

Bioethanol Production from Macroalgal Biomass

Chae Hun Ra, In Young Sunwoo and Sung-Koo Kim*

Department of Biotechnology, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

Received July 27, 2016 / Revised August 23, 2016 / Accepted August 23, 2016

Seaweed has high growth rate, low land usage, high CO₂ absorption and no competition for food resources. Therefore, the use of lignin-free seaweed as a raw material is arising as a third generation biomass for bioethanol production. Various pretreatment techniques have been introduced to enhance the overall hydrolysis yield, and can be categorized into physical, chemical, biological, enzymatic or a combination. Thermal acid hydrolysis pretreatment is one of the most popular methods to attain high sugar yields from seaweed biomass for economic reasons. At thermal acid hydrolysis conditions, the 3,6-anhydro-galactose (AHG) from biomass could be converted to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), which might inhibit the cell growth and decrease ethanol production. AHG is prone to decomposition into HMF, due to its acid-labile character, and subsequently into weak acids such as levulinic acid and formic acid. These inhibitors can retard yeast growth and reduce ethanol productivity during fermentation. Thus, the carbohydrates in seaweed require effective treatment methods to obtain a high concentration of monosaccharides and a low concentration of inhibitor HMF for ethanol fermentation. The efficiency of bioethanol production from the seaweed biomass hydrolysate is assessed by separate hydrolysis and fermentation (SHF). To improve the efficiency of the ethanol fermentation of mixed monosaccharides, the adaptation of yeast to high concentration of sugar could make simultaneous utilization of mixed monosaccharides for the production of ethanol from seaweed.

Key words : Enzymatic saccharification, ethanol, macroalgae, pretreatment, yeast

서 론

인구의 증가와 산업혁명을 통한 산업화에 따라 인류는 지난 100여년 동안 화석연료를 사용하였으며, 에너지 고갈과 기후 변화에 따른 기상이변 및 지구온난화와 같은 환경문제에 직면해 있다. 이에 따라 전 세계적으로 기존의 석유기반의 연료 및 화학물질 산업에서, 지속 가능한 생물자원인 바이오매스 기반의 바이오 산업(Bio-refinery)으로 연구 및 기술개발을 지속적으로 높이고 있다[18, 20].

바이오에너지 생산을 위한 생물자원인 바이오매스는 1, 2, 3세대로 구분이 가능하며, 1세대 바이오매스는 당류, 곡물과 식물류이다. 탄수화물 함량이 높은 옥수수, 사탕수수 등은 당화와 발효를 거쳐 바이오에탄올로 전환할 수 있으며, 지방 함량이 높은 유채유, 팜유, 대두유 등은 전이에스테르화반응을 통해 바이오디젤로 전환할 수 있다. 그러나 1세대 바이오매스는 원료이자 식량인 곡물자원의 가격 상승과 윤리적인 문제, 지구온난화로 인한 기상 이변, 도시화에 의한 경작지 감소로

인해 바이오에너지 가격의 경쟁력 확보가 어렵게 되었다[2]. 2세대 바이오매스는 폐목재와 식물 줄기 등의 목질계 바이오매스로 전처리, 당화 및 발효를 거쳐 바이오에탄올을 생산하는데 주로 이용 되는데, 목질계 바이오매스를 구성하는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 중 셀룰로오스만이 당화 및 발효 공정을 통해 바이오에탄올로 전환될 수 있다. 따라서 불규칙적이고 복잡한 구조를 가지는 리그닌과 헤미셀룰로오스에 대한 전처리 기술개발은 미국 에너지부가 지난 30년간 많은 연구비를 투자해 왔지만 아직까지도 기술장벽을 넘지 못하고 있다[25]. 따라서 3세대 바이오매스인 해조류는 육상계 바이오매스의 한계를 극복할 수 있는 차세대 바이오매스로서 새롭게 조명받기 시작하였으며, 바이오연료로서의 활용에 초점을 맞추어 해조류의 생태, 바이오매스의 생산과정과 바이오연료 생산, 경제성 평가 등 다방면으로 새로운 재생 가능한 에너지원 개발에 많은 노력을 기울이고 있다[16]. 해조류를 이용한 바이오에너지의 생산은 삼면이 바다인 우리나라에 적합하며, 해조류가 성장하는 동안 이산화탄소를 소모하는 닫힌 탄소순환(closed carbon circulation)으로 이산화탄소 방출량 감소 등 생태계의 안정화에 기여한다.

해조류는 바다에 사는 조류를 통틀어 말하며, 부유생활을 하는 미세조류(식물플랑크톤)와 고착생활을 하는 대형 조류로 구분된다. 대형조류에는 녹조류, 갈조류, 홍조류로 구성되어 있으며, 탄수화물을 구성하는 당 및 함량은 종류에 따라 다양하지만 20-60%의 탄수화물을 함유하고 있다[4]. 녹조류는 파

*Corresponding author

Tel : +82-51-629-5868, Fax : +82-51-629-5863

E-mail : skkim@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

래와 청각 등이 대표 종으로서 48-55%의 총 탄수화물 함량을 가지며, cellulose, pectin, mannan 및 xylan 등의 다당류를 포함하고 있다. 홍조류는 김과 우뚝가사리가 대표종으로서 53-70%의 총 탄수화물 함량과 agarose, carrageenan 및 porphyran 등의 다당류가 포함되어 있다. 갈조류는 미역, 다시마, 툇, 모자반 등이 대표종으로서 45-60%의 총 탄수화물 함량과 alginate, fucoidan, laminaran 및 mannitol 등의 다당류 및 당당류를 포함하고 있다(Table 1). 따라서 본고에서는 최근 연구되고 있는 다양한 해조류를 이용한 산 촉매 열가수분해 전처리와 효소 당화, 해조류 가수분해산물을 이용한 바이오에탄올 생산에 대하여 간략하게 소개하고자 한다.

해조류를 이용한 전처리

해조류를 이용한 에탄올 발효를 위해서는 전처리 과정이 필요하며, 다양한 물리적, 화학적, 생물학적 처리로 당화효율을 증가시킬 수 있다. 화학적 전처리 방법인 황산의 사용은 바이오 매스의 구조를 가수분해에 용이하게 전환시키고 해조류에는 리그닌이 없기 때문에 신속하게 가수분해를 시킬 수 있어 당을 효율적으로 분해 가능하다는 장점이 있다[1, 2]. 해조류의 다당체 분해를 위해 희석된 산을 첨가하는 열처리 방법을 산 촉매 열가수분해법(thermal acid hydrolysis)이라 한다. 산 촉매 열가수분해법은 리그노셀룰로직 바이오매스에서 경제적인 이유로 널리 사용되는 전처리법이며, 높은 효율로 단당 분해가 가능하다. Table 2와 같이 다양한 육상계 바이오

매스와 해조류를 이용하여 산촉매 열가수분해를 실시한 결과를 정리하였다[3, 7, 10, 24, 25, 29]. 하지만 대부분의 산 촉매 열가수분해 전처리는 얻어지는 단당을 이용하여 바이오에탄올로 전환하는 것이 주목적이지만 저해물질의 생성저해나 복합당에 대한 에탄올 전환율을 높일 수 있는 가수분해에 대한 효율성에 대한 재고도 필요하다[12].

한편, 산 촉매 열가수분해 전처리 방법은 저해물질을 생성시키기도 하는데, 고온전처리 과정 중 오탄당의 탈수반응에서 furfural을 생성시키며, 육탄당의 탈수 반응에서 5-hydroxymethylfurfural (HMF)를 생성시킨다[15]. 이러한 저해물질들은 미생물의 효소적·생물학적 활성, 단백질과 RNA 생합성을 저해시켜 바이오에탄올 발효를 저해시킨다[26]. 그러나 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 일부 특정 효모에 의한 생물학적 전환능력으로 저해물질 HMF를 비저해물질(2,5-bis-hydroxymethylfuran)로 전환됨이 HPLC로 분석한 결과 확인되었다[21]. 따라서 이러한 효모의 생물학적 전환을 이용하면 저해물질인 HMF의 추가적인 제거공정 없이 에탄올 발효 효율을 높일 수 있는 가능성을 가지고 있다.

해조류를 이용한 효소 당화

해조류 바이오매스에 포함되어 있는 풍부한 다당체는 Fig. 2와 같은 구조로 되어 있다[28]. Laminarin은 갈조류의 주된 저장성 다당류로, 주로 β-1,3 결합으로 구성된 glucan으로 되어 있으며, 약간의 β-1,6 결합분자가 있으며, D-glucose 이외에

Table 1. Composition of typical seaweeds

Species	Seaweed	Composition (%)				
		Crude protein	Crude lipid	Crude ash	Carbohydrate	Main carbohydrate
Red seaweed	<i>Gelidium amansii</i>	18.3	0.03	7.4	74.4	Cellulose, Xylan,
	<i>Hypnea charoides</i>	18.4	1.5	22.8	57.3	Mannan, Agar,
	<i>Carpopeltis cornea</i>	23.4	0.4	15.6	60.7	Carrageenan
Brown seaweed	<i>Saccharina Japonica</i>	10.6	1.6	21.8	66.0	Cellulose, Alginate,
	<i>Undaria pinnatifida</i>	23.8	3.5	29.5	43.2	Fucoidan, Laminaran,
	<i>Hijikia fusiforme</i>	9.8	1.2	41.5	47.5	Mannitol
Green seaweed	<i>Enteromorpha Intestinalis</i>	31.6	1.8	29.2	37.4	Cellulose, Mannose, Xylan, Starch
	<i>Caulerpa lentillifera</i>	21.7	1.2	41.6	35.5	
	<i>Capsosiphon Fulvescens</i>	30.4	0.6	32.9	36.1	

Table 2. Pretreatment conditions for macroalgae and various terrestrial biomass

Enzyme	T (°C)	Time (min)	H ₂ SO ₄	Reference
Mixed wood (10% birch and 90% maple)	230	0.12	1.17 (w/w %)	[29]
Wheat straw and aspen wood	140	60	0.50 (v/v)	[7]
Olive tree-biomass	170-210		0.2-1.4 (w/w %)	[10]
Corn stover	180-200	1	0.03-0.06 g acid/g dry biomass	[10]
Rye straw and Bermuda grass	121	90	1.5 (w/w %)	[25]
Macroalgae (<i>Sargassum</i> spp.)	115	86-90	3.36-4.15 (w/v)	[3]
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	140	5	1.0 (w/v %)	[24]

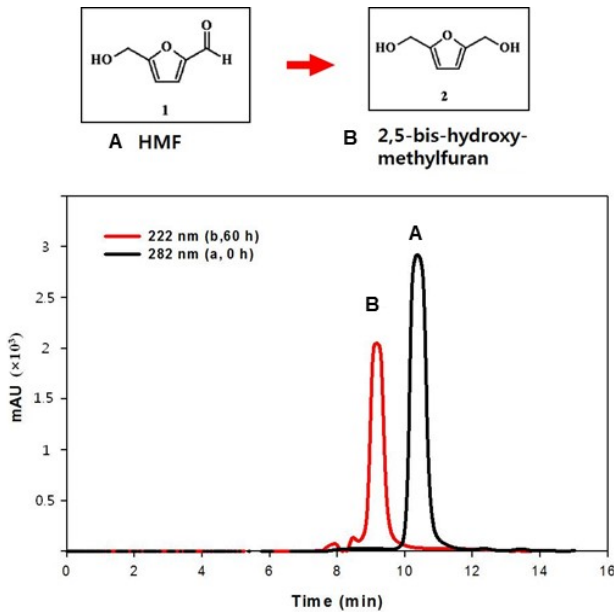


Fig. 1. HPLC profile of HMF (A) and 2,5-bis-hydroxymethylfuran (B) during bioethanol fermentation using *P. stipitis* KCTC 7228. [21]. The HMF peak was detected in seaweed hydrolysate at 282 nm (A, 0 hr of fermentation). No HMF peak was detected at 282 nm after fermentation; however, 2,5-bis-hydroxymethylfuran was detected at 222 nm (B, 60 hr of fermentation).

미량의 D-mannitol을 함유하고 있다. 또한 alginate는 β-D-mannuronate와 α-L-guluronic acid가 α-1,4 혹은 β-1,4 결합으로 형성되어 있다. Fucoidan은 갈조류의 불균일 중합체 (heterogeneous polysaccharide)로, α-L-fucose-4-sulfate와 소량의 D-xylose, D-galactose, D-mannose 그리고 uronic acid가 α-1,2 결합 또는 α-1,3으로 구성되어 있다. Agar는 홍조류의 세포벽을 구성하는 점질성 복합 다당류로, β-(1-3)-D-galactose와 α-(1-3)-3,6-anhydro-D-galactose가 교차 결합한 상태로 구성되어 있다. 또한 carrageenan은 점질성 다당류로, β-D-galactose와 α-D-galactose로 구성되어 있다. Starch는 녹조류의

저장성 다당류로, α-1,4 혹은 α-1,6 결합으로 구성된 D-glucose로 구성되어 있다. Cellulose는 녹조류와 다른 여러 조류의 세포벽을 구성하는 성분으로서, β-1,4 결합으로 구성된 D-glucose로 구성되어 있다(Fig. 2).

Table 3에 제시한 여러 상용효소를 이용하여 해조류의 당당화를 산업적으로 진행하고 있다[14]. 산 촉매 열가수분해와 효소당화를 이용한 전처리로, 다시마(*Saccharina japonica*)를 염산(0.1N-HCl, 121°C, 15 min)으로 처리한 후, 복합효소 (Celluclast 1.5L/Viscozyme L 1:1, 1 ml (v/w), 50°C, 24 hr)로 가수분해하여 37.6%의 환원당을 얻은 연구[11]와, 동일한 종류인 다시마(*Saccharina japonica*)에서 alginate 추출 후의 폐기물인 잔류물을 대상으로 황산(1% H₂SO₄, 121°C, 1 hr)으로 처리 후, 상용효소 두 종류를 혼합(Cellulase/Cellobioase, 50°C, pH 4.8, 48 hr)하여 27.8%의 글루코오스를 얻은 연구[8]를 찾아볼 수 있다. 또한 우뚝가사리(*Gelidium amansii*)를 대상으로 황산(0.5% H₂SO₄, 121°C, 45 min)으로 처리 후, 상용효소(mixed enzyme: Celluclast 1.5L and Viscozyme L, 45°C, pH 4.5, 48 hr)로 가수분해하여 41.3%의 당당을 얻었음을 보고하였다[6].

해조류를 이용한 바이오에탄올의 생산

일반적으로 에탄올 발효는 고전적인 발효기술이기는 하나 원료의 분쇄, 증자, 당화, 발효, 증류의 공정을 거쳐야 하는 단계적이면서 복합적인 미생물 및 효모 발효공정인 것이 특징이다. 특히, 해조류를 이용한 에탄올 발효는 galactose, glucose, mannitol, xylose, arabinose등과 같은 혼합 당이 생산되므로, 이에 대한 sugar uptake개선과 에탄올 생산 수율을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다[27]. 다양한 효모 균주와 해조류를 이용한 바이오에탄올 생산을 비교하여 Table 4에 정리하였다[5, 6, 9, 13, 19, 22]. 홍조류인 우뚝가사리와 꼬시래기 등 (*G. amansii*, *Gracilaria verrucosa*, *Kappaphycus alvarezii*), 다시마 (*S. japonica*), 미역(*U. pinnatifida*)을 대상으로 산 촉매 열가수분해와 효소 당화를 적용한 후, *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis*, *Pichia angophorae*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida*

Table 3. Properties of enzymatic saccharification from seaweeds [14]

Enzymes	Properties
Novoprime B 959	Cellulase
Viscozyme L	Multi-enzyme complex (cellulase, arabanase, beta-glucanase, hemicellulose and xylanase)
Termamyl 120 L	Alpha-amylase
AMG 300 L	Glucoamylase
Viscoferm	Beta-glucanase (endo-1,3 (4)-), cellulase, xylanase (endo-1,4-)
Ultraflo Max	Xylanase (endo-1,4-), beta-glucanase (endo-1,3 (4)-)
Viscoflow MG	Beta-glucanase (endo-1,3 (4)-), cellulase, alpha-amylase, xylanase
Mannaway 4.0 T	Mannanase
Pectinex Ultra SP-L	Pectinase, hemicellulase
Citrozye Ultra L	Pectinase (polygalacturonase)
Celluclast 1.5 L	Cellulase
Celic CTec2	Cellulase, xylanase

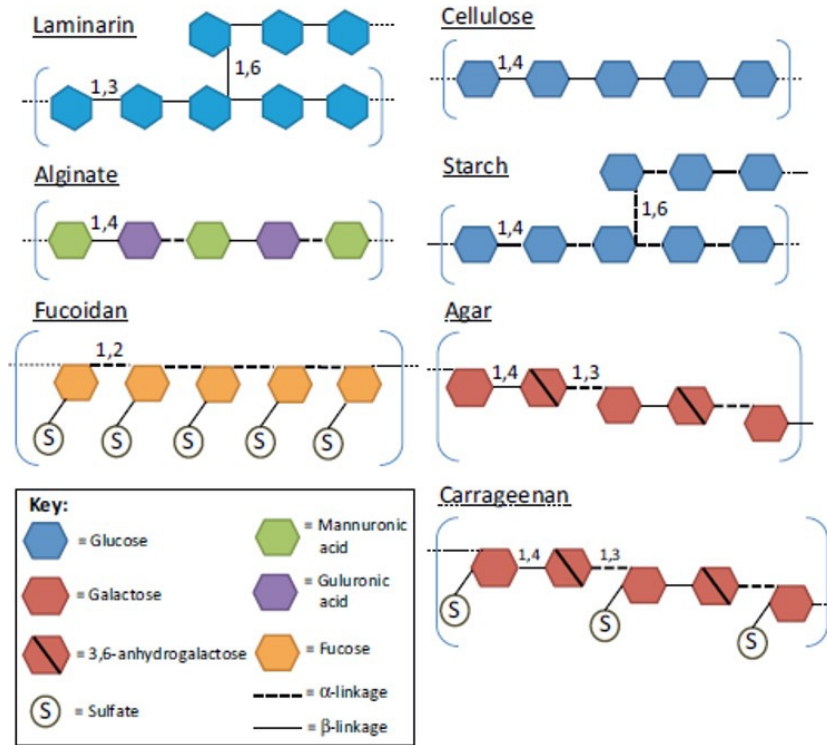


Fig. 2. Structural information about polysaccharides abundant in seaweed biomass [28].

Table 4. Yeast species and fermentation conditions of various seaweeds

Microorganisms	Temp (°C)	pH	Seaweed (macroalgae)	Incubation time (hr)	Ethanol (g/l)	Reference
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	30	4.0	<i>Gelidium amansii</i> , <i>Saccharina japonica</i> ,	72-132	10-19	[5]
		-6.0	<i>Undaria pinnatifida</i> , <i>Gracilaria verrucosa</i>			[9]
<i>Pichia stipitis</i>	30	4.0	<i>Gelidium amansii</i> , <i>Gracilaria verrucosa</i>	72	16-21	[6]
<i>Pichia angophorae</i>	30	4.0	<i>Saccharina japonica</i> , <i>Undaria pinnatifida</i>	132	8-12	[13]
		-6.0				[5]
<i>S. cerevisiae</i> , <i>K. marxianus</i>	30	4.0	<i>Kappaphycus alvarezii</i>	72	11-16	[19]
<i>C. lusitaniae</i>		-6.0				
<i>Candida tropicalis</i>	30	4.0	<i>Gelidium amansii</i>	72	16-20	[22]
		-6.0				

tropicalis 등의 효모 균주를 이용하여 8 g/l에서 20 g/l의 바이오에탄올을 각각 생산하였다.

한편, Cho 등[6]은 우뭇가사리(*G. amansii*)로부터 산촉매 열가수분해와 효소 당화를 실시한 후, *Pichia stipitis* KCTC7228과 *Saccharomyces cerevisiae* KCCM 1129를 이용하여 11.2 g/l와 6.9 g/l의 에탄올을 각각 생산하였으나, 갈락토스 당의 흡수율과 에탄올 생산 효율이 낮다는 것을 알 수 있었다. 따라서 다양한 단당들의 흡수율을 높이기 위해 고농도 갈락토스 당에 효모를 순치(adaptive evolution)한 결과, *P. stipitis*와 *S. cerevisiae*로부터 에탄올을 각각 16.6 g/l와 14.6 g/l를 생산하였다. 이론적인 수율(0.51)과 비교하였을 때, *P. stipitis*와 *S. cerevisiae*로부터

0.50과 0.44를 나타내는데, 이는 해조류 당으로부터 거의 최대치의 ethanol 전환을 달성하였다고 할 수 있다. 따라서 갈락토스와 같은 특정 당에 고농도 순치하는 것은 글루코스 기질저해로부터 효과적으로 갈락토스를 흡수할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

또한 Ra 등[23]은 특정 당에 순치한 효모의 대사경로는 글루코스가 있을 때 글루코스 인산화 과정에서 생성된 Snf1p, Cyc8p, Tup1p, Mig1p 저해인자들 중 특히 Mig1p이 GAL genetic switch의 활성인자인 Gal4p를 억제하고 또한 저해인자인 Gal80p도 Gal4p를 함께 억제한다. 글루코스가 다 사용되고 나면 저해인자인 Mig1p은 감소하고 GAL genetic switch의 센

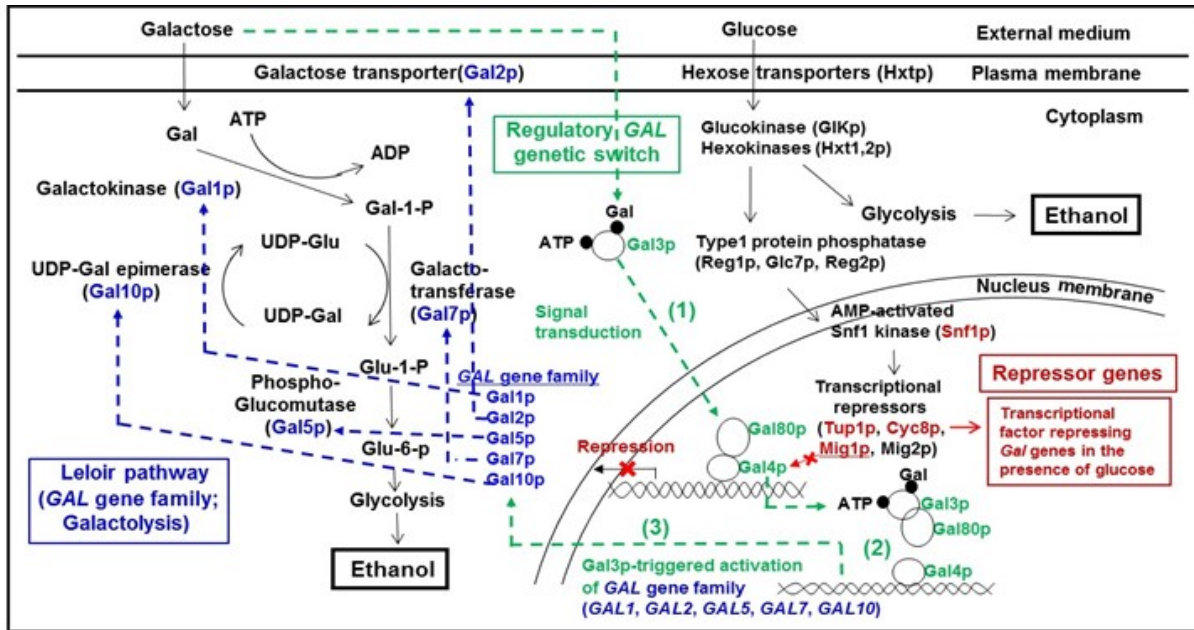


Fig. 3. Diagram of the reactions in the integrated model of *S. cerevisiae* KCCM 1129 non-adapted and adapted to galactose [23]. The galactose Leloir pathway is indicated in blue, regulatory GAL genetic switch in green, and glucose phosphorylation-dependent pathway in red.

서인 Gal3p가 galactose를 인식하고 핵 안에서 활성인자 Gal4p를 억제하고 있는 저해인자인 Gal80p에 결합하여 Gal4p를 활성화시킨다. 따라서 활성화된 Gal4p는 GAL gene family인 Gal1p, Gal2p, Pgm1p/Pgm2p (Gal5p), Gal7p, Gal10p를 활성화시켜 galactose를 uptake한다(Fig. 3). 따라서 고농도 당 순치에 대한 메커니즘을 알아보기 위해 GAL gene family (Leloir pathway), GAL genetic switch 조절유전자, 그리고 repressor 유전자들의 상대적인 mRNA 발현량을 비교해보았다. 그 결과 고농도 당 순치를 하였을 때, 활성화된 조절유전자 Gal4p는 GAL gene family인 Gal1p, Gal2p, Pgm1p/Pgm2p (Gal5p), Gal7p, Gal10p를 활성화시켜 galactose의 흡수효율이 높아지는 것으로 확인되었다.

결론

해조류 바이오에탄올 생산공정은 일반적으로 전처리, 당화 공정, 발효공정, 분리 및 정제공정으로 구성된다. 이러한 공정 중에서 전처리, 당화공정을 합한 가수분해 공정, 생물학적 전환을 통한 저해물질의 특성, 복합 당에 대한 고농도 당 순치 및 기작, 다양한 효모를 이용한 에탄올 발효 공정의 특성을 설명하고, 다양한 문헌들을 통해 각각의 해조류별 연구들을 비교 분석하였다. 따라서 탄수화물의 구성 성분, 구성 비율 등을 고려한 적절한 가수분해가 이루어져야 저해물질 생성의 최소화 및 안정적인 에탄올 발효와 생산이 이루어질 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 단일 효소보다는 복합효소를 사용하는 것이 당화효율을 높이는 시너지 효과가 있음을 알 수 있었

고, 보다 효율적이고 경제적인 당화공정에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다. 해조류로부터 생성된 혼합 당의 흡수를 위해 고농도 당 순치(adaptive evolution)를 수행한 결과 기존 에탄올 발효방식과 달리 고농도 당에 순치된 효모의 에탄올 발효 수율이 전반적으로 향상되는 것을 확인하였다.

최근 미국 셰일오일 산업의 영향과 석유수출국기구(OPEC)의 유류감산 협의 실패로 유가가 배럴 당 45 달러 이하까지 떨어져 바이오에너지의 가격경쟁력이 약화되고 있다. 하지만, 전 세계적으로 지난 100여 년간 사용한 화석연료로 인해 국내의 기온상승, 극한기상, 해수면 상승 등 한반도 기후 변화 영향이 심화되고 있으며 이로 인한 사회적 비용이 증가하고 있다. 따라서 국내 바이오에탄올 연구개발에서 가장 중요한 문제는 지속적인 바이오매스 확보와 생산단가의 문제이다. 이를 해결하기 위해서는 전략적으로 유용한 폐자원의 친환경 순환 에너지 체계 구축을 통해 폐해조류로 인한 해양 환경 문제와 바이오에너지 생산을 동시에 포용할 수 있는 새로운 패러다임의 전환이 필요하다. 그러므로 바이오에탄올 기술개발을 수행하면서 해양의 환경적인 문제도 해결하고 현장에 즉시 적용할 수 있는 연구가 더욱 활발히 이루어져야 될 것으로 예측된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2013 R1A1A2059095).

References

- Adams, J. M., Gallagher, J. A. and Donnison, I. S. 2009. Fermentation study on *Saccharina latissima* for bioethanol production considering variable pretreatment. *J. Appl. Phycol.* **21**, 569-574.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D. B. 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnol. Advan.* **29**, 675-685.
- Borines, M. G., de Leon, R. L. and Cuello, J. L. 2013. Bioethanol production from the macroalgae *Sargassum* spp. *Bioresour. Technol.* **138**, 22-29.
- Chandini, S. K., Ganesan, p., Suresh, P. V. and Bhaskar, N. 2008. Seaweeds as source of nutritionally beneficial compounds-A review. *J. Food Sci. Technol.* **45**, 1-13.
- Cho, Y. K., Kim, H. J. and Kim, S. K. 2013. Bioethanol production from brown seaweed, *Undaria pinnatifida*, using NaCl acclimated yeast. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **36**, 713-719.
- Cho, H. Y., Ra, C. H. and Kim, S. K. 2014. Ethanol production from the seaweed *Gelidium amansii*, using specific sugar acclimated yeasts. *J. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 264-269.
- Grohmann, K., Torget, R. and Himmel, M. 1985. Chemomechanical pretreatment of biomass. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **15**, 59-80.
- Ge, L., Wang, P. and Mou, H. 2011. Study on saccharification techniques of seaweed wastes for the transformation of ethanol. *Renew. Energy* **36**, 84-89.
- Jang, J. S., Cho, Y. K., Jeong, G. T. and Kim, S. K. 2012. Optimization of saccharification and ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from seaweed, *Saccharina japonica*. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **35**, 11-18.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J. and Stroeve, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 3713-3729.
- Kim, N. J., Li, H., Jung, K. S., Chang, H. N. and Lee, P. C. 2011. Ethanol production from marine algal hydrolysates using *Escherichia coli* KO11. *Bioresour. Technol.* **102**, 7466-7469.
- Kim, S. R., Ha, S. J., Wei, N., Oh, E. J. and Jin, Y. S. 2012. Simultaneous co-fermentation of mixed sugars: a promising strategy for producing cellulosic ethanol. *Trends Biotechnol.* **30**, 274-282.
- Kim, H. J., Ra, C. H. and Kim, S. K. 2013. Ethanol production from seaweed (*Undaria pinnatifida*) using yeast acclimated to specific sugars. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **18**, 533-537.
- Kim, A. R., Kim, D. H. and Jeong, G. T. 2015. Optimum reaction condition of enzymatic hydrolysis for production of reducing sugar from *Enteromorpha intestinalis*. *KSBB Journal.* **30**, 53-57.
- Larsson, S., Palmqvist, E., Hahn-Hagerdal, B., Tengborg, C., Stenberg, K., Zacchi, G. and Nilvebrant, N. O. 1999. The generation of inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzyme Microb. Technol.* **24**,151-159.
- Luning, K. and Pang, S. J. 2003. Mass cultivation of seaweeds: Current aspects and Approaches. *J. Appl. Phycol.* **15**, 115-119.
- Liu, Z. L., Slininger, P. J., Dien, B. S., Berhow, M. A., Kurtzman, C. P. and Gorsich, S. W. 2004. Adaptive response of yeasts to furfural and 5-hydroxymethylfurfural and new chemical evidence for HMF conversion to 2,5-bis-hydroxymethylfuran. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **31**, 345-352.
- Lee, S. M., Choi, I. S., Kim, S. K. and Lee, J. H. 2009. Production of bio-ethanol from brown algae by enzymic hydrolysis. *KSBB J.* **24**, 483-488.
- Nguyen, T. H., Ra, C. H., Sunwoo, I. Y., Jeong, G. T. and Kim, S. K. 2016. Evaluation of galactose adapted yeasts for bioethanol fermentation from *Kappaphycus alvarezii* hydrolysates. *J. Microbiol. Biotechnol.* **26**, 1264-1271.
- Park, J. I., Woo, H. C. and Lee, J. H. 2008. Production of bio-energy from marine algae: status and perspectives. *Kor. Chem. Eng. Res.* **46**, 833-844.
- Ra, C. H. Jeong, G. T., Shin, M. K. and Kim, S. K. 2013. Biotransformation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by *Schefferomyces stipitis* during ethanol fermentation of hydrolysate of the seaweed *Gelidium amansii*. *Bioresour. Technol.* **140**, 421-425.
- Ra, C. H., Jung, J. H., Sunwoo, I. Y., Jeong, G. T. and Kim, S. K. 2015a. Enhanced ethanol production by fermentation of *Gelidium amansii* hydrolysate using a detoxification process and yeasts acclimated to high-salt concentration. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **38**, 1201-1207.
- Ra, C. H., Kim, Y. J., Lee, S. Y., Jeong, G. T. and Kim, S. K. 2015b. Effects of galactose adaptation in yeast for ethanol fermentation from red seaweed, *Gracilaria verrucosa*. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **38**, 1715-1722.
- Ra, C. H., Nguyen, T. H., Jeong, G. T. and Kim, S. K. 2016. Evaluation of hyper thermal acid hydrolysis of *Kappaphycus alvarezii* for enhanced bioethanol production. *Bioresour. Technol.* **209**, 66-72.
- Sung, Y. and Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.* **83**, 1-11.
- Taherzadeh, M. J., Gustafsson, L. and Niklasson, C. 2000. Physiological effects of 5-hydroxymethylfurfural on *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **53**, 701-708.
- Timson, D. J. 2007. Galactose metabolism in *Saccharomyces cerevisiae*. *Dyn. Biochem. Process Biotechnol. Mol. Biol.* **1**, 63-73.
- Wei, N., Quarterman, J. and Jin, Y. S. 2013. Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals. *Trends Biotechnol.* **31**, 70-77.
- Zheng, Y., Pan, Z., Zhang, R., Labavitch, J. M., Wang, D., Teter, S. A. and Jenkins, B. M. 2007. Evaluation of different biomass materials as feedstock for fermentable sugar production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **137**, 423-435.

초록 : 해조류 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 생산기술

라채훈 · 선우인영 · 김성구*

(부경대학교 생물공학과)

해조류는 성장이 빠르고, 낮은 경작지 사용, 높은 이산화탄소 흡수 및 식량자원과 경쟁하지 않는 장점이 있다. 따라서 리그닌이 없는 해조류 사용은 바이오에탄올 생산을 위한 3세대 바이오매스로 주목받고 있다. 산 촉매 열가수분해 전처리법은 해조류로부터 높은 단당을 획득할 수 있는 경제적인 방법 중 하나이다. 고온 전처리 조건들에서 3,6-anhydrogalactose는 저해물질인 HMF로 전환되는데, 이 저해물질은 세포 성장과 에탄올 생산을 저해한다. 따라서 바이오에탄올을 생산하기 위해 해조류의 탄수화물을 분해할 때는 높은 단당 수율과 낮은 저해물질 생성을 하는 효과적인 전처리 방법이 필요하다. 혼합 당을 이용한 에탄올 발효의 효율을 향상시키기 위해, 고농도 당에 순치한 효모는 혼합 당의 사용을 통해 해조류를 이용한 바이오 에탄올의 생산을 가능하게 한다.