

목탄 처리에 의한 당화액 내 5-hydroxymethylfurfural 및 푸르푸랄 제거¹

정 한 섭² · 김 용 식² · 이 재 정² · 채 광 석² · 안 병 준² · 이 수 민^{2,†}

Removal of 5-hydroxymethylfurfural and Furfural in Sugar Hydrolysate by Wood Charcoal Treatment¹

Hanseob Jeong² · Yong Sik Kim² · Jaejung Lee² ·
Kwang-Seok Chea² · Byoung Jun Ahn² · Soo Min Lee^{2,†}

요 약

본 연구에서는 목질계 바이오매스의 초임계수 처리 후 얻어진 당화액 내 발효저해물질인 퓨란계 화합물(5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), 푸르푸랄)을 제거하기 위한 목탄 처리의 효과를 구명하고자 하였으며, 이를 위해 유사 당화액을 제조하고 목탄 투입량 및 처리 시간에 따른 당 및 퓨란계 화합물의 제거율을 계산해 활성탄의 경우와 비교분석하였다. 글루코오스, 자일로오스, 5-HMF, 푸르푸랄이 포함된 유사 당화액에 목탄 또는 활성탄을 0.5, 1, 2, 4, 8, 12% (w/v) 농도로 투입하여 1, 3, 6, 12, 24시간 동안 처리하였다. 처리 결과, 목탄 투입량 및 처리 시간이 증가함에 따라 5-HMF 및 푸르푸랄 제거율이 점차 증가하여 목탄 투입량 8%, 처리 시간 3시간 이상에서는 5-HMF, 푸르푸랄 모두 95% 이상 제거되었으며, 동시에 당의 손실(< 2%)은 거의 없었다. 반면, 활성탄을 처리하였을 경우, 목탄보다 온화한 조건(활성탄 투입량: 8%, 처리 시간: 1시간)에서도 5-HMF 및 푸르푸랄 제거율이 95% 이상이었으나, 글루코오스 및 자일로오스 또한 각각 10% 이상이 제거되었다. 따라서, 결론적으로 당 생산 및 추가적인 당 활용 공정을 고려할 때, 목탄을 이용하는 것이 상대적으로 당화액의 퓨란계 화합물을 효과적으로 제거하고 당 수율을 유지하는 방법으로 판단된다.

ABSTRACT

The main aim of this study was to investigate the potential of wood charcoal on removing furan compounds (5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), furfural) known as fermentation inhibitors in sugar hydrolysates obtained from supercritical water treatment of lignocellulosic biomass. For this aim, model hydrolysate was prepared, and removal rates of sugars or furan compounds depending on wood charcoal concentration and treatment time were calculated and analyzed in comparison with the case of activated carbon. 0.5, 1, 2, 4, 8, or 12% (w/v) of wood charcoal or activated

¹ Date Received August 1, 2016, Date Accepted August 18, 2016

² 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과. Division of Wood Chemistry & Microbiology, Department of Forest Products, National Institute of Forest Science, Seoul 02455, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 이수민(e-mail: lesoomin@korea.kr)

carbon was loaded into the model hydrolysate, containing glucose, xylose, 5-HMF, and furfural, and treatment was conducted for 1, 3, 6, 12, or 24 h. After treatment, removal rates of 5-HMF and furfural gradually increased as wood charcoal concentration or treatment time increased, and over 95% of 5-HMF and furfural were removed at 8% of wood charcoal concentration and 3 h of treatment time, while the loss of sugars (< 2%) was hardly observed. On the other hand, in the case of activated carbon treatment, removal rates of 5-HMF and furfural were over 95% at mild condition (activated carbon concentration: 8%, treatment time: 1 h), but over 10% of glucose and xylose were removed. Therefore, considering sugar production and further process applied sugar, the wood charcoal treatment of sugar hydrolysate was more effective for removing furan compounds and maintaining the sugar yield.

Keywords : wood charcoal, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, fermentation inhibitor, sugar production

1. 서 론

전 세계적으로 에너지 사용량이 증가하고 화석연료 사용에 따른 환경문제 등이 대두됨에 따라 대체 에너지 및 대체 자원에 대한 관심과 연구가 증가해 오고 있다(Bozell and Petersen, 2010; Adekunle *et al.*, 2016; Jambo *et al.*, 2016). 대안으로 제시된 여러 가지 대체 에너지원 중, 특히 바이오매스는 수송용 연료 생산이 가능하다는 점 외에도 석유화학 소재를 대체할 수 있다는 강력한 장점을 가지고 있어 이를 활용한 많은 연구들이 진행 중이다(Park *et al.*, 2012; Koo *et al.*, 2012; Thangavelu *et al.*, 2016).

바이오매스는 여러 세대에 걸쳐 연구가 진행되고 있는데, 목질계 바이오매스의 경우는 크게 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 이루어져 있다. 이중, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스를 이용하려는 대부분의 연구의 경우, 다양한 전처리 방법을 통해 단당류로 분해·분리시켜 당 자체를 최종산물로 획득하거나, 당을 이용한 2차 반응을 통해 바이오에탄올(Kim *et al.*, 2015; da Silva *et al.*, 2016; Jang *et al.*, 2016), 바이오부탄올(Morone and Pandey, 2014) 등의 연료 또는 자일리톨(Rao *et al.*, 2016)과 같은 유용 화합물을 생산하는 것이었다. 최근에는 목질계 바이오매스의 종류와 목표 화합물에 적합한 새로운 처리 방법에 대한 개발이 꾸준히 시도되고 있고(Jeong *et al.*, 2016), 이중 목질계 바이오매스로부터 빠른 시간 내에 당을 생산해내는 초임계수 당화 공정에 관한 연구도 소개되고 있다(Prado *et al.*, 2016). 그러나 목질계 바이오매스의 처리 조건이 가혹해짐에 따라

당 뿐만 아니라 추가적으로 생성된 당 분해산물들도 액상 내에 잔류하는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2011; Jeong *et al.*, 2016). 이들 당 분해산물들은 선행연구를 통해 미생물의 발효를 저해하는 물질임이 보고되었으며(Rajan and Carrier, 2016), 따라서 순수한 당을 생산하거나 미생물을 이용한 2차 공정을 진행함에 있어서 제거·분리와 같은 선행 공정이 필요하다(Yucel and Aksu, 2015). 발효저해물질 중 일반적으로 액상 내 함량이 높은 퓨란계 화합물의 경우, 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural), 푸르푸랄 등을 제거하기 위한 다양한 처리 방법들이 시도되어 왔다. 대표적으로 유기용매 추출법(Wilson *et al.*, 1989), 라임법(Martinez *et al.*, 200), 이온 교환법(Nilvebrant *et al.*, 2001), 제올라이트 또는 활성탄에 의한 흡착법(Eken-Saraçoğlu and Arslan, 2000; Dominguez *et al.*, 1996) 등의 방법이 있으나 공정 비용 및 에너지 투입량을 고려한 보다 경제적인 처리 방법에 대한 요구가 지속되고 있다.

이에 본 연구에서는 국내 전통방식에 의한 목탄 제조 시 발생하는 저급 목탄을 퓨란계 화합물 제거에 사용하여 경제적인 발효저해물질 제거공정을 위한 흡착제로서의 가능성을 확인하고자 하였다. 지금까지는 국내 공업용 탄화로에서 제조된 기계숯 및 전통식 탄화로에서 제조된 전통숯에 대해 그 기능성 분석(Lee and Kim, 2010)과 중금속(Jo *et al.*, 2007; Jo *et al.*, 2008)에 대한 흡착능 등이 보고된 바 있으나, 퓨란계 화합물에 대한 흡착제로서의 효능은 거의 연구되지 않은 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 목질계 바이오매스의 초임계수 처리 후 얻어진 당화액

Table 1. Concentrations (mg/ℓ) of chemical compounds in (1) liquid hydrolysate after supercritical water treatment of biomass (oak) and (2) model hydrolysate

Chemical compound	Liquid hydrolysate (mg/ℓ)	Model hydrolysate (mg/ℓ)
Glucose	2,535.75 ± 13.05 ¹	10,000
Xylose	821.36 ± 2.49	10,000
5-HMF	417.03 ± 8.98	1,000
Furfural	855.62 ± 3.08	1,000

¹ Mean ± standard deviation

을 모델로 한 유사 당화액을 제조하고, 이를 목탄 투입량 및 시간에 따라 처리하여 퓨란계 화합물(5-HMF, 푸르푸랄) 제거율 및 당 손실을 계산해 활성탄의 경우와 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 20년생 신갈나무의 초임계수 처리 후 당화액(이하 초임계수 처리 당화액)을 생산하여 화학적 조성을 분석하였고(Table 1), 이를 고려한 유사 당화액을 조제하여 목탄 처리 실험에 사용하였다. 유사 당화액은 증류수에 6탄당 및 5탄당의 각 대표물질인 글루코오스, 자일로오스(> 99%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)를 투입하였고, 초임계수 처리 당화액에서 검출된 당 분해산물 중 발효저해물질로 알려져 있는 푸르푸랄, 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural) (> 99%, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)을 추가로 투입하여 조제하였다. 유사 당화액 내 각 화합물의 농도는 Table 1과 같다.

실험에 사용된 상업용 활성탄(20-40 mesh)은 Sigma-Aldrich로부터 구매하였고, 목탄의 경우, 태백 참삼(영월군 상동읍 덕구리)에서 전통식 탄화로에서 제조된 참나무과 수종 목탄을 제공받아 증류수에 3회 세척(1시간 침지)한 후에 사용하였다.

2.2. 목탄의 비표면적 및 공극 특성 분석

목탄의 비표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA)을 이용하여 질소 흡탈착 원리를 바탕으로 한 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방식으로 분석하였고, 공극 크기 및 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식에 의해 $p/p_0 = 0.925$ 수준에서 측정되었다.

2.3. 목탄 처리

목탄 처리는 30 ml의 유사 당화액을 100 ml 삼각 플라스크에 넣고, 활성탄 또는 목탄을 각각 0.15, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 g 투입(각 농도: 0.5, 1, 2, 4, 8, 12% (w/v)하여 실시하였다. 준비된 시료들은 진탕 배양기(VS-8480SR, Vision Scientific Co., Ltd., Daejeon, Korea)로 각각 1, 3, 6, 12, 24시간 동안 처리(25℃, 250 rpm)하였다.

2.4. 당 및 퓨란계 화합물 분석

목탄 처리 후, 실험용 주사기(1 ml Kovax-syringe, Korea Vaccine Co., Ltd., Seoul, Korea)를 이용해 각 유사 당화액 1 ml를 채취하여 0.45 μm 멤브레인 필터(Advantec Co., Tokyo, Japan)로 여과하였다. 여과된 시료 내 당(글루코오스, 자일로오스) 및 퓨란계 화합물(푸르푸랄, 5-HMF)들은 고성능 액체 크로마토그래프(high performance liquid chromatograph, HPLC) (HP 1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 Aminex HPX-87H (300 × 7.8 mm, Bio-Lad Laboratories, Inc., Hercules, CA, USA)를 사용하였고, 검출기로는 시차굴절 검출기(refractive index detector) (1290 Infinity LC, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하였다. 분석 시, 컬럼 온도는 40℃로 설정하였고, 0.01 N 황산(유속: 1 ml/min)을 이동상으로 사용하여 측정하였다. 최종적으로 정량한 당 및 퓨란계 화합물들의 함량은 아래의 식과 같이 초기 유사 당화액 내 농도에 대한 백분율로 계산하여 제거율

(removal rate, %)로 나타났다.

$$\text{제거율 (\%)} = 100 - \frac{\text{목탄처리 후 모사 당화액 내 물질의 농도(mg/\ell)}}{\text{초기 모사 당화액 내 물질의 농도(mg/\ell)}} \times 100$$

2.5. 통계분석

본 연구에 제시된 당 및 퓨란계 화합물의 제거율 값들에 대해서는 Statistical Analysis System programming package (version 9.1, SAS Institute, Cary, NC, USA)를 이용하여 통계학적 분석을 실시하였다. 모든 통계처리는 95% 신뢰도를 적용시켜 least significant difference (LSD) test를 실시하였고 각 실험군 간 차이에 대해 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목탄의 세공 분석

목탄의 BET 비표면적 및 세공 특성 분석 결과는 Table 2와 같다. 목탄은 미세공극 및 외부 표면에 의한 비표면적이 각각 169 m²/g, 73 m²/g으로 총 242 m²/g의 비표면적을 나타냈다. 선행연구(Lee and Kim, 2010)에서는 참나무과 수종으로 제조한 강원도 산 목탄의 비표면적 범위가 109-372 m²/g 수준인 것으로 보고하였으며, 본 연구의 결과도 이 범위 내에 포함되는 것을 확인하였다. 그러나 상업용 활성탄과 비교하였을 경우, 상업용 활성탄의 총 비표면적은 660 m²/g으로 목탄보다 2배 이상의 높은 값을 나타냈으며, 미세공극 및 외부 표면에 의한 비표면적이 모두 목탄에 비해 높은 것으로 확인되었다.

목탄의 총 미세공용적 및 평균 세공직경은 각각 0.078 cm³/g, 2.3 nm로 나타났으며, 이와 같은 값 또한 Lee and Kim (2010)이 보고한 참나무과 수종 목탄의 물성 분석 결과(미세공용적: 0.049-0.177 cm³/g, 평균 세공직경: 1.9-2.4 nm)와 일치하였다. 반면, 상업용 활성탄의 미세공용적의 경우 0.214 cm³/g으로

Table 2. BET surface area, pore volume, and pore diameter of activated carbon and wood charcoal

Property	Activated carbon	Wood charcoal	Ratio ¹
BET surface area (m ² /g)	660	242	2.7
Micropore area (m ² /g)	462	169	2.7
External surface area (m ² /g)	198	73	2.7
Micropore Volume (cm ³ /g)	0.214	0.078	2.7
Average pore diameter (nm)	2.6	2.3	1.1

¹ Ratio = Value of activated carbon/Value of wood charcoal

목탄보다 약 2.7배 높은 것으로 나타났으나, 평균 세공직경은 2.6 nm로 상대적으로 목탄과의 차이(목탄의 1.1배)가 적었다. 따라서 상기 결과를 고려할 때, 활성탄의 경우 목탄보다 미세공극 구조가 발달하여 상대적으로 많은 수의 세공이 분포하고 있는 것으로 사료된다. 일반적으로 활성탄의 경우, 목탄, 갈탄 등 원료의 활성화 반응(과열 수증기, 건조, 탄화 등)을 통해 제조한 것으로 이와 같은 과정을 통해 비표면적 및 총세공용적 등의 물성이 크게 향상되는 것으로 보고되었다(Kim *et al.*, 2008). 또한, 다공성과 관련된 물성들은 목탄 및 활성탄의 흡착능을 결정짓는 주요인자임을 고려할 때(Meryemoglu *et al.*, 2016), 목탄 또는 활성탄 처리 후 액상 내 화합물 함량 변화와 상기 물성 간에 밀접한 관련성이 있을 것으로 사료된다.

3.2. 목탄 투입량 및 처리 시간에 따른 5-HMF 제거

목탄 처리 후, 유사 당화액 내 5-HMF 함량은 목탄 처리 시간 및 투입량(농도)에 따른 영향이 모두 나타났으며 그 결과는 Table 3과 같다. 초기 유사 당화액 내 5-HMF 함량 대비 제거율(%)은 7.09-97.91%의 범위로 나타났으며, 전체적으로 목탄의 투입량이 증가하고 처리 시간이 길어질수록 5-HMF 제거율이 증가하는 경향을 보였다.

우선 목탄 투입량이 0.5%인 경우, 처리 시간이 길어짐에 따라 5-HMF의 제거율은 7.09% (1시간)에서

Table 3. Removal rate (% , based on the initial content) of 5-HMF in the model hydrolysate after the treatment of wood charcoal or activated carbon depending on treatment time and concentration of charcoal

Charcoal type	Conc. of charcoal (%, w/v)	Treatment time (h)				
		1	3	6	12	24
Control	0	0.00 ± 0.00 ¹	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	0.5	7.09 ^{ad} ± 0.08	8.46 ^{ab} ± 1.16	8.31 ^{ab} ± 1.25	10.29 ^b ± 2.08	12.74 ^c ± 0.23
	1	16.24 ^d ± 0.81	18.05 ^{de} ± 0.14	20.30 ^{ef} ± 0.95	21.03 ^{fg} ± 2.43	26.45 ^h ± 0.23
	2	32.80 ⁱ ± 0.69	39.79 ^j ± 2.09	42.21 ^m ± 3.75	47.70 ^o ± 0.69	52.72 ^p ± 1.00
	4	64.15 ^r ± 1.63	76.15 ^t ± 4.63	81.55 ^u ± 1.74	83.40 ^{uv} ± 2.04	86.90 ^w ± 1.49
	8	90.71 ^x ± 0.13	96.42 ^{zz} ± 0.26	97.74 ^{zzz} ± 0.12	97.91 ^{zzz} ± 0.19	97.46 ^{zz} ± 0.91
	12	97.22 ^{zz} ± 0.18	ND ³	ND	ND	ND
Activated carbon	0.5	17.06 ^d ± 0.63	18.10 ^{de} ± 0.75	19.65 ^{ef} ± 1.69	22.88 ^g ± 0.03	28.12 ^h ± 0.95
	1	35.49 ^j ± 1.57	37.81 ^{kl} ± 2.02	36.23 ^{jk} ± 0.12	45.41 ⁿ ± 0.67	57.90 ^q ± 0.62
	2	65.45 ^{rs} ± 0.67	65.41 ^{rs} ± 0.60	67.50 ^s ± 1.72	74.75 ^t ± 1.67	85.51 ^{vw} ± 0.74
	4	91.17 ^{xy} ± 0.28	91.76 ^{xy} ± 0.82	93.34 ^{yz} ± 0.94	95.29 ^{zz} ± 0.65	98.09 ^{zzz} ± 0.50
	8	98.58 ^{zzz} ± 0.20	ND	ND	ND	ND
	12	ND	ND	ND	ND	ND

¹ Mean ± standard deviation

² Means with the different letters in the same column are significantly different at $p < 0.05$ (least significance difference test)

³ Not determined

12.74% (24시간)까지 증가하였으나, 1-6시간 및 3-12시간 사이에는 유의적인 차이가 없는 것($p < 0.05$)으로 확인되어 처리 시간에 따른 증가량은 낮았음을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 목탄 투입량이 1%일 때도 나타났으며, 처리 시간이 증가함에 따라 최소 26.45% (24시간)까지 증가하여 약 30%에 가까운 5-HMF가 제거되었음을 확인하였다. 이와 유사하게, 가문비나무의 황산 처리 후 액상 가수분해물로부터 자일리톨을 생산하고자 했던 선행연구(Miyafuji *et al.*, 2003)에서도 2시간 이하 액상 가수분해물의 목탄 처리 시(목탄 투입량: 1% (w/액상 가수분해물(v)) 이하) 5-HMF와 같은 퓨란계 화합물 및 페놀성 화합물들의 UV 흡광도가 소폭 감소하였으나, 3시간 이상의 처리 시간에서는 감소량이 상대적으로 현저하게 낮아진다고 보고하였다. 또한, 이처럼 목탄 처리 시, 처리 시간 또는 투입량에 따른 5-HMF 제거에 한계가 있는 것은 해당 영향인자 범위 내에서 목탄의 물성에 따른 흡착능에 한계가 존

재하기 때문으로 사료된다.

반면, 목탄 투입량을 2%로 증가시켰을 경우, 1시간 반응 시 32.80%의 제거율을 나타냈으며 처리 시간이 증가함에 따라 제거율 값이 유의적인 차이를 보이며 급격히 증가하였다($p < 0.05$). 목탄 투입량이 4%일 때도 처리 시간 6, 12시간을 제외한 나머지 구간에서 목탄 투입량 2%일 때와 마찬가지로 5-HMF 제거율 간에 유의적인 차이가 있었으며($p < 0.05$), 64.15% (1시간)에서 86.90% (24시간)으로 그 값이 크게 증가하였다.

목탄 투입량 8%에서는 1시간 동안 목탄을 처리할 경우 유사 당화액 내 5-HMF의 90.71%가 제거(10% 이하 잔류)되었으며, 3시간 이상의 처리 시간에서는 그 제거율의 범위가 96.42-97.91%로 통계적으로 동일한 값을 유지하였다($p < 0.05$). 최종적으로 12%의 목탄 처리 후에는 1시간 처리 시 5-HMF의 제거율이 97.22%로 나타났으며, 3시간 이상의 처리 시간에서는 5-HMF가 거의 검출되지 않았다. 따라서 상기 결

과를 종합해보면, 목탄 투입량 8% 및 처리 시간 3시간 조건에서 목탄이 유사 당화액 내 5-HMF를 약 95% 이상 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구와는 목탄의 수종, 제조 조건 등이 다른 Miyafuji *et al.* (2003)의 연구에서도 7% 이상의 목탄으로 3시간 이상 액상 가수분해물을 처리하는 것은 액상 내 푸란계 및 폐놀성 화합물들을 제거하는데 있어서 효율성이 떨어지는 것으로 보고하였으며 이는 본 연구의 결과와도 유사하다.

한편, 유사 당화액에 활성탄을 처리하였을 경우, 목탄 처리 결과와 유사하게 활성탄의 투입량이 증가하거나 처리 시간이 길어질수록 5-HMF 제거율이 증가하는 경향을 나타냈으나, 그 범위는 17.06-98.58%로 목탄의 경우보다 평균적으로 높았다. 각각의 조건에 따라 비교하였을 때도 동일한 투입량 및 처리 시간 하에서 활성탄으로 처리한 결과가 목탄을 처리하였을 때보다 통계학적으로 유의적인 차이를 보이며 높은 제거율 값을 나타냈다($p < 0.05$). 본 연구 결과와 마찬가지로 유칼립투스(*eucalyptus*)의 액상 가수분해물로 실험을 진행했던 Villarreal *et al.* (2006)의 연구에서도 활성탄에 의한 푸란계 화합물 제거 효과가 우수한 것으로 보고하였다. 이는 활성탄의 경우 목탄과 비교하여 상기 비표면적 및 세공용적과 같은 다공성 특성이 보다 발달하고, 가혹한 제조 과정을 통해 일정 수준까지 소수성의 향상되어 5-HMF와 같은 유기물에 대한 흡착력이 뛰어나기 때문으로 사료된다(Saka and Doi, 1998).

특이적으로, 활성탄의 투입량이 동일(0.5, 1, 2, 4%)한 경우, 1, 3, 6시간 처리된 5-HMF의 제거율들 간에는 유의적인 차이가 나타나지 않았으며($p < 0.05$), 활성탄 투입량 4%를 제외한 모든 투입량 범위에서 처리 시간 12시간 이후로 제거율이 상대적으로 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. 최종적으로는 8%의 활성탄을 투입한 경우, 3시간 이상 처리 시 5-HMF가 검출되지 않았으며, 12%의 활성탄을 투입한 경우에는 모든 처리 시간에서 5-HMF가 대부분 제거되었음을 확인하였다.

3.3. 목탄 투입량 및 처리 시간에 따른 푸르푸랄 제거

목탄 처리 후 유사 당화액 내 푸르푸랄의 제거율도 목탄의 투입량 및 처리 시간에 영향을 크게 받아 변화하였으며, 측정된 값의 범위는 15.08-99.06%에 분포하였다(Table 4). 5-HMF의 경우와 유사하게 목탄의 투입량이 증가하고 처리 시간이 길어질수록 푸르푸랄의 제거율이 증가하는 경향을 보였으나, 동일한 조건에서의 제거율 값은 5-HMF보다 높았으며 유의적인 차이를 나타냈다($p < 0.05$). 예를 들면, 목탄 투입량이 0.5%인 경우, 처리 시간이 길어짐에 따라 푸르푸랄의 제거율은 15.08% (1시간)에서 21.45% (24시간)까지 소폭 증가하였고, 목탄 투입량이 1%로 증가하였을 때는 6-12시간을 제외한 모든 범위의 처리 시간에서 유의적인 차이를 보이며 29.41% (1시간)에서 41.99% (24시간)로 증가하였다. Kamal *et al.* (2011)의 선행연구에서는 사고(sago)의 액상 가수분해물에 활성탄을 1시간 처리하여 32.02% (활성탄 투입량: 1%) 및 53.36% (활성탄 투입량: 2.5%)의 푸르푸랄이 제거됨을 보고하였는데, 목탄을 이용한 본 연구의 결과 수준과 유사하여 활성탄뿐만 아니라 목탄도 푸르푸랄 제거에 효과적인 것으로 사료된다.

한편, 2% 이상의 목탄이 투입된 경우부터는 약 절반 이상의 푸르푸랄이 제거되었으며, 12시간 이상의 처리 시간에서 제거율들 간의 유의적인 차이가 없어($p < 0.05$) 대부분의 유효한 푸르푸랄 제거 반응이 12시간 이내에 이루어진 것으로 예상된다. 그리고 최종적으로 목탄 투입량 8%일 때, 12시간 이상의 처리부터는 푸르푸랄이 검출되지 않았고, 12%의 목탄을 투입하였을 경우도 모든 처리 시간에서 푸르푸랄이 검출되지 않았다.

활성탄을 유사 당화액에 처리하였을 경우, 푸르푸랄의 제거율은 18.49-97.87%로 목탄의 경우보다 전체적으로 높았으나, 활성탄 투입량 및 처리 시간에 따른 변화 경향은 유사하였다. 0.5%의 활성탄을 투입하고 1시간 처리하였을 경우 18.49%였던 푸르푸랄 제거율은 활성탄 투입량 및 처리 시간이 증가함

Table 4. Removal rate (% , based on the initial content) of furfural in the model hydrolysate after the treatment of wood charcoal or activated carbon depending on treatment time and concentration of charcoal

Charcoal type	Conc. of charcoal (%, w/v)	Treatment time (h)				
		1	3	6	12	24
Control	0	0.00 ± 0.00 ¹	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	0.5	15.08 ^{ad} ± 0.71	15.37 ^a ± 0.69	18.72 ^b ± 0.25	20.13 ^{bc} ± 3.55	21.45 ^c ± 0.02
	1	29.41 ^e ± 3.40	32.05 ^f ± 0.98	37.94 ^{gh} ± 0.58	36.71 ^g ± 2.32	41.99 ⁱ ± 0.49
	2	49.71 ^k ± 1.69	58.45 ^l ± 3.42	61.45 ^m ± 2.54	67.29 ^o ± 0.03	68.37 ^o ± 0.94
	4	78.25 ^q ± 1.60	86.09 ^r ± 2.57	90.62 st ± 1.10	91.33 st ± 1.18	91.57 ^{tu} ± 1.39
	8	94.80 ^{vw} ± 0.48	97.12 ^{wx} ± 0.10	99.06 ^{xy} ± 0.11	ND	ND
	12	ND ³	ND	ND	ND	ND
Activated carbon	0.5	18.49 ^b ± 0.57	21.33 ^c ± 1.32	22.45 ^{cd} ± 2.07	24.41 ^d ± 1.80	32.50 ^f ± 0.26
	1	37.41 ^g ± 0.15	40.18 ^{hi} ± 0.84	45.78 ^j ± 0.73	44.69 ^j ± 1.65	59.48 ^{lm} ± 0.08
	2	66.04 ^{no} ± 1.23	64.89 ⁿ ± 0.08	73.06 ^p ± 1.82	72.39 ^p ± 1.60	85.96 ^r ± 0.06
	4	89.15 ^s ± 1.92	91.83 ^{tu} ± 0.73	91.97 ^{tu} ± 1.09	93.82 ^{uv} ± 0.06	97.46 ^x ± 0.09
	8	97.87 ^{xy} ± 0.44	ND	ND	ND	ND
	12	ND	ND	ND	ND	ND

¹ Mean ± standard deviation

² Means with the different letters in the same column are significantly different at $p < 0.05$ (least significance difference test)

³ Not determined

에 따라 점차 증가하였으며, 활성탄 투입량을 1%로 높이고 처리 시간을 24시간으로 늘리자 59.48%로 절반 이상의 푸르푸랄이 제거되었다. 이는 처리 조건이 유사한 활성탄 처리 선행연구(Miyafuji *et al.*, 2003; Kamal *et al.*, 2011) 결과와 비교하였을 때, 푸르푸랄 제거 효과가 비슷한 수준이었고 부분적으로는 보다 우수한 것으로 확인되었다.

또한, 활성탄 투입량 8% 이상일 경우, 3시간 이상 처리 시 푸르푸랄이 검출되지 않았으며, 12%의 활성탄 투입량인 경우에도 푸르푸랄이 검출되지 않아 해당 조건에서 대부분이 제거된 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 상기 활성탄 처리에 따른 5-HMF 제거율 변화(Table 3)에서 관찰되었던 경향과 유사한 것임을 고려할 때, 활성탄의 경우 목탄과 달리 5-HMF 및 푸르푸랄 모두 대해 뛰어난 제거 효과가 있는 것으로 판단된다.

3.4. 목탄 투입량 및 처리 시간에 따른 당 함량 변화

일반적으로 활성탄과 같은 흡착제를 이용하여 액상 내 발효저해물질을 제거할 경우, 발효저해물질 뿐만 아니라 일부 당도 흡착되어 손실된다고 보고되었다(Maddox and Murray, 1983; Kamal *et al.*, 2011). 따라서 목탄 처리를 통한 5-HMF 및 푸르푸랄 제거 중 당 함량 변화에 대해서도 관찰하였으며, 그중 손실된 글루코오스의 결과를 Fig. 1에 나타냈다.

유사 당화액에 목탄을 처리하였을 경우, 글루코오스의 손실률은 처리 시간이 1시간에서 12시간까지 증가하는 동안 유의적인 차이를 보이지 않았고($p < 0.05$), 24시간 처리한 경우에는 소폭 증가하는 모습을 보였다(Fig. 1 (A)). 목탄 투입량에 따라서는 8%, 12%의 목탄이 투입될 경우 글루코오스 손실률이 증가하였으나, 최대 4.80% (목탄 투입량: 12%, 처리 시간: 24시간)로 본 연구 범위 내에서 글루코오스 손

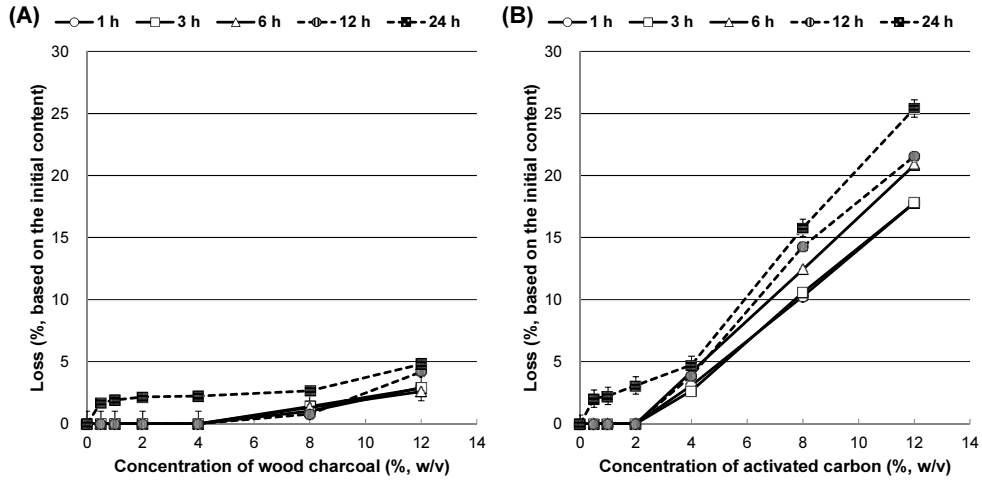


Fig. 1. Loss (% based on the initial content) of glucose in the model hydrolysate after the treatment of wood charcoal (A) or activated carbon (B) depending on treatment time and concentration of charcoal.

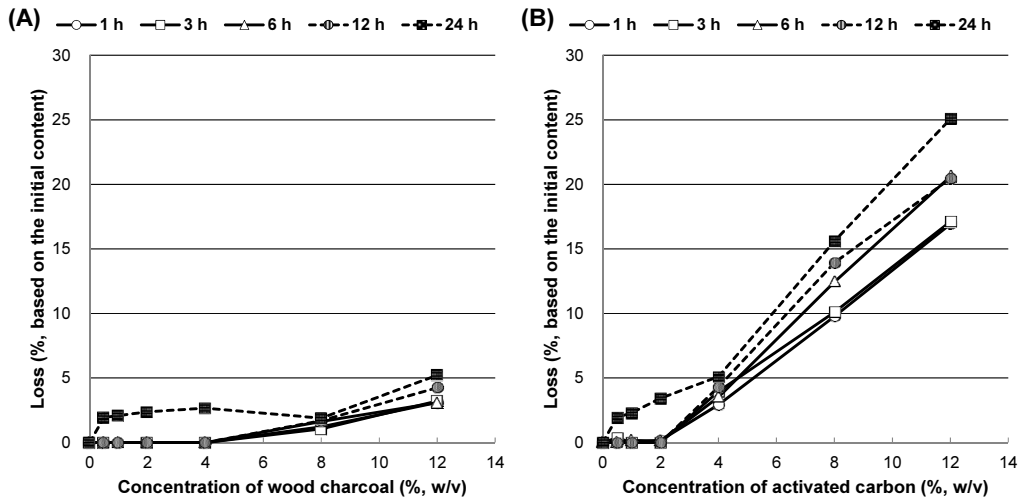


Fig. 2. Loss (% based on the initial content) of xylose in the model hydrolysate after the treatment of wood charcoal (A) or activated carbon (B) depending on treatment time and concentration of charcoal.

실은 5% 이하에 불과하였다. 반면, 활성탄을 처리한 경우, 4% 이상의 활성탄이 투입됨에 따라 글루코오스의 손실률이 급격히 증가하기 시작하였다(Fig. 1 (B)). 처리 시간에 따른 영향은 상대적으로 적었으나, 6시간 이상으로 처리 시간이 증가함에 따라 글루코오스의 손실률이 높아져 최대 25.4% (활성탄 투입량:

12%, 처리 시간: 24시간)를 나타냈다.

이와 같은 경향은 자일로오스의 손실률 변화에서도 거의 동일하게 나타났으며(Fig. 2), 목탄을 처리했을 경우 목탄 투입량 12% 및 처리 시간 24시간에서 자일로오스 손실률이 5.22%로 최대를 나타냈다(Fig. 2 (A)). 활성탄을 처리한 경우에도 글루코오스

와 마찬가지로 활성탄 투입량 4% 이상에서 투입량이 증가함에 따라 자일로오스 손실률이 유의적인 차이 ($p < 0.05$)를 보이며 급격히 증가하였으며(Fig. 2 (B)), 24시간 처리하였을 경우 최소 25.07% (활성탄 투입량: 12%)을 나타냈다.

이와 같이 활성탄에 의한 당 손실은 Kamal *et al.* (2011) 등의 결과(글루코오스 손실률: 15.05% (활성탄 투입량: 1%, 처리 시간: 1시간), 18.01% (활성탄 투입량: 2.5%, 처리 시간: 1시간), 자일로오스 손실률: 4.00% (활성탄 투입량: 1%, 처리 시간: 1시간), 5.71% (활성탄 투입량: 2.5%, 처리 시간: 1시간) 보다는 상대적으로 적었지만, 조건에 따라 최대 약 25% 정도의 당이 손실되었고 이는 당 생산 또는 추후 당을 활용하는데 부정적인 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서, 활성탄과 유사하게 5-HMF 및 푸르푸랄을 90% 이상 제거함과 동시에 글루코오스 및 자일로오스의 함량을 일정 수준 유지할 수 있는 목탄 처리가 액상 내 퓨란계 화합물 제거에 적합한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유사 당화액을 제조하고 목탄을 처리하여 발효저해물질인 5-HMF 및 푸르푸랄에 대한 제거 효과를 확인하였고, 이를 활성탄 처리 결과와 비교하였다. 처리된 목탄은 활성탄에 비하여 비표면적 및 세공용적이 낮았으나, 목탄 투입량 및 처리 시간이 증가함에 따라 5-HMF 및 푸르푸랄 제거율이 급격히 증가하였고, 목탄 투입량 8%, 처리 시간 3시간 이상에서는 5-HMF, 푸르푸랄 모두 95% 이상 제거되었다. 이와 동시에 해당 조건에서 글루코오스 및 자일로오스 손실은 2% 이내로 대부분의 당이 유지되었다. 반면, 활성탄을 처리하였을 경우, 목탄보다 온화한 조건(활성탄 투입량: 8%, 처리 시간: 1시간)에서도 5-HMF 및 푸르푸랄 제거 효과가 우수하였으나, 당들 또한 10% 이상이 제거되었다. 따라서, 당 생산 및 추가적인 당 활용 공정을 고려할 때, 당화액 내 퓨란계 화합물 제거에 있어서 목탄을 이용하는 것이 보다 효과적인 것으로 판단된다. 본 연구 결과

를 바탕으로 당 및 퓨란계 화합물에 대한 목탄의 흡착능 차이를 구명하기 위한 후속 연구를 진행할 계획이며, 이러한 일련의 연구 결과들은 향후 액상 가수분해물의 당 분리 및 정제 공정에 적용 시, 효과적인 당 생산을 위한 기초자료로 활용 가능할 것이라 기대된다.

사 사

본 연구는 2016년도 국립산림과학원 석·박사연구원십의 지원에 의해 이루어진 것입니다. 실험 수행에 큰 도움을 준 김소양, 손혜빈, 이창석 연구원에게 감사드립니다.

REFERENCES

- da Silva, A.R.G., Ortega, C.E.T., Rong, B.-G. 2016. Techno-economic analysis of different pretreatment processes for lignocellulosic-based bioethanol production. *Bioresource Technology* 218: 561-570.
- Delgenes J, Moletta R, Navarro J. 1996. Effects of lignocellulose degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by *Saccharomyces cerevisiae*, *Zymomonas mobilis*, *Pichia stipitis*, and *Candida shehatae*. *Enzyme Microb. Technol.* 19(3): 220-225.
- Dominguez, J.M., Gong, C.S., Tsao, G.T. 1996. Pretreatment of sugar cane bagasse hemicellulose hydrolysate for xylitol production by yeast. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 57(1): 49-56.
- Eken-Saraçoğlu, N., Arslan, Y. 2000. Comparison of different pretreatments in ethanol fermentation using corn cob hemicellulosic hydrolysate with *Pichia stipitis* and *Candida shehatae*. *Biotechnology Letters* 22(10): 855-858.
- Jang, S.-K., Kim, H.-Y., Jeong, H.-S., Kim, J.-Y., Yeo, H., Choi, I.-G. 2016. Effect of ethanol

- organosolv pretreatment factors on enzymatic digestibility and ethanol organosolv lignin structure from *Liriodendron tulipifera* in specific combined severity factors. *Renewable Energy* 87: 599-606.
- Jeong, H.-S., Jang, S.-K., Kim, H.-Y., Yeo, H., Choi, J.W., Choi, I.-G. 2016. Effect of freeze storage on hemicellulose degradation and enzymatic hydrolysis by dilute-acid pretreatment of Mongolian oak. *Fuel* 165: 145-151.
- Jo, T.-S., Lee, O.-K., Choi, J.-W. 2007. Removal of Heavy Metal Ions Using Wood Charcoal and Bark Charcoal. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 35(4): 29-37.
- Jo, T.-S., Lee, O.-K., Choi, J.-W., Byun, J.-K. 2008. Adsorption of Cadmium Ion by Wood Charcoal Prepared with Red oak (*Quercus mongolica*). *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 36(3): 93-100.
- Kamal, S.M.M., Mohamad, N.L., Abdullah, A.G.L., Abdullah, N. 2011. Detoxification of sago trunk hydrolysate using activated charcoal for xylitol production. *Procedia Food Science* 1: 908-913.
- Kim, H.-Y., Jeong, H.-S., Lee, S.-Y., Choi, J.W., Choi, I.-G. 2015. Pd-catalyst assisted organosolv pretreatment to isolate ethanol organosolv lignin retaining compatible characteristics for producing phenolic monomer. *Fuel* 153: 40-47.
- Kim, H.-Y., Lee, J.-W., Jeffries, T.W., Choi, I.-G. 2011. Response surface optimization of oxalic acid pretreatment of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) for production of glucose and xylose monosaccharides. *Bioresource technology* 102(2): 1440-1446.
- Kim, J.-M., Chung, C.-K., Min, B.-H. 2008. A Study on the Optimal Condition of Producing Charcoals to Develop Activated Carbons from a Discarded Timber. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling* 17(5): 66-75.
- Lee, D.-Y., Kim, B.-R. 2010. Adsorption Characteristics of Commercial Wood Charcoal in Korea (I). *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 38(1): 27-35.
- Maddox, I., Murray, A.E. 1983. Production of n-butanol by fermentation of wood hydrolysate. *Biotechnology Letters* 5(3): 175-178.
- Martinez, A., Rodriguez, M.E., Wells, M.L., York, S.W., Preston, J.F., Ingram, L.O. 2001. Detoxification of dilute acid hydrolysates of lignocellulose with lime. *Biotechnology progress* 17(2): 287-293.
- Meryemoglu, B., Irmak, S., Hasanoglu, A. 2016. Production of activated carbon materials from kenaf biomass to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process. *Fuel Processing Technology* 151: 59-63.
- Miyafuji, H., Danner, H., Neureiter, M., Thomasser, C., Bvochora, J., Szolar, O., Braun, R. 2003. Detoxification of wood hydrolysates with wood charcoal for increasing the fermentability of hydrolysates. *Enzyme and Microbial Technology* 32(3): 396-400.
- Morone, A., Pandey, R. 2014. Lignocellulosic bio-butanol production: gridlocks and potential remedies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37: 21-35.
- Nilvebrant, N.-O., Reimann, A., Larsson, S., Jonsson, L.J. 2001. Detoxification of lignocellulose hydrolysates with ion-exchange resins. *Applied biochemistry and biotechnology* 91(1-9): 35-49.
- Rajan, K., Carrier, D.J. 2014. Effect of dilute acid pretreatment conditions and washing on the production of inhibitors and on recovery of sugars during wheat straw enzymatic hydrolysis. *Biomass and Bioenergy* 62: 222-227.
- Rao, L.V., Goli, J.K., Gentela, J., Koti, S. 2016. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. *Bioresource technology* 213:

- 299-310.
- Saka, S., Doi, M. 1998. Removal of toxic substances of chloroform and benzene by carbonized woody materials. *Materials Science Research International* 4(4): 249-253.
- Prado, J.M., Lachos-Perez, D., Forster-Carneiro, T., Rostagno, M.A. 2016. Sub-and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review. *Food and Bioproducts Processing* 98: 95-123.
- Villarreal, M., Prata, A., Felipe, M., Silva, J.A.E. 2006. Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii*. *Enzyme and microbial technology* 40(1): 17-24.
- Wilson, J.J., Deschatelets, L., Nishikawa, N.K. 1989. Comparative fermentability of enzymatic and acid hydrolysates of steam-pretreated aspenwood hemicellulose by *Pichia stipitis* CBS 5776. *Applied microbiology and biotechnology* 31(5-6): 592-596.
- Yucel, H.G., Aksu, Z. 2015. Ethanol fermentation characteristics of *Pichia stipitis* yeast from sugar beet pulp hydrolysate: Use of new detoxification methods. *Fuel* 158: 793-799.