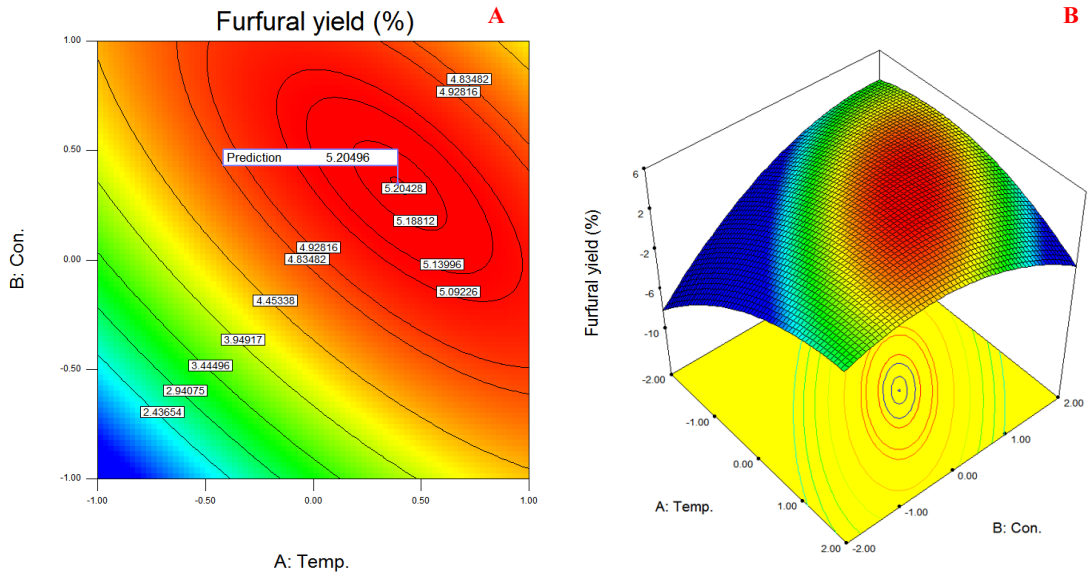


Fig. 3. The contour and 3D plot of RSM showing effects of three factors on furfural yield (% on a dry weight basis) of liquid hydrolyzate from *Quercus mongolica* by dilute acid pretreatment. (A: contour, B: 3D plot).

반응온도가 높아질수록 furfural이 축합하여 불용성의 휴민을 생성하기 때문에 사료된다(Cai *et al.*, 2014). 산 농도에 따른 furfural 농도 변화에서도 산 농도가 증가할수록 furfural 농도가 높아짐을 확인할 수 있었으며, 다른 두 독립변수를 최적값으로 설정하였을 때 furfural 농도는 산 농도 0.34 요인 수준 이상에서 감소하였고(Fig. 2B), 중심값으로 설정하였을 때는 비교적 낮은 요인 수준에서 furfural 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1B). 이와 같이, 반응온도와 산 농도가 증가함에 따라 furfural의 농도가 증가하다가 일정 온도나 농도 이상에서 감소하는 경향이 나타났다. 이는 바이오매스(억새)의 약산 전처리 시 반응온도 165℃ 내외 또는 산 농도 5% 내외에서 furfural 수율 감소를 확인했던 선행 연구 결과의 경향과도 유사하였다(Jeong, 2014).

한편, 반응시간의 변화에 따른 furfural의 농도 결과, 다른 두 독립변수를 중심값 또는 최적값으로 설정하였을 경우, 각각 -0.3 및 -1 요인 수준 부근에서 가장 높은 furfural 농도를 나타냈다(Fig. 1C, Fig. 2C). 이와 같은 결과는 반응온도와 산 농도의 증가를

통해 보다 짧은 반응 시간에서도 furfural로의 전환이 충분히 이루어진 것으로 사료되며, 이는 산의 농도가 증가할수록 짧은 반응시간에서 높은 furfural 수율을 나타내는 이전의 연구 결과와도 유사한 경향을 나타내었다(GyeongJin *et al.*, 2015). 따라서 이와 같은 결과를 바탕으로, 독립변수(인자)의 조절을 통해 보다 효과적인 furfural 획득이 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 약산 전처리한 신갈나무로부터 유용 화합물인 furfural을 생산하고, 반응표면분석법을 이용하여 최적 전처리 조건 탐색과 전처리 조건이 furfural 수율에 미치는 영향을 확인하였다. 반응표면 분석법 중 중심합성계획을 이용하여 반응온도(X_1), 산 농도(X_2), 반응시간(X_3)을 조절하고 각각 다른 17 가지의 전처리 조건에서 실험을 실시하였다. 그 결과, 전처리 조건 중 반응온도(X_1)가 furfural 수율에 가장 큰 영향을 미치는 단일 독립변수로 확인되었으

며, 두 변수의 영향을 함께 고려하였을 경우 반응온도(X_1)-산 농도(X_2)의 상호작용이 가장 유의적인 상관관계로 나타났다. 이를 바탕으로, 반응표면분석을 통해 계산된 최대 furfural 수율을 위한 전처리 조건은 반응온도(X_1) 184°C, 산 농도(X_2) 1.17%, 반응시간(X_3) 5분이었으며, 예상 furfural 수율은 초기 시료 중량 대비 6.37%임을 확인할 수 있었다. 또한, 실제로 상기 조건에서 약산 전처리를 수행한 결과, 6.21%의 furfural 수율을 나타냈고 반응표면분석을 통해 얻어진 예상 수율에 근접한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 반응표면 분석법을 이용하여 furfural 생산을 위한 신갈나무의 약산 전처리 최적화를 실시할 수 있었으며, furfural 생성에 영향을 미치는 전처리 조건(독립변수 및 상호 관계)을 통계적으로 수치화할 수 있었다. Furfural 수율을 높이기 위한 추후 실험으로는 furfural 생성을 저해하는 인자(축합반응, 휴민 형성 등)에 대한 연구를 진행하고 있으며, 본 실험의 결과를 통해, 목질계 바이오매스 유래의 furfural 생산 연구에 보탬이 될 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 산림청의 임업기술연구개발사업(S111314L010110)의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

REFERENCES

- Agirrezabal-Telleria, I., Gandarias, I., Arias, P. 2013. Production of furfural from pentosan-rich biomass: analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping. *Bioresource technology* 143(1): 258-264.
- Borges da Silva, E.B., Zabkova, M., Araújo, J., Cateto, C., Barreiro, M., Belgacem, M., Rodrigues, A. 2009. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design* 87(9): 1276-1292.
- Bozell, J.J., Petersen, G.R. 2010. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “top 10” revisited. *Green Chemistry* 12(4): 539-554.
- Cai, C.M., Zhang, T., Kumar, R., Wyman, C.E. 2014. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89(1): 2-10.
- Dussan, K., Girisuta, B., Haverty, D., Leahy, J., Hayes, M. 2013. Kinetics of levulinic acid and furfural production from *Miscanthus × giganteus*. *Bioresource technology* 149(1): 216-224.
- Gallezot, P. 2012. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews* 41(4): 1538-1558.
- González-Delgado, Á.-D., Kafarov, V. 2011. Microalgae based biorefinery: Issues to consider. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* 4(4): 5-22.
- Jeong, G.-T., 2014. Production of chemical intermediate furfural from renewable biomass *Miscanthus* Straw. *Korean Chem. Eng. Res.* 52(4): 492-496.
- GyeongJin, S., SoYeon, J., HongJoo, L., JaeWon, L. 2015. Furfural production and recovery by two-stage acid treatment of lignocellulosic biomass. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 43(1): 76-85.
- Jeong, G.T. 2014. Production of chemical intermediate furfural from renewable biomass *Miscanthus* straw. *Korean Chem. Eng. Res.* 52(4): 492-496.
- John, R.P., Anisha, G., Nampoothiri, K.M., Pandey, A. 2011. Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol. *Bioresource Technology* 102(1): 186-193.
- Karinen, R., Vilonen, K., Niemelä, M. 2011. Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions

- of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* 4(8): 1002-1016.
- Kim, H.Y., Lee, J.W., Jeffries, T.W., Choi, I.G. 2011. Evaluation of oxalic acid pretreatment condition using response surface method for producing bio-ethanol from Yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) by simultaneous saccharification and fermentation. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 39(1): 75-85.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(8): 3713-3729.
- Lange, J.P., van der Heide, E., van Buijtenen, J., Price, R. 2012. Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* 5(1): 150-166.
- Lee, J.W., Rodrigues, R.C., Kim, H.J., Choi, I.-G., Jeffries, T.W. 2010. The roles of xylan and lignin in oxalic acid pretreated corncob during separate enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource technology* 101(12): 4379-4385.
- Lee, Y.J., Lim, J.L., Lee, K.H., Heo, T.Y. 2012. Optimization of coagulation conditions for the drinking water treatment using response surface method (RSM). *Korean Society of Water Science and Technology* 20(5): 81-89.
- Mandalika, A., Runge, T. 2012. Enabling integrated biorefineries through high-yield conversion of fractionated pentosans into furfural. *Green Chemistry* 14(11): 3175-3184.
- Mamman, A.S., Lee, J.M., Kim, Y.C., Hwang, I.T., Park, N.J., Hwang, Y.K., Chang, J.S., Hwang, J.S. 2008. Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2(5): 438-454.
- Mood, S.H., Golfeshan, A.H., Tabatabaei, M., Jouzani, G.S., Najafi, G.H., Gholami, M., Ardjmand, M. 2013. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27(1): 77-93.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology* 96(6): 673-686.
- Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B. 2000. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource technology* 74(1): 25-33.
- Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., Saddler, J. 2006. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields. *Biotechnology and bioengineering* 94(5): 851-861.
- Pettersen, R.C. 1984. The chemical composition of wood. *The chemistry of solid wood* 207(1): 57-126.
- Raman, J.K., Gnansounou, E. 2015. Furfural production from empty fruit bunch-A biorefinery approach. *Industrial Crops and Products* 69(1): 371-377.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. 2008. In Laboratory Analytical Procedure No. TP-510-42618. NREL, Golden, CO.
- Werpy, T., Petersen, G., Aden, A., Bozell, J., Holladay, J., White, J., Manheim, A., Eliot, D., Lasure, L., Jones, S. 2004. Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars

신갈나무 약산 전처리 공정 중 반응표면분석법을 이용한 액상 가수분해물의 furfural 수율 탐색

and synthesis gas. DTIC Document.

Yan, K., Wu, G., Lafleur, T., Jarvis, C. 2014.
Production, properties and catalytic hydro-

genation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. Renewable and Sustainable Energy Reviews 38(1): 663-676.