

보리의 도정을 통한 바이오에탄올 생산성 향상 연구

전형진¹ · 김 율¹ · 김 신^{2,†} · 정준성^{1,†}

¹창해에탄올 종합기술원, ²한국석유관리원 석유기술연구소

Improvement of the Bioethanol Productivity from Debranned Barley

HYUNGJIN JEON¹, YULE KIM¹, SHIN KIM^{2,†}, JUN-SEONG JEONG^{1,†}

¹Advanced Institute of Technology, Changhae Ethanol Co., Ltd., 15 Wonmanseong-ro, Deokjin-gu, Jeonju 54854, Korea

²Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality and Distribution Authority, 33 Yangcheong 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju 28115, Korea

†Corresponding author :
Junpapapa@naver.com
Shinnara@kpetro.or.kr

Received 21 September, 2018
Revised 26 October, 2018
Accepted 30 December, 2018

Abstract >> Bran of barley causes high viscosity in bioethanol production due to the large amount of β -glucans and fiber. High viscosity is the main cause of decreased productivity and decreased facility efficiency in ethanol production. In order to prevent high viscosity, this study investigated the possibility of bioethanol from barley by debranning. As a result, it was able to reduced the viscosity (22.8 cP to 17.5 cP). And the fermentation speed and yield were improved as the activity of the enzyme and activity of yeast was also increased was improved due to the removal of non-fermentable components. In conclusion, debranning was advantageous in two ways. Firstly, bran removal increased the starch content of the feedstock and decreased viscosity of mash, improving ethanol fermentation. Secondly, by-products produced by debranning can use valuable products. It was remarkable results to the feasibility of bioethanol production from debranned barley.

Key words : Bioethanol(바이오에탄올), Fermentation(발효), Barley(보리), Debranning (도정)

1. 서 론

전 세계적으로 수송용 연료는 대부분 현재 가솔린과 디젤과 같은 화석연료의 비중이 96% 이상에 이르고 있지만 자원의 유한성, 환경오염 등으로 대체에너지의 필요성이 점점 대두되고 있다. 이러한 흐름으로 인하여 세계 각국은 수송용

연료를 바이오에탄올 및 바이오디젤 등의 바이오 연료를 도입하고 있는 추세이며 바이오연료를 도입하는 국가수도 점점 증가하고 있다¹⁻⁴⁾.

최근 우리 정부도 신기후체제를 대비하기 위하여 온실가스 감축 목표를 2030년 전망치 대비 37%를 목표로 정하였고, 2차 에너지기본계획에서는 신재생에너지 보급 목표를 11%로 설정하였

으며 4차 신재생에너지 기본계획은 신재생에너지 연료 혼합 의무화 제도(RFS) 추진을 위하여 바이오디젤의 혼합의무 비율 로드맵을 발표하고 바이오에탄올과 바이오가스를 추후 검토하기로 하였다. 현재 바이오디젤만 의무혼합하여 사용하여 RFS 제도에 의하여 보급되고 있고 바이오에탄올은 국내 아직 보급되지 않고 실증연구를 통하여 도입 타당성을 검증 및 검토하고 있는 수준이다⁵⁾.

현재 바이오에탄올을 수송용 연료로 사용하는 대표적인 국가는 미국과 브라질로서 지역 및 기후적인 특성을 살려 미국에서는 옥수수과 같은 전분질계 바이오매스를 에탄올 생산 원료, 브라질에서는 사탕수수 기반의 당질계 바이오매스를 기질로서 사용하고 있다. 이외에도 동남아시아 등에서도 카사바 등을 이용하여 바이오에탄올을 수송용 에너지로 사용하는 국가가 점점 증가하고 있다⁶⁾.

자국의 풍부한 바이오매스를 이용하여 바이오에탄올을 보급하고 있는 해외 사례의 공통점은 바이오에탄올의 사용을 위한 바이오매스의 지속적이며 원활한 공급이 가능하다는 점인데 우리나라의 경우에는 이러한 바이오매스의 확보가 용이하지 않기 때문에 연료용 바이오에탄올의 도입에 대한 부담이 크다. 국내의 연료용 바이오에탄올의 도입을 위해서는 전량이 아니더라도 일부 물량에 대한 국산 바이오매스 확보 및 사용을 통하여 의존도 탈피, 에너지 안보, 농촌경제 활성화 등으로 인한 의미를 부여할 수 있을 것이다⁶⁻⁸⁾.

국내의 에탄올 생산은 거의 음료용으로 사용되고 있으며 주로 사용되는 국내 바이오매스는 재고 현미를 사용하고 있다. 하지만 이는 향후 연료용 에탄올 진출시 바이오매스 물량 확보 부족 및 식량자원과의 경합으로 인하여 보완할 수 있는 바이오매스의 발굴이 필요할 것으로 판단하여 국내에서는 2012년부터 정부 구매제도가 폐지되어 생산량이 급감된 보리의 사용에 주목하기 시작하였으며 이에 대한 연구를 지속적으로 진행하고 있다. 이러한 흐름에 맞게 국내 음료용 에탄올 업

계에서도 보리의 생산 증대를 위한 노력으로 ‘주정용 보리 생산 단지’를 조성사업을 실시하여 보리의 생산량을 증대하는 정책을 민간차원에서 시행하였다. 그 결과 2014년도부터 보리의 생산량이 20-30%까지 증가하여 국내 농촌 경제 활성화와 농가 소득 등대에 기여할 수 있는 것으로 나타났다^{6,9-11)}.

바이오에탄올 생산용으로서의 보리는 현미, 카사바, 옥수수와 같은 바이오매스에 비교하여 전분 함량이 낮기 때문에 생산성 및 수율 측면에서 불리한 바이오매스 중에 하나이다. 반면에 섬유질이나 β -glucan 등 비발효성 당이나 불순물의 함량이 높아 이를 극복할 수 있는 방안이 필요하다. 미국의 경우에도 보리의 생산량이 많은 북서부 지방을 중심으로 보리를 활용하고자 섬유질이나 β -glucan에서 기인하는 고점도 현상을 억제하고 생산성 및 수율 향상을 위한 연구가 활발히 진행되었으며 현재는 상용화 규모 설비까지 scale-up하여 에탄올을 생산하고 있다^{12,13)}.

이에 본 연구에서는 연료용 바이오에탄올 생산용으로 보리를 기질로 하여 생산성과 공정 효율성을 극대화할 수 있도록 분쇄 전에 도정을 실시하여 발효 실험을 진행하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 바이오매스는 (주)창해에탄올에 에탄올 생산용으로 입고되고 있는 보리(2017년 수확)를 도정하고 분쇄하여 이용하였다. 전분의 액화에 사용된 효소는 Novozymes사의 α -amylase를 이용하였고, 당화효소는 Solid-glucoamylase (이오엔자임)을 이용하였다. 점도 개선을 위하여 비전바이오캡사의 β -glucosidase를 이용하였다. 발효공정에 사용된 효모는 현재 (주)창해에탄올에서 음료용 에탄올 생산에 이용되고 있는 산업용 균주인 *Saccharomyces cerevisiae* CHY 1011 (KCTC11250BP)를 YPD 배지

(10 g/L yeast extract, 20 g/L peptone, 100 g/L glucose)에서 33°C에서 24시간 배양 후 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 원료의 미분화 및 전분가 분석

본 실험에 사용된 보리는 부안 창북정미소에 설치된 도정설비를 이용하여 도정한 후 분쇄기(PC-7-F, 성장기계)를 이용하여 미분화를 실시하였다.

전분가의 분석은 산당화법을 이용하여 생성된 환원당을 분석하였다. 1 mm 이하로 분쇄된 원료 2 g, 증류수 120 mL, 5% HCl 100 mL를 500 mL 삼각플

라스크에 혼합한 후 95°C 상압에서 2.5시간 가수분해 후 NaOH로 중화하고 증류수를 첨가하여 500 mL로 mass-up하여 HPLC로 분석하였다.

2.2.2 가수분해 및 발효

1.5 mm Sieve에서 분쇄된 보리 320 g에 Table 1과 같이 증류수를 조절하여 가한 후 48 µL의 α-amylase와 48 µL의 β-glucosidase를 첨가하여 95°C에서 2.5시간 호화, 액화한 후 33°C로 냉각하여 1.92 g의 solid-glucoamylase를 첨가하고 종균 배양액 70 mL를 접종시킨 후 96시간 동안 동시당화발효를 진행하였다(Fig. 1).

2.2.3 분석 방법

발효 실험에서 생성된 당, 유기산 및 에탄올의 분석은 발효액을 sampling하여 Syringe filter (0.2 µm)를 이용하여 여과한 후 high performance liquid chromatography (HPLC, Agilent)를 이용하여 분석하였다. Column은 Bio-rad사의 Aminex HPX-87H column을 사용하였으며 oven temperature는 60°C, detector temperature는 40°C로 설정하였다.

Table 1. Starch value of raw material (barley)

Sample	Starch contents(%)
Raw material (barley)	62.21
Debranned barley (1 time)	62.70
Bran (1 time branning)	10.00
Debranned barley (2 times)	64.28
Bran (2 times branning)	12.12
Debranned barley (3 times)	66.80
Bran (3 times branning)	18.51

3. 결과 및 고찰

3.1 도정 전/후 물질 수치

Table 1에 도정 횟수별 보리의 전분함량과 도정으로 발생하는 맥가의 전분 함량 결과를 나타내었다. 도정은 총 3회 실시하였으며 도정 횟수별 sampling을 실시하여 도정된 보리와 발생하는 맥가의 전분함량을 분석하였다.

분석 결과 미도정된 보리의 전분 함량은 62.21%로 분석되었으며, 도정 횟수에 따라 전분의 함량은 62.70%, 64.28%, 66.80%로 점점 증가하는 경향을 보였으며, 도정에 의하여 발생하는 맥가의 전분함량도 10.00%, 12.12%, 18.51%로 점점 증가하는 경향을 보였고 상승폭 또한 점점 높아지는 경향을 보였다. 이는 도정에 의해 보리의 겉표피에 다량 함유된 섬유

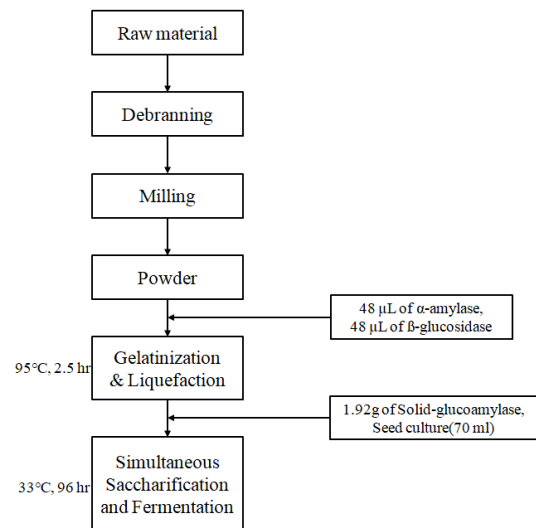


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure and condition

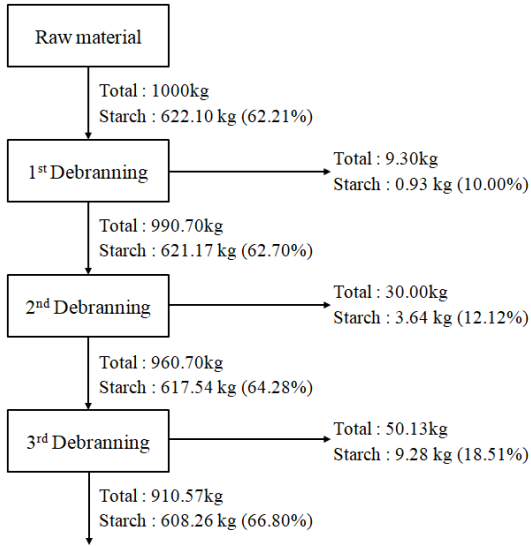


Fig. 2. Material balance results after debranning of barley

Table 2. Analysis of loss of raw materials and starch by debranning

The number of time (debranning)	Loss of raw material (%)	Loss of starch (%)
1	0.93	0.15
2	3.93	0.99
3	8.94	2.24

질이나 비발효성 당인 β-glucan의 제거로 인하여 보리 낱알에 함유된 전분의 비율이 상대적으로 증가하기 때문이다. 그리고 도정 횟수가 증가할수록 맥강의 전분함량이 증가하는 현상이 나타났는데 이는 도정으로 인해 보리의 겉표피의 제거뿐만 아니라 보리 낱알에 함유된 전분의 제거도 이루어진 것으로 예상된다.

Fig. 2는 전분 함량 분석을 이용하여 도정에 따른 보리의 물질수지를 나타낸 것이다. 도정 결과 1차 도정 후 10 kg, 2차 도정 후 30 kg, 3차 도정 후 50 kg의 맥강이 발생하는 것을 확인할 수 있었고 총 3회의 도정을 통하여 약 90 kg의 맥강이 발생되어 최종적으로 약 910 kg의 도정된 보리를 얻을 수 있는 것으로 분석되었다.

Table 2는 도정 횟수에 따른 전체 바이오매스의

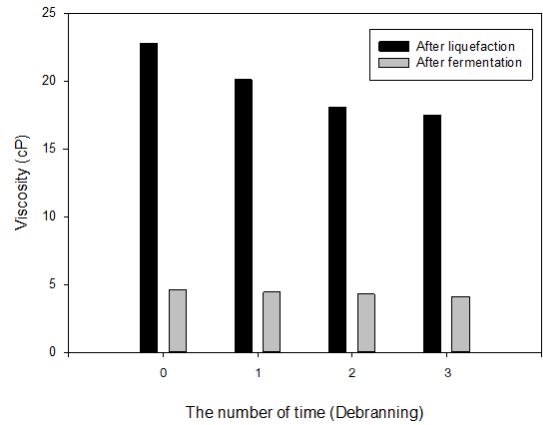


Fig. 3. Viscosity of mash (after liquefaction and fermentation)

손실량과 전분량의 손실률을 나타낸 것이다. 분석 결과 도정으로 인하여 발생된 원료의 전체 손실률에 비하여 전분의 손실이 낮은 것으로 분석되어 전술하였듯이 점도나 이후 발효에 영향을 주는 섬유질과 β-glucan의 제거가 효과적으로 이루어진 것으로 분석되었다.

3.2 점도 변화 분석

높은 점도는 에탄올 생산 공정에서 효소 및 미생물의 활성도 저하, 교반 및 이송 설비의 성능 저하 등으로 인해 에탄올 생산성을 저하시키는 영향을 주기 때문에 본 연구에서는 보리의 도정을 통하여 점도 개선 여부를 판단하고자 액화와 발효시 Mash의 점도를 비교하였다(Fig. 3).

분석 결과 도정 횟수가 증가할수록 액화 후 Mash의 점도가 낮은 것으로 분석되었다. 도정을 하지 않은 보리의 경우 액화 후의 점도가 22.8 cP로 분석된 반면 1회 도정은 20.1 cP, 2회 도정은 18.1 cP, 3회 도정의 경우에는 17.5 cP까지 낮아졌다. 이는 도정을 통하여 보리의 표피에 존재하고 있는 고점도 원인 성분인 섬유질과 β-glucan이 제거되어 고점도 현상을 억제할 수 있었기 때문이다. 반면 발효 후의 점도는 각각 4.61 cP, 4.44 cP, 4.28 cP, 4.11 cP로 분석되어 점도의 저감 현상은 보였으나 액화 후보다는 차이가

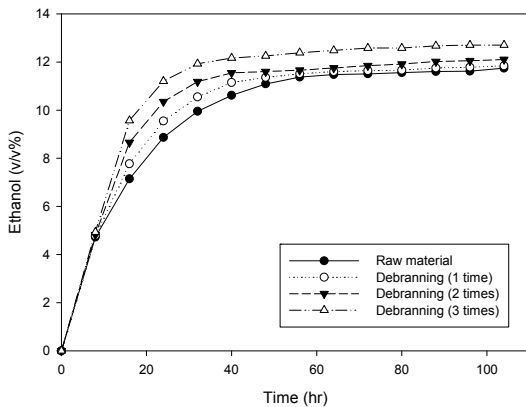


Fig. 4. Time course of ethanol concentration

크지 않는 것으로 분석되었다. 이는 액화, 당화, 발효에서 점도에 영향을 줄 수 있는 factor들이 효소에 의해 분해가 거의 이루어진 것으로 판단된다.

3.3 에탄올 발효

Fig. 4는 도정 횟수에 따른 보리의 발효 시간별 에탄올 농도 추세를 나타낸 것이다. 분석 결과 보리의 도정이 에탄올의 생성 속도와 최종 에탄올 농도에 영향을 주는 것으로 분석되었고 구체적으로 보리의 도정 횟수가 증가할수록 에탄올의 농도도 증가하였고 발효속도도 개선된 것을 확인할 수 있었다. 이는 도정으로 인해 비발효성당 및 섬유질의 제거를 통해 효소와 효모의 활성도를 증가시켜 발효 속도에 영향을 준 것으로 판단되며, 도정으로 인하여 상대적으로 비발효성 성분 제거를 통한 전분 함량의 증가로 인하여 에탄올의 농도가 상승한 것이다.

Table 3은 발효 종료 후 실험 조건별 에탄올 농도와 톤당 수율을 나타낸 것이다. 먼저 에탄올 농도 측면에서는 전술하였듯이 상대적인 전분 함량 상승으로 인하여 에탄올의 농도가 상승하는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다. 톤 당 수율을 분석한 결과 도정 횟수가 증가할수록 수율이 미세하게 낮아지는 것으로 분석되었다. 이는 Table 2에서 볼 수 있듯이 도정과정에서 섬유질 및 β -glucan과 같은 비발효성

Table 3. Results of ethanol concentration and yield

Sample	Ethanol (v/v%)	Yield (L/ton)
Raw material (barley)	11.74	426.60
Debranned barley (1 time)	11.84	426.43
Debranned barley (2 times)	12.10	424.26
Debranned barley (3 times)	12.70	423.35

외에도 일부의 전분 손실이 발생되어 수율이 낮아지는 것으로 판단된다. 다만 도정으로 인하여 에탄올 농도 상승으로 인한 정제 공정에서의 에너지 사용 저감, 점도 저하에 따른 설비 부하 방지 등의 편익을 고려한다면 수율의 손실폭은 상대적으로 적게 분석되며 발생하는 맥강의 활용 가능성 모색을 통한 고부가가치화가 이루어진다면 이를 보완할 수 있을 것이라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 연료용 바이오에탄올 생산용으로서의 국내산 바이오매스인 보리를 이용하여 바이오에탄올 생산하고 생산성 증대를 위하여 보리의 표피 도정 후 발효를 실시하였고 이를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 보리의 표피 도정으로 점도 상승 유발 물질인 섬유질이나 β -glucan을 효과적으로 제거할 수 있었고 상대적으로 발효성 당인 전분의 손실이 크지 않는 것으로 분석되었다.

2) 보리의 표피 도정 후 호화 및 액화를 실시한 결과 미도정된 보리와 비교하여 섬유질이나 β -glucan의 제거를 통하여 상당히 점도가 개선되는 긍정적인 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 상업화 공정 적용 시 이송 펌프, 열교환기 및 교반 등 생산 설비의 부하를 줄이는 동시에 효율적인 공정을 운영하는 데 있어 매우 유리할 것이라 판단된다.

3) 발효를 실시한 결과 보리의 도정으로 인하여 에탄올의 발효 속도가 개선되는 것으로 나타났으며, 상대적인 전분함량의 증가로 인하여 생산되는 에탄

올의 농도도 상승되는 것을 확인할 수 있었다. 발효 속도의 개선은 불순물의 제거로 인하여 효소와 효모의 활성도가 증가하였기 때문이며, 이러한 발효 속도 상승은 상업화 규모 설비에 적용시 발효조의 에탄올 생산성을 증대시켜 줄 것이라 기대된다. 에탄올의 농도 상승 역시 발효 이후 공정인 정제 공정에서 사용되는 steam 등 유틸리티의 사용을 저감할 수 있을 것이라 판단된다.

4) 생산 수율 분석 결과 보리의 도정으로 인하여 수율이 미세하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 앞서 언급하였듯이 보리의 도정을 통한 공정의 생산성 증대, 설비의 효율 증대 등의 부수효과를 감안한다면 극히 미세한 수치라고 사료되며, 발생되는 부산물이 맥강의 고부가가치화가 이루어진다면 수율 손실에 대한 부분을 충분히 상쇄할 수 있을 것이라 판단되어 후속 연구로서 맥강의 고부가가치화를 위한 지속적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 2018년 산업통상자원부 에너지기술개발사업의 제원으로 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다(E3급 수송용 바이오연료의 국내 적용성 향상을 위한 기술개발, No. 2016010092160).

References

1. S. Ture, D. Uzum, and I. E. Ture, "The potential use of sweet sorghum as a non polluting source of energy", *Energy*, Vol. 22, 1997, pp. 17-19.
2. K. L. Kadam, "Environmental benefits on a life cycle basis of using bagasse-derived ethanol as a gasoline oxygenate in India", *Proceedings of the South African Sugar Technology*, Vol. 75, 2002, pp. 358-362.
3. G. W. Choi, M. H. Han, and Y. Kim, "Study on Optimizing Pretreatment & Simultaneous Saccharification and Fermentation Process for High-efficiency Bioethanol", *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 23, 2008, pp. 276-280.
4. S. Kim, J. K. Kim, C. K. Park, and J. H. Ha, "Study on Fuel Characteristics Depending on Mixing Ratio of Bio-Butanol and Bio-Ethanol", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 6, 2017, pp. 704-711.
5. J. K. Kim, C. H. Jeon, K. I. Min, S. Kim, C. K. Park, and J. H. Ha, "Study on Effect of Phase Separation of Bioethanol Blends Fuel by Water Contents", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27, No. 6, 2016, pp. 712-720.
6. H. J. Jeon, K. M. Go, S. Kim, and J. S. Jeong, "A Study on the High-efficient Bioethanol Production using Barley", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 6, 2017, pp. 697-703.
7. S. K. Moon, S. W. Kim, and G. W. Choi, "Simultaneous saccharification and continuous fermentation of sludge-containing mash for bioethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* CHFY0321", *Journal of Biotechnology*, Vol. 157, 2012, pp. 584-589.
8. G. W. Choi, H. W. Kang, Y. R. Kim, and B. W. Chung, "Comparison of Ethanol Fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* CHY1077 and *Zymomonas mobilis* CHZ2501 from Starch Feedstocks", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 46, 2008, pp. 977-982.
9. H. J. Jeon, B. O. Lee, K. W. Kang, J. S. Jeong, B. W. Chung, and G. W. Choi, "Production of Bioethanol by using Beverage Waste", *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 26, 2011, pp. 417-421.
10. N. Choi, "Status Biomass and Bioethanol", *Korea Alcohol Liquor Industry Association*, 2013, pp. 31-45.
11. D. Johnston and A. McAloon, "Protease increases fermentation rate and ethanol yield in dry-grind ethanol production", *Bioresource Technology*, Vol. 154, 2014, pp. 18-25.
12. W. Gys, K. Gebruers, J. F. Sorensen, C. M. Courtin, and J. A. Delcour, "Debranning of wheat prior to milling reduces xylanase but not xylanase inhibitor activities in wholemeal and flour", *Journal of Cereal Science*, Vol. 39, 2004, pp. 363-369.
13. E. George, B. Rentsen, L.G. Tabil, and V. Meda, "Optimization of wheat debranning using laboratory equipment for ethanol production", *Int. J. Agric & Biol Eng.*, Vol. 7, 2014, pp. 54-66.