

발간등록번호

11-1543000-000062-01

바이오디젤 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한  
바이오리파이너지 공정 개발

Development of bio-refinery processes for  
rapeseed flour and rape stalk

서울대학교

농림수산식품부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “바이오디젤 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한 바이오리파이너리 공정 개발에 관한 연구” 과제의 보고서로 제출합니다.

2013년 4월 9일

주관연구기관명 : 서울대학교

주관연구책임자 : 최 인 규

세부연구책임자 : 최 인 규

세부기관연구원 : 안 세 희, 김 호 용, 정 한 섭, 이 수 연

협동연구기관명 : 충북대학교

협동연구책임자 : 양 인

협동기관연구원 : 한 규 성, 장 희 선, 임 성 준

협동연구기관명 : 대구대학교

협동연구책임자 : 오 세 창

협동기관연구원 : 박 대 학, 손 중 선, 황 재 현

참여기업연구원 : 사 공 문, 안 정 일, 장 병 태

## 요 약 문

### 제 1절 유채박 및 유채대를 이용한 수용성 식이섬유의 분리/정제 기술 개발

본 연구는 유채씨에서 식용유 및 바이오디젤을 생산하고 남은 유채박의 이용성 증대를 위해 유채박에 함유되어 있는 높은 함량의 섬유질 (>30%) 영역을 활용하고자 하였으며, 이를 유리당을 포함한 수용성 식이섬유 (펙틴)의 형태로 추출하는 연구를 수행하였다. 또한 고섬유질 (>70%) 자원인 유채대로부터는 다량의 유리당을 획득하고 이를 활용하여 바이오에탄올 생산 가능성을 확인하였다.

우선 유채박의 유리당을 획득하기 위해서 유채박을 산 또는 알칼리 촉매로 화학적 처리 후, 유채박의 분해율과 분해 시 분리되는 각 유리당들의 성분함량을 측정하였다. 특히 촉매의 종류 및 농도, 유채박 투입량을 다르게 처리하여 유채박의 화학적 가수분해에 미치는 인자간의 상관관계를 분석한 결과, 1% HCl을 사용하여 2 g/100 mL의 비율로 처리하는 것이 가장 효율적으로 유리당 (>20%)을 분리해낼 수 있는 것으로 사료된다. 이어서 cellulase, pectinase, protease 등 상업용 효소를 이용한 생물학적 처리에 의해 유채박의 유리당을 분리해내는 연구를 수행하였다. 하지만, 효소 가수분해로만으로는 복잡한 유채박 구조 (fat-protein-carbohydrate 복합체)를 가수분해하기 어려웠고, 따라서 상기 화학적 전처리와 효소 가수분해를 병행하여 적용하였다. 그 결과, pectinase+protease, cellulase+protease 조합이 단백질 영역의 분해로 인한 섬유질의 높은 효소 접근성으로 분해율 결과가 우수했으나, 실질적인 유리당 수율에 있어서는 pectinase+cellulase+protease 및 pectinase+cellulase 조합이 효과적이었다. 상기 두 효소조합에서 유리당 수율에 대한 효소들 간의 시너지 효과를 확인할 수 있었으며, 최종적으로 유리당 수율은 20% 이상으로 강한 조건의 화학적 처리를 진행한 경우와 유사하였다.

유리당 외에도 분자량이 높은 수용성 식이섬유를 얻고자 유채박 내에 galacturonic acid를 기반으로 다량 존재하는 펙틴을 추출하는 연구를 수행하였다. 상기 연구의 효소 중 cellulase, protease를 이용한 생물학적 처리를 수행하였으며, 유채박의 최적 효소 가수분해 조건 - 반응 시간, 효소:유채박 비율, 효소 조합 비율 등 - 을 찾아 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출을 위한 효소 가수분해 공정에 적용하였다. 연구 결과, 유리당이 다량 분리되기 전인 270분 동안 효소:유채박=1:50 (v/w), cellulase:protease=1:4로 효소 가수분해를 하였을 경우, 가장 높은 수율의 수용성 식이섬유 및 펙틴을 얻을 수 있었다. 이와 같은 조건으로 수용성 식이섬유 및 펙틴의 수율을 높이기 위해 다른 전처리 공정 (탈지 공정, 화학적 처리 공정)과 효소 가수분해 공정을

혼합하여 추가 연구를 수행하였다. 그 결과 화학전 전처리는 고분자량의 식이섬유를 얻기에는 부적합한 것으로 확인되었고, 탈지 공정 및 효소 가수분해 공정을 연속적으로 실시한 후 에탄올 침전법에 의해 수용성 식이섬유 및 펙틴을 추출하였을 경우, 최대 13.21%, 6.23%의 수율을 나타냈다. 추가적으로 추출 공정을 실제 공장에 적용하기 위해서 기존의 소량 탈지만 가능했던 soxhlet 추출법 대신 shaker를 이용한 대량 탈지 방법을 적용시켰고, 이에 적합한 탈지 공정 조건을 탐색하였다. 그 결과, hexane 또는 alben (alcohol-benzene 혼합액)을 사용하여 유채박:추출용매=12/100 (w/v)로 18-24 시간 동안 탈지하였을 경우, 유채박으로부터 당 손실을 줄이면서 지질 성분을 효과적으로 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

유채대의 경우, 섬유질 영역을 활용하기 위해서 여러 가지 조건 (촉매: sulfuric acid, oxalic acid, malic acid, 반응온도: 105-200°C, 촉매농도: 0.5-2%)의 약산 전처리를 수행하였고, 전처리 후의 고형분 및 액상 가수분해물 내 당 함량을 확인하였다. 연구 결과, 유기산의 경우 무기산보다 전체적인 전처리 효과는 떨어졌지만, 특히 oxalic acid의 경우 전처리 후 고형분 내 일정 수준이상의 glucose 수율을 얻을 수 있었고, 액상 가수분해물 내에도 다량의 xylose (최대 18% 이상)를 획득할 수 있었다. 따라서 유채대의 oxalic acid 전처리를 통해 당 생산과 동시에 고형분 내 다량의 섬유질을 활용한 바이오연료 (바이오에탄올) 생산에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다. 특히, oxalic acid 전처리 인자에 따른 바이오에탄올 수율을 확인한 결과, 반응시간은 10분, 촉매의 농도는 1% 부근에서 바이오에탄올 생산에 효율적인 임계점이 있음을 확인하였고, 반응온도에 따라서는 온도 증가에 따라 에탄올 수율이 증가했지만 (최대 15.83 g/L=17.68% (200°C)), 170-180°C부터는 수율의 증가율이 감소하는 모습을 확인할 수 있었다. 또한 상기 조건에서 바이오에탄올 생산 후에 남는 고형 부산물은 리그닌 함량이 70%이상이고, 회분 함량은 3-4% 정도로 초기 유채대보다 리그닌 함량이 높고, 회분 함량이 낮아 펠릿의 원료 등으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 제 2절 유채박의 이차부산물을 이용한 친환경 접착제의 개발

현재 석유화학계 접착제는 합판과 같은 목질계 판상재료 생산을 위하여 주로 사용되고 있다. 그러나 석유화학계 접착제의 기본 원료인 원유의 가격 상승과 포름알데히드 방산과 같은 문제로 대체 접착제에 대한 개발이 절실한 상황이다. 본 연구는 석유화학계 접착제를 대체하기 위하여 바이오 디젤 부산물인 유채박을 이용하여 접착제를 조제하였으며, 이 접착제를 합판, 마루판, 중밀도 섬유판 제조에 적용한 후 접착성능 및 포름알데히드 방산량을 조사함으로써 유채박의 각종 목질 판상재료용 접착제 제조를 위한 원료화 가능성을 확인하고자 하였다. 유채박

접착제 조제를 위하여 먼저 유채박을 황산, 수산화나트륨, 각종 효소 등으로 생물학적, 화학적으로 개량한 후, 각기 몰비를 달리한 phenol formaldehyde (PF) prepolymer와 혼합하여 접착제 제조를 완성시켰으며, 그 접착제를 합판, 마루판, 중밀도 섬유판 제조에 적용하였다. 유채박 접착제는 가수분해 조건과 PF prepolymer의 몰비에 따라 다른 고형분 함량을 보였으며, 점도가 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. 유채박 접착제로 제조된 합판의 인장 전단강도와 목과율은 유채박의 가수분해 조건과 PF prepolymer의 종류에 상관없이 KS 규격의 보통합판 품질 기준을 상회하였다. 포름알데히드 방산량은 몰비 1.8로 조제한 PF prepolymer를 사용한 접착제에서 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 KS 규격의 E0 기준보다 낮은 것으로 나타났다. 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 휨강도는 페놀수지 접착제로 제조한 단판적층재보다 높거나 유사한 것으로 나타났다. 유채박 접착제로 제조한 마루판의 경우 볼리바 (boliva)와 오크 (Oak)무늬목을 접착한 마루판의 포름알데히드 방산량은 모두 KS F 3111의 기준에서 최고등급인 SE<sub>0</sub>급을 만족시키는 것으로 나타났다. 유채박 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 휨강도는 요소수지 접착제로 제조한 중밀도 섬유판보다 낮은 것으로 나타났지만, 박리강도는 일부 조건에서 요소수지 접착제로 제조한 중밀도 섬유판보다 높게 나타났다. 결과적으로 유채박이 합판, 마루판, 단판적층재, 중밀도섬유판용 접착제의 원료로서 사용될 수 있어서 목질판상재 제조용 접착제로서 친환경성을 지닌 접착제로의 가능성을 보여주었다. 최적화 실험에서 열압시간을 단축시키고 강도성능을 추가적으로 향상시킬 수 있는 방안에 대한 연구가 향후 유채박 접착제의 상용화를 위해 필요할 것으로 판단된다.

### 제 3절 유채박 및 유채대의 펠릿 연료용 원료화 제조 기술 개발

본 연구는 유채로부터 바이오디젤을 생산한 후 발생하는 부산물인 유채박과 유채대의 효율적인 처리 및 재자원화 방안을 마련하기 위한 일환으로 고체 바이오연료인 펠릿을 제조하였으며, 원재료 및 조제된 펠릿의 화학적 조성과 연료적 특성을 조사하여 유채박 및 유채대의 펠릿 원료화 가능성을 검토하였다. 유채박과 유채대는 8% 이상의 회분을 함유하고 있었으며, 원소 분석 결과에서 높은 질소 함유량과 일정량의 유황 성분도 함유된 것으로 조사되었다. 본 연구 공시재료의 연료적 특성을 보면, 유채박, 유채대, 유채가지의 발열량은 목재 펠릿에 비하여 상대적으로 낮았으나, 유채박 및 유채대로 제조된 펠릿의 함수율과 밀도는 품질규격 1급을 만족시켰으며, 내구성의 경우 유채박 펠릿은 1급을 상회하였으나, 유채대 펠릿은 3급 기준에 부합하였다. 상기 결과들을 종합하면 유채박 및 유채대는 4급 이하 또는 열병합발전소용의 저급 펠릿 제조를 위한 원료로 적당할 것으로 생각되며, 고등급의 펠릿 제조용 원료로 사용되기 위해

펠릿의 품질 기준에서 요구하는 성질 - 특히 회분의 함유량, 질소 및 유황 함유량, 발열량 - 개선을 위한 추가적인 공정이 필요할 것으로 생각한다.

유채로부터 식용유 및 바이오디젤 생산 부산물인 유채대 (rape stalk, RS)를 사용한 고등급 펠릿 연료 생산을 위한 방안을 제시하기 위하여 수행하였다. RS 펠릿 제조에 있어 품질 향상을 위하여 유채박 (rapeseed flour, RF)과 커피생산 부산물 (coffee waste, CW)을 바인더로 첨가하였다. 한편 냉수 (distillated water, DW), 황산 (sulfuric acid, AC) 그리고 수산화나트륨 (sodium hydroxide, AK)에 일정 시간 침지시킨 유채대를 펠릿 제조에 사용하였다. 이렇게 제조된 펠릿의 품질을 조사하여 각 방안에 대한 가능성을 확인하였다. 먼저, 유채대에 RF와 CW의 첨가는 RS 펠릿의 내구성 및 발열량 증가에 기여하였다. 특히, RS 펠릿 제조에 CW의 첨가는 회분량을 크게 감소시켰다. 다음으로, 침지 RS 펠릿은 무침지 RS 펠릿과 비교하여 모든 품질에서 우수한 결과를 보였으며, 특히 RS의 DW-침지는 발열량과 내구성 향상에 기여하는 것으로 조사되었다. RS 펠릿의 품질에 대한 침지시간의 영향을 보면, 72시간의 침지가 가장 효과적인 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 침지액의 종류와 상관없이 침지 RS로 제조한 펠릿의 품질은 무침지 RS 펠릿보다 우수하였으나, AC 및 AK 침지 유채대의 경우 침지 후에 잔존하는 침지액의 성분을 제거하기 위하여 세척이 필요한 관계로 DW 침지가 RS 펠릿 제조에 있어 적당한 방법이라는 결론을 얻었다. 마지막으로 이렇게 제조한 RS 펠릿의 품질은 유럽의 아그로펠릿 A와 B 기준을 만족시켰다. 결과를 종합하면, RS는 적절한 전처리를 하거나 바인더와 함께 펠릿 제조에 사용된다면 아그로펠릿 제조용 원료로 사용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 야외 폭로, 적당한 용매에 의한 RS의 침지 및 바인더로 CW 또는 목분을 사용할 경우 아그로펠릿의 품질을 크게 향상시키는 방안이 될 것으로 생각한다.

유채의 바이오리파이너리 원료화 가능성을 확인하기 위하여 먼저 냉수, 초산, 수산 용액에 침지시킨 유채대를 이용하여 펠릿을 제조하고, 그 펠릿의 품질검사를 수행하였다. 다음으로 상기 침지액 외에 유채대를 수산화나트륨 및 황산 용액에 침지시킨 후 침지액 내에 존재하는 유리당의 분석을 실시하였다. 한편 펠릿의 품질과 유리당에 대한 침지 조건의 영향을 조사하기 위하여 침지액의 농도 및 침지시간을 실험인자로 사용하였다. 침지 유채대 펠릿의 겉보기 밀도와 발열량은 무침지 유채대 펠릿과 비교하여 크게 높았으며, “목재펠릿 품질규격”의 1등급 기준을 상회하였다. 유채대의 침지는 회분량을 크게 감소시켰으나 “목재펠릿 품질규격”의 2등급 기준보다 높았다. 내구성은 전반적으로 무침지 유채대 펠릿보다 낮았으며, 일부 실험 조건에서 “목재펠릿 품질규격”의 4등급 기준에 미치지 않는 것으로 조사되었다. 침지액의 유리당 분석 결과, 침지 액의 종류에 따라 glucose, xylose, arabinose, sucrose가 검출되었으며, 특히 1% 농

도의 초산 용액에 72시간 침지가 유채대로부터 효과적으로 glucose를 가수분해할 수 있는 방법인 것으로 조사되었다. 결과를 종합하면, 산용액 침지 유채대 및 침지액은 각각 펠릿 및 바이오에탄올 생산용 원료로 사용이 가능할 것으로 판단되나, 낮은 내구성과 2~3%의 회분량으로 고등급 펠릿용 원료로의 사용은 제한될 것으로 예상된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 세분화된 범위의 침지 조건 탐색, 목분과의 혼합 펠릿 제조, 바인더의 첨가 등과 같은 추가 연구가 수행되어야 할 것으로 생각한다.

## SUMMARY

### **Chapter 1. Development of separation and purification methods of water soluble dietary fiber from rapeseed cake and rapeseed stalk**

The aim of this research was to utilize a high content (>30%) of carbohydrate in rapeseed cake, which was considered as an organic waste after the production of rapeseed oil or biodiesel, to more valuable products. Therefore, rapeseed cakes were used for the extraction of carbohydrates as liberated reducing sugars and water soluble dietary fibers. In addition, the potential of rapeseed stalk for sugar and bioethanol production was also evaluated.

First, chemical treatment of rapeseed cake was carried out using acidic and alkaline catalysts to obtain reducing sugars from rapeseed cake. Among the various hydrolysis conditions (catalyst type, concentration of catalyst and solid/liquid ratio), total reducing sugar content was the highest (>20%) in 1% HCl at solid/liquid ratio of 2 g/ 100 mL. Secondly, enzymatic hydrolysis of rapeseed cake was also carried out using commercial enzymes (cellulase, pectinase and protease) to obtain reducing sugars from rapeseed cake. However, it was too difficult to degrade a fat-protein-carbohydrate complex of rapeseed cake using only enzymatic hydrolysis, therefore chemical treatment and enzymatic hydrolysis were conducted continuously. As a result, high degradation rates were showed by enzyme cocktails of pectinase+protease and cellulase+protease, since the protein of rapeseed cake was effectively broken down. However, final yield of reducing sugars was the highest (>20%) by enzyme cocktails of pectinase+cellulase+protease and pectinase+cellulase. This yield was similar to the highest yield in result of harsh chemical treatment, indicating that two and more enzymes showed a synergy effect on release of reducing sugar from rapeseed cake.

Further research was carried out to extract water soluble dietary fibers with high molecular weight, such as pectins, which are complex heteropolysaccharides consisting of mainly D-galacturonic acid. We examined extraction of pectin using enzymatic hydrolysis with different enzymatic hydrolysis time, enzyme-rapeseed cake ratio and enzyme cocktail

ratio (cellulase–protease ratio) at constant pH and temperature. As a result, the highest yields of pectin and water soluble dietary fiber were showed at the enzyme–rapeseed cake ratio of 1:50 with cellulase–protease ratio of 1:4 for 270 min. Based on these results, different combinations of treatments were applied to investigate the effect of combination processes on the extraction of pectin from rapeseed cake. The treatments chosen for combination were a fat removal process (FRP) (solvent extraction using an alcohol - benzene mixture), a chemical treatment (CT) (hydrolysis using 1% hydrochloric acid), and an enzymatic hydrolysis (EH). Consequently, CT decreased the yields because the treatment was too harsh and the galacturonic acid broke down and yields of pectin and water soluble dietary fiber were highest in the combination process FRP/EH (>6% and >13%, respectively). Finally, extraction conditions of fat removal process were investigated using shaker for production of pectin on a large scale, since the existing method of soxhlet extraction was only suitable for lab–scale test.

On the other hand, pretreatment of rapeseed stalk was conducted in various pretreatment condition (catalyst type: sulfuric acid, oxalic acid and malic acid, reaction temperature: 105–200°C, concentration of catalyst: 0.5–2%) for application of its carbohydrates. While inorganic catalysts were more efficient than organic catalysts in degradation of rapeseed stalk and sugar production, in some organic catalysts condition, such as oxalic acid, glucose contents of solid fractions after pretreatment have reached a certain level and liquid fractions have contained high level of xylose (maximum >18%). This result suggested that oxalic acid pretreatment of rapeseed stalk has a great potential to obtain sugars and to produce the bioethanol using carbohydrates in solid fraction after pretreatment. And then some additional research analyzed the productivity of bio-ethanol obtained from rapeseed stalk by oxalic acid pretreatment and investigated the effects of the several factors. There were critical points for production of bioethanol in about reaction time of 10 min and catalyst concentration of 1%. Furthermore, yield of bioethanol increased as the reaction temperature increased (maximum 15.83 g/L (=17.68%) at 200°C), but the rate of increase declined gradually at about 170–180°C. In addition, after bioethanol production, its final solid residues have a possibility to be used in pellet or bio-composite material due to high lignin content (>70%) and low ash content (3–4%).

## **Chapter 2. Development of environmentally friendly adhesives formulated with rapeseed flour hydrolyzates**

The interest to develop adhesives from renewable resources is growing to substitute petroleum-based adhesive resins in the manufacture of wood based panels. In our study, rapeseed flour (RSF), which is the by-product of bio-diesel produced from rapeseed, were hydrolyzed with acids, alkali and enzymes. As a crosslinking agents of the RSF hydrolyzates, phenol-formaldehyde prepolymers (PF) were prepared with different molar ratios. The RSF hydrolyzates and PF were mixed to complete the formulation of RSF-based adhesive resins, and the resins were applied to make plywood, flooring, laminated veneer lumber (LVL) and medium density fiberboard (MDF). The physical, mechanical properties and formaldehyde emission of the each wood based panels were measured to examine whether RSF can be used as raw materials of adhesive resins for the manufacture of wood based panels or not. The solid content of RSF-based adhesive resins were different depending on the hydrolysis condition of RSF and PF prepolymer type and showed relatively high viscosity. The shear strength and wood failure of plywood fabricated with RSF-based adhesive resins exceeded a minimum requirement of KS standard for ordinary plywood regardless of the hydrolysis condition of RSF and PF prepolymer type. Formaldehyde emissions of the plywood panels fabricated with 1.8-PF and RSF hydrolyzates were lower than that of E0 specified in the KS standard. The bending strengths of the LVL were higher than that of the LVL made with commercial PF resins. Formaldehyde emissions of the flooring fabricated with boliva and oak fancy veneer were lower than that of SE0 specified in the KS standard. The bending strengths of the MDF made with RSF-based adhesive resins were lower than that of the MDF made with commercial UF resins, but the internal bonding strengths of tested MDF in some make-up conditions of RSF-based adhesive resins were higher than that of MDF made with commercial UF resins. All these results showed the potential of RSF as a raw material of adhesives for the production of wood based panels. Future works on the optimal manufacturing process conditions of wood based panels made with RSF-based adhesive resins are required to shorten the press time and improve the performance of wood based panels made with RSF-based resins.

## **Chapter 3. Potential of rapeseed flour and rape stalk for the production of fuel pellets**

This work was to examine the potential of rapeseed flour (RF) and rape stalk (RS), which are by-products provided from the production of bio-diesel, as a raw material of solid bio-fuels. At first, the chemical compositions of RF and RS were analyzed, and then pellets were made by RF and RS. After that, the fuel characteristics of RF, RS and the pellets were investigated. Ash contents of RF and RS were much higher than those of wood pellet and the pellet standard adopted by Korea Forest Research Institute (KFRI). In the elemental analyses, high contents of nitrogen and sulfur were detected from RF and RS. For the fuel characteristics of RF, RS and the pellets, heating values of RF and RS were lower than wood pellet, but the moisture content and density of RF- and RS-pellet were satisfied with KFRI standard for 1st-grade pellet. The durability of RF-pellet was in excess of KFRI standard for 1st-grade pellet, but that of RS-pellet was little bit higher than KFRI standard for 3rd-grade pellet. Based on the results of our works, RF and RS might be used as a raw material of low-grade pellets for cogeneration or large-scale plants. Further processes for the improvements of fuel characteristics, such as ash content, nitrogen and sulfur contents, and heating value, are required for RF and RS to be used as a raw materials of high-grade pellet.

The aim of this study was to suggest a method for producing high-quality fuel pellets using rape stalk (RS), which is an agricultural waste. RS-based pellets were fabricated with rapeseed flour (RF) or coffee waste (CW) as a binder. In addition, RS immersed in distilled water (DW), sulfuric acid (AC) and sodium hydroxide (AK) solutions for a certain period was used as a raw material for pellets production. Then, fuel qualities of the fabricated pellets were examined to identify the possibility of the methods. Uses of RF and CW contributed to improve the durability and higher heating value of the RS-based pellets. Interestingly, the addition of CW in the fabrication of RS-based pellets greatly decreased its ash content. Fuel pellets fabricated with the immersed RS showed the improvements of

all qualities compared to non-immersed RS pellets. Particularly, DW-immersion had favorable influences on the increases of higher heating value and durability. Additionally, immersion of RS in a AC or AK solution for 72hr positively affected the improvements of bulk density and ash content of RS-based pellets. However, RS immersed in the AC or AK solution is required to rinse the AC or AK existed on the RS, and consequently the use of DW-immersion might be the most suitable way to improve the qualities of RS-based pellets. All qualities of the pellets were satisfied with the European agropellet standards for A- or B-grade pellet. Based on the results of this study, RS can be used as a raw material for the production of agropellets. Furthermore, outdoor exposure of RS or mixing RS with CW or wood sawdust might be a way to improve the agropellets qualities.

This study was conducted to identify the potential of rape stalk as a raw material for biorefinery process of rape flower. At first, rape stalk (RS) was immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA), oxalic acid (OA), sulfuric acid (SA) and sodium hydroxide (SH) solutions, and the content of reducing sugars liberated from immersed RS was analyzed. Secondly, the RS residues were used for the fabrication of fuel pellets. In addition to the solution type, concentration of immersion solutions (0%, 1%, 2%) and immersion time (24, 72, 120hr) were used as experimental factors. Glucose, xylose, arabinose and sucrose were detected varying with the immersion type. In particular, 1% AA-immersion of RS for 72hr was the most effective conditions to liberate glucose from RS. For properties of RS-based pellets, bulk density and higher heating value of RS-based pellets increased greatly with the immersion of RS, and the qualities were much higher than those of the A-grade pellet of the EN standards. Ash content decreased remarkably through the Immersion of RS, and was satisfied with the A-grade pellet standard. Durability negatively affected by the immersion of RS, and did not reached to B-grade of the EN standard. In conclusion, acid immersion of RS can be a pretreatment method for the production of fuel pellet and bioethanol, but use of the immersed RS for the production of high-quality pellets might be restricted due to low durability of immersed-RS pellets. Therefore, further studies, such as investigation of detailed immersion conditions, fabrication of mixed pellets with wooden materials and addition of binders, are needed to resolve the problems.

# CONTENTS

<b>Chapter 1</b>	<b>Outline of research</b>	<b>17</b>
Section 1	Purpose of research	17
Section 2	Necessity of research	17
Section 3	Scope of research	18
<b>Chapter 2</b>	<b>Global trend of this research</b>	<b>20</b>
Section 1	Water soluble dietary fiber (pectin)	20
Section 2	Environmentally friendly adhesives	21
Section 3	Pellet	22
<b>Chapter 3</b>	<b>Contents and results of research</b>	<b>25</b>
Section 1	Development of separation and purification methods of water soluble dietary fiber from rapeseed cake and rapeseed stalk	25
1.	Separation and purification of water soluble dietary fiber (pectin) from rapeseed cake	25
A.	Separation of water soluble dietary fiber from rapeseed cake by chemical treatment	26
B.	Separation of water soluble dietary fiber from rapeseed cake by biological treatment	35
C.	Separation of water soluble dietary fiber (pectin) from rapeseed cake by combination processes using biological treatment	47
D.	Improvement of water soluble dietary fiber extraction process for field application and production system for prototype products	68
2.	Production of water soluble dietary fiber (sugar) and bioethanol from rapeseed stalk	76
A.	Production of water soluble dietary fiber (sugar) from rapeseed stalk	76
B.	Enzymatic hydrolysis of rapeseed stalk for bioethanol production	82
C.	Pretreatment of rapeseed stalk for ethanol production and analysis of its residues for further utilization	86
D.	Characteristic change of carbohydrates produced from rapeseed stalks depending on various conditions of dilute acid pretreatment	98
Section 2	Development of environmentally friendly adhesives formulated with rapeseed flour hydrolyzates	104
1.	Development of environmentally friendly adhesives formulated with rapeseed flour obtained from the production of bio-diesel	105

2. Development of adhesive resins formulated with rapeseed flour alkali hydrolyzates for plywood panels .....	118
3. Properties of plywood bonded with adhesives formulated with enzymatically-hydrolyzed rapeseed flour .....	130
4. Fabrication and bonding properties of environmentally friendly wood flooring bonded with adhesives formulated with rapeseed flour hydrolyzates .....	142
5. Development of adhesives formulated with rapeseed flour hydrolyzates for laminated veneer lumber and its performance evaluation .....	152
6. Development of adhesive resins formulated with rapeseed flour for medium density fiberboard .....	161
7. Process modification through the experiment taken in the factory .....	173
<b>Section 3 Potential of rapeseed flour and rape stalk for the production of fuel pellets .....</b>	<b>182</b>
1. Fabrication of pellets made with rapeseed flour and rape stalk obtained from the production of bio-diesel and the evaluation of its fuel characteristics .....	182
2. Effects of binder addition and immersion treatment on the qualities of rape stalk-based agropellets .....	192
3. Recovery of reducing sugars from rape stalk by acid hydrolysis and fabrication of fuel pellets from its residues .....	208
4. Evaluating the qualities and commercializing potential of rape stalk-based pellets manufactured with pilot plant scale .....	226
<b>Chapter 4 Achievement of the goal for this research and its contribution to related the field .....</b>	<b>238</b>
Section 1 First fiscal year (2009) .....	238
Section 2 Second fiscal year (2010) .....	239
Section 3 Third fiscal year (2011) .....	240
Section 4 Forth fiscal year (2012) .....	241
<b>Chapter 5 Results of this research and plan for the utilization of the results .....</b>	<b>242</b>
Section 1 Commercialization plans of the products developed in this research .....	242
Section 2 Transfer plans of the new technologies developed in this research ..	243
Section 3 Security plans of the intellectual rights obtained in this research .....	243
Section 4 Re-utilization plans of the new technologies into other researches ..	246
Section 5 Economic analysis of final products in this research .....	247
<b>Chapter 6 Information of foreign scientific technology obtained from this research ..</b>	<b>..</b>

.....	253
Section 1 Rapeseed cake and water soluble dietary fiber (pectin) .....	253
Section 2 Environmentally friendly adhesives .....	255
Section 3 Potential of rapeseed flour and rape stalk for the production of fuel pellets .....	257
<b>Chapter 7 Research facilities and equipments .....</b>	<b>260</b>
<b>Chapter 8 Reference .....</b>	<b>263</b>

# 목 차

<b>제 1 장</b>	<b>연구개발과제의 개요</b> .....	<b>17</b>
제 1 절	연구개발의 목적 .....	17
제 2 절	연구개발의 필요성 .....	17
제 3 절	연구개발의 내용 및 범위 .....	18
<b>제 2 장</b>	<b>국내외 기술개발 현황</b> .....	<b>20</b>
제 1 절	수용성 식이섬유 (펙틴) .....	20
제 2 절	친환경 접착제 .....	21
제 3 절	펠릿 .....	22
<b>제 3 장</b>	<b>연구개발수행 내용 및 결과</b> .....	<b>25</b>
제 1 절	유채박 및 유채대를 이용한 수용성 식이섬유의 분리/정제 기술 개발 .....	25
1.	유채박을 이용한 수용성 식이섬유 (펙틴) 분리/정제 .....	25
가.	유채박의 화학적 처리를 통한 수용성 식이섬유의 분리 .....	26
나.	유채박의 생물학적 처리를 통한 수용성 식이섬유의 분리 .....	35
다.	생물학적 처리가 포함된 혼합공정에 의한 유채박 유래 수용성 식이섬유 (펙틴) 분리 .....	47
라.	현장적용을 위한 공정 개선 및 시제품 생산체계 검토 .....	68
2.	유채대를 이용한 수용성 식이섬유 (당) 및 바이오에탄올 생산 .....	76
가.	유채대로부터의 식이섬유 당 생산 .....	76
나.	바이오에탄올 생산을 위한 유채대의 효소당화 .....	82
다.	유채대를 이용한 바이오에탄올 생산 및 잔사의 이용 가능성 평가 .....	86
라.	약산 전처리 조건에 따른 유채대 당성분의 특성 변화 .....	98
제 2 절	유채박의 이차부산물을 이용한 친환경 접착제의 개발 .....	104
1.	바이오디젤 생산 부산물인 유채박을 이용한 친환경 접착제의 개발 .....	105
2.	유채박의 알칼리 가수분해물을 이용한 합판용 접착제의 개발 .....	118
3.	유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제를 사용한 합판의 접착특성 .....	130
4.	유채박 (rapeseed flour)을 이용한 친환경 마루판용 접착제의 제조 및 접착성능 ..	142
5.	유채박을 이용한 단판적층재용 접착제의 개발 및 성능평가 .....	152
6.	유채박 가수분해물을 이용한 중밀도섬유판 (MDF) 제조용 접착제의 개발 .....	161
7.	현장적용실험을 통한 공정 개선 .....	173
제 3 절	유채박 및 유채대의 펠릿 연료용 원료화 제조 기술 개발 .....	182
1.	바이오디젤 생산 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한 펠릿의 제조 및 연료적 특성 평가 .....	182

2. 바인더 첨가 및 침지처리가 유채대 펠릿의 품질에 미치는 영향 .....	192
3. 산가수분해한 유채대로부터 유리당의 회수 및 이의 잔사로부터 펠릿의 제조 .....	208
4. 파일릿 규모로 제조한 유채대 펠릿의 품질 및 상용화 가능성 평가 .....	226
<b>제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....</b>	<b>238</b>
제 1 절 제 1차년도 (2009) .....	238
제 2 절 제 2차년도 (2010) .....	239
제 3 절 제 3차년도 (2011) .....	240
제 4 절 제 4차년도 (2012) .....	241
<b>제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획 .....</b>	<b>242</b>
제 1 절 실용화·산업화 계획 .....	242
제 2 절 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획 .....	243
제 3 절 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획 .....	243
제 4 절 추가연구, 타연구에 활용 계획 .....	246
제 5 절 경제성 분석 .....	247
<b>제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....</b>	<b>253</b>
제 1 절 유채박 및 수용성 식이섬유 (펙틴) .....	253
제 2 절 목질계 관상재료용 친환경 접착제 .....	255
제 3 절 유채박 및 유채대의 펠릿 연료용 원료화 제조 기술 개발 .....	257
<b>제 7 장 연구시설·장비 현황 .....</b>	<b>260</b>
<b>제 8 장 참고문헌 .....</b>	<b>263</b>

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1절 연구개발의 목적

### 1. 바이오디젤 생산 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한 바이오리파이너리 기술 개발

- 유채박을 이용한 수용성 식이섬유의 분리/정제 및 상용화 방안 수립
- 유채박의 이차부산물 (식이섬유 생산 부산물)을 이용한 친환경접착제 개발
- 유채박 및 유채대의 고체연료화 (펠릿) 기술 개발 및 상용화 방안 수립

## 제 2절 연구개발의 필요성

### 1. 기술적 배경

- 대부분 사료로 사용되고 있는 유채박의 고부가가치 개량기술 필요 및 산업 생산의 원료로서 재자원화 방안 필요
- 대부분 일본에서 수입되고 있는 수용성 식이섬유의 생산 기술 확립 필요
- 판상재료 산업에서 사용되고 있는 석유화학계 접착제를 대체할 환경친화적인 접착제 제조 기술 개발 필요
- 용이한 취급성, 연소의 제어 및 자동화가 가능하고, 높은 열량을 가진 고체연료인 펠릿의 제조 기술 개발 필요
- 상기 기술을 개발하는 과정에서 축적되는 노하우와 기술을 기반으로 기타 제품 (예: 벽지, 의료용 접착제, 생분해성 플라스틱, 바이오에탄올, 기능성당 등)의 원료 사용 가능성 검토/확인 필요

### 2. 환경적 배경

- 재생가능 자원의 사용으로 온실가스 감축 효과 필요
- 친환경 접착제 사용으로 새집증후군을 일으키는 포름알데히드 및 VOC의 배출량 경감 또는 배제를 통한 주거환경 및 작업환경 개선 필요
- 바이오디젤 부산물인 유채박과 유채대의 재자원화에 따른 효과적인 폐기물 처리 방안 확립 필요

### 3. 경제적 배경

- 식품 원료로서 대부분 일본에서 수입되고 있는 수용성 식이섬유를 국내에서 생산하여 공급함으로써 수입대체 효과 필요 (330억원/2006년)
- 현재 판상재료용 접착제로 사용되고 있는 석유화학계 접착제의 기본원료인 포르말린, 메탄올, 멜라민, 페놀, 요소 등을 유채박을 이용하여 조제한 접착제로 대체함으로써 접착제 제조비용의 절감과 함께 원가 절감 필요 (1,200억 원/2007년)
- 대부분 수입에 의존하는 기존 접착제의 원재료 (포르말린, 메탄올, 멜라민, 페놀)를 국내 재생자원으로 대체 필요 (연간 300억 원 이상의 수입 대체 효과)
- 난방용 연료로 비목질계 펠릿을 사용함으로써 기존 석유화학계 난방 연료 수입대체 효과 필요

## 제 3절 연구개발의 내용 및 범위

### 1. 주관연구기관 (제1세부) (식이섬유 제조)

- 유채박의 성분 및 이화학적 성질 조사
- 유채박의 화학적/생물학적 처리를 통한 수용성 식이섬유의 분리
- 분리된 수용성 식이섬유의 정제
- 식품원료화 및 상용화를 위한 최적 조건 검토/수립
- 분리/정제된 식이섬유의 산업화를 위한 임상시험 방안 검토/수립

### 2. 협동연구기관 (제1협동) (친환경 접착제 및 펠릿 연료 제조기술 개발)

- 유채박 이차부산물의 화학적, 생물학적 개량
- 개량방법에 따른 원료의 성상 및 성질의 조사
- 적용 대상별 개량기술 선정
- 접착제의 제조 (저포름알데히드/무포름알데히드)
- 도포형 및 분사형 신접착제의 조제
- 상용화를 위한 최적 신접착제 제조 조건 검토/수립
- 제조된 접착제의 상용화를 위한 시제품 생산
- 유채대의 성분 및 이화학적 성질 조사
- 유채대 및 유채박의 연료적 특성 구명
- 유채대 및 유채박을 이용한 펠릿연료 제조기술 개발

- 펠릿 연료 제조 최적 조건 구명
- 펠릿연료 제조시 첨가물 (진분, 유채박 등)의 효과 구명
- 250 kg/h 용량의 소형 펠릿 제조기 설계/제작

### 3. 협동연구기관 (제2협동) (판넬재료 제조 및 물성 평가)

- 도포용 접착제 (합판, 마루판, 단판적층재 등)의 적용
- 분사용 접착제 (섬유판, 삭편판, oriented strandboard 등)의 적용
- 물성 및 포름알데히드 방산량 측정
- 상용화를 위한 최적 적용/경화 조건 검토 및 수립
- 유채박 접착제를 이용한 시제품 (합판, 무늬목, 섬유판, 삭편판, 집성재, 단판적층재 등) 제조

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1절 수용성 식이섬유 (펙틴)

국내 식이섬유 시장은 2013년도에 600억원 정도로 예상되며, 그 중에서 펙틴 시장은 약 90억원 이상으로 예상된다. 해외의 경우, 전 세계적으로는 수 십조원에 이르며, 미국의 경우 약 6천억원 정도의 식이섬유 시장이 형성되어 있는 것으로 추정된다. 식품의약품안전청에 따르면 펙틴은 미국, 덴마크, 독일, 프랑스 등으로부터 매년 꾸준히 수입되고 있으며, 2010년에는 56톤(72억원) 가량의 펙틴이 수입되어 식품, 기능성식품, 의약품 원료로 사용되고 있다. 최근 국내외적으로 웰빙트렌드에 따라 소비량이 증가하고 있음을 고려할 때 앞으로 그 시장규모와 연구가치는 상당히 커질 것으로 예상된다.

이러한 수용성 식이섬유는 현재 상업용의 경우 주로 과피로부터 생산되며, 특히 펙틴의 경우 대표적으로 시트러스 과일과 사과를 원료로 사용하고 있다. 시트러스 펙틴은 레몬, 라임 껍질, 오렌지와 포도에서 추출하며, 시트러스 껍질은 주스와 기름 착즙의 부산물로서 원하는 속성을 지닌 높은 비율의 펙틴이 함유되어 있다. 사과 주스를 짜낸 후의 사과 찌꺼기 또한 상업용 사과 펙틴의 원료로 이용되고, 시트러스 펙틴보다 색상에 있어서 대개 더 어둡지만 (갈색) 기능적인 측면에서는 차이가 없다.

이와 같이 기존에 사용되는 수용성 식이섬유의 재료들 또한 일종의 부산물로 본 연구에 사용되는 유채박과 비슷하게 바이오 리파이너리의 개념을 적용하였다. 유채박과 같은 바이오매스의 섬유질 영역은 주로 과피, 박류, 일부 씨를 이용하여 구성당을 분석하고 식이섬유를 추출하는 연구들이 국내외적으로 보고된 바 있다. 국내에서는 김 등 (1997), 최 등 (2007, 2008), 정 등 (2008)에 의해 미강으로부터 식이섬유를 추출하고 이를 제과, 제빵 분야에 첨가물로 적용시키려는 연구가 보고되었으며, 이 등 (2004)에 의해 콩 유래 식이섬유가 콜레스테롤, 혈당 등에 미치는 영향을 연구한 동물 실험이 보고되었다. 그 밖에 도 등 (1997)에 의해 해조류로부터 식이섬유를 추출하는 조건이 구명된 바 있다. 펙틴의 경우, 국내에서는 사과 부산물 유래 펙틴 추출 연구 (최, 1996; 이 등, 1999; 조 등, 1999; 최 등, 2000)가 많이 진행되었으며, 그 밖에 감귤껍질 (김 등, 1998), 유자 (박 등, 2001), 밀감 (박 등, 1996), 배박 (조 등, 1999; 나 등, 2003) 등의 과실류를 재료로 펙틴을 생산한 경우가 보고되었다. 국외에서도 citrus를 비롯하여 학술적으로 대부분 과실 부산물 (Raghavendra et al., 2006; Sowbhagya, et al., 2007; Mollea, et al., 2008; Pagán, et al., 2001)을 활용한 생산이 보고되었다.

하지만 기존의 재료는 수용성 식이섬유 또는 펙틴을 제조한 후 남은 찌꺼기에 대한 활용이

미흡한 실정이며, 대부분의 부산물은 비료 및 가축용 사료로 사용된다. 반면 유채박은 섬유질 뿐만 아니라 초기 단백질 함량도 높기 때문에, 펙틴을 생산할 경우 추출과정 중 발생하는 부산물 (본 연구 내 부산물의 단백질 함량: 50% 이상)을 고단백질 원료서 재활용할 수 있다. 실제로 유채박 단백질을 활용한 연구는 이전부터 여러 논문 및 자료들을 통해 보고되어 왔으며, 이는 화학적 조성면에서 이질성이 높은 유채박의 특성이 장점으로 작용한다고 판단된다. 따라서 펙틴 생산뿐만 아니라 단백질을 활용할 수 있는 부산물을 생산한다는 점에서 유채박으로 생산한 펙틴이 현재 약 40,000원/kg으로 판매되는 상업용 펙틴보다 그 이상의 경제성을 가질 것으로 사료된다.

공정적인 측면에서, 어떤 특정 원료로부터 얻은 수용성 식이섬유의 양과 질은 추출 조건의 선택과 조절에 따라 크게 달라진다. 기존 수용성 식이섬유 제조는 식물로부터 추출, 액체 추출물 정제, 용액으로부터 수용성 식이섬유 분리 또는 deesterification 등의 3-4가지의 연속적인 공정으로 이루어져있다. 특히, 이러한 공정에는 뜨거운 산성액 (acidified water)으로 추출하는 과정이 포함되지만, 본 연구에서는 화학적 전처리 과정 대신 생물학적 처리를 사용하여 수행하여 공정의 경제성을 최대한 유지하며, 환경적인 측면도 개선하고자 하였다.

## 제 2절 목질계 친환경 접착제

현재 합판, 파티클보드, 중밀도섬유판, 복합 마루판재 등과 같은 목질계 판상재는 우수한 접착능, 저렴한 가격, 용이한 작업성 등을 보유한 합성수지 접착제인 요소 (urea-formaldehyde, UF), 멜라민 (melamine-formaldehyde, MF), 석탄산 (phenol-formaldehyde, PF) 수지와 같은 포름알데히드계 접착제를 사용하여 대부분 제조되고 있다. 그러나 최근 유가 상승으로 인한 합성수지 접착제의 가격 불안정, 기후변화 협약과 같이 환경에 대한 관심, 포름알데히드계 접착제 사용에 따른 새집증후군의 발병이 사회적으로 큰 이슈화되면서 새로운 접착제에 대한 관심과 연구가 시작되었으며, 이 가운데 원료의 수급이 안정한 대두와 같은 농작물, 산업 폐기물 및 부산물 등과 같은 원료에서 환경친화적인 접착제를 개발하는 연구의 필요성이 대두되었다. 최근 친환경 접착제의 원료로 단백질, 탄수화물, 리그닌, 탄닌과 같은 재생가능자원을 이용하는 방안이 시도되고 있으나, 이러한 천연계 접착제는 석유화학계에 비해 접착 강도와 내구성이 떨어지고, 현재 상황에서 가격경쟁력이 없어 리그닌과 탄닌과 같은 폐기물을 이용한 접착제만이 원료의 수급이 용이한 일부 나라에서 상용화되어 있는 실정이다.

최근 목재 접착제로써 전분, 대두박과 같은 농작물을 이용하는 연구가 다시 진행되고 있으

며, 일부 성공적인 결과를 보여주었다. 그러나 국내에서 상기 원료에 대한 높은 구매 비용과 수급 곤란으로 친환경 접착제의 원료로 사용이 불가능한 상황이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 두부비지와 같이 무상 또는 매우 낮은 비용으로 대량의 원료 확보가 가능한 유기성 식품 폐기물을 이용하여 목재 접착제를 조제하였으며, 합판과 무늬목 제조에 적용시켜 성공적인 결과를 얻었다. 그러나 두부비지 접착제는 점도가 높고 접착제 내에서 고형분 함량이 낮아 도포형 접착제로만 사용이 가능하였으며, 이 접착제의 경화에 석유화학계 접착제에 비해 긴 경화시간과 높은 열압온도가 필요한 관계로 상용화를 추가적인 연구가 필요한 실정이다. 이와 같은 문제점은 접착제 제조에 사용될 원료의 단백질 함량을 높이면 어느 정도 해결될 수 있어 새로운 원료를 탐색하는 과정에서 두부비지에 비해 단백질을 많이 함유하고 있으며, 향 후 바이오디젤을 국내에서 생산할 경우 용이하게 원료 확보가 가능한 유채박을 친환경 접착제의 원료로 사용하는 것이 가능하리라 생각된다.

유채박은 유채씨 또는 케놀라에서 식용유 및 바이오 디젤을 생산한 후 발생하는 부산물로 2008년 약 50만 톤의 유채씨가 인도, 중국, 캐나다로부터 수입되어 식용유 및 바이오 디젤의 원료로 사용되었으며, 이 생산 공정으로부터 25만 톤 정도의 유채박이 발생된 것으로 보고되었다. 현재 국내에서 사용이 가능한 대부분의 유채박은 비료나 사료로 사용되고 있으며, 따라서 국내외 여러 곳에서 유채박의 재자원화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.

본 연구는 유채박을 국내에서 아직까지 시도된 적이 없는 친환경 접착제의 주원료로 이용하기 위하여 유채박을 생물·이화학적으로 개량한 후, 이렇게 개량된 유채박을 이용하여 접착제를 조제하고 조제된 유채박 접착제를 합판, 중밀도 섬유판, 마루판, 단판적층재 제조에 적용하였으며, 접착능 및 포름알데히드 방산량을 조사함으로써 유채박의 친환경 접착제 원료화에 대한 가능성을 확인하고자 하였다.

### 제 3절 펠릿

인구의 급속한 증가와 산업화로 급증한 화석에너지의 소비는 21세기에 들어서면서 중국과 인도의 산업화로 인하여 한층 가속화되고 있다. 대부분의 에너지를 수입에 의존하고 있는 우리나라에서도 산업화에 따른 에너지 소비의 급증과 자동차 문화의 급격한 보급으로 휘발유나 경유와 같은 수송용 연료를 포함하는 화석 연료의 사용이 기하급수적으로 증가하고 있는 가운데 환경 오염에 대한 해결 방안과 화석에너지의 고갈 가능성에 따른 유가의 불안정 및 기후변화 협약의 규제를 위한 대응으로 새로운 에너지원의 개발이 필요한 실정이다. 새로운 에너지원

으로 태양열, 풍력, 조력, 바이오매스 등과 같은 신재생에너지는 과도한 초기 투자라는 장애요인에도 불구하고 여러 선진국에서 과감한 연구, 개발과 보급 정책을 추진해오고 있다 (European Bioenergy Network, 2006).

이러한 요구를 충족시킬 수 있는 신재생에너지 가운데 바이오매스를 이용하여 열 또는 전기를 생산하는 고체 바이오연료가 관심을 받기 시작하여 1990년대 후반부터 괄목한 성장을 거듭하고 있으며, 그 수요는 폭발적으로 늘 것으로 예상되고 있다. 현재 고체 바이오연료 시장은 대부분 목재칩이 차지하고 있으며, 그 수요량은 2006년 약 30,000 톤에서 2010년에는 611,000-3,570,000 톤으로 폭발적으로 증가할 것으로 예상하고 있다 (European Biomass Association, 2008). 이러한 상황을 고려해 볼 때, 고체 바이오연료 시장의 전망은 매우 밝다고 하겠다.

한편 목재칩은 간단한 제조할 수 있다는 장점이 있는 반면 고함수율 상태로 오랜 기간 저장할 경우 열량 손실이 매우 크며, 연료 공급 측면에 있어서 벌채 시기와 밀접한 관련성으로 계절적 제한과 저장 및 운송의 문제점을 가지고 있다 (한규성, 2006). 이러한 문제점을 극복할 수 있는 방안으로 브리켓이나 펠릿과 같이 밀도가 높은 고체 바이오연료에 대한 연구와 상용화가 북미 및 유럽에서 활발히 진행되고 있다. 예를 들면 목재를 원료로 제조한 펠릿은 최근 북미나 유럽에서 가정용의 자동화된 난로나 보일러 연료로 사용되고 있으며, 북유럽에서는 열병합발전소의 연료로도 많이 이용되고 있는 실정이다 (European Bioenergy Network, 2006). 국내에서 펠릿의 사용은 2002년 캐나다로부터 소량의 펠릿과 펠릿난로가 수입되어 사용되기 시작한 이래, 2004년 (주) 건조기술과 2008년 산림조합 중앙회에서 목질 펠릿을 직접 제조하기 시작하였으며, 그 양은 2008년 현재 약 30,000톤 정도로 추산되고 있다 (류 등, 2010). 펠릿과 관련된 국내 기술은 한 등 (2002)과 한 등 (2003)에 의해 목질계 바이오매스로부터 고체 바이오연료를 제조하는 기술을 개발하기 시작한 이래, 제조분야와 활용분야로 나뉘어 기술 개발이 진행되고 있다 (한과 여, 2003; 한과 최, 2002). 국내에서 펠릿 제조에 소요되는 비용 가운데 50% 정도가 원재료비에 해당되고, 30-40%가 원재료의 건조공정에 소요되는 관계로 (권 등, 2009), 건조공정의 효율 향상에 따른 비용 절감의 효과가 크기 때문에 이에 대한 개발 요구가 가장 많이 집중되고 있다. 한편 활용분야에서는 보일러의 열효율 향상이 주요 목표로서 최근에는 펠릿을 이용하는 고효율의 열병합발전시스템 개발이 주요 대상이 되고 있다 .

현재 펠릿을 제조하기 위하여 사용되는 원료는 제재소에서 발생하는 톱밥 등과 같은 가공 부산물 및 제재 폐재를 이용하여 원료 수급의 안정성을 확보하고, 물류비용의 절감으로 원료 구입비를 절감함으로써 수입 펠릿에 대한 시장 경쟁력 향상을 확보하였으며, 향후 부족한 원료는 중남부 지방에서 발생하는 간벌재, 리기다 수종 갱신재 가운데 저급의 목질 자원 및 숲가꾸기를 통해 얻어지는 목질 폐기물로 충당할 예정이다 (이 등, 2009). 최근 상기와 같은 목질계

자원 외에 벼, 대마, 고추, 담배와 같은 농산 폐기물의 펠릿 원료화 가능성에 대한 몇몇 연구가 이루어지고 있는 상황에서, 국내외에서 유채씨로부터 바이오디젤 생산이 상용화될 경우 원료 확보가 용이한 유채박과 유채대의 효율적인 이용 방안으로 유채박 및 유채대의 펠릿 제조를 위한 원재료로써 사용하는 방안이 가능할 것으로 예상된다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1절 유채박을 이용한 수용성 식이섬유의 분리/정제 및 상용화 방안 수립

#### 1. 유채박을 이용한 수용성 식이섬유 (펙틴) 분리/정제

유채는 거의 모든 부분 (유채대, 유채씨, 유채박, 유지성분)을 산업에 직간접적으로 활용할 수 있는 에너지 작물이며, 주로 종실로부터 기름을 짜서 이용하는 중요한 유지작물 중 하나이다. 국내에서도 이러한 유채씨로부터 유채유를 생산하고 있으며, 최근 유채씨와 같은 친환경 원료를 활용한 대체에너지 또는 신재생에너지로서 바이오디젤 생산에 관한 연구가 진행되면서 보다 경제적인 활용으로의 관심이 집중되고 있다. 특히 바이오디젤의 확산과 정착을 위해 제조 단가를 낮추는 것이 절실히 필요하며 그 방안으로 안정적인 원료 공급 또는 바이오 리파이너리의 개념으로 부산물들의 적극적인 활용 등이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 유채씨로부터 유채유 및 바이오디젤을 생산하는 과정에서 발생하는 부산물인 유채박을 고부가가치로 활용할 수 있는 화학적 전처리 방법을 모색하고자 하였다.

최근 국내의 유채 생산량은 2007년 719톤에서 2009년 1,604톤으로 증가하고 있으나 국내의 수요량을 충족시키기 위해 인도, 중국 등에서 많은 양의 유채 및 유채부산물을 수입하고 있는 실정이다. 유채박의 경우 2008년 최대 47만톤을 수입하였고 2010년까지 연평균 약 1억 달러에 달하는 30만톤 이상을 수입하고 있다. 이러한 유채박은 현재 낮은 단가의 친환경 바이오매스로서 약 29% 정도의 높은 단백질 함량으로 인하여 주로 농업 비료 및 가축 사료로 사용되고 있으며, 일부 식품용 단백질로 활용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 풍부한 단백질 성분을 화학적으로 개량하여 합판용 및 단판적층재용 접착제 개발에 관한 연구도 보고되고 있다.

반면, 유채박에 약 30~40% 정도 다량 함유되어 있는 섬유질계 화합물을 활용하는 연구는 아직 미미한 실정이며, 최근 들어서 부분적으로 바이오오일, 바이오차 생산에 사용하거나, 헤미셀룰로오스 영역에 대한 연구가 수행 중에 있다. 유채박과 같은 바이오매스의 섬유질 영역은 주로 과피, 박류, 일부 씨를 이용하여 구성당을 분석하고 식이섬유를 추출하는 연구들이 국내외적으로 보고된 바 있다. 수용성 식이섬유는 2007년부터 일본으로부터 330억원 이상이 수입되어 식품, 기능성식품, 의약품 원료로 사용되고 있고, 최근 국내외적으로 소비량이 증가하고 있음을

고려할 때 앞으로 그 시장규모와 연구 가치는 상당히 커질 것으로 예상된다. 하지만 현재 유채박의 기본적인 화학적 전처리 및 생물학적 처리에 대한 연구와 전처리에 관여하는 다양한 인자들에 대한 분석이 충분히 이루어지지 않은 상황이다.

이와 같은 이유로 본 연구에서는 우선적으로 유채박의 성분 및 성질 조사를 수행하였으며, 수용성 식이섬유로서 유리당을 최대 또는 선택적으로 얻기 위한 화학적 처리 및 생물학적 처리에 관한 연구들을 수행하였다. 이를 통하여 유리당 분리에 각 촉매 또는 효소가 어떠한 영향을 미치는지 구명하였고, 이어서 다른 공정 (탈지 공정, 화학적 전처리 공정)들을 선택적으로 도입함으로써 효과적인 혼합공정을 확립하고자 하였다. 최종적으로는 수용성 식이섬유 및 펙틴 수율을 높이기 위하여 각 공정의 최적조건을 탐색하였으며, 상용화를 위한 생산체계를 검토하였다.

## 가. 유채박의 화학적 처리를 통한 수용성 식이섬유의 분리

본 연구에서는 유채박의 화학적 처리를 통해 수용성 식이섬유를 분리하고, 효율적인 처리 조건을 확인하기 위하여 다양한 용매, 농도, 투입량, 반응시간에 따라 연구를 수행하였다.

### (1) 재료 및 방법

#### (가) 공시재료

본 연구에서 사용된 유채박은 중국 및 인도에서 수입된 것으로, 유기비료 제조업체인 (주)대영 TMS (경기, 평택)에서 구입하여 사용하였다. 유채박은 실험에 사용하기에 앞서 가정용 믹서로 분쇄하였으며, 60mesh 이하의 분말은 식이섬유 분리와 친환경 접착제의 원료로, 60mesh 이상의 것은 펠릿제조 공시 재료로 사용되었다 (그림 3-1-1).

유채대는 경상북도 경산시에 위치한 나대지에서 2009년 7월 말에 수거하여, 8시간동안 햇빛에 건조를 실시한 후, 대와 잔가지 부분을 화훼용 가위로 분리하였다. 분리된 각각의 부분은 bulk로 사용되거나 가정용 믹서를 사용하여 분쇄하여 공시재료로 사용되었다.

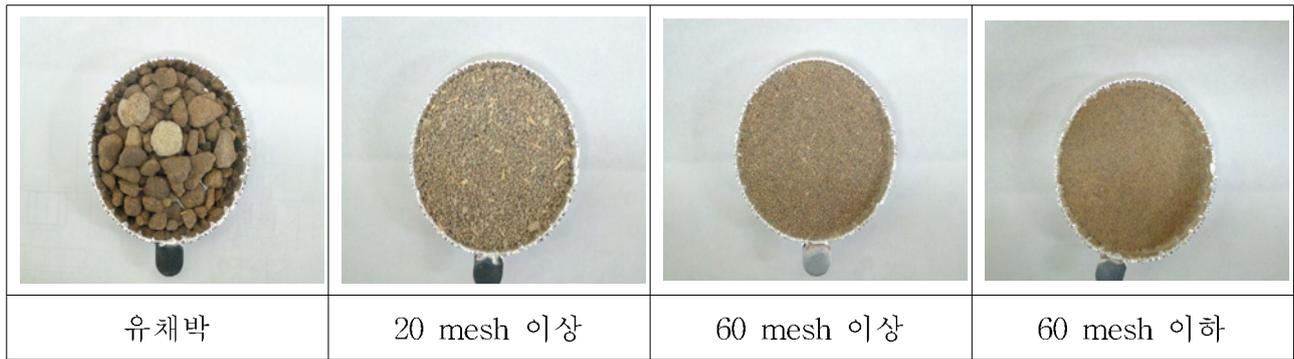


그림 3-1-1. 유채박과 분쇄/선별된 유채박

(나) 유채박 및 유채대의 성분 분석

유채박의 성분 - 단백질, 지방, 전 설탕유소, 회분, 수분 - 은 A.O.A.C. 법에 의해 분석하였다. 유채대의 경우 전 설탕유소, 리그닌, 지방, 수분 등의 분석은 유채박의 성분 분석과 같은 방법을 사용하였으며, 성분 비교를 위하여 두 종류의 국내산 유채씨와 한 종류의 국내산 대두 (황금)를 종묘회사로부터 구입하여 함께 성분 분석을 실시하였다. 한편 회분의 정량분석은 목재펠릿 품질 규격에 제시된 방법에 의하여 측정하였으며, 정성분석은 Inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometer (Perkin-Elmer Optima 4300 DV)를 이용하여 수행하였다.

(다) 유채박의 화학적 처리

유채박은 60mesh 이하로 분쇄된 것을 사용하였다. 처리 조건에 따른 유채박의 분해율 정도와 식이섬유 분리 수율을 알아보기 위하여 solvent ( $H_2SO_4$ , HCl, NaCl), 농도 (0.5, 1, 2%), 용매 100mL당 투입량 (0.5, 1, 2g), 반응시간 (5, 15 min) 등을 다르게 하여 autoclave하였다. Autoclave 후에 adventech No. 2 filter paper를 이용하여 여과하고 잔류물의 무게를 측정하여 분해율을 측정하였다. 여과액은 0.45  $\mu m$  membrane filter로 추가 여과하고 HPLC를 이용하여 당분석을 실시하였다. HPLC는 서울대학교 농생명과학공동기기원에서 보유한 Agilent사의 HP1100을 사용하였으며, buffer는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였다. Column은 Sugarpak column (300mm×6.5mm)을 사용하여 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하고 각 피크 검출에는 RI 검출기를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 sucrose, glucose, galactose, fructose, arabinose를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를 계산하였다.

(라) 유채박의 화학적 처리를 통한 분해율

유채박의 분해율은 화학적 처리 조건이 식이섬유의 분리에 미치는 영향을 간접적으로 확인하기 위하여 측정되었다. 측정결과 5분과 15분 처리시간간의 분해율 차이는 없었고, 두 처리시간 모두 분해율이 매우 높았기 때문에, 경제적으로 수용성 식이섬유를 효과적으로 분리하기 위해서는 5분이하의 처리시간을 갖는 것이 효과적이라고 생각된다. 반응비율간의 분해율 차이는 명확히 존재하여 용매 100mL당 0.5g > 1g > 2g 순으로 분해율이 높았다. 하지만 분리 공정의 수율을 높이기 위해서는 투입량을 높일 수 있는 방안을 강구해야 할 것으로 사료된다. 또한 반응농도에 있어서는 0.5%에 비해서 1%와 2%가 분해율이 높았으나 서로 유의적 차이가 없었기 때문에 1% 농도 용매를 사용하는 것이 효율적일 것이라고 판단된다. 마지막으로 분해율은 염산이 가장 높고 황산과 수산화나트륨은 차이가 없었으므로 염산의 유채박 식이섬유 분리 효과가 가장 클 것으로 생각된다. 하지만 그림 3-1-2에서 보이듯이 여과액의 색이 모두 크게 다르고 따라서 분해 메커니즘이 다를 것으로 예상되기 때문에 각 조건별로 당 분리 정도를 확인해야 효율적인 조건을 탐색할 수 있을 것으로 사료된다.

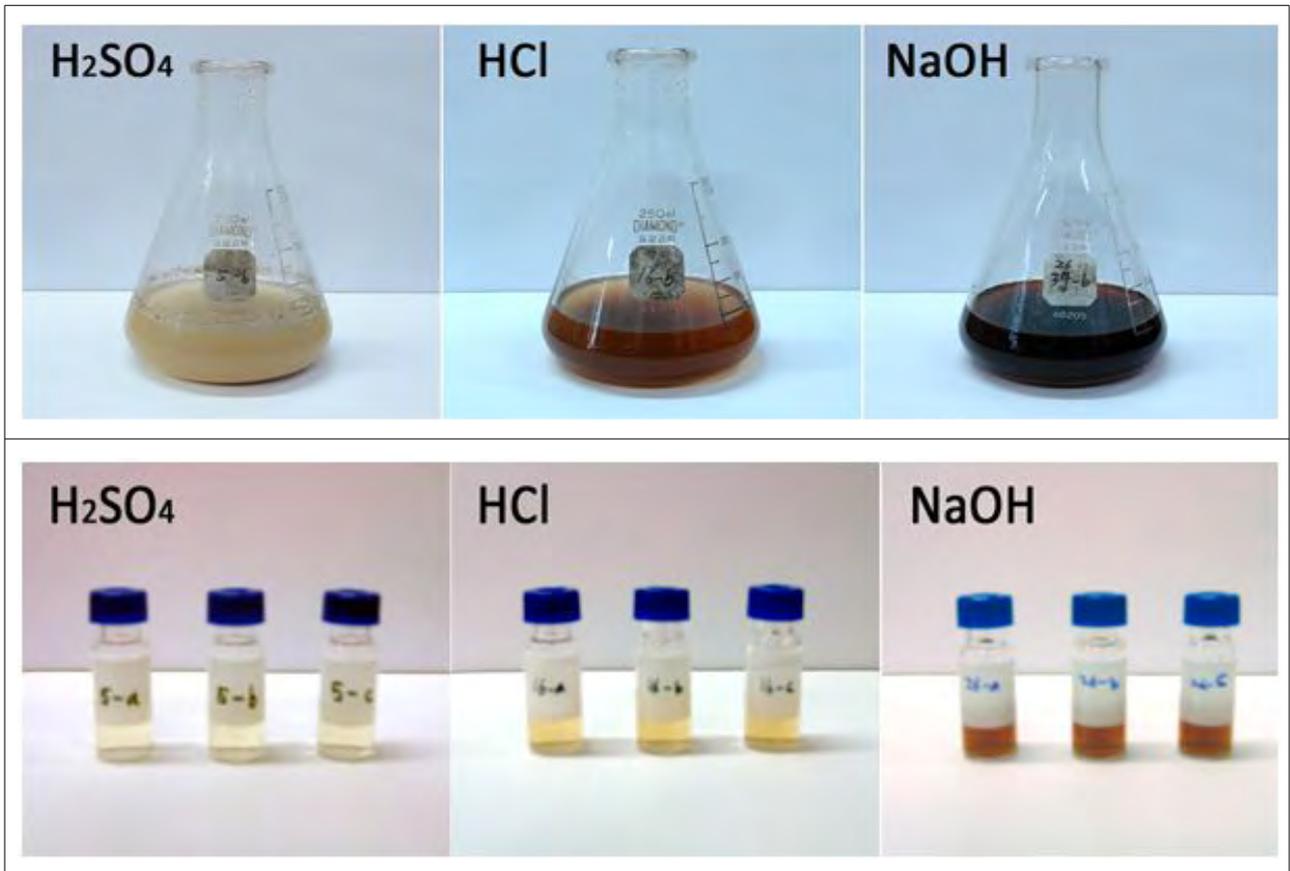


그림 3-1-2. 산 촉매 종류에 따른 가수분해물 (왼쪽부터 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaCl)

## (1) 결과 및 고찰

### (가) 유채박의 화학적 조성

유채박 및 유채대의 성분을 분석한 결과는 표 3-1-1과 같다. 유채박의 함수율은 9.24%로 유채씨 및 대두의 함수율인 3.50%와 5.52%에 비해 상당히 높았는데, 이렇게 높은 유채박의 함수율은 유채씨로부터 유채유를 추출한 후 운송 또는 보관 과정에서 수분을 흡수한 것으로 생각된다. 한편 유채박의 화학적 조성을 보면 전건무게 기준으로 41% 전 섬유소, 30% 단백질, 12% 지방, 8% 회분으로 구성되어 있었다. 유채박의 성분 가운데 유채씨에 비해 지방의 함량이 낮아지고 단백질 및 회분의 함량이 상승한 이유는 채유과정에서 지방의 함량이 낮아지면서 상대적으로 단백질과 회분의 함량이 상승한 것이며, 전 섬유소의 함유량이 낮아진 것은 채유과정에서 수용성 당류가 추출된 결과이다.

표 3-1-1. 유채박 및 유채대의 화학적 조성

종류	함수율 (%)	고형분 (%)	고형분 (%)				
			단백질	전 섬유소	리그닌	지방	회분
유채씨-I	3.48	96.52	23.22	43.11	-	25.81	4.38
유채씨-II	3.51	96.49	21.51	46.45	-	24.72	3.81
유채박	9.24	90.76	29.58	41.47	-	11.67	8.04
대두	5.52	94.48	37.40	40.22	-	11.34	5.52
유채대	7.37	92.63	-	62.05	20.99	1.02	8.57

### (나) 유채대의 화학적 조성

유채대의 성분 분석 결과를 보면, 주로 전 섬유소와 리그닌으로 구성되어 있었으며, 회분의 함량도 높은 것으로 나타났다 (표 3-1-1). 유채대의 함수율은 7.37%로써 8시간 동안 햇빛에 건조시키는 것만으로도 충분히 함수율을 낮출 수 있는 것으로 조사되었다. 한편, 가정용 믹서로 분쇄한 유채대의 화학적 조성을 분석한 결과 전 섬유소의 함량이 31.75%로 벌크 (bulk) 유채대의 전 섬유소 함량에 비해 크게 줄어들었는데, 이 결과는 유채대의 관내에 차있는 수용성 당류가 분쇄 과정 중에 소실되어 전 섬유소 함량이 낮아진 것으로 생각된다. 이 결과를 토대로

벌크 (bulk) 유채대의 바이오에탄올 생산 원료화 가능성에 대한 연구가 필요할 것으로 생각한다.

표 3-1-2는 유채대의 회분 분석 결과를 보여준다. 회분 내의 정확한 성분을 확인하기 위하여 bulk 유채대와 분쇄 유채대의 회분 성분을 분석하였다. 두 결과에서 모두 칼륨의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 칼슘, 나트륨, 마그네슘을 순으로 함유되어 있었으며, 망간, 아연, 구리, 크롬, 납, 카드뮴, 실리콘 순서로 소량 검출되었다.

표 3-1-2. 유채대의 회분 성분

(단위: µg/ml)

	K	Ca	Na	Mg	Fe	Mn
Bulk 유채대	4,151.56	2,549.55	535.94	287.67	29.93	8.16
분쇄 유채대	3,327.05	747.02	428.87	133.51	3.84	2.64
	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Si
Bulk 유채대	3.10	0.63	0.35	0.17	0.05	0.01
분쇄 유채대	1.30	0.26	0.19	0.08	0.02	-

(나) 유채박의 화학적 처리를 통한 식이섬유 분리

유채박의 황산 가수분해, 염산 가수분해, 수산화나트륨 가수분해에 따른 식이섬유의 분리 정도에 대한 결과는 각각 표 3-1-3, 3-1-4, 3-1-5 와 같다. 실험결과 분리된 총 수용성 식이섬유 함량은 황산을 사용했을 때 21.27%, 염산을 사용했을 때 22.70%, 수산화나트륨을 사용하였을 때는 7.47%로 나타났으며 통계분석 결과 위의 결과는 95% 신뢰구간에서 서로 다른 값을 가진 것으로 나타났다. 따라서 염산을 사용하였을 때 가장 높은 수용성 식이섬유를 분리해 낼 수 있었으며 이는 분해율 결과와 일치한다. 따라서 추후에 염산이 다른 용매에 비해 효과적으로 유채박을 가수분해 하는 이유를 확인할 필요가 있을 것으로 사료된다. 용매의 농도에 따라서는 농도가 높을수록 높은 값을 나타냈으나, 용매 100mL당 투입량에 있어서는, 0.5g을 투입했을 경우에 가장 높은 값을 나타내긴 했지만 1g과 2g 간의 차이는 없었다. 따라서 2g을 투입하는 것이 좀 더 효율적일 것으로 사료된다. 수산화나트륨을 이용하였을 때 모든 농도에서 낮은 분리율을 보였는데 이는 반응온도인 121℃와 반응시간인 15min 이 수산화나트륨의 반응에 있어서는 너무 낮은 온도였기 때문으로 사료된다. 분리되어 나온 당 종류별로는 황산과 염산 가수분해시에는 glucose, galactose, fructose, arabinose가 모두 일정량 이상 분리되어 나오지만 sucrose는 전혀 분리되어 나오지 않았다. 한편 수산화나트륨을 사용했을 경우에는 염산이나 황

산에 비해 모든 농도에서 매우 적은양이 분리되지만, 다른 용매를 사용하였을 경우에는 전혀 분리되지 않았던 sucrose가 최대 7.36%까지 분리되었는데 이는 수산화나트륨의 처리 조건이 염산이나 황산 용매에 비해 낮았기 때문에 sucrose가 glucose와 fructose로 분해되지 않았기 때문으로 사료된다.

표 3-1-3. 황산 가수분해를 통한 식이섬유 분리 (단위 %)

No.	Solv	Feed	Conc.	Sucrose	Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	Total (%)
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5g	0.5%	0.00 (0.00)	5.36 (0.25)	3.05 (0.22)	4.33 (0.14)	7.29 (0.33)	20.04 (0.89)
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5g	1%	0.00 (0.00)	6.30 (0.05)	4.37 (0.23)	4.22 (0.36)	6.64 (0.08)	21.52 (0.56)
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5g	2%	0.00 (0.00)	7.15 (0.38)	5.69 (0.20)	3.75 (0.37)	6.52 (0.19)	23.10 (0.65)
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1g	0.5%	0.00 (0.00)	5.22 (0.11)	2.56 (0.12)	3.35 (0.08)	7.43 (0.19)	18.56 (0.43)
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1g	1%	0.00 (0.00)	6.45 (0.20)	4.28 (0.09)	3.95 (0.42)	7.22 (0.11)	21.90 (0.60)
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1g	2%	0.00 (0.00)	7.13 (0.94)	5.53 (0.75)	3.12 (0.33)	7.42 (0.70)	23.20 (2.72)
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2g	0.5%	0.00 (0.00)	4.82 (0.12)	2.04 (0.07)	3.68 (0.21)	7.55 (0.32)	18.09 (0.69)
8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2g	1%	0.00 (0.00)	5.98 (0.11)	3.71 (0.11)	2.98 (0.12)	7.87 (0.12)	20.53 (0.25)
9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2g	2%	0.00 (0.00)	7.41 (0.11)	5.89 (0.10)	2.92 (0.02)	8.30 (0.02)	24.53 (0.17)

표 3-1-4. 염산 가수분해를 통한 식이섬유 분리 (단위 %)

No.	Solv	Feed	Conc.	Sucrose	Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	Total (%)
10	HCl	0.5g	0.5%	0.00 (0.00)	6.79 (0.26)	5.19 (0.19)	3.69 (0.07)	6.26 (0.35)	21.93 (0.70)
11	HCl	0.5g	1%	0.00 (0.00)	7.68 (0.43)	5.93 (0.26)	3.11 (0.06)	5.97 (0.12)	22.69 (0.75)
12	HCl	0.5g	2%	0.00 (0.00)	8.67 (0.70)	6.84 (0.24)	2.94 (0.11)	5.56 (0.23)	24.01 (0.51)
13	HCl	1g	0.5%	0.00 (0.00)	6.54 (0.22)	5.07 (0.19)	3.17 (0.22)	6.97 (0.26)	21.75 (0.66)
14	HCl	1g	1%	0.00 (0.00)	7.48 (0.17)	6.02 (0.10)	2.52 (0.15)	6.81 (0.13)	22.82 (0.48)
15	HCl	1g	2%	0.00 (0.00)	7.97 (0.17)	6.43 (0.01)	1.90 (0.08)	6.04 (0.08)	22.34 (0.18)
16	HCl	2g	0.5%	0.00 (0.00)	6.62 (0.09)	5.00 (0.06)	3.21 (0.07)	8.03 (0.40)	22.86 (0.48)
17	HCl	2g	1%	0.00 (0.00)	7.53 (0.29)	6.26 (0.15)	2.79 (0.29)	7.31 (0.51)	23.89 (0.29)
18	HCl	2g	2%	0.00 (0.00)	7.63 (0.09)	6.37 (0.06)	1.66 (0.12)	6.32 (0.07)	21.99 (0.20)

표 3-1-5. 수산화나트륨 가수분해를 통한 식이섬유 분리 (단위 %)

No.	Solv	Feed	Conc.	Sucrose	Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	Total (%)
19	수산화 나트륨	0.5g	0.5%	6.90 (0.40)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	2.38 (0.13)	0.00 (0.00)	9.28 (0.38)
20	수산화 나트륨	0.5g	1%	6.89 (0.38)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	2.14 (0.04)	0.00 (0.00)	9.03 (0.42)
21	수산화 나트륨	0.5g	2%	7.36 (0.25)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	2.23 (0.15)	0.00 (0.00)	9.58 (0.41)
22	수산화 나트륨	1g	0.5%	5.66 (0.09)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	1.11 (0.06)	0.00 (0.00)	6.78 (0.15)
23	수산화 나트륨	1g	1%	5.54 (0.13)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.94 (0.07)	0.00 (0.00)	6.48 (0.09)
24	수산화 나트륨	1g	2%	6.32 (0.12)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.90 (0.09)	0.00 (0.00)	7.22 (0.19)
25	수산화 나트륨	2g	0.5%	5.68 (0.17)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.70 (0.15)	0.00 (0.00)	6.38 (0.03)
26	수산화 나트륨	2g	1%	5.51 (0.17)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.73 (0.01)	0.00 (0.00)	6.24 (0.18)
27	수산화 나트륨	2g	2%	5.55 (0.10)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.68 (0.09)	0.00 (0.00)	6.23 (0.18)

(다) 촉매와 촉매농도의 상호작용

표 3-1-6과 그림 3-1-3은 유채박으로부터 수용성 식이섬유의 분리에 있어서 용매와 용매의 농도 간에 상호작용을 보여준다. 용매별로는 염산이 가장 높은 분리능을 나타냈고 농도별로는 2%가 가장 높은 분리능을 나타냈으나, 염산을 사용하고 농도를 1%로 하였을 때 다른 조건들에 비해 수용성 식이섬유를 많이 분리해낼 수 있었다. 따라서 염산 1%가 유채박으로부터의 수용성 식이섬유 분리에 매우 효과적이었음을 알 수 있었으며 그 이유에 대한 연구가 진행되고 있다. 황산의 경우 농도가 높아짐에 따라 점차 증가하는 경향을 보였으나 추가 실험 결과 4%에서는 그 증가 폭이 확연히 줄어들었다. 이 결과는 분해율 결과와도 일치한다. 수산화나트륨을 이용하였을 경우에는 총 수용성 식이섬유의 분리 정도가 매우 낮았으며 이는 분해율이 너무 낮았기 때문으로 사료된다.

표 3-1-6. 촉매와 촉매농도에 따른 총 수용성 식이섬유 분리

Solvent	Level of Concentration			Means
	0.5%	1%	2%	
Hydrochloric acid	22.1778	23.1344	22.7778	22.6967 <sup>a</sup>
Sulfuric acid	18.8967	21.31781	23.6089	21.2744 <sup>b</sup>
Sodium hydroxide	7.4767	7.2467	7.6767	7.4667 <sup>c</sup>
Means	16.1837 <sup>c</sup>	17.2330 <sup>b</sup>	18.0211 <sup>a</sup>	

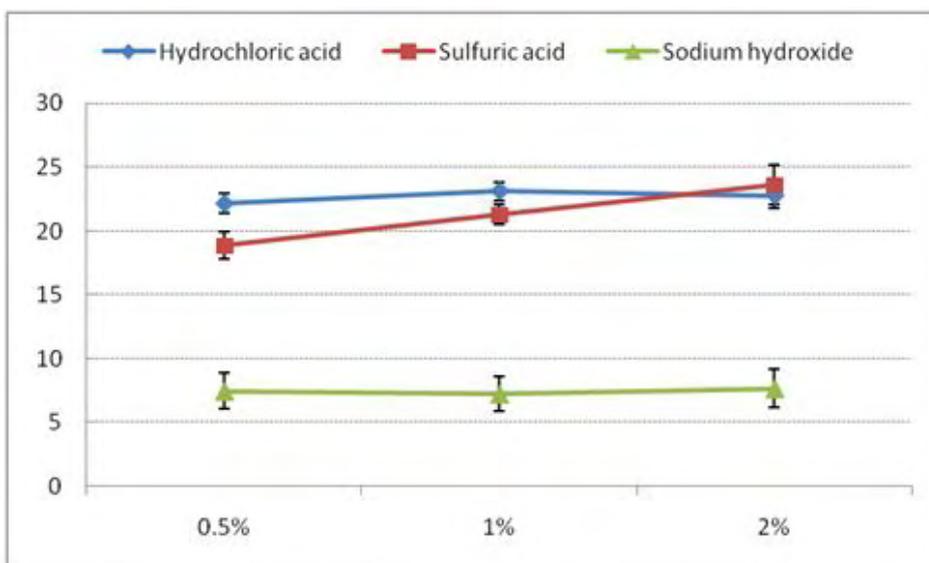


그림 3-1-3. 총 수용성 식이섬유 분리에 대한 촉매와 촉매농도간의 상호작용

한편 분리된 수용성 식이섬유 중, pectin 계열의 주성분으로 알려진 galaturonic acid의 함량에 영향을 미칠 수 있는 galactose의 함량은 염산을 이용해서 분리하였을 때 황산에 비해 모든 농도에서 더 많은 양을 분리해 낼 수 있었다 (표 3-1-7, 그림 3-1-4). 특히 총 수용성 식이섬유의 분리와 마찬가지로 1% 염산을 사용하였을 때 가장 효율적으로 분리해냈으므로 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 황산의 경우 총 수용성 식이섬유 분리의 경우와 마찬가지로 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이지만 추가 실험 결과 4%에서는 증가율이 급격히 감소하였다. 수산화나트륨의 경우 galactose를 전혀 분리해 내지 못하였다.

표 3-1-7. 촉매와 촉매농도에 따른 galactose 분리

Solvent	Level of Concentration			Means
	0.5	1	2	
Hydrochloric acid	5.0844	6.0722	6.5478	5.9014 <sup>a</sup>
Sulfuric acid	2.5511	4.1167	5.7033	4.1237 <sup>b</sup>
Means	3.8178 <sup>c</sup>	5.0944 <sup>b</sup>	6.1256 <sup>a</sup>	

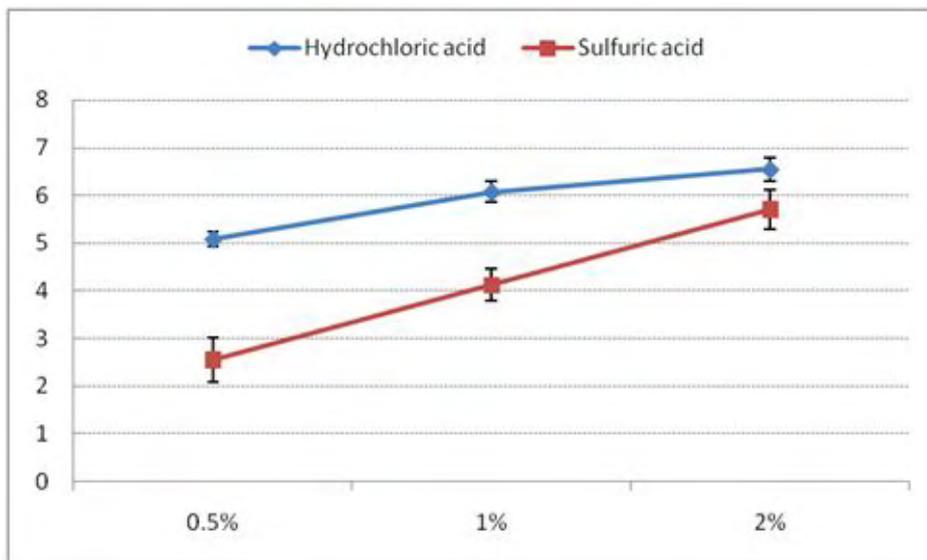


그림 3-1-4. Galactose 분리에 대한 촉매와 촉매농도간의 상호작용

### (3) 결론

위의 결과를 종합해 보면 염산 1%를 사용하여 2g/100mL의 비율로 처리하는 것이 가장 효율적으로 총 수용성 식이섬유와 galactose를 분리해낼 수 있을 것으로 사료된다. 1차년도에서는 주로 다양한 용매를 이용하여 분리되어 나오는 수용성 식이섬유의 경향을 확인하기 위해 낮은 비율로 분리를 진행하였지만 실질적으로 상용화에 적용시키기 위해서는 더 높은 비율로

처리해야 할 필요성이 있다. 따라서 현재 1:50의 비율에서 최대 1:10의 비율까지 올리는 실험이 요구된다. 이를 위해서 현재 가장 효율적이라고 판단된 2g의 유채박을 1% 염산 100mL와 반응시키는 조건에서 용매의 양을 1000mL까지 늘리면 유채박의 투입 가능 비율을 상당히 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다. 또한 분리 가능한 다양한 수용성 식이섬유 중에서 sucrose와 galacturonic acid와 같은 uronic acid계열을 중점적으로 분리 정제를 2차년도에 진행할 계획으로 있다.

## 나. 유채박의 생물학적 처리를 통한 수용성 식이섬유의 분리

본 연구에서는 2차년도 목표인 수용성 식이섬유 및 기능성 당 생산을 위한 효과적인 유채박의 생물학적 처리를 위하여, 유채박 가수분해에 사용되는 효소들 간의 조합에 따른 가수분해의 시너지 효과, 효소별 반응시간에 따른 유채박 가수분해 효과, 그리고 화학적 전처리 후 생물학적 처리를 통한 유채박의 가수분해 효과에 관한 연구를 순차적으로 수행하였다.

### (1) 재료 및 방법

#### (가) 공시재료

본 연구에서 사용된 유채박은 중국 및 인도에서 수입된 것으로, 유기비료 제조업체인 (주)대영 TMS (경기, 평택)에서 구입하여 사용하였다. 유채박은 실험에 사용하기에 앞서 가정용 믹서로 분쇄하였으며, 60mesh 이하의 분말은 수용성 식이섬유 및 기능성 당 분리와 친환경 접착제의 원료로, 60mesh 이상은 펠릿제조의 공시 재료로 사용되었고, 화학적 조성은 그림 3-1-5와 같았다.

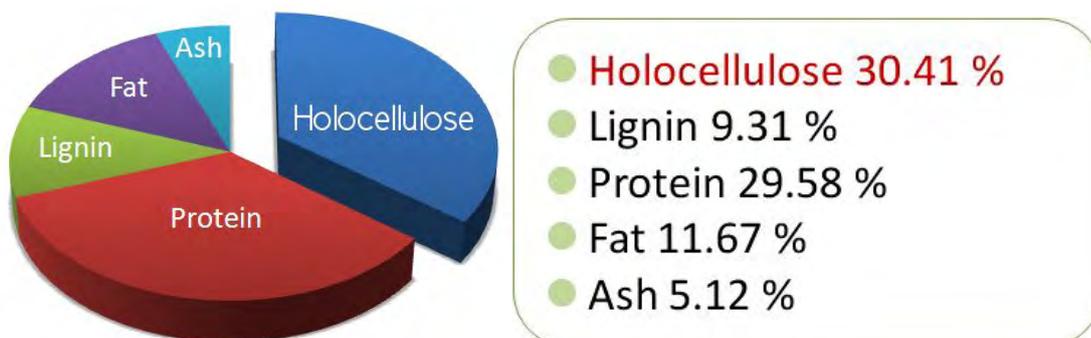


그림 3-1-5. 유채박의 화학적 조성

(나) 효소간 조합에 따른 유채박의 효소 가수분해

분말 상태 (60mesh)의 유채박 시료 3g을 증류수 100mL에 넣고, cellucalst, pectinex, alcalase, cellucalst + pectinex, pectinex + alcalase, cellucalst + alcalase, cellucalst + pectinex + alcalase로 조합한 효소를 각각 투입하여 반응하였다. 각 효소는 유채박 중량 대비 2%로 투입하였고, 각 효소당 반응시간은 6시간으로 하였으며, 효소 종류별 최적 pH 및 온도는 product sheet에 따라서 수행하였다 (표 3-1-8).

표 3-1-8. 유채박 가수분해에 사용된 효소

상품명	효소 종류	제조 회사	pH	온도
Celluclast 1.5L	cellulase	Novozymes	pH 5 내외	50 °C 내외
Pectinex XXL	pectinase	Novozymes	pH 3.5~4	50 °C 내외
Alcalase 2.4L, 2.5L	protease	Novozymes	pH 7.5 내외	50~60 °C

(다) 효소별 시간에 따른 유채박의 효소 가수분해

분말 상태 (60mesh)의 유채박 시료 3g을 증류수 100mL에 넣고, 효소 투입량은 유채박 중량 대비 2%로 하여, shaker에서 celluclast, pectinex, alcalase 각 효소 활성에 적합한 pH 및 온도 (표 3-1-8)로 각 효소당 1-5, 6시간까지 1시간 간격으로 반응을 실시하였다.

(라) 효과적인 유채박의 가수분해를 위한 화학전 전처리

앞 선 실험을 바탕으로 효과적인 유채박의 가수분해를 위하여 생물학적 전처리 전에 1차적인 전처리가 요구되었으며, 따라서 1차년도 연구 당시 우수한 효과를 보였던 1% HCl를 촉매를 이용한 화학적 전처리를 선택하였다. 1% HCl 촉매 100mL에 분말 상태 (60mesh)의 유채박 3g을 투입하고 유채박 중량 대비 2%로 효소를 투입하여, 105°C autoclave에서 5분 반응하거나 또는 50°C shaker에서 1h 반응을 수행하여 효과적인 전처리 조건을 탐색하였다.

(마) 화학적 전처리 후 효소 조합에 따른 유채박의 가수분해

유채박을 효과적으로 화학적 전처리 (라)한 후 효소 조합에 따른 가수분해를 실시하였다. 분말 상태 (60mesh)의 유채박 시료 0.5g, 1g, 2g을 증류수 100mL에 넣고, pectinex + celluclast, pectinex + alcalase, celluclast + alcalase, pectinex + celluclast + alcalase로 조합한 효소를 각각 20 $\mu$ L 투입하여 표 3-1-8의 pH 및 온도로 반응하였다. 효소별 반응시간은 상기에서 가장 높은 분해율 및 총 당 함량을 보였던 시간으로 선택하였다.

(바) 분해율 측정 및 당 분석

효소 가수분해 후 남은 유채박 잔사의 중량은 초기 filter paper의 전건중량과 여과 후 건조된 filter paper의 전건중량의 차이로 얻었으며, 초기 유채박 시료의 전건중량에 대한 소실된 유채박 시료의 중량을 퍼센트로 계산하여 분해율 (degradation rate)을 측정하였다.

또한 완성된 유채박 가수분해물은 실험군별로 1 mL를 취하여 0.45 $\mu$ m membrane filter로 여과한 후, 서울대학교 농생명과학공동기기원 (NICEM)에서 보유한 High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) (HP1100, Hewlett Packard, USA)을 사용하여 분석하였다. Buffer는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, Column은 Sugarpak column (300mm $\times$ 6.5mm)을 사용하여 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하고 각 피크 검출에는 Refractive Index (RI) 를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 sucrose, glucose, galactose, fructose, arabinose를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를 계산하였다.

(사) 통계 분석

본 연구에서 조사된 각 가수분해 조건에 따른 유채박의 분해율 및 구성당들의 함량 값은 3 $\times$ 4 다원변량분석법에 의해 분석하였으며, 통계학적 분석은 Statistical Analysis System programming package (version 9.1)을 이용하여 실시하였다. 모든 통계 처리는 95% 신뢰도를 적용시켰으며, 분산분석을 통해  $p < 0.05$  수준에서 유의성을 가진다고 분석된 결과에 대하여 Least Significant Difference test를 이용하여 각 실험군 간 차이에 대한 유의성을 분석하였다.

## (2) 결과 및 고찰

### (가) 효소들 간의 조합에 따른 유채박 가수분해의 시너지 효과

유채박을 다양한 효소 조합에 따라서 가수분해한 결과는 표 3-1-9와 같다. 실험 결과 가수분해 후 남은 잔사의 중량은 단일 효소를 사용하였을 경우 초기 유채박 중량 대비 63.91%인 반면 2가지 이상의 효소를 조합하였을 경우는 46.68%로서 통계학적으로 분해가 많이 이루어졌다. 단일 효소를 사용하였을 경우 celluclast, pectinex, alcalase를 사용하였을 때 분해율은 각각 31.06%, 33.61%, 43.60%로 protease인 alcalase에 의한 분해 효과가 높았으며, 2가지 이상 효소를 조합하여 사용한 경우에서도 alcalase가 들어가지 않은 celluclast+pectinex 조합의 분해율이 43.62%로 pectinex+alcalase 조합 및 celluclast+alcalase 조합의 분해율 53.61%, 51.87%보다 낮았다 (그림 3-1-6). 이는 유채박의 구성 성분 중 단백질의 함량이 holocellulose 다음으로 높은 29.58%로서 효과적으로 단백질이 분해된 것이 전체적인 유채박의 분해를 촉진시킨 것으로 사료된다. 3가지 효소 (celluclast+pectinex+alcalase)가 모두 투입된 유채박의 경우는 분해율이 64.18%로서 단일 효소 및 2가지 효소가 사용된 경우보다 통계학적으로 높았으며 유채박 가수분해에 있어서 효소간의 시너지 효과가 있음을 입증하였다.

가수분해를 통하여 유채박으로부터 분리되어 나온 총 당 함량은, 단일 효소를 사용하였을 경우 6.04%인 반면 2가지 이상의 효소를 조합하였을 경우는 8.45%로서 여러 가지 효소를 조합하여 사용하였을 때 총 당 함량이 통계학적으로 높았다. 단일 효소를 사용하였을 경우 celluclast, pectinex, alcalase를 사용하였을 때 총 당 함량은 각각 6.47%, 5.83%, 5.82%로 cellulase인 celluclast에 의한 분해 효과가 상대적으로 높았으며, 2가지 이상 효소를 조합하여 사용한 경우에서도 celluclast+pectinex 조합의 총 당 함량이 9.83%로 pectinex+alcalase 조합 및 celluclast+alcalase 조합의 총 당 함량 7.67%, 7.40%보다 높았다 (그림 3-1-7). 이는 실질적으로 분리되어 당을 생성할 수 있는 유채박의 holocellulose 부분을 celluclast가 효과적으로 분해함으로써 나온 결과로 사료되며, 분해율 결과에서 효과가 좋았던 alcalase의 경우는 상대적으로 효과적인 당 생산에 직접적인 영향이 적은 것으로 판단된다.

표 3-1-9. 효소 조합에 따른 유채박 가수분해물의 잔사 증량 및 당 함량

Enzyme	Residue content(%)	Sugar content (%)							
		Sucrose	Glucose	Xylose	Galactose	Arabinose	Mannose	Fructose	Total
Control 1	69.42	4.60	0.67	0.00	0.10	0.00	0.16	0.00	5.53
Celluclast	68.94	5.28	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.47
Pectinex	66.39	0.87	4.08	0.00	0.35	0.53	0.00	0.00	5.83
Alcalase	56.40	4.72	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.82
Celluclast +Pectinex	56.38	0.00	6.11	0.36	1.18	2.18	0.00	0.00	9.83
Pectinex +Alcalase	46.39	0.00	5.25	0.00	1.08	1.35	0.00	0.00	7.67
Celluclast +Alcalase	48.13	4.57	2.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.40
Celluclast +Pectinex +Alcalase	35.82	4.63	1.95	0.14	1.53	0.65	0.00	0.00	8.90

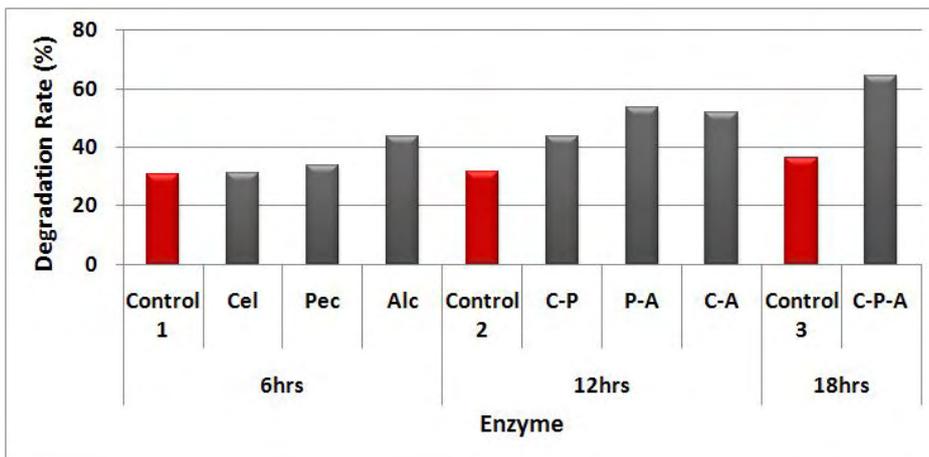


그림 3-1-6. 효소 조합에 따른 유채박 가수분해의 분해율

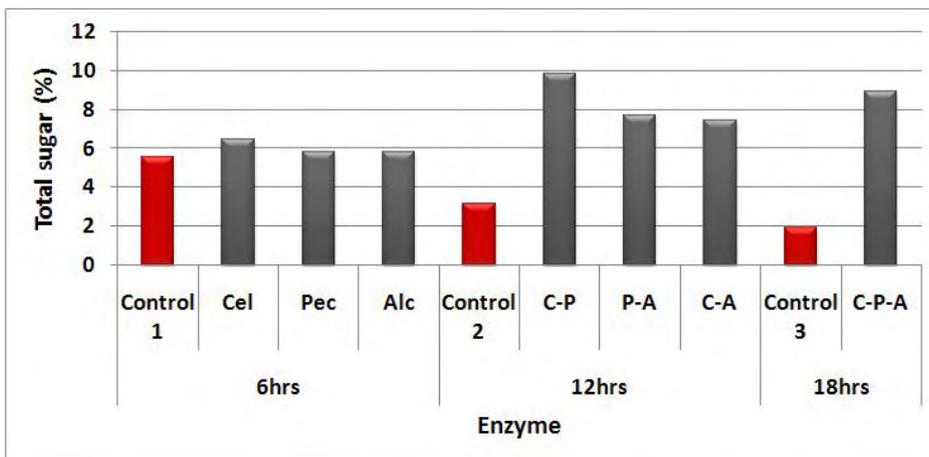


그림 3-1-7. 효소 조합에 따른 유채박으로부터 분리된 총 당 함량

(나) 효소 반응시간에 따른 유채박의 효소 가수분해

유채박 가수분해에 사용되는 효소들의 반응시간에 따른 가수분해 후 유채박 잔사 중량 및 당 함량은 표 3-1-10와 같다. 분해율은 alcalase를 사용한 경우 42.56%인 반면 celluclast 및 pectinex를 사용하였을 때 30.8%, 33.27%로서 alcalase에 의한 유채박의 분해가 상대적으로 효과적이었으며, 상기 결과와 일치함을 확인하였다 (그림 3-1-8). 반응시간에 따른 유채박의 분해율을 보면 celluclast 및 pectinex를 사용한 경우 4시간 부근에서 31.84% 34.88%로 최대 분해율을 나타냈으며, alcalase를 사용한 경우 상대적으로 늦은 5시간 부근에서 46.50%로 최대 분해율이 나타났다. 유채박으로부터 분리되어 나온 총 당 함량은 celluclast 및 pectinex를 사용하였을 경우가 7.24%, 7.91%로서 alcalase를 사용한 경우 (6.11%)보다 통계학적으로 높았으며, 이 또한 상기 결과와 일치하였다 (그림 3-1-9). 총 당 함량은 celluclast, pectinex, alcalase 3가지 효소의 경우 모두 4시간 반응시간에서 7.73%, 8.55%, 6.54%로 최대값을 보이며 4시간 이후로는 소폭 감소하는 경향을 나타냈다. 이 결과는 이 후 수행되는 유채박 효소 가수분해 연구에 있어서 효과적인 반응 공정 설계에 반영되었다.

표 3-1-10. 효소 반응시간에 따른 유채박 가수분해물의 잔사 중량 및 당 함량

Enzyme	Reaction time (h)	Residue content (%)	Sugar content (%)							
			Sucrose	Glucose	Xylose	Galactose	Arabinose	Mannose	Fructose	Total
Celluclast	1	70.65	5.51	1.93	0.00	0.16	0.00	0.12	0.00	7.72
	2	69.19	5.33	1.71	0.00	0.13	0.00	0.11	0.00	7.28
	3	68.82	5.30	1.69	0.00	0.15	0.00	0.11	0.00	7.24
	4	68.16	5.50	1.98	0.00	0.15	0.00	0.10	0.00	7.73
	5	69.43	5.28	1.82	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	7.20
	6	68.94	5.08	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.27
Pectinex	1	68.12	0.00	4.60	0.00	0.33	0.32	0.00	3.11	8.36
	2	67.80	0.00	4.27	0.00	0.31	0.34	0.00	3.32	8.24
	3	66.14	0.00	4.21	0.00	0.35	0.47	0.00	3.20	8.21
	4	65.12	0.00	4.30	0.00	0.33	0.58	0.00	3.33	8.55
	5	66.79	0.00	4.22	0.00	0.29	0.60	0.00	3.16	8.26
	6	66.39	0.87	4.08	0.00	0.35	0.53	0.00	0.00	5.83
Alcalase	1	61.77	5.06	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.98
	2	60.67	5.03	1.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.19
	3	57.42	5.17	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.30
	4	54.91	5.15	1.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.54
	5	53.50	4.96	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.82
	6	56.40	4.72	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.82

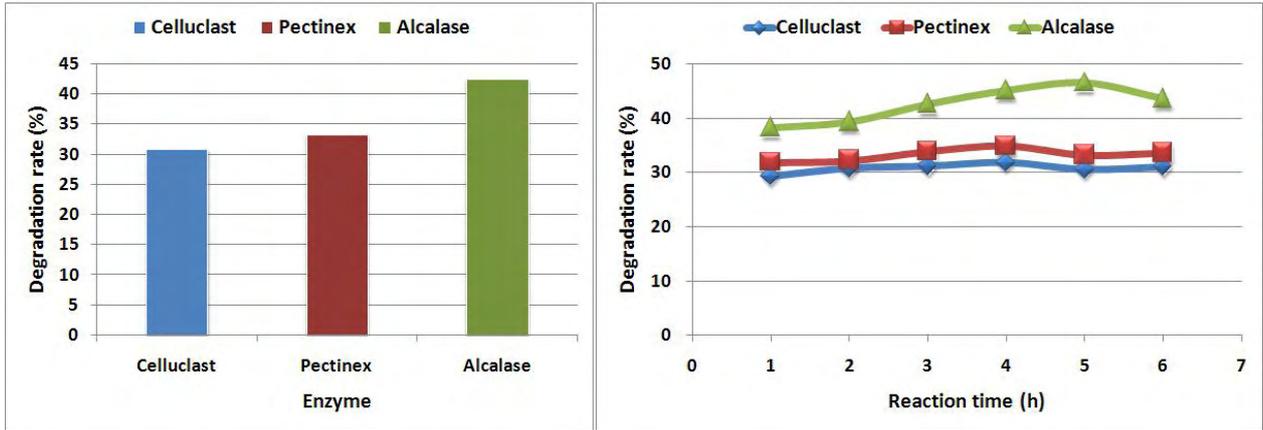


그림 3-1-8. 효소 반응시간에 따른 유채박 가수분해물의 분해율

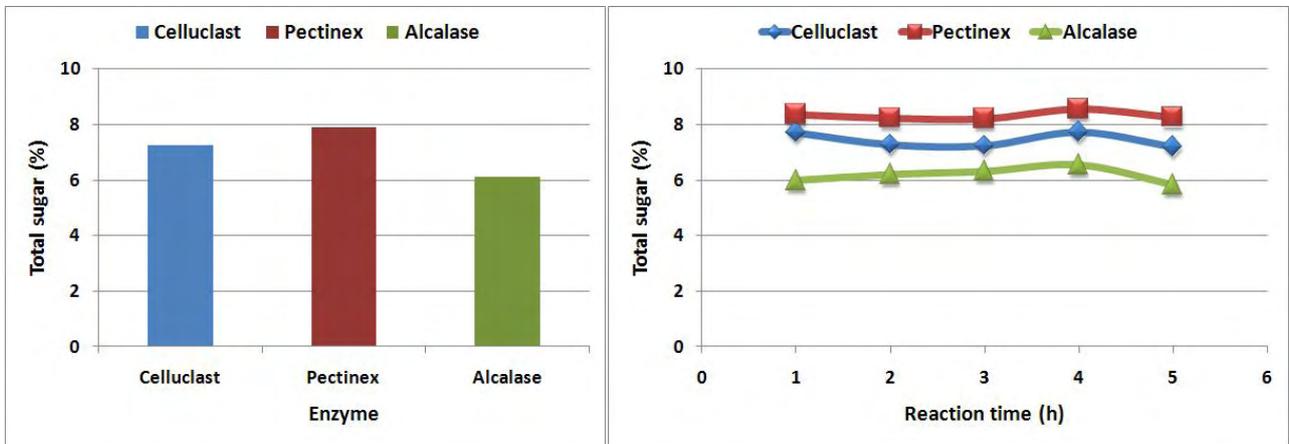


그림 3-1-9. 효소 반응시간에 따른 유채박으로부터 분리된 총 당 함량

(다) 화학적 전처리 종류에 따른 유채박의 효소 가수분해

유채박의 효소 가수분해를 보다 효과적으로 수행하기 위하여, 효소 처리 전에 autoclave 및 shaker로 1% HCl 촉매를 이용한 화학적 전처리를 한 결과는 그림 3-1-10와 같다. Autoclave로 전처리한 결과 glucose 및 총 당 함량은 3.50%, 14.80%로 shaker로 전처리하였을 때의 glucose 및 총 당 함량 2.11%, 5.46% 보다 통계학적으로 높았으며, shaker 전처리시 검출되지 않았던 galactose 및 arabinose도 나타났다. 이는 shaker 전처리 시간이 1시간으로 autoclave (5분)와 비교하여 길지만 반응온도가 50℃로 낮기 때문에 유채박의 holocellulose 부분을 효과적으로 파괴시키지 못한 것으로 사료되며, 따라서 autoclave를 이용한 화학적 전처리를 효소와 함께 유채박 가수분해에 사용한다면 분해 및 당 생산 측면에서 효과적일 것이라 확인하였다.

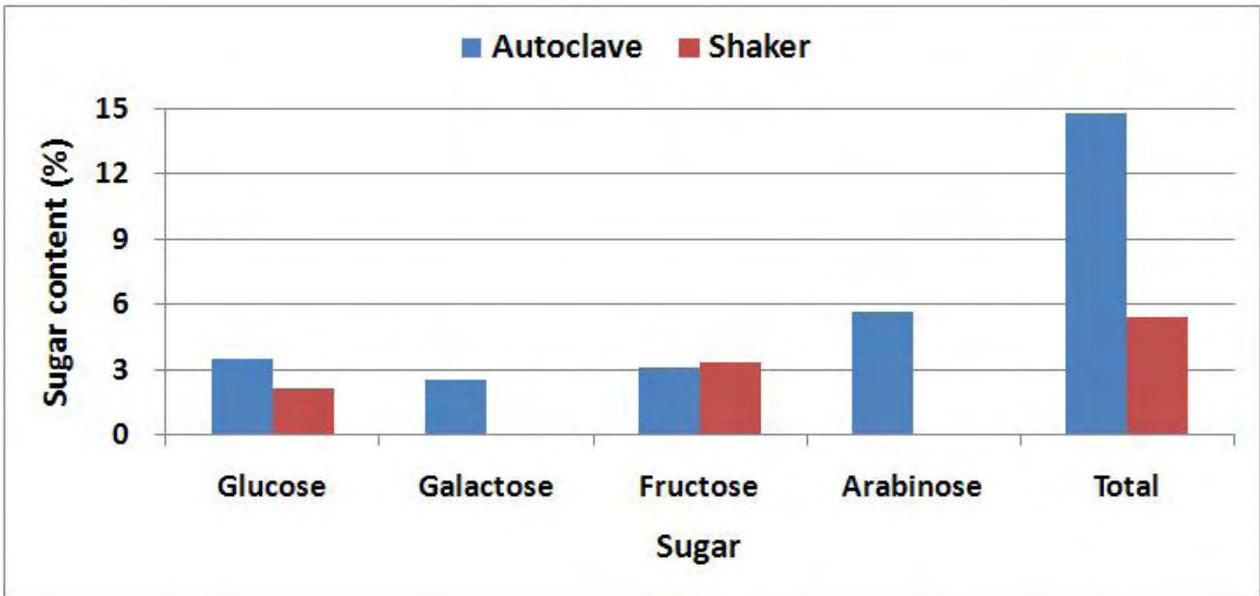


그림 3-1-10. Autoclave 및 shaker로 화학적 전처리한 유채박으로부터 분리된 당 함량

(라) 화학적 전처리 후 효소 조합에 따른 유채박의 가수분해

유채박을 autoclave에서 1% HCl 촉매로 전처리하고 효소 조합에 따라 가수분해하여 유채박의 분해율 및 당 함량을 측정된 결과는 표 3-1-11와 같다. 전체적인 유채박의 분해율은 66.29%-81.41%에 분포하였고, 유채박으로 분리된 총 당 함량은 13.99%-22.87%에 분포하여 화학적 전처리 없이 효소 가수분해를 수행했을 때의 결과보다 분해 및 당 생산이 상대적으로 높게 나타났다.

유채박의 분해율은 pectinex+alcalase, celluclast+alcalase, pectinex+celluclast+alcalase 조합이 각각 76.90%, 74.41%, 73.60%인 반면 pectinex+celluclast 조합의 경우 69.57%로 alcalase가 가수분해에 포함된 조합이 통계학적으로 높은 분해율을 나타냈다 (그림 3-1-11). 이와 같은 결과로 유채박의 약 29% 정도를 구성하고 있는 단백질의 분해가 효과적인 유채박 분해에 필요함을 상기의 결과와 더불어 확인하였다. 가수분해에 투입한 유채박의 양에 따라서는 pectinex+celluclast+alcalase 조합을 제외한 pectinex+celluclast, pectinex+alcalase, celluclast+alcalase 조합에서 0.5g부터 2g까지 증가할수록 분해율은 감소하는 경향을 보였으며, 이는 유채박의 농도가 증가할수록 유채박과 HCl 촉매 및 효소가 접촉하여 반응하는 면이 상대적으로 줄어든 결과로 사료된다.

표 3-1-11. 화학적 전처리 후 효소 가수분해를 통한 유채박의 분해율 및 분리된 당 함량

Enzyme	Rapeseed cake (g)	Degradation rate (%)	Sugar content (%)				
			Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	Total
Pectinex +Celluclast	0.5	71.72	7.59	4.78	3.15	6.04	21.57
	1	70.71	6.76	4.71	2.94	5.54	19.94
	2	66.29	5.68	3.99	3.01	5.47	18.15
Pectinex +Alcalase	0.5	81.42	5.05	4.42	3.11	5.55	18.13
	1	76.40	4.76	4.37	3.24	5.81	18.18
	2	72.86	4.35	3.99	3.26	5.62	17.22
Celluclast +Alcalase	0.5	75.38	6.21	3.85	3.06	5.63	18.75
	1	75.23	6.13	3.92	3.20	5.87	19.11
	2	72.63	5.38	3.60	3.24	5.79	18.02
Pectinex +Celluclast +Alcalase	0.5	70.56	8.24	5.57	3.21	5.84	22.87
	1	77.00	6.95	5.09	3.24	5.84	21.12
	2	73.25	6.16	4.71	3.28	5.94	20.09
Control 1	0.5	74.13	4.21	3.50	3.32	6.23	17.26
	1	68.89	3.78	3.06	3.14	5.91	15.90
	2	66.85	3.41	2.66	2.90	5.02	13.99
Control 2	0.5	68.08	3.89	3.31	3.15	6.04	16.38
	1	65.94	3.75	3.15	3.08	5.83	15.81
	2	66.96	3.63	3.01	2.91	5.54	15.09

유채박으로 분리된 총 당은 pectinex+celluclast+alcalase, pectinex+celluclast, celluclast+alcalase, pectinex+alcalase 조합 순서대로 높게 검출되었으며 각각 21.36%, 19.89%, 18.62%, 17.84%를 나타냈다 (그림 3-1-12). 이로써 분해율과 다르게 alcalase보다 pectinex 및 celluclast의 시너지 효과가 당 생산에 상대적으로 효과적임을 확인하였다. 유채박 투입량에 따라서 pectinex+celluclast+alcalase, pectinex+celluclast 조합의 경우 가수분해에 투입된 유채박의 양이 0.5g부터 2g까지 증가할수록 분리된 총 당 함량이 감소하였으나, pectinex+alcalase 및 celluclast+alcalase 조합의 경우 가수분해에 투입된 유채박의 양이 0.5g에서 1g으로 증가하여도 통계학적으로 총 당 함량의 차이가 없었으며 유채박의 양이 2g으로 증가하였을 경우 비로소 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 pectinex+alcalase 및 celluclast+alcalase 조합이 alcalase에 의해 유채박의 분해가 효과적으로 일어났으나 pectinex 및 celluclast 시너지 효과의 부재로 holocellulose 영역의 분해가 이루어지지 못한 것으로 사료되며, 따라서 수용성 식이섬유 및 기능성 당 생성이라는 목표를 고려할 때 실질적으로 holocellulose 영역을 분해해줄 수 있는

cellulase계열의 효소가 필수적임을 확인할 수 있었다.

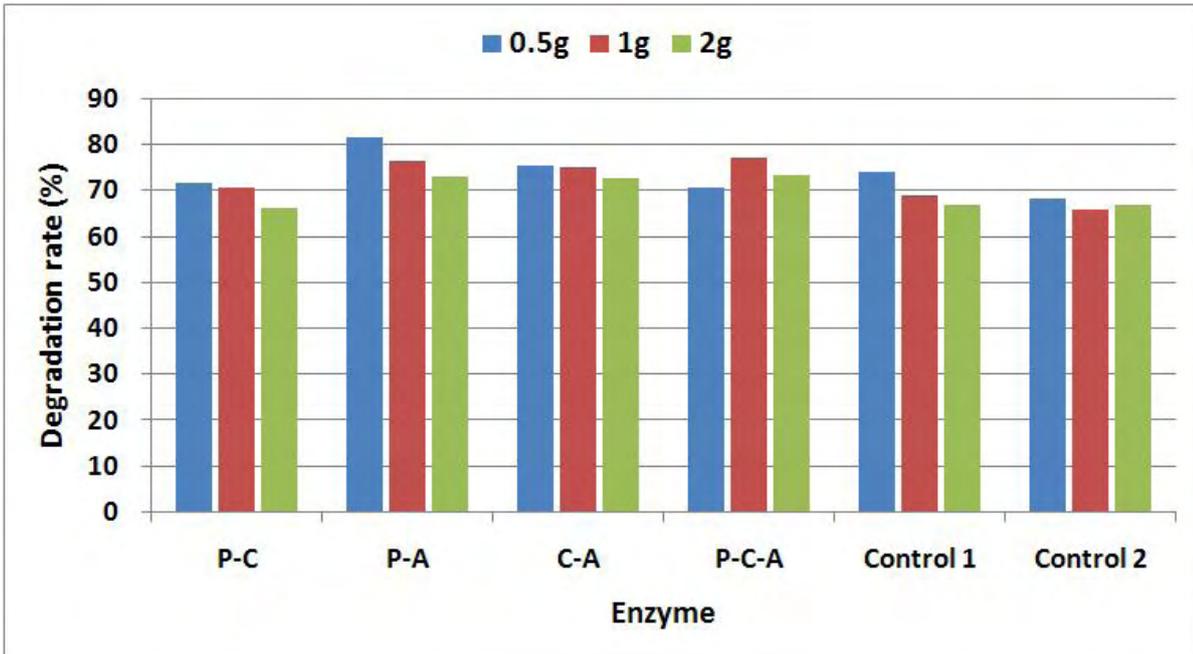


그림 3-1-11. 화학적 전처리 후 효소 가수분해를 통한 유채박의 분해율

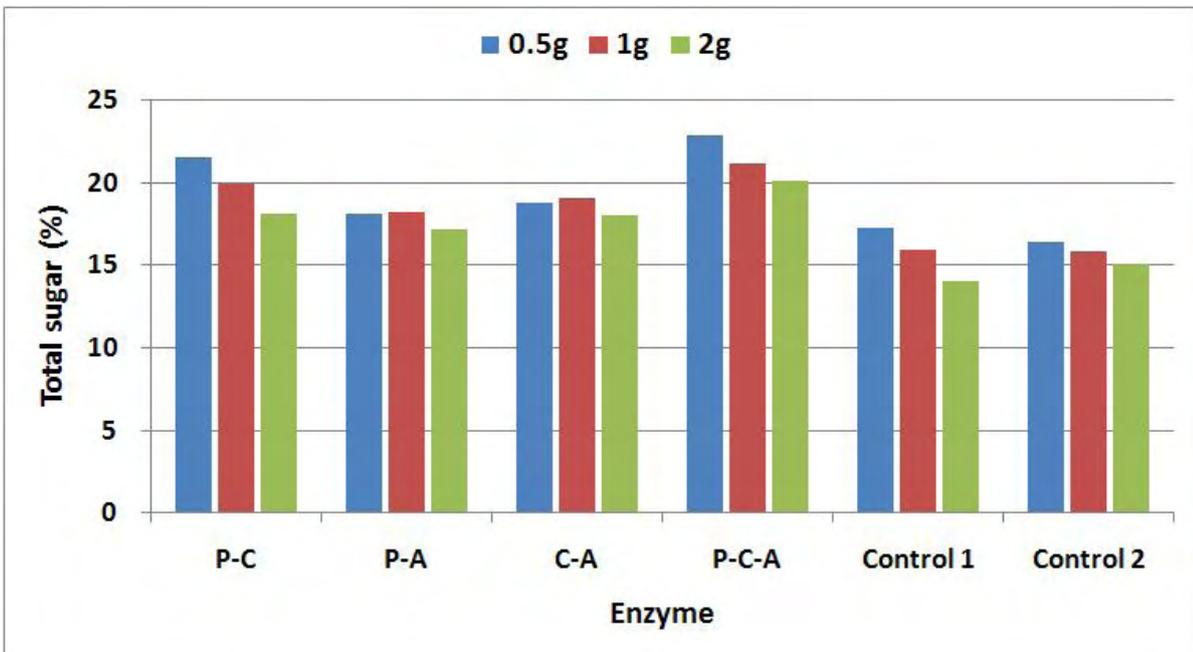


그림 3-1-12. 화학적 전처리 후 효소 가수분해한 유채박으로부터 분리된 총 당 함량

유채박으로부터 분리되어 나온 당은 glucose, arabinose, galactose, fructose 순서대로 높게 검출되었고 각각 6.10%, 5.75%, 4.42%, 3.16%로 나타났으며, 특히 수용성 식이섬유 pectin의 주

요 성분인 galacturonic acid 함량을 판단할 수 있는 galactose는 3.60%~5.07%에 분포하였다 (그림 3-1-13, 좌). 총 당 함량과 마찬가지로 pectinex+celluclast+alcalase, pectinex+celluclast 조합의 경우 galactose 함량이 5.12%, 4.49%로 pectinex+alcalase 및 cellulclast+alcalase 조합의 경우보다 통계학적으로 높았으며, 가수분해에 투입된 유채박의 양에 따라서는 cellulclast+alcalase를 제외한 조합에서 모두 유채박의 양이 0.5g부터 2g까지 증가할수록 분리된 galactose 함량이 감소하였다. 하지만 분해율 및 당 함량 결과에서 가장 높은 수치값을 보인 pectinex+celluclast+alcalase 조합은 투입된 유채박의 양이 증가할수록 galactose 함량이 통계학적으로 차이를 보이며 감소하는 반면, pectinex+celluclast 조합은 유채박의 양이 0.5g 및 1g 일 때 galactose 함량이 통계학적으로 차이가 없었으나 1g에서 2g으로 될 때 galactose 생성 함량이 크게 감소되어 pectinex+alcalase 조합의 galactose 함량과 유사하였다 (그림 3-1-13, 우). 이는 alcalase로 단백질의 분해가 상대적으로 이루어지지 않은 상태에서 유채대 holocellulose 영역이 pectinex 및 cellulclast와 반응하는 면적의 제한을 높게 받는 것으로 사료되며 따라서 pectinex+celluclast 조합의 경우 1g의 유채박을 가수분해에 투입하는 것이 galactose 생산에 가장 효율적이라고 판단된다.

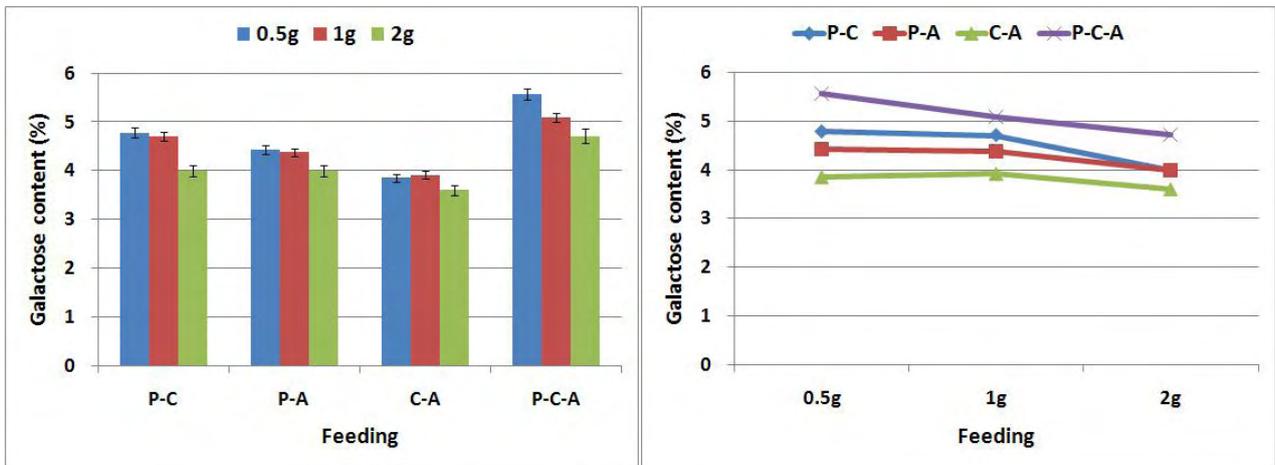


그림 3-1-13. 화학적 전처리 후 효소 가수분해한 유채박으로부터 분리된 galactose 함량

이와 같이 화학적 처리 후 효소 가수분해를 통한 유채박 가수분해물에 에탄올을 투입하여 3-4회 침전시킨 결과, 화학적 전처리만 이루어졌던 유채박 가수분해물의 결과 및 대조군으로서 증류수 전처리한 유채박 가수분해물의 결과와 육안상으로 차이를 보였다 (그림 3-1-14). 에탄올을 이용한 침전을 통하여 목표하던 수용성 식이 섬유로 정제되는 과정에서 처리 횟수 및 방법에 따라 색상 및 순도가 차이를 보이며, 따라서 적합한 정제 처리 횟수 및 방법에 관한 연구가 계속 수행되어야 할 것으로 사료된다.

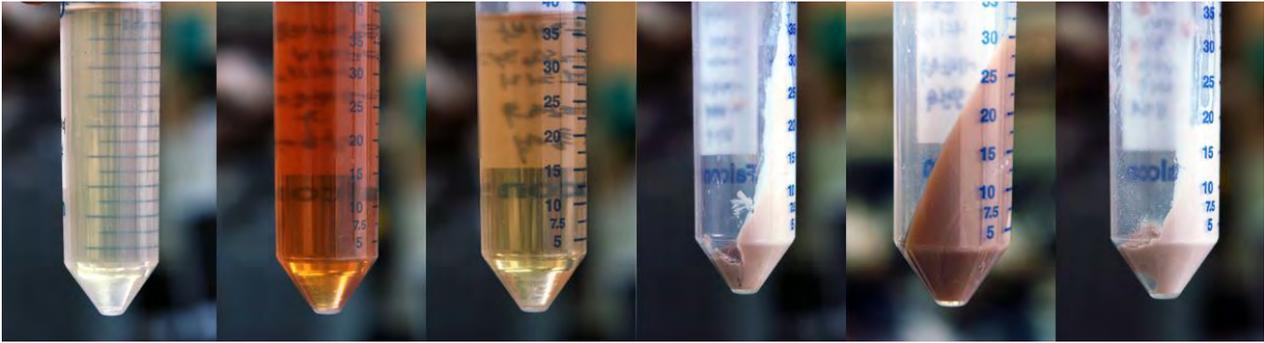


그림 3-1-14. 유채박 전처리별 액상 및 침전 잔사 모습 : (왼쪽부터) 유채박을 증류수로 처리한 후 액상부분, 유채박 HCl 전처리 후 액상 부분, 유채박 HCl 전처리 및 효소 가수분해 후 액상 부분, 유채박을 증류수로 처리한 후 에탄올 추출로 침전된 잔사, 유채박 HCl 전처리 후 에탄올 추출로 침전된 잔사, 유채박 HCl 전처리 및 효소 가수분해 후 에탄올 추출로 침전된 잔사

### (3) 결론

위의 결과를 종합해 보면, 효소간의 조합에 의한 시너지 효과가 유채박의 효과적인 가수분해를 촉진시키며 holocellulose를 분해할 수 있는 pectinase, cellulase 뿐만 아니라 holocellulose로의 효소 접근성을 높여줄 수 있는 단백질 영역 분해를 위해 protease와의 적합한 조합이 요구된다. 하지만 효소 가수분해로만으로는 목표하는 수용성 식이섬유 및 기능성 당을 충분히 얻기 부족하며 따라서 효과적인 효소 가수분해를 위한 간단한 화학적 전처리가 선행되어야 할 필요성이 있다. 화학적 전처리는 유채박의 구조를 와해시켜줄 수 있는 특정한 조건 (축매, 온도, 시간 등) 이상이 요구되었고, 본 실험에서는 1차년도 연구 및 다른 전처리 방법과의 비교를 통하여 autoclave로 온화한 조건에서 전처리를 실시하였다. 이와 같은 방법으로 HCl 축매에 의한 화학적 전처리를 수행한 후 효소 조합에 따른 가수분해를 실시한 결과, pectinex+alcalase, celluclast+alcalase 조합이 단백질 영역의 분해로 인한 holocellulose로의 높은 효소 접근성으로 분해율 결과가 우수했으나, 실질적인 당 생산에 있어서는 pectinase, cellulase가 포함된 pectinex+celluclast+alcalase 및 pectinex+celluclast 조합이 효과적이었다. 가수분해에 투입된 유채박의 양에 따라서는 유채박의 양이 증가할수록 전체적으로 분해율 및 당 함량이 감소하는 것으로 분석되었으나, 특이적으로 당 함량이 높았던 pectinex+celluclast 경우 유채박 투입량이 0.5g 및 1g일 때 총 당 함량 및 galactose 함량이 통계학적으로 차이가 없었다. 따라서 분해 및 당 생성 효과가 우수했던 pectinex+celluclast+alcalase 및 pectinex+celluclast 조합이 1% 내외의 유채 투입량으로 가수분해를 수행하는 것이 가장 효율적으로 총 수용성 식이섬유와

galactose를 분리해낼 수 있을 것으로 사료되며, 향 후 부분적으로 유채박 대비 효소의 비율과 효소 조합 간에 상호작용을 통계학적으로 명확하게 규명할 계획이다. 또한 생성된 당들 중 충분히 변환 가능한 이당류 및 올리고당 계열에 대한 연구도 추가적으로 진행할 계획이다.

#### 다. 생물학적 처리가 포함된 혼합공정에 의한 유채박 유래 수용성 식이섬유 (펙틴) 분리

##### (1) 재료 및 방법

###### (가) 공시재료

본 연구에서 사용된 유채박은 중국 및 인도에서 수입된 것으로, 유기비료 제조업체인 (주)대영 TMS (경기, 평택)에서 구입하여 사용하였다. 유채박은 실험에 사용하기에 앞서 가정용 믹서로 분쇄하였으며, 60mesh 이하의 분말을 선별하여 플라스틱 지퍼백에 담아 10% 미만의 함수율로 4°C에서 보관하였으며 실험 시에만 개봉하여 사용하였다.

유채박의 생물학적 처리에 사용된 효소는 Celluclast 1.5L, Novozym 33095, Alcalase 2.5L로 모두 Novozyme Korea Ltd.에서 제공받아 6개월 이내에 실험에 사용하였으며 각 효소에 대한 정보는 표 3-1-12과 같다. 모든 효소는 4°C이하에서 냉장 보관하였으며 실험 시에만 개봉하여 사용하였다.

표 3-1-12. 유채박 가수분해에 사용된 효소

상품명	효소 종류	제조 회사	최적 활성 pH	최적 활성 온도
Celluclast 1.5L	cellulase	Novozymes	pH 5 내외	50 °C 내외
Novozym 33095	pectinase	Novozymes	pH 3.5~4	50 °C 내외
Alcalase 2.5L	protease	Novozymes	pH 7.5 내외	50~60 °C

###### (나) 유채박의 성분분석

유채박의 함수율은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접회화법으로 측정하였으며, holocellulose, lignin, fat 성분은 AOAC법으로 측정하였다. 측정 결과는 그림 3-1-15와 같다.

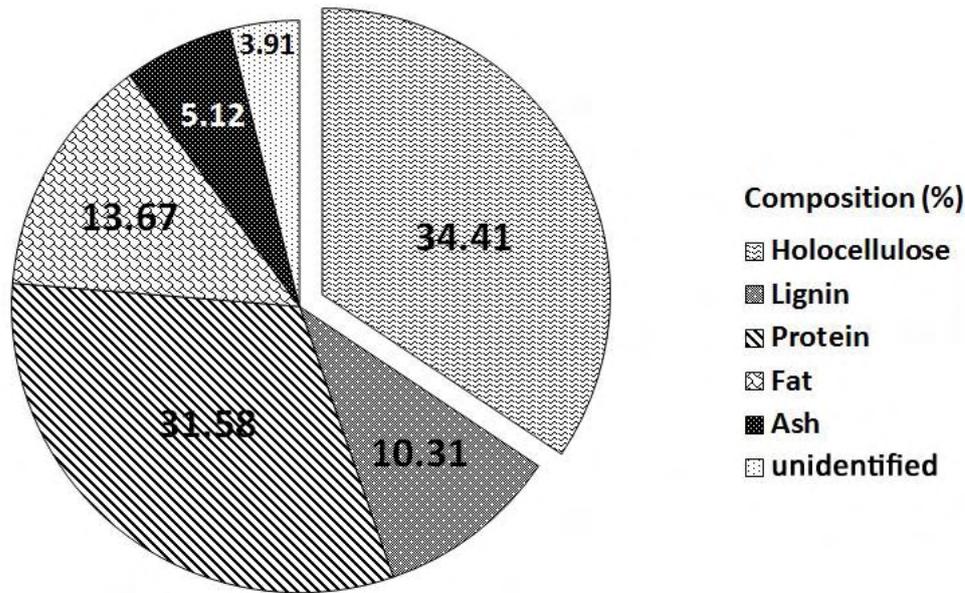


그림 3-1-15. 유채박의 화학적 조성

(다) 유채박 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출을 위한 최적 효소가수분해 조건

① 반응시간 및 효소 대비 유채박 비율에 따른 유채박의 효소 가수분해

효소는 보관되는 시간에 따라 활성의 차이가 크게 날 수 있기 때문에 우선 3차년도에 공급 받은 각 효소에 대하여 최적 반응시간 및 투입량을 선정하기 위한 실험을 진행하였다. 분말 상태 (60 mesh)의 유채박 시료 (0.5~5 g)를 250 mL 플라스크에 넣고, buffer (Celluclast 1.5L : pH 5, 0.05M sodium acetate buffer, Novozym 33095 : pH 4, 0.05M sodium acetate buffer, Alcalase 2.5L : pH 7, 0.05M sodium phosphate buffer)를 100 mL씩 담았다. 이어서 각 효소는 100  $\mu$ L (유채박 대비 효소량=2~20% (v/w))씩 투입하여 shaker (150rpm)로 반응시켰고, 각 효소 당 반응시간은 6시간까지 하여 90분 간격으로 분리되어 나온 유리당을 측정하였다. 효소 종류별 최적 pH 및 온도는 product sheet에 따라서 수행하였다 (표 3-1-12).

반응 종료 후, filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과하였고, 액상부분 1mL를 취하여 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) (HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 유리당 함량을 분석하였다. Eluent는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, column은 Aminex HPX-87H column (300mm  $\times$  7.8 mm, 5  $\mu$ m)을 사용하여 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하고 각 피크 검출에는 Refractive Index (RI detector)를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 glucose, xylose, mannose, arabinose, galactose, sucrose, fructose (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를

계산하였다.

분해율 (degradation rate)은 여과 후 남은 잔사의 중량을 초기 filter paper의 전건중량과 여과 후 건조된 filter paper의 전건중량의 차이로 얻었고, 초기 유채박 시료의 전건중량에 대한 소실된 유채박 시료의 중량을 퍼센트로 측정하여 아래 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Degradation rate (\%)} = (W_0 - W) / W_0 \times 100$$

( $W_0$ : 초기 유채박의 전건 중량,  $W$ : 잔사중량)

## ② 효소 조합 비율에 따른 유채박의 효소 가수분해

분말 상태 (60mesh)의 유채박 시료 5g을 buffer 100 mL (pH 5, 0.05M sodium acetate buffer:pH 7, 0.05M sodium phosphate buffer=1:1)에 넣고, Celluclast 1.5L 및 Alcalase 2.5L를 혼합비에 따라 각각 투입하였으며 (Celluclast 1.5L : Alcalase 2.5L=5:0, 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, 0:5), 총 투입량은 상기에서 가장 효과적이었던 양에 맞춰 수행하였다. 효소 종류별 최적 pH 및 온도는 product sheet에 따라서 수행하였으며 (표 3-1-12), 상기에서 가장 효과적이었던 반응시간동안 shaker (150rpm)로 반응시켰다. 반응 후 filter paper로 여과하여 잔사는 분해율 측정에 이용하였고 여과된 액상부분은 식이섬유 함량 측정에 사용하였다.

## (라) 유채박 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출

### ① 탈지 공정

둥근 flask를 105°C의 오븐에서 24시간 동안 전건시키고, 방냉시킨 후 무게를 측정하였다. 유채박 2 g을 thimble filter에 넣고 150 mL 알콜-벤젠 (bp: 78.4°C, 80.1°C)를 이용하여 soxhlet 장치에서 6시간 동안 반응시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하고 thimble을 전건시켰다. 전건된 thimble을 데시케이터에서 방냉시키고 탈지된 유채박 시료를 얻었다. 이를 반복함으로써 아래 실험들을 위한 충분한 양의 탈지 유채박을 확보하였다.

### ② 화학적 전처리

정 등 (2011)의 연구 (=1차년도 결과)에서는 1% HCl을 촉매로 하여 2 g/100 mL (유채박 /1% HCl)의 비율로 autoclave (105°C, 5분) 반응시키는 것이 가장 효과적으로 유리당을 분리해 낼 수 있다고 보고되었다. 따라서 이를 바탕으로 1% HCl 100 mL에 유채박 또는 탈지 유채박을 투입하여 autoclave (105°C, 5분)로 반응시켰으며, 이 후 펙틴 및 수용성 식이섬유를 효과적으로 얻고자 유채박 또는 탈지 유채박 투입량만 5 g으로 화학적 전처리를 수행하였다.

### ③ 효소 가수분해

화학적 전처리 후 연속적으로 효소 가수분해를 진행하였으며, 전처리를 하지 않은 시료의 경우에는 분말 상태 (60mesh)의 유채박 시료 5g을 buffer 100 mL (pH 5, 0.05M sodium acetate buffer:pH 7, 0.05M sodium phosphate buffer=1:1)에 넣고, 상기 (다)-①과 (다)-②에서 효과적이었던 반응시간, 효소 조합 비율 및 투입량에 따라 효소를 투입하여 shaker (150rpm)로 반응시켰다. 반응 후 filter paper로 여과하여 잔사로는 분해율을 측정하였고 여과된 액상부분으로는 수용성 식이섬유 및 펙틴 함량을 측정하였다. 또한 유채박 내의 단백질이 효과적으로 분리되었는지 살펴보기 위해 elemental analyzer (Flash EA 1112, Thermo Electron corporation, USA)를 이용하여 C, H, N에 대한 원소 분석을 실시하였고, 다음 식을 이용하여 단백질 함량을 계산하였다.

$$\text{Protein} = \text{총질소 (\%)} \times 6.25$$

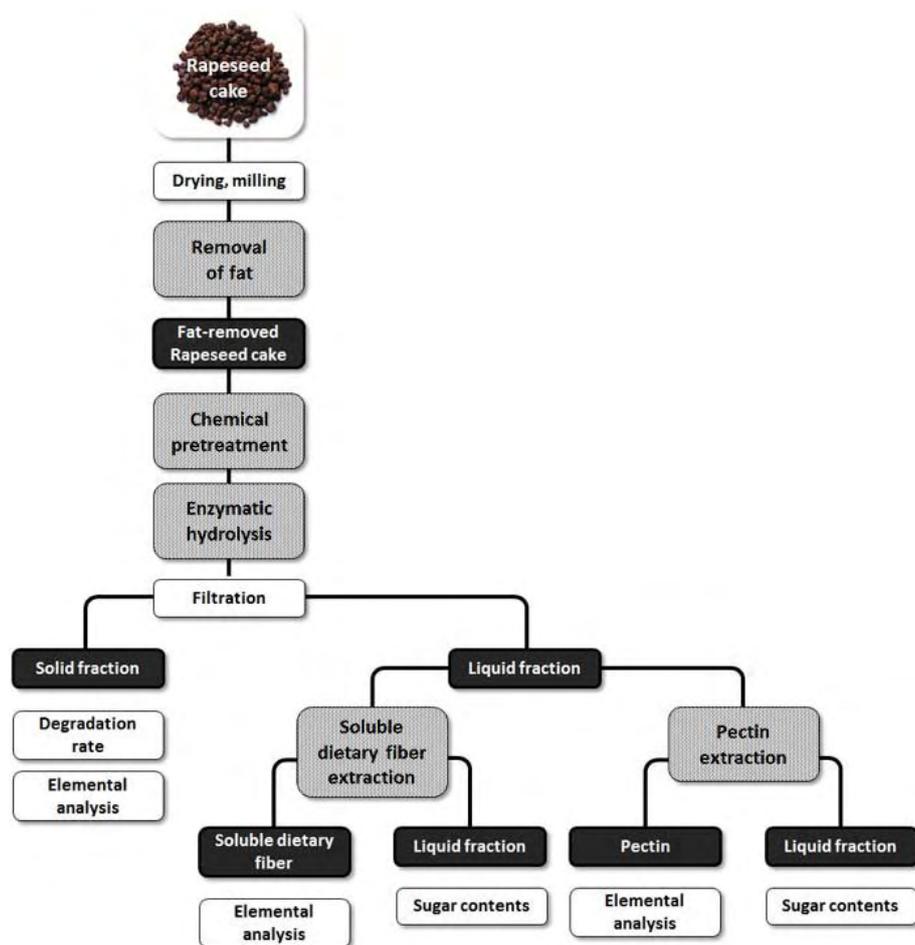


그림 3-1-16. 유채박 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출 실험 모식도

#### ④ 수용성 식이섬유와 펙틴의 추출 및 정제

##### ㉠ 수용성 식이섬유 추출 및 정제

유채박의 수용성 식이섬유는 Walter 등 (1985)의 방법을 참조하여 추출 및 정제하였다. 상기 효소 가수분해를 마치고 난 여과액을 냉동 원심분리기로 원심분리 (13000×g, 20분)하여 침전물을 제거하고, 그 여과액에 2배의 95% 에탄올 (v/v)을 혼합하여 충분히 교반한 후 다시 원심분리 (13000×g, 10분)하였다. 침전물을 1 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v)가 혼합된 에탄올-증류수 (2:1)에 넣고 80°C로 연갈색이 될 때까지 표백시켰다. 이것을 에탄올-증류수 (2:1)로 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 완전 세척한 다음 60°C에서 건조하여 수용성 식이섬유 함량을 측정하였다.

실제 이와 같은 수용성 식이섬유 측정방법의 정확성 및 통계처리 가능성 등을 확인하고자 시중에 판매되고 있는 과일 음료 및 식이섬유 음료를 일부 선정하여 상기 방법으로 수용성 식이섬유의 함량을 측정하였다.

##### ㉡ 펙틴 추출

펙틴 함량은 Blumenkrantz 등 (1975), 박 등 (2001)의 방법을 참조하여 측정하였다. 상기 효소 가수분해를 마치고 난 여과액을 냉동 원심분리기로 원심분리 (13000×g, 20분)하여 침전물을 제거하고, 그 여액의 2배에 해당하는 isopropanol을 서서히 첨가하면서 펙틴을 침전시키고 5시간 정도 방치 후 여과하여 침전물을 얻었다. 유리당이 최소로 검출될 때까지 침전물을 에탄올로 반복 세척하였으며, 이렇게 얻어진 침전물을 60°C에서 건조한 후 펙틴의 함량을 측정하였다. 수율은 건조된 펙틴을 시료 무게에 대한 백분율로 나타내었으며 아래 식과 같다.

$$\text{Pectin yield (\%)} = (W_0 - W) / W_0 \times 100$$

(W<sub>0</sub>: 초기 유채대의 전건 중량, W: 펙틴 중량)

추출된 펙틴의 galacturonic acid를 m-hydroxydiphenyl법으로 유도체화하여 측정된 galacturonic acid 량을 시료량에 대한 백분율로 나타내었다. 냉각된 0.01% (w/v)의 시료용액 0.5mL에 진한 황산을 이용하여 제조한 12.5 mM의 sodium tetraborate 3 mL를 가한 후 100°C에서 5분간 교반하였다. 상온에서 냉각시킨 위의 용액에 0.5% (w/v) NaOH에 녹인 0.15% m-hydroxydiphenyl 0.05 mL를 가하여 상온에서 20분간 교반시킨 후 발색시켜 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. Galacturonic acid를 사용하여 작성한 표준곡선으로부터 각각의 흡광도에 대한 펙틴의 함량을 산출하였다.

## (마) 통계 분석

본 연구에서 조사된 각 가수분해 조건에 따른 유채박의 분해율 및 유리당들의 함량 값은 3×4 다원변량분석법에 의해 분석하였으며, 통계학적 분석은 Statistical Analysis System programming package (version 9.1)를 이용하여 실시하였다. 모든 통계 처리는 95% 신뢰도를 적용시켰으며, 분산분석을 통해  $p < 0.05$  수준에서 유의성을 가진다고 분석된 결과에 대하여 Least Significant Difference test를 이용하여 각 실험군 간 차이에 대한 유의성을 분석하였다.

## (2) 결과 및 고찰

### (가) 반응시간 및 효소 대비 유채박 비율에 따른 유채박의 효소 가수분해

효소 대비 유채박 비율에 따라서 분해율 결과는 그림 3-1-17와 같이 나타났고 평균적으로 2차년도에 사용된 효소보다 높은 값을 보였다. 우선 가장 높은 분해율을 나타낸 Alcalase 2.5L의 경우 59.00~52.94%에 분포하는 분해율을 나타냈고, 효소 대비 유채박의 비율이 증가함에 따라서는 큰 변화를 보이지 않았으나 1:20~1:30 사이에서는 분해율이 4% 정도 감소하였다. 하지만 이와 같은 분해율은 유채박에 함유된 단백질의 함량 (그림 3-1-15)보다 높은 값을 나타내며, 따라서 모든 단백질이 분해되었는지는 판단할 수 없지만 많은 양의 단백질이 효과적으로 분해되었음을 추측할 수 있다. 다음으로 높은 분해율을 보인 Novozym 33095의 경우는 34.55~40.40%의 분해율을 나타냈다. 유채박의 양이 적은 1:5~1:15 사이에서 분해율이 6% 정도 증가하였으나, 1:20 이상에서는 소폭 감소하였으며 최종적으로 약 37% 정도에서 유지되는 모습을 보였다. Celluclast 1.5L의 경우 분해율이 가장 낮은 30.13~36.28%을 나타내었으며 Novozym 33095과 마찬가지로 1:5~1:15 사이에서 분해율이 6% 정도 증가하였고 그 이상에서는 소폭 감소하거나 유지되는 경향을 나타냈다.

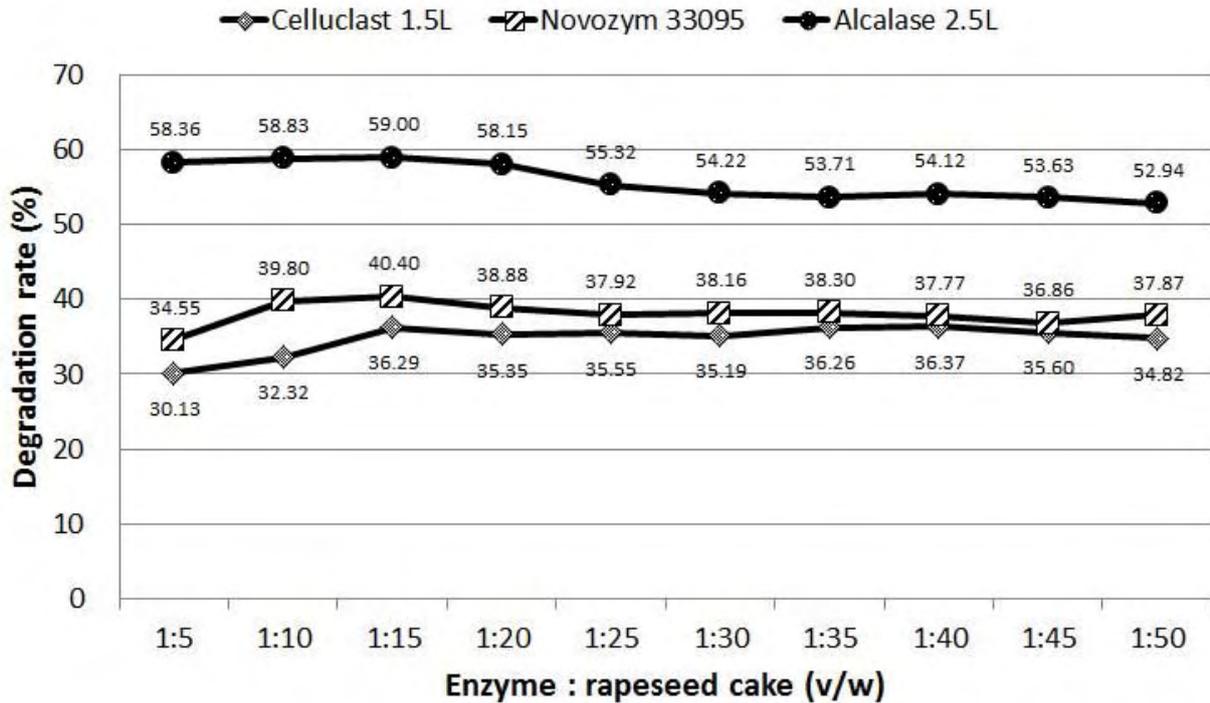


그림 3-1-17. 효소:유채박 비율에 따른 유채박의 분해율 (반응시간 270분)

결과적으로 각 효소 대비 유채박의 비율이 낮은 1:10~1:20 사이에서 높은 분해율을 보였으며, 이는 선행 연구들을 참고해볼 때 효소의 접근성에 기인한 것으로 사료된다. 하지만 1:50 이하에서는 분해율이 현격히 감소하는 모습을 발견할 수 없었으며, 따라서 본 범위에서는 유채박 양을 증가시켜 처리하여도 연속되는 실험에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 오히려 펙틴 및 수용성 식이섬유 추출 공정까지 충분한 유채박 성분들이 남아있기 위해서는 유채박 투입량을 증가시키는 것이 타당하다고 사료된다.

효소 대비 유채박의 비율이 증가함에 따라 액상으로 분리되어 나온 유리당은 각 효소에 따라 다른 경향을 나타냈다(표 3-1-13). Celluclast 1.5L을 사용한 경우 3가지 효소 중 가장 많은 유리당(glucose, sucrose, galactose, arabinose)을 분리해 냈으며, 유리당은 평균적으로 유채박 비율이 증가함에 따라 함량이 감소하였다. Sucrose는 3%가 넘는 많은 양이 분리되었는데, sucrose의 분해산물인 glucose의 함량은 2% 이하로 낮고 또 다른 분해산물인 fructose가 검출되지 않은 것을 볼 때, Celluclast 1.5L에 의한 sucrose 분해가 충분히 이루어지지 않은 것으로 추측된다. Galactose의 경우에는 1:20까지 분리된 양이 증가하다 그 이상에서는 감소하며 1% 이하의 낮은 값을 보였다. 이는 전체적인 유리당 함량의 경향을 고려할 때 초기 유채박으로부터 또는 올리고머로부터 분리 자체가 적게 된 것으로 생각된다. 이 후에 추출할 펙틴은 galacturonic acid의 올리고머 형태로써 표 3-1-13과 같이 Celluclast 1.5L의 galacturonic acid의

분해가 상대적으로 적게 이루어질수록 많은 양의 펙틴을 얻을 가능성이 높아진다는 점에서 긍정적인 결과라고 사료된다.

표 3-1-13. 효소:유채박 비율에 따른 효소 가수분해 후 분리된 유리당 함량 (반응시간 270분)

Enzyme: rapeseed cake (v/w)	Celluclast 1.5L				Novozym 33095			Alcalase 2.5L	
	glucose (%)	sucrose (%)	galac- tose (%)	arabi- nose (%)	glucose (%)	maltose (%)	arabinose (%)	glucose (%)	sucrose (%)
1:5	1.85 (0.12)	3.38 (0.01)	0.64 (0.10)	0.11 (0.02)	3.04 (0.03)	0.00 (0.00)	2.50 (0.20)	0.00 (0.00)	4.31 (0.09)
1:10	1.44 (0.03)	3.27 (0.03)	0.68 (0.04)	0.09 (0.03)	3.31 (0.12)	1.17 (0.08)	2.89 (0.30)	0.00 (0.00)	4.33 (0.11)
1:15	1.29 (0.08)	3.32 (0.12)	0.88 (0.08)	0.07 (0.11)	3.31 (0.03)	1.39 (0.09)	2.43 (0.09)	0.00 (0.00)	4.33 (0.13)
1:20	1.16 (0.11)	3.27 (0.10)	0.82 (0.30)	0.08 (0.03)	3.11 (0.04)	1.50 (0.12)	2.69 (0.09)	0.15 (0.02)	4.11 (0.10)
1:25	1.03 (0.05)	3.18 (0.07)	0.65 (0.22)	0.09 (0.01)	2.62 (0.20)	1.14 (0.10)	2.32 (0.11)	0.15 (0.01)	4.12 (0.09)
1:30	1.07 (0.01)	3.21 (0.04)	0.55 (0.14)	0.06 (0.06)	2.49 (0.15)	1.02 (0.04)	2.55 (0.04)	0.20 (0.11)	4.19 (0.17)
1:35	1.03 (0.10)	3.16 (0.21)	0.45 (0.03)	0.04 (0.02)	2.74 (0.05)	0.85 (0.08)	2.65 (0.02)	0.17 (0.07)	4.20 (0.23)
1:40	0.98 (0.11)	3.11 (0.08)	0.44 (0.10)	0.05 (0.01)	2.58 (0.07)	0.67 (0.10)	1.85 (0.02)	0.24 (0.09)	4.26 (0.41)
1:45	0.94 (0.11)	3.07 (0.10)	0.43 (0.08)	0.06 (0.02)	2.72 (0.10)	0.68 (0.06)	1.65 (0.16)	0.26 (0.09)	4.40 (0.16)
1:50	0.59 (0.06)	3.10 (0.09)	0.33 (0.11)	0.04 (0.01)	2.95 (0.09)	0.75 (0.08)	2.57 (0.14)	0.21 (0.01)	4.28 (0.10)

상대적으로 arabinose의 함량(1.65~2.89%)이 많이 측정된 Novozym 33095의 경우에는 glucose도 Celluclast 1.5L의 경우보다 많은 2.49~3.31%에 분포하였다. 하지만 galactose 등 다른 유리당은 검출되지 않았으며, 따라서 pectinase인 Novozym 33095가 단백질, 지방, 섬유질 등의 복합체인 유채박 분자에 단독으로 효과적인 접근 및 분해를 하지 못하는 것으로 사료된다. 만약 시너지 효과로 다른 효소와 함께 사용될 경우에도 접근성이 높아진 유채박의 펙틴성분을 상당히 분해할 수 있기 때문에 이 후 펙틴 추출 실험에는 Novozym 33095 사용을 재검토하였다. Alcalase 2.5L를 처리한 샘플은 원래 Alcalase 2.5L이 단백질 분해 효소로 거의 유리당 분리가 이루어지지 않았으나 sucrose (4% 이상)만 높게 분리됨을 관찰하였다. 이는 효소가 유채박의 단백질을 무작위로 분해시키다가 단백질과 연결되어 있던 섬유질 일부분이 함께 떨어져나오므로써, 분해가 많이 이루어질 때 분리되는 단당류보다 sucrose와 같은 분자량이 큰 이

당류가 검출된 것으로 생각된다. Sucrose가 분리되어 나오는 중 동시에 sucrose에서 유래된 것으로 보이는 glucose도 소량 검출되었으나 그 밖에 특이적인 모습은 관찰되지 않았다.

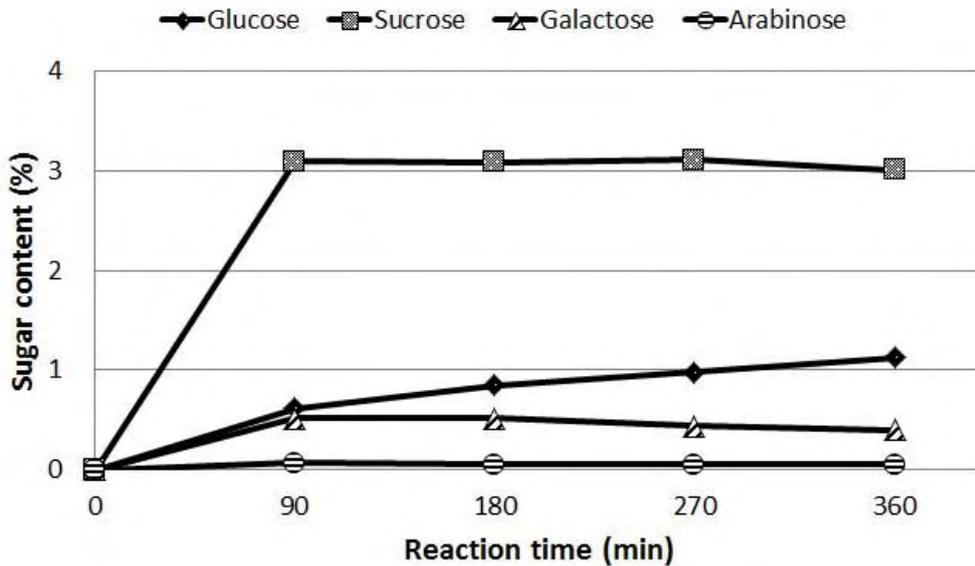


그림 3-1-18. 반응시간에 따라 Celluclast 1.5L에 의한 분리된 유리당의 변화 (효소:유채박=1:40 (v/w))

그림 3-1-18, 3-1-19, 3-1-20은 효소 대비 유채박의 비율을 고정 (1:40)하고 반응시간 (0~360분)에 따라 효소 가수분해에 의해 분리된 유리당 변화를 나타냈다. Celluclast 1.5L에 의해 분리된 sucrose의 경우 반응시간이 길어져도 약 3.1% 정도를 유지하였고, glucose는 조금씩 증가하는 경향을 나타냈다 (그림 3-1-18). 일반적으로 360분 이내의 반응시간에서 시간이 지남에 따라 효소의 분해반응이 계속 진행되므로, 위와 같은 경향은 분해되어 생성되는 sucrose와 단당류로 분해되는 sucrose 함량이 거의 비슷하게 나타난 것으로 사료된다. 유지되는 sucrose 함량과 대조적으로 조금씩 증가하는 glucose 함량이 이를 뒷받침해준다. 반면 galactose의 경우 시간이 지남에 따라 분리된 양이 감소하여 또 다른 부산물로 분해 또는 변환되었을 가능성이 있으나 정확한 원인을 구명하기 위해서는 추가실험이 요구된다.

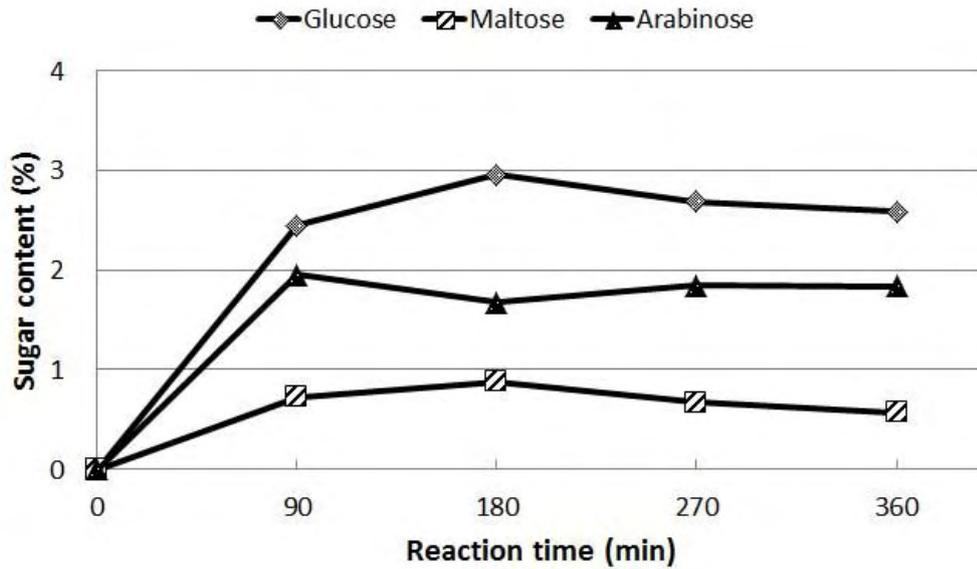


그림 3-1-19. 반응시간에 따라 Novozym 33095에 의한 분리된 유리당의 변화 (효소:유채박=1:40 (v/w))

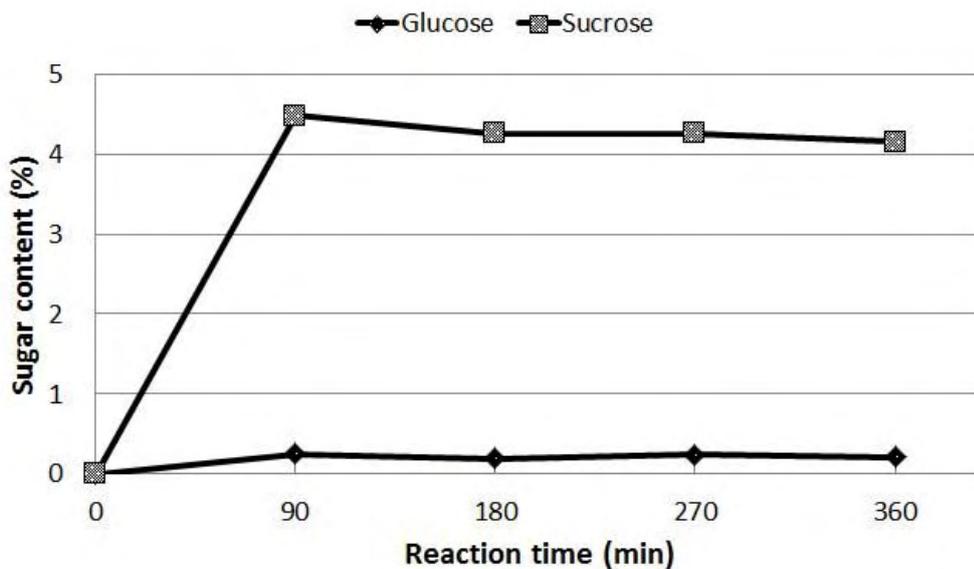


그림 3-1-20. 반응시간에 따라 Alcalase 2.5L에 의한 분리된 유리당의 변화 (효소:유채박=1:40 (v/w))

Novozym 33095에 의해 분리된 maltose는 반응시작 후 180분이 경과될 때까지 함량이 증가하다가 시간이 지남에 따라 조금씩 감소되는 경향을 나타냈다 (그림 3-1-19). Maltose의 분해 산물인 glucose 또한 maltose 함량 변화와 유사한 경향을 보였으나 3배정도 높은 값을 나타냈다. 따라서 위의 가수분해 환경 내에서 Novozym 33095가 maltose를 완벽히 glucose로 분해시

키지 못한다는 것을 확인할 수 있었다.

Alcalase 2.5L에 의한 분해에서는 sucrose 함량이 반응시간이 길어짐에 따라 조금씩 감소는 하였으나, Celluclast 1.5L과 유사하게 높은 값으로 유지되는 모습이 관찰되었다 (그림 3-1-20). 하지만 이의 부산물인 glucose는 극소량 검출되었고 따라서 이 glucose는 Alcalase 2.5L가 sucrose를 분해하여 생성된 것이 아니라 유채박 분자를 무작위 분해하는 과정에서 생성된 부산물 정도임을 추측할 수 있었다.

위의 결과들을 종합해볼 때, 효소 대비 유채박의 비율이 높아짐에 따라 효소 접근성 감소에 의해 분해율도 감소할 것으로 예상했으나 높은 유채박 비율에서도 분해율이 거의 일정하게 유지되었다. 따라서 비슷한 분해율을 나타내는 범위 내에서 연속되는 실험을 위해 더 많은 양의 분해산물을 얻을 수 있는 비율인 1:50 (효소:유채박 (v/w))을 선택하였다. 효소는 섬유질을 전반적으로 분해해주는 Celluclast 1.5L과 단백질을 분해함으로써 섬유질로의 접근성을 향상시켜 줄 수 있는 Alcalase 2.5L를 선택하였으며, 다른 효소와 함께 사용할 경우 펙틴을 손실시킬 수 있는 Novozym 33095는 조합에서 제외시켰다. 또한 Celluclast 1.5L도 분해가 진행함에 따라 galactose를 분리해내는 점을 고려하여 Alcalase 2.5L보다 적은 비율로 조합되었을 때 높은 시너지 효과가 예상되었다. 반응시간 역시 많은 올리고머 형태들이 액상부분으로 분리되어 나오는 시간이 펙틴 및 수용성 식이섬유 수율을 높이는데 요구된다. 따라서 반응시간은 유채박으로부터 충분한 올리고머가 분리되어 나온 후 그리고 분리되어 나온 올리고머가 더 작은 분자량으로 분해되기 전을 동시에 만족해야하며, 상기 결과에서 유리당 함량의 변화가 거의 없는 270~360분이 이에 가장 적합한 반응시간이라 사료되어 선택하였다.

#### (나) 효소 조합 비율에 따른 유채박의 효소 가수분해

상기 결과를 바탕으로 Celluclast 1.5L와 Alcalase 2.5L를 조합하여 300분 동안 효소 대비 유채박 비율 1:50 (대조군으로 1:10도 포함)으로 효소 가수분해를 수행하였고 그 분해율은 그림 3-1-21과 같다. 효소 대비 유채박 비율 1:50의 분해율은 34.82~52.94%에 분포하였으며, Alcalase 2.5L만을 사용한 경우 (Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=0:5) 52.94%로 최대값을 나타냈고 Celluclast 1.5L만을 사용한 경우 (Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=5:0) 34.82%로 최소값을 나타냈다. 이는 높은 분해율을 보였던 Alcalase 2.5L의 상기 결과와 같았으며 이러한 원인 때문에 Alcalase 2.5L의 비율이 증가함에 따라 분해율이 증가하는 경향이 나타난 것으로 사료된다. 반면 효소 대비 유채박 비율 1:10의 분해율은 32.32~58.83%에 분포하였고, 1:50와 유사한 경향을 나타냈다. 또한 Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=5:0 비율을 제외한 모든 비율에서 1:50보다 높은 분해율 값을 나타냈으며, 이는 1:50에 비교하여 효소 접근성이 우수하기 때문에 더 많은 부

분이 분해된 것으로 사료된다.

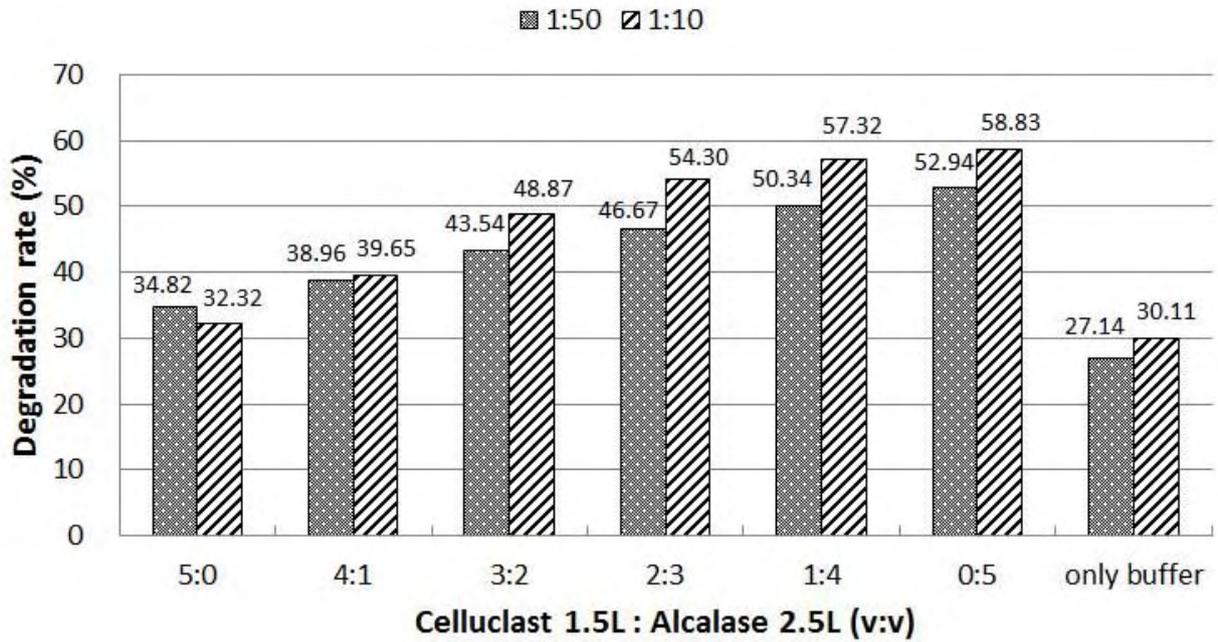


그림 3-1-21. 효소 조합 비율에 따른 효소 가수분해 후 유채박의 분해율 (반응시간 300분)

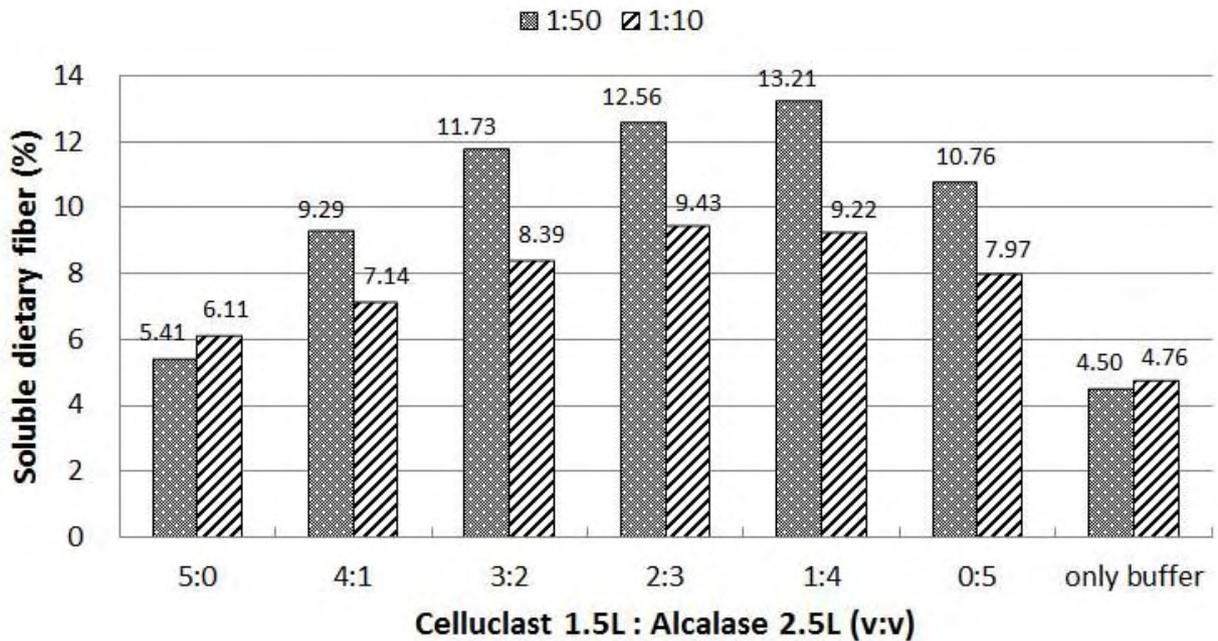


그림 3-1-22. 효소 조합 비율에 따른 효소 가수분해 후 수용성 식이섬유 함량 (반응시간 300분)

효소 조합 비율에 따른 효소 가수분해 후 수용성 식이섬유 함량을 측정해본 결과 그림 3-1-22와 같다. 효소 대비 유채박 비율 1:50의 수용성 식이섬유 함량은 5.41~13.21%의 범위에 분포하였으며, Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=1:4인 경우 13.21%로 최대값을 나타냈고 Celluclast 1.5L만을 사용한 경우 (Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=5:0) 5.41%로 최소값을 나타냈다. 효소 대비 유채박 비율 1:10의 분해율은 6.11~9.43%에 분포하였고 1:50과 유사한 경향을 나타냈으나, Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=2:3일 때 9.43%로 최대값을 나타냈다. 두 비율 모두 Alcalase 2.5L에 의한 분해율이 높을수록 결과적으로 수용성 식이섬유 함량이 높게 측정되었으나, Alcalase 2.5L의 비율이 높아져 Alcalase 2.5L 한 개의 효소만 사용될 경우 (Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=0:5)는 다시 수용성 식이섬유 함량이 감소되었다. 이러한 경향이 관찰된 것은, Alcalase 2.5L가 유채박 단백질 분해 중 함께 1차적으로 분리되어 나오는 섬유질계 올리고머들이 수용성 식이섬유 함량에 큰 비중을 차지하고 있지만, 이 때 남아 있는 부분 - 접근성이 좋아진 유채박 분자 - 에 붙어있는 섬유질을 Celluclast 1.5L가 2차적으로 분해하여 수용성 식이섬유의 함량이 더 증가했기 때문으로 사료된다. 또한 유채박의 비중이 높은 1:50이 1:10보다 Alcalase 2.5L 비율이 높은 Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=1:4에서 최대값을 나타냈는데, 그 이유는 효소 주변에 유채박 분자의 밀도가 높을수록 (1:50의 경우) 유채박 분해기작이 이를 bulk하게 분해할 수 있는 효소 (Alcalase 2.5L)에 더 의존하기 때문으로 생각된다. 상대적으로 효소 주변 유채박 분자의 밀도가 적은 1:10의 경우 1:50보다 Alcalase 2.5L이 적어도 유채박을 충분히 낮은 분자량으로 분해할 수 있기 때문에 Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=2:3에서도 높은 수용성 식이섬유 함량을 나타낸 것으로 추측된다.

이와 같은 결과를 바탕으로 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출을 위한 효소 가수분해 공정의 효소 조합 비율은 가장 높은 수용성 식이섬유를 추출한 Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=1:4로 선택하였다.

#### (다) 유채박 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출

##### ① 탈지 공정에 의한 유채박 화학적 조성의 변화

이전 연구들을 참고하였을 때, 유채박 내 13.67% 함유되어 있는 지방 성분은 다른 성분들(단백질, 섬유질 등)과 결합되어 유채박 분자를 더 복잡한 구조로 만드는 원인이 되었다. 즉 이와 같은 구조에서는 효소가 접근하여 섬유질 또는 단백질을 분해하기 용이하지 않기 때문에 효과적인 가수분해를 위해서 지방 함량을 감소시켜주는 탈지 공정을 우선적으로 수행하였다.

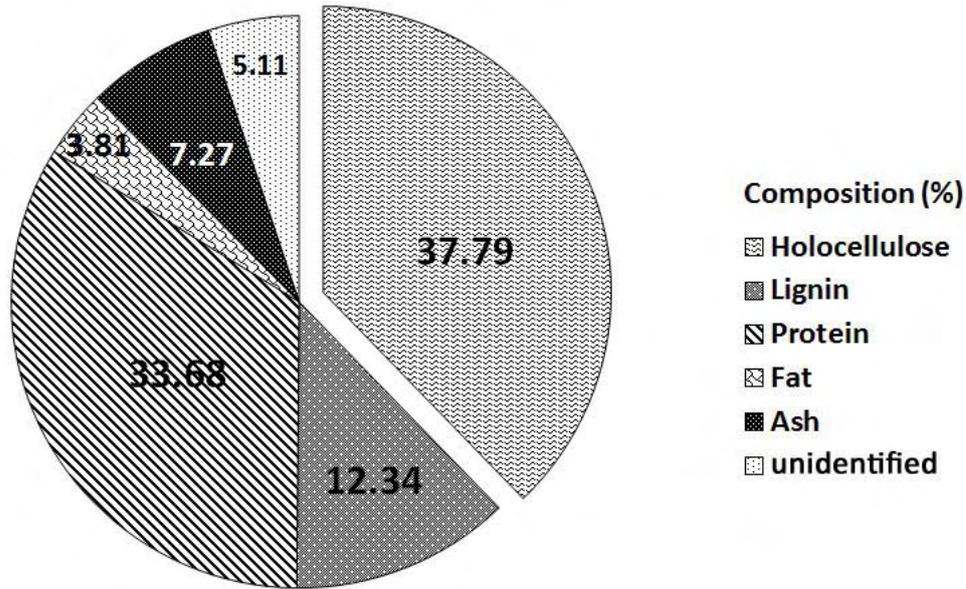


그림 3-1-23. 탈지 공정 후 유채박의 화학적 조성

탈지 공정을 통하여 얻은 유채박 (이하 탈지 유채박)의 지방 함량은 초기 유채박과 비교하여 9.86% 감소된 3.67%를 나타냈다 (표 3-1-14). 높은 지방 제거율에 의하여 다른 유채박의 함량도 영향을 받았으며 그림 3-1-23에 변화된 탈지 유채박의 화학적 조성을 나타냈다. 전체적으로 지방성분을 제외한 다른 성분들의 함량이 높아진 것을 확인할 수 있었으며, 분자 단위에서는 유채박의 복잡한 구조가 탈지 공정 전보다 파괴되고 섬유질 및 단백질로 접근 가능한 면적 (틈)이 넓어질 것으로 추측된다.

표 3-1-14. 탈지 공정 후 유채박의 지방 함량 변화

	초기 유채박	탈지 유채박	감소량	제거율
Fat	13.67 (%)	3.81 (%)	9.86 (%)	72.13 (%)

## ② 화학적 전처리 공정에 의한 유채박의 분해

1% HCl를 촉매로 사용하여 105°C에서 5분 동안 유채박을 전처리한 결과는 표 3-1-15와 같다. 분리되어 나온 유리당의 종류는 glucose, galactose, fructose, arabinose로서 정 등(2011)의 연구(1차년도 결과)와 유사하였다. 전처리 후 유채박으로부터 분리되어 나온 총 당 함량은 탈지 유채박 (26.53%)이 유채박 (21.57%)보다 높았으며, 각각의 개별 유리당 또한 탈지한 것이 높게 측정되었다. 분해율 또한 탈지 유채박이 75.91%로 미탈지 유채박보다 약 5% 정도 높은 분해율을 보였다. 이와 같은 결과로 탈지 공정에 의한 유채박 내 지방 함량 감소가 유채박 분자를 일부 파괴하고 반응면적을 넓혀 준 것이라 확인되었다. 하지만 탈지 유채박의 경우 유리

당으로 분리된 양도 많을 뿐 아니라 분해가 많이 진행되었기 때문에 올리고머 형태의 화합물은 거의 분자량이 낮은 산물 - 펙틴 및 수용성 식이섬유 로 추출되기 어려운 물질 - 로 분해되었을 가능성이 높다.

표 3-1-15. 탈지 공정 후 화학적 전처리에 의한 유채박의 분해율 및 유리당 (시료 5g/1% HCl 100mL)

No.	탈지	Degradation rate (%)	Sugar content (%)					
			Sucrose	Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	Total
1	×	70.21 (0.07)	0.00 (0.00)	7.32 (0.29)	5.12 (0.15)	3.01 (0.29)	6.12 (0.51)	21.57 (0.29)
2	○	75.91 (0.12)	0.00 (0.00)	8.41 (0.26)	8.58 (0.19)	3.11 (0.07)	6.43 (0.35)	26.53 (0.66)
Control		34.49 (0.23)	5.61 (0.20)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	1.37 (0.03)	0.00 (0.00)	6.98 (0.23)

③ 효소 가수분해 공정

표 3-1-16. 탈지 공정 또는 화학적 전처리 공정 후 효소 가수분해에 의한 유채박의 분해율 및 유리당

No.	탈지	화학적 전처리	Degradation rate (%)	Sugar content (%)					
				Sucrose	Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	Total
1	×	×	39.92 (0.12)	4.57 (0.08)	2.83 (0.29)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	7.40 (0.29)
2	○	×	60.42 (0.10)	2.44 (0.22)	4.66 (0.26)	0.64 (0.19)	3.01 (0.07)	1.01 (0.35)	11.76 (0.66)
3	×	○	73.41 (0.09)	0.00 (0.00)	7.45 (0.29)	5.87 (0.15)	3.12 (0.29)	6.33 (0.51)	22.77 (0.29)
4	○	○	77.00 (0.22)	0.00 (0.00)	7.25 (0.26)	8.11 (0.19)	3.65 (0.07)	6.50 (0.35)	25.51 (0.66)
Control			33.96 (0.21)	2.25 (0.08)	0.63 (0.05)	0.06 (0.01)	0.19 (0.02)	0.00 (0.00)	3.13 (0.21)

상기 효소 조합 비율에서 효과적이었던 Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=1:4로 탈지 및 화학적 전처리 유무에 따라 효소 가수분해를 실시한 결과는 표 3-1-16와 같았다. 분해율의 경우 처리 공정이 추가됨에 따라 더 높은 분해율을 나타냈으며, 탈지 공정 및 화학적 전처리 공정 중에서

는 화학적 전처리 공정에 의한 분해가 더 많이 이루어졌음을 확인하였다 (73.41% > 60.42%). 특히적으로 화학적 전처리 공정이 포함되면 분해 산물 중 galactose 함량이 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 펙틴 추출 수율에 부정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다. 또한 화학적 전처리에 의해서는 이당류인 sucrose가 모두 검출되지 않았으며 이는 탈지 공정보다 화학적 전처리가 더 가혹한 분해 조건임을 증명해주었다. 결과적으로 유리당으로 분해되는 양이 많지 않고 동시에 적합한 수준 이상의 분해율 (50% 이상)을 나타내야 연속되는 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출 공정에서 효과적인 수율을 나타낼 것이라 생각된다. 위의 결과로부터 2번 > 3번 > 1번 = 4번 순으로 그 조건에 적합한 것으로 예상된다.



그림 3-1-24. 효소 가수분해 후 액상 (1) 및 여과 후 잔사 모습 (2)

여과 후 남은 잔사는 그림 3-1-24와 같은 암갈색을 띄고 있었고, 그 성분분석 결과 단백질이 약 22-23% 정도 포함되어 있었다. 이와 같이 식이섬유 추출의 부산물로 나온 잔사는 추가 실험을 통하여 목질계 접착제로서의 이용 가능성을 확인할 계획이며 공정의 효율성, 경제성을 높이고자 한다.

#### ④ 수용성 식이섬유 추출

효소 가수분해 공정을 마친 샘플의 액상부분에서 각각 수용성 식이섬유를 추출하였으며 (그림 3-1-25), 그 함량은 그림 3-1-26와 같다. 수용성 식이섬유의 함량은 투입된 유채박 (또는 탈지 유채박) 대비 중량 퍼센트로 9.13~13.21%의 범위를 나타냈다. 평균적으로 효소 가수분해 공정이 포함된 시료에서 높은 수용성 식이섬유 함량을 나타냈으며, 화학적 전처리 공정만 거친 1번은 9.13%로 낮게 측정되었지만 탈지 공정과 함께 처리될 경우 10.53% (2번)으로 분리된 양이 소폭 증가하는 모습을 나타냈다. 이와 같이 1번과 2번, 4번과 6번을 비교할 경우 탈지 공정에 의해 수용성 식이섬유 추출 수율을 증가시켰으며, 앞에서 언급했듯이 탈지 공정에 의해 유채박 분자구조가 분해하기 용이하게 처리한다는 가설을 확인하였다. 또한 3번과 4번, 5번과 6

번 사이에서는 화학적 전처리가 포함된 4번과 6번의 수용성 식이섬유 함량이 낮았으며 이로써 화학적 전처리가 온전한 수용성 식이섬유를 분리해내기는 적합하지 않다고 - 필요 이상으로 가혹한 조건 - 판단된다. 최고의 수용성 식이섬유 함량은 탈지 공정 및 효소 가수분해 공정만 거친 3번에서 13.21%로 측정되었고 상기의 경향성에 부합되는 결과로 생각된다. 수용성 식이섬유의 기타 물성은 추가 실험을 통해 측정할 계획이다.

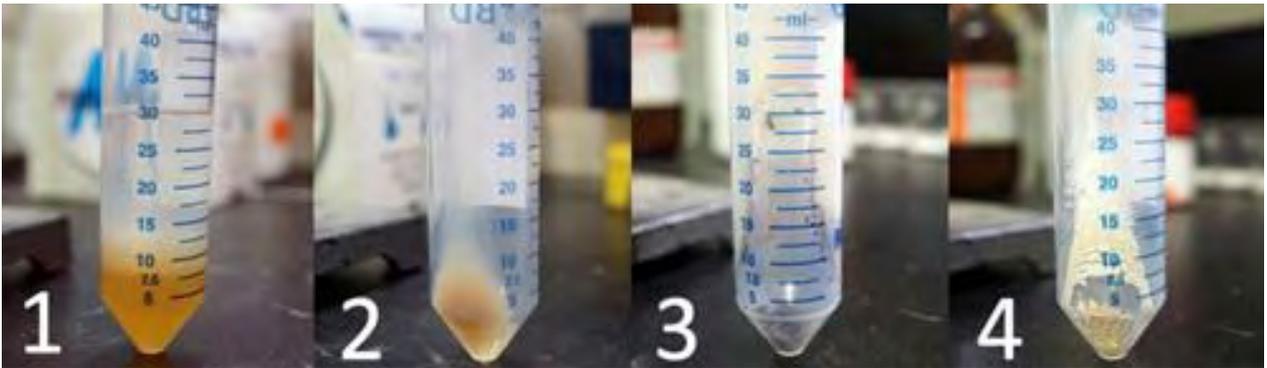


그림 3-1-25. 수용성 식이섬유 추출 모습 (1:에탄올과 혼합, 2:침전된 수용성 식이섬유, 3:건조 후, 4:세척 및 표백 후 건조)

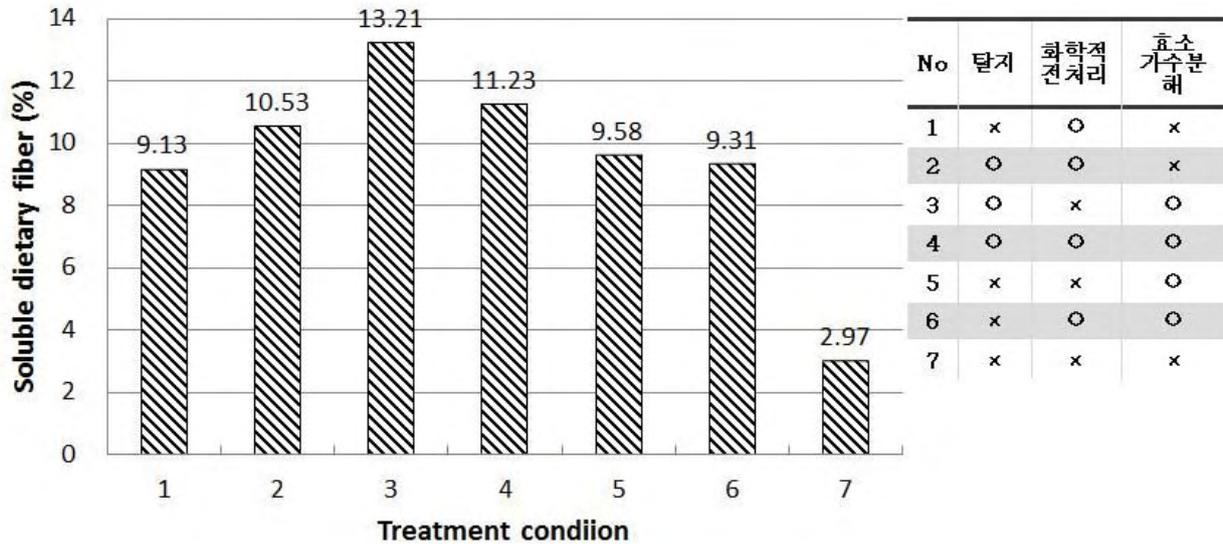


그림 3-1-26. 탈지 그리고/또는 화학적 전처리 및 효소 가수분해에 의해 추출된 수용성 식이섬유 함량

표 3-1-17. 과실음료, 식이섬유 음료의 당류 및 식이섬유 함량 분석

		과실 음료 (g/L)					식이섬유 음료 (g/L)	
		A	B	C	D	E	F	G
표기값	당류	96.00	96.00	112.00	91.18	105.88	80.00	100.00
	식이섬유	8.00	20.00	32.00	11.76	14.71	25.00	40.00
	총 탄수화물	104.00	116.00	144.00	102.94	120.59	110.00	150.00
측정값	당류	109.05 (0.13)	116.92 (0.23)	135.11 (0.22)	100.95 (0.17)	116.15 (0.34)	80.43 (0.34)	107.17 (0.28)
	식이섬유	3.75 (0.22)	3.75 (0.52)	14.68 (0.32)	5.39 (0.410)	4.59 (0.22)	1.65 (0.12)	3.39 (0.13)
	총 탄수화물	112.80 (0.21)	120.67 (0.16)	149.79 (0.36)	106.34 (0.20)	120.74 (0.33)	82.08 (0.31)	110.56 (0.23)

실제 이와 같은 수용성 식이섬유 측정방법의 정확성을 확인하고자 시중에 판매되고 있는 과실음료 및 식이섬유 음료를 일부 선정하여 상기 방법으로 수용성 식이섬유의 함량을 측정하였고 결과는 표 3-1-17과 같다. 과실음료의 경우 총 탄수화물 함량(=당류 함량+식이섬유 함량+기타 탄수화물)은 측정값이 표기값과 같거나 4~5 g/L 높게 측정되었으며, 이는 실제 식이섬유 함량이 표기값보다 낮게 측정되고 반면 당류(유리당)의 함량은 표기값보다 높게 측정되어 나타난 결과이다. 이와 같은 차이가 나는 이유는 올리머 형태가 포함된 식이섬유가 유통, 보관 과정 중 일부 분해되며 단당류 형태로 분리되었기 때문으로 사료된다. 또한 총 탄수화물 함량을 A~D의 ‘표기값-측정값’ 값이 비슷하고 편차가 작기 때문에 이를 종합해볼 때 상기 방법은 본 연구에서 수용성 식이섬유 함량을 측정하는데 적합한 것으로 생각된다. 식이섬유 음료의 경우, 당류 함량은 표기값과 비슷한 값을 나타냈으나 식이섬유 함량이 표기값과 비교하여 낮게 측정되었고 따라서 총 탄수화물 함량도 낮았다. 이러한 차이가 발생하는 원인은 음료에 투입된 식이섬유 - 폴리덱스트로스 등 - 들이 상기 방법에 의해 충분히 분리되어 나오지 않은 것으로 추측되며, 정확한 구명을 위해서는 추가 실험이 요구된다.

⑤ 펙틴 추출

수용성 식이섬유 추출과 별개로 효소 가수분해 공정을 마친 샘플의 액상부분에서 펙틴을 추출하였으며, 그 결과는 그림 3-1-27과 같다. 펙틴의 함량은 투입된 유채박 (또는 탈지 유채박) 대비 중량 퍼센트로 4.49~6.23%의 범위에 분포하였고 수용성 식이섬유보다 함량은 낮았지만 - 추출된 수용성 식이섬유가 펙틴보다 heterogeneity가 높은 것으로 사료 - 공정에 따른 경향

은 거의 유사하게 나타났다. 평균적으로 효소 가수분해 공정이 포함된 시료에서 높은 펙틴 함량을 나타냈으며, 화학적 전처리 공정만 거친 1번은 4.49%로 낮게 측정되었지만 탈지 공정과 함께 처리될 경우 5.26% (2번)으로 분리된 양이 증가하는 모습을 나타냈다. 이와 같이 1번과 2번, 4번과 6번을 비교할 경우 탈지 공정에 의해 펙틴 추출 수율이 증가되었다. 또한 3번과 4번, 5번과 6번 사이에서는 화학적 전처리가 포함된 4번과 6번의 펙틴 함량이 낮았으며 이로써 화학적 전처리가 온전한 펙틴을 분리해내기는 적합하지 않다고 판단된다. 화학적 전처리 결과에서 HCl 촉매에 의해 galactose가 소량 분리된 결과도 이와 같은 현상을 뒷받침해준다. 가장 높은 펙틴 함량은 탈지 공정 및 효소 가수분해 공정만 거친 3번에서 6.23%로 측정되었고 상기의 경향성에 부합되는 결과로 생각된다.

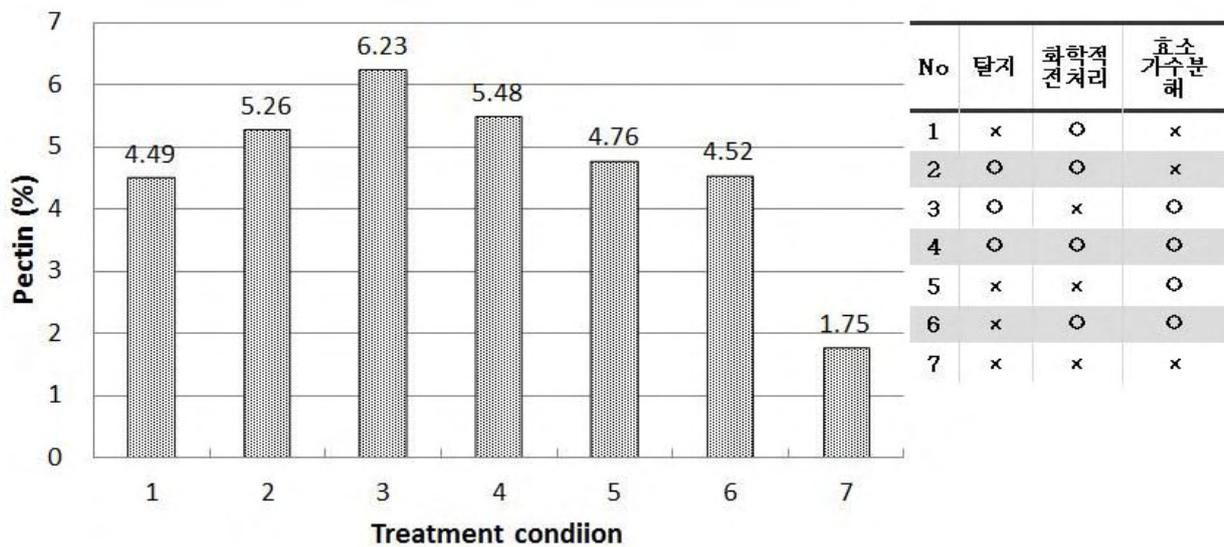


그림 3-1-27. 탈지 그리고/또는 화학적 전처리 및 효소 가수분해에 의해 추출된 펙틴 함량

추가적으로 펙틴의 순도를 측정하는 실험을 진행하였다. 순도는 펙틴 내에 포함된 galactouronic acid 함량을 측정하였고 그림 3-1-28과 같이 평균적으로 51.88%정도의 순도를 나타냈다. 그 밖의 분해산물은 현재 단백질 분석 함량 결과, 일부 단백질이 잔존해 있음을 확인하였고 추가 실험을 통하여 다른 성분들에 대한 분석도 요구된다.

### Pectin 내 galactouronic acid 함량

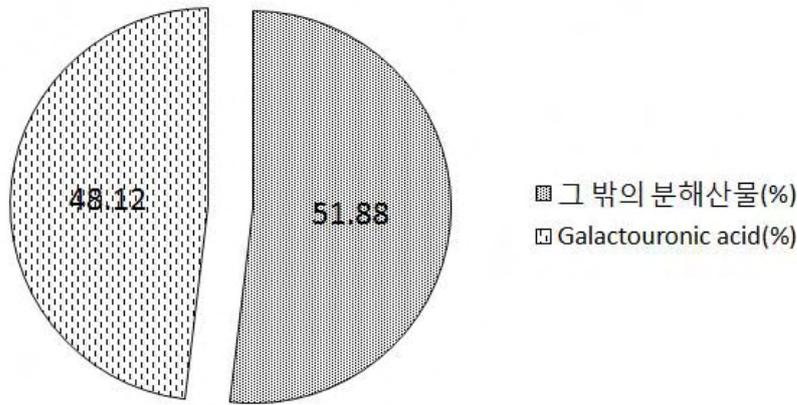


그림 3-1-28. 추출된 펙틴 내 galactouronic acid 함량

FAO FOOD AND NUTRITION PAPER (52, 1992)과 EEC Council Directive of July (25, 1978)에서 제시한 공식 방법에 따른 순도 (galacturonic acid (%))는 65% 이상이며, 방법에 다소 차이가 있으나 식품의약품안전청에서도 식품첨가물로 정한 아미드 펙틴의 경우 상업용은 그 순도가 65% 이상이어야 한다고 명시하고 있다. 표 3-1-18은 상기 공정으로 생성된 펙틴의 순도를 각각 나타냈다. 전체적으로 상업적으로 요구되는 펙틴의 순도보다 낮았으나, 수율이 가장 높게 측정되었던 탈지+효소 가수분해 공정에서 64.23%로 기준에 근접한 순도를 보였다. 식이섬유를 비롯하여 펙틴의 수율 또는 순도는 정제 방법 및 횟수 등에 민감하기 때문에 실험 변인을 조절한다면 추가실험을 통하여 상기보다 높은 - 기준치에 부합하는 - 순도의 펙틴도 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

표 3-1-18. 추출공정 조합에 따른 galactouronic acid 함량

탈지	×	○	○	○	×	×	×	상업용 펙틴 기준
화학적전처리	○	○	×	○	×	○	×	
효소가수분해	×	×	○	○	○	○	×	
Galacturonic acid (%)	46.43 (0.12)	47.76 (0.23)	64.23 (0.09)	48.43 (0.11)	58.86 (0.26)	52.12 (0.30)	45.33 (0.11)	65<

#### ⑥ Mass balance

상기 결과를 바탕으로 1 kg의 유채박으로부터 펙틴을 추출할 경우 그림 3-1-29와 같다.

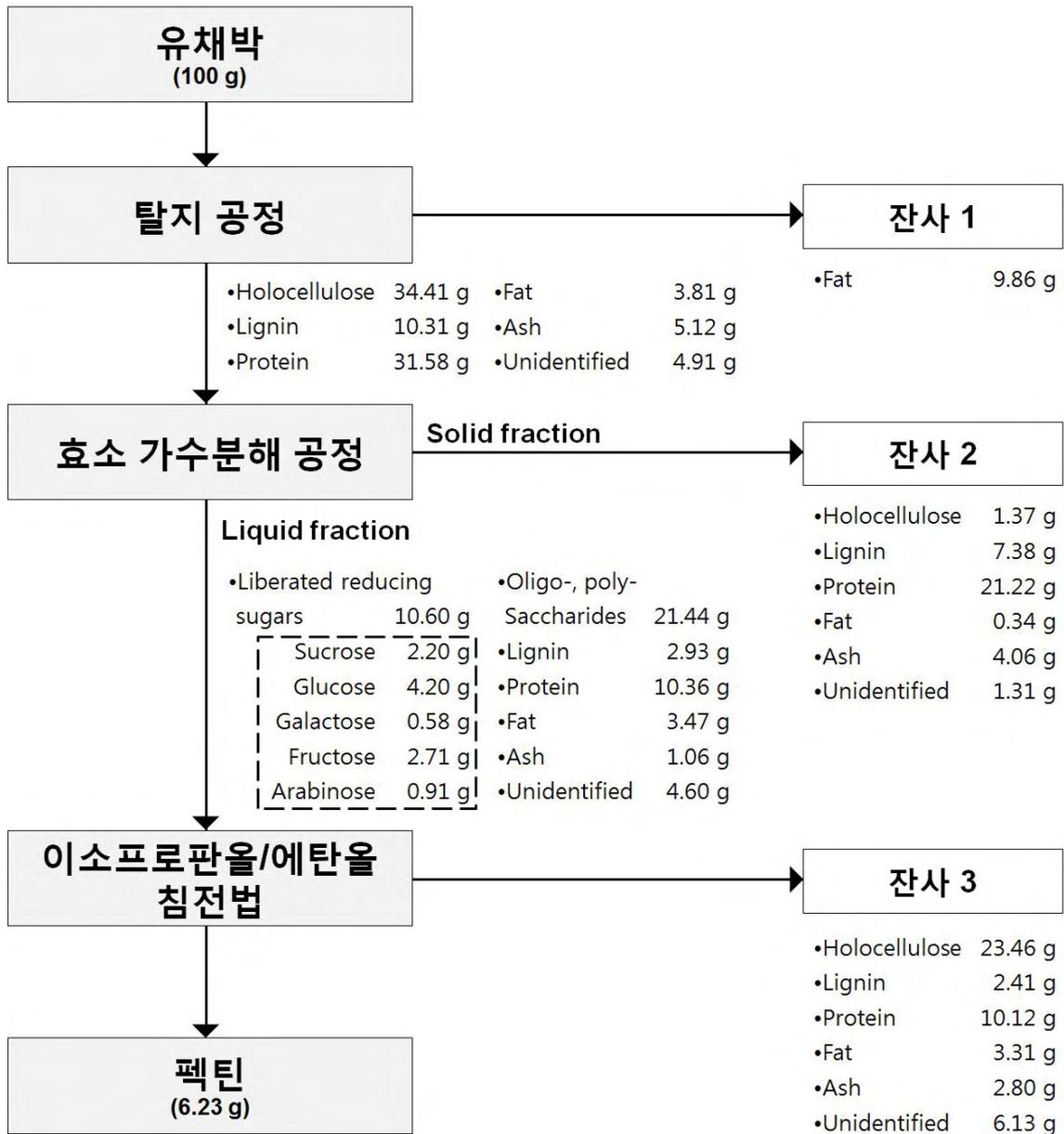


그림 3-1-29. 유채박으로부터 탈지 및 효소 가수분해 공정을 통한 펙틴 추출 모식도

### (3) 결론

본 실험에서는 유채박의 최적 효소 가수분해 조건 - 반응시간, 효소 대비 유채박 비율, 효소 조합 비율 등 - 을 찾아, 이를 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출을 위한 효소 가수분해 공정에 이용하였다. 또한 효소 가수분해를 효과적으로 수행하기 위해 탈지 공정 및 화학적 전처리 공정을 선택적으로 수행하였으며 수용성 식이섬유 및 펙틴 추출을 위한 최적 공정을 탐색하였다. 우선 효소 가수분해 반응시간은 많은 유리당이 분리되기 전인 270-360분 (300분)을 선택하였고, 효소 대비 유채박 비율은 가장 많은 부산물을 얻을 수 있었던 효소:유채박=1:50 (v/w)를

선택하였다. 또한 효과적으로 펙틴을 얻고 galactose의 손실을 막고자 Novozym 33095를 제외한 Celluclast 1.5L, Alcalase 2.5L 조합을 사용하였고, 조합비는 가장 높은 수용성 식이섬유 함량을 나타낸 Celluclast 1.5L:Alcalase 2.5L=1:4로 실험을 수행하였다.

수용성 식이섬유 및 펙틴을 얻기 위한 공정으로는 탈지 공정, 화학적 전처리 공정, 효소 가수분해 공정을 실시하였고, 효율적인 공정의 흐름을 찾기 위해서 3가지 공정을 선택적으로 수행하여 그 차이를 확인하였다. 수용성 식이섬유 및 펙틴의 추출된 함량을 기준으로, 탈지 공정은 유채박 분자의 반응면적(효소 접근성)을 증가시켜줌으로써 수율을 높혀주었으나, 화학적 전처리 공정은 일반적으로 수율을 감소시킨 원인이었다. 이는 유채박 분해율이 필요 이상으로 높아, 많은 양의 유리당을 분리해낼 수 있으나 수용성 식이섬유 및 펙틴 - 분자량이 상대적으로 높은 물질 - 또한 일부 손실되면서 수율을 감소시킨 것으로 사료된다. 따라서 가장 효과적이었던 공정 조합은 탈지 공정 후 효소 가수분해 공정으로써 추출된 수용성 식이섬유 및 펙틴은 최대 13.21%, 6.23%로 각각 나타났다.

하지만 유채박 자체가 이질성이 높은 물질로서 여기서 유래된 수용성 식이섬유 및 펙틴에도 단백질이나 기타 부산물이 포함되어 있다. 따라서 추후의 실험은 유채박으로부터 얻어진 수용성 식이섬유 및 펙틴의 물성을 추가적으로 구명할 예정이며, 보다 불순물이 적고 순도 높은 목표물질을 얻는 정제방법에 초점을 맞추어 과제를 수행할 계획이다.

## 라. 공정 개선 및 현장적용을 위한 생산체계 검토

### (1) 재료 및 방법

#### (가) 공시재료

본 연구에 사용된 유채박은 (주)대영 TMS (경기, 평택)에서 구입하였고, Cutting Mill Pulverisette 15 (FRITSCH GmbH, Idar-Oberstein, Germany)를 이용하여 60mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

#### (나) 탈지 공정

유채박 2 g을 thimble filter에 넣고 용매 150 mL (ethanol, methanol, hexane, alben (ethanol-benzene), dichloromethane)를 이용하여 soxhlet 장치에서 6시간 동안 (70-80°C) 반응

시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하고 thimble을 전건시켰다. 전건된 thimble을 데시케이터에서 방냉시키고 탈지된 유채박 시료를 얻었다. 또한 유채박을 유채박:용매=3-15/100 (w/v)로 투입하여 상온 (25°C)에서 shaker (150rpm)로 6, 24시간 반응시켰다. 추출된 fat 함량은 감압농축하여 중량으로 측정하였고, 이를 반복함으로써 충분한 양의 탈지 유채박을 확보하였다.

#### (다) 효소 가수분해

탈지 유채박 시료 5 g을 buffer 100 mL (pH 5, 0.05 M sodium acetate buffer: pH 7, 0.05 M sodium phosphate buffer=1:1)에 넣고, 조합된 효소 (Celluclast 1.5 L, Alcalase 2.5 L) 100  $\mu$ L를 투입하여 shaker (150 rpm)로 6시간 반응시켰다. 반응 후 filter paper로 여과하여 잔사로는 분해율을 측정하였고, 여과된 액상부분으로는 수용성 식이섬유 함량을 측정하였다.

#### (라) 수용성 식이섬유 추출 및 정제

상기 효소 가수분해를 마치고 난 여과액을 냉동 원심분리기로 원심분리 (13000 $\times$ g, 20분)하여 침전물을 제거하고, 2배 (v)의 95% 에탄올 (v/v)을 혼합하여 교반한 후, 다시 원심분리 (13000 $\times$ g, 10분)하였다. 침전물을 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v)가 혼합된 에탄올-증류수 (2:1)에 넣고 80°C로 표백시키고, 에탄올-증류수 (2:1)로 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 완전 세척한 다음, 60°C에서 건조하여 수용성 식이섬유 함량을 측정하였다.

#### (마) 당 분석 및 분해율 계산

분해율 (degradation rate)은 초기 유채박 시료의 전건중량에 대하여 소실된 유채박 시료의 중량을 퍼센트로 측정하여 계산하였다 (Degradation rate (%) =  $(W_0 - W) / W_0 \times 100$  ( $W_0$ : 초기 유채박의 전건 중량,  $W$ : 잔사중량)). 액상부분은 1 mL를 취하여 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) (HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 유리당 함량을 분석하였다 (Eluent (acetonitrile:증류수 =75:25), column (Aminex HPX-87H column (300 mm  $\times$  7.8 mm, 5  $\mu$ m)), flow rate 1 mL/min, Refractive Index (RI) detector). 당류 정량을 위한 표준물질로서 glucose, xylose, mannose, arabinose, galactose, sucrose, fructose (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를 계산하였다.

## (바) 펙틴 물성 측정

펙틴 내의 galacturonic acid 함량은 m-hydroxydiphenyl 방법 (Kintner III & Buren, 1982)에 따라 측정하였으며 메톡실기 함량은 Owens 등 (1952)의 방법에 따라 측정하였다. 에스터화도 (degree of esterification, DE)는 메톡실기 함량을 바탕으로 아래와 같이 계산되었다.

$$\text{Degree of esterification (\%)} = \% \text{ methoxyl} \times 100/16.32$$

## (2) 결과 및 고찰

### (가) 탈지조건에 따른 수용성 식이섬유 추출

#### ① 추출방법에 따른 영향

추출방법에 따른 유채박의 용매 추출 결과, soxhlet 장치 및 shaker를 사용하였을 때 각각 초기 유채박 fat 함량 (13.67%) 대비 72.13-91.17%, 24.12%-45.35%의 fat이 제거되었다 (그림 3-1-30). 특히, 추출시간을 6시간으로 고정하였을 때, soxhlet의 경우 fat 제거율/수용성 식이섬유 수율이 72.13%/16.48%로 shaker의 경우 (24.12%/10.12%)보다 fat 제거효과가 우수하였고 수용성 식이섬유 수율도 높았다 (그림 3-1-31). Soxhlet 장치의 경우 교반이 이루어지지 않았지만 끓는점에 해당되는 고온에서 탈지가 이루어지기 때문에 높은 fat 제거율을 나타냈고, 반면 교반에 의해서만 추출한 shaker의 경우는 50% 이하의 낮은 fat 제거율을 나타낸 것으로 사료된다. 하지만 소량의 시료를 처리할 수 있는 soxhlet 추출법과 달리 shaker를 이용한 추출은 scale-up 시키기가 용이하기 때문에 대량 생산을 위해서는 shaker를 이용한 최적 탈지 조건을 찾는 것이 효율적으로 사료된다. 따라서 soxhlet 추출과 비슷한 fat 제거율을 나타낼 때까지 반응시간을 증가시킨 결과, 18시간 정도부터 soxhlet 제거율 결과를 다소 상회하는 결과 (80.11%)를 나타냈다. 이와 더불어 18시간의 shaker 탈지 후 수용성 식이섬유 수율 또한 17.01%로 soxhlet 추출에 의한 수율과 통계학적으로 유의적 차이가 나타나지 않았다 ( $p < 0.05$ ).

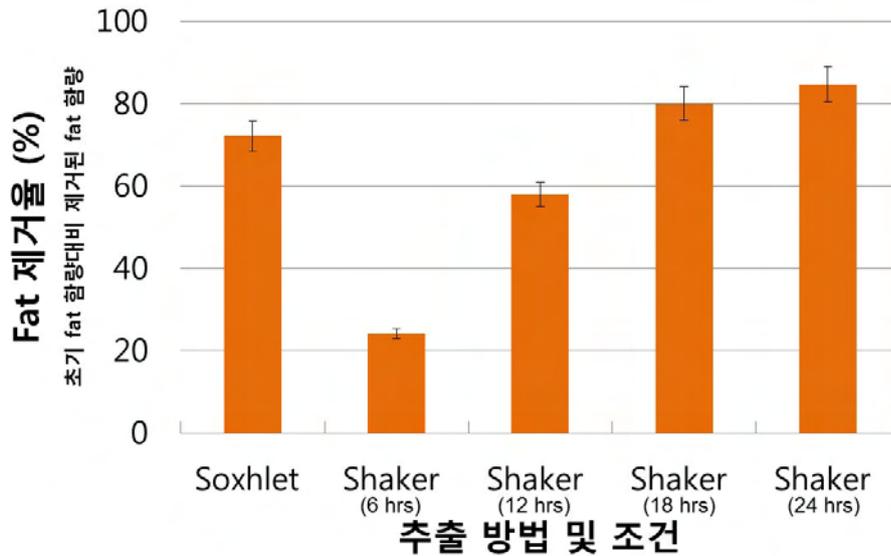


그림 3-1-30. 추출 방법 및 조건에 따른 유채박 fat 제거율

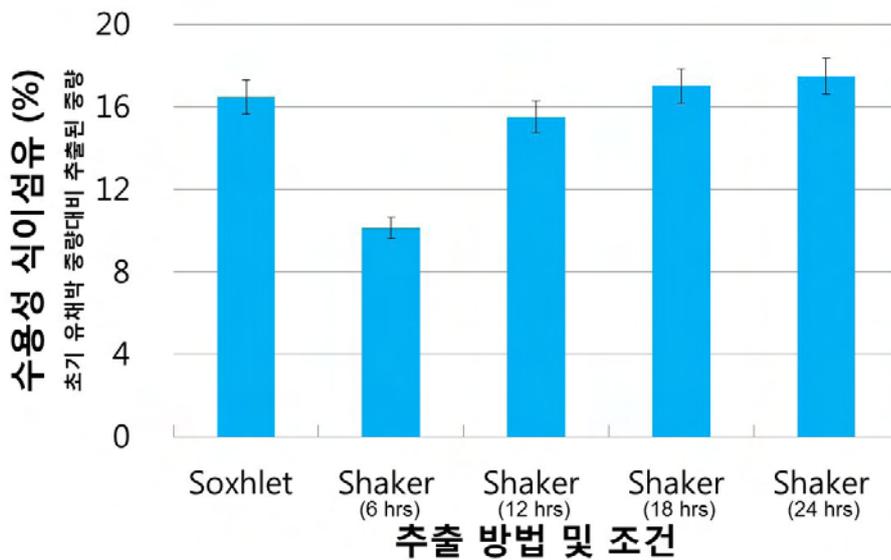


그림 3-1-31. 추출 방법 및 조건에 따른 수용성 식이섬유 수율

② 유채박 대비 추출용매 비율에 따른 영향

용매 대비 유채박의 투입양이 증가함에 따라서는 fat 제거율이 전체적으로 감소하는 경향을 나타냈다 (그림 3-1-32). 이는 유채박과 용매의 반응면적이 감소함에 따라 나타난 결과로 사료된다. 특히, 12/100 (=유채박:용매)까지는 유의적으로 크게 차이가 나지 않게 감소하던 fat 제거율은 15/100에서 상대적으로 크게 감소하는 모습을 나타냈으며, 따라서 12-15/100 부근에 효율적으로 fat을 제거할 수 있는 임계점이 존재하는 것으로 사료된다. 반면 최종적으로 수용성 식

이섬유 수율은 fat 제거율과 달리 유채박 비율 증가에 따라 일정한 비율로 감소하는 영향을 나타냈다 (그림 3-1-33). 실제 대량 생산에 있어서는 단위 시간 당 더 많은 수용성 식이섬유를 추출하는 것이 중요한 척도이므로, 본 범위 이상으로도 유채박 비율을 증가시켜서 수용성 식이섬유 수율을 확인하는 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다. 하지만 최종 수용성 식이섬유의 불순물 함량을 최소화하기 위해서는 fat 제거율 또한 중요한 인자라 생각되며, 따라서 본 연구 범위 내에서는 fat 제거 효율이 감소되기 전인 12/100 (=유채박:용매)이 효율적인 탈지 조건으로 사료된다.

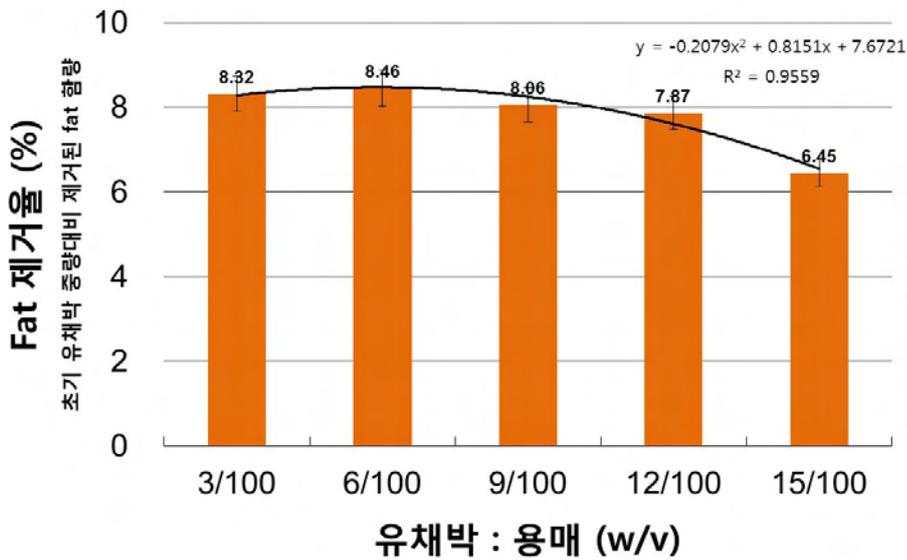


그림 3-1-32. 유채박:용매 비율에 따른 유채박 fat 제거율

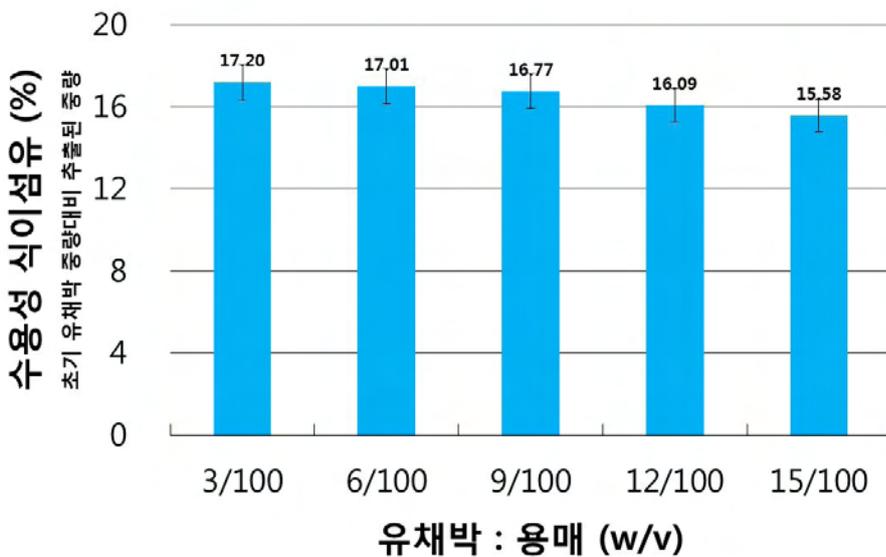


그림 3-1-33. 유채박:용매 비율에 따른 수용성 식이섬유 수율

③ 추출 용매 종류에 따른 영향

최종적으로 상기조건 (18-24h, 25°C, 12/100 (=유채박:용매))에서 shaker를 이용하여 용매에 따라 탈지하고 식이섬유를 추출한 결과, ethanol, methanol, hexane, alben, dichloromethane을 사용했을 때 각각 18.91%, 15.76%, 17.58%, 17.48%, 20.32%의 수용성 식이섬유가 추출되었다 (그림 3-1-34). 그러나 모든 용매에서 유채박 중량 감소율에 비해 추출된 fat 함량이 3-7%정도 낮았으며 (그림 3-1-35), 이 차이가 용매에 단당류 및 이당류 등이 함께 분리된 것에 기인함을 추가 실험을 통해 확인하였다.

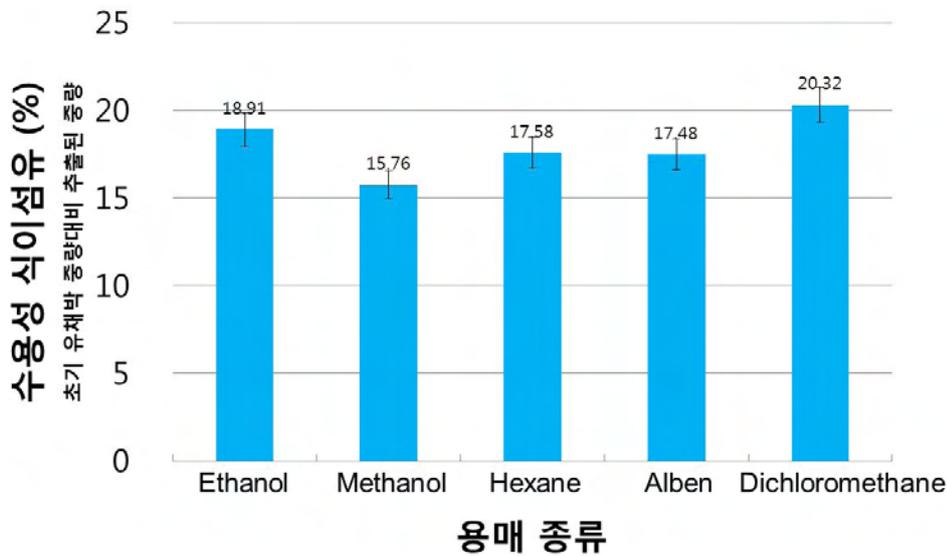


그림 3-1-34. 용매종류에 따른 수용성 식이섬유 수율

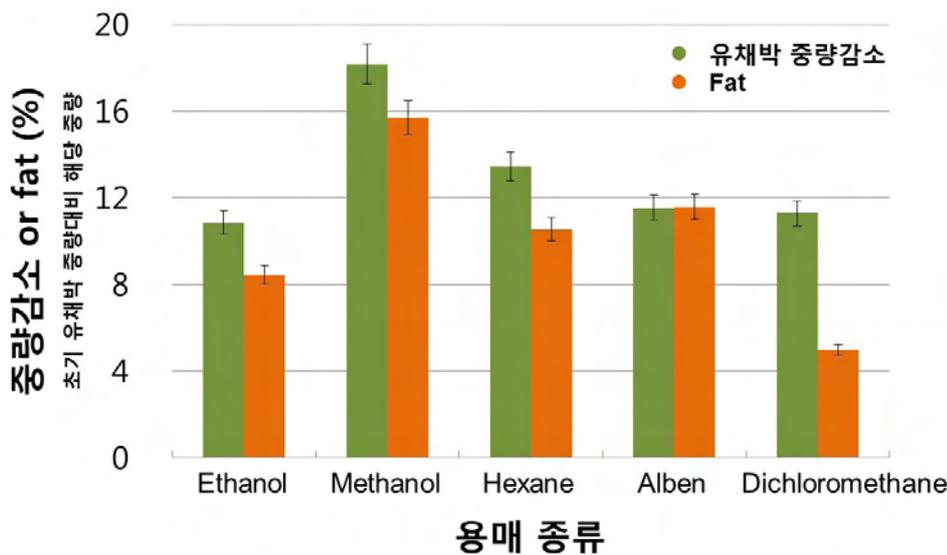


그림 3-1-35. 용매종류에 따른 유채박 fat 제거율 및 중량감소율

추가 실험 결과, 탈지공정 중 유채박으로부터 유리당의 손실이 발생하는 것으로 확인되었으며 (그림 3-1-36), 그 종류는 sucrose, glucose, galactose 순으로 많이 검출되었다. Shaker 추출의 경우 soxhlet 추출과 다르게 탈지 중 교반이 이루어지면서 유채박 간의 충돌로 인해 물리적인 분해가 발생한 것으로 생각된다. 특히 13% 이상의 fat 제거율을 보인 methanol의 경우에는 8% 이상의 당이 탈지공정을 통해 손실되었고, 이는 상기 이유와 더불어서 상대적으로 극성이 높기 때문에 (polarity index=5.1) fat 외의 섬유질계 성분 (당)을 함께 추출한 결과로 해석된다.

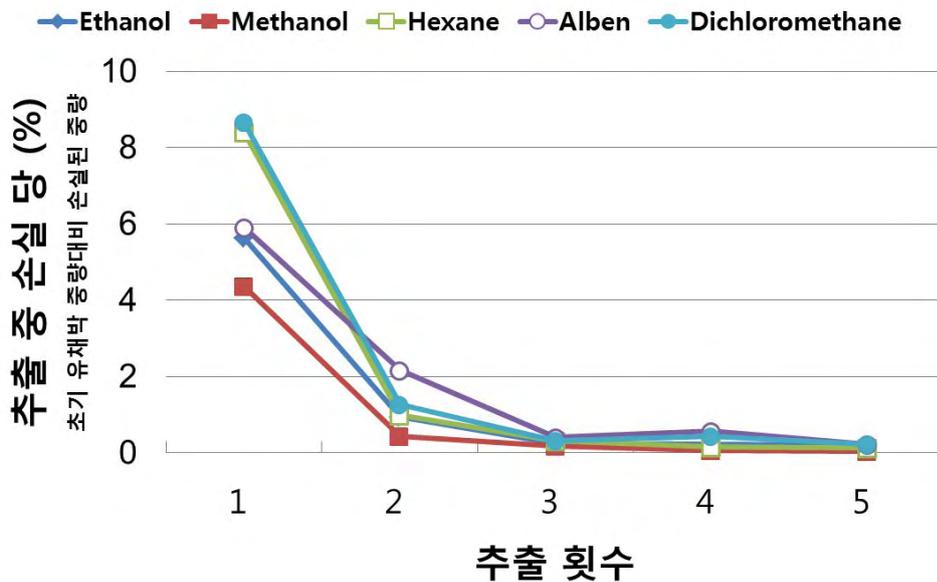


그림 3-1-36. Fat 추출 중 발생하는 당 손실

결과를 종합하면, Ethanol 및 dichloromethane의 경우 최종적으로 수용성 식이섬유 수율이 높았으나, fat이 효과적으로 제거되지 않아 불순물이 다소 포함되어 있는 것으로 사료되었다. 특히 methanol은 상기 결과와 유사하게 지나친 용출력을 나타내지만 최종 수율이 낮아 수용성 식이섬유를 위한 탈지에 적합하지 않은 것으로 생각된다. 반면, hexane 및 alben의 경우 실질적인 fat 제거율이 높아 최종 수용성 식이섬유에 불순물 함량도 상대적으로 적고 수율도 크게 감소되지 않아 추후의 탈지공정에 적합한 것으로 사료된다.

#### (나) 펙틴 물성 측정

상기조건 (18-24h, 25°C, 12/100 (=유채박:alben))에 따른 탈지공정을 효소 가수분해 공정과 조합하여 펙틴을 추출한 결과, 그 물성은 표 3-1-19와 같았다. 펙틴 수율은 6.85% 정도로 유자

로부터 펙틴을 추출한 Lim 등 (2012)의 결과 (7.30%)보다 다소 낮았지만 유의적인 차이는 보이지 않았다. 펙틴의 순도를 나타내는 galacturonic acid 함량의 경우, 유채박 펙틴이 64.50%로 유자 펙틴 (54.50%)보다 높았으며, 상업용 펙틴을 lab-scale에서 분석한 Jiang 등 (2012)의 결과 (61.24%)보다도 통계적으로 높았다. 이와 같은 결과는 유채박 펙틴의 상업화에 긍정적인 영향을 줄 것으로 사료되며, 타 재료로부터 생산된 펙틴과 비교하여 경쟁력을 뒷받침해줄 수 있는 결과로 기대된다. 메톡실기 함량 및 에스터화도 (DE)는 펙틴의 우수한 정도를 나타내기보다는 펙틴의 용도를 결정해주는 척도로써 DE가 50 이상을 경우 고메톡실 펙틴, 50 이하일 경우 저메톡실 펙틴으로 분류한다. 본 연구의 펙틴은 DE=45.77%로서 유자 펙틴 (46.30%)과 같이 저메톡실 펙틴에 해당된다. 일반적으로 저메톡실 펙틴은 gel화가 용이하여 주로 저칼로리 음식의 재료로써 사용되고 있고, 따라서 유채박 펙틴을 상업화할 경우 이와 같은 방향으로의 활용이 기대된다.

표 3-1-19. 유채박 펙틴의 물성 비교

물성	유채박 펙틴 <sup>1</sup>	유자 펙틴 <sup>2</sup>	상업용 펙틴 <sup>3</sup>
수율 (%)	6.85±0.24 <sup>a</sup>	7.30±0.40 <sup>a</sup>	-
Galacturonic acid 함량 (%)	64.50±0.41 <sup>a</sup>	54.50±0.90 <sup>c</sup>	61.24±1.62 <sup>b</sup>
에스터화도 (DE) (%)	45.77±0.20 <sup>b</sup>	46.30±0.40 <sup>b</sup>	71.03±2.46 <sup>a</sup>
메톡실기 함량 (%)	7.47±0.03 <sup>b</sup>	7.56±0.07 <sup>b</sup>	11.59±0.40 <sup>a</sup>

1 Pectin extracted using enzymatic hydrolysis in optimal condition (enzyme-RSC ratio of 1:50, Celluclast-Alcalase ratio of 1:4 and hydrolysis time of 270 min).

2 Pectin extracted using combined physical-enzymatic treatment (Lim, Yoo, Ko, & Lee, 2012).

3 Citrus pectin from Shanghai Jingchun Reagent Co., Ltd. (Shanghai, China) (Jiang, Du, Zhu, Xiong, Woo, & Hu, 2012).

### (3) 결론

유채박 유래 식이섬유 생산 시 18-24h, 25°C에서 hexane 또는 alben을 사용하여 탈지할 때, 실질적인 fat 제거율이 높아 최종 수용성 식이섬유에 불순물 함량도 상대적으로 적고 수율도 크게 감소되지 않아 본 연구목적에 적합한 탈지조건으로 사료된다. 이와 같은 결과는 향후 수용성 식이섬유 및 펙틴의 대량 생산체계에 보다 적용하기 용이할 것으로 기대되며, 공정의 효율을 높여줄 것으로 생각된다. 이어서 상기 탈지조건을 앞선 펙틴 추출을 위한 조합공정 (탈지 공정-효소 가수분해공정-에탄올 추출공정)에 적용하였을 때, 수율 6.85%, galacturonic acid 함

량 64.50%, DE 45.77% (메톡실기 함량 7.47%)의 저메톡실 펙틴이 생산되었으며, 다른 펙틴과 주요 물성을 비교하였을 때 상업화 경쟁력이 있는 것으로 판단된다.

## 2. 유채대를 이용한 수용성 식이섬유 (당) 및 바이오에탄올 생산

무분별한 화석연료 사용으로 인해 환경이 오염되고 있고, 그 자원마저 재생이 불가능하며, 매장량이 한정되어 있다. 그래서 이를 대체하기 위해 새로운 청정에너지를 만드는 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중 최근 들어 가장 관심을 많이 받는 분야는 바로 바이오에너지이다. 바이오에너지는 화석연료와 달리 환경오염물질의 배출이 없으며, 바이오매스로부터 연료를 얻기 때문에 재생이 가능하다. 다만 바이오매스는 고체 상태로 있기 때문에 액체 혹은 기체 상태로 바꿔주어야 에너지로 사용하기에 유리하므로 이때 얻어지는 것이 액체연료인 바이오디젤, 바이오에탄올이다. 바이오디젤은 유지작물에서 식물성 기름을 추출해서 사용되는 것인 반면, 바이오에탄올은 전분작물에서 glucose를 얻은 뒤 발효시켜 만든 것이다. 유채의 종자는 38~45%의 기름이 들어 있다. 이 유채 종자의 기름을 이용하여 바이오디젤 생산이 이루어지고 있으나, 유채의 줄기는 바이오디젤 생산의 부산물로서 다량 생산되는 폐기물 자원이다. 따라서 이 폐기물 자원을 버리지 않고, 바이오에탄올을 생산하는데 사용하는 것은 폐기물도 처리하고 에너지도 얻을 수 있는 좋은 방법이다. 이번 연구에서는 유채대를 사용하여 발효 과정 전 단계인 당화를 진행하였다. 유채대의 성분분석을 통해 구성하는 당의 종류 및 함량을 확인하고, 화학적, 생물학적 처리를 통해 식이섬유 당 생산이 가능한지 확인하는 것이 이 연구의 목적이다.

### 가. 유채대로부터의 식이섬유 당 생산

#### (1) 재료 및 방법

##### (가) 공시재료

대구대학교로부터 유채대를 제공받아 실험용 분쇄기를 이용하여 40 mesh 이하로 분쇄하여 공시재료로 사용하였으며 함수율은 3% 미만으로 유지하였다. 유채대의 구성 성분은 표 3-1-19와 같다.

표 3-1-20. 유채대 구성 성분

	Glucose (%)	Xylose (%)	Klason lignin (%)
Control	45.68 (0.08)	33.13 (0.06)	20.99 (0.40)

(나) 전처리

전처리 방법으로는 일반적으로 가장 많이 사용되는 약산 전처리를 이용하였다. 전처리는 내부온도를 측정할 수 있는 500ml 반응기에 유채대 시료 10g과 전처리 용매 200ml를 넣고 180°C에서 각 조건에 따라 측정하였고 (표 3-1-20), 예열시간은 반응시간에 포함되지 않았다. 전처리 후 약 10분간 얼음물로 냉각시키고, 거름종이에 걸러 전처리 산물을 얻었다. 걸러진 고체분획의 무게를 측정하여, 분해율 및 잔여율을 측정하였다.

표 3-1-21. 전처리 조건 (온도 180°C 일정)

No.	감압시간 (분)	반응시간 (분)	축매 농도 (%)
1	4	4	0.41
2	16	4	0.41
3	4	16	0.41
4	16	16	0.41
5	4	4	1.6
6	16	4	1.6
7	4	16	1.6
8	16	16	1.6
9	0	10	1
10	20	10	1
11	10	0	1
12	10	20	1
13	10	10	0
14	10	10	2
15	10	10	1
16	10	10	1
17	10	10	1

#### (다) 효소당화

전처리가 된 고체분획의 효소당화는 250 ml flask에 전건중량으로 1 g에 해당하는 전처리 시료와 pH 5.0으로 조절된 50 mM의 sodium acetate buffer 100 ml를 투입한 후 30 FPU의 NS50013 (cellulase, Novozyme Co.)과 이의 약 0.3배 (w/w)의 NS50010 ( $\beta$ -glucosidase, Novozyme Co)을 투입하여 50°C 150rpm으로 조절된 진탕 배양기에서 72시간동안 진행하였다.

#### (라) 성분분석

전처리 조건에 따른 분해율은 반응에 투입된 시료 양과 분리된 잔사량으로부터 계산되었으며 그 식은 다음과 같다.

$$\text{Degradation rate (\%)} = (W_0 - W) / W_0 \times 100$$

( $W_0$ : 투입된 시료의 전건 중량,  $W$ : 잔사중량)

얻어진 효소당화액은 HPLC (HP 1100 series)를 이용하여 glucose, xylose 등의 발효가능 당을 분석하였다. 컬럼은 Aminex-87H (300mm x 7.8mm, BioRad)를 사용하였으며, 컬럼 온도는 40°C를 유지하였다. 0.01 N 황산을 이동상으로 사용하여 0.5 ml/min의 유속으로 분석하였으며, RI detector로 검출을 실시하였다.

### (2) 결과 및 고찰

표 3-1-21은 각 조건에 따라 전처리를 한 뒤 측정된 고체분획의 전건무게, 분해율, 잔여율을 나타냈다. 잔여율은 100-분해율의 값을 의미한다. 조건에 따른 분해율을 보면, 황산의 농도가 높을수록 분해율 값이 크다는 것을 알 수 있다. 이는 헤미셀룰로오스를 분해하는 약산 전처리의 특징으로써, 산 농도가 클수록 헤미셀룰로오스 분해가 더 많이 이뤄졌다는 것을 의미한다. 또한 반응시간도 분해율에 큰 영향을 미치는데, 11번과 12번 조건을 비교했을 때 반응시간이 길수록 분해율 값이 크다는 것을 알 수 있다. 하지만 다른 조건인 감압시간은 9번과 10번 두 조건을 비교했을 때는 어느 정도 영향을 미치는 것 같지만, 다른 조건들에서는 반응시간과 농도에 비해 그 영향이 미미하다는 것을 알 수 있다. 10번, 12번, 14번 조건의 분해율 값을 15, 16, 17번과 비교해보면, 분해율에 미치는 영향은 농도 > 반응시간 > 감압시간 순서임을 확인할 수 있다.

표 3-1-22. 전처리 조건에 따른 분해율

No.	고체분획 (g)	분해율 (%)	잔여율 (%)
1	4.58	47.51	52.49
2	4.50	48.22	51.78
3	4.39	49.35	50.65
4	4.41	49.14	50.86
5	3.44	58.85	41.15
6	3.35	59.77	40.23
7	2.75	65.75	34.25
8	2.62	67.03	32.97
9	4.19	51.36	48.64
10	3.68	56.50	43.50
11	4.18	51.43	48.57
12	3.11	62.18	37.82
13	5.98	33.46	66.54
14	2.75	65.79	34.21
15	3.84	54.85	45.15
16	3.65	56.78	43.22
17	3.74	55.84	44.16

표 3-1-22는 각 조건에 따라 전처리를 한 뒤 전처리 시료를 효소당화시켜서 당 함량을 분석한 값이다. 전처리 시료는 전처리 효과를 유지하기 위하여 건조하지 않은 상태로 효소당화 하였으며 함수율을 고려하여 총 부피를 조절하였다. 일반적으로 전처리를 하고 나면 헤미셀룰로오스가 분해가 되고, 효소는 셀룰로오스와 잘 접촉하게 되어 당화가 잘 이뤄진다. 따라서 헤미셀룰로오스의 주성분인 xylose의 절대적인 함량이 적어지고 상대적으로 glucose의 함량은 커진다. 전처리 후 당화효율은 glucose 기준 8.41%에서 최대 65.17% 까지 크게 증가하였고 모든 전처리 조건이 당화효율에 영향을 끼쳤다. 하지만 전체적으로 전처리 조건이 매우 가혹하여 분해율이 지나치게 높게 나타났고, 따라서 헤미셀룰로오스만 분해된 것이 아니라, 셀룰로오스 또한 분해되었다고 볼 수 있다. 이를 좀 더 자세히 알아보기 위해 투입량 대비 당화 수율을 확인하였다.

표 3-1-23. 전처리 조건에 따른 구성당의 효소당화 수율

No.	Glucose (%)	Xylose (%)
1	63.93	2.67
2	64.98	2.27
3	63.54	1.21
4	64.04	1.14
5	58.10	0.44
6	61.11	0.43
7	43.30	0.32
8	36.60	0.26
9	65.17	0.58
10	57.97	0.44
11	63.96	0.68
12	49.53	0.35
13	44.68	12.02
14	39.24	0.24
15	57.11	0.44
16	63.33	0.55
17	59.25	0.43
Control	8.41	2.72

투입량 대비 당화 수율 (%)을 보면 (표 3-1-23), 잔사량이 높은 시료는 glucose 함량이 많아서 분해가 덜 진행될수록 당화가 많이 된다는 결과가 얻어졌다. 따라서 이번 실험조건이 헤미셀룰로오스 뿐만이 아닌 셀룰로오스의 분해도 야기했다고 여겨진다. 유채대의 glucose 함량은 약 45%로 가장 높은 투입량 대비 당화 수율을 보인 2번조건의 33.65%와 비교하여 보면, 이번 실험에서 약산 전처리를 통하여 약 71.48%의 glucose의 수율을 얻을 수 있었다.

표 3-1-24. 투입량 대비 당화 수율

No.	잔여율 (%)	Glucose (%)	투입량 대비 당화 수율 (%)
1	52.49	63.93	33.56
2	51.78	64.98	33.65
3	50.65	63.54	32.18
4	50.86	64.04	32.57
5	41.15	58.10	23.91
6	40.23	61.11	24.58
7	34.25	43.30	14.83
8	32.97	36.60	12.07
9	48.64	65.17	31.70
10	43.50	57.97	25.22
11	48.57	63.96	31.07
12	37.82	49.53	18.73
13	66.54	44.68	29.73
14	34.21	39.24	13.42
15	45.15	57.11	25.79
16	43.22	63.33	27.37
17	44.16	59.25	26.16

### (3) 결론

유채대의 전처리는 180°C에서 산 농도가 가장 큰 영향을 미쳤고, 그 다음으로 반응시간, 감압시간 순이었으며, 혹독한 조건에 의해 셀룰로오스의 분해가 많이 이루어졌다. 일반적으로 목재는 약 40%의 셀룰로오스와 약 30%의 헤미셀룰로오스, 약 30%의 리그닌으로 구성되어있다. 그런데 분해율이 50~60% 정도로 높아서 헤미셀룰로오스 외에 셀룰로오스까지 분해되었다. 감압시간에 따른 분해율을 비교해보면, 수치상으로 영향은 끼치지 않지만 통계적으로 명확한 차이가 나지는 않았다. 따라서 감압시간을 좀 더 늘리고 다른 조건들을 낮추어 진행한다면 감압이 전처리에 미치는 영향을 확실하게 파악할 수 있을 것이다.

## 나. 바이오에탄올 생산을 위한 유채대의 효소당화

본 연구에서는 유채대를 이용한 바이오에탄올 생산가능성을 확인하고자 하였으며 따라서 유채대를 다양한 조건에서 전처리한 후 고체분획의 성분분석 및 효소당화를 통하여 발효가능한 당의 수율을 확인하였다.

### (1) 재료 및 방법

#### (가) 공시재료

국립대구대학교로부터 유채대를 제공받아 실험용 분쇄기를 이용하여 20mesh 이하로 분쇄하여 공시재료로 사용하였으며 함수율은 3% 미만으로 유지하였다.

#### (나) 전처리

전처리 방법으로는 산 전처리를 하였고 촉매로는 옥살산 (oxalic acid)을 이용하였다. 250ml 삼각 flask에 시료 5g과 0.5% 옥살산 100ml를 넣고 105°C에서 15분간 전처리하였다. 전처리 시간은 내부 온도가 전처리 목표 온도에 도달한 후부터 측정되었으며 예열시간은 약 40분이 소요되었다. 같은 방법으로 옥살산의 농도 (0.5%, 1%, 2%), 전처리 시간 (15분, 30분, 60분), 전처리 온도 (105°C, 121°C)를 다르게 하였다. 전처리 후 glass filter (1G2, IWAKI Japan)를 이용하여 액상분획과 고체분획으로 분리하고 고체분획은 증류수를 이용하여 여과액의 색변화가 없을 때까지 충분히 세척을 실시한 후 효소당화 및 성분분석에 사용하였다.

#### (다) 효소당화

전처리 된 고체분획의 효소당화를 실시하였다. 당화는 250ml flask에 전건중량으로 1g에 해당하는 전처리 시료와 pH 5.0으로 조절된 50 mM의 sodium acetate buffer 100ml를 투입한 후 15FPU의 NS50013 (cellulase, Nove Co)과 이의 약 0.3배 (w/w)의 NS50010 ( $\beta$ -glucosidase, Nove Co)을 투입하여 55°C 250 rpm으로 조절된 진탕 배양기에서 72시간동안 진행하였다.

#### (라) 성분분석

전처리 조건에 따른 분해율은 반응에 투입된 시료 양과 분리된 잔사량으로부터 계산되었으며 그 식은 다음과 같다

$$\text{Degradation rate (\%)} = (W_0 - W) / W_0 \times 100$$

(W<sub>0</sub>:투입된 시료의 전건 중량, W: 잔사중량)

Klason lignin 함량은 NREL method를 이용하여 측정하였으며 얻어진 산 당화액과 효소당화액을 HPLC (HP 1100 series)를 이용하여 glucose, xylose 등의 발효가능 당을 분석하였다. 컬럼은 Aminex-87H (300 mm×7.8mm, BioRad)를 사용하였으며, 컬럼 오븐 온도는 40°C를 유지하였다. 0.01 N 황산을 이동상으로 사용하여 0.5 ml/min의 유속으로 분석하였으며, RI detector로 검출을 실시하였다. Glucose, xylose 수율 (%)은 전처리된 바이오매스에 함유된 구성당 (Glucose, xylose)을 기준으로 계산하였다.

## (2) 결과 및 고찰

표 3-1-25. 전처리 조건에 따른 분해율 (%)

반응시간	산 농도	전처리 온도	
		105°C	121°C
15분	0.5 %	19.27±0.44	26.23±0.65
	1 %	20.23±0.74	27.00±0.78
	2 %	24.44±1.86	32.41±0.17
30분	0.5 %	19.47±0.75	27.18±1.10
	1 %	20.18±1.54	30.18±1.02
	2 %	23.53±0.29	33.85±0.36
60분	0.5 %	24.70±0.11	27.21±0.08
	1 %	24.29±3.39	29.96±0.70
	2 %	26.60±0.63	43.69±0.33

표 3-1-24는 전처리 조건에 따른 분해율의 차이를 보여준다. 전처리 분해율은 반응 시간, 산 농도, 전처리 온도가 증가함에 따라 높아졌으나, 반응시간 보다는 산 농도, 산 농도 보다는 전처리 온도에 더 큰 영향을 받았다. 121°C에서 2% 옥살산을 이용하여 60분간 전처리하였을 때 가장 높은 분해율을 보였다 (43.69±0.33%). 약산 전처리는 주로 헤미셀룰로스를 분해하는 것으로 알려져 있는데 이에 따라 비교적 낮은 온도에서도 다량의 헤미셀룰로스가 분해되어 나온 것으로 사료된다. 묽은 황산을 이용한 이전의 결과와 비교하여보면 산의 강도와 특성의 차이로

인해 옥살산은 황산에 비해 높은 농도를 촉매로 사용하여야 이전의 결과와 유사한 값을 얻을 수 있었다고 판단된다.

전처리 공정이 유체대의 구성성분 함량 변화에 미친 영향을 확인하기 위하여 Klason lignin 함량과 구성당인 glucose, xylose 함량을 정량하였다 (표 3-1-25). Control의 구성성분 함량과 비교하면 전처리 후 xylose 함량만이 주로 감소하였으며 (최대 77.24%), 이에 따라 상대적으로 glucose와 Klason lignin 함량이 증가한 것으로 보인다. Glucose 함량과 Klason lignin 함량은 반응시간이나 산 농도보다는 전처리 온도가 증가함에 따라 크게 증가하였는데 이는 분해율의 결과와 일치한다. 또한 121°C에서 전처리하였을 때 옥살산의 농도는 xylose 함량의 감소에 유의적인 영향을 끼쳤는데, 전처리 공정을 통한 xylose 분해에는 일정온도 (121°C)와 산 농도 (2%) 이상의 조건이 요구되는 것으로 보이므로 추가적인 실험이 더 필요할 것으로 사료된다.

표 3-1-26. 전처리 조건에 따른 구성성분 함량 변화 (%)

전처리 온도	반응시간	산 농도	Glucose (%)	Xylose (%)	Klason lignin (%)
105°C	15분	0.5 %	42.43±8.03	14.92±3.43	19.50±0.46
		1 %	50.68±3.99	19.31±0.14	18.99±0.41
		2 %	45.30±5.28	15.24±1.63	19.79±0.39
	30분	0.5 %	46.71±4.40	18.02±4.74	21.37±1.60
		1 %	47.96±1.17	20.84±2.95	21.48±1.65
		2 %	46.09±1.37	18.66±4.77	20.76±1.56
	60분	0.5 %	41.10±4.61	24.10±7.95	19.54±0.27
		1 %	43.34±0.90	25.70±0.74	20.02±0.32
		2 %	42.89±1.17	24.10±1.15	18.97±0.92
121°C	15분	0.5 %	41.30±0.01	23.18±1.94	20.02±0.07
		1 %	45.66±1.31	24.23±1.43	20.05±0.36
		2 %	49.24±3.20	14.84±3.91	21.92±1.31
	30분	0.5 %	46.48±3.24	19.67±2.73	20.31±0.34
		1 %	44.06±5.02	12.18±1.64	21.31±0.29
		2 %	52.41±6.23	11.48±1.72	24.11±0.02
	60분	0.5 %	49.26±0.52	15.08±0.46	21.44±0.19
		1 %	51.52±1.21	16.08±6.53	25.22±1.07
		2 %	47.90±1.90	7.54±0.60	27.27±0.22
Control			45.68±0.08	33.13±0.06	20.99±0.40

전처리 시료는 전처리 효과를 유지하기 위하여 건조하지 않은 상태로 효소당화 하였으며 함수율을 고려하여 총 부피를 조절하였다. 분해율 및 구성성분함량변화 결과와 마찬가지로 효소당화에도 전처리 온도가 가장 큰 영향을 끼쳤으며 그 다음으로 산 농도, 반응시간 순으로 영향을 끼쳤다. 효소당화 수율은 121°C에서 2% 옥살산을 이용하여 60분간 전처리하였을 때 glucose는 최대 51.85%의 수율을 보였다 (표 3-1-26). 이는 기존의 다른 연구에서 얻어지는 최대 glucose 수율과 비교하면 다소 낮은 수치로 전처리 온도를 더 높인 추가 실험이 진행 중에 있다. 또한 같은 조건에서 xylose의 수율이 48.13%에 이르는 것은 해당 조건에서 xylose의 분해가 특히 크게 일어났기 때문으로 (77.24%) 실제 수율은 다른 조건과 큰 차이가 없다.

표 3-1-27. 전처리 조건에 따른 구성당의 효소당화 수율 (%)

전처리 온도	반응시간	산 농도	Glucose (%)	Xylose (%)
105°C	15분	0.5 %	21.48	11.65
		1 %	18.34	9.82
		2 %	22.66	14.72
	30분	0.5 %	21.45	12.65
		1 %	21.90	11.16
		2 %	25.05	13.18
	60분	0.5 %	25.63	8.73
		1 %	24.40	8.38
		2 %	29.02	10.92
121°C	15분	0.5 %	26.66	10.76
		1 %	25.82	8.85
		2 %	31.34	20.93
	30분	0.5 %	27.30	13.20
		1 %	35.81	24.26
		2 %	33.84	24.00
	60분	0.5 %	39.08	23.37
		1 %	41.42	24.62
		2 %	51.85	48.13

### (3) 결론

바이오에탄올 생산을 위한 유채대 전처리는 본 연구에서 진행된 105°C, 121°C 보다 높은 전처리 온도가 요구되는 것으로 보이며 옥살산 농도는 2%이상에서 효과적인 전처리 효율을 보였다. 얻어진 가장 높은 glucose 수율은 51.85%로 기존의 볶은 황산 등을 이용한 약산 전처리나 유기용매 전처리 결과에 비해 다소 낮은 수치지만, 비교적 낮은 온도에서 무기산이 아닌 유기산을 이용하여 일정 수준이상의 glucose 수율을 얻을 수 있었다는 점은 의미가 있었다고 하겠다. 추가적으로 glucose 수율을 더욱 향상시키기 위하여 약 140°C 정도에서의 전처리를 진행하고 있으며 이에 따라 옥살산을 이용한 유채대 전처리의 최적 조건을 탐색할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 전처리 공정에서 나오는 액체 분획의 구성당 함량 및 발효 저해인자를 분석과 효소당화 후 잔사의 구성성분 분석 및 발열량 조사 등을 진행하고 있으며 이에 따라 추후 이용에 대한 가능성을 탐색할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 다. 유채대를 이용한 바이오에탄올 생산 및 잔사의 이용 가능성 평가

본 연구에서는 유채대를 이용하여 효과적으로 바이오에탄올을 생산할 수 있는 전처리 조건을 탐색하고자 하였으며, 그 조건에 따라 바이오에탄올 생산 후 발생하는 잔사 성분을 분석하여 이용가능성을 확인하고자 하였다. 따라서 유채대를 다양한 조건 (반응온도, 반응시간, 촉매의 농도)에서 전처리 후 동시당화발효 공정을 통해 바이오에탄올을 생산하였고, 부산물을 수집하여 holocellulose, lignin, ash 등의 성분 분석을 수행하였다.

#### (1) 재료 및 방법

##### (가) 공시재료

유채대는 경상북도 경산시 나대지에서 수거한 유채대 (*Brassica napus L.*)를 대구대학교로부터 제공받아 사용하였다. 수거된 유채대는 실험용 밀링기 (Cutting Mill pulverisette 15, FRITSCH GmbH, Germany)를 이용하여 40 mesh 이하로 분쇄하였다. 완성된 시료는 플라스틱 지퍼백에 담아 5% 미만의 함수율로 상온에서 보관하였으며 실험 시에만 개봉하여 사용하였다.

전처리 산물의 동시당화발효공정을 위해서 사용된 당화 효소로는 Cellulase (NS-50013)와  $\beta$

-glucosidas (NS-50010)를 이용하였고 모두 Novozyme Korea Ltd.에서 제공받았다. 발효균주는 Yeast (*Sacharomyces cerevisiae* ATTC 26603)를 사용하였다.

(나) Oxalic acid 전처리 조건에 따른 바이오에탄올 생산

① Oxalic acid 전처리



그림 3-1-37. 전처이용 소형반응기 (1) 및 온도센서 (2)

전처리 방법으로는 oxalic acid 촉매를 이용한 약산 전처리 방법을 사용하였다. Oxalic acid 전처리에 대한 선행연구 결과를 참고하여 전처리에 많은 영향을 미치는 인자인 반응온도, 반응시간, 촉매의 농도를 변인으로 선택하였다. 전처이용 소형반응기 (그림 3-1-37)에 40 mesh 유체대 분말 20 g과 oxalic acid (0.5, 1, 2%) 200 ml를 넣고 40분간 예열 후 해당 반응온도 (140-160 °C)에서 5, 10, 20 분 동안 반응시켰다. 예열시간은 반응시간에 포함하지 않았다.

반응시간이 종료되면 즉시 0 °C 냉각기에서 10분간 냉각하였고, filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과하여 전처리된 산물을 지퍼백에 담아 4 °C에서 보관하였다. 여과 후 남은 잔사의 중량은 초기 filter paper의 전건중량과 여과 후 건조된 filter paper의 전건중량의 차이로 얻었고, 초기 유체대 시료의 전건중량에 대한 소실된 유체대 시료의 중량을 퍼센트로 계산하여 분해율 (degradation rate)을 측정하였으며 계산은 아래와 같다.

$$\text{Degradation rate (\%)} = (W_0 - W) / W_0 \times 100$$

(W<sub>0</sub>: 초기 유체대의 전건 중량, W: 잔사중량)

여과 후 액상부분 1 mL를 취하여 0.45 μm membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) (HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여

glucose, xylose 함량을 분석하였다 (그림 3-1-38). Eluent는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, Column은 Aminex HPX-87H column (300mm × 7.8 mm, 5 μm)을 사용하여 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하고 각 피크 검출에는 Refractive Index (RI detector)를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 glucose, xylose (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를 계산하였다.



그림 3-1-38. HPLC 기기 (1) 및 HPLC vial (2)

## ② 동시당화발효

동시당화발효 (Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF)는 250 ml 삼각플라스크에 전처리 산물 5 g (전건중량)과 Cellulase (30 FPU), β-glucosidase (Cellulase 투입량의 0.3배 (w/w)), Yeast (2 g/L)를 투입한 후 0.05 M sodium acetate (pH 5.0)를 이용하여 최종 부피를 50 ml로 맞추고 진탕배양기에서 30°C, 150 rpm으로 72시간 동안 동시당화발효를 수행하였다. 동시당화발효 후, 액상부분 1 mL를 취하여 0.45 μm membrane filter로 여과하고 상기 방법과 같이 HPLC를 사용하여 에탄올 함량을 분석하였다. 초기 유체대의 전건중량 대비 생산된 에탄올의 중량을 ethanol yield로 나타냈고 계산은 아래와 같다.

$$Ethanol\ yield(\%) = \frac{\text{생산된 ethanol}(g)}{1g\ dry\ rapeseed\ stalk}$$

## (다) Oxalic acid 전처리 반응온도에 따른 바이오에탄올 생산과 잔사 성분 분석

### ① Oxalic acid 전처리

상기 실험의 3가지 전처리 인자 (반응온도, 반응시간, 촉매의 농도) 중 가장 바이오에탄올 생산에 영향을 준 1개의 인자에 대하여 넓은 범위에 걸쳐 값을 변화시키며 전처리를 수행하였다.

전처리용 소형반응기에 40 mesh 유채대 분말 20 g과 oxalic acid 200 ml를 넣고 40분간 예열 후 해당 반응온도에서 반응시켰다. 예열시간은 반응시간에 포함하지 않았다. 반응시간이 종료 되면 즉시 0 °C 냉각기에서 10분간 냉각하였고, filter paper로 여과하여 전처리된 산물을 지퍼 백에 담아 4 °C에서 보관하였다. 상기 방법과 같이 전처리 산물의 분해율을 계산하였고, 여과 후 액상부분 1 mL를 취하여 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과한 후 HPLC를 사용하여 glucose, xylose, furfural, hydroxymethyl furfural (이하 HMF) 함량을 분석하였다.

② 동시당화발효

동시당화발효는 250 ml 삼각플라스크에 전처리 산물 5 g (전건중량)과 Cellulase (30 FPU),  $\beta$ -glucosidase (Cellulase 투입량의 0.3배 (w/w)), Yeast (2 g/L)를 투입한 후 0.05 M sodium acetate (pH 5.0)를 이용하여 최종 부피를 50 ml로 맞추고 진탕배양기에서 30°C, 150 rpm으로 72시간 동안 동시당화발효를 수행하였다. 동시당화발효 후, 액상부분 1 mL를 취하여 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과하고 상기 방법과 같이 HPLC를 사용하여 에탄올 함량을 분석하였다.

③ 바이오에탄올 생산 후 잔사의 성분조사

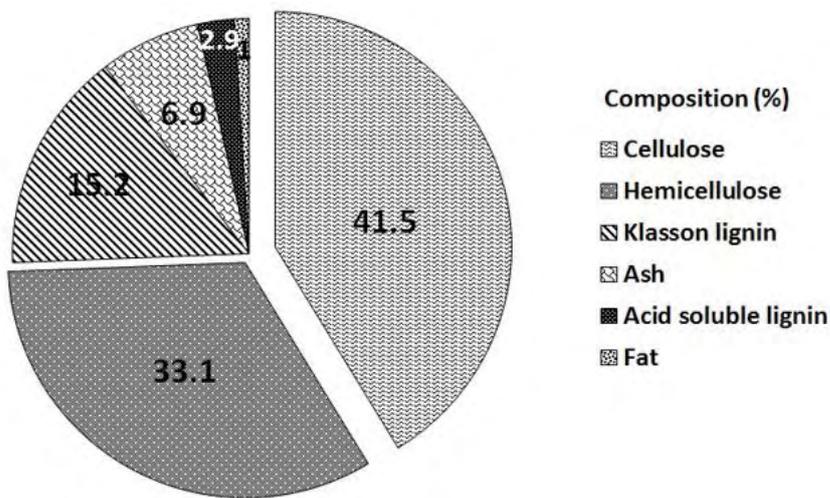


그림 3-1-39. 유채대의 화학적 조성

바이오에탄올 생산 후 유채대 잔사의 함수율은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접 회화법으로 측정하였으며, holocellulose, lignin, fat 성분은 AOAC법으로 측정하였다. 측정 결과는 그림 3-1-39과 같다.

(라) 통계분석

본 연구에서 조사된 각 가수분해 조건에 따른 유채대의 분해율 및 구성당들의 함량 값은 3×4 다원변량분석법에 의해 분석하였으며, 통계학적 분석은 Statistical Analysis System programming package (version 9.1)을 이용하여 실시하였다. 모든 통계 처리는 95% 신뢰도를 적용시켰으며, 분산분석을 통해  $p < 0.05$  수준에서 유의성을 가진다고 분석된 결과에 대하여 Least Significant Difference test를 이용하여 각 실험군 간 차이에 대한 유의성을 분석하였다.

## (2) 결과 및 고찰

### (가) Oxalic acid 전처리 조건에 따른 바이오에탄올 생산

표 3-1-28. 유채대 전처리 조건 (반응온도, 반응시간, 촉매농도)에 따른 분해율, 유리당 함량 및 동시당화발효 후 바이오에탄올 수율

Pretreatment conditions			Liquid fraction after oxalic acid pretreatment			After SSF process	
Temp. (°C)	Reaction time (min)	Acid con. (%)	Degradation rate (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Ethanol (g/L)	Ethanol yield (%)
140	10	1	31.77 (0.31)	0.22 (0.01)	2.35 (0.06)	4.44 (0.11)	6.06
150	10	1	41.58 (0.10)	0.47 (0.04)	5.16 (0.02)	7.80 (0.21)	9.11
160	10	1	43.48 (0.11)	0.73 (0.12)	7.27 (0.09)	10.38 (0.09)	11.73
150	5	1	36.91 (0.15)	0.37 (0.10)	4.12 (0.02)	6.22 (0.10)	7.84
150	10	1	41.58 (0.10)	0.47 (0.04)	5.16 (0.02)	7.80 (0.21)	9.11
150	20	1	39.26 (0.16)	0.52 (0.12)	5.75 (0.03)	7.58 (0.13)	9.21
150	10	0.5	35.00 (0.05)	0.18 (0.11)	1.74 (0.12)	4.92 (0.10)	6.39
150	10	1	41.58 (0.10)	0.47 (0.04)	5.16 (0.02)	7.80 (0.21)	9.11
150	10	2	41.65 (0.29)	0.58 (0.17)	6.38 (0.03)	7.48 (0.11)	8.73

표 3-1-27는 전처리 조건(반응온도, 반응시간, 촉매의 농도)에 따른 분해율과 유리당 함량 및 바이오에탄올 수율을 나타냈다. 우선 분해율은 31.77~43.48%의 범위에 분포하였고 유채대의

화학적 조성(그림 3-1-39)을 고려할 경우 일부 홀로셀룰로오스 영역의 손실도 발생된 것으로 생각된다. 분해율은 반응온도가 140°C에서 160°C으로 높아짐에 따라 43.48%까지 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만 전처리 반응시간이 증가함에 따라서는 분해율이 계속 증가하지 않고 41.58% (10분)에서 39.26% (20분)로 소폭 감소하는 모습을 보였으며, 촉매의 농도가 증가함에 따라서도 0.5~1%에서 증가하였으나 1, 2%에서는 각각 41.58% 41.65%로 통계적으로 유의한 결과를 나타냈다. 따라서 유체대의 전처리 분해율은 반응온도, 반응시간, 촉매의 농도가 증가함에 따라 평균적으로 높아졌으나, 반응시간, 촉매의 농도보다는 반응온도에 더 큰 영향을 받았다.

전처리 후 여과된 액상부분에 포함된 glucose의 함량은 0.18~0.78%의 범위에 분포하였고, 3가지 전처리 조건의 값이 높아짐에 따라 함량이 증가하나 그 증가량은 감소하는 모습을 보였다 (그림 3-1-40, 3-1-41, 3-1-42). 분해율과 마찬가지로 반응온도에 따른 증가량이 다른 2가지 조건의 변화에 따른 증가량보다 높음을 확인하였다. 하지만 이와 같이 액상부분으로 분리되어 나온 glucose의 양은 매우 적었고 대부분이 고체상 부분에 잔류하여 해당 조건 내에서는 바이오에탄올 생산에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다. 분리된 xylose의 함량도 glucose와 유사하게 3가지 전처리 조건의 값이 높아짐에 따라 함량이 증가하나 그 증가량은 감소하는 경향을 나타냈으며 (그림 3-1-40, 3-1-41, 3-1-42), 그 범위는 1.74~7.27%에 분포하였다. 대부분이 헤미셀룰로오스로부터 분리되어 나오는 xylose는 기존 약산 전처리와 관련된 선행 연구들에서 약산 촉매에 의해서도 효과적으로 분리된다고 보고되었으며, 본 실험의 결과에서도 이와 같은 경향을 확인하였다.

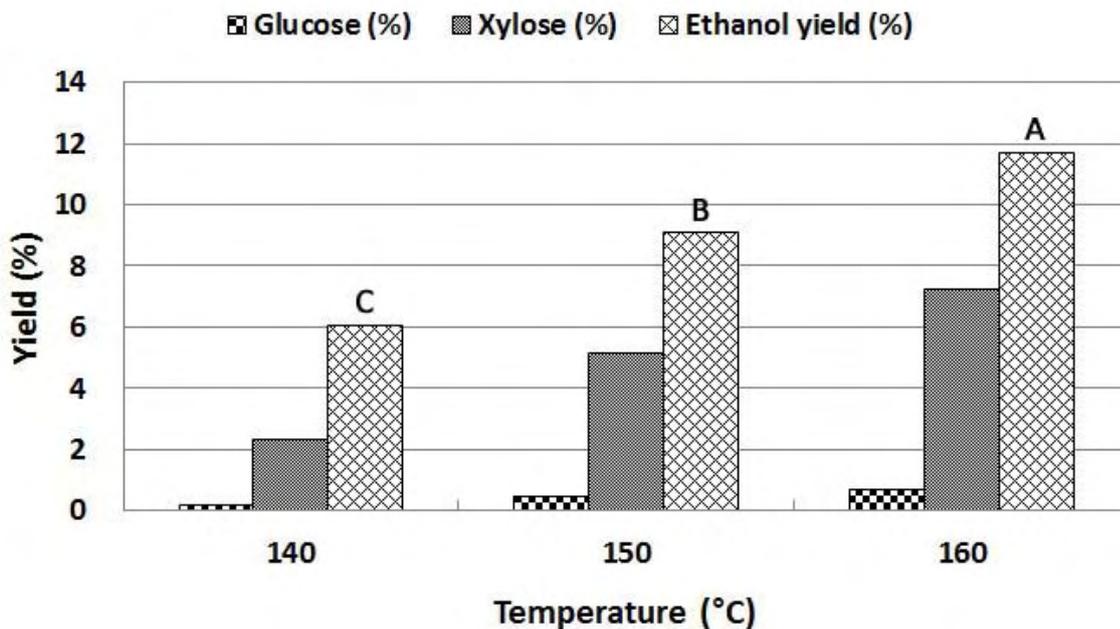


그림 3-1-40. 전처리 반응온도에 따른 유리당 함량 및 동시당화발효 후 바이오에탄올 수율

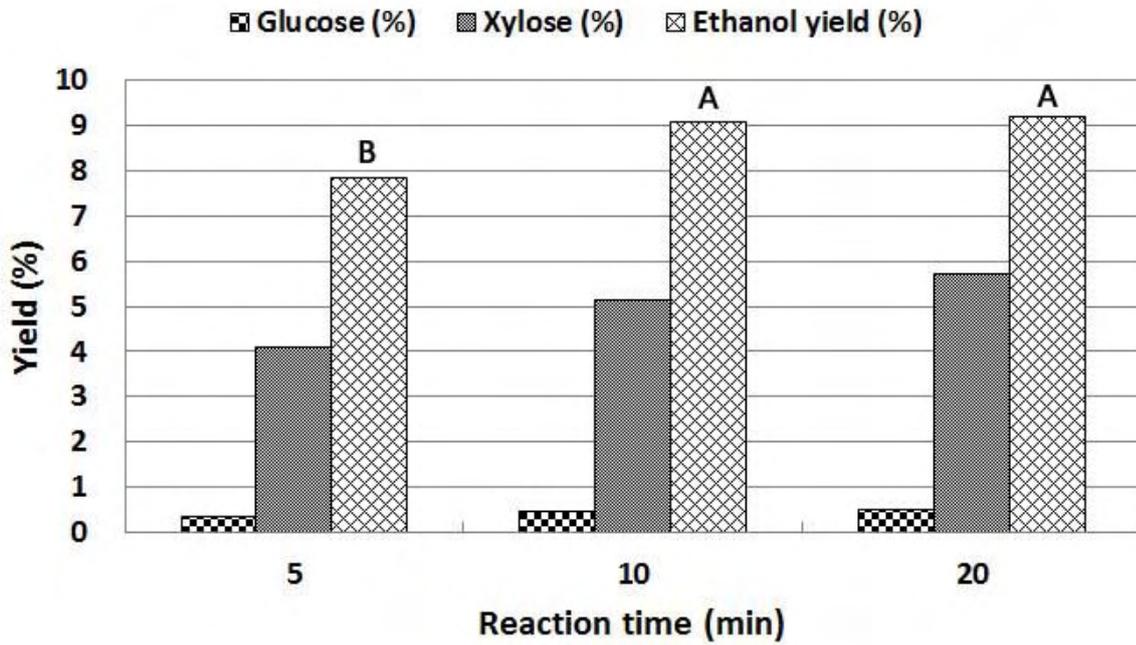


그림 3-1-41. 전처리 반응시간에 따른 유리당 함량 및 동시당화발효 후 바이오에탄올 수율

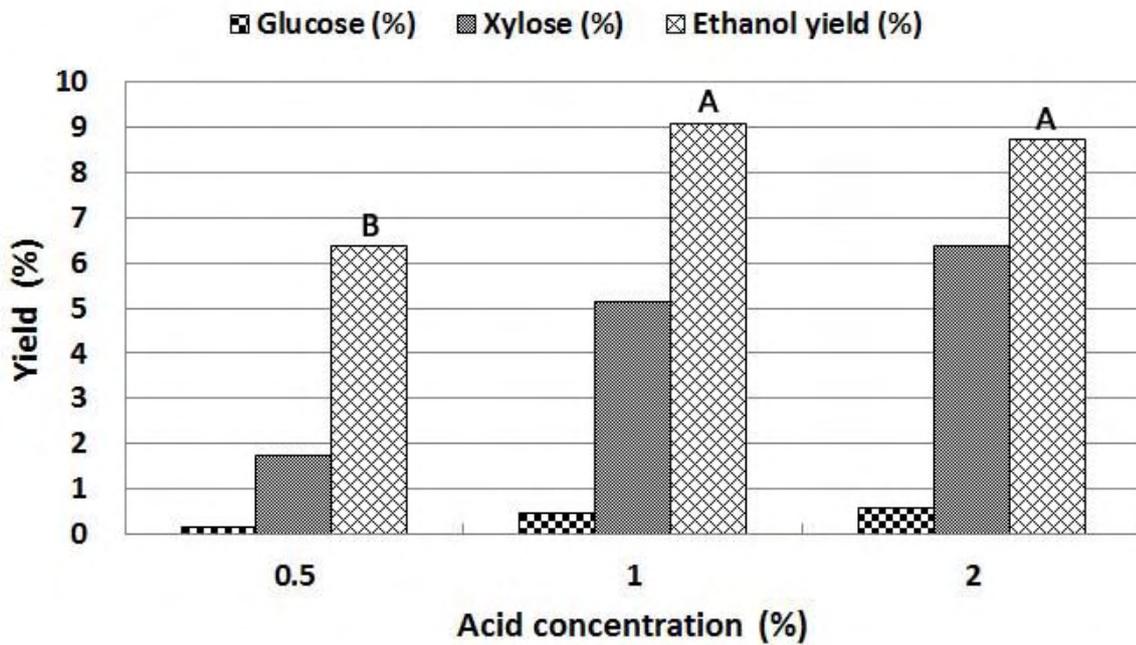


그림 3-1-42. 전처리에 사용된 촉매의 농도에 따른 유리당 함량 및 동시당화발효 후 바이오에탄올 수율

동시당화발효 후에는 4.44~10.38 g/L의 바이오에탄올이 생성되었고, 이를 초기 전건시료 대

비 바이오에탄올 생산량으로 계산한 수율은 6.06~11.73%이었다 (그림 3-1-40). 반응온도가 140°C에서 160°C으로 높아짐에 따라 바이오에탄올 생산량 또한 통계학적으로 차이가 날만큼 큰 폭으로 증가하였다. 하지만 반응시간 및 촉매의 농도에 따라서는 이와 다른 경향을 나타냈다. 반응시간 5~10분 사이에서 증가한 바이오에탄올 생산량은 반응시간이 20분까지 늘어나자 소폭 감소하였으며, 통계학적으로 유의한 값을 나타냈다 (그림 3-1-41). 마찬가지로 0.5~1%의 촉매에서 바이오에탄올 생산량은 증가하였으나, 2%로 농도가 증가되었을 경우 생산량이 다시 감소하였다 (그림 3-1-42). 이는 반응시간이 길어지거나 산 농도가 증가되면 바이오에탄올로 전환될 glucose가 일부 furfural, HMF 등의 부산물로 전환될 가능성이 높아진다는 선행연구 결과를 참고해볼 때, 반응시간 20분 또는 2%의 촉매에서는 glucose 손실이 증가하고 있는 것으로 사료된다. 상기 결과를 토대로 반응시간 5~20분 사이 및 촉매의 농도 0.5~2% 사이에서 바이오에탄올을 최대로 생산할 수 있는 조건이 존재함을 추론하였다. 이어지는 실험에서는 상기 범위 안에서 반응시간을 10분, 촉매의 농도를 1%로 고정하였고 바이오에탄올 생산에 가장 영향을 주었던 반응온도의 범위를 140~200°C로 늘려서 oxalic acid 전처리를 수행하였다.

#### (나) Oxalic acid 전처리 반응온도에 따른 바이오에탄올 생산과 잔사 성분 분석

##### ① 동시당화발효 후 바이오에탄올 생산

반응온도 140~200°C에서 oxalic acid 전처리(반응시간 10분, 산 농도 1%)를 수행한 결과 분해율, 유리당, 당분해산물, 바이오에탄올 생산량은 표 3-1-28와 같다. 분해율의 경우 평균적으로 반응온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 특히 140~150°C 사이에서 분해율이 급격히 증가하였으며 150~170°C 사이에서는 약 43% 정도를 유지하다가 다시 170~180°C 사이에서 크게 증가하는 모습이 관찰되었다. 이는 150~170°C에서 유채대에 가해진 열에너지가 유채대의 분해뿐만 아니라 다른 곳 - 특이적으로 해당온도에서 당분해산물 또는 유기산 등의 부산물들이 변환되는데 - 에 사용되었을 것으로 추측되며, 더 명확한 확인을 위해서는 추가적인 고찰 및 실험이 필요할 것으로 생각된다. 180~200°C 사이에서는 반응온도가 높아짐에도 분해율이 더 이상 증가하지 않았고 통계학적으로 유사한 약 48% 정도를 유지하였다. 따라서 180°C의 반응온도에서는 분해될 수 있는 유채대의 성분들이 거의 다 분리되어 나오는 것으로 생각되며 그 이상의 반응온도는 유채대의 분해에 효과적이지 않을 것으로 사료된다.

표 3-1-29. 유채대 전처리 반응온도에 따른 분해율, 유리당 함량 및 동시당화발효 후 바이오에탄올 수율

Pretreatment conditions			Liquid fraction after oxalic acid pretreatment					After SSF process	
Temp. (°C)	Reaction time (min)	Acid Con. (%)	Degradation rate (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Furfural (g/L)	HMF (g/L)	Ethanol (g/L)	Ethanol yield (%)
140	10	1	31.77 (0.31)	0.22 (0.01)	2.35 (0.06)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	4.44 (0.11)	6.06
150	10	1	41.58 (0.10)	0.47 (0.04)	5.16 (0.02)	0.15 (0.02)	0.01 (0.01)	7.80 (0.21)	9.11
160	10	1	43.48 (0.11)	0.73 (0.12)	7.27 (0.09)	0.36 (0.01)	0.05 (0.01)	10.38 (0.09)	11.73
170	10	1	43.56 (0.12)	0.89 (0.05)	6.46 (0.11)	0.58 (0.06)	0.11 (0.10)	13.22 (0.18)	14.92
180	10	1	48.04 (0.09)	1.04 (0.07)	6.47 (0.12)	0.94 (0.03)	0.14 (0.07)	14.24 (0.10)	15.75
190	10	1	47.97 (0.06)	1.18 (0.10)	5.99 (0.09)	1.38 (0.03)	0.17 (0.11)	14.83 (0.19)	16.47
200	10	1	47.96 (0.09)	0.95 (0.09)	3.55 (0.05)	2.81 (0.10)	0.50 (0.08)	15.83 (0.22)	17.68

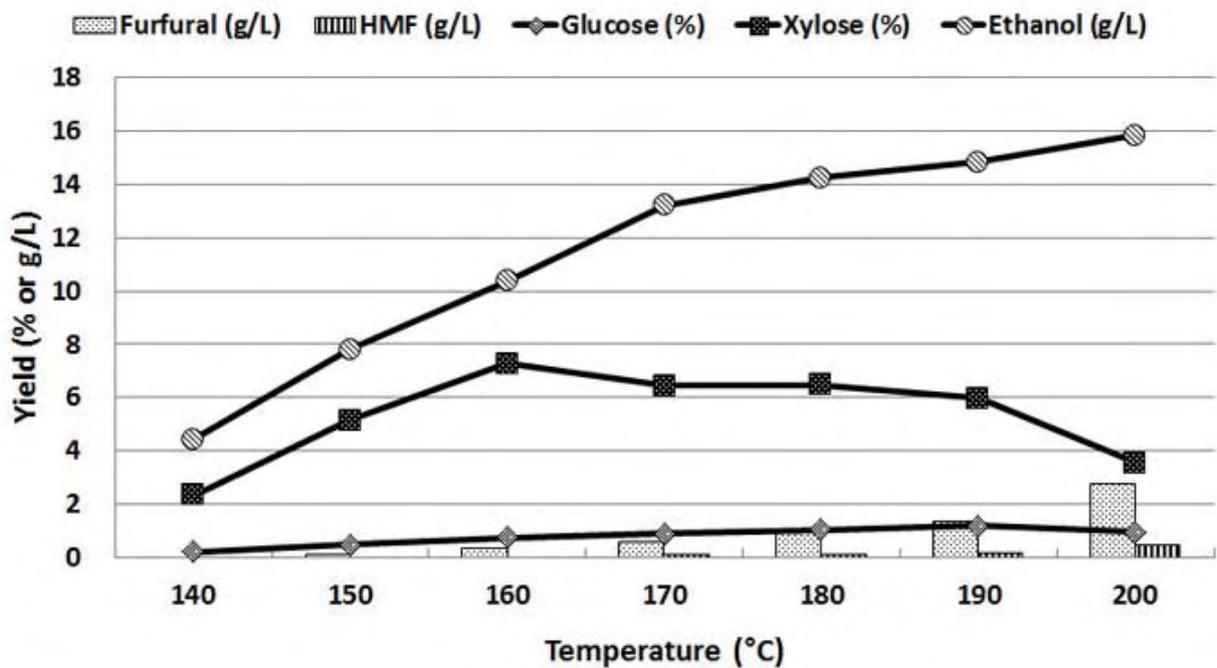


그림 3-1-43. 유채대 전처리 반응온도에 따른 분해율, 유리당 함량 및 동시당화발효 후 바이오에탄올 수율

상기 연구에서 반응온도 160°C까지 살펴 본 바이오에탄올 생산량은 반응온도가 높아짐에 따라 계속 증가하는 양상을 나타냈다 (그림 3-1-43). 특히적으로 반응온도 170°C까지 반응온도 10°C당 약 3 g/L 정도씩 증가하던 바이오에탄올 생산량은 170°C 이상에서 그 증가량이 반응온도 10°C당 약 1 g/L 이하로 감소되었다. 본 실험 내 최대 반응온도인 200°C에서 전처리가 진행된 경우도 바이오에탄올 생산량이 계속 증가하는 모습을 보였으나, 그 이상의 반응온도는 전처리 반응기의 허용온도 밖으로 실험을 수행할 수 없었다. 선행연구 결과와 비교해보면, Xuebin Lu 등 (2009)의 연구에서는 황산 촉매를 이용하여 반응온도 180°C에서 유채대를 전처리하였을 경우 200 g의 유채대로부터 28 g의 바이오 에탄올을 생산했다고 보고하였으며 (바이오에탄올 수율=140 g/유채대 1 kg), 이는 초기 유채대의 glucose를 40.5 g, xylose를 37.7 g 소비하여 나온 결과였다 (바이오에탄올 변환율=340.6 g/glucose 1 kg). 반면 상기 실험 결과를 토대로 바이오에탄올 수율 (반응온도 180°C)을 계산해보면 157.5 g/유채대 1 kg이고, 초기 유채대의 glucose (45.68%)가 동시당화발효 후 검출되지 않았으므로 모두 바이오 에탄올 전환에 사용되었다고 가정할 경우 344.8 g/glucose 1 kg이다. 따라서 유채대 황산 촉매보다는 oxalic acid 촉매에 의한 전처리가 유채대로부터 바이오에탄올을 생산함에 있어서 더 효과적이었다.

Xylose의 경우, 160°C까지 전처리 반응온도가 높아짐에 따라 분리되어 나오는 양이 증가하다가 160°C 이상에서는 서서히 감소하는 것으로 관찰되었다 (그림 3-1-43). E. Himmel (2008)은, 지나치게 높은 온도 (155°C 이상)에서는 시간이 지남에 따라 xylose 양이 감소되고 이는 xylose가 dehydration에 필요한 활성화에너지보다 높은 에너지를 공급받아서 furfural로 변환되기 때문이며, 따라서 furfural 양은 증가하게 된다고 보고하였다. 즉, 이와 같은 원인으로 xylose가 감소한 것으로 사료되고, 상대적으로 furfural 및 HMF는 200°C까지 반응온도에 높아짐에 따라 증가하였으며, 그 증가량 (그래프의 기울기)이 커짐을 확인할 수 있었다.

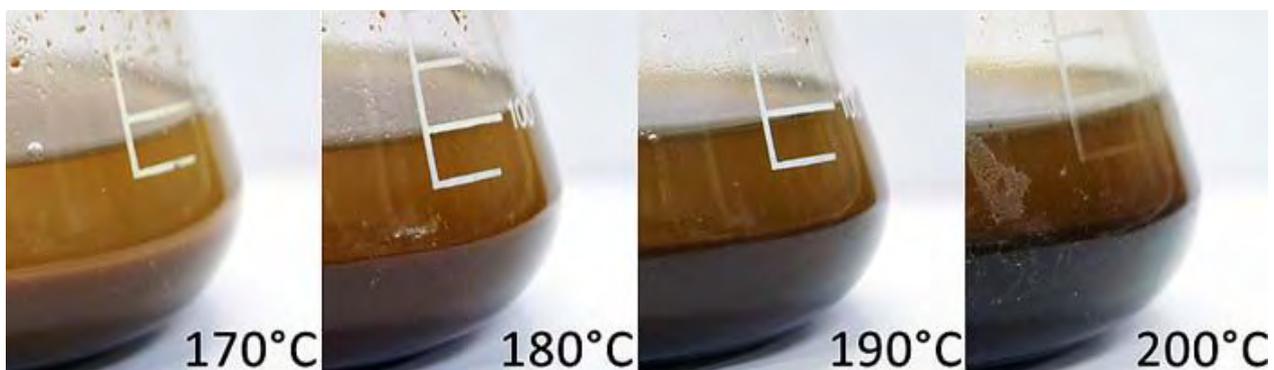


그림 3-1-44. 전처리 반응온도에 따른 동시당화발효 후의 색상 변화

전처리 반응온도에 따라서 전처리 후 또는 동시당화발효 후 액상부분 사이에 연관적인 차이

도 발생하였다 (그림 3-1-44). 특히 높은 반응온도에서 전처리가 될수록 색상이 어두워지는 모습을 보였는데 (암갈색), 유채대 전처리가 진행되는 환경이 더 가혹해 질수록 리그닌 등 분리되어 나오는 다른 분해산물들의 양이 많아져서 색상이 어두워지는 것으로 사료된다.

② 바이오에탄올 생산 후 잔사

동시당화발효 후 바이오에탄올이 생성된 액상부분을 제외한 잔사량 및 잔사의 성분은 표 3-1-29과 같다. 잔사는 초기 유채대 전건중량 대비 16.81~26.22%로 나타났다. 반응온도 140~180°C 사이에서는 반응온도가 높아짐에 따라 남은 잔사량이 감소하였으나, 180°C 이상의 반응온도에서는 잔사량이 약 16.8% 정도로 유지되었으며 통계학적인 차이를 보이지 않았다. 이는 상기 전처리 후 분해율 결과 (표 3-1-28)에서, 180°C 이상에서는 분해율이 일정하게 유지되었고 동시당화발효에 투입되는 양이 거의 동일하였음을 고려할 때, 액상으로 분리되어 나온 부산물들의 함량은 다소 차이가 있지만 당화 및 발효로 전환된 고형분의 양은 180~200°C에서 거의 같음을 확인할 수 있었다.

표 3-1-30. 유채대 전처리 반응온도에 따른 동시당화발효 후 잔사량 및 잔사의 성분

Pretreatment conditions			Residue after pretreatment			
Temp. (°C)	Reaction time (min)	Acid Con. (%)	Residue (%)	Holocellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)
140	10	1	26.22 (0.10)	65.21 (0.02)	31.64 (0.01)	3.15 (0.01)
150	10	1	23.01 (0.12)	49.11 (0.04)	47.15 (0.03)	3.73 (0.02)
160	10	1	19.98 (0.09)	41.36 (0.10)	56.12 (0.02)	2.52 (0.02)
170	10	1	17.32 (0.09)	29.18 (0.21)	67.34 (0.06)	3.47 (0.01)
180	10	1	16.86 (0.13)	21.29 (0.18)	73.82 (0.06)	4.89 (0.05)
190	10	1	16.77 (0.12)	21.77 (0.11)	73.27 (0.04)	4.96 (0.01)
200	10	1	16.81 (0.12)	11.42 (0.11)	82.16 (0.10)	6.42 (0.02)

전건잔사 중량 대비 잔사 성분의 함량을 분석한 결과, 높은 반응온도에서 전처리 되었을수록

유채대의 홀로셀룰로오스 영역이 65.21% (140°C)에서 11.42% (200°C)까지 급격히 감소하였는데, 이는 분해되거나 동시당화발효를 통해 바이오에탄올로 전환된 홀로셀룰로오스가 증가했기 때문이다. 반면에 이런 홀로셀룰로오스의 경향에 따라 잔사 내 상대적으로 분해되지 않은 리그닌 함량은 반응온도가 높아짐에 따라 31.64%에서 82.16%로 크게 증가하였고, 회분 함량은 초기 유채대의 회분 함량과 비교하여 감소하였으며 반응온도가 높아짐에 따라서 3.15~6.42% 범위에서 소폭 증가하는 모습을 나타냈다 (그림 3-1-45).

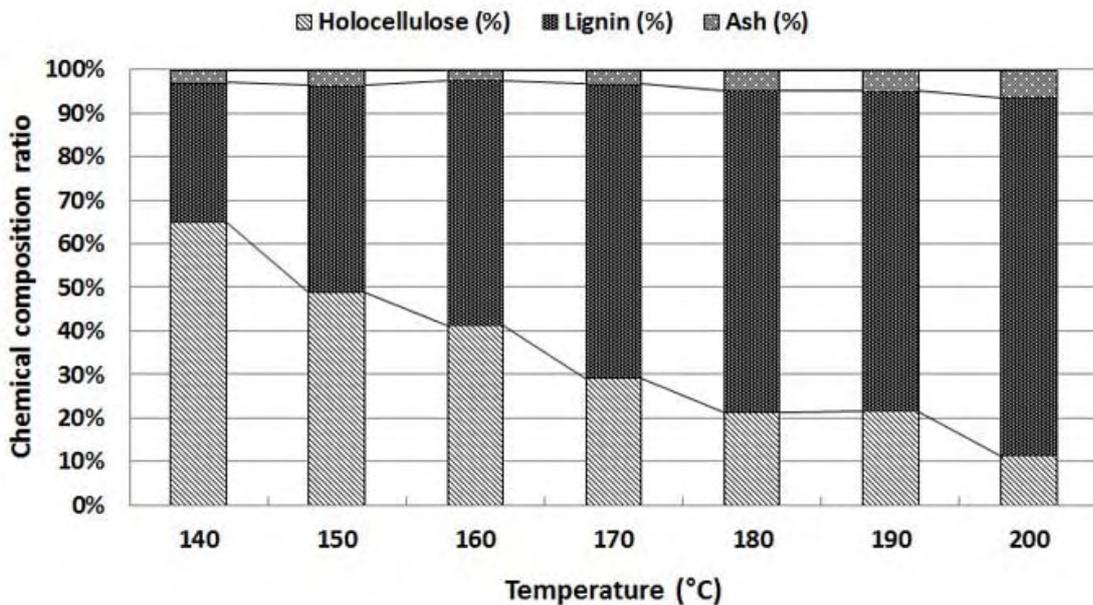


그림 3-1-45. 유채대 전처리 반응온도에 따른 동시당화발효 후 잔사의 성분변화

2차년도 제1협동과제 결과에서 유채대의 펠릿화 가능성을 검토하였을 때, 발열량 및 회분 함량 등이 펠릿 품질규격 3~4급에 해당되었으며 고등급의 펠릿 제조용 원료로 사용되기 위해서는 펠릿의 품질 기준에서 요구하는 성질 - 특히 회분의 함유량, 질소 및 유황 함유량, 발열량 - 개선을 위한 추가적인 공정이 필요할 것으로 논의되었다. 따라서 이를 종합하면, 바이오에탄올 생산 후 남은 잔사 - 높은 리그닌 함량, 낮은 회분 함량 - 를 이용하여 펠릿을 조제할 경우 기존의 유채대 펠릿보다 발열량을 크게 개선시켜줄 것으로 예상되며 결과적으로 품질규격을 한 단계 더 상향시켜줄 수 있을 것으로 기대된다.

### (3) 결론

위의 결과를 종합해보면, oxalic acid를 이용한 유채대 전처리 공정은 반응온도, 반응시간, 축

매의 농도 중 반응온도에 따라 바이오에탄올 생산에 가장 큰 영향을 미쳤으며 반응시간은 10~20분 사이, 촉매의 농도는 1~2% 사이에서 효과적인 전처리를 위한 최적점이 관찰되었다. 이어서 전처리 반응온도 (140~200°C)에 따른 바이오에탄올 생산량은 반응온도가 높아짐에 따라서 바이오에탄올 생산량이 증가하는 경향을 나타냈고 170°C 이상의 반응온도에서는 증가량이 감소하는 모습을 보였으나 본 실험의 최대 반응온도인 200°C에서 최대 바이오에탄올 생산량 (15.83 g/L=17.68%)이 측정되었다. 또한 전처리 반응온도가 높을수록 바이오에탄올 생산 후 회수되는 잔사량은 180°C에서 16.86%까지 감소하였고 그 이상에서는 더 분해가 이루어지지 않았다. 그 구성성분은 홀로셀룰로오스가 감소함에 따라 리그닌 함량이 급격히 증가하였으며, 회분 함량도 초기 유채대보다는 감소한 값을 나타냈지만 반응온도가 200°C까지 높아지면 초기 회분값 (6~7%)과 비슷하게 증가하였다. 따라서 위의 결과를 토대로 바이오에탄올 생산과 동시에 효과적인 잔사 이용 - 펠릿 - 을 고려할 경우 반응온도 180°C, 반응시간 10분, 1% oxalic acid에서 유채대를 전처리를 수행하는 것이 본 실험 내에서 가장 효과적인 조건으로 사료된다. 향후, 전처리 반응온도에 따른 바이오에탄올 생산 최적점을 알아보기 위해서는 200°C 이상에서의 전처리 실험이 추가적으로 요구되며, 실제 잔사를 이용하여 제조한 펠릿의 물성을 평가함으로써 기존 유채대 펠릿을 고품질화시킬 수 있는지 확인할 계획이다.

#### 라. 약산 전처리 조건에 따른 유채대 당성분의 특성 변화

바이오에탄올 생산 공정을 위한 이전의 연구들은 대부분 전처리 후 고품질 가수분해물을 당화/발효공정을 통하여 활용하는 방법에 관한 내용이었다. 일부 액상 가수분해물에 관한 연구, 또한 발효저해물질들 (furfural, acetic acid 등) 제거 방안에 관한 연구가 주를 이뤘다. 그러나 액상 가수분해물로부터 쓰임이 많은 개별화합물들을 생산/분리해내는 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 액상 가수분해물로부터 유용 화합물을 얻고자 하며, 그 기본단계로서 전처리 후 액상 가수분해물 내 당 분해산물들을 분석하고 초기 구성 성분의 변화 양상을 살펴보았다. 재료로는, 유채유 생산 또는 조경을 목적으로 재배되는 유채를 활용하고 남은 부산물인 유채대 (glucan 45.68±0.08%, xylan 33.13±0.06%, 리그닌 18.31±0.13%, 지방 1.08±0.13%, 회분 6.91±0.02%)를 사용하였고, 전처리 조건을 조절하며 약산 전처리를 실시하여 당성분 특성 변화를 살펴보려고 하였다.

##### (1) 재료 및 방법

#### (가) 공시재료

본 연구의 공시재료는 경상북도 경산시 나대지에서 채집한 유채대 (*Brassica napus* L.)를 대구대학교로부터 제공받아 사용하였다. 유채대는 실험용 밀링기 (Cutting Mill pulverisette 15, FRITSCH GmbH, Germany)를 이용하여 40 mesh 이하로 분쇄하였다. 완성된 시료는 플라스틱 지퍼백에 담아 10% 미만의 함수율로 상온에서 보관하였으며 실험 시에만 개봉하여 사용하였다.

#### (나) 전처리 공정

전처리를 소형 반응기에 시료 0.2 g과 sulfuric acid, oxalic acid, malic acid 각각 0.5, 1, 2% 농도의 촉매를 5 mL씩 투입하여 반응온도 120-190°C (반응시간 10분)에서 전처리를 수행하였다. 예열시간은 반응시간에 포함시키지 않았다.

#### (다) 분해율 계산

반응시간이 종료되면 즉시 0°C 냉각기에서 10분간 냉각하였고, filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과하여 전처리된 산물을 105°C 오븐에서 건조하였다. 분해율 (degradation rate)은 초기 유채박 시료의 전건중량에 대한 소실된 유채박 시료의 중량을 퍼센트로 측정하여 계산하였으며 아래와 같다.

Degradation rate (%) =  $(W_0 - W) / W_0 \times 100$  ( $W_0$ : 초기 유채대의 전건 중량,  $W$ : 잔사중량)

#### (라) 당 및 당 분해산물 HPLC 분석

액상 부분 1 mL를 취하여 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) (HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 당 분해산물 함량을 분석하였다 (Eluent: acetonitrile:증류수=75:25, column: Aminex HPX-87H column (300 mm  $\times$  7.8 mm, 5  $\mu$ m) 또는 Sugarpak column (300 mm  $\times$  6.5 mm), Flow rate: 1 mL/min, Refractive Index (RI) detector). 또한 Ion Chromatograph (Dionex-2500, column: CarboPac\_PA1 (4 $\times$ 250mm), flow rate: 1 ml/min)를 사용하여 유리당 함량을 분석하였다. 당 분해산물 정량을 위한 표준물질로서 furfural, formic acid, levulinic acid (Sigma-Aldrich, St.

Louis, MO, USA)를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를 계산하였다.

## (2) 결과 및 고찰

### (가) Glucose 및 분해산물

전처리 결과, 반응온도 및 촉매농도에 따라 액상 가수분해물 내 glucose 함량이 영향을 받았으며, 이에 따라 대표적인 glucose 유래 유기산인 levulinic acid와 formic acid 함량 또한 변화하였다 (그림 1). 우선 반응온도가 증가함에 따라 glucose 함량도 증가하였으며, sulfuric acid의 경우 glucose 함량이 0.67-10.32%로 사용된 촉매 중 가장 높은 함량을 나타냈다 (그림 1-A). 이는 본 온도범위 내에서 glucose가 다른 화합물로 전환되는 양보다 glucan이 가수분해되어 glucose가 생성되는 양이 많기 때문으로 사료된다. Levulinic acid 및 formic acid는 160-170°C부터 전환되어 sulfuric acid, oxalic acid의 경우 최대 5.94%, 5.15%로 나타났다.

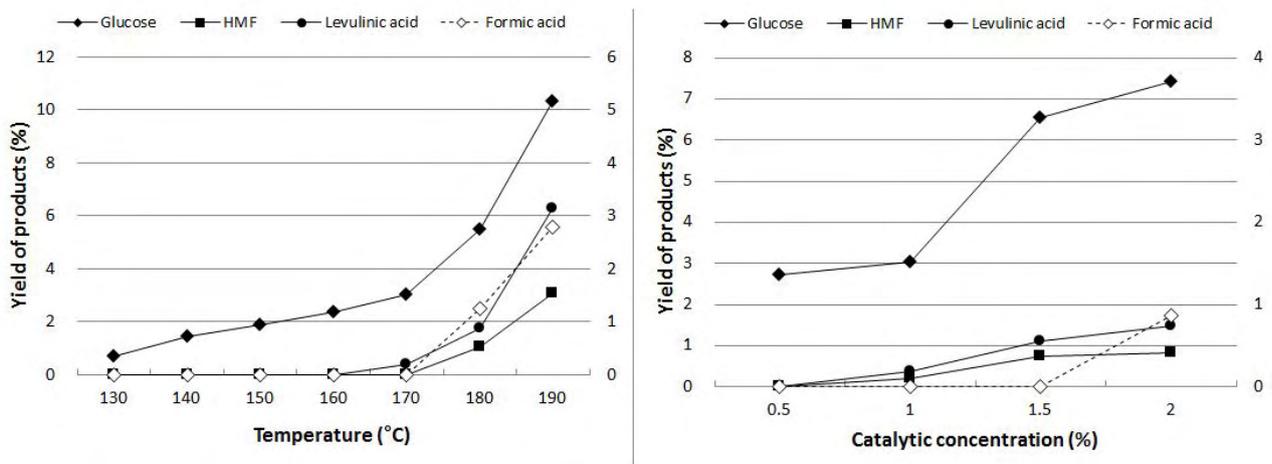


그림 3-1-46. Sulfuric acid 농도 및 반응온도에 따른 액상 내 glucose 및 분해산물 함량

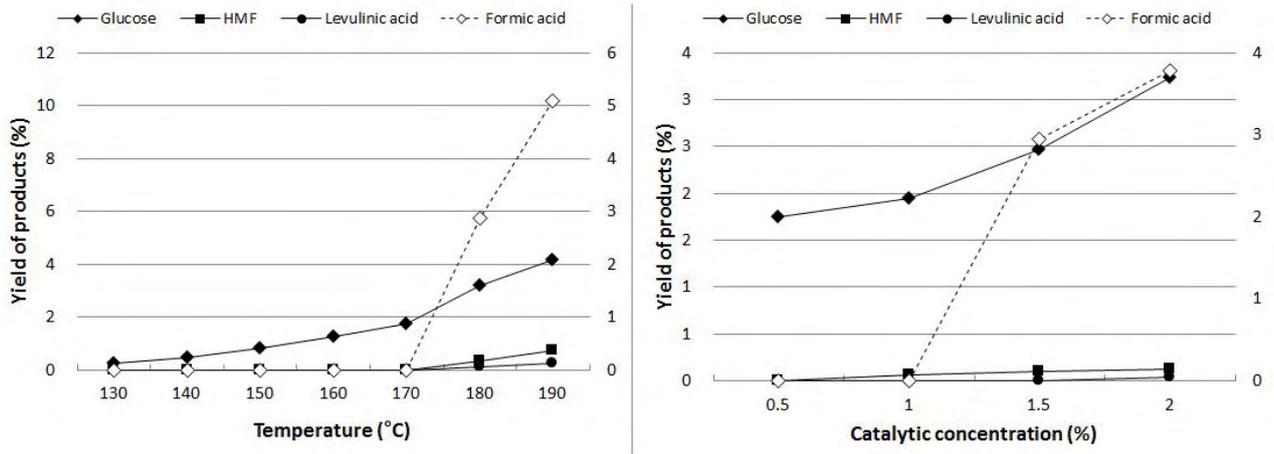


그림 3-1-47. Oxalic acid 농도 및 반응온도에 따른 액상 내 glucose 및 분해산물 함량

축매 농도에 따라서는 sulfuric acid의 경우 1-1.5%사이에서 glucose 함량이 급격히 증가하는 모습을 보였고, 농도가 증가함에 따라 levulinic acid 및 formic acid 함량의 증가율도 높아지는 모습을 나타냈다 (그림 1-B). Oxalic acid에 의해서는 glucose 함량이 완만하게 증가한 반면, levulinic acid 및 formic acid 함량은 축매농도 1-1.5%사이에서 급격히 증가하였으며 상대적으로 고농도에서 높은 함량을 나타냈다 (최대 3.83%). Malic acid의 경우는 본 온도 및 농도 조건 내에서 levulinic acid 및 formic acid가 검출되지 않았고 중간물질인 5-HMF만 확인되어 본 조건이 glucose 전환에 충분하지 못한 것으로 생각된다.

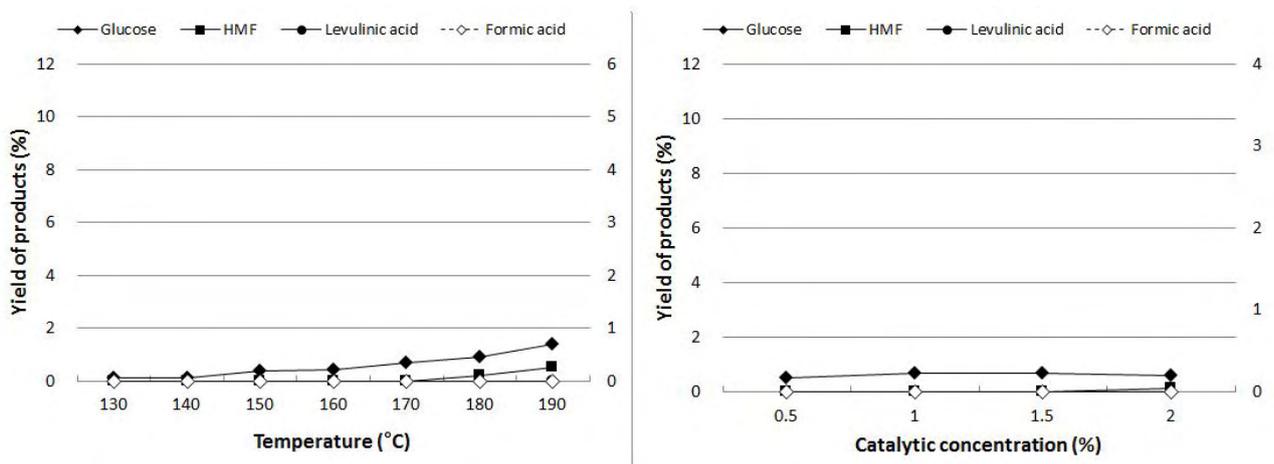


그림 3-1-48. Malic acid 농도 및 반응온도에 따른 액상 내 glucose 및 분해산물 함량

(나) Xylose 및 분해산물

반응온도에 따라 액상 가수분해물 내 다량의 xylose가 검출되었으며, sulfuric acid의 경우

150°C 부근에서 13.45%, oxalic acid의 경우 180°C 부근에서 18.34%로 최대 xylose 함량을 보였다 (그림2-A). 선행연구를 참고해볼 때, 이 역시 xylose가 furfural 등으로 전환되는 양이 xylan이 xylose로 가수분해되는 양보다 많아지면서 나타나는 임계점으로 사료되며, 상기 두 촉매와 달리 xylose 함량이 계속 증가한 malic acid의 경우 본 온도범위 이상 (>190°C)에서 xylan이 충분히 분해되는 임계점이 나타날 것으로 예상된다. Furfural은 160-170°C부터 검출되었고, 특히, sulfuric acid의 경우 170°C 이상에서 furfural 함량이 최대 6.99%까지 급증하였고 xylose 함량은 3.93%까지 감소하며 가장 높은 furfural 전환율을 보였다. 촉매농도에 따라서는 sulfuric acid의 경우 xylose 함량이 감소되는 촉매농도 1-1.5%에서 furfural 함량도 급증하였으며 최대 5.21%를 나타냈다 (그림2-B). 반면 oxalic acid의 경우 촉매농도 증가에 따라 xylose, furfural 함량이 모두 증가하였고, malic acid의 경우 1.5%에서 xylose 함량이 최대를 보였으나, furfural 함량은 본 범위 내에서 유의미한 차이를 보이지 않아 촉매농도에 의해 받는 영향이 적은 것으로 사료된다.

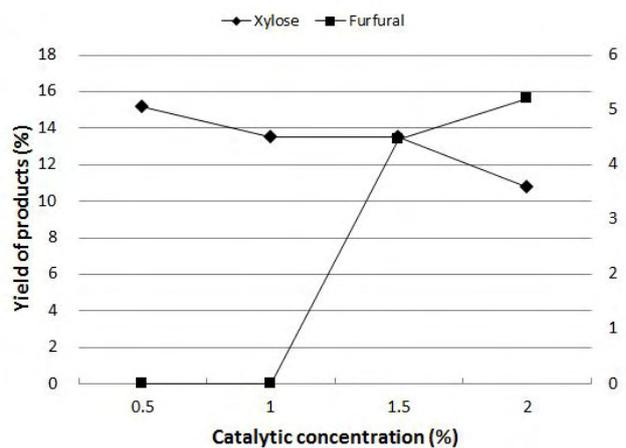
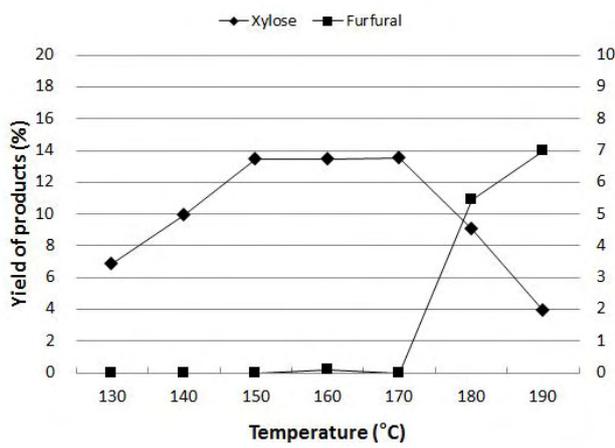


그림 3-1-49. Sulfuric acid 농도 및 반응온도에 따른 액상 내 xylose 및 분해산물 함량

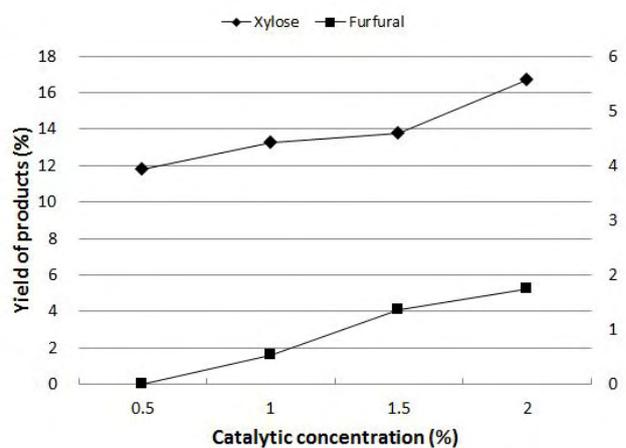
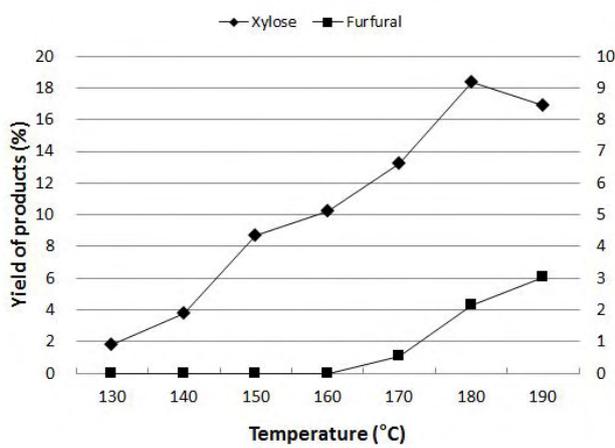


그림 3-1-50. Oxalic acid 농도 및 반응온도에 따른 액상 내 xylose 및 분해산물 함량

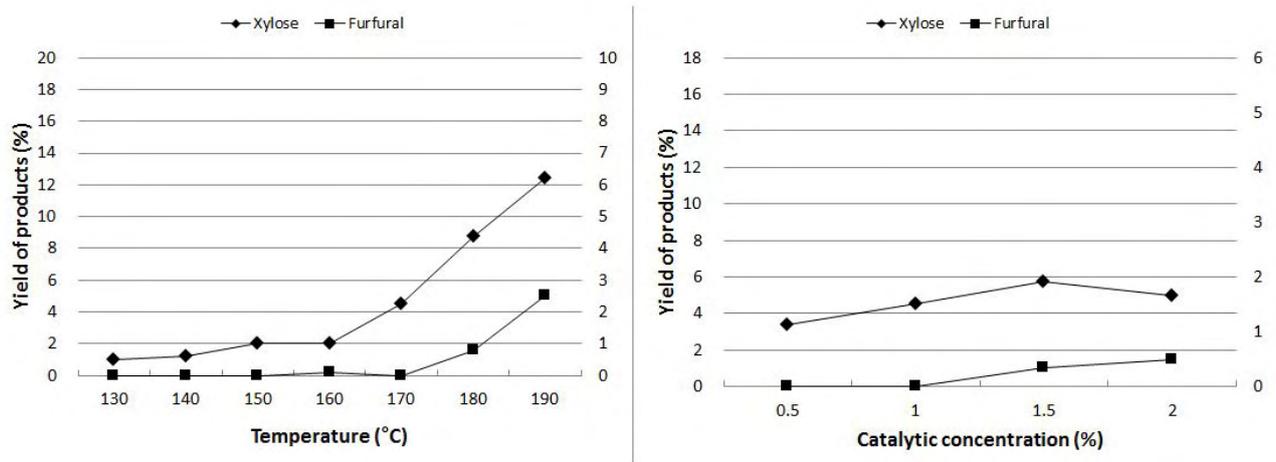


그림 3-1-51. Malic acid 농도 및 반응온도에 따른 액상 내 xylose 및 분해산물 함량

## 제 2절 유채박의 이차부산물을 이용한 친환경 접착제의 개발

현재 합판, 파티클보드, 중밀도섬유판, 복합 마루판재 등과 같은 목질계 판상재는 우수한 접착능, 저렴한 가격, 용이한 작업성 등을 보유한 합성수지 접착제인 요소 (urea-formaldehyde, UF), 멜라민 (melamine-formaldehyde, MF), 석탄산 (phenol-formaldehyde, PF) 수지와 같은 포름알데히드계 접착제를 사용하여 대부분 제조되고 있다. 그러나 최근 유가 상승으로 인한 합성수지 접착제의 가격 불안정, 기후변화 협약과 같이 환경에 대한 관심, 포름알데히드계 접착제 사용에 따른 새집증후군의 발병이 사회적으로 큰 이슈화되면서 새로운 접착제에 대한 관심과 연구가 시작되었으며, 이 가운데 원료의 수급이 안정한 대두와 같은 농작물, 산업 폐기물 및 부산물 등과 같은 원료에서 환경친화적인 접착제를 개발하는 연구의 필요성이 대두되었다. 최근 친환경 접착제의 원료로 단백질 (Kuo et al., 2001; Riebel et al., 1997; Steele et al., 1998), 탄수화물 (Christiansen et al., 1986), 리그닌 (Oh et al., 1994); Yang et al., 2007; Olivares et al., 1995), 탄닌 (Barbosa et al., 2000)과 같은 재생가능자원을 이용하는 방안이 시도되고 있으나, 이러한 천연계 접착제는 석유화학계에 비해 접착 강도와 내구성이 떨어지고, 현재 상황에서 가격경쟁력이 없어 리그닌과 탄닌과 같은 폐기물을 이용한 접착제만이 원료의 수급이 용이한 일부 나라에서 상용화되어 있는 실정이다.

최근 목재 접착제로써 전분 (Kuo et al., 1994), 대두박 (Yang et al., 2005; 2006a; 2006b)과 같은 농작물을 이용하는 연구가 다시 진행되고 있으며, 일부 성공적인 결과를 보여주었다. 그러나 국내에서 상기 원료에 대한 높은 구매 비용과 수급 곤란으로 친환경 접착제의 원료로 사용이 불가능한 상황이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 두부비지 (Oh et al., 2008; Yang et al., 2008; 2009)와 같이 무상 또는 매우 낮은 비용으로 대량의 원료 확보가 가능한 유기성 식품폐기물을 이용하여 목재 접착제를 조제하였으며, 합판과 무늬목 제조에 적용시켜 성공적인 결과를 얻었다. 그러나 두부비지 접착제는 점도가 높고 접착제 내에서 고형분 함량이 낮아 도포형 접착제로만 사용이 가능하였으며, 이 접착제의 경화에 석유화학계 접착제에 비해 긴 경화 시간과 높은 열압온도가 필요한 관계로 상용화를 추가적인 연구가 필요한 실정이다. 이와 같은 문제점은 접착제 제조에 사용될 원료의 단백질 함량을 높으면 어느 정도 해결될 수 있어 새로운 원료를 탐색하는 과정에서 두부비지에 비해 단백질을 많이 함유하고 있으며, 향 후 바이오 디젤을 국내에서 생산할 경우 용이하게 원료 확보가 가능한 유채박을 친환경 접착제의 원료로 사용하는 연구를 수행하게 되었다.

유채박은 유채씨 또는 캐놀라에서 식용유 및 바이오 디젤을 생산한 후 발생하는 부산물로 2008년 약 50만 톤의 유채씨가 인도, 중국, 캐나다로부터 수입되어 식용유 및 바이오 디젤의

원료로 사용되었으며, 이 생산 공정으로부터 25만 톤 정도의 유채박이 발생된 것으로 보고되었다 (농수산물 무역정보, 2008). 현재 국내에서 사용이 가능한 대부분의 유채박은 비료나 사료로 사용되고 있으며, 따라서 국내외 여러 곳에서 유채박의 재자원화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 유채박은 약 30%의 단백질과 40%의 전섬유소를 함유하고 있어 접착제의 원료로써 충분한 사용 가능성을 보유하고 있으나, 접착능과 내수성 향상을 위하여 구조적인 개량이 필요하다 (Lambuth et al., 1989). 본 연구에서는 유채박을 이용하여 접착제를 조제하고, 이렇게 조제된 접착제를 합판 제조에 적용시킨 후, 합판의 인장 전단강도 및 포름알데히드 방출량을 측정하여 결과를 토대로 유채박의 목질계 판상재료용 접착제로써 사용 가능성을 확인하고자 하였다.

## 1. 바이오디젤 생산 부산물인 유채박을 이용한 친환경 접착제의 개발

### 가. 실험방법

#### (1) 유채박의 이화학적 성질

본 연구에 사용된 유채박은 인도 및 중국에서 수입된 것으로 유기질 비료 제조업체인 (주) 대영 TMS (경기, 평택)에서 구입하였다. 먼저 유채박을 가정용 믹서로 분쇄한 후, 60mesh 이하의 분말을 유채박의 이화학적 성질 분석에 사용하였다 (그림 3-2-1). 한편 유채박과 유채씨의 성분 비교를 위하여 두 종류의 유채씨를 (주) KCI (충남, 대산)로부터 공급받아 분쇄한 후, 선별하여 60mesh 이하의 분말을 정량 분석에 이용하였다.

먼저 유채박 및 유채씨의 고형분 함량, 함수율 및 pH를 조사하였으며, 단백질, 전섬유소, 지방, 회분은 다음과 같은 방법에 의해 조사하였다. 단백질의 정량 분석은 시료 0.5g에 1 droplet의 분해촉매제, 1 ml 증류수, 10 ml 진한 황산 용액 (72%)을 넣고, multi-block digestion system에서 200°C로 분해를 시작하여 400°C까지 올리면서 1시간 동안 분해를 실시하였다. 분해가 완료된 시료를 30분 동안 실온에서 냉각시킨 후, Kjeldahl Protein/Nitrogen Analyzer로 총 질소량 (%)을 얻었으며, 총 질소량에 6.25를 곱하여 단백질량을 구하였다.

전섬유소는 2.5g의 탈지한 시료를 250 ml의 플라스크에 넣고 75 ml 증류수, 1g NaClO<sub>2</sub>, 0.2ml CH<sub>3</sub>COOH를 첨가한 후, 80°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 이 반응물을 glass filter (1G3)에 넣고 250 ml 증류수, 25 ml 아세톤을 이용하여 순차적으로 세척을 실시하였으며, 세척물을 전건시키고 무게를 측정하여 아래의 식에 의하여 전섬유소 함량을 구하였다.

$$\text{전섬유소함량(\%)} = \frac{[(\text{전건 전섬유소}(g) + \text{전건 glass filter}(g)) - \text{전건 glass filter}(g)]}{\text{전건탈지시료}(g)} \times 100$$

지방 함량은 둥근 flask를 105°C의 오븐에서 24시간 동안 전건시키고, 방냉시킨 후 무게를 측정하였다. 시료 2g를 thimble에 넣고 150 ml 알콜-벤젠 (bp: 78.4°C, 80.1°C)을 이용하여 soxhlet 장치에서 6시간 동안 반응시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거한 후 thimble을 전건시켰다. 전건된 thimble을 데시케이터에서 방냉시키고 무게를 측정한 후, 아래의 식에 의하여 지방 함량을 구하였다.

$$\text{지방함량(\%)} = \frac{[(\text{전건 추출농축액}(g) + \text{전건 flask}(g)) - \text{전건 flask}(g)]}{\text{전건시료}(g)} \times 100$$

회분 함량은 시료 1g을 도가니에 넣고 550°C의 회화로에서 3시간 동안 연소시킨 후 남아 있는 시료의 무게를 이용하여 구하였다.

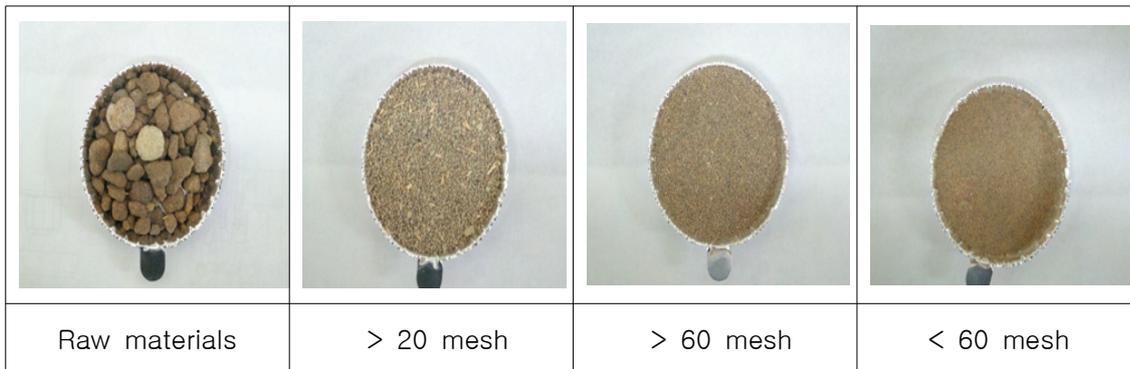


그림 3-2-1. 입자크기에 따른 유채박의 형상

## (2) 유채박 접착제의 조제

유채박 접착제의 조제에 있어, 유채박과 가교제로 첨가될 phenol-formaldehyde (PF) prepolymers 간의 가교결합을 증가시키기 위하여 유채박을 1% 및 3% 농도의 황산 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 수용액과 3% 농도의 산성아황산나트륨 (NaHSO<sub>3</sub>) 수용액을 이용하여 가수분해를 실시하였다. 즉 500 ml의 황산 또는 산성아황산나트륨 수용액에 190g의 유채박 분말을 첨가하여 70°C에서 60분간 가수분해 반응을 수행하였다. 그러나 1% 황산 수용액을 이용한 유채박 가수분해물의 경우 140g의 유채박 첨가시 점도가 크게 증가한 관계로 다른 유채박 가수분해물에 비해 낮은

고형분 함량을 보유한 가수분해물 (약 22%)을 준비하였다. 한편 황산 및 산성아황산나트륨을 이용한 유채박의 가수분해 여부에 따른 접착능 및 포름알데히드 방산량의 차이를 확인하기 위하여 70°C의 증류수를 이용하여 60분간 가수분해시킨 유채박 가수분해물을 준비하였으며, 이 가수분해물도 황산 또는 산성아황산나트륨 가수분해물과 마찬가지로 500 ml의 증류수에 190g의 유채박을 첨가하여 얻었다.

상기에서 언급했듯이 유채박 가수분해물에 대한 가교제로 사용된 PF prepolymers는 1몰의 페놀 (P)과 1.8몰의 포름알데히드 (F)를 냉각기가 설치된 반응기에 넣고 75±2°C에서 90분간 교반하면서 반응시킨 후, 95±2°C에서 60분간 추가적으로 반응시켜 1.8-F/P PF prepolymer를 조제하였다. 2.1- 및 2.4-F/P PF prepolymers도 페놀과 포름알데히드의 몰비를 조절하여 1.8-F/P PF prepolymer 방법과 동일하게 조제하였다.

각 PF prepolymers는 1몰의 페놀에 대해 0.1몰의 수산화나트륨을 첨가한 resole type을 사용하였다. 조제된 PF prepolymers의 최종 고형분 함량은 50% 내외였으며, 점도는 F/P의 몰비에 따라 50~150m·Pa·s로 조사되었다.

유채박의 가수분해와 PF prepolymers의 조제를 위해 사용된 모든 시약은 화학실험용 시약으로 덕산화학 (경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

유채박 접착제의 조제는 고형분 함량을 기준으로 70%의 유채박 가수분해물과 30%의 PF prepolymer를 혼합한 후, 70°C에서 10분간 충분히 교반하여 조제하였다.

### (3) 합판의 제조 및 물성 실험

합판 제조를 위하여 두께가 2.7mm인 라이에타 파인 단판 (2.55m×1.28m)을 이진산업 (인천, 남동)에서 구입하여 사용하였으며, 단판을 알맞은 크기 (300mm × 300mm)로 재단한 후, 향온항습기를 이용하여 단판의 함수율을 5%로 조절하였다. 재단된 단판에 일반 도료용 붓을 이용하여 도포량이 200g/m<sup>2</sup>되도록 조절하여 접착제를 양면에 도포하였다. 접착제가 도포된 단판의 상·하에 각각 한 장의 단판을 적층하기에 앞서 5분의 개방퇴적을 하였으며, 단판을 적층한 후 추가적으로 5분의 폐쇄퇴적을 실시하였다. 총 10분의 퇴적시간을 적용시킨 후, 140°C의 온도에서 5분간 12kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3매 합판을 제조하였다. 제조된 합판은 시편 절삭에 앞서 향온항습실에서 온도 20°C, 상대습도 65% 조건으로 함수율 12%에 도달할 때까지 조습처리를 하였다.

함수율 12%의 평형상태에 도달한 합판을 “KS F 3101 보통합판”에 제시된 인장 전단접착력 시험방법에 의거하여 알맞은 크기의 시편으로 절삭한 후, 그 시편에 대한 건조 및 준내수 상태에서 접착능 테스트를 실시하였다 (한국산업규격, 2006). 제조된 합판의 인장 전단강도는 만능

강도 시험기를 이용하여 1mm/min의 하중속도로 건조 상태에서 10개의 시편에 대해 테스트를 수행하였으며, 다른 10개의 시편은 70°C 온수에 2시간 침지시킨 후, 순차적으로 60°C 오븐에서 3시간 건조시킨 다음 건조 인장 전단강도 시험과 같은 방법에 따라 준내수 인장 전단강도를 측정하였다. 또한 두 조건의 상태에서 각 시편에 대한 목과율을 5% 단위로 육안으로 산정하여 조사하였다. 마지막으로 유채박 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 친환경 건축자재 단체 품질인증 시험방법의 규정에 따라 24시간 데시케이터법에 의하여 측정하여 조사하였다 (한국산업규격, 2005).

#### (4) 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구를 위한 실험 설계는 3 × 4 다원변량분석 (factorial design) 방법을 사용하였으며, 사용된 인자 (factor)로는 세 종류의 F/P 몰비와 네 종류의 유채박 가수분해물로 구성되어 있다. 측정된 데이터는 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 통계학적 분석이 수행되었으며, 그 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다 (SAS/STAT User's guide, 2002). 접착능과 포름알데히드 방산량에 대한 각 인자의 영향은 분산분석에 의해 조사되었으며, 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 실시하여 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지 분석하였다.

### 나. 결과 및 고찰

#### (1) 유채박 가수분해물과 유채박 접착제의 물성

표 3-2-1은 유채박 및 유채씨의 화학적 조성을 분석한 결과이다. 유채박은 주로 전섬유소 (41%)와 단백질 (30%)로 구성되어 있었으며, 지방 (12%), 수분 (9%), 회분 (8%)도 일부 함유되어 있는 것으로 조사되었다. 표 3-2-1에서 보는 바와 같이 유채박의 지방 함량은 유채씨에 비해 낮은 반면 단백질 및 회분의 함량이 증가하였는데, 유채씨로부터 채유하는 과정에서 지방이 추출됨에 따라 상대적으로 단백질과 회분의 함량이 증가하였으며, 전섬유소는 채유과정에서 수용성 당류가 용해됨으로써 함량이 감소된 것으로 생각한다. 한편, 유채박은 유채씨에 비해 많은 수분을 함유하였는데, 이 결과는 유채씨로부터 지방을 추출한 후 발생한 유채박을 운송 또는 보관하는 과정에서 수분을 흡수하여 나타난 것으로 추측된다.

표 3-2-1. 유채박의 화학적 조성 (unit: %)

	함수율	Wet-based solid content (Dry-based solid content)				
		Total	Protein	Holocellulose	Fat/oil	Ash
Rapeseed - I	3.48	96.52 (100)	23.22 (24.06)	43.11 (44.66)	25.81 (26.74)	4.38 (4.54)
Rapeseed-II	3.51	96.49 (100)	21.51 (22.29)	46.45 (48.14)	24.72 (25.62)	3.81 (3.95)
Rapeseed flour	9.24	90.76 (100)	29.58 (32.59)	41.47 (45.69)	11.67 (12.86)	8.04 (8.86)

유채박의 황산 수용액, 산성아황산나트륨 수용액, 열수 가수분해물의 물성 및 2,4-F/P PF prepolymers와 유채박 가수분해물을 이용하여 조제한 유채박 접착제의 성질을 표 3-2-2에 나타내었다. 열수를 이용하여 가수분해시킨 유채박 가수분해물 (이하 DW-RFH)의 경우 높은 고형분을 보유한 상태에서 점도가 낮았는데, 이 결과는 유채박 내에 존재하는 전섬유소 및 단백질 분자간의 결합이 유지된 상태에서 코일과 같이 꼬여있는 유채박의 삼차원적인 구조가 열에 의해 펼쳐짐 (unfolding)에 따라 친수성의 관능기가 많이 노출되면서 점도가 낮아진 것으로 생각한다 (Lambuth et al., 1989; Van der Riet et al., 1989). 1% 농도의 황산 수용액에서 가수분해시킨 유채박 (이하 1%-SA-RFH)은 DW-RFH에 비해 고형분 함량이 낮고 점도가 높았는데, 이는 가수분해를 위해 사용된 황산의 농도가 낮아 유채박의 주성분인 전섬유소 및 단백질의 일부 결합만 끊어지고 대부분의 구조가 유지되면서 전섬유소 성분이 팽윤된 결과에서 기인한 것으로 생각된다. 한편 3%의 황산 및 산성아황산나트륨 수용액을 이용한 유채박 가수분해물 (이하 3%-SA-RFH, 3%-SB-RFH)의 점도는 높은 고형분의 함량에도 불구하고 1%-SA-RFH에 비해 낮았는데, 이는 유채박 내에 함유된 주요 성분들의 결합이 끊어지면서 분자량이 감소됨에 따라 나타난 결과라 생각한다. 특히 3%-SB-RFH의 경우 산성아황산나트륨의 강한 환원력으로 결합이 쉽게 절단되면서 점도가 크게 감소한 것으로 생각된다. 상기 결과들을 확인하기 위하여 향후 각 가수분해 조건에서 유채박 가수분해물의 분자량을 측정하는 연구를 수행할 예정이다.

표 3-2-2. 유채박 가수분해물 및 유채박 접착제의 특성

		RH/PF <sup>a</sup>	Viscosity (cps)	pH	Solid content (%)
Rapeseed flour hydrolyzates	D-water	100/0	1,250	5.4	26.17
	1%-SA <sup>c</sup>	100/0	2,650	1.19	22.84
	3%-SA <sup>c</sup>	100/0	2,190	1.06	24.22
	3%-SB <sup>d</sup>	100/0	1,220	5.07	23.49
Rapeseed flour-based adhesive resins <sup>b</sup>	D-water	70/30	4,050	6.22	36.12
	1%-SA <sup>c</sup>	70/30	> 5,000	2.45	32.70
	3%-SA <sup>c</sup>	70/30	4,230	1.98	33.87 <sup>a</sup>
	3%-SB <sup>d</sup>	70/30	3,890	5.79	33.12

RH/PF ; 유채박 가수분해물/PFprepolymer

<sup>b</sup> 유채박 가수분해물+2.4몰비 PF prepolymer

<sup>c</sup> 황산가수분해조건

<sup>d</sup> 산성아황산나트륨가수분해조건

유채박 가수분해물 (RFH)과 PF prepolymer로 조제한 유채박 접착제는 32.70 - 36.12%의 고형분에 4,000 - 5,000cps 이상의 점도를 보유하고 있다. 따라서 충전제나 증점제를 첨가하여 사용되고 있는 기존의 도포형 접착제에 비해 생산 공정의 단순화가 가능할 것으로 생각한다. 그러나 3%-SA-RFH로 조제한 유채박 접착제의 경우 매우 낮은 pH로 합판 또는 기타 도포형 접착제로 적용시 목재 표면의 열화에 대한 주의가 필요하며, 따라서 유채박의 알칼리 가수분해물과 혼합하는 방식을 적용하여 pH의 조절하는 방안이 고려되어야 할 것으로 생각한다.

## (2) PF prepolymer의 F/P 몰비의 영향

그림 3-2-2는 유채박 접착제로 제조된 합판에서 PF prepolymer의 포름알데히드와 페놀의 몰비가 인장 전단강도 및 목과율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 건조 상태에서 인장 전단강도는 2.4-F/P로 조제한 접착제에서 가장 높았으며, 1.8-F/P와 2.1-F/P 간에는 차이가 없었으

며, 준내수 조건에서의 인장 전단강도는 2.1-F/P에서 가장 높았고 1.8-F/P 그리고 2.4-F/P 순으로 조사되었다 (그림 3-2-2-상). 일반적으로 준내수 조건에서 인장 전단강도는 접착제의 경화 정도를 확인할 수 있는 기준으로 F/P 몰비가 높을수록 접착제의 경화를 위해 많은 에너지가 필요하며, 따라서 본 연구에서 사용된 열압조건이 높은 F/P 몰비로 조제된 유채박 접착제의 완전 경화를 위해 충분한 에너지가 공급되지 못함으로써 낮은 인장강도를 나타낸 것으로 생각한다.

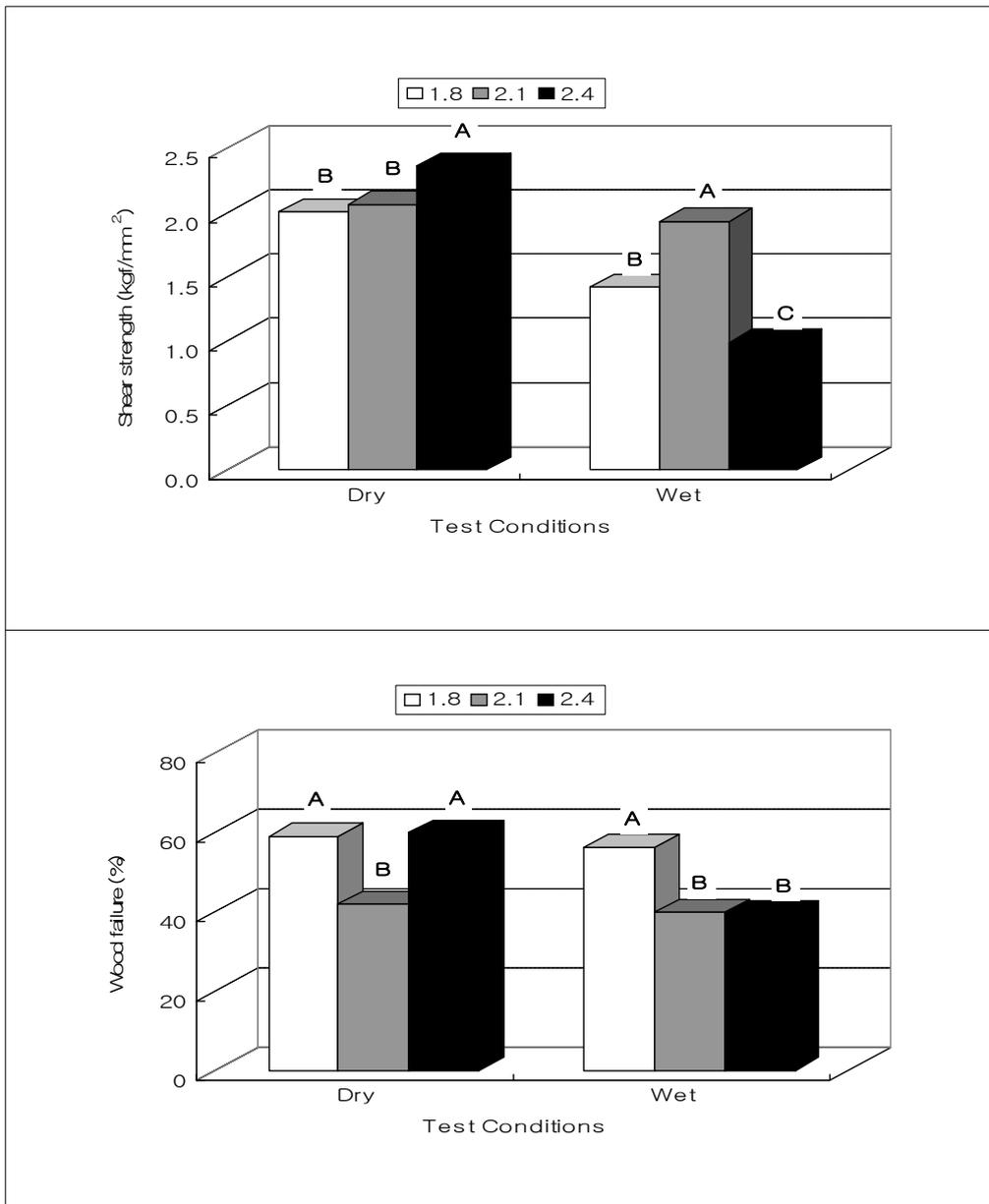


그림 3-2-2. 유채박 접착제 조 제조한 합판의 인장강도 및 목파율에 대한 포름알데히드와 페닐의 몰비의 영향(그림에서 기둥위의 다른 글자는 5% 유의수준(p=0.05)에서 차이가 있음을 나타냄)

목과율은 일반적으로 접착제의 침투 정도와 밀접한 관련이 있다. 예를 들면, 접착제가 목재의 조직 내로 적절한 침투가 발생하지 않았거나 과도한 침투가 일어났을 경우 목과율은 낮은 값을 나타낸다. 본 연구의 목과율 값은 테스트 조건에 상관없이 1.8-F/P로 조제한 접착제가 2.1-F/P 및 2.4-F/P보다 높거나 차이가 없었다 (그림 3-2-2-하). 이와 같은 결과는 PF prepolymer의 F/P 몰비가 높을 경우 유채박 가수분해물과의 가교결합 정도가 증가하여 접착제의 분자량이 크게 증가함으로써 열압과정 중에 목재 내로 적절한 침투가 일어나지 않음으로써 발생한 결과라 추측한다. 상기 결과들을 토대로 유채박 접착제의 경화 정도 향상과 목재 내로 최적 침투를 위해 1.8- 또는 2.1-F/P PF prepolymer를 사용하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

### (3) 유채박의 가수분해 조건의 영향

유채박 접착제로 제조한 합판에서 유채박의 가수분해 조건이 인장 전단강도 및 목과율에 미치는 영향에 대해 그림 3-2-3에 나타내었다. 건조 및 준내수 조건에서 인장 전단강도는 DW-RFH 접착제에서 가장 높았으며, 3%-SA-RFH, 3%-SB-RFH, 1%-SA-RFH 순이었으며 (그림 3-2-3-상), 목과율은 3%-SA-RFH가 가장 높았으며, DW-RFH, 3%-SB-RFH, 1%-SA-RFH 순으로 조사되었다 (그림 3-2-3-하).

상기와 같은 결과는 DW-RFH의 경우 구조적으로 unfolding이 일어나고, 3%-SA-RFH는 가수분해에 의해 분자량이 적절하게 줄어들면서 많은 관능기가 노출되어 PF prepolymers와 적절한 가교결합을 형성하고 열압과정 중에 인접한 목재 단판에 접착제가 적절하게 침투되어 다른 가수분해물에 비해 접착력이 우수한 것으로 생각한다. 반면 3%-SB-RFH의 경우 유채박의 단백질 성분 가운데 cystein의 disulfide 결합이 끊어지면서, PF prepolymer와 가교 결합이 일어나게 된다. 따라서 DW-RFH 또는 3%-SA-RFH에 비해 가교결합 가능성이 높아지고, 결과적으로 분자량이 급속히 증가하여 열압시 목재 조직 내로 적절한 침투가 일어나지 않아 DW-RFH 또는 3%-SA-RFH에 비해 인장 전단강도 및 목과율이 낮은 것으로 생각한다 (Lambuth et al., 1989; Van der Riet et al., 1989).

이와 같은 추론은 3%-SB-RFH로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량은 가수분해 조건과 상관없이 매우 낮았는데, 이는 유채박 가수분해물과 PF prepolymer 간에 가교결합 정도가 크게 증가됨으로써 접착제의 분자량이 커졌으며, 결과적으로 가교결합에 참여하지 못한 유리 포름알데히드가 상대적으로 감소된 결과에서 쉽게 확인할 수 있다.

한편 1%-SA-RFH로 조제한 접착제는 점도가 다른 접착제에 비해 상당히 높았으며, 이는

접착제의 분자량이 크게 증가하여 열압시 접착제의 적절한 침투가 일어나지 않아 가장 낮은 인장강도 및 목파율을 보인 것으로 생각한다. 따라서 DW-RFH 또는 3%-SA-RFH를 유채박 접착제 조제시 사용하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

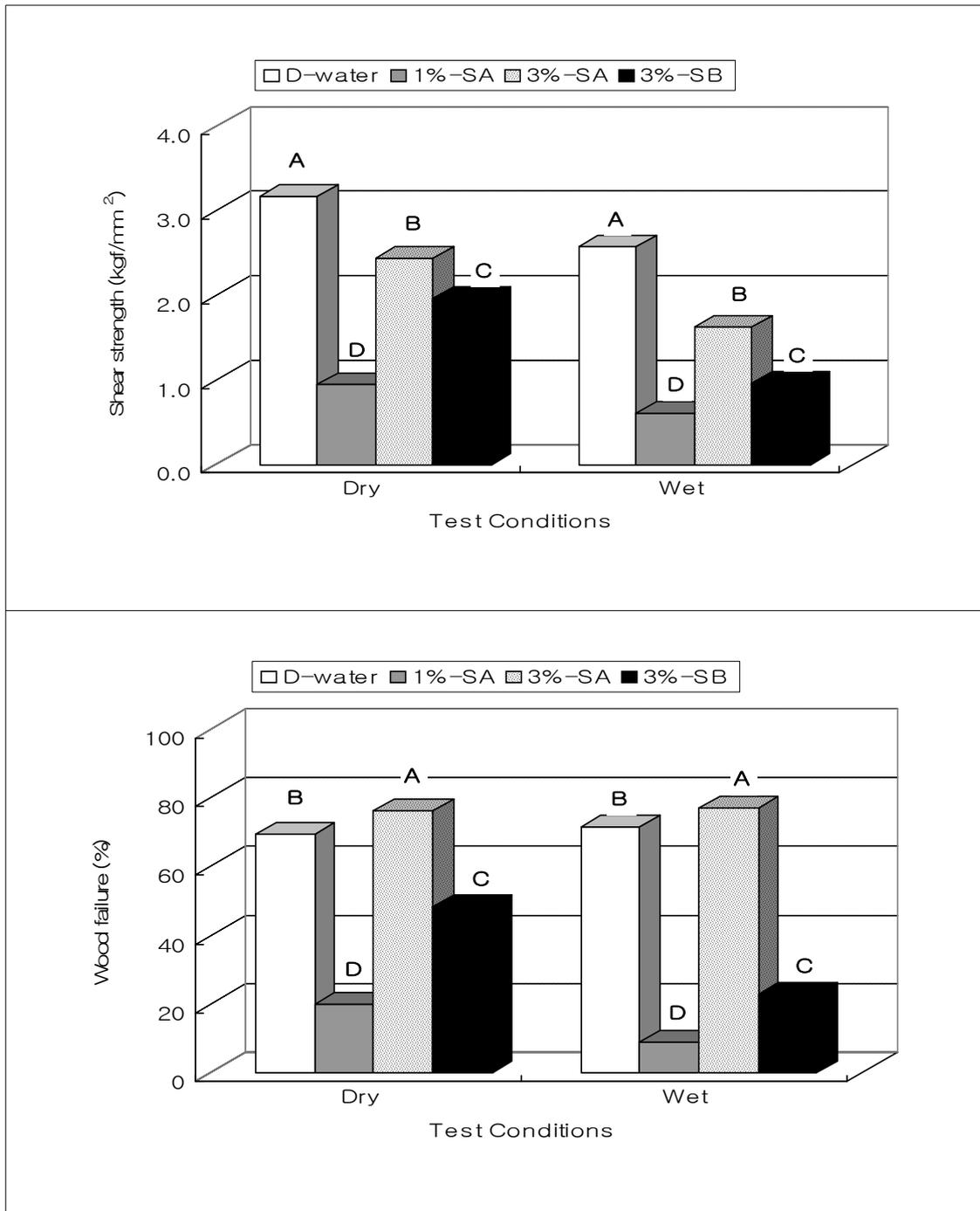


그림 3-2-3. 유채박 접착제 조제한 합판의 인장강도 및 목파율에 대한 가수분해조건의 영향 (그림의 기둥의 다른 글자는 5% 유의수준(p=0.05)에서 차이가 있음을 나타냄)

(4) PF prepolymer와 유채박의 산가수분해 조건의 상호영향

건조 상태에서 인장 전단강도와 목파율에 대한 PF prepolymer의 F/P 몰비와 유채박의 가수분해 조건의 상호 효과를 그림 3-2-4에 나타내었다. 인장 전단강도 및 목파율은 1.8-과 2.1-F/P 몰비에서 DW-RFH로 조제한 접착제에서 매우 높았으나, 2.4-F/P 몰비에서 크게 감소한 반면 3%-SA-RFH로 조제한 접착제에서는 반대의 결과를 보여주었다.

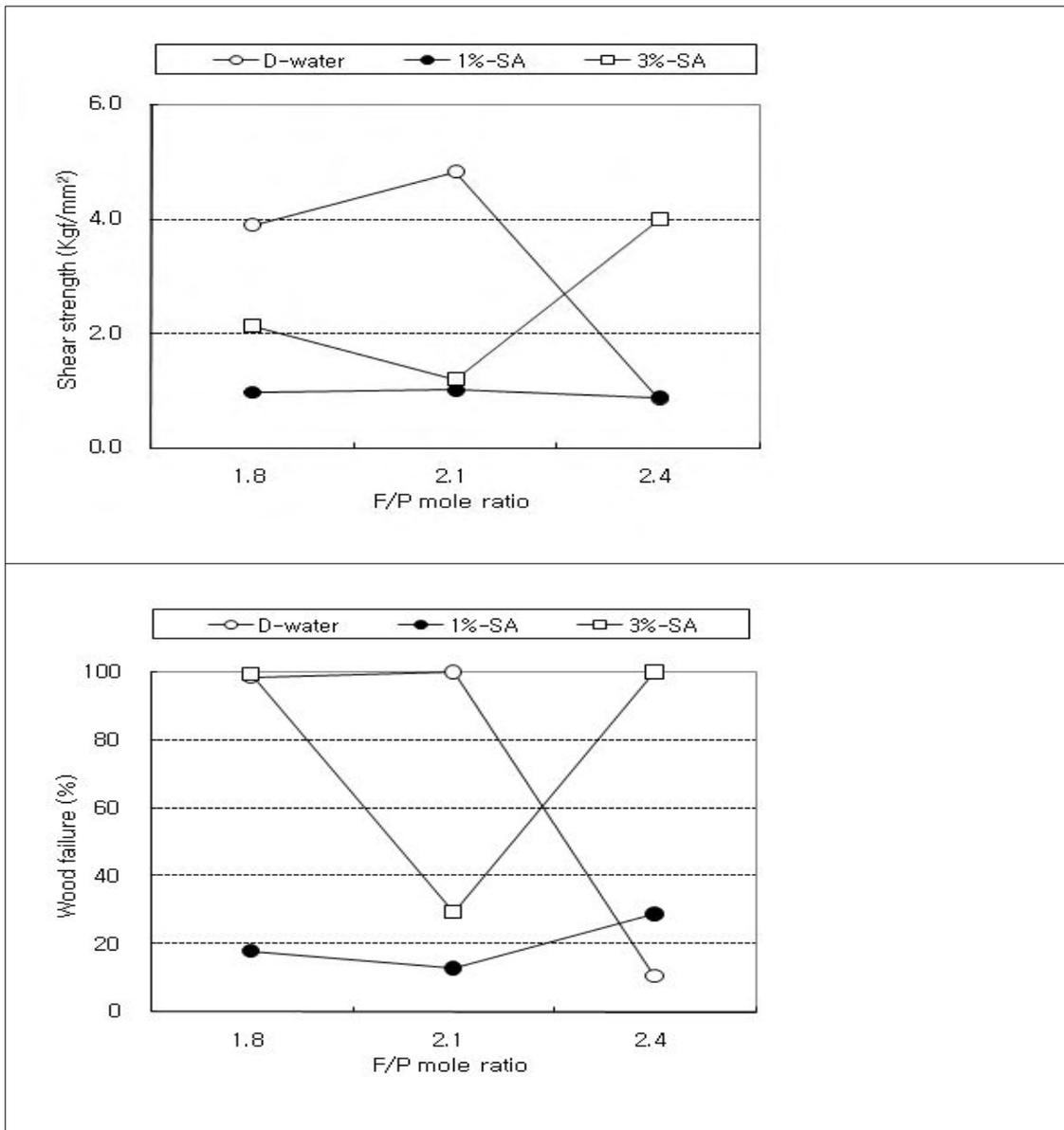


그림 3-2-4. 유채박 접착제조 제조한 합판의 건조 인장강도 및 목파율에 대한 가수분해조건과 몰비의 연관 효과

한편 1%-SA-RFH로 조제한 접착제를 이용한 합판의 인장 전단강도와 목파율은 PF

prepolymer의 종류와 상관없이 낮은 값을 유지하였다. 이와 같은 결과는 접착제의 분자량과 접착제의 목재 조직 내로의 침투와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각한다. 예를 들면 DW-RFH와 2.4-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제의 경우 분자량이 1.8-F/P 또는 2.1-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제보다 크기 때문에 열압과정 중에 적절한 침투가 일어나지 않아 인장강도 및 목파율이 낮은 것으로 추측되며, 반대로 3%-SA-RFH는 F/P 몰비의 향상과 함께 분자량이 적절하게 증가하여 접착제의 과도한 침투를 억제시킴으로써 인장강도 및 목파율이 상승한 것으로 판단된다.

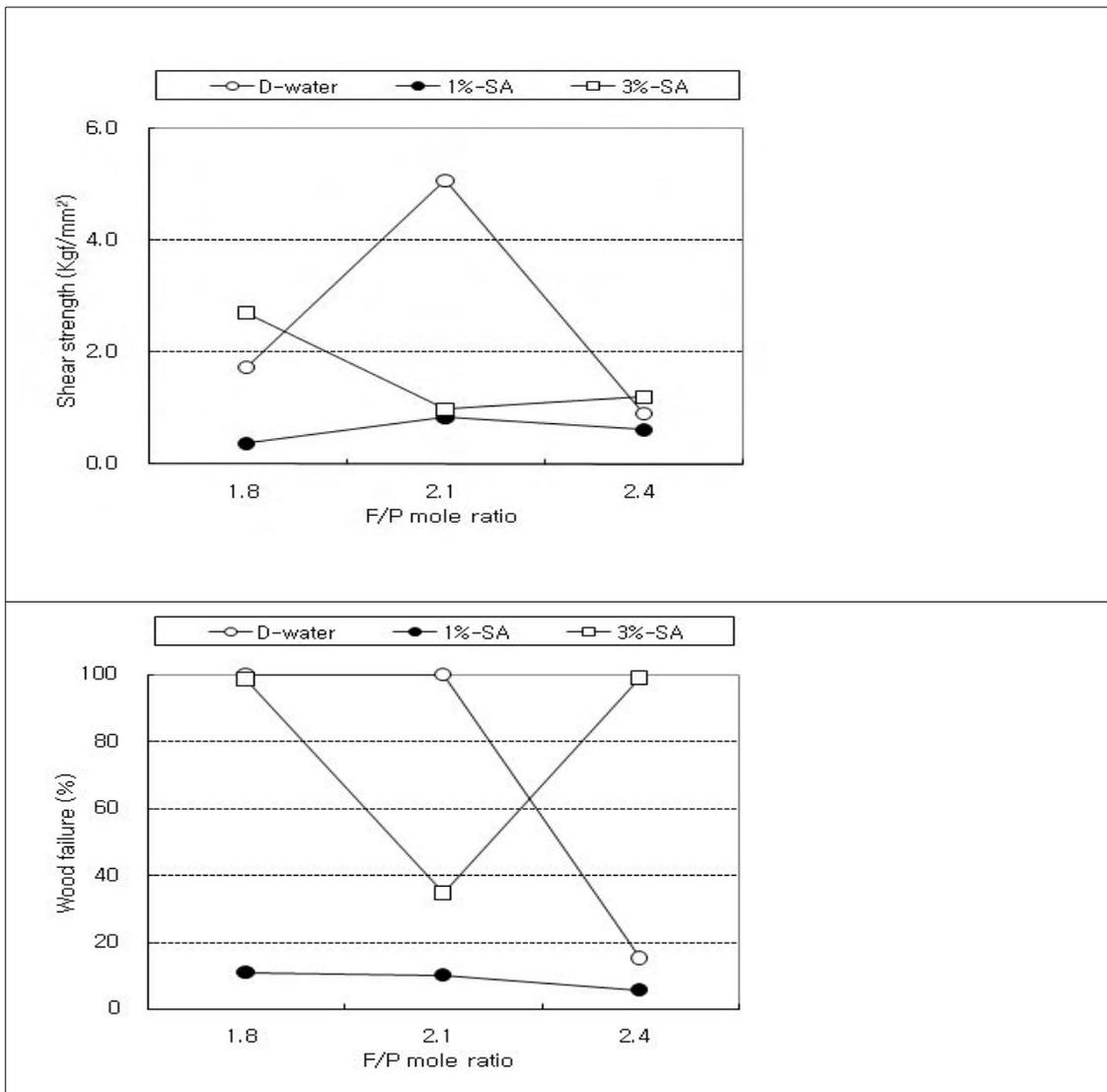


그림 3-2-5. 유채박 접착제 제조한 합판의 습윤 인장강도(윗 그림) 및 목파율(아래 그림)에 대한 가수분해조건과 몰비의 연관 효과

그림 3-2-5는 어떠한 유채박의 가수분해 조건에서 PF prepolymer의 F/P 몰비에 의한 준내

수 조건에서의 인장 전단강도 및 목과율의 영향을 보여준다. 1%-SA-RFH로 제조한 합판의 준내수 인장강도와 목과율은 F/P 몰비에 상관없이 낮았으나, DW-RFH는 1.8- 과 2.1-F/P의 PF prepolymer로, 3%-SA-RFH는 2.4-F/P의 PF prepolymer로 조제한 접착제를 이용하여 제조한 합판에서 우수한 인장 전단강도 또는 목과율을 가진 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 상기에서 언급한 바와 같이 접착제의 분자량과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각하며, 따라서 접착제가 목재 내로 적절한 침투를 위해 알맞은 분자량을 조사하는 연구가 필요할 것으로 생각한다.

(5) 포름알데히드 방산

그림 3-2-6은 유채박 접착제를 이용하여 제조한 합판 시편의 포름알데히드 방산량 결과를 보여준다. 1.8-, 2.1-, 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제의 포름알데히드 방산량은 각각 0.64, 1.42, 3.59 mg/L로 측정되었으며, 따라서 PF prepolymer의 F/P 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량도 증가하는 것으로 나타났다. 특히 2.4-F/P PF prepolymer와 함께 조제한 유채박 접착제의 경우 3%-SB-RFH로 조제한 경우를 제외하고 많은 양의 포름알데히드를 방산하는 것으로 조사되었다. 이는 높은 몰비의 포름알데히드가 접착제 조제에 사용되어 유채박 가수분해물에 가교결합을 하지 못한 유리 포름알데히드가 방산된 결과라 생각한다. 따라서 낮은 F/P 몰비의 PF prepolymer를 이용한 유채박 접착제에 대한 연구가 향후 필요할 것으로 생각한다.

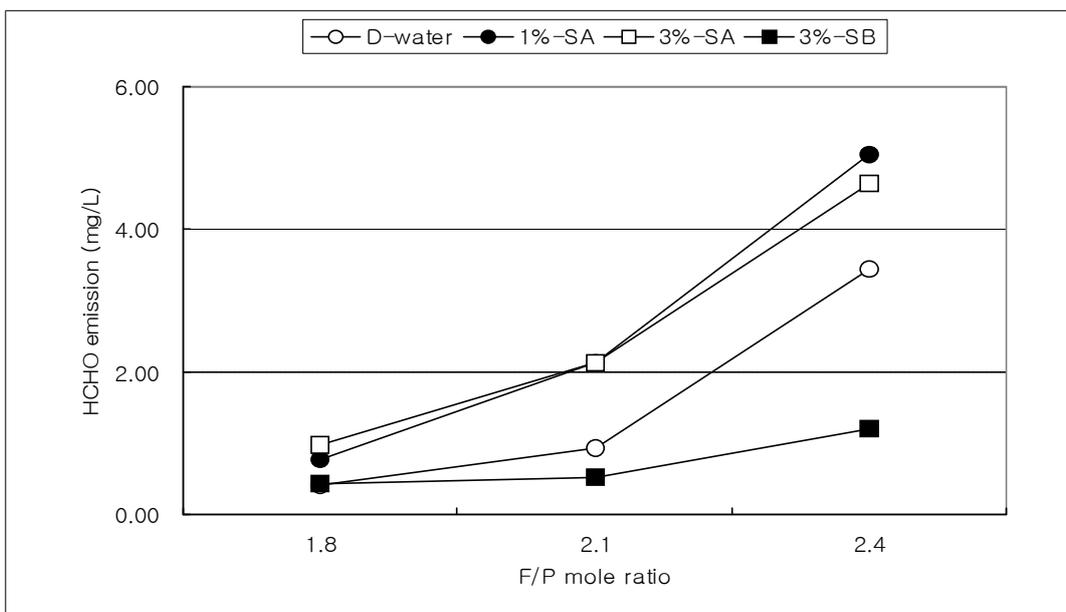


그림 3-2-6. 유채박 접착제조 제조한 합판의 포름알데히드 방산량

한편 유채박의 가수분해 조건에 따른 포름알데히드 방산량 결과를 보면, 1%-SA-RFH (2.65 mg/L)와 3%-SA-RFH (2.58 mg/L)로 조제한 접착제에서 가장 많은 양의 포름알데히드를 방산하였으며, DW-RFH로 조제한 접착제는 1.59 mg/L를 방산하여 1%-SA-RFH 및 3%-SA-RFH에 비해 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 1%-SA-RFH 또는 3%-SA-RFH와 PF prepolymer간 가교결합 정도의 부족과 접착제의 미경화에 따른 유리 포름알데히드의 증가로 인해 기인한 것으로 판단된다.

한편 3%-SB-RFH로 조제한 접착제에서 가장 낮은 양의 포름알데히드 (0.72 mg/L)가 방산되었는데, 이는 산성아황산나트륨이 유채박의 단백질 구성성분인 cystein의 disulfide 결합을 끊으면서 생성된 관능기에 PF prepolymer가 가교결합을 함으로써 유리 포름알데히드의 양이 현격히 감소하였으며, 결과적으로 포름알데히드 방산량이 크게 감소한 것으로 추정된다 (Lambuth et al., 1989; Van der Riet et al., 1989). 따라서 포름알데히드 방산량을 저감하기 위해 F/P 몰비가 낮은 PF prepolymer를 접착제 조제에 사용하거나 유채박을 DW 또는 3%-SB로 가수분해한 반응물을 접착제 조제에 이용해야 할 것으로 생각하며, 이 결과를 토대로 KS M 1998-4에서 규정된 E0급의 포름알데히드 평균 방산량 (0.5 mg/L)에 접근하기 위한 접착제 제조 및 적용 조건에 대해 추가 연구가 필요할 것으로 생각한다 (한국산업규격, 2006).

#### 다. 결론

SA- 또는 SB-RFH와 PF prepolymers로 조제한 유채박 접착제는 가수분해 조건에 따라 점도와 고형분 함량에 차이가 발생하였으며, 특히 3%-SA-RFH와 3%-SB-RFH를 이용하여 조제한 접착제의 경우 높은 고형분 함량에 대해 상대적으로 낮은 점도로 용이한 취급성과 적용성을 보유하고 있었다. 한편 전단 인장강도 및 목파율은 접착제 내에서 가교제로 사용된 PF prepolymers의 F/P 몰비가 증가함에 따라 대부분 감소하거나 차이가 없는 것으로 조사되었다. 유채박의 가수분해 조건에 따른 전단 인장강도 및 목파율은 3%-SA-RFH와 DW-RFH에서 높았으며, 다음으로 3%-SB-RFH, 1%-SA-RFH 순이었다. 포름알데히드 방산량은 PF prepolymer의 F/P 몰비의 증가와 함께 증가하였으며, 1%-SA-RFH와 3%-SA-RFH를 이용한 접착제에서 DW-RFH를 이용한 접착제보다 높은 것으로 조사되었다.

한편 3%-SB-RFH를 사용한 접착제의 경우 PF prepolymer의 F/P 몰비에 상관없이 1.0mg/L 이하의 포름알데히드를 방산하는 것으로 조사되어 유채박 접착제의 포름알데히드 방산량 저하를 위해 유채박의 가수분해에 일정 농도의 산용액과 함께 산성아황산나트륨을 첨가하는 방안 등에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 전반적으로 유채박 접착제로 제조한 합판의 인장 전

단강도와 목파율은 KS F 3101의 보통합판에 관한 최소 규정치인 0.6 N/mm<sup>2</sup>와 50%를 초과하였으며, 특히 1.8- 또는 2.1-F/P PF prepolymer와 DW-RFH 또는 3%-SA-RFH를 이용하여 조제한 접착제의 경우 매우 우수한 접착능을 보였다. 또한 포름알데히드 방산량은 1.8-F/P PF prepolymer와 3%-SB-RFH 또는 DW-RFH로 조제한 접착제로 제조한 대부분의 합판에서 KS M 1998-4에서 규정된 E0급 (0.5 mg/L)에 접근하는 결과를 보여주었다.

결과적으로 1.8-F/P PF prepolymer와 DW-RFH로 조제한 유채박 접착제가 친환경 목재 접착제로써 합판 생산을 위한 최적 조건으로 판단된다. 그러나 유채박 접착제의 상용화를 위해 접착제 내의 고형분 함량을 증가시켜 열압시간을 줄이는 방안과 이렇게 조제된 접착제의 최적 합판 적용 조건을 찾는 연구가 향후 필요할 것으로 생각한다.

## 2. 유채박의 알칼리 가수분해물을 이용한 합판용 접착제의 개발

### 가. 재료 및 방법

#### (1) 재료

본 연구에 사용된 유채박은 유기비료를 제조하기 위해 (주) 대영 TMS (경기, 평택)에서 중국 및 인도에서 수입된 것을 구입하여 사용하였으며, 접착제 제조에 앞서 가정용 믹서로 분쇄한 후, 60mesh 이하의 분말을 친환경 접착제의 원료로 사용하였다. 유채박의 개량을 위해 사용된 수산화나트륨 (NaOH)과 phenol-formaldehyde (PF) prepolymers를 조제하기 위해 사용된 페놀, 포르말린 등은 화학실험용 시약을 구입하여 사용하였다.

합판 제조를 위해 사용된 단판은 라이에타 파인 (*Pinus radiata* D. Don) 단판으로 국내 합판생산 공장(이건산업)에서 구입하여 사용하였다. 사용된 단판의 두께는 2.7mm이며, 합판 제조에 앞서 함수율은 5%로 조절하였다.

#### (2) 유채박의 이화학적 성질

유채박의 목질계 판상재료용 접착제 원료로서 이용 가능성을 확인하기 위하여 기초 자료인 고형분 함량, 함수율 및 pH를 조사하였으며, Van der Riet et al. (1989)이 수행한 방법에 의해 단백질, 전섬유소, 지방, 회분 등의 화학적 성분을 조사하였다.

### (3) 유채박 접착제의 조제

유채박의 이화학적 성질 개량을 위하여 수산화나트륨을 이용하여 가수분해를 실시하였으며, 수산화나트륨의 농도에 따른 접착능 및 포름알데히드 방산량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1% 및 3%의 수산화나트륨 수용액에 유채박 분말을 넣고 80°C에서 60분간 가수분해를 실시하였다. 또한 유채박의 알칼리 가수분해 여부에 따른 접착능과 포름알데히드 방산량 결과를 비교하기 위하여 증류수를 이용하여 80°C에서 60분간 반응시킨 유채박 가수분해물도 접착제 조제에 사용하였다.

PF prepolymer는 포름알데히드와 페놀의 몰비를 1.8/1, 2.1/1, 2.4/1로 조절하여 3 종류를 조제하였으며, 이 때 페놀과 수산화나트륨의 몰비를 0.1로 고정하였다. PF prepolymer의 조제는 반응기에 페놀, 포름알데히드 및 수산화나트륨을 넣고 75°C에서 90분간 교반하면서 1차 반응을 완료한 후, 나머지 수산화나트륨을 넣고 95°C에서 60분간 추가적으로 교반하여 2차 반응을 시켜 실험실에서 합성하였다. 조제된 PF prepolymers의 최종 고형분 함량은 50% 내외였으며, 점도는 50 - 150m·Pa·s로 나타났다.

유채박 접착제의 합성은 세 종류의 유채박 가수분해물 (0%, 1%, 3%)과 세 종류의 PF prepolymers (1.8-PF, 2.1-PF, 2.4-PF)를 고형분 함량을 기준으로 70/30으로 조정하여 혼합한 후, 70°C에서 10분간 교반하면서 총 9종류의 합판용 접착제를 조제하였다.

### (4) 합판 제조 및 물성 평가

건조된 단판을 알맞은 크기 (30cm × 30cm)로 재단한 후 조제된 접착제를 도료용 붓을 사용하여 단판에 도포량이 200g/m<sup>2</sup>되도록 양면 도포를 실시하였다. 도포된 단판의 상·하에 각각 한 장의 단판을 적층하였으며, 적층된 단판을 열압 공정에 투입하기에 앞서 개방퇴적시간과 폐쇄퇴적시간을 각각 5분으로 조절하였다.

합판제조에 사용된 열압기의 온도는 140°C, 압력은 12kg/cm<sup>2</sup>, 그리고 열압시간은 5분으로 고정하였다. 열압을 마친 후, 각 합판은 접착력 및 포름알데히드 방산량 측정시까지 조습실에서 조습처리하였다.

접착력 시험은 “KS F 3101 보통합판”에 제시된 인장 전단 접착력 시험방법에 의거하여 건조 및 준내수 조건에서 각각 접착력 테스트를 실시하였다. 인장 전단 접착력은 만능강도 시험기로 건조 상태 조건에서 10개의 시험편에 대해 테스트를 수행하였으며, 다른 10개의 시험편에 대해서는 70°C의 온수에 두 시간동안 침지와 순차적으로 60°C의 오븐에서 3시간 건조시킨 후, 인장 전단강도 테스트를 수행하였으며, 인장강도와 목파율로 접착능을 측정하였다.

제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 친환경 건축자재 단체의 품질인증 시험방법 규정에 따라 24시간 데시케이터법으로 측정하였다.

(5) 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구에 사용된 인자 (factor)는 세 종류의 F/P 몰비와 세 종류의 유채박 가수분해물로 구성되어 있으며, 따라서 3 × 3 다원변량분석 (factorial design)에 따른 실험설계 방법을 도입하여 데이터 분석을 수행하였다.

측정된 건조 및 준내수 조건에서 집착력과 포름알데히드 방산 결과에 대한 데이터는 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 통계학적 분석을 수행하였으며, 그 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다 (SAS, 2002). 상기 측정치에 대한 각 인자의 영향은 분산분석에 통하여 확인하였으며, 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 수행하여 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지 분석하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) 유채박의 이화학적 성질

표 3-2-3. 유채박의 화학적 조성(%)

	Protein	Holocellulose	Fat/oil	Moisture	Ash
Rapeseed - I	23.22	43.11	25.81	3.48	4.38
Rapeseed-II	21.51	46.45	24.72	3.51	3.81
Rapeseed flour	29.58	41.47	11.67	9.24	8.04
Soybean	37.40	40.22	11.34	5.52	5.52

유채박의 화학적 조성을 확인한 결과, 41%의 전섬유소, 30%의 단백질, 12%의 지방, 9%의 수분, 8%의 회분을 함유하고 있는 것으로 조사되었다 (표 3-2-3). 유채박의 지방 함량은 유채씨에 비해 낮은 반면 단백질 및 회분의 함량이 유채씨와 비교하여 증가한 이유는 채유과정에

서 지방이 추출되며 상대적으로 단백질과 회분의 함량이 올라갔으며, 전섬유소의 함량이 감소한 것은 채유과정에서 수용성 당류가 추출된 결과라 예상된다. 한편, 유채박의 함수율은 유채씨 및 대두의 함수율에 비해 높았는데, 이는 유채씨로부터 오일을 추출한 후 발생한 유채박을 운송 또는 보관하는 과정에서 수분을 흡수하며 함수율이 상승한 것으로 추측된다.

(2) 유채박 가수분해물 및 유채박 접착제의 물성

표 3-2-4는 유채박의 알칼리 및 증류수 가수분해물, 그리고 유채박 가수분해물과 phenol-formaldehyde (PF) prepolymer로 조제한 유채박 접착제의 물성을 보여주고 있다. 1%의 수산화나트륨 용액 (이하 1%-NaOH)에 반응시켜 얻은 유채박 가수분해물은 낮은 고형분 함량과 매우 높은 점도를 보였는데, 이 결과는 유채박에 함유되어 있는 전섬유소 물질의 팽윤에 의한 것이라 판단된다.

그러나 3% 수산화나트륨 용액 (이하 3%-NaOH)에서는 높은 고형분 함량에 비해 점도가 크게 감소하였는데, 이는 유채박 내에 함유된 전섬유소, 단백질과 같은 조성분들의 결합이 높은 알칼리 조건에서 끊어지면서 분자량이 크게 감소함에 따라 나타난 결과라 생각한다.

한편 증류수 (이하 D-water)만을 이용한 유채박 가수분해물의 경우 높은 고형분을 보유한 상태에서 점도가 낮은 것으로 조사되었는데, 이 결과는 유채박 내에 존재하는 전섬유소 및 단백질 분자간의 결합이 유지된 상태에서 코일과 같이 꼬여있는 유채박의 삼차원적인 구조가 열에 의해 펼쳐짐 (unfolding)에 따라 친수성의 관능기가 많이 노출되면서 점도가 낮아진 것으로 생각한다 (Lambuth et al., 1989).

표 3-2-4. 유채박 가수분해물과 유채박 접착제의 특성

	Rapeseed flour hydrolyzates <sup>a</sup>			Rapeseed flour-based adhesives <sup>b</sup>		
	1% NaOH	3% NaOH	증류수	1% NaOH	3% NaOH	증류수
RH/PF <sup>a</sup>	100/0	100/0	100/0	70/30	70/30	70/30
Viscosity (m · Pa · s)	> 5,000	1,670	1,250	> 5,000	3,690	4,050
pH	9.92	12.57	5.4	10.03	10.59	6.22
Solid content (%)	19.73	25.86	26.17	26.08	34.14	36.12

RH/PF ; 유채박 가수분해물/PFprepolymer

<sup>b</sup> 유채박 가수분해물과 2.4 몰비의 PF prepolymer로 제조된 접착제

유채박 가수분해물과 PF prepolymer로 조제한 유채박 접착제의 성질은 26.08~36.12%의 고형분 함량에 매우 높은 점도를 보유한 것으로 나타났다. 따라서 추가적으로 충전제나 증점제의 첨가없이 도포형 접착제로 사용될 수 있을 것으로 판단한다. 그러나 3%-NaOH로 조제한 접착제의 경우 pH가 너무 높아 목재 접착제로 합판 제조에 사용시 목재 표면의 열화를 일으킬 수 있는 가능성이 있어 적용 시 주의가 필요할 것으로 판단된다.

### (3) 건조상태 인장 전단강도 및 목과율

그림 3-2-7은 유채박 접착제로 조제한 합판의 건조 상태 인장 전단강도 및 목과율에 대해 가교제로 사용된 PF prepolymer의 포름알데히드와 페놀 (이하 F/P)의 몰비 및 유채박의 가수분해 조건의 영향을 보여준다. 유채박 접착제로 제조한 합판의 건조상태 인장 전단강도 및 목과율은 접착제 내에서 가교제로 사용된 PF prepolymers의 F/P 몰비가 증가함에 따라 감소하였는데 ( $p=0.01$ ), 이는 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer가 유채박 가수분해물과의 가교결합 정도를 증가시키고 결과적으로 접착제의 분자량이 증가함에 따라 열압과정 중에 목재 내로 적절히 침투되지 않음으로써 발생한 결과라 추측한다.

유채박의 가수분해 조건에 따른 건조 상태에서의 인장 전단강도 및 목과율은 D-water 접착제에서 가장 높았으며, 3%-NaOH, 1%-NaOH 순으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ). 이와 같은 결과는 D-water 유채박 가수분해물의 경우 구조적으로 unfolding이 발생함으로써 많은 관능기가 노출되고 결과적으로 PF prepolymers와 유채박 가수분해물 사이에 적절한 가교결합으로부터 기인한 것으로 생각한다. 3%-NaOH 접착제의 경우, 높은 알칼리 처리로 유채박 내의 조성분인 전섬유소와 단백질의 결합이 절단되며 유채박의 조성분들이 가지고 있는 원래의 접착력이 저하되어 D-water 접착제보다 접착력이 낮은 것으로 생각한다 (Lambuth et al., 1977).

한편 1%-NaOH 가수분해물에 PF prepolymers를 첨가시 점도가 크게 증가하였는데, 어떠한 접착제에서 점도의 증가는 각 조성분 간의 결합에 따른 분자량 증가를 의미하는 것으로 1%-NaOH와 PF prepolymer로 조제한 접착제에서 분자량이 크게 증가함에 따라 목재 안으로 적절한 침투가 일어나지 않아 낮은 인장강도 및 목과율을 보인 것으로 생각한다.

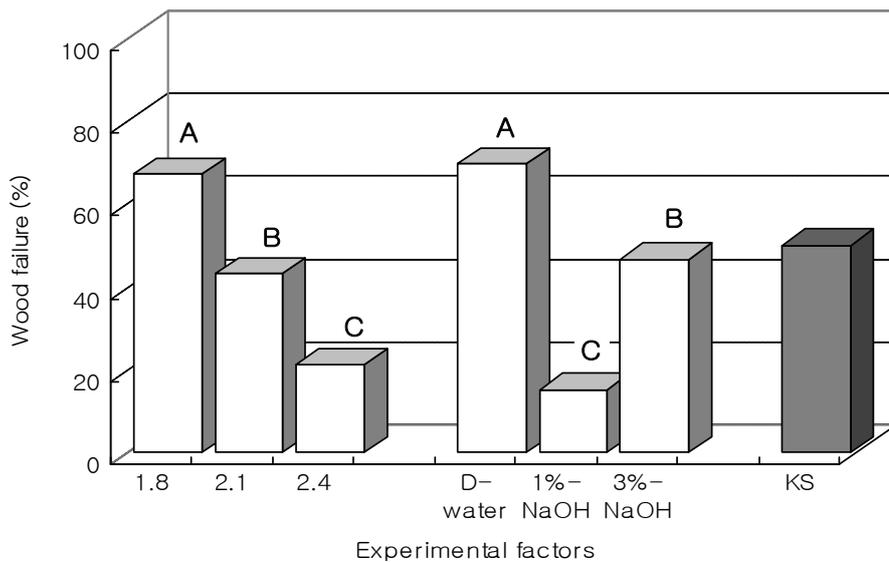
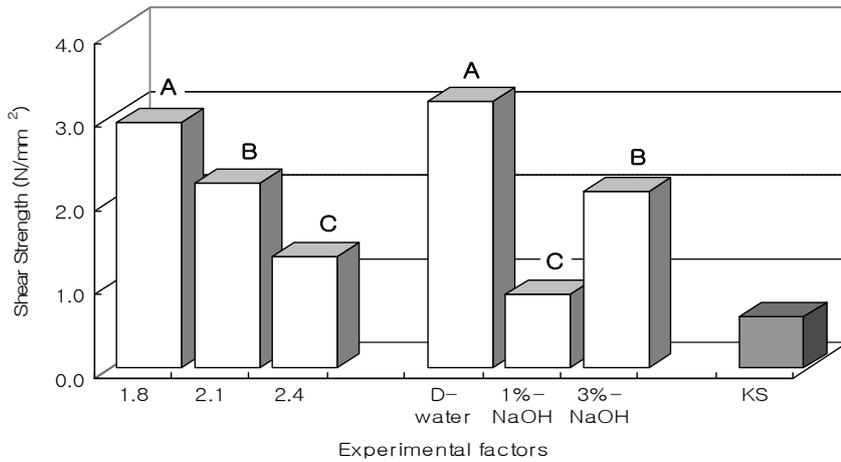


그림 3-2-7. 유채박 접착제로 제조한 합판의 건조인장전단강도(그림에서 기둥위의 다른 글자는 5% 유의수준( $p=0.05$ )에서 차이가 있음을 나타냄)

건조 상태에서 인장 전단강도와 목파율에 대한 F/P 몰비와 가수분해 조건의 상호 효과는 그림 3-2-8에 나타내었다. 건조상태 인장 전단강도와 목파율은 1.8-과 2.1-F/P 몰비에서 D-water 접착제로 제조한 합판에서 매우 높은 값을 보였으나, 1%-NaOH 접착제로 제조한 합판에서 크게 저하되었다. 한편 2.4-F/P로 제조한 합판에서는 유채박의 가수분해 조건과 상관없

이 낮은 접착력을 보였다.

상기 결과들을 종합하면, 1.8-F/P 또는 2.1-F/P PF prepolymer와 D-water 그리고 1.8-F/P PF prepolymer와 3%-NaOH로 조제한 접착제의 접착능이 가장 우수한 것으로 조사되었다. 한편, 유채박 접착제로 조제한 모든 합판의 건조상태 인장 전단강도는 KS F 3101 보통합판의 품질기준인 최대 인장 전단 접착력인  $0.6 \text{ N/mm}^2$ 를 상회하였으며, 목과율은 1.8-F/P 몰비와 D-water 접착제에서 품질기준인 50%보다 높은 것으로 조사되었다.

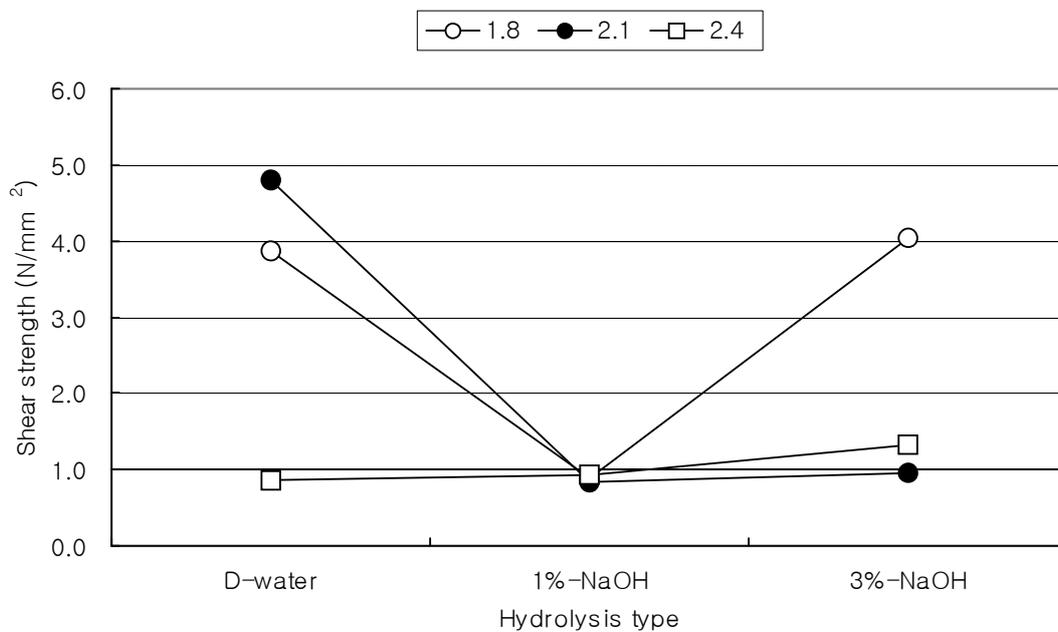
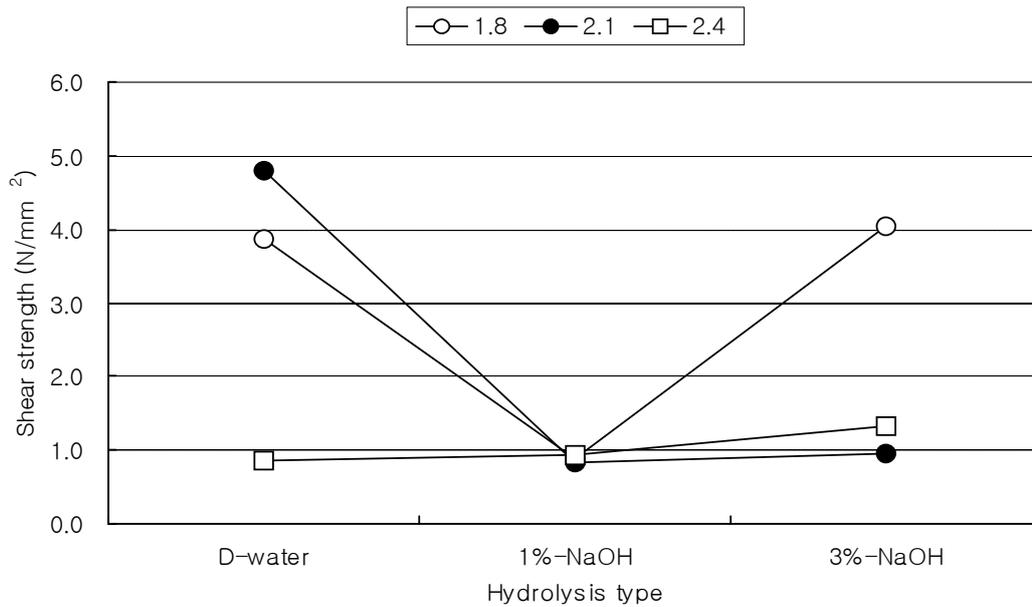


그림 3-2-8. 가수분해조건과 PF prepolymer 조건이 유채박 접착제로 제조한 합판의 건조인장전단강도에 미치는 상호작용 효과

#### (4) 습윤상태 인장 전단강도 및 목파율

그림 3-2-9는 유채박 접착제로 제조된 합판의 시험편을 준내수 조건에 노출시킨 후 측정된 습윤상태 인장 전단강도 및 목파율 결과를 보여준다. F/P 몰비에 따른 인장 전단강도 및 목파율은 2.1-F/P로 제조한 시험편에서 가장 높았으며, 2.4-F/P로 제조한 시험편에서 가장 낮은 값을 보였다 ( $p=0.01$ ). 이와 같은 결과들은 2.4-F/P로 조제된 접착제의 경우 접착제 내에 상대적으로 많이 함유된 포름알데히드로 인해 가교반응을 통한 완전 경화를 위해 외부로부터 많은 열 에너지의 공급이 필요할 것으로 생각되나, 본 연구에서 사용된 열압조건이 2.4-F/P의 경화를 위해 불충분하여 접착제의 완전 경화가 발생하지 않아 습윤상태 인장 전단강도가 낮아진 것으로 판단된다.

한편 유채박의 가수분해 조건에 따른 준내수 인장 전단강도 및 목파율 결과를 보면, D-water로 조제한 접착제에서 가장 높았으며, 다음으로 3% NaOH, 1% NaOH로 조제한 접착제 순으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ). 이와 같은 결과는 건조 상태에서의 인장 전단강도 및 목파율과 마찬가지로 유채박의 가수분해 조건에 따라 PF prepolymer와 가교결합 정도에 차이가 일어나며, 결과적으로 분자량이 큰 1%-NaOH로 조제한 접착제 분자가 목재 내로 침투가 발생하지 않았으며, 분자량이 제일 작은 3%-NaOH로 조제한 접착제는 과도한 침투가, D-water로 조제한 접착제의 경우 적절한 침투로 높은 인장 전단강도 및 목파율을 나타내는 것으로 생각한다. 이러한 추론을 확인하기 위하여 유채박 접착제의 목재 침투 정도를 광학 또는 전자현미경으로 관찰하는 것이 필요할 것으로 생각한다.

또 일정한 F/P 몰비에서 유채박의 가수분해 조건에 따른 습윤 인장 전단강도와 목파율을 비교한 결과, 2.1-F/P PF prepolymer와 D-water 접착제로 제조한 합판 시험편에서 가장 높았다 (그림 3-2-10). 그러나 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 2.1- 과 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제로 이용하여 제조한 합판 시험편의 인장강도 및 목파율은 상대적으로 낮은 것으로 조사되었다.

상기 결과들을 토대로 1.8-F/P PF prepolymer와 D-water 가수분해물로 조제한 유채박 접착제가 준내수 조건에서 가장 우수한 인장 전단강도 및 목파율을 가진 합판을 제조할 수 있을 것으로 생각한다.

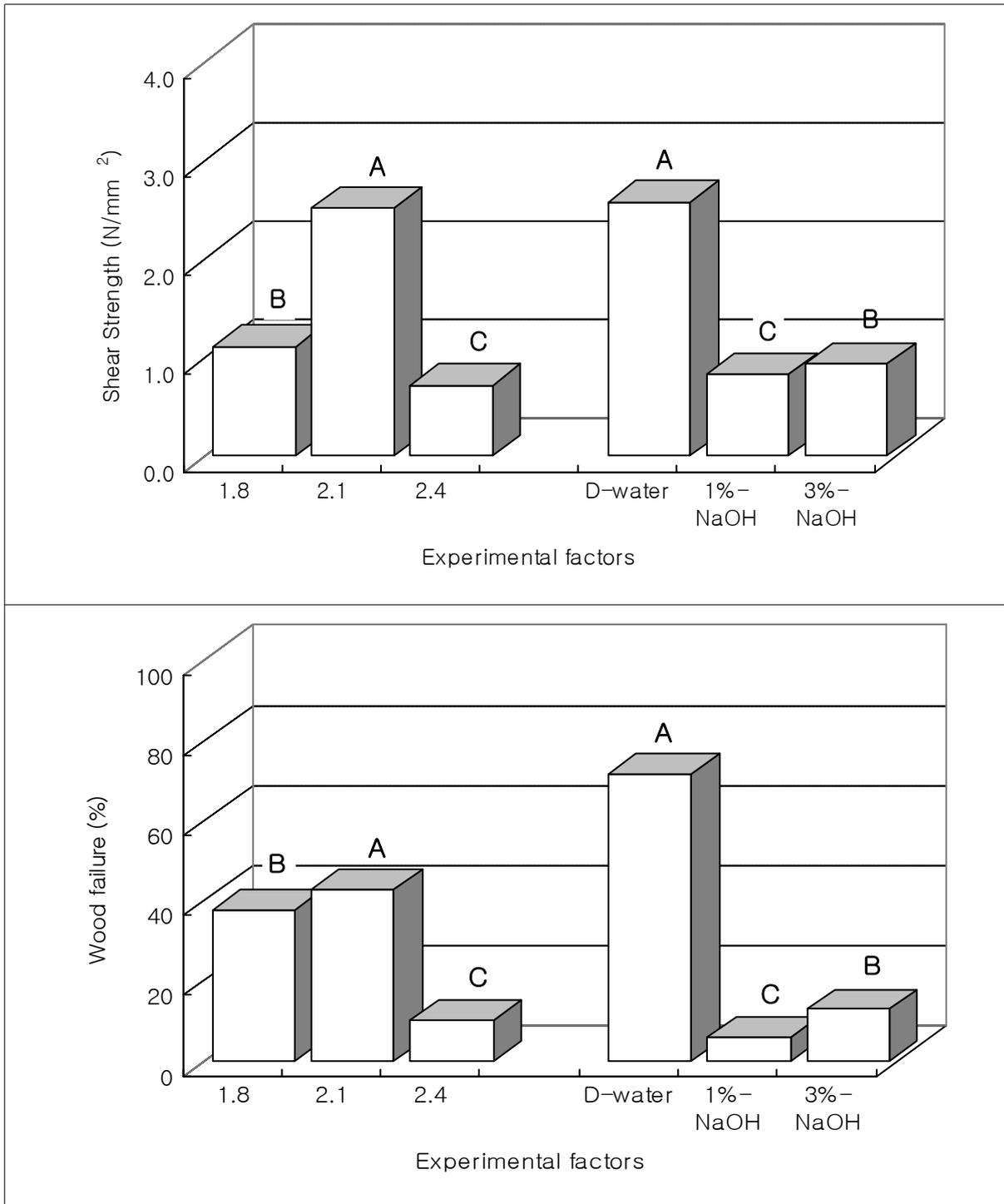


그림 3-2-9. 유채박 접착제로 제조한 합판의 습윤인장전단강도(그림에서 기둥위의 다른 글자는 5% 유의수준(p=0.05)에서 차이가 있음을 나타냄)

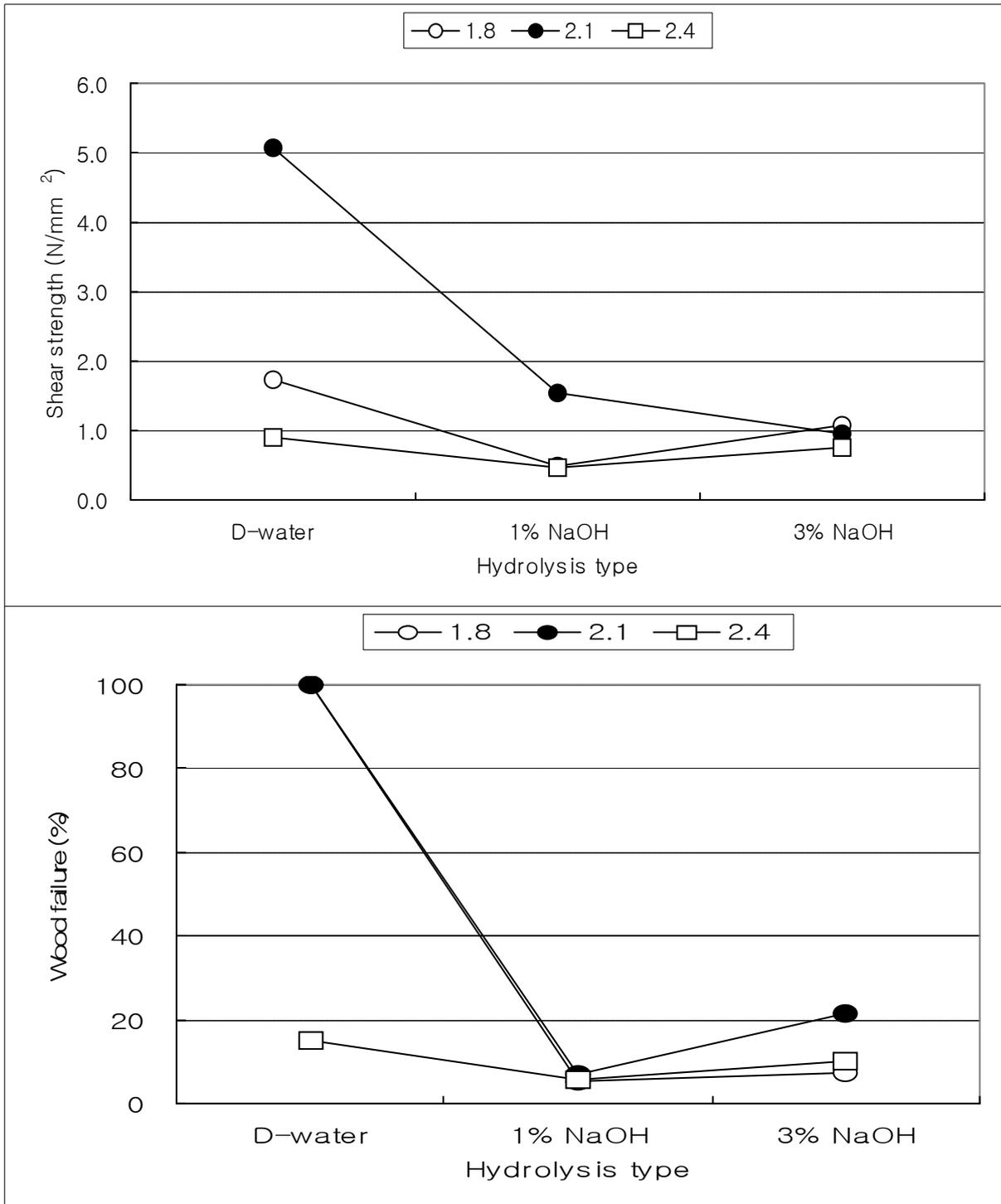


그림 3-2-10. 가수분해조건과 PF prepolymer 조건이 유채박 접착제로 제조한 합판의 습윤인장 전단강도(윗 그림)와 목파율(아래 그림)에 미치는 상호작용 효과

(5) 포름알데히드 방산

유채박 접착제로 제조한 합판에서 포름알데히드 방산량에 대한 PF prepolymers의 F/P 몰비

와 유채박의 가수분해 조건의 영향을 조사한 결과는 그림 3-2-11과 같다. 유채박 가수분해물에 1.8-, 2.1-, 2.4-F/P PF prepolymers로 조제된 접착제를 이용하여 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 각각 0.43, 0.96, 2.73 mg/L로, F/P의 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량이 증가하였으며, 특히 2.4-F/P PF prepolymer를 함유한 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량은 매우 높은 것으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ). 이와 같은 결과는 PF prepolymer의 F/P 몰비가 높을수록 유채박의 가수분해물과 가교반응에 이용되지 못한 유리 포름알데히드가 증가하고 결과적으로 포름알데히드 방산량이 상승했을 것으로 추측된다. 따라서 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer로 조제한 유채박 접착제를 사용할 경우 접착력의 향상 및 포름알데히드 방산량의 감소를 위하여 열압시간을 연장하거나 목재 표면에 열화가 일어나지 않는 범위에서 열압온도를 높이는 것이 필요할 것으로 생각한다.

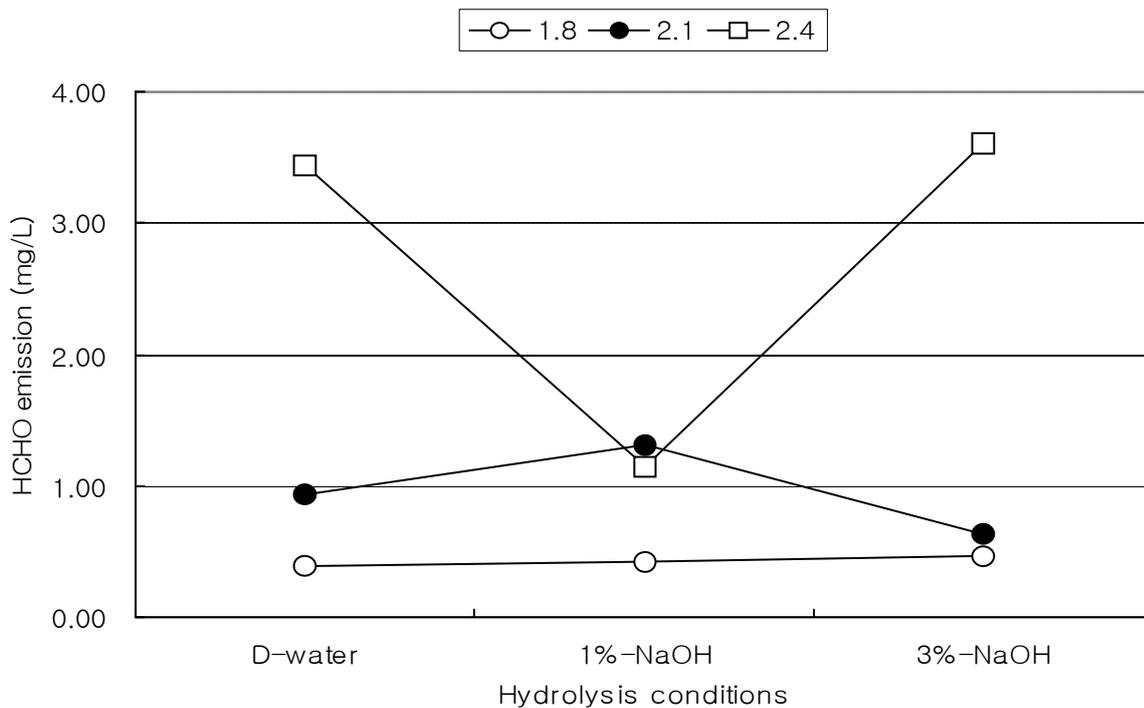


그림 3-2-11. 유채박 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량

유채박의 가수분해 조건에 따른 포름알데히드 방산량의 영향을 보면, 1%-NaOH의 경우 1.8-F/P PF prepolymer와 조제한 접착제에서 1.0mg/L 이하, 2.1- 및 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제에서는 1.32mg/L과 1.14mg/L의 포름알데히드가 방산한 것으로 조사되었는데 (그림 3-2-5), 이 결과는 본 연구에 사용된 열압조건에서 1%-NaOH의 경화정도가 D-water와 3%-NaOH에 비교하여 향상됨으로써 포름알데히드 방산량이 낮게 나온 것으로 생각한다.

반면, D-water 또는 3%-NaOH와 2.4-F/P PF prepolymers로 조제한 접착제에서는 3.0mg/L 이상의 포름알데히드가 방산되었는데, D-water 및 3%-NaOH의 경우 2.4-F/P PF prepolymers와 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기가 노출되었으나, 본 연구에서 사용된 열압조건에서 열에너지의 공급 부족으로 충분한 경화가 일어나지 않아 가교결합에 사용되지 못한 많은 유리 포름알데히드가 방산된 것으로 생각한다. 이 결과를 토대로 KS M 1998-4에서 규정된 E0급의 포름알데히드 평균 방산량 (0.5 mg/L)에 접근하기 위해 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer로 유채박 접착제를 제조할 경우 유리 포름알데히드를 최소화하기 위해 적절한 유채박의 생화학적 개량 및 접착제의 완전 경화를 위한 충분한 열압조건에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각한다.

#### 다. 결론

유채박의 화학적 조성을 확인한 결과 주로 전섬유소와 단백질로 구성되어 있었다. 유채박 접착제는 유채박의 가수분해 조건에 따라 점도와 고형분 함량에 차이가 있었으며, 특히 3%-NaOH를 이용하여 조제한 접착제의 경우 높은 고형분 함량에 비해 상대적으로 점도가 낮아 취급 및 적용이 매우 용이하였다.

유채박 접착제를 이용하여 제조한 합판의 인장 전단강도 및 목파율은 KS F 3101 보통합판의 품질기준 최소값인  $0.6 \text{ N/mm}^2$  및 50%를 상회하였다. 건조조건에서의 전단 인장강도 및 목파율은 접착제 내에서 가교제로 사용된 PF prepolymers의 F/P 몰비가 증가함에 따라 감소하였으며, 유채박의 가수분해 조건에 의한 비교에서는 D-water 접착제에서 가장 높았으며, 3%-NaOH, 1%-NaOH 순으로 조사되었다. 준내수 조건에서의 인장 전단강도 및 목파율은 2.4-F/P로 제조한 시편에서 가장 낮았으며, 가수분해 조건에 의한 측정치는 건조 상태의 결과와 동일한 것으로 나타났다. 포름알데히드 방산량은 2.4-F/P PF prepolymer를 사용한 접착제를 제외하고 매우 낮은 수준을 유지하였으며, 특히 1.8-F/P PF prepolymer를 사용한 접착제의 경우 유채박의 가수분해 조건과 상관없이 E0 수준 (0.5 mg/L)보다 낮았다.

상기 결과들을 종합하면, 1.8-F/P PF prepolymer와 D-water로 조제한 유채박 접착제가 라디에타 파인 합판 생산을 위한 최적 제조 조건이라는 결론을 얻었다. 그러나 유채박 접착제의 상용화를 위해 접착력과 목질 재료로의 침투 정도 간의 상관관계를 확인하는 현미경적 관찰과 최적 적용 조건을 찾는 연구가 향후 필요할 것으로 생각한다.

### 3. 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제를 사용한 합판의 접착특성

#### 가. 재료 및 방법

##### (1) 공시재료

유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소는 Celluclast 1.5L FG(주로 cellulose, 이하 celluclast), Pectinex 5XL (주로 pectinase, 이하 pectinex)와 Alcalase 2.4L (주로 protease, 이하 alcalase)로써 엔자임텍 (경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다. 한편 Phenol-formaldehyde (PF) prepolymers를 조제하기 위하여 사용된 페놀, 포르말린, 수산화나트륨 등은 화학실험용 시약을 덕산화학 (경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

합판 제조를 위한 단판은 (주) 이견산업 (인천)에서 라디에타 파인 (*Pinus radiata* D. Don) 원목에서 절삭된 것 (2.7mm×2550mm×1280mm)을 구입하여 사용하였다.

##### (2) 접착제 조제

유채박 접착제는 유채박과 PF를 반응시켜 조제하였으며, 유채박은 PF와 반응시키기 전에 효소로 가수분해하였다. 가수분해 효소의 종류에 따른 접착능과 포름알데히드 방산량의 차이를 확인하기 위하여 세 종류의 효소 (celluclast, pectinex, alcalase)를 단독 또는 조합하여 가수분해를 실시하였으며, 접착제 제조를 위하여 준비된 유채박 가수분해물의 종류는 표 3-2-5와 같다. 우선 500 ml의 증류수에 190g의 유채박 분말을 첨가하여 충분히 교반시킨 후, 그 분산액을 각 효소별 최적 pH/온도 (celluclast: 4.8/50°C, pectinex: 4.5/50°C, alcalase는 8.0/60°C)로 조절하고 유채박의 전건무게 대비 전체 1%의 효소를 첨가하여 가수분해를 수행하였다. 대조구로 증류수만을 이용하여 70°C에서 60분간 반응시킨 가수분해물도 접착제 제조에 사용하였다.

유채박 가수분해물에 대해 가교제로 사용된 PF는 1몰의 페놀 (P)과 1.5몰의 포름알데히드 (F)를 냉각기가 설치된 반응기에 넣고 75±2°C에서 90분간 교반하면서 반응시킨 후, 95±2°C에서 60분간 추가적으로 반응시켜 1.5-F/P PF를 조제하였다. 1.8- 및 2.1-F/P PF도 페놀과 포름알데히드의 몰비를 조절하여 1.5-F/P PF와 동일하게 조제하였으며, 각 PF는 1몰의 페놀에 대해 0.1몰의 수산화나트륨을 첨가한 resole type으로 조제하였다. 조제된 PF의 최종 고형분 함량은 50% 내외였으며, 점도는 F/P의 몰비에 따라 30 - 150cps로 측정되었다. 최종적으로 고형분 함량을 기준으로 70%의 유채박 가수분해물과 30%의 PF를 혼합한 후, 70°C에서 10분간 충분히 교반하면서 유채박 접착제를 조제하였다.

유채박 접착제의 접착능과 포름알데히드 방산량을 비교를 위한 대조구로써 요소수지와 페놀수지로 조제된 접착제를 합판 제조에 이용하였다. 요소수지(65% 고형분 함량, 250 cps)와 석탄산수지 (50% 고형분 함량, 200cps)는 각각 (주) 한솔홈데코(익산, 전북)와 이원산업 (인천)에서 공급받아 사용하였으며, 밀가루(wheat flour, WF)와 옥수수심 분쇄물(corn cob powder, CCP)을 각각 충전제와 증점제로 사용하여 요소수지 및 석탄산수지 접착제를 조제하였다. 각 대조구용 접착제는 80% 요소 또는 석탄산수지, 10% WF, 10% CCP의 비율로 조제하였으며, 요소수지 접착제의 경우 접착제 적용에 앞서 경화제로 5ml의 NH<sub>4</sub>Cl (농도 10%)을 첨가하여 접착제 제조를 완료하였다.

표 3-2-5. 유채박 효소 가수분해물과 이를 이용하여 조제한 유채박 접착제의 특성

Type		RH/PF <sup>a</sup>	Viscosity (cps)	pH	Solid content (%)
유채박가수 분해물	DW <sup>c</sup>	100/0	1,250	5.49	26.17
	CEL <sup>c</sup>	100/0	820	5.12	27.13
	PEC <sup>c</sup>	100/0	890	4.96	27.22
	ALC <sup>c</sup>	100/0	1,520	7.65	26.89
	CEL-PEC <sup>d</sup>	100/0	730	5.08	27.29
	CEL-ALC <sup>d</sup>	100/0	790	7.67	27.08
	PEC-ALC <sup>d</sup>	100/0	820	7.74	26.98
	CEL-PEC-ALC <sup>d</sup>	100/0	690	7.69	27.26
유채박 접착제	DW	70/30	4,050	6.72	32.21
	CEL	70/30	3,420	6.45	33.07
	PEC	70/30	3,280	6.41	33.82
	ALC	70/30	4,610	8.71	33.12
	CEL-PEC	70/30	3,690	6.29	34.19
	CEL-ALC	70/30	3,120	8.81	33.87
	PEC-ALC	70/30	2,980	8.78	33.81
	CEL-PEC-ALC	70/30	3,230	8.72	34.62
요소수지 접착제			730	5.87	65.17
페놀수지접착제			660	8.31	68.42

<sup>a</sup> RH/PF 유채박 효소가수 분해물/PF prepolymer

<sup>b</sup> 포름알데히드와 페놀의 몰비가 1.8인 PF prepolymer와 유채박 효소가수분해물로 조제한 접착제

<sup>c</sup> DW: distilled water; CEL: celluclast, PEC: pectinex; ALC: alcalase.

<sup>d</sup> 가수분해용 효소의 적용순서

### (3) 합판의 제조 및 물성 실험

라디에타 파인 단판을 450mm × 450mm의 크기로 재단한 후, 합판 제조에 앞서 건조기에서

절삭된 단판의 함수율은 5%로 조절하였다. 조제된 유채박 접착제를 재단된 단판에 일반 도포용 붓을 이용하여 도포량이  $200\text{g}/\text{m}^2$  되도록 조절하여 양면에 도포하였다. 단판을 적층하기 전에 5분의 개방집결시간과 5분의 폐쇄집결시간을 실시하였으며,  $140^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5분간  $12\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 3매 합판을 각 조건별로 3장씩 제조하였다. 제조된 합판은 시편 재단에 앞서 항온항습실에서 온도  $20^\circ\text{C}$ , 상대습도 65% 조건으로 함수율 12%에 도달할 때까지 조습처리를 하였다.

유채박 접착제의 접착특성은 각 유채박 접착제로 제조된 합판의 인장 전단접착력과 포름알데히드 방산량으로 측정하였으며, 인장 전단접착력은 12%의 평형상태에 도달한 합판을 KS F 3101에 제시된 방법에 의거하여 규정 크기의 시편으로 재단한 후, 그 시편에 대해 만능강도 시험기를 이용하여  $1\text{mm}/\text{min}$ 의 하중속도로 건조 및 준내수 상태에서 접착력 테스트를 실시하였다. 먼저 10개의 시편에 대해 건조 상태에서 테스트를 수행하였으며, 나머지 10개의 시편은  $70^\circ\text{C}$  온수에 2시간 침지시킨 후, 순차적으로  $60^\circ\text{C}$  오븐에서 3시간 건조시킨 다음 건조 인장 전단강도 측정과 같은 방법에 따라 준내수 인장 전단강도를 측정하였다. 또한 두 조건의 상태에서 각 시편에 대한 목과율을 5% 단위로 육안으로 산정하여 측정하였다. 포름알데히드 방산량은 KS M 1994-4의 규정에 따라 24시간 데시케이터법에 의하여 측정하여 조사하였다.

#### (4) 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구를 위한 실험 설계는  $3 \times 3$  다원변량분석 (factorial design) 방법을 사용하였으며, 사용된 인자 (factor)로는 세 종류의 PF 제조에 사용된 F와 P 몰비와 세 종류의 유채박 가수분해물로 구성되어 있다.

측정된 데이터는 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 통계학적 분석이 수행되었으며, 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다. 접착능과 포름알데히드 방산량에 대한 각 인자의 영향은 분산분석에 의해 조사되었으며, 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 실시하여 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지를 분석하였다.

### 나. 결과 및 고찰

#### (1) 유채박 가수분해물과 유채박 접착제의 물성

표 3-2-5는 유채박 가수분해물(이하 RSFH) 그리고 RSFH와 phenol-formaldehyde prepolymer(이하 PF)로 조제한 유채박 접착제의 성질을 조사한 결과이다. 먼저 RSFH의 고형분 함량은 26.17 - 27.29%의 범위에 있었으며, pH는 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소의 최적 소화조건에 따라 4.96 - 7.74로 나타났다. Pectinex(이하 PEC)의 경우 최적 소화를 위해 pH를 4.5로, alcalase(이하 ALC)는 pH를 8.0으로 조절해야 하는 관계로 PEC와 ALC로 반응시킨 RSFH의 pH는 각각 4.96과 7.65로 측정되었다.

한편 RSFH의 점도를 보면, celluclast (이하 CEL)와 PEC를 단독으로 사용한 CEL- 및 PEC-RSFH의 점도는 증류수를 이용하여 가수분해 시킨 유채박 가수분해물 (이하 DW-RSFH) 보다 낮았으며, ALC-RSFH의 점도는 DW-RSFH보다 높았는데, 이와 같은 결과는 ALC가 유채박 내에 존재하는 단백질의 peptide 결합을 절단하나, 최적 소화 조건으로 맞추기 위하여 pH를 8.0으로 조절하면서 섬유소 간의 수소결합 절단과 함께 팽윤됨으로써 점도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 두 종류의 효소를 순차적으로 반응시켜 준비한 가수분해물(CEL-PEC, CEL-ALC, PEC-ALC) 그리고 세 효소를 이용하여 순차적으로 반응시킨 유채박 가수분해물(CEL-PEC-ALC)의 점도는 DW-RSFH와 비교하여 크게 감소하는 것으로 조사되었다.

유채박 접착제의 물성을 보면, resole 타입의 PF와 반응으로 pH는 6.29 - 8.81로 RSFH와 비교하여 상승하였으며, 50% 이상의 고형분 함량을 보유한 PF를 RSFH에 첨가함으로써 유채박 접착제의 고형분 함량 역시 증가하였다(표 3-2-5).

유채박 접착제의 점도는 RSFH와 PF의 가교반응으로 전체적으로 상승하였는데, 예를 들면 ALC-RSFH와 PF로 조제한 접착제의 점도가 4,610 cps로 가장 높았고, CEL-RSFH/PF와 CEL-PEC-RSFH/PF의 점도가 각각 3,420 cps 그리고 3,690 cps로 다음으로 측정되었으며, 나머지는 2,980 - 3,280 cps로 ALC-RSFH/PF, CEL-RSFH/PF, CEL-PEC-RSFH/PF에 비해 낮은 점도를 가진 것으로 조사되었다. 이와 같이 효소 가수분해 방법에 따른 유채박 접착제의 점도의 차이는 PF와 RSFH의 가교결합 정도의 차이에 의해 발생하는 것으로 추측되며, 이 추론을 증명하기 위하여 각 유채박 접착제의 분자량을 측정하여 점도와 분자량과의 관계를 밝히는 연구를 향후 수행해야 할 것으로 생각된다. 한편 요소수지 및 페놀수지로 조제한 접착제는 유채박 접착제와 비교하여 높은 고형분 함량에도 불구하고 낮은 점도를 가진 것으로 측정되었다(표 3-2-5).

## (2) 유채박 접착제의 접착능

표 3-2-6은 유채박 접착제를 적용하여 제조한 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도 결과를 보여준다. 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 건조 및 준내수 상태

인장강도는 DW-RSFH/PF로 제조한 합판과 비교하여 크게 낮은 것으로 조사되었는데, 이는 유채박의 가수분해를 위하여 많은 양의 효소를 사용함으로써 유채박의 분자량이 크게 감소하고 결과적으로 경화과정에서 접착제가 목재 조직 내로 과도하게 침투됨으로써 발생한 결과라 생각한다. 이는 표 3-2-5에서 보는 바와 같이 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제가 고형분 함량에서 DW-RSFH/PF와 차이가 거의 없으나 점도가 낮았다는 결과로부터 나온 것으로 보인다. 그러나 향후 연구에서는 이와 같이 유채박 접착제의 목재 내의 침투 정도와 접착능과의 관계를 확인하기 위하여 RSFH/PF로 제조된 합판의 접착층의 미세구조에 관한 현미경적 관찰이 필요할 것으로 생각된다.

#### (가) 효소의 영향

유채박의 가수분해를 위하여 사용된 효소의 종류에 따른 유채박 접착제의 접착능 차이를 그림 3-2-12에 나타내었다. CEL-RSFH/PF로 제조한 합판의 건조 인장전단 강도는 PEC-RSFH/PF로 제조한 합판의 인장전단강도와 통계학적으로 차이가 없는 것으로 조사되었다( $p=0.22$ ). 그러나 ALC-RSFH/PF로 제조한 합판의 건조 인장전단강도는 CEL-RSFH/PF와 PEC-RSFH/PF로 제조한 합판의 인장전단강도보다 낮았다 ( $p=0.01$ ). 이와 같은 결과는 상기에 언급한 바와 같이 CEL-RSFH/PF, PEC-RSFH/PF 그리고 ALC-RSFH/PF의 분자량 차이에서 기인하는 것으로 생각한다 (표 3-2-5). 즉 ALC에 의한 유채박의 가수분해는 PF와 가교 결합을 할 수 있는 많은 관능기를 노출시킴으로써 ALC-RSFH/PF의 분자량은 CEL-RSFH/PF, PEC-RSFH/PF과 비교하여 크고, 따라서 경화시에 목재조직으로 접착제의 침투가 CEL-RSFH/PF, PEC-RSFH/PF에 비해 적게 일어남으로써 발생하는 것으로 추정된다.

표 3-2-6. 유채박 효소가수분해물로 조제한 합판의 강도 특성

Adhesives formulation				PF <sup>b</sup>	Dry tensile shear strength (N/mm <sup>2</sup> )	Wet tensile shear strength (N/mm <sup>2</sup> )
Hydrolysis conditions of rapeseed						
CEL <sup>a</sup> (%)	PEC <sup>a</sup> (%)	ALC <sup>a</sup> (%)	Time (h)			
0	0	0	1	1.5	2.76 (1.69) <sup>c</sup>	0.98 (10/0) <sup>d</sup>
				1.8	3.88 (2.82)	1.74 (10/0)
				2.1	4.81 (2.14)	5.08 (10/0)
1	0	0	4	1.5	0.55 (0.23)	0.26 (5/5)
				1.8	0.64 (0.11)	0.37 (8/2)
				2.1	0.78 (0.42)	0.65 (7/3)
0	1	0	4	1.5	0.66 (0.33)	0 (0/10)
				1.8	0.70 (0.24)	0.75 (1/9)
				2.1	0.42 (0.18)	0.22 (2/8)
0	0	1	4	1.5	0.31 (0.16)	0.27 (7/3)
				1.8	0.41 (0.15)	0.47 (1/9)
				2.1	0.46 (0.19)	0.43 (5/5)
0.5	0.5	0	8	1.5	0.80 (0.23)	0.31 (2/8)
				1.8	1.03 (0.54)	0.45 (10/0)
				2.1	1.12 (0.12)	0.81 (3/7)
0.5	0	0.5	8	1.5	0.39 (0.15)	0.05 (1/9)
				1.8	0.40 (0.16)	0.29 (1/9)
				2.1	0.66 (0.14)	0.22 (4/6)
0	0.5	0.5	8	1.5	0.36 (0.19)	0.32 (3/7)
				1.8	0.18 (0.11)	0 (0/10)
				2.1	0.23 (0.11)	0 (0/10)
0.33	0.33	0.33	12	1.5	0.47 (0.15)	0 (0/10)
				1.8	0.60 (0.17)	0.39 (2/8)
				2.1	0.53 (0.17)	0 (0/10)
Urea-formaldehyde glue mixes					0.91 (0.16)	0.57 (4/6)
Phenol-formaldehyde glue mixes					1.03 (0.12)	0.82 (10/0)

CEL: celluclast, PEC: pectinex; ALC: alcalase.

<sup>b</sup> PF : phenol-formaldehyde prepolymers

<sup>c</sup> 표준편차

<sup>d</sup> x/x : 시험편 개수/박리된 시험편의 갯수

한편 두 종류 이상의 효소를 순차적으로 이용하여 가수분해 시킨 유채박 가수분해물을 접착제 제조에 사용했을 때 사용된 효소의 종류에 따라 접착성능에서의 시너지 효과를 확인할 수 있었다(그림 3-2-12). CEL과 PEC를 이용하여 순차적으로 가수분해시킨 유채박 (CEL-PEC-RSFH)으로 조제한 접착제로 제조한 합판의 건조 인장전단강도는 CEL-RSFH/PF 또는 PEC-RSFH/PF로 제조한 합판에 비해 높았다. 이와 같은 시너지 효과는 CEL과 PEC를

순차적으로 이용한 유채박의 가수분해를 통해 많은 관능기가 노출되고 그 관능기와 PF가 적절하게 가교반응을 함으로써 접착제의 분자량이 상승하고, 따라서 접착제가 목재 내로 과도하게 침투하지 않은 결과에서 초래한 것으로 생각되며, 표 3-2-5에서 보는 바와 같이 CEL-PEC-RSFH/PF의 점도 측정 결과에서 상기 추론을 확인할 수 있었다.

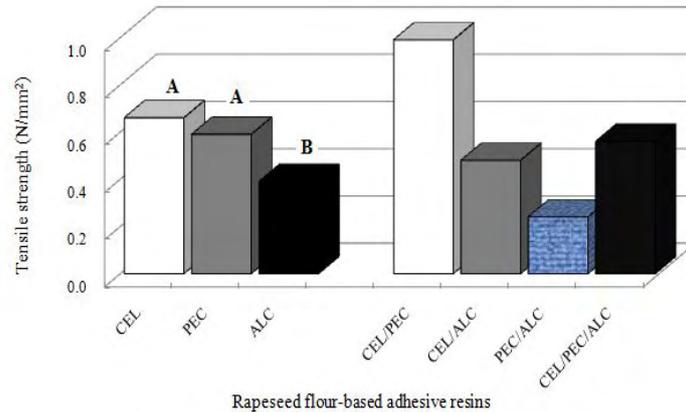


그림 3-2-12. 유채박 효소가수분해물로 조제한 합판의 인장전단강도(그림에서 기둥위의 다른 글자는 5% 유의수준(p=0.05)에서 차이가 있음을 나타냄)

그러나 CEL-ALC-RSFH/PF 및 PEC-ALC-RSFH/PF와 같이 최종적으로 ALC를 이용하여 가수분해한 RSFH로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 건조 인장전단강도는 CEL 또는 PEC만을 단독으로 사용한 유채박 가수분해물로 조제한 접착제로 제조한 합판의 인장전단강도에 비해 크게 낮았는데, 이는 CEL 또는 PEC와 함께 ALC의 사용이 유채박의 급격한 분자량의 감소를 가져오고 결과적으로 경화과정에서 목재 조직으로 접착제가 과도하게 침투되어 발생한 결과로 생각한다. CEL-PEC-ALC-RSFH/PF로 제조한 합판의 건조 인장전단강도는 CEL-PEC-RSFH/PF보다 낮았으나, CEL-ALC-RSFH/PF 또는 PEC-ALC-RSFH/PF보다는 높았는데, 이 결과는 CEL-PEC-RSFH의 시너지 효과에서 언급한 바와 같이 CEL과 PEC를 이용한 유채박의 가수분해물이 PF와 용이하게 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기를 노출시키고 결과적으로 접착제의 분자량이 증가하여 접착제가 목재내로 과도한 침투를 하지 못함으로써 발생한 것으로 생각하며, 표 3-2-5에서 CEL-PEC-ALC-RSFH/PF의 점도 측정치에서 이와 같은 결론을 얻게 되었다. 상기 결과들을 토대로 유채박 접착제 제조에 있어 CEL과 PEC를 순차적으로 이용한 유채박 가수분해물을 사용하는 것이 접착성능 향상의 측면에서 최적의 유채박 가수분해 조건이라고 생각된다.

유채박 접착제로 제조한 합판을 준내수 조건에 노출시킨 후, 측정한 인장전단강도 결과를 표 3-2-6에 나타내었다. 전체적으로 유채박 접착제는 낮은 내수성을 보였으며, 특히 2개 또는 3개

의 효소를 이용하여 순차적으로 유채박을 가수분해시킨 반응물을 함유한 접착제의 경우 준내수 조건에서 많은 시험편에서 박리되는 것을 확인할 수 있었는데, 이와 같은 결과는 접착제의 경화도와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, CEL-PEC-RSFH, CEL-ALC-RSFH, PEC-ALC-RSFH, CEL-PEC-ALC-RSFH과 PF로 조제한 접착제의 경우, 가수분해를 통해 생성된 많은 저분자량의 가수분해물과 PF 간의 가교결합을 통한 완전 경화에는 많은 에너지가 필요할 것으로 생각되며, 본 연구에서 접착제의 경화를 위해 적용된 열압조건이 접착제의 완전 경화를 위하여 충분치 않아 발생한 것이라고 보여진다. 이에 반해 CEL-RSFH/PF와 ALC-RSFH/PF로 제조한 합판 시험편의 일부분은 인장 전단강도의 측정이 가능하였는데, 이는 CEL-PEC-RSFH/PF, CEL-ALC-RSFH/PF, PEC-ALC-RSFH/PF, CEL-PEC-ALC-RSFH/PF보다 CEL-RSFH/PF와 ALC-RSFH/PF의 분자량이 크고 결과적으로 PF와 가교결합을 위한 노출된 관능기의 수가 상대적으로 감소됨으로써 경화를 위한 에너지양이 적게 필요하고 따라서 동일한 열압조건에서 경화정도가 향상된 결과에서 기인한 것으로 생각된다.

이 결과를 종합하면 유채박 접착제의 분자량과 경화정도는 서로 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되며, 향후 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 보인다.

표 3-2-7. 유채박 효소가수분해물 접착제로 조제한 합판의 박리률<sup>a</sup>

	1.5-F/P <sup>c</sup>	1.8-F/P <sup>c</sup>	2.1-F/P <sup>c</sup>
DW <sup>d</sup>	10/0	10/0	10/0
CEL <sup>d</sup>	5/5	8/2	7/3
PEC <sup>d</sup>	0/10	1/9	2/8
ALC <sup>d</sup>	7/3	1/9	5/5
CEL/PEC <sup>e</sup>	2/8	10/0	3/7
CEL/ALC <sup>e</sup>	1/9	1/9	4/6
PEC/ALC <sup>e</sup>	3/7	0/10	0/10
CEL/PEC/ALC <sup>e</sup>	0/10	2/8	0/10
Urea-formaldehyde glue mixes		4/6	
Phenol-formaldehyde glue mixes		10/0	

<sup>a</sup> 박리유무는 육안으로 식별

<sup>b</sup> x/x시험편 개수/박리된 시험편의 갯수

<sup>c</sup> formaldehyde (F)와 phenol (P)의 몰비

<sup>d</sup> DW: distilled water; CEL: celluclast, PEC: pectinex; ALC: alcalase.

<sup>e</sup> 가수분해용 효소의 적용순서

#### (나) Phenol-formaldehyde prepolymer의 영향

유채박 접착제에서 가교제로 사용된 PF의 포름알데히드 (F)와 페놀 (P)의 몰비에 따른 합판의 건조 인장강도는 1.5-F/P PF, 1.8-F/P PF, 2.1-F/P PF에서 각각 0.51, 0.56, 0.60 N/mm<sup>2</sup>로, 1.5-F/P와 1.8-F/P ( $p=0.09$ ) 그리고 1.8-F/P와 2.1-F/P ( $p=0.16$ ) 간의 건조 인장강도에는 차이가 없었으나, 1.5-F/P와 2.1-F/P 간에는 통계학적으로 차이가 있는 것으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ). F/P 몰비 값의 증가는 많은 포름알데히드가 접착제 내에 함유되어 있다는 것을 의미하며, 따라서 경화 과정에서 RSFH와 PF 간의 가교결합 정도가 증가되어 인장 전단강도가 상승한 것으로 생각한다.

한편 준내수 인장전단강도의 경우 PF에 의한 구체적인 경향을 보이지 않았으나, 전반적으로 1.8-F/P로 조제한 유채박 접착제를 적용시킨 합판에서 준내수 조건에 노출시킨 후도 박리되지 않은 시편이 가장 많았으며, 1.5-F/P 및 2.1-F/P로 조제한 접착제의 경우 1.8-F/P로 조제한 접착제보다 낮은 내수성을 보유한 것으로 조사되었다. 이와 같이 1.5-F/P와 2.1-F/P PF를 사용하여 조제한 유채박 접착제가 낮은 내수성을 보이는 이유는 각각 가교결합 및 경화 정도의 부족에 의한 것으로 생각된다.

#### (다) 유채박 가수분해를 위한 효소와 PF의 상호 영향

유채박 접착제로 제조한 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도에 대한 PF의 포름알데히드와 페놀의 몰비 그리고 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소의 상호 효과를 그림 3-2-2에 나타내었다. 건조 인장전단강도의 경우, CEL-RSFH와 ALC-RSFH는 F/P 몰비의 증가와 함께 증가한 반면, PEC-RSFH는 PF의 F/P 몰비를 1.5에서 1.8로 올렸을 때 건조 인장 전단강도가 증가하였으나 2.1-F/P에서는 건조 인장 전단강도가 감소하였다. 이와 같은 결과는 접착제의 분자량과 접착제의 목재 조직 내로의 침투와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각한다. 예를 들면 PEC-RSFH와 2.1-F/P PF로 조제한 접착제의 경우 분자량이 1.5-F/P 또는 1.8-F/P PF로 조제한 접착제보다 크기 때문에 열압 과정 중에 적절한 침투가 일어나지 않아 인장 전단강도가 낮은 것으로 추측되며, 반대로 CEL- 또는 ALC-RSFH는 F/P 몰비의 향상과 함께 분자량이 적절하게 증가하여 접착제의 과도한 침투를 억제시킴으로써 인장전단강도가 상승한 것으로 판단된다.

준내수 인장 전단강도의 경우, PF의 F/P 몰비가 1.5에서 1.8로 증가함에 따라 효소 가수분해 물의 종류와 상관없이 모두 증가하였다. 그러나 2.1-F/P PF를 사용한 경우 CEL-RSFH를 제

의하고 PEC-RSFH와 ALC-RSFH로 조제한 접착제로 제조한 합판의 준내수 인장 전단강도는 감소하였으며, 특히 PEC-RSFH/2.1-F/P PF로 제조한 합판의 준내수 인장 전단강도는 크게 감소하였다. 표 3-2-5에서 보는 바와 같이 PEC-RSFH는 저분자량의 가수분해물로 PF와 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기가 노출되어 있으며, 따라서 RSFH와 PF의 가교결합을 위해 많은 에너지가 필요할 것으로 예상되나 본 연구에서의 열압조건이 충분치 않은 에너지를 공급함으로써 경화 부족에 의해 나타난 결과라 판단된다. 이 결과를 토대로 본 연구에서 유채박 접착제의 경화를 위하여 사용되었던 열압온도와 시간에 대한 추가연구가 필요할 것으로 생각된다.

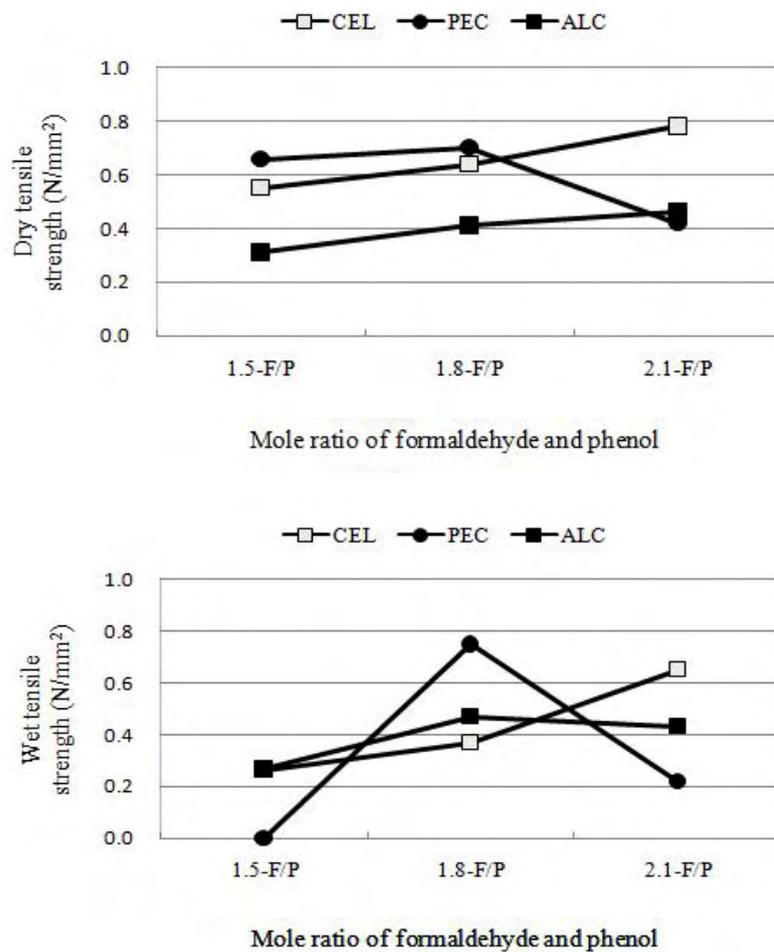


그림 3-2-13. 유채박 효소가수분해물 접착제로 조제한 합판의 건조 인장전단강도(위쪽)과 습윤 인장전단강도(아래쪽)에 미치는 효소의 종류와 F/P 몰비의 영향

한편, 대조구인 요소 및 페놀수지 접착제로 제조된 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도 결과는 표 3-2-6와 같다. 전반적으로 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제의 접착성능은 요소 및 페놀수지 접착제와 비교하여 낮았으며, 일부 유채박 접착제로 제조된 합판의 인장강도

는 KS F 3101의 품질기준인 0.6N/mm<sup>2</sup>에 미치지 못하였다. 그러나 CEL-PEC-RSFH로 제조한 합판의 인장 전단강도는 요소수지 접착제로 제조한 합판의 인장 전단강도와 차이가 없거나 상회하였으며, 심지어 CEL-PEC-RSFH/1.8- 또는 2.1-F/P PF를 적용시킨 합판의 준내수 인장 전단강도 값은 페놀수지 접착제를 적용시킨 합판의 준내수 인장 전단강도 측정치에 접근하였다. 이 결과는 CEL-PEC-RSFH와 1.8- 또는 2.1-F/P PF로 조제한 유채박 접착제가 합판용 접착제로써 사용될 수 있다는 가능성을 보여 주었다.

### (3) 포름알데히드 방산

유채박 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량 측정 결과를 표 3-2-8에 나타내었다. 먼저 유채박의 가수분해를 위하여 사용된 효소에 따른 포름알데히드 방산량의 영향을 보면, CEL-RSFH로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 포름알데히드 방산량이 0.81 mg/L로 PEC- 및 ALC-RSFH의 0.89 및 0.86 mg/L과 비교하여 낮았으며 (p=0.01), PEC-RSFH와 ALC-RSFH 간의 포름알데히드 방산량에는 차이가 없는 것으로 조사되었다 (p=0.24).

한편 CEL-PEC-, CEL-ALC-, PEC-ALC- 및 CEL-PEC-ALC-RSFH 접착제를 적용한 합판 시편에서 각각 0.81, 0.86, 0.92 및 1.05 mg/L의 포름알데히드가 방산되는 것으로 조사되었는데, 상기 결과를 종합하면 CEL 또는 CEL-PEC로 반응시킨 유채박 가수분해물의 경우 PF prepolymers와 가교결합이 가능한 많은 관능기가 노출됨으로써 접착층 내에 존재하는 유리 포름알데히드 양이 낮게 조사된 것으로 보인다.

표 3-2-8. 유채박 효소가수분해물 접착제로 조제한 합판의 포름알데히드 방산량(단위: mg/L).

	1.5-F/P <sup>a</sup>	1.8-F/P <sup>a</sup>	2.1-F/P <sup>a</sup>
DW <sup>b</sup>	0.29	0.40	0.93
CEL <sup>b</sup>	0.77	0.83	0.84
PEC <sup>b</sup>	0.86	0.87	0.93
ALC <sup>b</sup>	0.78	0.85	0.94
CEL/PEC <sup>c</sup>	0.74	0.81	0.87
CEL/ALC <sup>c</sup>	0.84	0.88	0.87
PEC/ALC <sup>c</sup>	0.91	0.87	0.99
CEL/PEC/ALC <sup>c</sup>	0.99	1.01	1.16
Urea-formaldehyde glue mixes	2.69		
Phenol-formaldehyde glue mixes	0.55		

<sup>a</sup> formaldehyde (F)와 phenol (P)의 몰비

<sup>b</sup> DW: distilled water; CEL: celluclast, PEC: pectinex; ALC: alcalase.

<sup>c</sup> 가수분해용 효소의 적용순서

다음으로 유채박 접착제로 제조한 합판에서 포름알데히드 방산량에 대한 PF prepolymers의 F/P 몰비의 영향을 조사한 결과를 보면, 1.5-, 1.8-, 2.1-F/P PF prepolymers를 이용하여 조제된 접착제를 적용시켜 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 각각 0.84, 0.88, 0.94 mg/L로 F/P의 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량이 증가하였다. 그러나 1.5-F/P와 1.8-F/P 간의 포름알데히드 방산량에는 차이가 없었으며 ( $p=0.12$ ), 1.8-과 2.4-F/P PF prepolymers를 함유한 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량 간에 차이가 있는 것으로 조사되었다 ( $p = 0.02$ ).

이와 같은 결과는 PF prepolymer의 F/P 몰비가 높을수록 경화 과정에서 유채박 가수분해물과 가교결합하지 못한 유리 포름알데히드의 양이 많아지고, 결과적으로 포름알데히드 방산량이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 유채박 효소가분해물을 이용한 접착제 제조시 적절한 F/P 몰비의 PF prepolymer를 이용, 열압시간의 연장 또는 목재 표면에 열화가 일어나지 않는 범위에서 열압온도를 조절하는 방안 등이 포름알데히드 방산량 감소에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

한편 본 연구에서의 유채박 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 전반적으로 1.0 mg/L를 초과하지 않았으며, 대조구인 요소수지 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량(2.69 mg/L)과 비교하여 상당히 낮았으며 페놀수지 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량(0.55 mg/L)과의 비교에서도 크게 차이가 나지 않는 것으로 나타났다. 따라서 유채박 효소가수분해물로 조제한 접착제가 현재 합판제조에 사용되고 있는 요소수지 접착제를 대체할 수 있을 것으로 판단되나, KS 규격에 규정된 E0 급의 포름알데히드 평균 방산량(0.5 mg/L)에 접근하기 위하여 1.5-F/P보다 낮은 몰비의 PF prepolymers로 접착제를 조제하거나, 높은 F/P 몰비의 PF를 유채박 접착제 제조에 사용할 경우 유리 포름알데히드를 최소화하기 위한 최적 유채박 개량 방안, 그리고 접착층 내에 존재하는 유리 포름알데히드의 최소화를 위한 접착제 경화와 열압조건과의 상관 관계에 대한 추가 실험이 필요할 것으로 생각된다.

## 다. 결론

유채박 효소가수분해물과 phenol-formaldehyde prepolymers로 조제한 유채박 접착제의 특성 및 합판 제조에 적용한 결과는 다음과 같다.

유채박 접착제는 효소의 종류와 PF의 F/P 몰비에 따라 6.26 - 8.81의 pH와 2,980 - 4,610 cps 점도를 보였으며, 고형분 함량은 33% 내외인 것으로 조사되었다.

건조 인장 전단강도는 CEL-RSFH와 PEC-RSFH로 조제한 접착제에서 높게 나타났으며,

CEL-PEC를 순차적으로 사용한 가수분해물로 조제한 접착제에서 CEL-RSFH 또는 PEC-RSFH로 조제한 접착제보다 우수한 접착능을 보여 두 효소의 사용이 인장 전단강도 향상에 시너지효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

준내수 조건에서 합판의 인장 전단강도는 전체적으로 매우 낮거나 시편에서 접착층간에 박리가 일어나 유채박 효소 가수분해물을 이용한 유채박 접착제의 내수성 향상에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각하며, 그 해결 방안으로 유채박의 가수분해를 위해 사용되었던 효소의 농도를 줄이는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

가교제로 사용된 PF에서 F/P 몰비의 증가와 함께 인장 전단강도는 증가하였으며, 특히 통계학적으로 1.5-F/P PF와 2.1-F/P PF 간에 차이가 있는 것으로 조사되었다. PF의 F/P 몰비와 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소에 따른 인장 전단강도의 상호 영향 결과를 보면 효소의 종류와 상관없이 F/P의 몰비가 1.5에서 1.8로 증가함에 따라 인장전단강도는 증가하였으나, PEC-RSFH/2.1-F/P PF로 제조한 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도는 크게 감소하였다.

CEL- 및 CEL-PEC-RSFH/PF를 적용시킨 합판의 포름알데히드 방산량이 가장 낮았으며, PF prepolymer의 F/P 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량도 증가하였고 유채박 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 전반적으로 1.0 mg/L를 초과하지 않았으며, 대조구인 요소수지 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량(2.69 mg/L)과 비교하여 상당히 낮게 나타났다.

#### 4. 유채박(rapeseed flour)을 이용한 친환경 마루판용 접착제의 제조 및 접착성능

##### 가. 재료 및 방법

###### (1) 재료

###### (가) 공시재료

본 연구에서 사용된 유채박은 유채씨를 채종하여 기름을 짜낸 유채박을 분양받아 사용하였으며 마루판 제조용 무늬목 단판은 오크(oak)와 볼리바(boliva) 두 종류를 무늬목 전문제조업체로부터 구입하여 사용하였다. 사용된 무늬목 단판의 치수는 80(W) × 600(L)mm, 두께는 2mm 이며 함수율은 6%였다.

마루판 제조용 대판은 합판으로 마루판 전문 제조업체로부터 구입하여 사용하였으며 합

판대판의 치수는 80(W)×900(L)mm, 두께 7.3mm 이며 함수율은 8%였다.



그림 3-2-14. 마루판용 무늬목(위로부터 합판대판, boliva 무늬목, oak 무늬목)

#### (나) 유채박의 가수분해

공급받은 유채박의 접착제 원료화 가능성을 확인하고 가수분해조건(특히 pH)에 따른 접착제의 물성을 비교하기 위하여 산( $H_2SO_4$ )과 알칼리(NaOH)를 사용하여 가수분해를 실시하였다. 사용된 산과 알칼리의 농도는 1%이며, 70°C에서 60분간 반응시켜 유채박 가수분해물을 준비하였다.

#### (다) PF(phenol formaldehyde) Prepolymer 조제

접착제 합성용으로 PF Prepolymer는 페놀과 포름알데히드(P/F)의 몰비를 1.8, 2.1, 2.4로 하여 조절하여 3종류를 조제하였으며, 페놀, 포름알데히드 및 일정량의 수산화나트륨을 넣고 75°에서 90분간 1차 반응을 시킨 후 나머지 수산화나트륨을 넣고 95°에서 60분간 2차반응을 시켜 실험실에서 합성하였다.



(a)



(b)

그림 3-2-15. 유채박 가수분해물(a)과 phenol prepolymer(b)

## (2) 방법

### (1) 유채박 접착제의 조제

유채박 접착제는 유채박의 산과 알칼리 가수분해물에 PF Prepolymer를 혼합하여 조제하였으며 혼합비율은 고형분 무게를 기준으로 하여 70%의 유채박 가수분해물에 30% PF Prepolymer를 첨가한 다음 70°에서 10분간 충분히 교반하여 접착제를 조제하였다.

### (2) 마루판의 제조

항온항습기에서 평형습수율 6%로 무늬목과 합판대판을 1주일간 양생시켰으며 건조된 합판대판에 조제된 접착제를 도포용 붓을 사용하여 도포량이 300g/m<sup>2</sup>가 되도록 하여 도포하였으며 여기에 무늬목을 붙인후 5분간의 퇴적시간을 부여하였다. 적층된 마루판은 열압기에서 온도 140°C, 압체압력 10kg/cm<sup>2</sup>의 압력, 압체시간 5분으로 하여 각 접착제 조건별로 3개의 마루판을 제조하였다. 공정에 적용하기에 앞서 개방퇴적시간 10분을 적용하였다. 제조된 마루판의 치수는 80(W)×480(L)mm, 두께 9.2mm이었다.



그림 3-2-16. 유채박 접착제로 제조한 합판 마루판

### (3) 마루판의 품질 실험

제조된 마루판의 물리 및 기계적 특성을 파악하기 위하여 KSF 3111 ‘무늬목 치장 합판 플로어링 보드’의 규격에 따라 내수성을 측정하였으며 접착력을 측정하기 위하여 KS F 3200 ‘섬유판’의 규격을 응용하여 박리강도를 측정하였다. 또 KS M 1998-4에 의해 테시케이터법으로 포르알데히드 방산량을 측정하였다. 접착력 시험에서는 각 조건 당 10반복으로 UTM(universal testing machine)을 사용하여 시험하였으며, 강도시험은 접착층에 띠톱으로 그림 3-2-17과 같이 할렬을 낸 뒤 박리강도시험법을 적용한 파괴시험을 실시하여 파괴역학을 이용하여 응력집중계수(stress intensity factor,  $K_{IC}$ )로 접착층의 성능을 측정하였다.

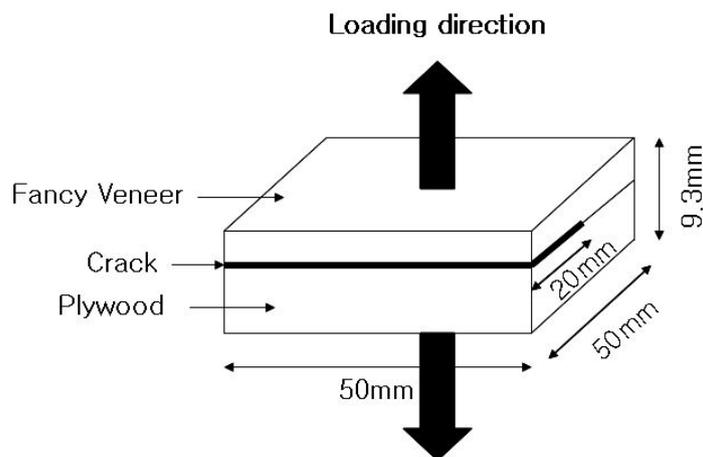


그림 3-2-17. 유채박 접착제로 제조한 합판마루판의 Mode I 파괴시험편

### 나. 결과 및 고찰

(1) 마루판의 밀도와 함수율

제조된 마루판의 밀도와 함수율의 평균과 표준편차를 표 3-2-9에 나타내었다.

표 3-2-9. 제조된 마루판의 밀도와 함수율

Density(g/cm <sup>3</sup> )		Moisture Content(%)	
Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
0.58	0.045	4.8	0.241

KSF 3110 ; MC 13% or less

제조된 마루판의 평균밀도는 0.58로 나타났으며, 평균함수율은 4.8%로 측정되어 KSF 3110 상의 품질기준에서 기준함수율인 13%보다 낮은 값을 보여주어 이 기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 평균함수율이 낮게 나타난 것은 고온에서의 열압으로 인해 합판대판과 무늬목의 함수율의 저하된 것으로 사료된다.

(2) 마루판의 내수성

마루판의 내수성을 측정하기 위해 KSF 3101 보통합판 기준상의 준내수시험법을 적용하여 온도 70±3℃의 온수에 2시간 담근 뒤 60 ± 3℃의 건조기에서 3시간 건조시킨 뒤 접착층의 박리를 조사하여 내수성을 측정하였다.

블리바를 적층한 마루판의 경우 산가수분해물을 사용한 접착제의 내수성 매우 우수한 것으로 나타났으며 알칼리가수분해물을 사용한 접착제의 내수성은 낮은 것으로 조사되었다. 특히 몰비 1.8과 2.1에서 산 가수분해물을 사용한 마루판의 내수성이 매우 우수한 것으로 나타났다. 오크를 적층한 마루판의 경우 블리바 적층 마루판과 같은 경향을 보여 산가수분해물을 사용한 접착제의 내수성이 좋은 것으로 나타났으며 알칼리가수분해물을 사용한 접착제의 내수성은 낮은 것으로 조사되었다. 이 결과를 놓고 볼때 산가수분해물을 사용한 접착제의 내수성능이 우수하였으며 특히 몰비가 1.8과 2.1에서 그 경향이 뚜렷한 것으로 나타났다.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 3-2-18. 유채박 접착제로 제조한 마루판의 내수시험 후 파괴양상(a: 양호; boliva 무늬목, b; 불량 boliva 무늬목, c:양호 oak 무늬목, d; 불량 in 무늬목)

### (3) 마루판의 포름알데히드 방산량

제조된 마루판의 물비와 가수분해조건에 따른 포름알데히드 방산량에 관한 실험결과를 표 3-2-10에 나타내었다. 볼리바(Boliva) 무늬목을 접착한 마루판의 경우 알칼리 및 산 가수분해 조건에서 물비가 증가할수록 포름알데히드 방산량은 약간 증가하는 것으로 나타났지만 그 차이는 매우 작았으며, 모두 KS F 3111의 기준에서 최고등급인 SE<sub>0</sub>급의 방산기준인 0.3mg/L보다 적게 나타나 이 기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 또한 각 가수분해조건에서 보면 2.4물비를 제외하고는 산가수분해물을 사용한 접착제가 알칼리 가수분해물을 사용한 접착제보다 포름알데히드 방산량은 적게 나오는 것으로 나타났다. 오크(Oak)무늬목을 접착한 마루판의 경우 물비 증가에 따른 포름알데히드 방산량의 증감은 뚜렷한 경향이 나타나지는 않았으며, 그 차이는 없는 것으로 나타났다. 오크무늬목을 접착한 마루판에서도 모두 KS F 3111의 기준에서 최고등급인 SE<sub>0</sub>급을 만족시키는 것으로 나타났다. 산가수분해물을 사용한 접착제가 알칼리 가수

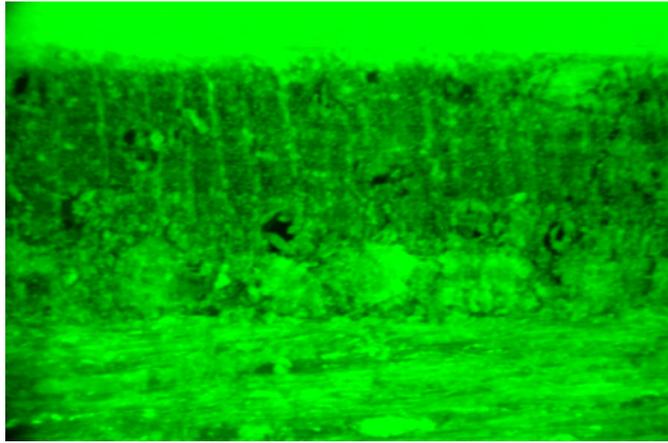
분해물을 사용한 접착제보다 포름알데히드 방산량에 따른 차이는 관찰되지 않았으며 이들 결과를 볼때 유채박 가수분해물을 접착제로 사용한 마루판에서 포름알데히드 방산량은 기준치보다 훨씬 낮은 값을 보여 주어 향후 마루판용 접착제로서 친환경성을 지닌 접착제로서의 적용 가능성을 보여주었다.

표 3-2-10. 유채박 접착제로 제조한 마루판의 포름알데히드 방산량

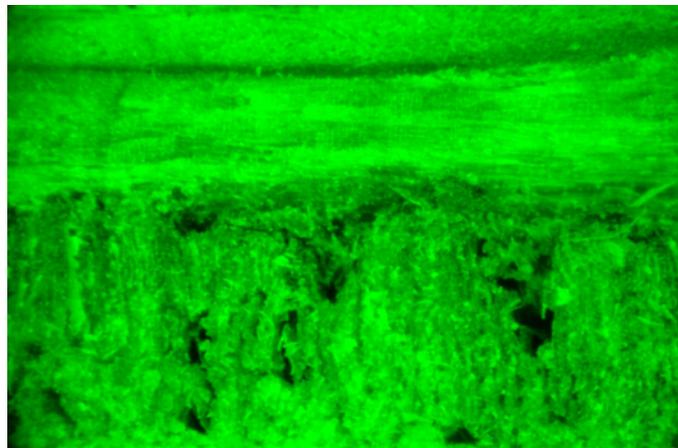
Content		Overlaid fancy veneer	
Condition of hydrolysis	Molar ratio	Boliva	Oak
Acid	1.8	0.030	0.037
	2.1	0.037	0.000
	2.4	N.A	N.A
Alkali	1.8	0.052	0.030
	2.1	0.081	0.030
	2.4	0.015	0.044
KSF 3111		SE <sub>0</sub> 평균 0.3mg/L E <sub>0</sub> 평균 0.5mg/L E <sub>1</sub> 평균 1.5mg/L	

(4) 제조된 마루판의 접착층의 침투성

유채박 접착제를 사용하여 제조된 마루판의 접착층의 특성을 파악하기 위하여 실물현미경을 사용하여 무늬목과 합판대판사이의 접착층의 구조를 조사하였다. 조사결과 유채박 접착제는 합판대판과 무늬목의 도판과 세포간층으로 침투하여 들어가 침투성이 양호한 것으로 나타났으며, 이 결과를 통하여 마루판 제조용 무늬목을 접착시키는데 유채박 접착제가 효율적으로 사용될 수 있음을 보여주었다(그림 3-2-19).



(a)



(b)

그림 3-2-19. 유채박 접착제의 침투양상 (a; boliva 무늬목, b; oak 무늬목)

특히 그림 3-2-19에서 보면 도관 및 세포내강으로 접착제가 깊이 침투해 들어가서 기계적 결합을 일으키는 양상을 볼수 있으며 이는 접착강도가 더욱 강해질 수 있다는 것을 나타낸다고 볼수 있다.

#### (5) 제조된 마루판의 응력집중계수( $K_{Ic}$ )

유채박 접착제를 사용하여 제조된 마루판의 접착층의 성능은 보통 내부결합강도(박리강도)를 통해 평가하지만 블록과의 접착에 따른 변이성등으로 인해 정확한 결과를 얻기가 힘들어 본 연구에서는 선형과괴역학을 이용한 응력확대계수를 측정하여 제조된 마루판의 접착층의 성능을 평가하고자 하였다. 응력확대계수에 관한 일반식은 다음과 같다.

$$K_{IC} = P_{\max} \sqrt{\pi \cdot l} \cdot f \quad (1)$$

여기에서

$P_{\max}$  = 최대응력

$l$  = 크랙길이의 1/2

$f$  = 시편의 형상에 따른 보정계수

본 연구에서는 박리강도시험편에 대하여 접착층에 락으로 크랙의 길이를 20mm로 하여 응력집중계수를 측정하기 위한 시험편으로 제작하였으며 식 (1)은 다음과 같은 식으로 변환된다.

$$K_{IC} = P_{\max} l^{\frac{1}{2}} Y(l/W) \quad (2)$$

여기에서

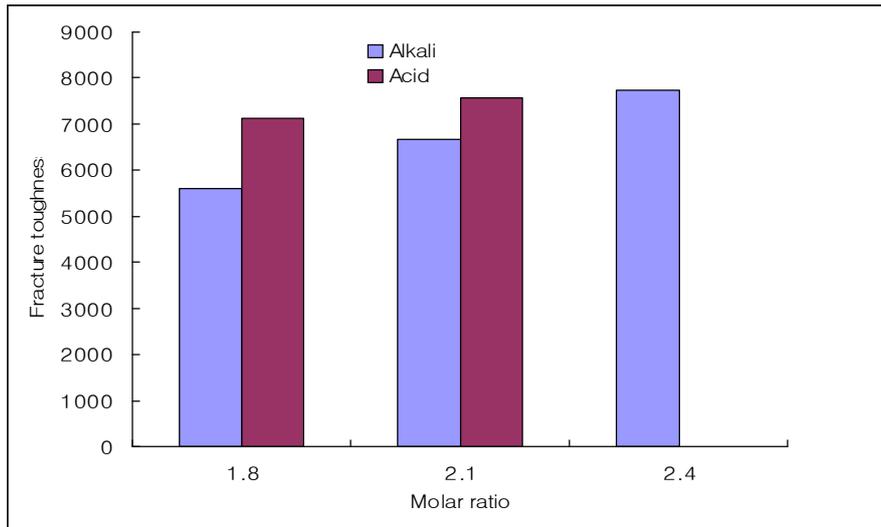
$P_{\max}$  = 최대응력

$l$  = 크랙길이의 1/2(10mm)

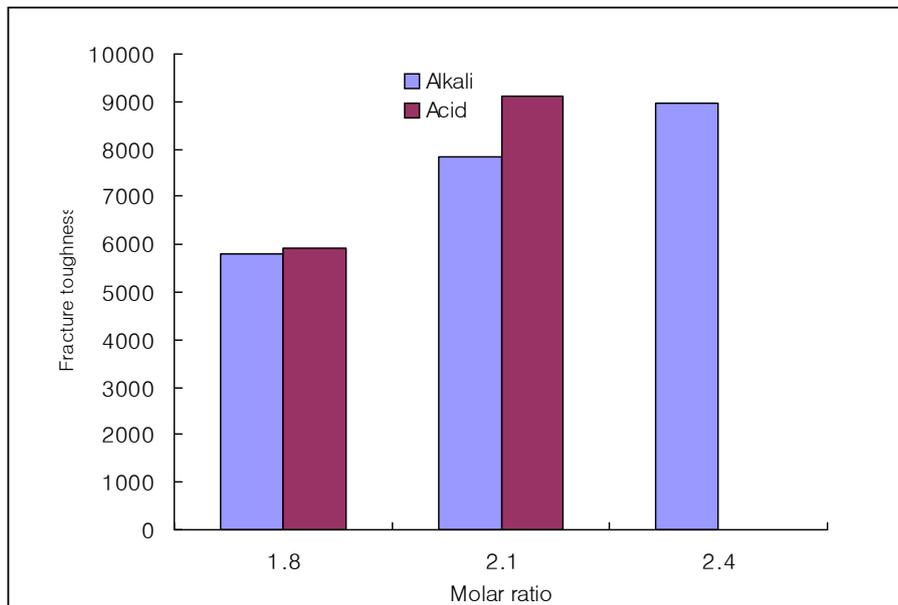
$Y(l/W) = 1.99 - 0.41(l/W) + 18.70(l/W)^2 - 38.48(l/W)^3 + 53.85(l/W)^4$

$W$  = 시편의 폭(50mm)

이 식으로부터 산정된 응력집중계수, 곧 파괴인성치는 불리바를 적층한 마루판의 경우 몰비가 증가함에 따라 파괴인성치가 증가하는 경향을 보여주었으며, 이는 접착제의 몰비상승에 따른 가교결합력의 증대로 인한 것이라고 생각된다. 산과 알칼리가수분해조건에 따른 영향에서는 산에 의한 가수분해물을 사용한 경우가 알칼리에 의한 가수분해물을 사용한 경우보다 높은 파괴인성치를 보여주어 접착성능면에서 우수함을 보여주었다. 오크를 적층한 마루판의 경우 몰비가 증가함에 따라 불리바적층 마루판의 경우와 같이 파괴인성치가 증가하는 경향을 보여주었으며, 산과 알칼리가수분해조건에 따른 영향에서는 산에 의한 가수분해물을 사용한 경우가 알칼리에 의한 가수분해물을 사용한 경우보다 높은 파괴인성치를 보여주어 접착성능 면에서 우수함을 보여주었다. 결과적으로 유체박의 가수분해물을 친환경 접착제로 사용하기 위해서는 산 가수분해물을 이용하는 것이 마루판의 무늬목 접착성능 면에서 매우 효율적임을 알 수 있다.



boliva overlaid



oak overlaid

그림 3-2-20. 유채박 접착제로 제조한 마루판의 파괴인성치 (단위:  $N/mm^2\sqrt{mm}$ ).

#### 다. 결론

바이오 디젤 부산물인 유채박을 마루판 제조용 친환경 접착제의 원료로써 이용하기 위하여 유채박에 대한 기본적인 이화학적 성질을 조사하고, 산과 알칼리 조건하에서 가수분해시킨 후 PF prepolymer와 혼합한 접착제를 조제한 다음 무늬목을 합판대판에 접착시켜 얻은 마루판에 대하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

제조된 마루판의 평균밀도는 0.58로 나타났으며, 평균함수율은 4.8%로 측정되어 KSF 3110

상의 품질기준에서 기준함수율인 13%보다 낮은 값을 보여주어 이 기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 접착제의 침투성은 양호한 것으로 나타났으며, 몰비 1.8과 2.1에서 산 가수분해물을 사용한 마루판의 내수성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

볼리바(boliva)와 오크(Oak)무늬목을 접착한 마루판의 포름알데히드 방산량은 모두 KS F 3111의 기준에서 최고등급인 SE<sub>0</sub>급을 만족시키는 것으로 나타났다. 따라서 유채박 가수분해물을 접착제로 사용한 마루판에서 포름알데히드 방산량은 기준치보다 훨씬 낮은 값을 보여주어 향후 마루판용 접착제로서 친환경성을 지닌 접착제로서의 가능성을 보여주었다.

응력집중계수는 볼리바를 적층한 마루판의 경우 몰비가 증가함에 따라 파괴인성치가 증가하는 경향을 보여주었으며, 산에 의한 가수분해물을 사용한 경우가 알칼리에 의한 가수분해물을 사용한 경우보다 높은 파괴인성치를 보여주어 접착성능면에서 우수함을 보여주었다. 오크를 적층한 마루판의 경우 역시 몰비가 증가함에 따라 파괴인성치가 증가하는 경향을 보여주었으며, 산에 의한 가수분해물을 사용한 경우가 알칼리에 의한 가수분해물을 사용한 경우보다 높은 파괴인성치를 보여주어 결과적으로 유채박의 가수분해물은 산가수분해물을 이용하는 것이 마루판의 무늬목 접착성능 면에서 효율적임을 알 수 있었다.

## 5. 유채박을 이용한 단판적층재용 접착제의 개발 및 성능평가

### 가. 재료 및 방법

#### (1) 공시재료

본 연구에서 사용된 유채박은 유채씨를 채종하여 기름을 짜낸 유채박을 (주) 대영 TMS(경기, 평택)에서 구입하여 사용하였으며, 단판적층재 제조용 단판은 낙엽송(*Larix kaempferi*) 단판으로 단판제조전문업체에서 구입하여 사용하였다. 사용된 낙엽송 단판의 치수는 900(W) × 900(L)mm, 두께는 2.4-3.2mm 이며, 함수율은 25-32%였다.

#### (2) 유채박의 가수분해

유채박의 접착제 원료화 가능성을 확인하고 가수분해조건에 따른 접착제의 물성을 비교하기 위하여 세 종류의 효소(celluclast, pectinex, alcalase)를 단독 또는 조합하여 가수분해를 실시하였다. 먼저 500 ml의 증류수에 190 g의 유채박 분말을 첨가하여 충분히 교반시킨 후, 그 분산

액을 각 효소별 최적 pH/온도(celluclast: 4.8/50°C, pectinex: 4.5/50°C, alcalase는 8.0/60°C)로 조절하고 유채박의 전건무게 대비 전체 1%의 효소를 첨가하여 가수분해를 수행하였다. 이렇게 준비된 유채박 효소 가수분해물로 조제된 접착제를 합판 제조에 적용하여 내수성을 측정한 결과를 토대로, 표 3-2-11에서 보는 바와 같이 4종류의 효소 가수분해물 조합을 선정하여 단판 적층재 제조용 접착제의 원료로 사용하였다. 효소 가수분해물을 두 개 조합할 경우 조합비율은 50:50으로 하였다.

표 3-2-11. 가수분해에 사용된 효소의 종류

Abbre.	Type of Enzyme
C	Celluclast
CA	Celluclast + Alcalase
CP	Celluclast + Pectinex
PE	Pectinex

### (3) 유채박 접착제의 조제

유채박 접착제는 유채박 가수분해물에 PF prepolymer를 혼합하여 조제하였으며, 혼합비율은 고형분 무게를 기준으로 70%의 유채박 가수분해물에 30% PF Prepolymer를 첨가한 다음 70°에서 10분간 충분히 교반하여 조제하였다. PF prepolymer는 포름알데히드와 페놀의 몰비를 2.1/1 로 조절하여 조제하였으며, 조제된 PF의 최종 고형분 함량과 점도는 각각 50% 내외 그리고 65 m·Pa·s로 측정되었다. 최종 혼합된 유채박 접착제의 물성은 다음 표 3-2-12와 같다.

표 3-2-12. 효소가수분해물로 제조된 유채박 접착제의 특성

Adhesive Type	Viscosity (cps)	pH	Solid content (%)
C	3,420	6.45	33.07
CA	3,120	8.81	33.87
CP	3,690	6.29	34.19
PE	3,280	6.41	33.82

#### (4) 단판적층재 제조

410 × 410 mm로 재단된 단판을 항온항습기에서 평형함수율 5.5 - 6%로 건조시킨 후, 건조된 단판에 5종류의 접착제(4종류의 유채박 접착제와 시험비교용으로 시판되고 있는 페놀수지 접착제)를 도포량이 250 g/m<sup>2</sup>가 되도록 하여 편면 도포하였으며, 열압에서 앞서 5분간의 개방 집결시간과 5분간의 폐쇄집결시간을 부여하였다. 순차적으로 목리방향에 평행하게 적층된 단판을 3장을 겹쳐서 열압기에서 온도 160°C, 압제압력 10 kg/cm<sup>2</sup>, 압제시간 8분으로 하여 각 접착제 조건별로 3개의 단판적층재판을 제조하였다. 이후 접착제를 바른 2매의 단판을 추가하여 같은 조건으로 하여 5층으로 구성된 단판적층재를 제조하였으며, 제조 후에 마감된 단판적층재의 치수는 400(W)× 400(L) mm, 두께는 11.5 ± 0.5 mm이었다.

#### (5) 단판적층재 제조용 접착제 및 단판적층재의 물성 시험

##### (가) 단판적층재 제조용 접착제의 열적 특성

단판적층재 제조 시 사용된 접착제의 열적 경화특성을 조사하기 위하여 DSC 열분석기를 사용하여 최고온도(peak temperature) 및 온셋온도(onset temperature)를 측정하였다. 처리조건은 온도를 분당 5.0°C/min 간격으로 200°C 까지 올려 접착제의 열적 경화특성을 조사하였다.

##### (나) 단판적층재의 물리적 특성

제조된 단판적층재의 물리적 특성을 파악하기 위하여 밀도와 함수율은 KS F 2198 ‘목재의 밀도 및 비중측정방법’과 KS F 2199 ‘목재의 함수율 측정방법’의 규정에 따라 측정하였으며, 내수성 측정을 위한 침지박리시험은 KS F 2160 ‘접착제품의 침지박리시험’의 규정에 따라 실시하였다.

##### (다) 단판적층재의 기계적 특성

제조된 단판적층재의 기계적 특성을 파악하기 위하여 강도시험은 단판적층재에 대한 국내시험규격이 없어 국제표준규격으로 채택된 ISO/FDIS 22390 ‘Timber structure - Laminated veneer lumber - Structural properties’에 따라 두 종류의 휨강도(edgewise/flatwise)와 종압축

시험을 실시하였으며 각 조건당 10반복으로 용량 50 kN의 UTM(universal testing machine)을 사용하여 시험하였다.

## 나. 결과 및 고찰

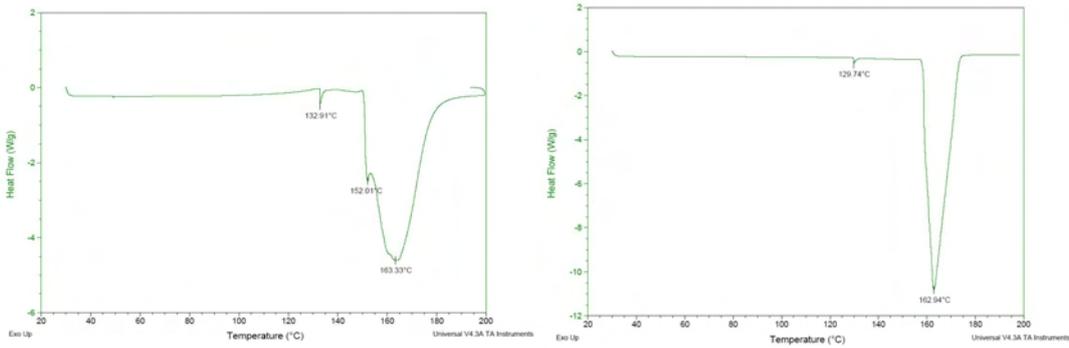
### (1) 단판적층재 제조용 접착제의 열적 특성

유채박 가수분해물을 사용하여 제조한 접착제와 대조구용으로 사용된 시판용 페놀수지 접착제의 DSC 열분석에서는 접착제의 경화거동을 나타내는 중요한 인자로 최고온도(peak temperature:  $T_p$ )와 온셋온도(onset temperature:  $T_0$ )를 측정하며, 그 차이는 경화시간을 나타내는 지표로 사용된다. 본 연구에서 측정된  $T_p$ 와  $T_0$ 의 값은 표 3-2-13과 같다.

표 3-2-13. 일반 페놀수지 접착제와 효소가수분해물로 제조된 접착제의 열적특성(unit: °C)

Type of adhesive	$T_p$	$T_0$	$\Delta P$
Commercial PF	163.3	132.9	30.4
C	161.7	134.5	27.2
CA	162.9	129.7	33.2
CP	134.1	120.8	13.3
PE	162.3	137.1	25.2

표 3-2-13에서 보는 바와 같이 CP의 경우를 제외하고는  $T_p$ 는 평균적으로  $162 \pm 1^\circ\text{C}$  정도로 나타났으며, 유채박 가수분해물의 종류에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.  $T_0$ 의 측정 결과를 보면, CA와 CP 접착제의 경우 현재 시판되고 있는 페놀수지 접착제보다 낮은 온도에서 경화가 시작되는 걸로 나타났으며,  $T_p$ 의 경우도 낮은 것으로 나타났다. 한편  $T_p$ 와  $T_0$ 의 온도차이가 크다는 것은 경화시간이 짧다는 것을 의미하므로 CA의 경우 페놀수지보다 짧은 경화시간을 가지는 것으로 나타났으나, 나머지는 모두 낮게 나타나 접착제의 경화에 시판용 페놀수지 접착제보다 상대적으로 긴 시간이 필요한 것으로 판단된다(그림 3-2-21). 따라서 유채박 가수분해물로 접착제를 제조할 경우 가수분해시 적용되는 효소의 종류에 따라 경화시간이 상대적으로 길어질 것으로 생각되어 경화시간의 단축을 위한 각 효소간의 조합 및 제조조건에 대한 방안이 강구되어야 할 것으로 판단된다.



(a) (b)  
 그림 3-2-21. 유채박 접착제의 DSC thermograms (a: PF, b: CA).

(2) 유채박 접착제를 사용한 단판적층재의 물리적 특성

(가) 단판적층재의 밀도와 함수율

제조된 단판적층재의 기건밀도와 함수율의 평균치 및 변이계수 결과를 표 3-2-14에 나타내었다.

표 3-2-14. 단판적층재의 밀도와 함수율

Adhesive type	Density(g/cm <sup>3</sup> )	Moisture Content(%)*	
		Average	Test results
Commercial PF	0.57 (0.08)	5.69	passed
C	0.59 (0.09)	5.93	passed
CA	0.51 (0.06)	5.90	passed
CP	0.56 (0.11)	5.86	passed
PE	0.51 (0.06)	5.96	passed

\* KS F 3119 ; 15% or less/JAS237 ; 14% or less

제조된 단판적층재의 평균밀도는 0.51 - 0.59 g/cm<sup>3</sup>으로 나타났으며, 평균함수율은 5~6% 사이에 분포하고 있는 것으로 측정되었다. 따라서 국내규격인 수장용 단판적층재의 KS F 3119 품질규격에서 기준함수율인 15%보다 낮아 품질 기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 또한 구조용 단판적층재의 일본농림규격에서 기준함수율은 14%로 규정되어 있는데, 유채박 접착제로 제조된 단판적층재의 함수율이 이보다 낮은 값을 보여주어 일본의 기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 평균함수율이 낮게 나타난 결과는 본 연구에서 단판적층재 제조를 위하여 사용된 단

판의 건조와 고온에서 열압으로 인해 나타난 것으로 사료된다.

(나) 단판적층재의 내수성

KS 기준에 따라 측정된 단판적층재의 내수성 결과는 시험편을 상온조건에서 24시간 침지시킨 후 60±3℃의 건조기에서 24시간 이상 건조시켜 박리된 길이를 측정하여 아래 식 (1)에 따라 박리율을 측정하였으며, 그 결과는 표 3-2-15와 같다.

$$\text{박리율 (\%)} = \frac{\text{양쪽 횡단면에서 접착층 박리길이의 합}}{\text{양쪽 횡단면에서 접착층 길이의 합}} \quad (1)$$

표 3-2-15. 단판적층재의 박리시험결과

Adhesive type	Soaking delamination rate (%)	Test results*
Commercial PF	2.26	passed
C	3.23	passed
CA	6.61	passed
CP	4.42	passed
PE	5.01	passed

\* KS F 3119 ; 10% or less

표 3-2-15에서 보는 바와 같이 유채박 접착제로 제조된 단판적층재의 내수성은 모두 KS 기준을 만족시키는 것으로 나타났으며, 가수분해조건에 따른 결과를 보면, CA가 가장 높게, C가 가장 낮게 나타나 효소 중에서 Celluclast 가수분해물로 제조한 접착제가 가장 우수한 내수성을 나타내었다. 이 결과로부터 유채박의 효소 가수분해물과 함께 제조된 접착제를 적용시킨 단판적층재의 내수성은 상당히 우수한 것으로 나타나 내수성이 필수적인 항목인 구조용 접착제로서 유채박 가수분해물의 접착제로의 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

침지시험후 시험편의 형상은 그림 3-2-22에 나타내었는데, 침지후 건조한 시험편에서 폭굽음 현상을 관찰할 수 있었는데, 시판용 단판적층재의 단점으로 지적되는 것과 마찬가지로 수분변동에 따른 폭굽음 현상은 향후 개선이 요하는 문제로 사료된다.



그림 3-2-22. 침지건조 반복처리를 받은 단판적층재의 휨 변형 양상

### (3) 유채박 접착제를 사용한 단판적층재의 기계적 특성

#### (가) 휨강도

유채박 접착제로 제조된 단판적층재의 휨강도는 시판용 페놀수지 접착제를 사용하여 제조된 LVL의 휨강도와 비교했을 때 평면휨(flatwise bending)시험에서는 C-타입 접착제가 가장 높은 값을 보여주었으며, CP와 PE 접착제는 페놀수지 접착제와 유사하게 나타났다. 페놀수지 접착제로 제조한 단판적층재의 휨강도에 대한 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 휨강도의 비는 C, CA, CP, PE에 있어서 각각 1.19, 0.92, 1.00, 0.99로 나타나 거의 유사한 값을 나타내었다. 탄성계수는 CA-타입 접착제를 제외하고 모두 시판용 페놀수지 접착제보다 높게 측정되었다.

측면휨(edgetwise bending)시험에서는 CP타입 접착제가 가장 높은 값을 보여주었으며, CA 접착제가 가장 낮은 값을 보여주었다. 시판용 페놀수지 접착제로 제조한 단판적층재의 휨강도에 대한 유채박 접착제로 제조한 LVL의 휨강도의 비는 C, CA, CP, PE에 있어서 각각 0.93, 0.83, 1.04, 0.93으로 나타났다. 탄성계수는 CA와 CP 타입 접착제를 제외하고는 모두 페놀수지 접착제보다 높게 측정되었다. 이들 결과를 통하여 유채박의 효소 가수분해물로 제조한 접착제의 경우 대부분 양호한 휨 성능을 보여주었으며 CA 접착제를 제외하고는 모두 페놀수지 접착제의 대응으로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

한편 제조된 LVL의 휨시험에 따른 파괴양상을 보면, 평면 휨시험 부재의 경우 대부분 인장측에서 파괴가 일어나 소재의 파괴형태와 유사함을 보여주었으며, 인장파괴후 접착층사이에서 수평전단에 의한 파괴가 진행되는 것으로 나타났다. 측면 휨시험의 경우 파괴양상은 평면 휨시험과 마찬가지로 인장측에서 파괴가 나타났으며, 계속적으로 파괴가 진행되면서 접착층간의 전단파괴 양상도 관찰되었다.

표 3-2-16. 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 휨강도

Type of Adhesive	Bending strength(N/mm <sup>2</sup> )			
	Flatwise bending		Edgewise bending	
	MOR	MOE	MOR	MOE
Commercial PF	58.3 (12.81)*	7602 (1247.8)	58.8 (10.51)	7694 (945.8)
C	69.4 (7.87)	9581 (1217.0)	55.1 (7.35)	7865 (578.1)
CA	54.0 (11.86)	7557 (506.2)	49.3 (8.74)	6440 (392.0)
CP	58.7 (11.42)	8980 (1234.2)	61.4 (8.57)	8829 (620.2)
PE	57.8 (9.43)	8500 (1154.4)	54.6 (9.89)	7488 (605.4)

\*values in parenthesis are standard deviation



그림 3-2-23. 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 파괴양상(a; 평면휨시험 b; 측면휨시험)

(나) 종압축강도

유채박 접착제를 사용하여 제조된 단판적층재의 종압축강도를 시판용 페놀수지 접착제로 제조된 단판적층재의 압축강도와 비교하였을 때 평면휨시험에서와 마찬가지로 C-타입 접착제가 가장 높은 값을 보여주었으며, CP와 PE 접착제는 시판용 페놀수지 접착제보다 낮게 나타났다. 시판용 페놀수지 접착제로 제조한 단판적층재의 압축강도에 대한 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 압축강도의 비는 C, CA, CP, PE에 있어서 각각 1.07, 0.91, 0.85, 0.86으로 나타났다. 한편 압축탄성계수는 C-와 PE-타입 접착제를 제외하고는 모두 페놀수지 접착제보다 높게 측정되었다. 이 결과로부터 종압축강도적인 측면에서 유채박 효소 가수분해물로 제조한 접착제

의 경우 Celluclast 효소 가수분해물로 조제한 접착제가 LVL용 접착제로서 사용 가능성이 가장 높다고 생각된다.

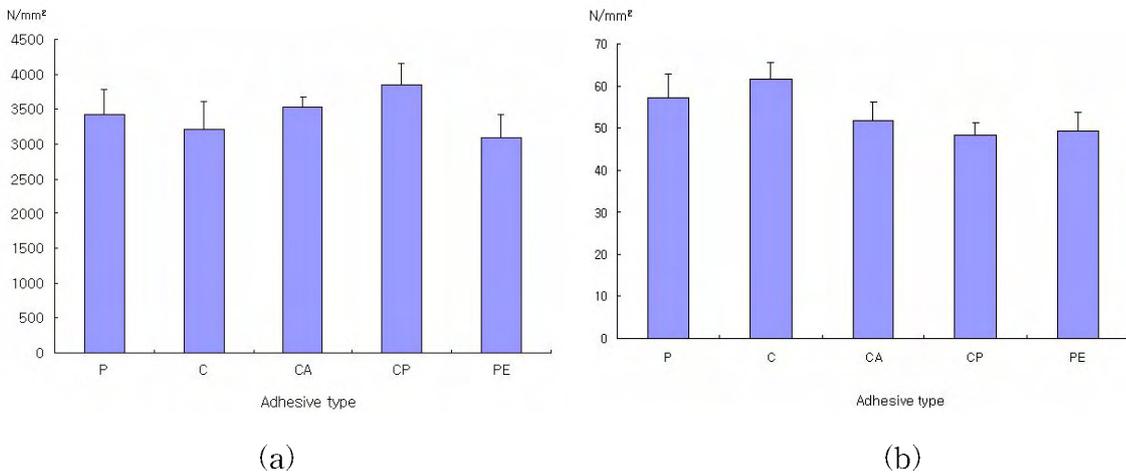


그림 3-2-24. 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 압축강도(a)와 압축영계수(b)

제조된 LVL의 압축시험에 따른 파괴양상은 전형적인 압축파괴의 형태를 보여주었으며 일부 접착이 미진한 부분에서 접착층의 파괴도 관찰되었다. 이는 주로 시판용 페놀수지를 제외한 다른 접착제를 사용한 단판적층재에서 발생한 것으로 접착제의 도포공정 중에 일부 도포면에서 결교가 발생하여 생긴 것으로 판단된다. 추후 단판적층재 제조 공정에서 유채박 가수분해물을 사용한 접착제의 점도와 도포성능을 개선하면 단판적층재의 압축성능은 상당히 개선되어 좋은 결과를 가져오리라고 생각된다. 이를 위해 적절한 유채박의 효소가수분해 조건과 도포성능 개선에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각한다.



그림 3-2-25. 유채박 접착제로 제조한 단판적층재의 압축파괴

## 다. 결론

바이오 디젤 부산물인 유채박을 구조용 공학목재인 단판적층재 제조용 접착제의 원료로써 이용하기 위하여 4가지 효소를 사용하여 가수분해시킨 후 PF prepolymer와 혼합한 접착제를 조제한 다음 단판적층재를 제조하고 시판용 페놀수지 접착제로 제조한 단판적층재와 성능을 비교한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

제조된 LVL의 평균밀도는 0.51 - 0.59로 나타났으며, 평균함수율은 5~6% 사이로 측정되어 KS의 품질기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 제조된 단판적층재의 내수성은 모두 KS의 기준을 만족시키는 것으로 나타났으며, 가수분해조건에 따른 결과에서 보면 CA가 가장 높게, C가 가장 낮게 나타났다.

유채박 접착제의 열분석에서 PE 가수분해물로 조제한 접착제를 제외하고  $T_p$ 는 평균적으로  $162\pm 1^\circ\text{C}$  정도로 나타났으며, 시판용 페놀수지 접착제와 큰 차이를 보이지 않았다.

유채박 접착제로 제조된 단판적층재의 휨강도와 시판용 페놀수지 접착제를 사용하여 제조된 LVL의 휨강도와 비교하였을 때, 평면 휨시험에서는 C-타입 접착제가 가장 높은 값을 보여주었으며, 탄성계수는 CA-타입 접착제를 제외하고는 모두 시판용 페놀수지 접착제보다 높게 측정되었다. 측면 휨시험에서는 CP-타입 접착제가 가장 높은 값을 보여주었으며, 탄성계수는 CA-와 CP-타입 접착제를 제외하고는 모두 시판용 페놀수지 접착제보다 높게 측정되었다. 제조된 단판적층재의 휨시험에 따른 파괴양상은 소재의 파괴형태와 유사함을 보여주었으며, 인장 파괴 후 접착층 사이에서 수평전단에 의한 파괴가 진행되는 것으로 나타났다.

유채박 접착제를 사용하여 제조된 단판적층재의 종압축강도는 시판용 페놀수지 접착제를 사용하여 제조된 LVL의 압축강도와 비교하여 C-타입 접착제가 가장 높은 값을 보여주었으며 이상의 강도 시험결과로부터 C-타입 접착제가 가장 우수한 결과를 나타내었다.

## 6. 유채박 가수분해물을 이용한 중밀도섬유판(MDF) 제조용 접착제의 개발

### 가. 재료 및 방법

#### (1) 공시재료

본 연구에서 사용된 유채박은 중국 및 인도에서 수입된 유채박을 (주)대영TMS (경기, 평택)에서 구입하여 접착제의 합성원료로 사용하였다. 접착제 조제에 앞서 유채박을 가정용 믹서로

분쇄/선별하여 60mesh 이하의 분말을 접착제의 원료로 사용하였다.

가수분해에 사용된 황산과 수산화나트륨 등은 화학 실험용 시약을 구입하여 사용하였고, 가교제로 사용된 phenol-formaldehyde(이하 PF) prepolymer 제조용으로 화학실험용 페놀, 포르말린, 수산화나트륨 등을 덕산화학(경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

유채박 접착제와의 접착성능을 비교하기 위해 석유화학계 접착제인 요소수지 접착제(urea-formaldehyde, UF, 고향분 함량 ; 60%)는 한솔 홈데코 (전북, 익산)에서 분양받아 사용하였으며, 섬유판 제조에 사용된 파이버는 한솔 홈데코 (전북, 익산)에서 공급받아 사용하였다.

## (2) 유채박 접착제의 제조

### (1) 유채박의 가수분해

유채박의 이화학적 성질의 개량을 위하여 황산과 수산화나트륨을 사용하여 가수분해를 실시하였으며 사용된 황산과 수산화나트륨의 농도는 각각 3%, 5% 및 7%였다. 가수분해 방법은 각 농도의 황산 또는 수산화나트륨 용액 500 ml에 190 g의 유채박 분말을 첨가하여 80°C에서 60분 간 반응시켜 각 농도에 대한 유채박 가수분해물을 제조하였다.

### (2) 가교제

가교제로 사용된 PF prepolymers는 포름알데히드와 페놀의 몰비를 1.5/1, 1.8/1, 2.1/1 로 조절하여 3 종류를 만들었으며, 이때 페놀과 수산화나트륨의 몰비는 0.1로 고정하였다. PF prepolymers의 조제는 반응기에 페놀, 포름알데히드 및 일정량의 수산화나트륨을 넣고 75°C에서 90분간 교반하면서 1차 반응을 완료한 후 나머지 양의 수산화나트륨을 더 넣은 뒤 95°C에서 60분간 추가로 교반하여 조제하였다.

### (3) 유채박 접착제의 조제

준비된 유채박 가수분해물과 PF prepolymers를 혼합하여 조제하였으며, 고향분 함량을 기준으로 35%의 유채박 산가수분해물 (RSF-AC), 35%의 유채박 알칼리 가수분해물 (RSF-AK) 그리고 30%의 PF prepolymer를 이용하였으며, 이렇게 혼합된 것을 그림 3-2-26의 (a)에서 처럼 각각 70°C에서 10분간 충분히 교반하여 중밀도섬유판 제조용 접착제로 사용하였다.

유채박 접착제는 세 종류 (3%, 5%, 7%)의 유채박 가수분해물과 세 종류 (F/P-1.5, F/P-1.8, F/P-2.1)

의 PF prepolymers로 제조하여, 총 9 종류의 유채박 접착제를 조제하였으며 각각의 특징은 표 3-2-17과 같다.

표 3-2-17. 유채박 가수분해물로 조제한 유채박 접착제의 특성

Type of adhesives		pH	Viscosity (cps)	Solid content (%)
Molar ratio	Hydrolysis concentration			
1.5	3%	7.6	4960	30.77
	5%	7.9	2600	37.84
	7%	8.4	3600	34.29
1.8	3%	7.6	2040	35.09
	5%	7.5	1600	40.82
	7%	8.2	3480	33.33
2.1	3%	7.3	2540	27.10
	5%	7.3	5400	16.67
	7%	7.7	3800	35.58

### (3) 중밀도 섬유판의 제조

중밀도 섬유판은 2,200g의 파이버를 원통형 교반기(Blender)에 넣고 멍치지 않게 5분 동안 돌려준 후, 회전하는 원통형 교반기 내로 조제된 유채박 접착제를 파이버 고형분 기준 8%를 고압 분무기를 사용하여 골고루 분사시켰다. 접착제 분사가 완료된 파이버를 350mm × 350mm 크기의 성형틀 안에 넣고 스틸와이어 위에서 골고루 분산시켜 성형시켰으며 성형된 매트 두께는 150mm였다. 이 매트를 열압기로 옮겨 열압을 실시하였으며, 열압 조건은 온도 180°C, 압력 10kg/cm<sup>2</sup>이며, 시간은 10분이었다. 한편 비교시험용으로 요소수지를 사용하여 온도 140°C, 압력 10kg/m<sup>2</sup>, 시간은 5분으로 하여 대조용 중밀도섬유판을 제조하였다. 두 섬유판에 대한 목표밀도는 0.5g/cm<sup>3</sup>으로 조절하였으며, 각 조건마다 6개씩의 두께 12mm의 중밀도섬유판을 제조하였다. 제조된 중밀도 섬유판은 냉각시킨 후 집백에 넣어 성능시험 시까지 보관하였다.



(a)



(b)

그림 3-2-26. 유채박 접착제의 합성과 (a) 열압하기 직전의 성형된 모습 (b)

#### (4) 중밀도 섬유판의 물성 및 강도 실험

제조된 중밀도 섬유판에 대해 'KS F 3200 섬유판'의 시험규격에 따라 밀도, 함수율, 흡수 두께 팽창율, 휨강도, 박리강도를 측정하여 구하였다. 휨 시험은 시험편의 표면에 평균 10mm/min의 속도로 3점 하중을 가하여 탄성계수와 휨강도를 구하였으며, 박리 강도는 알루미늄 블록에 시험편을 에폭시 접착제로 접착하고 시험편의 표면에 수직으로 인장 하중을 가하여 최대하중을 측정하여 구하였다. 포름알데히드 방산량은 KS M 1998-4의 시험규정에 따라 측정하여 분석하였다.

### 나. 결과 및 고찰

#### (1) 밀도와 함수율

유채박 가수분해물의 농도와 PF 몰비에 따른 중밀도 섬유판의 물성을 표 3-2-18에 나타내었다. 유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 밀도는  $0.46-0.51\text{g/cm}^3$  였으며, KS 기준인  $0.35 - 0.85\text{g/cm}^3$  의 범위 내에 있어서 기준을 만족시켰다. 한편 UF로 조제한 중밀도 섬유판의 밀도가 가장 낮았으며, 3%의 2.1-F/P의 밀도가 가장 높았지만, 유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 밀도 간에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 함수율은 5.1 - 7.6%의 범위에 있었으며, KS 기준인 5-13% 규정에 만족하는 것으로 나타났다. 각 접착제별로 제조한 중밀도 섬유판의 함수율

비교에서 7%의 유채박 가수분해물과 1.5-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 함수율이 가장 낮았으며, 5%의 유채박 가수분해물과 1.5-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 함수율이 가장 높은 값을 나타내었다. 비교대상인 UF로 제조한 중밀도 섬유판의 경우 8.1%의 함수율을 보였다.

표 3-2-18. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 성능

Type of adhesives		Density (g/cm <sup>3</sup> )	M.C. (%)	Bending Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Thickness swelling (%)	Internal Bonding (N/mm <sup>2</sup> )
Hydrolyzates Concentration	PF-molar ratio					
3%	1.5	0.46	5.2	9.4	19.2	0.20
	1.8	0.46	5.4	9.1	16.7	0.22
	2.1	0.51	5.7	9.9	14.9	0.16
5%	1.5	0.48	7.6	7.8	23.6	0.07
	1.8	0.47	5.7	10.2	13.4	0.33
	2.1	0.47	6.7	8.7	19.4	0.12
7%	1.5	0.48	5.1	8.4	17.4	0.10
	1.8	0.47	5.4	8.2	18.7	0.27
	2.1	0.46	5.4	5.8	21.3	0.10
UF		0.44	8.1	14.4	12.7	0.20

(2) 흡수 두께 팽창율

유채박 접착제로 제조된 중밀도 섬유판의 흡수 두께 팽창율은 1.8-F/P PF prepolymer로 조제된 접착제를 사용했을 때 가장 낮았으며, 1.5- 및 2.1-F/P prepolymers로 조제한 접착제에서 높은 값을 나타내었다 (그림 3-2-27). 한편 유채박의 가수분해를 위하여 사용된 산 및 알칼리의 농도가 증가함에 따라 흡수 두께 팽창율은 증가하였으며, 특히 3%와 5% (p=0.06), 5%와 7% (p=0.40) 간에는 차이가 나타나지 않았지만 3%와 7%사이에는 차이가 있는 것으로 조사되었다 (p=0.02).

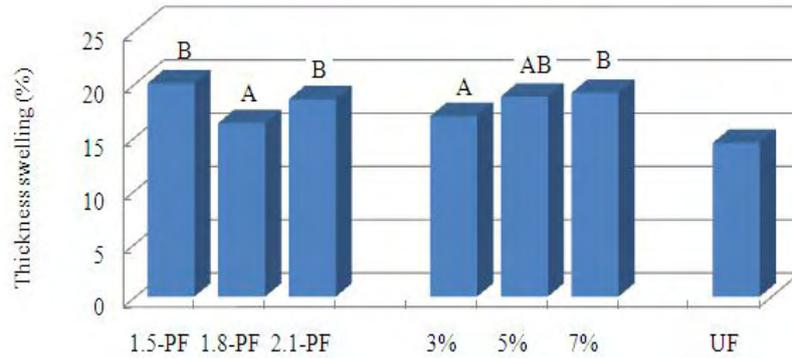


그림 3-2-27. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 두께팽창률(그림에서 기둥위의 다른 글자는 5% 유의수준(p=0.05)에서 차이가 있음을 나타냄)

### (3) 휨강도

그림 3-2-28은 유채박 접착제로 조제한 MDF의 휨강도를 나타낸 것으로 가교제로 사용된 PF prepolymers의 포름알데히드와 페놀의 몰비 그리고 유채박의 가수분해 조건에 따른 휨강도의 영향을 보여준다.

PF prepolymers에서 포름알데히드와 페놀의 몰비에 따른 휨강도의 영향을 보면, 1.5-PF와 1.8-PF (p=0.20) 그리고 1.5-PF와 2.1-PF (p=0.30) 간의 휨강도에는 차이가 없었으나, 1.8-PF와 2.1-PF 간에는 차이가 있는 것으로 나타났다 (p=0.04). 이와 같은 결과는 유채박 접착제 제조에 있어 1.8-F/P PF prepolymer를 사용하는 것이 본 실험에서 사용한 열압조건에서 유채박 가수분해물과 최적 가교반응에서 기인한 것으로 보인다.

한편 유채박의 가수분해 농도에 따른 휨강도 비교에서는 3%와 5% 사이에는 차이가 없었으나 (p=0.17), 3%와 7% (p=0.01) 그리고 5%와 7% (p=0.03) 사이에는 차이가 있었는데, 이 결과는 유채박의 과도한 가수분해로 유채박 내에 함유되어 있는 단백질 및 탄수화물의 분자량이 크게 감소하며 고유의 접착능력이 상실한 것이 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

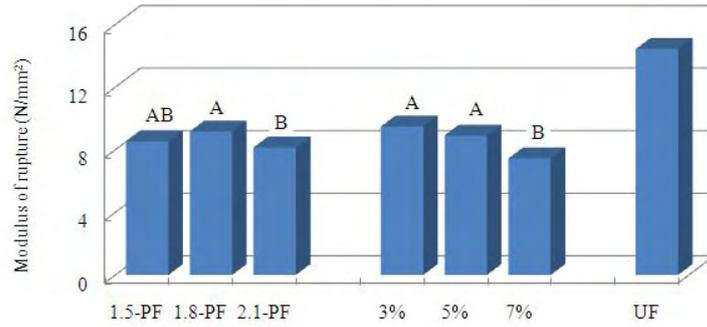


그림 3-2-28. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 휨강도

#### (4) 박리강도

그림 3-2-29는 유채박 접착제로 조제한 중밀도 섬유판의 박리강도에 대한 결과로써 1.8-F/P PF prepolymer를 이용한 접착제에서 가장 높은 값을 보였으며 (1.5-와 1.8-F/P:  $p=0.01$ ; 1.8-과 2.1-F/P:  $p=0.01$ ), 1.5-F/P와 2.1-F/P 간에는 차이가 없었는데 ( $p=0.39$ ), 이 결과를 토대로 유채박 접착제에서 1.8-F/P PF prepolymer를 가교제로 사용하는 것이 본 실험의 열압 조건에서 중밀도 섬유판의 심층까지 충분한 열전달을 통한 접착제의 경화에 최적 조건으로 생각한다. 한편 유채박의 가수분해를 위하여 사용된 산 및 알칼리의 농도에 따른 박리강도에는 차이가 없었으며 (3%와 5%:  $p=0.32$ ; 3%-7%:  $p=0.08$ ; 5%와 7%:  $p=0.34$ ), 따라서 유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판 내에서 접착제의 경화를 위한 열전달은 가교제로 사용된 PF prepolymer의 F/P 몰비에 영향을 받는 것으로 판단된다.

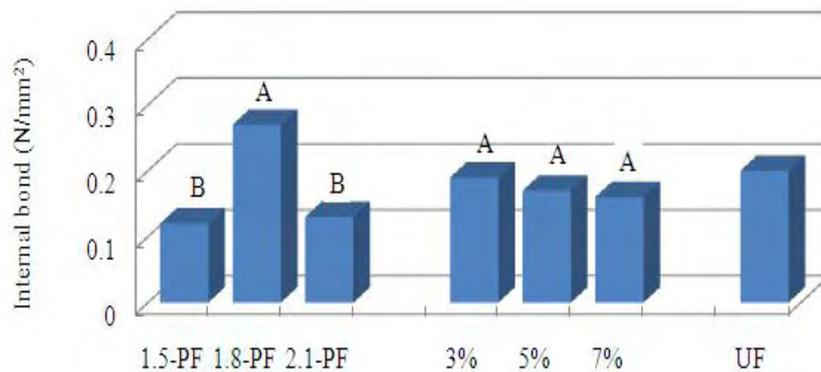
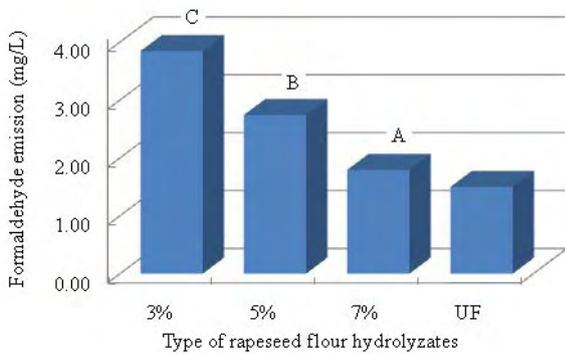


그림 3-2-29. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 내부결합력(박리강도)

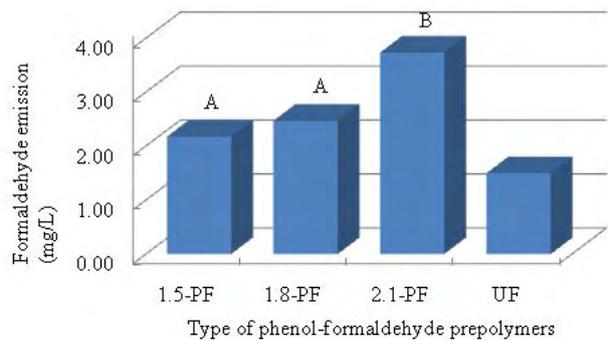
(5) 포름알데히드 방산량

유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판에서 포름알데히드 방산량에 대한 PF prepolymers의 F/P 몰비와 유채박의 가수분해 조건의 영향을 조사한 결과는 그림 3-2-30(a)와 같다. 유채박 가수분해물에 1.5-, 1.8-, 2.1-F/P PF prepolymers로 조제된 접착제를 이용하여 제조된 중밀도 섬유판의 포름알데히드 방산량은 각각 2.18, 2.47, 3.73 mg/L로 측정되었으며, 따라서 PF prepolymer의 F/P 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량도 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 높은 F/P 몰비의 PF prepolymer를 사용함에 따라 접착제 내에서 함유된 포름알데히드의 양이 증가에 따른 당연한 결과라 생각된다.

한편 유채박의 가수분해 조건에 따른 포름알데히드 방산량 결과를 보면, 3%, 5%, 7% 유채박 가수분해물로 조제한 유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 포름알데히드 방산량은 각각 3.85mg/L, 2.74mg/L, 1.79mg/L로 조사되었으며, 유채박의 가수분해를 위한 농도의 증가와 함께 포름알데히드 방산량이 감소하였는데, 유채박의 가수분해 농도가 증가함에 따라 많은 관능기가 노출되고 결과적으로 그 관능기와 포름알데히드의 가교결합을 통하여 방산되는 포름알데히드 양이 감소한 것으로 추정된다 (그림. 5(b)).



(a)



(b)

그림 3-2-30. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 포름알데히드 방산량

(6) 유채박 가수분해물과 PF prepolymer의 상호 영향

(가) 휨강도

그림 3-2-31은 유채박 가수분해물과 PF prepolymer 간의 휨강도에 대한 상호 영향을 나타낸 것으로, 1.8-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제에서는 유채박의 가수분해 농도를 3%에서 5%로 증가시켰을 때 휨강도가 증가하다가 7%의 농도에서 감소하였으며, 1.5-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제에서는 1.8-F/P PF prepolymer와 상반된 결과를 나타내었다. 한편, 2.1-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제에서는 유채박의 가수분해를 위하여 사용된 산과 알칼리의 농도를 증가시킴에 따라 휨강도는 감소하였다. 이는 앞서 설명하였듯이 유채박의 과도한 가수분해로 유채박 내에 함유되어 있는 단백질 및 탄수화물의 분자량이 크게 감소하며 접착능을 일부 상실한 것이 영향을 미쳤을 것으로 보인다. UF로 제조한 중밀도 섬유판의 휨강도는 14.4N/mm<sup>2</sup>로 유채박 접착제에 비해 비교적 높았는데, 따라서 유채박 접착제를 사용할 경우 높은 휨강도를 가지는 중밀도 섬유판을 제조하기 위하여 1.5-F/P PF prepolymer 조건에서는 7% 이상의 농도로 가수분해시킨 유채박을 이용하거나 1.8-F/P PF prepolymer 조건에서는 4%에서 6% 농도 범위의 유채박 가수분해물을 이용하는 것이 효율적이라고 생각된다.

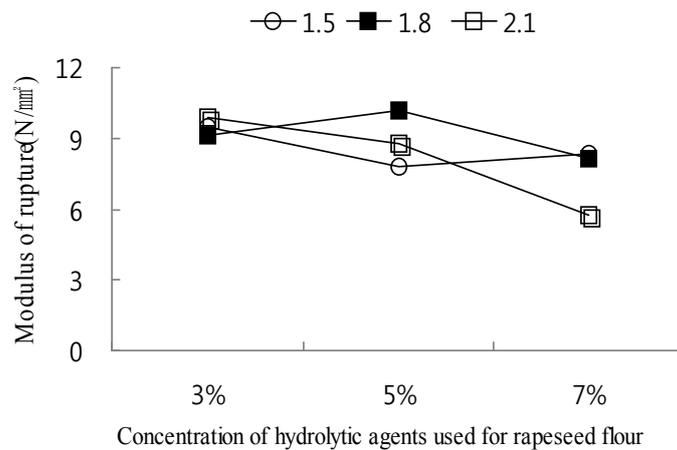


그림 3-2-31. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 휨 강도에 미치는 몰비와 가수분해농도의 상호영향

(나) 흡수 두께 팽창율

유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 흡수 두께 팽창률은 휨강도와 유사한 경향을 보였다 (그림 3-2-32). 즉, 1.5-F/P의 5%에서 가장 많이 팽윤되었으며, 7%의 농도에서 흡수 두께 팽창율이 크게 감소하였고, 1.8-F/P에서는 3%에서 5%로 가수분해 농도를 증가시켰을 때 감소하다가 농도를 7%로 올렸을 때 다시 크게 증가하였다. 2.1-F/P에서는 농도의 증가와 함께 계

속 증가하였다. 흡수 두께 팽창율은 1.8-F/P PF prepolymer로 조제된 접착제를 사용했을 때 가장 낮았으며, UF로 제조된 중밀도 섬유판의 흡수 두께 팽창율은 12.7%로 유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판보다 전반적으로 낮게 나타났다. 흡수 두께 팽창율 측정 결과를 토대로 1.8-F/P PF prepolymer와 5%의 유채박 가수분해물을 사용하는 것이 가장 적합한 유채박 접착제 조제 조건으로 판단된다. PF prepolymer와 가수분해 농도에 따른 흡수 두께 팽창율의 차이는 휨강도와 동일한 이유에서 비롯된 것으로 판단된다.

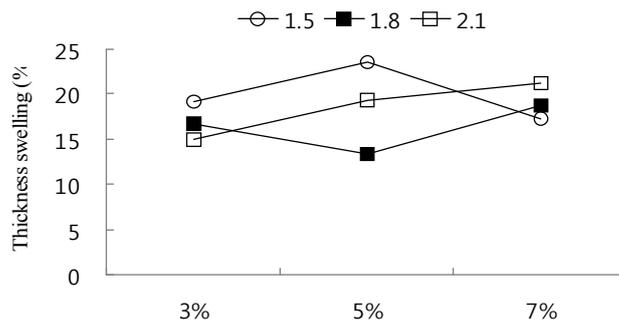


그림 3-2-32. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 두께 팽창률에 미치는 몰비와 가수분해농도의 상호영향

(다) 박리강도

유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 박리강도에 대한 PF의 포름알데히드와 페놀의 몰비 및 유채박의 가수분해 농도의 상호 영향은 그림 3-2-33에 나타내었다. 1.5-F/P에서는 유채박의 가수분해 농도를 3%에서 5%로 증가시켰을 때 박리강도가 크게 감소하다가 7%의 농도에서 약간 증가하였으며, 1.8-F/P에서는 반대의 결과를 나타내었다. 또한 2.1-F/P에서는 농도의 증가와 함께 박리강도가 감소하는 것으로 조사되었다.

한편 UF를 이용하여 제조한 중밀도 섬유판의 박리강도는  $0.2\text{N/mm}^2$  으로 나타났다. 전체적으로 보아 1.8-F/P PF prepolymer를 이용한 접착제에서 가장 높은 값을 보였으며 산 및 알칼리의 농도에 따른 박리강도에는 차이가 없이 나타났으므로 박리강도는 PF prepolymer의 F/P 몰비에 영향을 받는 것으로 판단된다. 따라서 추후 1.8-F/P PF prepolymer를 유채박 접착제 조제에 사용하는 방안과 그 PF의 몰비에서 가수분해 정도에 따른 박리강도에 대한 실험이 추가적으로 필요할 것으로 생각한다.

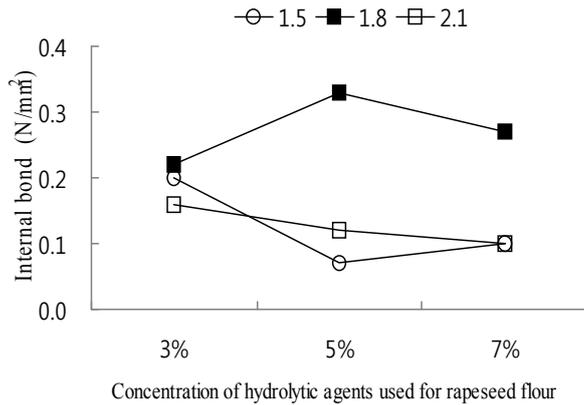


그림 3-2-33. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 박리강도에 미치는 몰비와 가수분해농도의 상호영향

(라) 포름알데히드 방산량

포름알데히드 방산량에 대한 PF의 포름알데히드와 페놀의 몰비 및 유채박의 가수분해를 위해 사용된 산 및 알칼리의 농도에 따른 상호 영향은 그림 3-2-34에서 알 수 있듯 사용된 모든 PF prepolymers에서 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 특히 1.8-F/P prepolymer를 사용한 유채박 접착제에서 유채박의 가수분해에 사용된 농도를 5%에서 7%로 증가시켰을 때 포름알데히드 방산량이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

그러나 UF로 제조한 중밀도 섬유판의 포름알데히드 방산량보다 높았으며, KS F 3101에서 규정된 E0급의 포름알데히드 평균 방산량 (0.5mg/L)보다도 높아 유채박 접착제로 제조한 모든 중밀도 섬유판의 포름알데히드 방산량보다 낮은 F/P 몰비의 PF prepolymer를 이용하거나 유채박의 가수분해시 사용된 산 및 알칼리의 농도를 증가시켜 유채박 접착제를 제조하는 방안이 필요할 것으로 생각된다.

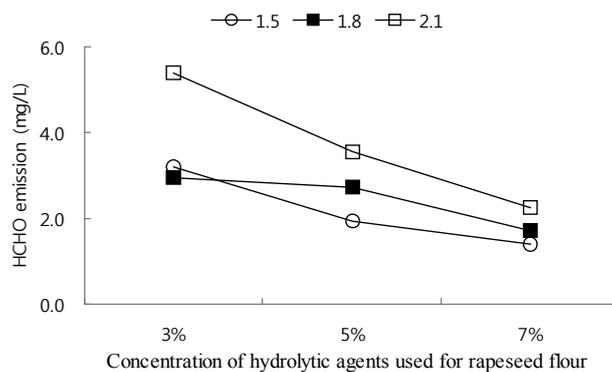


그림 3-2-34. 유채박 접착제로 제조한 MDF의 포름알데히드 방산량에 미치는 몰비와 가수분해농도의 상호영향

본 실험의 결과들을 종합하면, 1.8-F/P PF prepolymer와 5%의 유채박 가수분해물을 유채박 접착제 조제에 사용하는 것이 가장 적합한 조건으로 생각한다. 그러나 박리강도를 제외한 대부분의 품질 조사 항목에서 UF로 조제한 중밀도 섬유판과 비교하여 낮았으며, 심지어 UF로 제조한 중밀도 섬유판도 KS 규격 조건에 미치지 못하는 것으로 조사되었다. 따라서 접착제의 조제 방안보다는 중밀도 섬유판의 제조조건에 대한 추가 실험이 필요할 것으로 판단된다. 특히 본 실험시에 사용된 압력을  $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 현재 중밀도 섬유판 제조시에 적용되고 있는 압력인  $30\text{kg}/\text{cm}^2$  이상까지 올리거나, 또는 열압 온도 및 시간을 조절하는 방안 등이 향후 수행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 다. 결론

유채박 접착제로 제조한 중밀도 섬유판의 물성을 분석한 결과, 밀도 및 함수율은 KS기준인  $0.35\text{-}0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 와 5-13%의 범위에 각각 만족하는 것으로 나타났다. 한편 휨강도, 흡수 두께 팽창율, 박리강도는 1.8-F/P PF prepolymer와 5%의 유채박 가수분해물을 사용하여 조제한 접착제를 적용시킨 MDF에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. 포름알데히드 방산량의 경우, PF prepolymer의 F/P 몰비가 낮고 유채박의 가수분해시 사용된 산 및 알칼리의 농도가 증가할수록 감소하였다. 상기 결과를 종합하면 5%의 유채박 가수분해물과 1.8-F/P PF prepolymer로 제조한 유채박 접착제를 이용하는 것이 강도 및 포름알데히드 방산량을 고려하여 MDF 생산을 위한 최적 유채박 접착제 제조 조건이라는 결론을 얻었다. 그러나 휨강도, 흡수 두께 팽창율, 포름알데히드 방산량 값이 UF를 적용시켜 제조한 MDF보다 떨어지고 KS 규격에도 미치지 않는 것으로 나타났는데, 이는 MDF의 제조 과정에서 열압시 적용된 압력이  $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 매우 낮아 섬유간의 접착을 위한 접근 정도가 떨어지고 결과적으로 접착제 및 목섬유간의 경화가 제대로 일어나지 않은 결과에서 기인한 것으로 추정된다.

따라서 향후 유채박 접착제를 중밀도 섬유판 제조에 적용시킬 경우 다양한 열압 공정에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 7. 현장적용실험을 통한 공정 개선

### 가. 실험재료 및 방법

#### (1) 유채박 가수분해물의 제조

유채박 접착제시 가교제로 사용된 PF prepolymer와 결합 정도를 향상시키기 위하여 유채박을 황산 ( $H_2SO_4$ ), 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 가수분해를 실시하였으며, 사용된 황산과 수산화나트륨의 농도는 공장적용 용으로 5%와 7%를 기준으로 하였으며, 가수분해 방법은 각 농도의 황산 또는 수산화나트륨 용액 500ml에 190g의 유채박 분말을 첨가하여 80°C에서 60분간 반응시켜 유채박 가수분해물을 얻었다.

#### (2) PF prepolymer의 제조

Phenol-formaldehyde (PF) prepolymers는 1몰의 페놀과 각각 1.5몰과 1.8몰의 포름알데히드를 넣고, 1몰의 페놀에 대하여 0.1몰의 NaOH를 첨가하여 Resole 타입으로 조제하였다. PF Prepolymer 조제를 위한 반응은 페놀, 포름알데히드 및 일정량의 수산화나트륨을 넣고 75°C에서 90분간 1차 반응을 완료시킨 후, 나머지 수산화나트륨을 넣고 95°C에서 60분간 추가적으로 2차 반응을 시켜 준비하였다.

#### (3) 유채박 접착제의 제조

유채박 접착제의 조제는 유채박 가수분해물과 PF prepolymers를 혼합하여 조제하였으며, 유채박 산가수분해물(RSF-AC), 유채박 알칼리가수분해물(RSF-AK), PF- prepolymer를 고형분 함량을 기준으로 40%/40%/20%로 조절하여 조제하였으며, 이렇게 혼합된 것을 각각 70°C에서 10분간 충분히 교반하여 MDF 제조용 접착제로 사용하였다.



그림 3-2-35. 유채박 접착제의 제조

#### (4) 중밀도 섬유판 제조

중밀도섬유판은 식물질 원료인 목재를 주원료로 제조한 판상재료로서 목재를 섬유화하여 접착제로 결합시켜 열과 압력에 밀도  $0.35 - 0.85\text{g/cm}^3$ 로 성형한 건식 섬유판을 말한다. 공장 현장실험에서 중밀도섬유판의 제조는 원통형교반기(Blender)에 약 500g의 목섬유를 넣고 원통형교반기 내부로 조제된 유채박 접착제를 분사기를 사용하여 골고루 분사시켰다. 접착제가 분사된 목섬유를  $300\text{mm} \times 300\text{mm}$  성형틀 안에 넣고 골고루 적층시켜 예비열압을 실시한 후 열압하여 제조하였는데, 열압 조건은  $190^\circ\text{C}$ 에서 5분간  $30\text{kg/cm}^2$  압력으로 열압을 하였다. 각 접착제 당 3개의 중밀도섬유판을 제조하였으며 목표밀도는  $600\text{kg/m}^3$ 으로 하였다.

대조시험용으로 요소수지접착제를 사용한 중밀도섬유판을 제조하였으며 제조조건은  $190^\circ\text{C}$ 에서 3분간  $30\text{kg/cm}^2$  압력으로 열압을 하였으며, 마찬가지로 각각의 접착제 당 3개의 중밀도섬유판을 제조하였으며 목표밀도는  $600\text{kg/m}^3$ 으로 하였다.



그림 3-2-36. 원통형교반기와 성형 박스



(a) 열압 전

(b) 열압 중

그림 3-2-37. 공장에서의 열압



그림 3-2-38. 열압 후 제조된 중밀도 섬유판

(5) 중밀도 섬유판의 물성평가

제조된 중밀도 섬유판으로부터 밀도, 휨 시험, 박리강도 시험, 두께팽창률 시험, 포름알데히드 방산량 측정용 시험편을 표 3-2-19과 같이 준비하였으며 채취한 시험편은 온도 (20±2)°C, 습도 (65±5)%에서 시험 전까지 보관하였다. 중밀도섬유판의 최종 물성평가는 ‘KS F 3200 섬유판’에 명시된 시험절차에 따라 실시하였으며 해당시험의 시험결과는 다음 식에 따라 구하였다.

표 3-2-19. 중밀도 섬유판의 물성평가용 시험편

시험 항목	시험편의 치수 (mm)	시험편의 개수(판넬당)
휨 시험	나비 50 × 길이 300	2
흡수 두께 팽창률	나비 50 × 길이 50	2
밀도	나비 50 × 길이 50	2
박리 강도	나비 50 × 길이 50	2
포름알데히드 방산량	나비 50 × 길이 150	4

- 밀도 =  $\frac{w_1}{v}(g/cm^3)$

여기서  $w_1$ : 무게(g),  $v$ : 부피(mm<sup>3</sup>)

- 휨강도 =  $\frac{3}{2} \times \frac{PL}{bt^2}(N/mm^2)$

여기서  $P$ : 최대 하중(N),  $L$ : 스패น(mm),  $b$ : 시험편의 나비(mm),  $t$ : 시험편의 두께(mm)

- 흡수두께 팽창률 =  $\frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100(\%)$

여기서  $t_1$ : 흡수전의 두께(mm),  $t_2$ : 흡수후의 두께(mm),

- 박리강도 =  $\frac{P}{b \times L}(N/mm^2)$

여기서  $P$ : 박리파괴시의 최대 하중(N),  $b$ : 시험편의 나비(mm),  $L$ : 시험편의 길이(mm)

한편 제조된 중밀도 섬유판에 대한 포름알데히드 방산량 측정 시험은 KS M 1994-4 에 따라 실시하였다.



그림 3-2-38. 중밀도 섬유판의 휨 시험(왼쪽그림)과 박리강도 시험(오른쪽 그림)



그림 3-2-39. 중밀도 섬유판의 두께팽창률 시험(왼쪽그림)과 포름알데히드 방산량 측정 시험(오른쪽 그림)

## 나. 결과 및 고찰

### (1) 밀도와 함수율

제조된 중밀도섬유판의 밀도와 함수율은 다음 표 3-2-20과 같다. 표에서 보듯이 밀도는 목표밀도대비 98 - 105 % 로 나타났으며 요소수지 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 밀도가 다

른 곳에 비해 약간 높게 나타났지만 큰 차이는 없었다. 측정된 함수율은 4 - 4.5 % 로 다소 낮게 측정되었으며 KS 기준값인 5이상 13이하의 기준에 약간 못미치는 결과를 보여 주었는데 이는 목재 파이버의 함수율이 낮고 제조된 접착제의 첨가량이 다소 적은 것 때문으로 보이며 향후 접착제의 첨가량을 10%에서 12% 정도로 약간 늘려 주면 함수율을 약간 높아서 기준을 만족시킬 수 있으며 이와 더불어 물성이 높아지는 추가 효과를 얻을 수 있으므로 이에 대한 추가적인 방안을 고려하여야 할 것으로 생각된다.

표 3-2-20. 공장 적용 시험에서 제조된 중밀도섬유판의 밀도와 함수율

접착제의 종류		UF <sup>1)</sup>	5% -1.5 <sup>2)</sup>	5% -1.8	7% -1.8	비고(KS규격)
밀도 (g/mm <sup>3</sup> )	평균	0.63	0.59	0.61	0.61	0.35 - 0.85
	비율	1.05	0.98	1.01	1.01	목표밀도: 0.6
함수율 (%)		4.2	3.9	4.5	4	5 - 13

1) UF : 요소수지 접착제로 제조한 중밀도 섬유판, 2) 5%, 7% : 유채박 접착제의 가수분해 농도 , 1.5, 1.8 : PF prepolymer의 몰비

(2) 두께 팽창률

제조된 중밀도섬유판의 밀도와 함수율은 다음 표 3-2-21과 같다. 표에서 보듯이 두께팽창률은 15.70 - 16.69 %로 나타났으며 요소수지 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 두께팽창률에 비해 접착제의 종류별로 대략 0.1 - 0.17 정도의 비율로 약간 높게 나타났다. 이는 목재 파이버와 접착제간의 경화에서 입자가 상대적으로 큰 유채박이 어느 정도 접착을 저해하는 것으로 보이며 추후 접착제 제조에서 유채박을 완전히 분말상으로 분쇄하여 적용할 경우 좋은 물성을 나타낼 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 공장제조 실험 후 현 상태 제조된 중밀도 섬유판의 두께팽창률은 모두 KS 기준인 17% 이하의 기준을 모두 만족시키는 좋은 결과를 얻었다.

표 3-2-21. 공장 적용 시험에서 제조된 중밀도섬유판의 두께팽창률

접착제의 종류	UF	5% -1.5	5% -1.8	7% -1.8	비고(KS규격)
평균 (%)	14.16	16.69	16.68	15.70	17 이하
비율	1.00	1.17	1.17	1.10	

### (3) 휨강도 및 박리강도

제조된 중밀도섬유판의 휨강도와 박리강도는 다음 표 3-2-22과 같다. 표에서 보듯이 휨강도는 13.5 - 18.0N/mm<sup>2</sup>로 나타났으며 7% 가수분해물 농도를 제외하고는 모두 기준값인 15N/mm<sup>2</sup>를 상회하는 좋은 결과를 보여주었다. 요소수지 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 휨강도에 비해서는 낮은 값을 보여주었다. 박리강도는 0.1 - 0.2N/mm<sup>2</sup>로 나타났으며 모두 기준값인 0.3N/mm<sup>2</sup>에는 미치지 못하는 나쁜 결과를 보여주었다. 마찬가지로 요소수지 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 박리 강도에 비해서는 낮은 값을 보여주었다. 이는 앞에서 설명하였듯이 목재 파이버와 접착제간의 경화에서 입자가 상대적으로 커서 알갱이 형상으로된 유채박이 어느 정도 접착을 저해하는 요소로 작용하는 것으로 보이며 추후 접착제 제조에서 유채박을 완전히 분말상으로 분쇄하여 적용할 경우 완전한 접착이 이루어져 좋은 물성을 나타낼 것으로 보인다. 이를 통해서 공장적용 시험 시 제조조건을 확립할 수가 있을 것으로 생각된다.

표 3-2-22. 공장 적용 시험에서 제조된 중밀도섬유판의 휨강도와 박리강도(단위;N/mm<sup>2</sup>)

접착제의 종류	UF	5% -1.5 <sup>2)</sup>	5% -1.8	7% -1.8	비고(KS규격)
휨 강도	34.6	18.0	16.2	13.5	15.0 이상
박리 강도	0.5	0.1	0.2	0.1	0.3 이상

### (4) 포름알데히드 방산량

제조된 중밀도섬유판의 포름알데히드 방산량은 다음 표 3-2-23와 같다. 표에서 보듯이 제조된 중밀도섬유판의 포름알데히드 방산량은 0.48 - 0.50mg/L로 나타났으며 친환경 제품의 기준인 E<sub>0</sub>급을 모두 만족시키는 우수한 결과를 나타내었다. 요소수지 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 포름알데히드 방산량은 0.44mg/L로 나타나 유채박 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 방산량보다 다소 낮은 값을 보여주었다. PF 몰비에 따른 포름알데히드 방산량에서 몰비가 1.8인 경우가 몰비가 1.5인 경우 보다 다소 높은 값을 나타내었는데 이는 몰비가 높으면 포름알데히드의 양이 증가되어 이로 인해 유리포름알데히드의 양이 증가하게 되므로 포름알데히드 방산량이 높게 나타난 것으로 보이며 향후 PF prepolymer 제조에서 몰비를 낮게 해야 할 것으로 판단된다.

표 3-2-23. 공장 적용 시험에서 제조된 중밀도섬유판의 포름알데히드 방산량(단위;mg/L)

접착제의 종류	UF <sup>1)</sup>	5% -1.5	5% -1.8	7% -1.8	비고(KS규격)
포름알데히드 방산량	0.44	0.48	0.50	0.50	E0급 0.5 - 0.7

실험결과로부터 제조된 MDF에서 KS의 기준을 만족시키는 제품에 대해 친환경자재로서의 인 증은 현재 국내에서는 한국공기청정협회에서 주관하는 건축자재의 인증등급이 있다. 여기 에서는 5가지로 구분하여 최우수, 우수, 양호, 일반 I, 일반 II로 구분하여 시행하고 있는데 시험 법은 소형 챔버법으로 KS 규격상의 데시케이터법과는 상이한 것이며, 이 기준 자체는 정부 공 식 인증기준은 아니다. 본 연구는 KS 기준에 따라 실험과 평가가 이루어 진 것이다. 한 연구 결과(Que and Furuno, 2007)에 따르면 두 방법(소형챔버법과 데시케이터법)간에는 고도의 유 의성을 가지며 특히 건축자재의 인증 등급 중 우수(0.015 - 0.05mg/m<sup>2</sup>·h 미만)에 해당되는 0.04mg/m<sup>2</sup>·h은 일본 기준상의 0.3mg/L 에 해당된다는 연구결과(Sundman 등, 2007)에 비추어 친환경자재로서의 인증도 충분히 가능하리라 사료된다.

(5) 중밀도섬유판의 공정변수 제어

현재 공장에서 진행되고 있는 중밀도 섬유판의 제조에 대한 제어공정에서 각 제조변수는 다 음 표 3-2-24과 같다. 표에서 보듯이 제품성능의 주요 지표는 박리강도이며 추가로 높은 박리 강도를 얻기 위해 평균밀도와 표층·중층의 밀도를 구분하여 적절한 값을 찾아내도록 유도하고 있다. 이와 같은 변수를 놓고 유채박 접착제로 제조한 중밀도섬유판의 제조에서 공정의 최적화 를 위해 지금까지 진행된 실험결과를 통하여 제어 가능한 공정변수와 최적화를 위한 요인분석 을 정리하면 다음 표 3-2-25와 같다

표 3-2-24. 중밀도섬유판의 주요 공정변수

요구성능	제품의 기여특성		공정변수	
우수한 품질	박리강도 내부밀도		파이버제조 성형 건조	· 파이버의 성질 · 접착제의 조제 · 함수율 변이 · 성형방법
균일한 성능	박리강도 평균밀도 내부밀도 외부밀도		파이버제조 성형 건조	· 파이버의 성질 · 접착제의 조제 · 함수율 변이 · 성형방법
			열압	· 열압사이클 · 제조 두께
중요변수	중요도	1	열압기 개폐시간	
		2	중층의 파이버함수율	
		3	표층의 파이버함수율	
		4	접착제 첨가량	
		5	중층의 매트 전건무게	
		6	표층의 접착제 첨가량	
		7	중층의 접착제 첨가량	

표 3-2-25. 중밀도섬유판의 최적화 조건

공정	변수	최적화 조건	비고
원료 파이버	함수율 수종	5% 이하 침엽수	공장에서 제어하는 일반 조건
PF prepolymer	물비	1.8	최적 경화요건
접착제	첨가량	최하 10%	10% 이하 시 접착력 저하
	구성비	산/알칼리/PF = 40/40/20	PF prepolymer 첨가량을 최저 20%, 그 이하면 접착력 저하
	고형분 함량	40% 이하	40% 이상이면 분무시 어려움
	점도	3500cps 이하	이상이면 도포형 접착제로는 곤란
성형방법	단층구성 다층구성	단층구성이 좋음	공장에서 제어
제조조건	열압압력	30kg/cm <sup>2</sup> 이상	공장에서 제어
	열압시간	5분 이상	이하이면 박리현상 발생
	집결시간	1-2 분	공장에서 제어

## 제 3절 유채박 및 유채대의 펠릿 연료용 원료화 제조 기술 개발

본 절에서는 유채로부터 식용유 또는 바이오디젤을 생산한 후 부산물로 발생할 수 있는 유채박과 유채대의 재원료화를 위하여 바이오 고체 연료인 펠릿 연료용 원료로서 이용 가능성을 확인하기 위하여 유채박 및 유채대의 이화학적 성질을 조사한 후, 그 결과를 토대로 펠릿을 제조하였다.. 그리고 제조한 펠릿의 품질 검사를 통하여 유채박 및 유채대의 펠릿 연료용 원료화 가능성을 조사하였다.

### 1. 바이오디젤 생산 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한 펠릿의 제조 및 연료적 특성 평가

#### 가. 서론

본 연구에서는 유채박과 유채대의 구성 원소, 이·화학적 성분 및 회분을 분석하고, 목질 펠릿의 제조조건과 동일하게 펠릿을 제조한 후 발열량, 내구도, 겉보기 밀도 등을 측정하여 목질 펠릿과 비교함으로써 바이오디젤 부산물인 유채박 및 유채대의 펠릿 원료화 가능성을 평가하고자 수행하였다.

#### 나. 실험방법

##### (1) 공시재료

본 연구에서 공시재료로 사용된 유채박은 중국 및 인도에서 수입된 것으로, 유기비료 제조업체인 (주) 대영 TMS (경기, 평택)에서 구입하여 사용하였다. 유채박을 사용하기에 앞서 가정용 믹서로 분쇄하였으며, 60mesh 이상의 분말을 성분분석 및 펠릿 제조를 위한 공시 재료로 사용하였다 (그림 3-3-1).

유채대의 경우, 경상북도 경산시에 위치한 나대지에서 2009년 7월 말에 수거하여, 8시간동안 햇빛에 건조시킨 후, 화훼용 전정가위를 이용하여 대와 잔가지 부분으로 분리하였다. 분리된 각 부분은 bulk로 사용하거나 또는 가정용 믹서를 사용하여 분쇄한 후 유채박과 마찬가지로 성분분석 및 펠릿제조에 사용되었다.

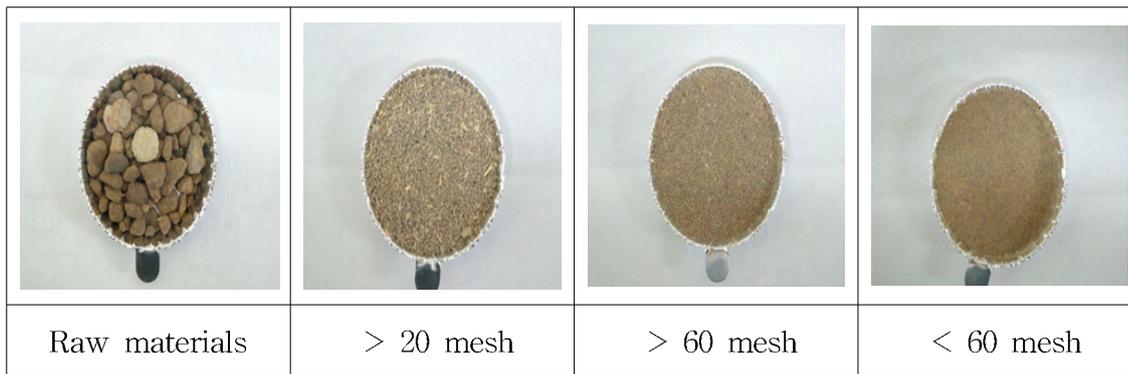


그림 3-3-1. Images of rapeseed flour and grounded/screened rapeseed flour.

### (2) 유채박 및 유채대의 성분 분석

유채박의 성분 - 단백질, 지방, 전섬유소, 회분, 수분 - 은 A.O.A.C. 법에 의해 조사하였다 (Association of Official Analytical Chemists, 1990). 유채대의 경우 전섬유소, 리그닌, 지방, 수분 등의 분석은 유채박의 성분 분석과 동일한 방법을 사용하였으며, 성분 비교를 위하여 (주) KCI (충남, 대산)에서 바이오디젤 생산용으로 연구되고 있는 두 종류의 유채씨와 국내산 대두 (황금종)를 종묘회사로부터 구입하여 성분 분석을 실시하였다. 한편 회분의 정량분석은 국립산림과학원에서 고시한 “목재펠릿품질규격”에 제시된 방법에 따라 실시하였으며, 구체적인 방법은 다음과 같다 (국립산림과학원, 2009). 시료를 담은 도가니를 회화로에 넣고 회화로의 온도를 4~5℃/분의 속도로 250℃까지 승온하고 60분간 방치한 후, 다음 60분간 5-6℃/분의 속도로 575±20℃가 되도록 승온시키고 그 온도에서 최소 120분간 유지하였다. 이렇게 완전 연소된 도가니를 상온까지 냉각시킨 후 무게를 측정하여 회분량을 얻었다. 한편, 회분의 정성분석은 유채대 시료를 65%의 질산암모늄 용액 (HNO<sub>3</sub>)을 이용하여 회분을 제외한 모든 성분을 제거한 후, 증류수로 희석한 용액을 조사된 각 원소의 검출 파장에 따라 Inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometer (Perkin-Elmer Optima 4300 DV)를 이용하여 수행하였다. 예를 들면 구리의 함량은 324.8nm의 파장에 탐지되는 양을 조사하여 얻었다.

### (3) 원소량 분석

각 공시재료의 원소 분석 (Elementary Analysis)을 위하여 시료를 1,014℃의 온도에서 연소시켜 석영관의 구리층을 통과시키면서 조성 원소별로 분석에 용이한 기체분자 (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>)로 전환하였다. 이 혼합가스들을 gas chromatography column에 통과시키면서 각각을 분리한 후, 열전도검출기 (Thermal Conductivity Detector)에 의하여 전기신호로 정량적으로 변

환하였다. 마지막으로 표준시료를 이용하여 검량곡선을 작성한 후, 각 시료별 질소, 탄소, 수소, 유황의 함유량을 측정하였으며, 원소 분석의 결과는 3회 반복의 평균값으로 표시하였다. 한편, 유채박 및 유채대에 대한 대조구로 두 종류의 국내산 목질 펠릿과 두 종류의 목분을 선정하여 원소 분석을 함께 수행하였다. 목질 펠릿은 낙엽송 원목을 이용하여 제조한 산림조합 (경기, 여주)의 펠릿과 70%의 침엽수와 30%의 활엽수로 구성된 제재부산물을 혼합하여 제조한 일도 (충북, 제천)의 펠릿을 사용하였으며, 목분으로는 산림조합 (경기, 여주)에서 무상으로 공급받은 현사시와 낙엽송 목분을 사용하였다. 원소 분석 방법은 각 펠릿과 목분은 가정용 믹서로 분쇄한 후 60mesh 이상의 분말을 사용하여 분석을 실시하였다.

#### (4) 펠릿의 제조 및 연료적 특성 조사 및 전자현미경 관찰

유채박, 유채대, 산림조합과 일도 펠릿의 발열량은 각 시료 1g을 열량계 (6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Parr Instrument Inc., Moline, Illinois)에 넣고 국립산림과학원에서 고시한 “목재펠릿품질규격“에 기술된 방법에 의거하여 측정하였다 (국립산림과학원, 2009).

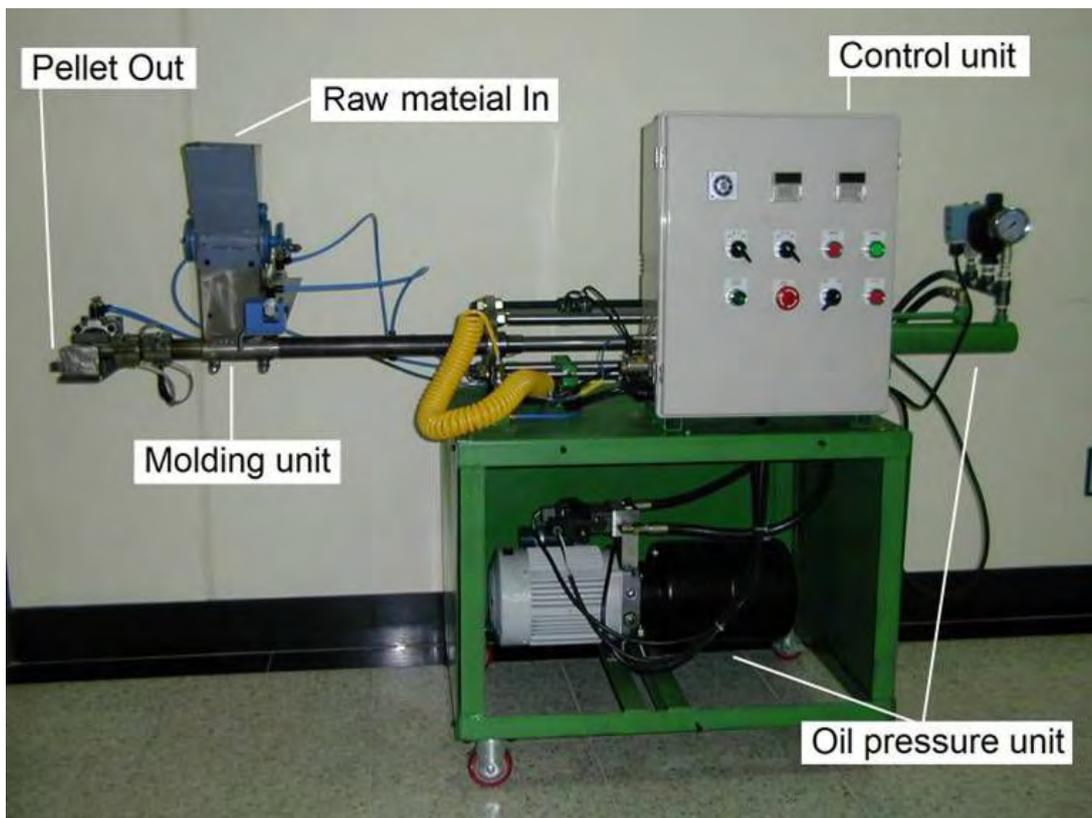


그림 3-3-2. Images of piston-type pelletizer used for the fabrication of pellets in our study.

한편 펠릿은 기건 상태의 유채박과 유채대 분말를 180℃의 온도 및 1,500 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 압축하여 피스톤 타입의 pelletizer로 제조하였으며 (그림 3-3-2), 제조된 펠릿의 치수는 6.5mm의 지름과 15~25cm의 길이를 보유한 것으로 조사되었다. 제조된 펠릿의 함수율, 겉보기 밀도와 내구성은 국립산림과학원에서 고시한 “목재펠릿품질규격“에 기술된 방법에 의거하여 측정하였다 (국립산림과학원, 2009). 특히 내구성은 펠릿의 강도를 나타내는 지수로 직경이 3.15mm의 체로 걸러진 500g의 펠릿 무게를 0.01g 수준까지 측정하여 내구성 시험기에 넣고 분당 50 회전을 주어 총 500 회전 텀블링 시험을 수행한 후, 체에 잔류하고 있는 펠릿의 무게를 측정하여 습량 기준 백분율로 표기하였다.

유채박 및 유채대를 원료로 제조한 펠릿과 산림조합에서 제조한 목재 펠릿의 차이를 조사하기 위하여 표면을 비교하기 위하여 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM, Supra 55VP; Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 관찰하였다. 먼저 각 펠릿을 양면 탄소접착 테이프를 이용하여 금속 stub에 올려놓고 백금으로 약 20nm의 두께로 sputter-coating을 한 후, FE-SEM을 이용하여 가속전압 3 kV에서 표면을 관찰하였다.

표 3-3-1. The chemical composition of rapeseed flour and rape stalk.

	Moisture (%)	Wet-based solid content (%)					
		Total	Protein	Holocellulose	Lignin	Fat/oil	Ash
Rapeseed - I	3.48	96.52	23.22	43.11	-	25.81	4.38
Rapeseed - II	3.51	96.49	21.51	46.45	-	24.72	3.81
Soybean	5.52	94.48	37.40	40.22	-	11.34	5.52
<b>Rapeseed flour</b>	<b>9.24</b>	<b>90.76</b>	<b>29.58</b>	<b>41.47</b>	-	<b>11.67</b>	<b>8.04</b>
<b>Rape stalk</b>	<b>7.37</b>	<b>92.63</b>	-	<b>62.05</b>	<b>20.99</b>	<b>1.02</b>	<b>8.57</b>

#### 다. 결과 및 고찰

##### (1) 유채박 및 유채대의 화학적 조성

유채박 및 유채대의 성분을 분석한 결과는 표 3-3-1과 같다. 유채박의 함수율은 9.24%로 유

채씨와 대두의 함수율인 3.50%와 5.52%에 비해 매우 높았는데, 이와 같이 유채박의 함수율이 높은 이유는 유채씨로부터 채유한 후 운송 또는 보관 과정에서 수분을 흡수한 결과로부터 기인한 것으로 생각된다. 유채박의 기타 화학적 조성을 보면, 전건무게 기준으로 41% 전섬유소, 30% 단백질, 12% 지방, 8% 회분으로 구성되어 있었으며, 이 가운데 유채박의 지방 및 전섬유소의 함량이 유채씨에 비해 낮고 단백질의 함량은 높은 것으로 조사되었다. 이와 같은 결과는 채유 과정에서 지방/오일의 함량이 낮아지면서 상대적으로 단백질의 함량이 증가한 것이며, 전섬유소는 채유 과정에서 수용성 당류가 용해됨으로써 함유량이 감소한 것으로 사료된다.

유채대의 성분분석 결과를 보면, 주로 전섬유소와 리그닌으로 구성되어 있었으며, 기건시킨 유채대의 함수율이 7.37%로 유채박에 비해 낮은 것으로 조사되었는데 (표 3-3-1), 이 결과를 통해 유채대는 일정 시간 동안 햇빛에 건조시키는 것만으로도 함수율을 충분히 저하시킬 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 유채대와 같이 얇은 판을 보유한 일년생 농업부산물을 펠릿의 원료로 이용할 경우 펠릿목재 펠릿 제조에 앞서 목분의 건조를 위해 공급되는 높은 에너지 비용을 절감할 수 있을 것으로 예상된다. 한편, 가정용 믹서로 분쇄한 유채대의 화학적 조성을 조사한 결과 전섬유소의 함량이 31.75%로 벌크 (bulk) 유채대의 전섬유소 함량인 62.05%에 비해 크게 낮았는데, 이 차이는 유채대 판내에 존재하는 당류가 공시재료를 준비하기 위해 분쇄하는 과정 중에 소실됨으로써 전섬유소 함량이 낮아진 것으로 생각된다. 이와 같은 결과를 토대로 벌크 (bulk) 유채대의 바이오에탄올 생산 원료화 가능성에 대한 연구가 향후 필요할 것으로 생각한다.

유채박 및 유채대의 회분 함량은 각각 8.04%와 8.57%로 유채씨 및 대두와 비교하여 높았으며 (표 3-3-1), 펠릿의 원료로 주로 사용되는 목분 (1% 미만)과 비교하여 매우 많은 회분을 함유하고 있는 것으로 조사되었다 (Oberberger and Thek, 2004). 이와 같이 높은 회분 함량을 보유한 유채박 및 유채대를 펠릿의 원료로 이용할 경우 연소 후 펠릿 보일러 또는 스토브의 열교환부분에 부착되어 열 교환효율을 떨어뜨리며 (권 등, 2007), 결과적으로 보일러 또는 스토브에 존재하는 회분을 자주 청소 또는 제거해야 하는 불편함과 다른 문제 등을 일으킬 수 있다 (Holt, *et al*, 2006). 따라서 유채박 및 유채대를 펠릿의 원료로 이용할 경우 회분을 분리한 후 펠릿 제조에 사용하거나, 가정용이나 소형 펠릿 보일러용이 아닌 대형 또는 열병합발전 소용의 저품질의 펠릿 제조 원료로 사용해야 할 것으로 판단된다.

표 3-3-2는 유채대 회분의 정성분석 결과로 유채대에 함유된 회분의 정확한 성분을 확인하기 위하여 bulk 유채대와 분쇄한 유채대로 나누어 성분을 분석하였다. 두 결과에서 칼륨의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 칼슘, 나트륨, 마그네슘을 순으로 많이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 따라서 유채대를 펠릿의 원료로 이용할 경우 칼륨, 칼슘, 나트륨 등을 분리하는 방안을 고려해야 할 것으로 판단되며, 이 성분들 외에 망간, 아연, 구리, 크롬, 납, 카드뮴, 실리콘 등도

소량 함유되어 있는 것으로 조사되었다.

표 3-3-2. Ashes content of bulk and grounded rape stalks. (Unit: µg/ml)

	Bulk rape stalk	Grounded rape stalk
Potassium (K)	4,151.56	3,327.05
Calcium (Ca)	2,549.55	747.02
Sodium (Na)	535.94	428.87
Magnesium (Mg)	287.67	133.51
Iron (Fe)	29.93	3.84
Manganese (Mn)	8.16	2.64
Zinc (Zn)	3.10	1.30
Copper (Cu)	0.63	0.26
Chromium (Cr)	0.35	0.19
Lead (Pb)	0.17	0.08
Cadmium (Cd)	0.05	0.02
Silicone (Si)	0.01	-

### (2) 원소량 분석

유채박 및 유채대, 목재 펠릿 그리고 목재 톱밥의 원소 분석 결과를 표 3-3-3에 나타내었다. 유채박과 유채대의 탄소량은 42.07%와 39.52%로 본 연구에서 원소량 분석 결과를 비교하기 위해 조사된 목재 펠릿 및 목재 톱밥에 비하여 낮았으나, 수소량에는 크게 차이가 없었다. 한편 유채박 및 유채대는 일정량의 질소를 함유하고 있었으며, 유황 성분도 소량 함유하고 있는 것으로 조사되었는데, 이러한 두 원소의 검출은 유채박에 함유된 단백질의 아미노산에서 기인한 것으로 추측된다. 한편 유채박 및 유채대의 원소량 분석결과를 종합하면, 국립산림과학원에서 고시한 “목재펠릿품질규격”의 질소 및 유황 함량이 4급 펠릿의 기준치보다 높아 가정용 또는 소형 펠릿보일러에 연료로 공급되기에는 부적합할 것으로 생각한다.

### (3) 펠릿의 연료적 특성

펠릿의 발열량은 원재료에 따라 영향을 가장 많이 받는 연료적 특성으로써, 본 연구에서 측정된 펠릿의 발열량 결과를 표 3-3-4에 나타내었다. 유채박, 유채대, 유채가지로 제조한 펠릿의 발열량은 4,158, 3,443, 3,352 kcal/kg로 산림조합 및 일도에서 공급받은 목재 펠릿의 발열량보다 낮은 것으로 나타났다. Cordero et al. (2001)의 원소 조성에 따른 발열량 연구에서 발열

량은 일반적으로 탄소함량에 비례한다고 하였는데, 유채박, 유채대 및 유채가지의 낮은 탄소함량에 따라 낮은 발열량을 나타낸 것으로 사료되며, 유채박의 경우 함유된 오일에 의해 낮은 탄소함량에도 불구하고 상대적으로 높은 발열량을 나타낸 것으로 추측된다. 발열량 결과만을 종합하면, 유채박의 경우 목재 펠릿의 품질기준인 3등급 (4,040 kcal/kg)을 상회하기 때문에 펠릿 제조의 원료로 사용이 가능할 것으로 판단되나, 유채대나 유채가지는 4등급 (4,040 kcal/kg)에도 미치지 못하여 펠릿 제조 원료로서의 사용은 제한적이 되어야 할 것으로 판단된다.

표 3-3-3. Ashes content of bulk and grounded rape stalks.

(Unit:  $\mu\text{g/ml}$ )

	Bulk rape stalk	Grounded rape stalk
Potassium (K)	4,151.56	3,327.05
Calcium (Ca)	2,549.55	747.02
Sodium (Na)	535.94	428.87
Magnesium (Mg)	287.67	133.51
Iron (Fe)	29.93	3.84
Manganese (Mn)	8.16	2.64
Zinc (Zn)	3.10	1.30
Copper (Cu)	0.63	0.26
Chromium (Cr)	0.35	0.19
Lead (Pb)	0.17	0.08
Cadmium (Cd)	0.05	0.02
Silicone (Si)	0.01	-

<sup>1</sup> National Forestry Cooperative Federation.

<sup>2</sup> *Populus tomentiglandulsa*.

<sup>3</sup> *Larix kaempferi*.

<sup>4</sup> Quality standards of wood pellet designated by Korea Forest Research Institute.

그림 3-3-3은 유채박 및 유채대를 원료로 피스톤식 pelletizer로 제조한 펠릿의 형상을 보여 주며, 외형상 목질펠릿과 유사한 우수한 펠릿 성형성을 보유한 것으로 나타났다. 한편, 유채박, 유채대, 유채가지가 펠릿의 원료로 적합한지 알아보기 위하여 제조된 펠릿의 함수율, 밀도, 내구성을 측정하였다. 먼저 본 연구에서 제조한 펠릿의 함수율은 펠릿을 제조한 후 최소 24시간이 지난 펠릿을 이용하여 측정하였으며, 표 3-3-4에 유채박 및 유채대 펠릿과 목재 펠릿의 함수율 측정 결과를 나타내었다. 유채박 및 유채대 펠릿의 함수율은 6.92-8.87%로 산림조합 및 일도에서 조제한 목재 펠릿보다 낮았으며, 목재 펠릿의 1급 품질기준인 10%보다도 낮은 것으로 조사되었다.



그림 3-3-3. Images of pellets made by rapeseed flour (left), rape stalk (center) and rape branch (right).

제조된 펠릿의 밀도는 펠릿의 무게와 메스실린더를 이용한 부피 측정에 의한 방법에 의하여 구하였으며, 유채박, 유채대, 유채가지의 밀도 값은 각각 693, 655, 663 kg/m<sup>3</sup>으로 측정되었다 (표 3-3-4). 그림 3-3-4는 주사 전자현미경을 이용하여 관찰한 유채박 및 유채대 펠릿의 표면으로써, 외형상 목질펠릿보다 높은 밀도를 보유할 것으로 판단되었으나, 산림조합과 일도에서 생산한 펠릿에 비하여 낮았다. 이와 같이 유채박 및 유채대 펠릿의 밀도가 낮은 이유는 본 연구에서 펠릿 제조를 위하여 사용된 유채대, 유채박, 유채가지 분말이 목재 톱밥의 크기와 비교하여 작음에도 불구하고 펠릿 제조시 낮은 압력을 적용시킨 결과에서 비롯된 것으로 생각된다. 그러나 유채박, 유채대, 유채가지 펠릿의 밀도는 품질기준 1급을 만족시키는 값이었다.

일반적으로 펠릿의 내구성 측정은 펠릿 제조에 사용된 원료간의 결합 정도를 결정하고, 펠릿의 수송 및 저장시에 미세분의 발생으로 인한 상품성 저하를 확인하고 비교할 수 있는 연료적 특성 가운데 하나이다. 유채박 펠릿의 내구성은, 표 3-3-4에서 보는 바와 같이, 98.6%로 목재 펠릿의 내구성과 차이가 없었으며, 목재 펠릿 품질기준 1급을 상회하는 결과를 보여주었다. 그러나 유채대 및 유채가지로 조제한 펠릿의 경우 각각 내구성은 95.2%와 95.4%로 품질기준 3급 기준에 부합하나, 목재 펠릿에 비하여 낮았는데, 이렇게 낮은 내구성에는 여러 인자가 복합적으로 영향을 미칠 수 있겠지만, 펠릿 제조를 위하여 사용된 원료의 낮은 함수율이 가장 큰 영향을 미친 것으로 판단되며 이러한 추론을 확인하기 위하여 펠릿 제조시 사용된 원료의 함수율 변화에 따른 내구성의 영향에 대한 검토가 필요할 것으로 생각한다. 내구성 결과를 종합하면, 유채박으로 제조한 펠릿은 내구성이 우수하여 펠릿의 수송 및 저장시에 발생할 수 있는 품질 저하의 문제는 없을 것으로 추측되나, 유채대 및 유채가지를 펠릿의 원료로 사용할 경우 내구성 향상을 위한 다양한 연구 및 시도가 필요할 것으로 생각한다.

표 3-3-4. Comparison of fuel characteristics of pellets fabricated with rapeseed flour, rape stalk and wood sawdust.

	Moisture content (%)	Ash content (%)	Heating value (kcal/kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Durability (%)
Ildo pellet	8.73	0.97	4,434	789	98.0
NFCF pellet <sup>1</sup>	11.92	0.34	4,423	844	99.5
<b>Rapeseed flour</b>	<b>8.87</b>	<b>8.04</b>	<b>4,158</b>	<b>693</b>	<b>98.6</b>
<b>Rape stalk</b>	<b>7.03</b>	<b>9.87</b>	<b>3,443</b>	<b>655</b>	<b>95.2</b>
<b>Rape branch</b>	<b>6.92</b>	<b>7.27</b>	<b>3,352</b>	<b>663</b>	<b>95.4</b>
1st-grade pellet <sup>2</sup>	≤10.00	≤0.70	≥4,300	≥640	≥97.5
2nd-grade pellet <sup>2</sup>	≤10.00	≤1.50	≥4,300	≥600	≥97.5
3rd-grade pellet <sup>2</sup>	≤15.00	≤3.00	≥4,040	≥550	≥95.0
4th-grade pellet <sup>2</sup>	≤15.00	≤6.00	≥4,040	≥500	≥95.0

<sup>1</sup> National Forestry Cooperative Federation.

<sup>2</sup> Standards of wood pellet designated by Korea Forest Research Institute.

본 연구에서 조사된 모든 연료적 특성 결과를 종합하면, 유채박 및 유채대 펠릿의 함수율은 목재 펠릿에 비하여 낮았으며, 목재 펠릿의 품질기준 1급을 상회하였으며, 유채박 및 유채대의 회분 함유량은 4급 펠릿 기준인 6.0%보다 높았다. 발열량의 경우 유채박은 목재 펠릿에 비해 높고 목재 펠릿 품질기준 3급 기준보다 높았으나, 유채대 및 유채가지의 발열량은 목재 펠릿 및 4급 펠릿 품질 기준보다 낮았다. 한편 유채박, 유채대, 유채가지 펠릿의 밀도는 모두 품질기준 1급을 상회하였으며, 내구도는 유채박의 경우 품질기준 1급을, 유채대 및 유채가지의 경우 품질기준 3급보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 유채박 및 유채대의 펠릿의 연료적 특성 외에 화학적 조성 및 원소분석 자료를 목재 펠릿의 실측치 그리고 목재 펠릿 품질규격 기준치와 비교한 결과 유채박 및 유채대의 펠릿 제조 원료화 가능성을 확인할 수 있었으나 4급 이하 또는 공장용 펠릿과 같은 저품질용 펠릿 제조에 적합한 원료로 판단되며, 추가적으로 유채박의 경우 목재 펠릿 제조시 내구도 향상을 위한 바인더로 소량 첨가하는 방안이 향후에 연구되어야 할 것으로 생각한다.

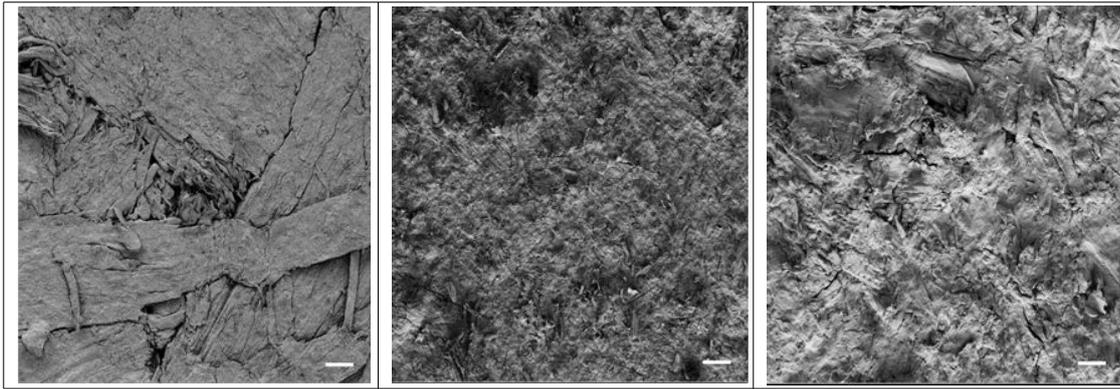


그림 3-3-4. Scanning electron microscopic images of wood pellet (left), rapeseed pellet (center) and rape stalk pellet (right). The length of bar in each image means 100  $\mu$ m.

## 라. 결론

본 연구에서 공시재료로 사용된 유채박은 주로 전섬유소와 단백질로, 유채대는 전섬유소와 리그닌으로 구성되어 있다. 유채박과 유채대의 회분 함량은 8% 이상이었으며, 주요 성분으로는 칼륨의 함유량이 가장 높았으며, 칼슘, 나트륨, 마그네슘의 함유량도 높게 나타났다. 원소 분석 결과에서 유채박 및 유채대는 목재에 비하여 품질규격을 초과하는 높은 질소 함유량과 일정량의 유황 성분도 함유된 것으로 분석되었다. 한편 유채박은 목재 펠릿에 비하여 발열량이 낮았으며, 유채대는 유채박 및 목재 펠릿에 비하여 상대적으로 낮았다. 연료적 특성을 보면, 유채박 및 유채대로 제조된 펠릿의 함수율과 밀도는 품질규격 1급을 만족시켰으며, 내구성의 경우 유채박 펠릿은 1급을 상회하였으나, 유채대 펠릿은 3급 기준에 부합하였다. 상기 결과들을 종합하면 유채박 및 유채대는 4급 이하 또는 공장용의 저급 펠릿을 제조하기에 적당한 원료로 생각되며, 고등급의 펠릿 제조용 원료로 사용되기 위해 펠릿의 품질 기준에서 요구하는 성질 - 특히 회분의 함유량, 질소 및 유황 함유량, 발열량 - 개선을 위한 추가적인 공정이 필요할 것으로 생각한다. 예를 들면 바이오 리파이너리 공정에서 회분, 질소 및 유황성분과 같이 펠릿의 상품성 저하를 일으키는 불필요한 성분들을 분리한 원료를 펠릿 제조에 이용하거나, 목질 펠릿 제조시 내구도 향상 및 제조 원가 절감을 위해 첨가하는 등 다양한 방안에 대한 시도들이 필요할 것으로 생각한다. 이러한 향후 연구 결과가 용이하게 원료 확보가 가능한 여러 농업 부산물의 바이오 고체 연료 원료화 가능성에 대한 판단에 중요한 자료가 될 것으로 확신한다.

## 2. 바인더 첨가 및 침지처리가 유채대 펠릿의 품질에 미치는 영향

### 가. 서론

최근 바이오매스가 재생가능한 청정 에너지원으로서 새롭게 인식되며, 유럽을 포함한 여러 선진국에서 바이오매스 자원을 활용한 대체에너지의 개발과 보급이 확산되고 있다. 바이오매스를 이용한 대체에너지 가운데 목재를 칩 형태로 파쇄하여 고체 연료로 사용하는 것이 가장 보편적인 방안이었으나, 최근 목재 톱밥을 고밀화시킨 펠릿 또는 브리켓 등에 대한 이용 편이성과 연료로서의 여러 장점들이 알려지면서 이용이 점차 확대되고 있다 (European Bioenergy Network, 2008). 국내의 경우 2008년 말부터 산림청의 보조사업에 의하여 목재 펠릿을 생산하기 시작했으며, 2009년 약 9천 톤 생산을 시작으로 2012년 약 5만 톤으로 생산량이 크게 증가하였다. 한편 유가 상승과 함께 주거용 및 산업용 열공급 시장에서 2010년 12월 기준으로 펠릿의 가격은 대용량 기준 (300원/kg)으로 동일 열량으로 비교할 때, 보일러 등유의 46%, 중유의 63%로서 펠릿의 가격경쟁력이 높아지고 있으며, 따라서 2012년 기준 21개소의 펠릿 제조업체가 국내에서 가동 중에 있다 (한, 2012). 이와 같이 국내외적으로 펠릿의 생산과 수요는 향후 계속 크게 증가할 것으로 예상되고 있다.

펠릿 또는 브리켓과 같은 고체 바이오연료는 주로 제재공정에서 발생하는 부산물을 이용하여 생산되고 있는데, 국내의 경우 펠릿 제조를 위하여 부족한 원료는 중남부 지방에서 발생하는 간벌재, 리기다 수종 갱신재 가운데 저급의 목질 자원 및 숲가꾸기를 통해 얻어지는 목질 폐기물로 충당할 예정이나 (이 등, 2009), 상기 원료의 수집을 위한 비용의 상승과 함께 원료 공급 측면에서 안정성을 확보하기 위하여 새로운 원료에 대한 탐색이 필요한 실정이다 (한, 2011). 이와 같은 상황에서 목재펠릿 시장이 안정적으로 발전한 유럽에서 농업부산물을 이용하여 제조하는 아그로펠릿 (agropellet)에 대한 관심이 최근 커져가고 있다. 예를 들면 덴마크, 프랑스, 독일 등 13개국에서 총 183,700 톤의 아그로펠릿을 생산하고 있으며, 심지어 프랑스의 FCBA에서는 아그로펠릿과 관련된 품질 기준까지 규정하고 있다 (Wach and Bastian, 2009; EN 14961-6).

아그로펠릿은 에너지 산업 측면에 있어서 바이오매스 이용의 확대를 위하여 큰 잠재력을 가지고 있으나, 유럽의 전체 펠릿 시장에서 아직 신규 아이템인 관계로 시장 규모도 작고, 규격도 미비한 실정이다. 국내의 경우 최근 농산 부산물인 대마대 (신 등, 2009) 그리고 유채박과 유채대 (양 등, 2011)의 펠릿 원료화 가능성에 대한 연구가 일부 진행되었으나, 그 외에 아그로펠릿의 생산, 시장이나 규격 등은 전무한 실정인데, 이는 아그로펠릿의 연소 시에 과도한 회분의 발생으로 가정용 사용이 불가능하기 때문으로 추정된다. 따라서 이러한 문제점의 해결을 통

하여 국내에서 대량으로 확보가 용이한 농산부산물을 회분량을 포함한 여러 품질이 향상된 아그로펠릿 원료로 이용하는 방안에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

국내에서 아그로펠릿의 원료로 사용이 가능한 농산부산물로는 볏짚, 왕겨, 고추대, 옥수수자루, 옥수수대 등이 있으나, 본 연구에서는 종실로부터 기름을 짜서 이용하는 유지작물인 유채에서 유채유 또는 바이오디젤을 생산하고 대량으로 발생하는 유채박 및 유채대를 아그로펠릿 원료로 활용할 수 있는 방법을 모색하고자 수행하였다. 유채는 유채씨, 유채박, 유채대 등과 같이 모든 부분을 활용할 수 있는 작물로서, 국내 유채 생산량은 2007년 719톤에서 2009년 1,604톤으로 크게 증가하였으나, 국내 유채유에 대한 수요를 충족시키기 위하여 캐나다에서 유채유를 수입하고 있다. 한편, 유채씨로부터 유채유를 추출하고 부산물로 발생하는 유채박은 낮은 단가의 친환경 바이오매스로서 국내에서 주로 농업 비료 및 가축용 사료로 사용되고 있는데 (Roger and Frank, 1980; Danielsen et al., 1994), 유채박의 부족한 양도 인도, 중국 등에서 수입되고 있으며, 그 양은 2008년 최대 47만 톤이었으며, 2010년까지 연평균 약 1억 달러에 달하는 30만 톤 이상이 수입되었다 (정 등, 2011). 이 외에 현재까지 유채박을 이용하여 유리당, 식품용 단백질 원료 및 목질계 판상재료용 접착제로 활용하는 연구의 결과가 보고되고 있으나 (양 등, 2011; 정 등, 2011; Yoshie-Stark et al., 2008; Berot et al. 2005), 전량 폐기되고 있는 유채대에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 유채에 대한 바이오리파이너리 측면에서 전량 폐기되고 있는 유채대를 주원료로 펠릿을 제조하였는데, 먼저 펠릿 제조시 유채박과 식품폐기물인 커피박을 바인더로 사용하여 펠릿의 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 농산부산물로 펠릿 제조시 품질 저하의 가장 큰 원인인 회분 함량을 감소시키기 위하여, 유채대를 일정 농도의 산 및 알칼리 용액에 침지한 후 건조시켜 펠릿을 제조하였는데, 이 때 산 및 알칼리의 농도 및 침지시간이 펠릿의 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 상기 결과를 토대로 유채대를 이용한 아그로펠릿 제조 방안을 제시하고, 궁극적으로 유채에서 생산한 바이오디젤의 보급 확대를 위한 생산단가의 절감 방안을 마련하고자 본 연구를 수행하였다.

## 나. 실험방법

### (1) 공시재료

본 연구에서 펠릿 제조의 주원료로 사용된 유채대는 경상북도 경산시에서 수거한 것으로, 햇빛에 6~8시간 건조시킨 후 목재용 파쇄기 (성장기계, 경기, 남양주)로 분쇄한 것을 펠릿 제조에 사용하였다. 펠릿의 품질 향상을 위한 바인더로 유채박과 커피박을 사용하였는데, 유채박은 유

채씨에서 탈지한 식품폐기물로서 인도에서 수입되어 국내에서 유기질 비료용 원료로 사용되고 있는 것을 (주)대영TMS (평택, 경기)에서 구입하였다. 커피박은 식품폐기물로서 한국네슬레 (청주, 충북)에서 무상으로 분양받아 사용하였다. 유채박과 커피박은 펠릿의 제조 및 품질 조사에 사용하기에 앞서 가정용 믹서로 분쇄한 후 60 mesh (0.42mm) 표준체를 이용하여 선별하여 사용하였는데, 커피박의 경우 높은 함수율 (약 60%)로 인하여 충분히 기건시킨 후 사용하였다.

## (2) 이·화학적 성질의 조사

유채대, 유채박, 커피박의 함수율과 회분은 각각 105°C 상압가열 건조법과 550°C 직접회화법을 이용하여 측정하였다. 한편 각 공시재료의 화학적 성분 (단백질, 홀로셀룰로오스, 리그닌, 지방/오일 등)은 A.O.A.C.법을 이용하여 조사하였다 (A.O.A.C., 1990).

한편 회분의 정성분석은 공시재료를 65%의 질산용액 (HNO<sub>3</sub>)을 이용하여 회분을 제외한 모든 성분을 제거한 후, 증류수로 희석한 용액을 조사된 각 원소의 검출 파장에 따라 Inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometer (Perkin-Elmer Optima 4300 DV)를 이용하여 수행하였다. 예를 들면 구리의 함량은 324.8nm의 파장에 탐지되는 양을 조사하여 얻었다.

## (3) 유채대의 가수분해

가수분해 조건에 따른 회분의 감소 정도를 확인하기 위하여 유채대에 대하여 증류수, 산 및 알칼리 용액으로 가수분해를 실시하였다. 즉, 유채대 100g을 비이커에 담고 0, 1, 2% 농도 (w/v)의 황산 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 또는 수산화나트륨 (NaOH) 용액 750mL를 첨가한 후 24, 72, 120시간 동안 상온에서 침지시켰다. 한편 침지가 완료된 유채대를 증류수로 세척한 후 기건을 실시하였으며, 기건이 완료된 유채대는 펠릿제조 및 품질 분석에 사용되었다.

## (4) 펠릿의 제조 및 품질 검사

유채대 펠릿의 품질에 미치는 바인더의 효과를 확인하기 위하여 바인더로 유채박과 커피박을 사용하였으며, 바인더의 양은 유채대의 전건무게를 기준으로 2, 4, 6, 8, 10%로 조정하여 펠릿 제조에 사용하였다. 펠릿의 제조에 있어서 실험 조건에 따른 품질 검사치의 오차값을 최소화하기 위해 1g의 시료를 이용하여 피스톤 타입의 펠릿 성형기로 제조하였으며, 제조된 펠릿의 지름과 길이는 각각 7.29 ~ 7.35mm 와 17.5 ~ 18.0mm인 것으로 측정되었다. 펠릿의 제조 조건은 1,500kgf/cm<sup>2</sup>의 압력과 180°C의 온도에서 3분의 성형시간으로 조절하여 제조하였으며, 제조

된 펠릿은 실험실 내에서 최소 24시간의 자연 건조를 실시한 후 품질검사를 수행하였다.

이렇게 제조된 펠릿의 함수율, 길보기밀도, 발열량과 내구성은 국립산림과학원에서 고시한 “목재펠릿품질규격”에 기술된 방법에 의거하여 측정하였다 (국립산림과학원, 2009). 예를 들면 내구성은 직경이 3.15 mm의 체로 걸러진 50g의 펠릿 무게를 0.01g 수준까지 측정하여 내구성 시험기에 넣고 분당 50회전을 주어 총 500회전 텀블링 시험을 수행한 후, 체에 잔류하고 있는 펠릿의 무게를 측정하여 습량 기준 백분율로 표기하였으며, 발열량은 1g의 시료를 열량계 (6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Parr Instrument Inc., Moline, Illinois)에 넣고 측정하였다.

### (5) 광학 현미경 관찰

유채대 펠릿의 제조 조건에 따른 차이를 시각적으로 확인하기 위하여 표준 형광원 장치 (FOK-100w, Fiberoptic Korea)와 실체 현미경 (Stereoscopic zoom microscope, Nikon SMZ-1500)으로 각 조건에서 제조된 펠릿을 관찰하였으며, 현미경 관찰용 시편은 0.1g의 공시 재료를 이용하여 각 펠릿 조건에서 제조하였다.

### (6) 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구에서는 먼저 두 종류의 바인더 (유채박, 커피박) 및 양 (0, 2, 4, 6, 8, 10%)을 각각 달리하여 펠릿을 제조하였고, 두 인자들이 펠릿의 품질에 미치는 영향에 대하여 통계학적으로 분석하였다 ( $2 \times 6$  다원변량분석). 다음으로 유채대의 가수분해에 사용된 두 종류의 가수분해제 (황산, 수산화나트륨), 가수분해제 농도 (0, 1, 2%), 가수분해 시간 (24, 72, 120시간)을 조절하여 펠릿을 제조하고, 가수분해 조건에 따른 펠릿 품질의 차이를 비교하였다 ( $2 \times 3 \times 3$  다원변량분석). 이렇게 각 조건에서 제조된 펠릿의 품질에 대한 각 인자들의 영향은 분산분석을 통하여 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 95%의 신뢰범위에서 통계학적 분석을 수행하였다. 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 위한 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 각 평균값 간의 차이가 유의한지 추가적으로 분석하였다.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 유채대 및 바인더의 화학적 조성

표 3-3-5은 본 연구에서 펠릿의 주원료로 사용된 유채대와 유채대 펠릿의 등급 향상을 위하여 사용된 바인더의 이·화학적 성질을 분석한 결과이다. 유채대의 경우, 먼저 함수율이 약 7.5%로 나타나 일정 기간 동안의 기건만으로도 목표 함수율까지 충분히 건조가 가능할 것으로 생각되며, 이 결과를 토대로 기존의 목재 펠릿 제조와 달리 유채대와 같은 농업부산물을 펠릿의 주원료로 사용할 경우 과도한 건조 공정이 필요하지 않을 것으로 판단된다. 한편 유채대는 주로 전섬유소와 리그닌으로 구성되어 있었으나, 많은 회분을 함유하고 있어 펠릿의 원료로 사용할 경우 열교환효율의 감소, 연소 후에 보일러 또는 스토브에 존재하는 회분을 자주 제거해야 하는 불편함 등과 같은 문제를 일으키며 (Obernberger and Thek, 2004; 권 등, 2007), 결과적으로 유채대를 이용한 아그로펠릿을 제조하기 위하여 회분을 효율적으로 감소시킬 수 있는 방안을 마련해야 할 것으로 생각한다.

바인더로 사용된 유채박은 전건무게 기준으로 35% 전섬유소, 34% 단백질, 14% 지방/오일, 11% 리그닌, 6% 회분으로 구성되어 있었다 (표 3-3-5). 이와 같이 유채박은 전섬유소 및 단백질의 함유량이 높았으며, 특히 지방/오일의 함유량 결과로부터 유채씨에서 탈지한 후에도 상당량의 지방/오일이 잔류한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 유채박의 높은 회분 함량으로 회분 함량에 부정적인 영향을 미칠 것으로 생각한다. 식품폐기물로서 국내에서 대량으로 확보가 용이한 커피박은 24시간의 기건만으로도 3% 미만의 함수율을 얻을 수 있었는데, 이 결과를 토대로 커피박을 유채대 펠릿의 제조에 있어 바인더로 사용하였을 경우 목재 펠릿 제조에 있어 목분의 건조를 위해 공급되는 에너지 양과의 비교를 통하여 제조비용을 어느 정도 절감할 수 있을 것으로 예상된다. 한편 커피박은 21%의 전섬유소, 12%의 단백질, 23% 지방/오일, 42%의 리그닌, 1% 미만의 회분을 함유하고 있었으며, 높은 지방/오일 함량과 매우 낮은 회분 함량이 바인더로 커피박이 사용된 유채대 펠릿의 발열량을 높이고 회분 함량을 전체적으로 낮추는 역할을 할 것으로 생각한다.

표 3-3-5. Chemical compositions of the rape stalk, which was used as a raw material for pellet production, the rapeseed flour and coffee waste, which were added as a binder of rape stalk-based pellets (percentages of dry weight basis).

Biomass	Holocellulose	Protein	Fat/oli	Lignin	Ash
Rape stalk	68.85±1.18	-	1.03±0.04	21.15±0.40	8.97±0.24
Rapeseed flour	35.33±0.10	34.36±0.09	13.55±0.12	10.82±0.17	5.94±0.03
Coffee waste	21.48±0.41	11.63±0.15	22.65±0.80	41.72±0.62	0.54±0.09

\* Value of each constituent was mean±standard deviation in triplicates.

## (2) 회분의 정성 분석

본 연구에서 펠릿 제조에 사용된 주원료 및 바인더의 회분에 대한 정성분석 결과는 표 3-3-6에 나타내었다. 유채대에서는 칼륨과 칼슘의 함량이 매우 높았으며, 나트륨과 마그네슘도 다른 금속 성분과 비교하여 상대적으로 높았다. 이 외에 철, 망간, 아연, 구리 등도 일정량 함유하고 있었으며, 크롬, 납, 카드뮴과 같은 중금속과 규소도 소량 검출되었다. 유채박도 많은 양의 칼륨과 칼슘을 함유하고 있었으며, 유채대와 비교하여 상대적으로 많은 양의 마그네슘, 규소와 아연을 함유하고 있었으나, 나트륨, 철, 망간, 구리 함유량은 낮았다. 한편 크롬, 납, 카드뮴의 함량은 매우 낮은 것으로 조사되었다. 커피박의 경우, 유채대나 유채박과 비교하여 전체적인 회분 함량과 회분 내의 금속 및 중금속 함유량도 매우 낮은 것으로 조사되어 유채대 펠릿 제조에 있어 회분량을 감소시키기 위한 바인더로의 사용이 가능할 것으로 판단된다. 회분의 정성분석 결과를 종합하면, 유채대 및 유채박의 칼륨 함량은 현재 펠릿 제조용으로 주로 사용되고 있는 낙엽송과 비교하여 100배 이상으로 나타났는데, 펠릿 내에 함유된 과도한 양의 칼륨은 펠릿 보일러나 스토브에서 펠릿을 연소할 시 클링커 및 슬래그를 발생시키는 주요 원인으로 알려져 있어 유채대를 펠릿의 주원료로 사용할 경우 칼륨을 효과적으로 감소시킬 수 있는 방안이 절대적으로 필요할 것으로 판단된다 (Obernberger and Thek, 2004).

표 3-3-6 Ashes content of rape stalk, rapeseed flour and coffee waste(Unit: mg/kg).

Inorganic compounds	Rape stalk	Rapeseed flour	Coffee waste	ENplus A1, A2, B <sup>1</sup>	Agro, Agro+ <sup>2</sup>	EN 14961-6 <sup>3</sup>	
						A	B
Potassium (K)	41,516	12,760	38	-	-	-	-
Calcium (Ca)	25,496	8,679	297	-	-	-	-
Sodium (Na)	5,359	61	121	-	-	-	-
Magnesium (Mg)	2,877	4,462	36	-	-	-	-
Iron (Fe)	299	193	18	-	-	-	-
Manganese (Mn)	82	59	15	-	-	-	-
Zinc (Zn)	31	48	12	≤100	≤60	≤100	≤100
Copper (Cu)	6.3	2.7	7.9	≤10	≤10	≤20	≤20
Chromium (Cr)	3.5	0.9	0.6	≤10	≤10	≤50	≤50
Lead (Pb)	1.7	Trace	0.5	≤10	≤10	≤10	≤10
Cadmium (Cd)	0.5	0.2	Trace	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
Silicon (Si)	0.1	5.7	7.5	-	-	-	-

<sup>1</sup> European wood pellet standards.

<sup>2</sup> French agropellet standards.

<sup>3</sup> Specification of pellets produced from herbaceous biomass, fruit biomass and mixture<sup>6)</sup>.

표 3-3-7. Qualities of agropellets fabricated with rape stalk and rapeseed flour.

Feed		Moisture Content (%)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Higher heating value (MJ/kg)	Durability (%)	Ash content (%)
Rape stalk	Rapeseed flour					
100	0	6.40	637	17.1	97.40	8.92
98	2	6.45	638	17.3	97.61	8.91
96	4	6.25	639	17.3	97.81	8.88
94	6	5.85	641	17.4	98.14	8.86
92	8	6.30	648	17.4	98.58	8.85
90	10	6.59	653	17.4	98.21	8.85
EN 14961-6 A-grade pellet <sup>1</sup>		≤12.00	≥600	≥14.1	≥97.50	≤5.00
EN 14961-6 B-grade pellet <sup>1</sup>		≤15.00	≥600	≥13.2	≥96.50	≤10.00

<sup>1</sup> Specification of pellets produced from herbaceous biomass, fruit biomass and mixture<sup>6)</sup>.

### (3) 바인더 사용에 따른 유채대 펠릿의 품질 분석

#### (가) 유채박

표 3-3-7는 유채대에 바인더로 유채박을 사용하여 제조한 펠릿의 품질 시험 결과이다. 함수율을 제외하고 유채대 펠릿의 겉보기밀도, 발열량, 회분함량은 바인더로 사용된 유채박의 양이 증가할수록 향상되는 경향을 보였는데, 이는 유채박의 작은 분말 크기, 지방/오일의 함유에 따른 높은 발열량 그리고 낮은 회분 함량으로부터 기인한 결과라 생각한다. 한편 유채대 펠릿의 내구성이 유채박 양의 증가와 함께 증가하는 이유는 유채박 내에 함유되어 있는 단백질 및 리그닌 성분이 펠릿의 성형과정에서 공급되는 충분한 열에 의하여 결합 정도를 향상시킬 수 있는 가소화와 변성이 발생한 결과에서 기인한 것으로 판단되며, Briggs et al. (1999)의 연구에서도 유사한 결과를 확인할 수 있었다<sup>18)</sup>.

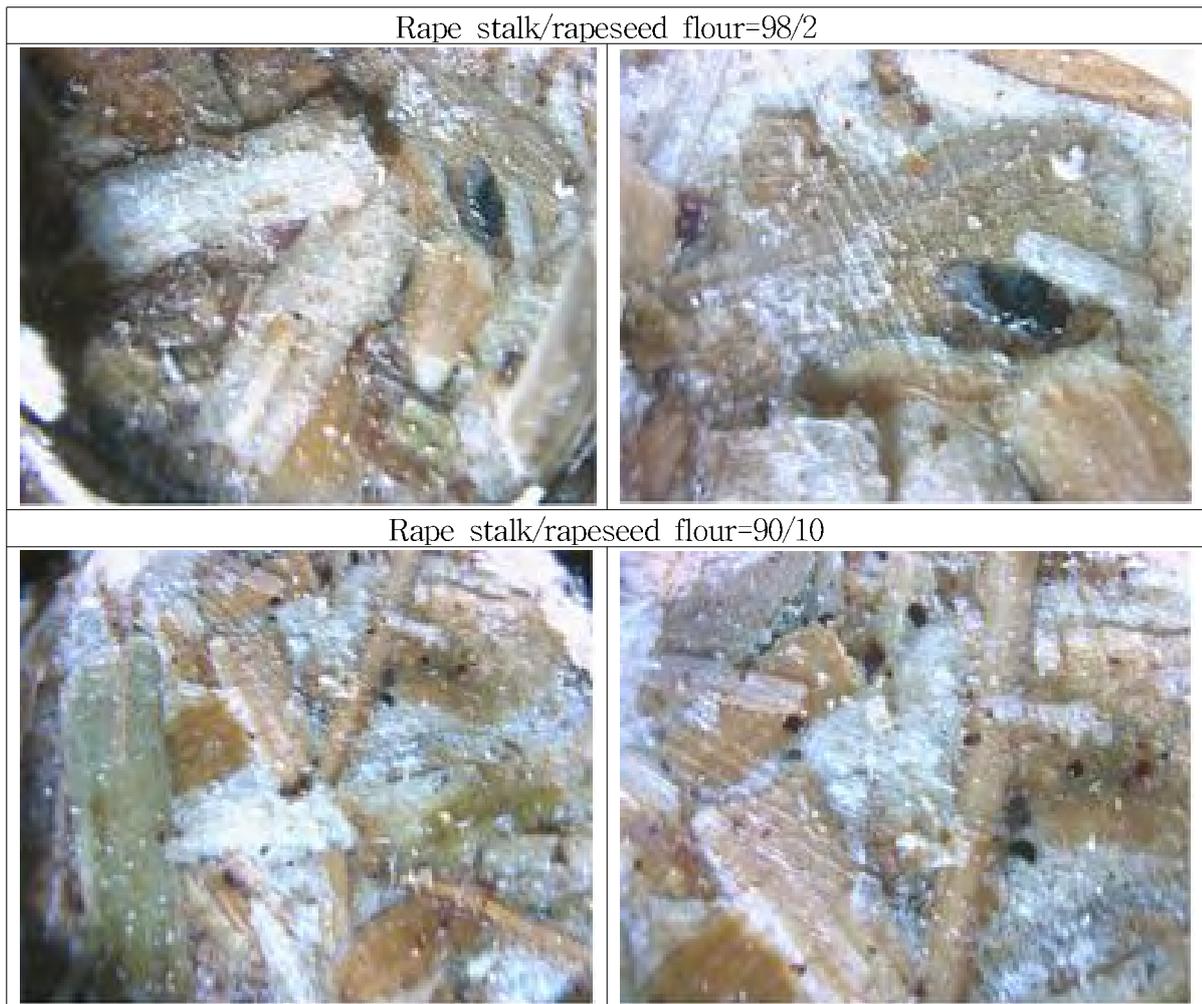


그림 3-3-5. Light microscopic images of the surface, which was pressured by piston, of rape stalk pellet fabricated with rapeseed flour as a binder (magnification at 10X and 20X). Black dots mean the existence of rapeseed flour.

유채박을 바인더로 사용하여 제조한 유채대 펠릿의 품질을 유럽의 아그로펠릿 품질 기준과 비교하였을 때, 함수율, 내구성, 길보기밀도, 발열량은 첨가되는 유채박 양에 상관없이 A등급 기준을 상회하였으며, 회분량은 B등급 기준을 만족하였다. 따라서 유채대 펠릿에 유채박을 바인더로 첨가할 경우 대부분의 품질이 향상되었으나, A등급 기준을 충족시키기 위하여 회분량을 감소할 수 있는 방안이 필요할 것으로 생각한다. 이를 위하여 다양한 용액에 침지시킨 유채대를 펠릿의 원료로 사용하는 방안에 대하여 추가 실험을 수행하였다.

한편 그림 3-3-5은 유채박을 바인더로 첨가하여 제조한 유채대 펠릿의 광학현미경 사진이다. 바인더로 사용된 유채박의 양이 증가함에 따라 펠릿 내의 유채박 분포 정도를 용이하게 관찰할 수 있었으며, 특히 2%의 유채박을 사용한 펠릿보다 10%의 유채박을 첨가하여 조제한 펠릿에서 유채박의 분포의 차이를 명확하게 확인할 수 있었다. 그러나 그 외에 다른 차이는 광학

현미경으로 확인할 수 없었다.

표 3-3-8. Qualities of pellets fabricated with rape stalk and coffee waste.

Feed		Moisture Content (%)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Higher heating value (MJ/kg)	Durability (%)	Ash content (%)
Rape stalk	Coffee waste					
100	0	6.40	637	17.13	97.40	8.92
98	2	6.25	637	17.39	97.47	9.26
96	4	5.85	643	17.58	97.50	8.74
94	6	5.40	648	17.92	97.55	8.01
92	8	5.05	650	17.94	97.63	7.66
90	10	4.95	653	18.26	97.79	7.65
EN 14961-6 A-grade pellet <sup>1</sup>		≤12.00	≥600	≥14.1	≥97.50	≤5.00
EN 14961-6 B-grade pellet <sup>1</sup>		≤15.00	≥600	≥13.2	≥96.50	≤10.00

<sup>1</sup> Specification of pellets produced from herbaceous biomass, fruit biomass and mixture<sup>6)</sup>.

#### (나) 커피박

커피박을 바인더로 사용하여 제조한 유채대 펠릿의 품질 시험 결과는 표 3-3-8와 같다. 바인더로 커피박의 사용은 유채대 펠릿의 함수율과 회분 함량의 감소에 어느 정도 기여하였는데, 이는 커피박의 낮은 함수율 및 회분량에서 기인한 결과라 생각한다. 한편 겉보기밀도, 발열량, 내구성은 커피박 첨가량의 증가와 함께 향상하였는데, 발열량의 증가는 커피박에 함유된 약 23%의 지방/오일에 기인한 것으로 추정되며, 내구성의 향상은 유채박과 마찬가지로 리그닌과 단백질 성분이 내구성 향상에 역할을 한 것으로 생각한다.

아그로펠릿의 품질 기준과의 비교에서 함수율, 겉보기밀도, 발열량은 첨가량에 상관없이 각각 A 등급 기준을 만족하였으며, 내구성은 4% 이상의 커피박 첨가량에서 A 등급 기준을 그리고 유채대만 또는 2%의 첨가량에서 B 등급 기준을 상회하였다 (표 3-3-8). 한편 회분 함량의 경우, 커피박 첨가량과 상관없이 모두 B 등급 기준을 만족시켰다. 상기 결과들을 종합하면, 커피박은 첨가되는 양을 적절히 조절한다면 회분 함량을 제외한 모든 품질 시험 항목에서 등급

의 향상을 이끌어 낼 수 있을 것으로 판단되며, 특히 발열량 측면에서 높은 값을 나타내어 낮은 발열량을 가지고 있는 원료를 펠릿 제조용 원료로 사용할 경우 바인더로 사용하기에 적합할 것으로 생각한다. 그러나 펠릿의 주원료로 사용된 유채대의 높은 회분 함량으로 인하여 전체적인 품질 등급이 B 등급으로 나타나 유채대의 회분 함량을 감소시키는 방안의 마련이 유채대 및 농산부산물을 펠릿의 주원료로 사용한 펠릿의 등급 향상에 결정적인 요인이 될 것으로 확신한다.

#### (4) 침지처리한 유채대로 제조한 펠릿의 품질

증류수, 산 그리고 알칼리 용액에 침지 처리한 유채대를 원료로 이용하여 피스톤식 펠리타이저로 제조한 펠릿의 함수율, 겉보기밀도, 발열량, 내구성, 회분 함량을 측정된 결과는 표 3-3-9와 같다.

먼저 침지처리한 유채대 펠릿의 함수율은 2.01~4.85%로 침지액의 종류 및 농도에 상관없이 일반 유채대 펠릿과 비교하여 매우 낮았는데, 이 결과로부터 기건만으로도 침지처리한 유채대의 함수율을 용이하게 낮출 수 있다는 것을 확인하였다. 침지처리한 유채대를 이용하여 제조한 펠릿과 일반 유채대 펠릿과의 품질 비교에서, 침지처리 펠릿의 겉보기밀도와 회분 함량은 침지액의 종류와 농도에 상관없이 향상되었으며, 발열량은 증류수침지 유채대 (이하 DW) 펠릿과 1% 알칼리액침지 유채대 (이하 AK) 펠릿에서 높았으며, 내구성은 DW 펠릿에서 높았다.

표 3-3-9. Qualities of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water, sulfuric acid and sodium hydroxide solutions.

Immersed conditions		Moisture Content (%)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Higher heating value (MJ/kg)	Durability (%)	Ash content (%)
Solution type	Time (hr)					
No immersion		6.40	637	17.13	97.40	8.92
DW <sup>1</sup>	24	2.85	757	18.30	98.46	7.60
	72	2.01	755	18.74	98.25	6.87
	120	2.14	754	18.74	97.90	7.40
AC-1% <sup>2</sup>	24	4.40	767	17.20	95.59	7.00
	72	3.25	766	17.33	95.13	6.66
	120	3.50	766	17.46	94.95	7.24
AC-2% <sup>2</sup>	24	4.10	767	16.24	95.83	7.02
	72	4.85	766	16.33	95.51	6.69
	120	3.30	765	16.40	95.12	6.89
AK-1% <sup>3</sup>	24	2.50	797	16.86	97.60	7.50
	72	3.75	797	16.94	96.37	5.69
	120	2.55	796	17.19	95.95	6.23
AK-2% <sup>3</sup>	24	2.45	797	15.34	98.22	7.39
	72	3.70	796	15.81	96.62	6.73
	120	3.45	794	16.15	94.77	7.22
EN 14961-6 A-grade pellet <sup>4</sup>		≤12.00	≥600	≥14.1	≥97.50	≤5.00
EN 14961-6 B-grade pellet <sup>4</sup>		≤15.00	≥600	≥13.2	≥96.50	≤10.00

<sup>1</sup> DW means pellets fabricated with the rape stalk immersed in distilled water.

<sup>2</sup> AC-1% and AC-2% mean pellets fabricated with the rape stalk immersed in 1% and 2% sulfuric acid solutions, respectively.

<sup>3</sup> AK-1% and AK-2% mean pellets fabricated with the rape stalk immersed in 1% and 2% sodium hydroxide solutions, respectively.

<sup>4</sup> Specification of pellets produced from herbaceous biomass, fruit biomass and mixture<sup>6)</sup>.

(가) 침지액 종류의 효과

표 3-3-10는 유채대의 침지를 위하여 사용된 침지액의 종류에 따른 유채대 펠릿의 품질을 비교한 것이다. 겉보기밀도의 비교에서 AK 펠릿이 가장 높았으며, DW 펠릿이 가장 낮았는데, 이는 알칼리 또는 산 용액에 유채대를 침지시킴으로써 유채대 내에 존재하는 전섬유소 (또는 리그닌)의 결정화도가 감소되어 펠릿 성형과정에서 그 성분들이 쉽게 연화되며 결과적으로 펠릿내의 공간이 감소되어 겉보기밀도에 차이가 발생한 것으로 판단되며, 아울러 유채대 내의 전

섬유소 (또는 리그닌)의 결정화도 감소에는 증류수나 산보다는 알칼리가 더 많은 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 발열량의 경우 DW 펠릿이 가장 높았으며, 산용액 침지 유채대 (이하 AC) 펠릿 그리고 AK 펠릿 순으로 조사되었다. 이와 같은 결과는 각 유채대의 함수율과 회분함량의 차이에서 기인한 것으로 추정되며, 특히 AC 펠릿의 경우 제조 과정에서 표면에 광범위한 탄화가 발생하여 펠릿 성형온도를 120°C로 낮추었음에도 불구하고 탄화된 펠릿이 제조되고 이에 의해 AC 펠릿의 발열량이 AK 펠릿보다 높은 것으로 추정되며, 겉보기밀도 및 발열량에 대한 추정들의 증명을 위하여 침지 처리농도에 따른 회분량 및 조성분 분석 실험이 수행되어야 할 것으로 생각한다.

표 3-3-10. Effect of the solution type used for immersing rape stalk on the fuel characteristics of rape stalk-based pellets.

Solution type	Moisture Content (%)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Higher heating value (MJ/kg)	Durability (%)	Ash content (%)
Distilled water	2.33	755 (c)	18.60 (a)	98.21 (a)	7.29 (b)
Sulfuric acid	3.72	767 (b)	17.33 (b)	95.23 (c)	6.97 (a)
Sodium hydroxide	2.93	797 (a)	17.00 (c)	96.64 (b)	6.47 (a)

Means with the same letter in parentheses are not significantly different from each other at the 5% level.

침지액의 종류에 따른 유채대 펠릿의 내구성은 DW 펠릿이 가장 높았으며, 다음으로 AK, AC 펠릿 순이었는데, 이는 산 또는 알칼리에 의한 유채대의 가수분해에 의한 많은 미세분의 발생 또는 유채대 조성분의 변화에서 비롯된 것으로 판단되며, AC와 AK 펠릿의 내구성 차이는 앞에서 언급한 바와 같이 성형온도의 차이에서 기인한 것으로 생각한다. 한편 회분 함량 결과를 보면, AC 및 AK 펠릿이 DW 펠릿보다 낮았으며, AC와 AK 펠릿 간에는 차이가 없었는데, 이 결과에서 유채대 내의 존재하는 회분량을 줄이는데 알칼리 및 산 침지처리가 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다.

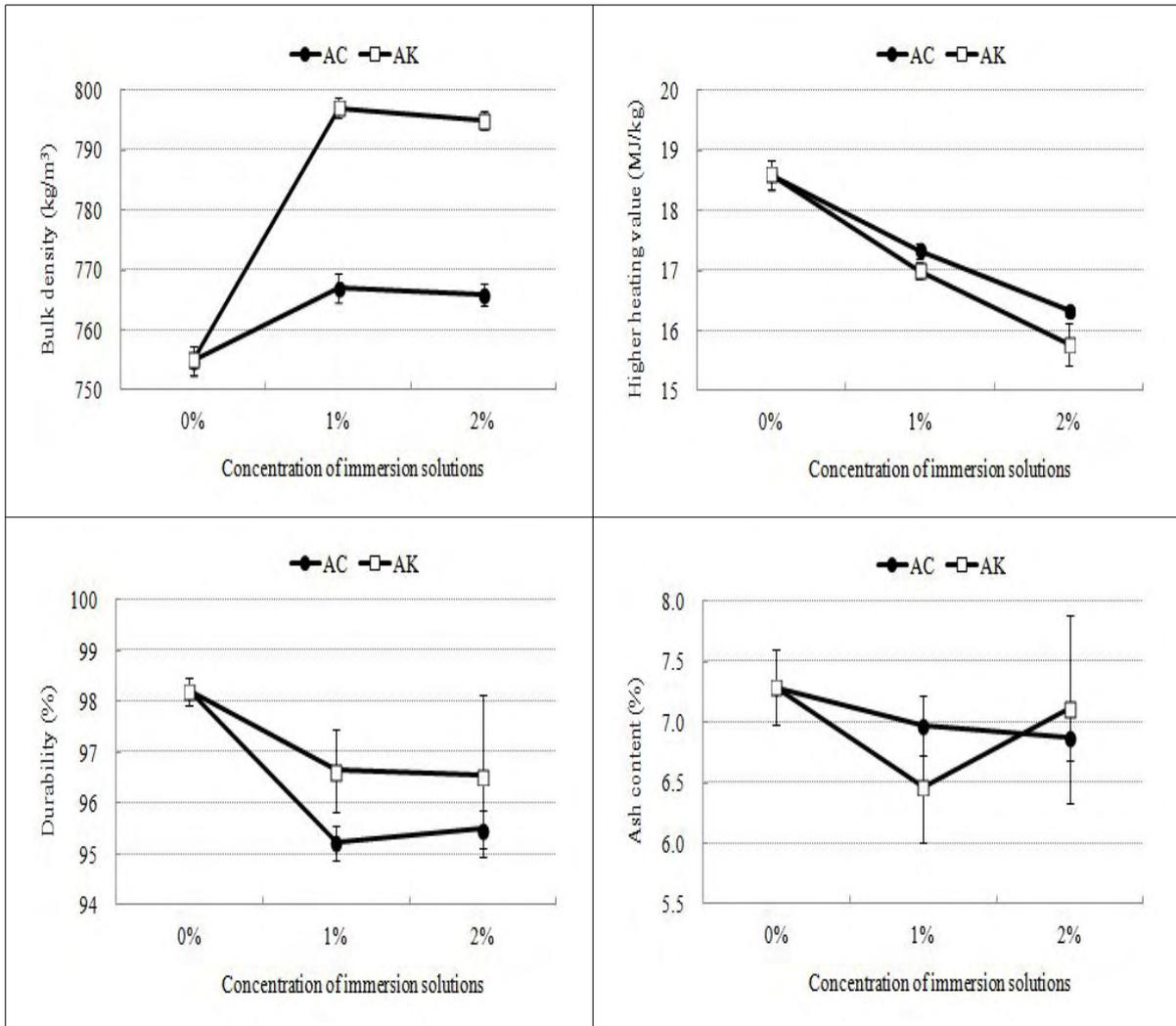


그림 3-3-6. Effect of concentrations of the immersion solutions on the immersed for the bulk density (top-left), higher heating value (top-right), durability (bottom-left) and ash content (bottom-right) of rape stalk-based pellets.

(나) 침지액 농도 및 침지시간의 효과

유채대 침지에 사용된 산 및 알칼리 용액의 농도가 펠릿 품질에 미치는 영향을 그림 3-3-6에 나타내었다. 먼저 겉보기밀도는 산 및 알칼리 용액의 농도를 1%에서 2%로 증가시켰을 때 모두 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다 (산:  $p=0.29$ , 알칼리:  $p=0.08$ ). 발열량의 경우 침지액의 농도가 1%에서 2%로 증가함에 따라 감소하였는데 (산:  $p=0.01$ , 알칼리:  $p=0.01$ ), 이는 침지 농도 증가와 함께 발열량이 높은 리그닌 양이 감소하여 나타난 결과라 판단되며, 침지액의 종류 및 농도에 대한 리그닌 양의 변화 추이를 확인하는 추가 실험이 필요할 것으로 생각한다. 침지액의 농도와 내구성과의 관계를 보면, 알칼리 및 산 용액의 농도 증가에 따른 펠릿의 내구

성에는 차이가 없었다 ( $p=0.40$ ). 회분량은 산용액의 농도 증가에 의한 영향을 받지 않았으나 ( $p=0.15$ ), 알칼리 용액에서의 농도 증가는 회분량을 증가시켰는데 ( $p=0.02$ ), 이는 유채대의 세척 후에 잔존하는 나트륨에서 기인한 결과라 판단된다.

산 또는 알칼리 용액에 유채대의 침지기간이 유채대 펠릿의 품질에 미치는 영향을 표 3-3-11에 나타내었다. 겉보기밀도의 경우, 24시간과 72시간 ( $p=0.15$ ) 그리고 72시간과 120시간 ( $p=0.07$ ) 간에는 차이가 없어 유채대의 침지기간이 유채대 펠릿의 겉보기밀도에 미치는 영향은 없는 것으로 조사되었다. 발열량은 침지기간의 연장과 함께 증가하였는데 이와 같은 결과는 유채대의 회분함량과 상관관계가 있을 것으로 추정된다. 침지기간과 내구성과의 관계를 보면, 침지기간이 길어짐에 따라 내구성은 감소하였는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 침지기간의 연장이 전섬유소 (또는 리그닌)의 결정화도 감소 및 조성분의 변화가 내구성 감소에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 회분 함량은 침지기간을 24시간에서 72시간으로 연장하였을 때 감소하였으나 ( $p=0.01$ ), 120시간까지 연장을 하였을 경우 다시 증가하였으며 ( $p=0.01$ ), 24시간과 120시간 간에는 차이가 없었다 ( $p=0.06$ ). 이와 같은 결과는 일정 기간의 침지는 유채대 내의 회분 감소에 기여하나, 과도한 연장은 상기 절에서 언급한 바와 같이 침지액 내의 나트륨이 유채대와 결합하여 회분함량을 다시 증가시킨 것으로 생각한다.

표 3-3-11. Effect of the immersion period of rape stalk in acid or alkali solution on the fuel characteristics of rape stalk-based pellets.

Immersion period	Moisture Content (%)	Bulk density ( $\text{kg/m}^3$ )	Higher heating value (MJ/kg)	Durability (%)	Ash content (%)
24 hr	3.26	777 (a)	16.80 (c)	97.14 (a)	7.30 (b)
72 hr	3.51	776 (a)	17.03 (b)	96.38 (b)	6.53 (a)
120 hr	2.99	775 (a)	17.19 (a)	95.74 (c)	7.00 (b)

Means with the same letter in parentheses are not significantly different from each other at the 5% level.

침지처리한 유채대로 제조한 펠릿의 품질 조사 결과를 종합하면, 겉보기밀도의 증가와 회분함량의 감소를 위하여 산 또는 알칼리 용액에 72시간 동안 침지시킨 유채대를 펠릿 제조에 이용하며, 발열량과 내구성의 향상을 위하여 증류수에 침지한 유채대를 펠릿 제조에 이용하는 것이 효과적인 방안으로 판단된다. 그러나 산 또는 알칼리 용액에 침지한 유채대는 펠릿 제조의 원료로 사용하기에 앞서 유채대 표면에 잔존하는 산 또는 알칼리의 제거를 위하여 세척이 요구되므로 결과적으로 증류수에 침지시킨 유채대를 펠릿 제조의 원료로 사용하는 것이 가장 적

합한 방안으로 판단된다.

## 라. 결론

- 1) 본 연구에서 공시재료로 사용된 유채대는 현재 펠릿 제조 원료로 대부분 사용되고 있는 목재와 비교하여 건조가 용이한 장점을 가지고 있었다.
- 2) 유채대에서 전섬유소와 리그닌의 함량이 높았으며, 약 9%의 회분도 함유하고 있었다. 한편, 회분의 주요 성분으로는 칼륨과 칼슘으로 조사되었다.
- 3) 유채박과 커피박은 일정한 양의 단백질과 오일을 함유하고 있어 유채대와 함께 바인더로 사용하여 제조된 펠릿의 내구성 및 발열량 향상에 기여하였다. 한편, 커피박의 매우 낮은 회분 함량은 유채대 펠릿의 전체적인 회분 함량 감소에 영향을 미칠 수 있으나, 유채박은 회분함량이 높아 유채대의 회분 함량 감소를 위하여 사용하는 것에는 제한이 있을 것으로 판단된다.
- 4) 침지처리한 유채대를 이용하여 제조한 펠릿의 품질은 일반 유채대 펠릿과 비교하여 대부분 향상되었으며, 특히 발열량은 DW 펠릿과 1% AK 펠릿에서 높았으며, 내구성은 DW 펠릿에서 높았다.
- 5) 결보기밀도의 증가와 회분함량의 감소를 위하여 산 또는 알칼리 용액에 72시간 동안 침지시킨 유채대를 펠릿 제조에 이용하며, 발열량과 내구성의 향상을 위하여 증류수에 침지한 유채대를 펠릿 제조에 이용하는 것이 효과적인 방안으로 판단된다.
- 6) 그러나 산 또는 알칼리 용액에 침지한 유채대는 펠릿 제조의 원료로 사용하기에 앞서 유채대 표면에 잔존하는 산 또는 알칼리의 제거를 위하여 세척이 요구되므로 결과적으로 증류수에 침지시킨 유채대를 펠릿 제조의 원료로 사용하는 것이 가장 적합한 방안으로 판단된다.
- 7) 증류수에 침지시킨 유채대를 펠릿 원료로 사용하는 것은 회분 함량을 제외하고 유럽의 아그로펠릿의 A등급 기준을 만족하였으나, 상용화를 위하여 회분 함량을 감소시킬 수 있는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각한다. 그 방안으로 유채대를 노지 폭로시킨 후 펠릿의 원료로 사용하거나, 일정량의 목재 또는 바인더와 혼합하여 펠릿을 제조한 후 회분의 정성 및 정량 분석을 수행하는 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

### 3. 산가수분해한 유체대로부터의 유리당의 회수 및 이의 잔사로부터 펠릿의 제조

#### 가. 서론

천연가스, 석유, 석탄과 같은 화석연료는 전세계 모든 나라에서 소비하는 에너지의 80% 이상을 제공하고 있는 주요 연료원으로 국내에서도 2007년 기준 에너지 수요의 95% 이상을 차지하고 있다 (이 등, 2009). 최근 에너지 소비의 급증과 자동차의 급격한 보급으로 화석연료의 사용량이 크게 증가함에 따라 화석연료의 대부분을 수입에 의존하는 우리나라에서 이에 대한 대응책이 필요하며, 또한 화석연료 사용의 증가에 따른 이산화탄소의 과도한 배출로 인하여 제정된 기후변화 협약의 규제에 대한 대응책으로 새로운 에너지원의 개발이 시급한 상황이다. 따라서 여러 선진국에서 많은 초기 투자비용에도 불구하고 태양열, 풍력, 조력, 바이오매스 등과 같은 신재생에너지 개발에 여러 연구 및 과감한 투자를 추진하고 있다. 이 가운데 바이오매스에 열과 압력을 가하여 제조한 펠릿, бри켓과 같은 고체 바이오연료를 이용하여 열 또는 전기를 공급하는 시장이 유럽을 중심으로 1990년대 후반부터 성장하기 시작하였으며, 향후 그 시장이 더욱 확대될 것으로 예상되고 있다 (Yang et al., 2011). 현재까지 주로 사용되고 있는 고체 바이오 연료 형태는 펠릿으로 제재소 및 목재가공 공장 등에서 부산물로 발생하는 톱밥을 원료로 제조되고 있으나, 지금과 같은 추세로 목재펠릿 시장이 계속 성장할 경우 조만간 원료 부족 및 원가 상승을 초래할 가능성이 매우 높은 것으로 예견되고 있다 (Han et al., 2009). 따라서 펠릿의 원료로 목재를 대체할 수 있는 새로운 바이오매스를 찾는 것이 필요한 상황에서 기존에 사용되고 있는 펠릿의 원료가 아니며, 부산물로서 식품 또는 다른 목적의 원료로 사용되지 않음으로써 확보가 용이하고, 결과적으로 가격이 저렴한 원료의 사용이 필요할 것으로 판단된다.

상기 조건을 충족시킬 수 있는 바이오매스로 억새 또는 단별기 관목류와 같은 에너지 생산용 작물이 있다. 이러한 작물은 주로 에너지 생산용 원료로 사용되기 위하여 재배되고 있으나, 식량 생산용으로 더 적합한 용지에서 재배해야 한다는 단점을 가지고 있다 (Han et al., 2009). 다음으로 짚과 같은 농업부산물을 에너지 생산용 원료로 사용할 수 있는데, 이는 식량 대 연료라는 딜레마에서 벗어날 수 있으며, 또한 재배되고 있는 식량용 작물의 가치를 더할 수 있을 것으로 생각한다 (McLaughlin and Walsh, 1998). 예를 들면 목재펠릿 시장이 안정적으로 발전한 유럽에서 농업부산물을 이용하여 제조하는 아그로펠릿 (agropellet)에 대한 관심이 최근 커져가고 있으며, 덴마크, 프랑스, 독일 등 13개국에서 총 183,700 톤의 아그로펠릿을 생산하고 있다 (Wach and Bastian, 2009). 국내에서 이러한 목적에 부합되는 여러 작물이 있으나, 본 연구에서는 국내에서 바이오디젤 생산용 원료로 적합한 것으로 밝혀지며 재배면적이 크게 늘어

난 유채를 사용하는 방안을 조사하였다.

유채는 아열대나 열대 지역에서 주로 자생하는 팜이나 자트로파에 비하여 단위 면적당 수확량이 적음에도 불구하고 재배지역의 제한이 없으며 수확시 기계화가 용이하다는 장점으로 세계적으로 많이 재배되고 있는 유지 작물이다 (김, 2009). 최근 유채는 이산화탄소 배출량 감축을 위한 대체에너지용 원료로서의 수요 증가와 늘어나는 휴경지의 효율적 이용이라는 측면에서 독일을 비롯한 유럽을 중심으로 재배면적이 계속 꾸준히 증가하고 있다. 유채 종실의 세계 생산량은 2006년 4,678만 톤에서 매년 5%씩 상승하여 2010년 5,795만 톤으로 증가하였다 (FAO, 2012). 국내의 경우도 2007년 719톤을 생산되었으며, 폐식용유, 콩기름 등 다른 원료와 함께 바이오디젤 생산용 원료로 사용되면서 2009년 1,604톤으로 두배 이상 증가하였다 (Jeong et al., 2011). 유채의 사용 현황을 보면, 유채의 종실에서 얻은 기름은 주로 식용유 또는 바이오디젤의 원료로 사용되고 있다. 한편 유채씨에서 채유한 후 부산물로 얻은 유채박은 30% 정도의 높은 단백질 함량으로 주로 농업 비료 및 가축 사료로 사용되고 있으며 (Roger and Frank, 1980; Danielsen et al. 1994), 유채박의 단백질을 화학적으로 개량하여 합판 및 단판적층재용 접착제의 원료로 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다 (Yoshi-Stark et al., 2008; Berot et al., 2005; Yang et al., 2011). 이상과 같이 단백질과 같은 유효 성분을 풍부하게 함유하고 있는 유채박의 경우 효율적인 이용을 위한 다양한 연구와 시도가 진행되고 있다. 그러나 유채에서 현재까지 이용 및 연구되고 있는 부분은 주로 유채 종실에 국한되어 있으며, 부산물인 줄기와 잎은 토양 개량, 사료 및 열원용으로 일부 사용되고 있는 상황이며, 대부분은 미이용되고 있다. 따라서 본 연구는 유채로부터 유채유 및 바이오디젤을 생산하는 과정에서 발생하는 농업부산물인 유채대를 아그로펠릿의 원료로 사용하는 방안을 모색하고자 수행하였다.

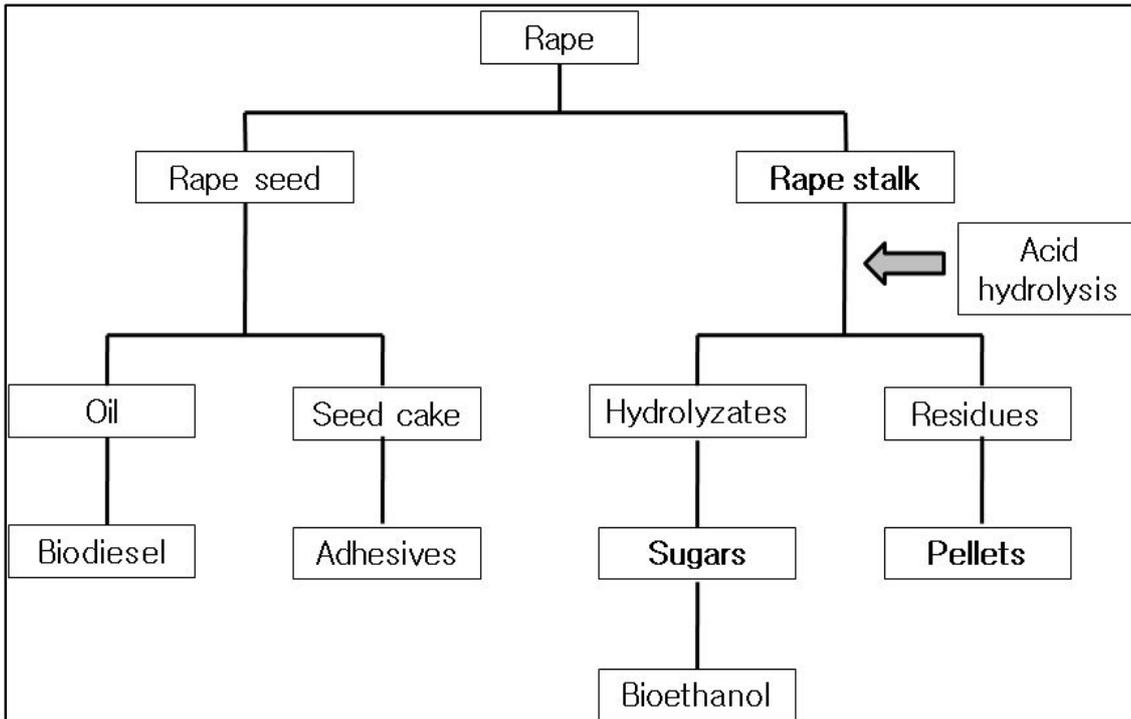


그림 3-3-7. Schematic diagram described the process of this study.

유채대는 유채씨를 수확한 후 부산물로 발생하는 줄기와 잎으로 확보 가능한 양은 유채씨의 수확량과 거의 동일하며, 따라서 상당한 양의 유채대 확보가 산술적으로 가능하다. 그러나 유채대와 같은 짙은 목재나 석탄과 같이 열원으로 주로 사용되고 있는 원료와 비교하여 낮은 밀도로 인하여 운송, 취급 및 보관에 어려움을 가지고 있는데, 이러한 문제점은 유채 재배지 근처에서 펠릿을 생산하거나, 이동식 펠릿 성형기를 이용함으로써 해결이 가능할 것으로 생각한다. 또한 유채대는 대부분의 농업부산물과 마찬가지로 낮은 밀도로 단위부피당 순에너지량이 낮는데, 이러한 문제점은 압밀화를 통하여 어느 정도 해결이 가능할 것으로 판단된다. 마지막으로 많은 농업부산물을 펠릿의 원료로 사용할 경우 발생하게 되는 가장 큰 문제점으로 유채대는 목분에 비하여 많은 질소, 황, 염소 그리고 회분을 함유하고 있으며, 이 회분의 용해온도가 낮아 연소 시에 보일러 내에 클링커 (clinker) 현상 및 부식을 초래하고, 아울러 연소 후에 많은 양의 대기오염 물질이 발생되어 가정용 보일러 원료로 사용이 불가능한 단점을 가지고 있다 (Boman et al., 2006). 이와 같은 문제는 목재와 같이 회분 함량이 낮은 원료와 혼합하여 펠릿을 제조하거나, 야지 폭로를 통하여 유채대 내에 함유되어 있는 일정량의 회분을 근본적으로 감소시켜 펠릿의 원료로 사용하거나, 또는 회분 제거를 위하여 적절한 장치를 보유한 보일러를 사용함으로써 해결이 가능한 것으로 보고되었다 (Obernberger and Thek, 2004). 국내의 경우, Han et al. (2012)은 보리짚의 야지 폭로를 통하여 회분량이 크게 감소한다고 보고하였다.

그러므로 본 연구는 그림 3-3-7에서 보는 바와 같이 유채의 효율적 이용이라는 측면에서 바

이오에탄올 등의 원료인 당을 회수하기 위하여 묽은 산 용액에 의한 유채대의 가수분해를 실시하였고, 산의 종류 및 농도 그리고 침지시간이 유리당의 종류 및 양에 미치는 영향을 분석하였다. 다음으로 유채대의 가수분해 잔사를 이용하여 펠릿을 제조하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 품질에 산의 종류 및 농도, 침지시간이 미치는 영향을 조사하였다.

## 나. 실험방법

### (1) 공시재료

경상북도 경산시에서 수거한 유채대를 햇빛에 6~8시간 건조시킨 후, 목재용 파쇄기 (성창기계, 경기, 남양주)로 분쇄한 것을 유채대로부터 당의 추출 및 펠릿 제조를 위한 원료로 사용하였다.

이렇게 파쇄된 유채대로부터 유리당 추출을 위하여 냉수, 산 및 알칼리 용액에 침지시켰는데, 산용액 조제에 사용된 초산, 수산, 황산은 각각 동양제철화학 (전북, 군산), 삼천화학 (경기, 평택), 덕산화학 (경기, 안산)에서 화학실험용을 구입하여 사용하였으며, 추출되는 유리당의 종류 및 양에 미치는 영향을 비교하기 위하여 사용된 알칼리용액은 덕산화학으로부터 구입한 화학실험용 수산화나트륨을 이용하여 조제하였다. 침지가 완료된 유채대 잔사는 일정 함수율까지 건조시킨 후, 펠릿으로 제조하였다,

### (2) 침지액의 조제 및 침지 처리

침지를 통하여 유채대로부터 추출되는 유리당의 분석을 위하여 냉수 및 1%와 2% 초산, 수산, 황산, 수산화나트륨 용액을 각각 조제하였다. 다음으로 미세한 그물망에 넣은 유채대 100 g을 각각의 조제된 용액 750 ml에 담가서 상온에서 24, 72, 120시간 동안 침지를 실시하였다. 침지 후 얻은 침지액을 filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과시켰으며, filter paper를 통과한 용액을 유리당 분석을 위하여 10 ml 용량의 vial에 넣어 냉장 보관하였다.

침지가 완료된 유채대 잔사를 실험실 후드에서 기건시킨 후, 80°C의 oven에서 일정 시간 건조를 실시하여 약 9~10%의 함수율로 조절하였다. 원하는 함수율로 건조된 유채대 잔사는 밀봉이 가능한 plastic bag에 넣어 펠릿을 제조하기 전까지 냉장고에 보관하였다.

### (3) 유채대의 가수분해 및 구성당 분석

각 침지 조건별로 보관된 vial에서 1 ml를 취하여 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC; HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 유리당을 분석하였다. Buffer는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, column은 Sugarpak column (300 mm  $\times$  6.5 mm)을 사용하여 1 ml/min의 유속으로 분석을 실시하였고, 각 피크 검출에는 Refractive Index (RI detector)를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 표준 sucrose, glucose, xylose, arabinose를 이용하여 검량선을 작성하고, 이를 기준으로 유리당의 양을 계산하였다.

#### (4) 펠릿의 제조 및 품질 분석

유체대 잔사를 이용하여 펠릿을 제조하였는데, 펠릿 제조에 사용된 유체대의 무게 차이에 따른 펠릿 품질의 오차를 최소화하기 위하여 1g의 유체대를 펠릿 제조에 사용하였다. 펠릿은 피스톤 타입의 펠릿 성형기로 제조하였으며, 성형기 주입구에 유체대를 넣고 150 MPa의 압력과 180°C의 온도에서 3분의 성형시간으로 제조하였다. 이렇게 제조된 펠릿은 품질 검사 전에 실험실 내에서 최소 24시간 동안 자연 건조를 실시하였으며, 제조된 펠릿의 지름과 길이는 각각 7.3 ~ 7.4 mm 와 19.3 ~ 20.4 mm 범위에 있는 것으로 조사되었다.

제조된 펠릿의 품질 (함수율, 겉보기밀도, 발열량, 회분량)은 “목재펠릿 품질규격“에 기술된 방법에 따라 측정하였다 (국립산림과학원, 2009). 예를 들면 내구성은 직경이 3.15 mm의 체로 걸러진 50 g의 펠릿 무게를 0.01 g 수준까지 측정하여 내구성 시험기에 넣고 분당 50회전을 주어 총 500회의 텀블링 시험을 수행한 후, 체에 잔류하고 있는 펠릿의 무게를 측정하여 습량 기준 백분율로 표기하였으며, 발열량은 1 g의 시료를 열량계 (6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Parr Instrument Inc., Moline, Illinois)에 넣고 측정하였다. 상기 품질검사 항목의 결과는 2회 반복의 평균값으로 표시하였다.

#### (5) 실험설계 및 통계학적 분석

실험 방법을 종합하면, 유체대 침지에 사용된 침지액의 종류 (냉수, 초산, 수산) 및 농도 (0%, 1%, 2%), 침지시간 (24, 72, 120시간)을 달리하여 펠릿을 제조하고, 각 인자들이 펠릿의 품질에 미치는 영향에 대하여 통계학적으로 분석을 실시하였다. 유리당의 경우, 상기와 동일한 침지 조건 외에 황산 및 수산화나트륨 용액을 추가하여 통계분석을 실시하였다. 이렇게 각 조건에서 제조된 펠릿의 품질과 유리당 검출량에 대한 각 인자들의 영향은 분산분석을 통하여 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 95%의 신뢰범위에서 통계학적 분석을 수

행하였다. 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우, Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 위한 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 각 평균값 간의 차이가 유의한지 추가적으로 분석하였다.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 유채대 침지액의 유리당 분석

표 3-3-12은 유채대를 침지시킨 냉수 (이하 DW), 초산 (이하 AA), 수산 (이하 OA), 황산 (이하 SA) 및 수산화나트륨 (이하 SH) 용액에서 가수분해되어 유리된 당의 종류 및 양을 측정한 결과이다. Yang *et al.* (2013)에 의하여 수행된 선행 연구 결과에 의하면, SH- 및 SA-침지 유채대 펠릿은 높은 겔보기밀도와 함께 회분량과 발열량은 어느 정도 향상되었으나, 내구성은 무침지 유채대 펠릿보다 크게 낮았다. 또한 회분량에서 EN 규격의 A등급 기준 ( $\leq 5\%$ )을 만족시키지 못하여 SH- 및 SA-침지 유채대의 펠릿 원료로써 사용은 문제가 있다는 결론을 내렸다 (EN 16961-6). 그러나 유채대의 바이오리파이너리 공정 적용을 위한 원료화 가능성을 평가하기 위하여 유채대의 SH- 및 SA-침지액에 존재하는 유리당의 분석을 수행하였다.

유채대의 침지처리에 의하여 유리되는 당의 종류와 함량은 침지액의 종류 및 농도 그리고 침지시간에 영향을 받았다 (표 3-3-12). 예를 들면, DW-침지액에서는 예상한대로 유리당으로 xylose만 검출되었으며, 침지시간에 따라 1.35~1.55% 범위에 분포하였다. SH-침지액의 경우 이당인 sucrose만 존재하였는데, 그 함량은 1.49~2.20%의 범위로 SH의 농도와 침지시간에 영향을 받는 것으로 나타났다. 한편 SA- 및 OA-침지액에서는 각각 1.24~1.46% 및 1.02~2.07%의 glucose만 검출되었으며, AA-침지액에서는 3.21~6.37%의 glucose와 0.20~1.71%의 arabinose가 존재하는 것으로 조사되었다. 이와 같이 유채대의 산침지액에서는 glucose가 공통적으로 검출되었으며, 따라서 산의 종류와 농도, 침지시간에 따라 유채대의 산침지액 내의 glucose 함량에 대하여 통계학적 분석을 실시하였다.

### (2) 유채대의 glucose 당화를 위한 산의 종류 및 농도의 영향

SA-, AA-, OA-침지액에서 검출된 glucose의 양은 각각 175, 663, 200 ppm으로, 통계학적으로 SA-와 OA-침지액 간에는 차이가 없었으며 ( $p=0.07$ ), AA 침지액에서는 SA- 및 OA-침지액과 비교하여 매우 많은 양의 glucose가 검출되었다 ( $p=0.01$ ). 다음으로 산의 종류와 상관없이 침지액의 농도별 유채대로부터 가수분해되어 나오는 glucose 양의 비교에서 1% 및 2% 농도에

서 각각 369와 322 ppm으로, 1% 농도의 침지액에서 많은 양의 glucose가 존재하는 것으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ). 한편, 각 침지액의 농도에 따라 유채대에서 분리되어 나오는 glucose 양을 조사한 결과는 그림 3-3-8와 같다. 즉, SA-침지액에서 농도의 증가는 glucose 양에 영향을 미치지 않았으나 ( $p=0.26$ ), AA- 및 OA-침지액에서는 농도가 1%에서 2%로 증가함에 따라 glucose 양이 감소하는 것으로 나타났다 (AA:  $p=0.01$ ; OA:  $p=0.04$ ). 이렇게 침지액 내의 산농도가 증가함에 따라 검출되는 glucose 양이 감소하는 이유는 침지액 내에서 분리된 glucose와 같은 단당이 산을 축매로 재결합하여 발생한 것으로 추정된다 (Fengel and Wegener, 1984). 그러므로 AA를 침지액의 조제를 위한 산으로 사용하고 AA의 농도를 1%로 조절하는 것이 유채대로부터 효과적으로 glucose를 가수분해할 수 있는 방법으로 판단된다.

표 3-3-12. Sugar contents of rape stalk immersed in distilled water, sodium hydroxide, sulfuric acid, acetic acid and oxalic acid solutions.

Immersed conditions		Glucose (ppm)	Xylose (ppm)	Arabinose (ppm)	Sucrose (ppm)
Solution type	Time (hr)				
DW <sup>1</sup>	24	×	181	×	×
	72	×	206	×	×
	120	×	185	×	×
AA-1% <sup>1</sup>	24	770	×	104	-
	72	849	×	228	-
	120	551	×	51	-
AA-2% <sup>1</sup>	24	596	×	59	-
	72	783	×	136	-
	120	428	×	26	-
OA-1% <sup>1</sup>	24	198	×	×	-
	72	276	×	×	-
	120	160	×	×	-
OA-2% <sup>1</sup>	24	206	×	×	-
	72	221	×	×	-
	120	136	×	×	-
SA-1% <sup>1</sup>	24	167	×	-	-
	72	175	×	-	-
	120	176	×	-	-
SA-2% <sup>1</sup>	24	165	×	-	-
	72	171	×	-	-
	120	194	×	-	-
SH-1% <sup>1</sup>	24	×	×	-	219
	72	×	×	-	237
	120	×	×	-	293
SH-2% <sup>1</sup>	24	×	×	-	199
	72	×	×	-	229
	120	×	×	-	248

<sup>1</sup> DW, AA, OA, SA and SH mean distilled water, acetic acid, oxalic acid, sulfuric acid and sodium hydroxide solutions used for the immersion of rape stalk. ×: not detected; -: not determined.

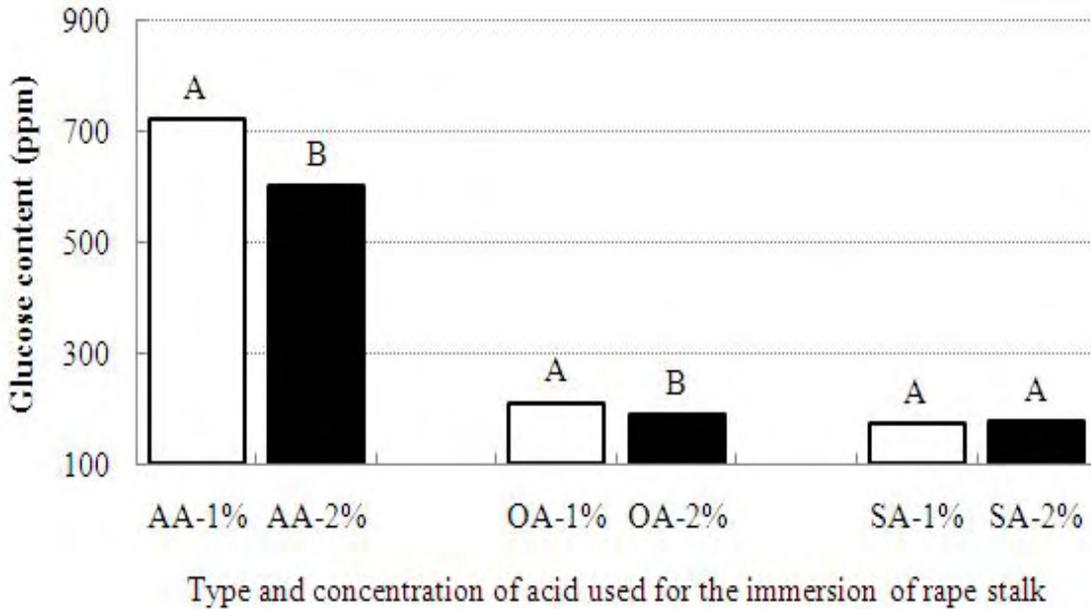


그림 3-3-8. Effect of acid type and its concentration on the glucose content of rape stalk immersed in acetic acid (AA), oxalic acid (OA) and sulfuric acid solutions.

### (3) 유채대의 glucose 당화를 위한 침지시간의 영향

유채대를 산용액에 침지시킨 후 침지액에서 검출되는 glucose의 양은 침지시간에 영향을 받는 것으로 조사되었다. 먼저 전체적으로 침지시간별 glucose 양은 24시간 (이하 24hr), 72시간 (이하 72hr), 120시간 (이하 120hr) 침지에서 각각 350, 413, 274 ppm의 glucose가 검출되었으며, 통계학적으로 72hr의 침지에서 가장 많았다 ( $p=0.01$ ). 또한 각 침지액별로 유채대의 침지시간이 glucose 양에 영향을 미치는 것으로 나타났다 (그림 3-3-9). 예를 들면, SA-침지액에서 침지시간의 연장은 검출되는 glucose의 양에 영향을 미치지 않았다 (24h-72hr:  $p=0.06$ ; 72hr-120hr:  $p=0.10$ ). AA-와 OA-침지의 경우, 72hr의 침지에서 가장 많은 양의 glucose가 검출되었으나, 120hr까지 침지시간의 연장은 오히려 glucose 양을 감소시키는 것으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ).

상기 결과를 종합하면, 유채대를 1% 농도의 AA 용액에 72hr 침지하는 것이 본 실험에서 유채대로부터 glucose를 가장 효과적으로 얻을 수 있는 조건으로 생각하며, 이렇게 분리된 glucose는 바이오에탄올 생산을 위한 원료로 사용이 가능할 것으로 생각한다.

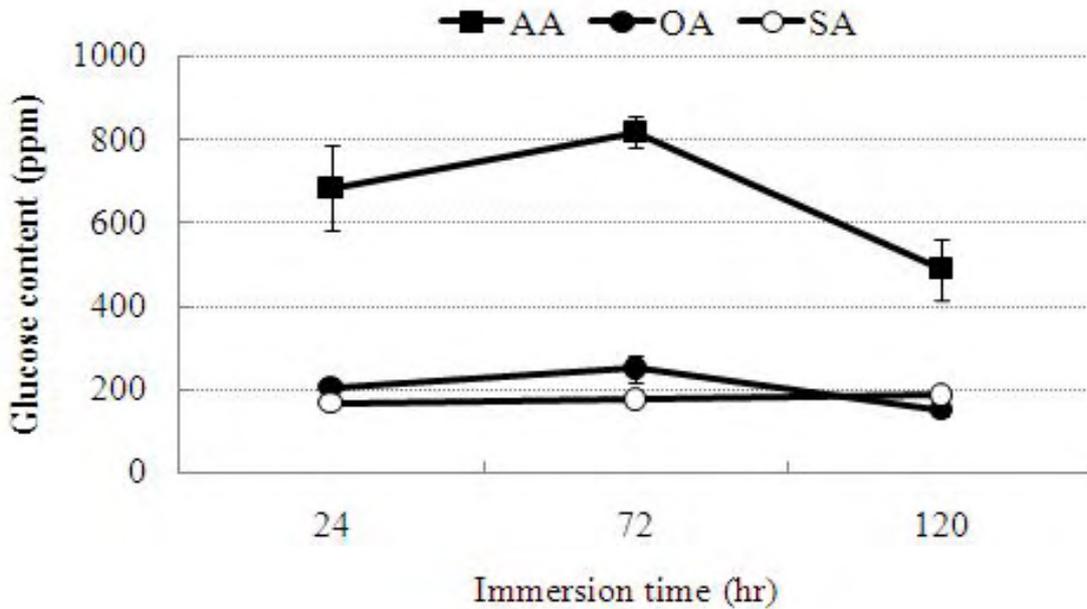


그림 3-3-9. Effect of immersion time on the glucose content of rape stalk immersed in acetic acid (AA), oxalic acid (OA) and sulfuric acid (SA) solutions.

#### (4) 유채대 펠릿의 품질

DW, AA 및 OA 용액에 침지시킨 유채대 펠릿의 함수율은 4.38~7.90%로 무침지 유채대 펠릿의 함수율 (6.40%)과 비교하여 큰 차이가 없었다. 한편 침지액의 종류 및 농도에 따라 펠릿의 함수율은 영향을 받았으나, 이는 유채대의 침지 처리 후에 건조 과정에서 발생하는 함수율 차이에서 기인한 결과라 생각한다. 함수율 결과를 종합하면, 침지 유채대로 제조한 펠릿의 함수율은 모두 유럽의 EN 규격의 A등급 기준 ( $\leq 12\%$ )에 만족하는 것으로 나타났다. 함수율과 마찬가지로 침지 유채대 펠릿의 겉보기밀도, 회분량, 발열량, 내구성은 침지 조건에 영향을 받는 것으로 조사되었으며, 이에 대한 각각의 조사 결과는 다음과 같다.

##### (가) 겉보기밀도

침지액의 종류 및 침지시간에 따른 유채대 펠릿의 겉보기밀도 결과는 그림 3-3-10와 같다. 먼저 DW, AA, OA에 각각 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도 간에는 차이가 없는 것으로 조사되었다 (DW-AA:  $p=0.06$ ; DW-OA:  $p=0.06$ ; AA-OA:  $p=0.35$ ). 한편 AA 및 OA의 농도 증가도 겉보기밀도에 영향을 미치지 않았는데, 예를 들면 1% 및 2% AA 용액 (이하 AA-1%, AA-2%)에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도는 각각  $649 \text{ kg/m}^3$  및  $650$

kg/m<sup>3</sup>으로 통계학적으로 차이가 없었으며 (p=0.46), 1%와 2% OA 용액 (이하 OA-1%, OA-2%)에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도 간에도 차이가 없었다 (OA-1%: 652 kg/m<sup>3</sup>; OA-2%: 650 kg/m<sup>3</sup>; p=0.34).

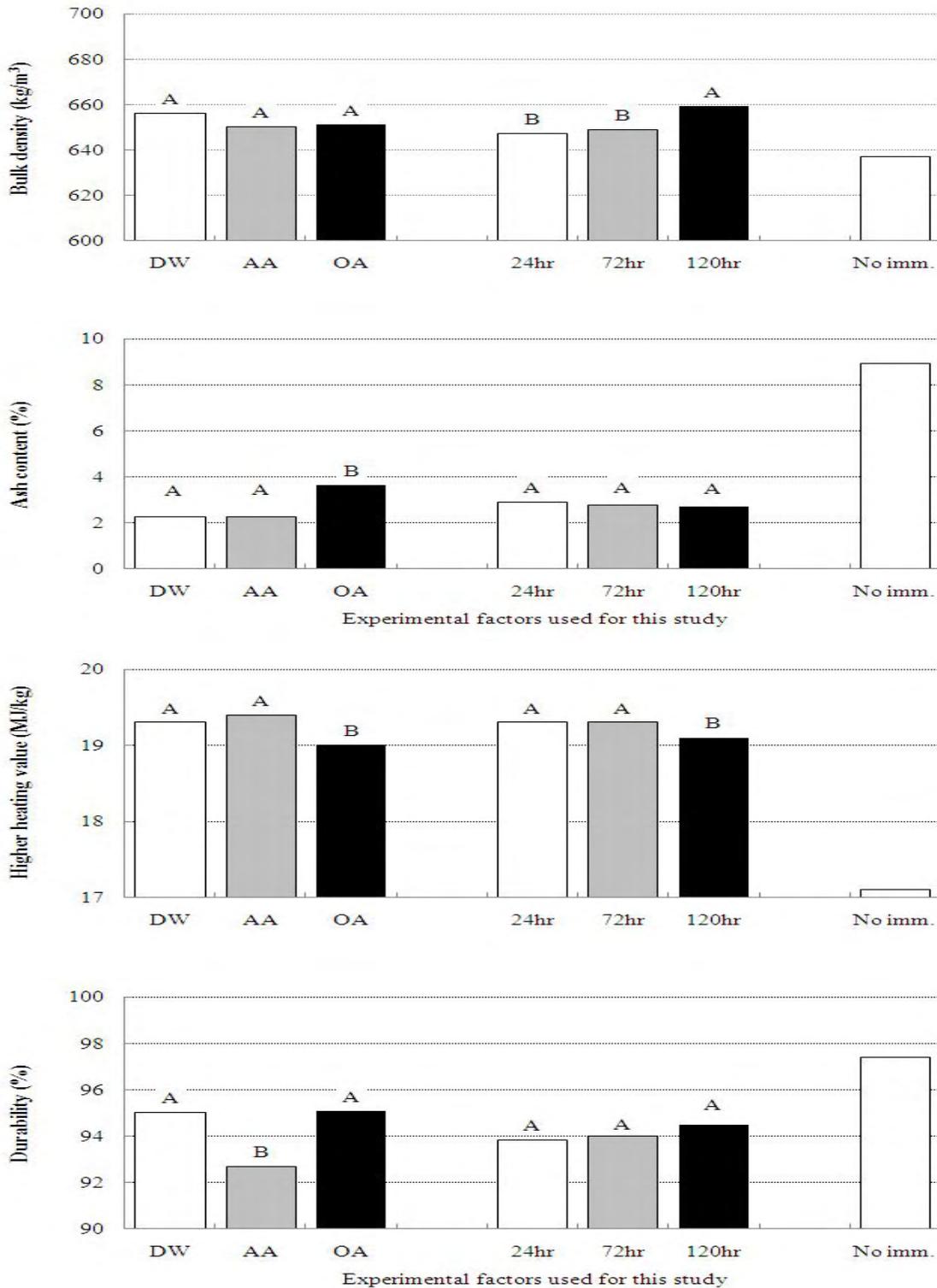


그림 3-3-10. Bulk density, ash content, higher heating value and durability of rape stalk-based pellets. The rape stalk was immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions for 24, 72, 120 hr. No imm. means pellets made with the rape stalk harvested, air-dried, chopped and oven-dried.

겉보기밀도에 대한 침지시간에 의한 영향을 보면 (그림 3-3-10), 120hr-침지 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도는 24hr- 및 72hr-침지 유채대로 제조한 펠릿의 겉보기밀도보다 높았는데 (24hr-72hr: p=0.18; 24hr-120hr: p=0.03; 72hr-120hr: p=0.04), 이와 같은 결과는 120hr-침지를 통하여 유채대 조직이 연화되었으며, 결과적으로 성형 과정에서 유채대가 충분히 압밀화됨으로서 발생한 결과라 판단된다. 한편 각 침지액별로 침지시간의 연장이 유채대 펠릿의 겉보기밀도에 미치는 영향은 통계학적으로 없었으며 (그림 3-3-11), 전체적으로 침지 유채대 펠릿의 겉보기밀도는 무침지 유채대 펠릿 ( $637 \text{ kg/m}^3$ )과 “EN 규격”의 A등급 기준 ( $\geq 600 \text{ kg/m}^3$ )보다 높은 것으로 조사되었다 (그림 3-3-10). 상기 결과를 종합하면, 유채대의 DW, AA, OA 용액 침지는 농도 및 침지시간에 상관없이 펠릿의 겉보기밀도를 증가시키는 하나의 방안이 될 수 있을 것으로 생각한다.

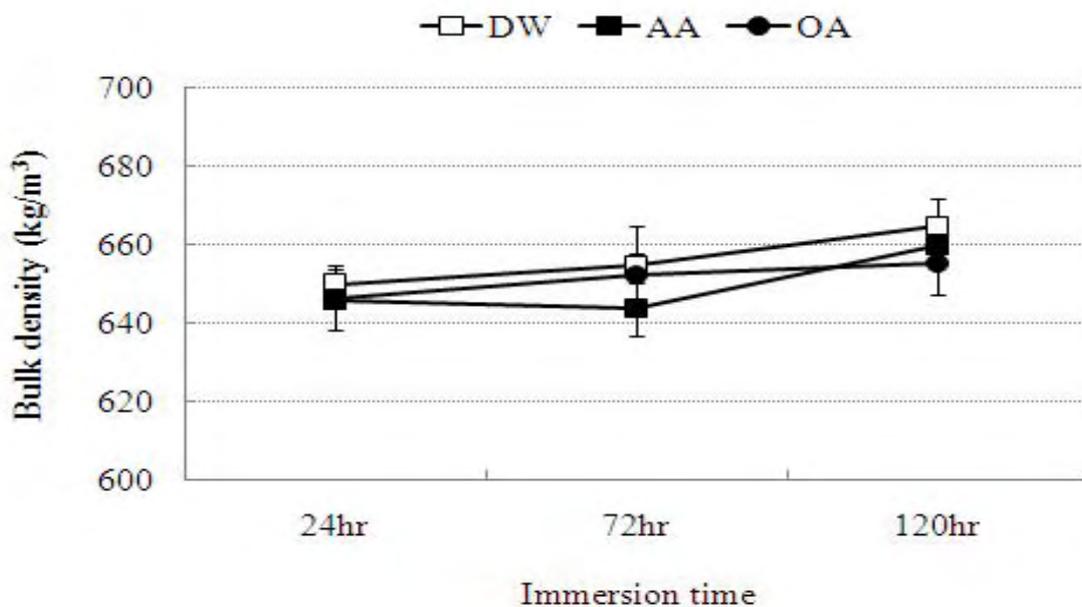


그림 3-3-11. Effect of immersion time on the bulk density of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

(나) 회분량

펠릿의 연소 후에 발생하는 회분은 보일러 및 스토브와 같은 연소기기에 클링커나 슬래그와 같은 현상을 발생시키고, 결과적으로 연소 효율의 저하 등과 같은 여러 문제점을 일으키기 때문에 유채대와 같이 회분량이 많은 농업부산물을 펠릿의 원료로 사용하기 위하여 회분 함량의

감소는 절대적으로 필요한 항목이다. 그림 3-3-10에 DW, AA, OA 용액에 침지시킨 유채대로 제조한 펠릿의 회분량 결과를 나타내었다. 먼저 침지액 종류의 영향을 보면, OA-침지 유채대 펠릿의 회분이 가장 많았으며 ( $p=0.01$ ), DW-와 AA-침지 유채대 펠릿의 회분량에는 차이가 없었다 ( $p=0.49$ ). 또한 DW, AA-1%와 AA-2% 침지 유채대 펠릿의 회분량은 각각 2.23%, 2.28%와 2.19%로, 2%의 농도에서 회분량이 가장 적었는데 ( $p=0.04$ ), 이 결과들로부터 AA- 또는 DW-침지가 OA-침지보다 유채대의 회분을 효과적으로 줄일 수 방안이며, 특히 AA를 침지액으로 사용할 경우 2% 이상의 농도에서 회분의 감소량이 증가할 것으로 예상된다. 한편 OA-1% 및 OA-2% 침지 유채대 펠릿의 회분량은 3.47%와 3.77%로, 오히려 OA 침지는 농도 증가와 함께 증가하였다 ( $p=0.01$ ). 이와 같은 결과는 OA가 칼슘 또는 칼륨 간의 coupling agent로써 역할을 하여 식물체 내에서 크리스탈화 됨으로써 유채대 내에 존재하는 칼슘 및 칼륨을 효과적으로 탈리시키지 못하여 나타난 결과라 추정된다 (Lim and Lee, 2012). 이 추론은 침지 유채대 내에 함유되어 있는 칼슘과 칼륨의 정성분석을 통하여 추후 확인이 필요할 것으로 생각한다.

다음으로 유채대 펠릿의 회분량은 그림 3-3-10에서 보는 바와 같이 전체적으로 침지시간에 영향을 받지 않았으나 (24hr-72hr:  $p=0.24$ ; 24hr-120hr:  $p=0.08$ ; 72hr-120hr:  $p=0.13$ ), 각 침지액에서 침지시간과 회분량의 관계를 확인한 결과 침지액의 종류에 따라 영향을 받는 것으로 조사되었다 (그림 3-3-12). 즉 DW-침지 유채대 펠릿은 침지시간을 24hr에서 72hr으로 연장시켰을 때 회분량이 감소하였으나 ( $p=0.01$ ), 120hr의 침지에서 다시 증가하였다 ( $p=0.01$ ). AA-침지 유채대 펠릿의 경우, DW-침지 유채대 결과와 달리 72hr-침지에서 회분량이 증가하였으며 ( $p=0.01$ ), 72hr과 120hr의 회분량 간에는 차이가 없었다 ( $p=0.17$ ). 반대로 OA-침지 유채대 펠릿은 24hr-침지와 72hr-침지시켜 제조한 펠릿의 회분량 간에는 차이가 없었으나 ( $p=0.39$ ) 120hr-침지에서는 회분량이 감소하였다 ( $p=0.01$ ). 이 결과들을 종합하며, 침지액의 종류에 따라 유채대 내에 존재하는 회분의 탈리 메카니즘에 차이가 있는 것으로 추정되며, 결과적으로 각 침지액별로 적절한 침지 조건을 선택하는 것이 필요할 것으로 생각한다. 예를 들면, AA는 2% 이상의 농도에서 24hr 이내 또는 120hr 이상으로, OA는 1% 이하의 농도에서 120hr 이상으로, DW는 72hr의 침지가 본 연구에서 사용된 조건들 가운데 유채대로부터 회분을 효과적으로 탈리시키는 방안으로 생각한다. 한편 침지 및 무침지 유채대 (8.9%) 간의 회분량 비교에서 침지에 의하여 회분량이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다 (그림 3-3-10). 또한 DW-, AA- 및 OA-침지 유채대로 조제한 펠릿은 모든 실험 조건에서 “EN 규격”의 회분량 A등급 기준 ( $\leq 5.0\%$ )을 만족하는 결과를 토대로 유채대의 DW-, AA- 및 OA-침지를 통한 유채대의 아그로펠릿 원료화 가능성을 확인할 수 있었다.

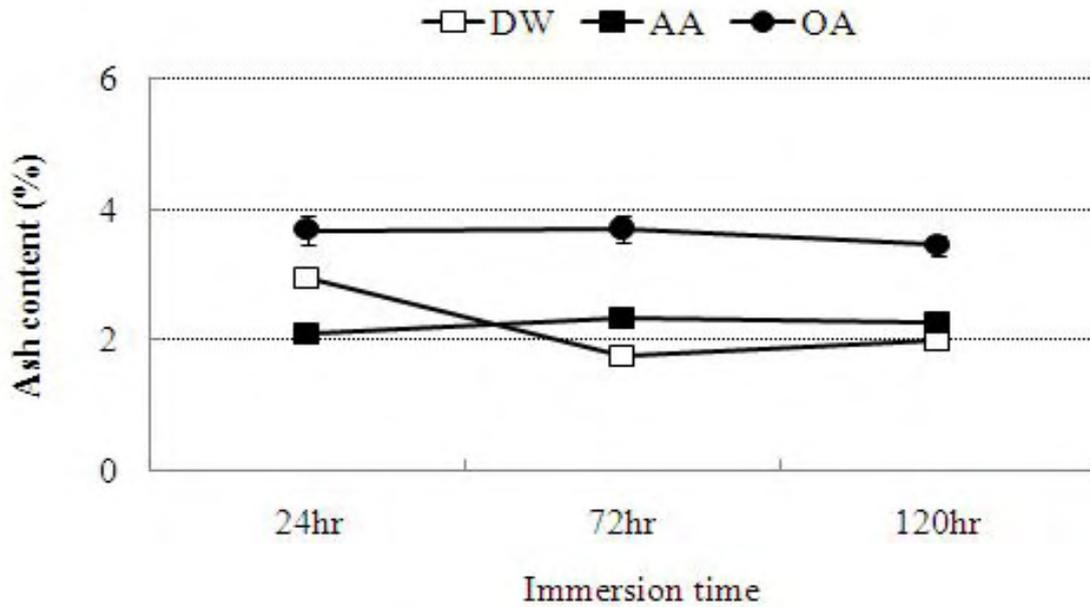


그림 3-3-12. Effect of immersion time on the ash content of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

(다) 발열량

침지액의 종류에 따른 발열량 결과를 보면 (그림 3-3-10), DW-와 AA-침지 펠릿의 발열량 간에는 차이가 없었으나 ( $p=0.09$ ), OA-침지 펠릿은 DW- 및 AA-침지 펠릿보다 낮은 발열량을 보였다 (DW-OA:  $p=0.01$ ; AA-OA:  $p=0.01$ ). 이는 침지처리에 의해 유채대 내의 회분량이 감소함으로써 발열량이 증가하는 것으로 생각하며, 예를 들면 DW- 및 AA-침지 펠릿의 회분량이 OA-침지 펠릿보다 낮은 결과로부터 발열량과 회분량 간에는 역상관 관계가 있는 것을 확인할 수 있었다 (Telmo *et al.* 2010). 한편 침지액으로 사용된 AA의 농도 증가는 발열량에 영향을 미치지 않았으나 (DW & AA-1%:  $p=0.49$ ; DW & AA-2%:  $p=0.14$ ; AA-1% & AA-2%:  $p=0.08$ ), OA의 농도 증가는 오히려 발열량의 감소를 수반하였다. 즉 DW, OA-1%, OA-2% 침지 유채대 펠릿의 발열량은 각각 19.3, 19.1, 18.9 MJ/kg으로 통계학적으로 감소하는 것으로 조사되었는데 (DW & OA-1%:  $p=0.01$ ; DW & OA-2%:  $p=0.01$ ; OA-1% & OA-2%:  $p=0.01$ ), 이는 수산 농도의 증가와 함께 침지처리한 유채대의 회분량이 증가함으로써 나타난 결과라 판단된다 (그림 3-3-10).

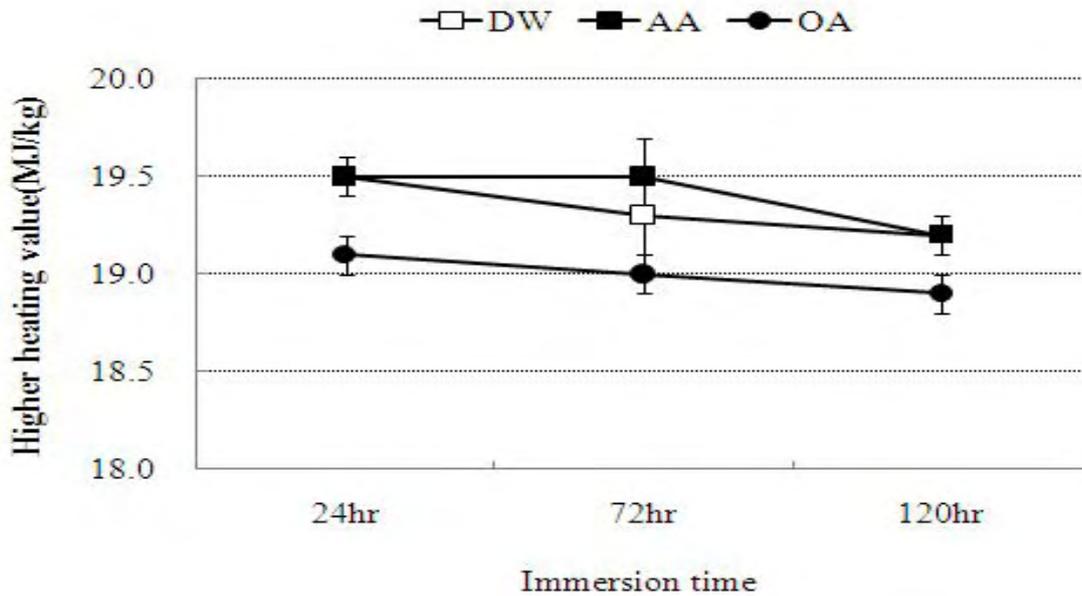


그림 3-3-13. Effect of immersion time on the higher heating value of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

그림 3-3-10에서 보는 바와 같이, 침지시간도 유채대 펠릿의 발열량에 영향을 미쳤다. 즉, 24hr-과 72hr-침지 펠릿의 발열량 간에는 차이가 없었으나 ( $p=0.21$ ), 120hr-침지 펠릿의 발열량은 감소하였다 ( $p=0.01$ ). 또한 그림 3-3-13에서 보는 바와 같이, AA- 및 OA-침지 유채대 펠릿의 발열량은 회분량에 차이가 없거나 감소했음에도 불구하고 120hr-침지 펠릿에서 24hr- 및 72hr-침지 펠릿보다 낮았는데 (AA:  $p=0.01$ ; OA:  $p=0.02$ ), 이는 120hr의 침지시간이 유채대의 발열량에 영향을 미칠 정도로 유지 및 리그닌의 함량을 감소시켰으므로 나타난 결과라 생각한다 (Codero *et al.*, 2001). 한편 유채대의 AA- 및 OA-침지가 전반적으로 유채대 펠릿의 발열량을 크게 향상시키고 (무침지 유채대 펠릿: 17.1 MJ/kg), 모든 실험 조건에서 유럽 EN 규격의 A등급 기준 ( $\geq 14.1$  MJ/kg)을 상회하는 것으로 조사되었다.

#### (라) 내구성

침지 유채대를 이용하여 조제한 펠릿의 내구성 조사 결과는 그림 3-3-10과 같다. AA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성이 가장 낮았으며 ( $p=0.01$ ), DW-와 OA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성 간에는 차이가 없었는데 ( $p=0.42$ ), 이는 AA-침지에 의하여 유채대 내의 섬유소와 바인더로서 역할을 하는 것으로 추정되는 헤미셀룰로오스 (또는 리그닌)의 가수분해가

DW- 및 OA-침지와 비교하여 많이 발생함으로써 유채대 입자간 결합력이 약화되어 나타난 결과라 판단되며 (Lee *et al.*, 2013), 유채대의 유리당 분석 결과를 통하여 이 추론을 확인할 수 있었다 (표 3-3-12). 한편 OA-침지 유채대 펠릿의 내구성은 농도의 영향을 받지 않았으나 ( $p=0.27$ ), AA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성은 1% 및 2%의 농도에서 각각 92.12%와 93.19%로 농도 증가와 함께 약간 향상되었는데 ( $p=0.01$ ), 이는 상기에서 언급한 바와 같이 AA-1% 침지 유채대보다 낮은 AA-2% 침지 유채대의 회분량에서 기인한 결과라 생각한다 (그림 3-3-12).

다음으로 침지시간과 유채대 펠릿의 내구성과의 관계를 보면 (그림 3-3-10), 침지시간은 침지 유채대를 이용하여 제조한 펠릿의 내구성에 영향을 미치지 않았다 (24hr-72hr:  $p=0.45$ ; 72hr-120hr:  $p=0.09$ ). 각 침지역별 침지시간에 따른 내구성을 비교한 결과, DW- (24hr-72hr:  $p=0.11$ ; 72hr-120hr:  $p=0.07$ ) 및 AA-침지 유채대 펠릿의 내구성 (24hr-72hr:  $p=0.45$ ; 72hr-120hr:  $p=0.23$ )은 침지시간에 영향을 받지 않았다 (그림 3-3-14). 또한 OA-침지 유채대 펠릿의 내구성도 24hr-와 72hr-침지 간에는 차이가 없었으나 ( $p=0.47$ ), 침지시간을 120hr까지 연장함에 따라 내구성이 증가하였는데 ( $p=0.02$ ), 이는 OA를 이용하여 120hr동안 침지시킨 유채대 펠릿의 낮은 회분량과 관계가 있는 것으로 생각한다 (그림 3-3-12). 한편 침지 유채대 펠릿의 내구성은 무침지 유채대 펠릿 (97.40%)보다 모두 낮았으며, OA-2%에 120hr 침지시킨 유채대 펠릿을 제외하고 EN 규격의 B등급 기준 ( $\geq 96.00\%$ )에 미치지 않는 것으로 조사되었다. 그러나 침지 유채대 펠릿의 낮은 내구성은 목분을 이용한 혼합 펠릿의 제조, 바인더의 첨가 등과 같은 방법을 통하여 향상이 가능할 것으로 생각한다.

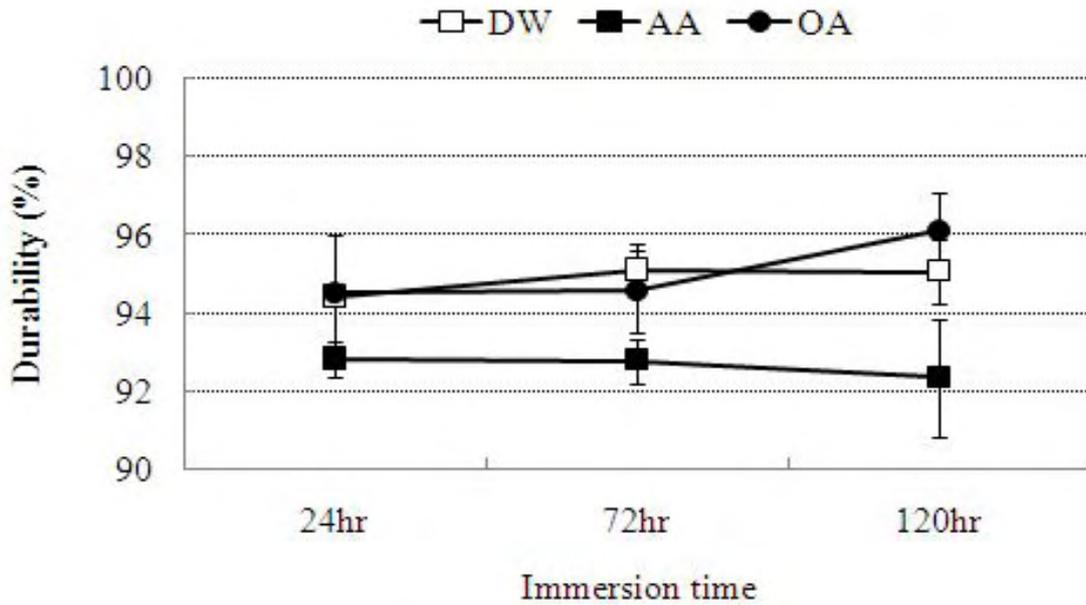


그림 3-3-14. Effect of immersion time on the durability of pellets fabricated with rape stalk immersed in distilled water (DW), acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) solutions.

#### 라. 결론

본 연구는 유채의 바이오리파이너리 원료화 가능성을 확인하기 위하여 유채대를 DW, AA, OA, SA 및 SH 용액에 침지하였으며, 이 외에 침지액의 농도와 침지시간을 실험인자로 침지액 내에 존재하는 glucose, xylose, arabinose와 같은 유리당의 양을 조사하였다. DW- 및 SH-침지액에서는 각각 xylose와 sucrose만 검출되었으며, SA- 및 OA-침지액에서는 glucose만 검출되었다. 한편 AA-침지액에서는 많은 양의 glucose와 소량의 arabinose까지 분석되었다. 한편, 유채대 침지에 사용된 산용액의 종류와 농도에 따른 glucose 양을 분석한 결과, AA를 침지액의 조제를 위한 산으로 사용하고 AA의 농도를 1%로 조절하는 것이 유채대로부터 효과적으로 glucose를 가수분해할 수 있는 조건인 것으로 조사되었다. 침지시간의 영향을 보면, 72hr-침지에서 가장 많은 양의 glucose가 검출되었으며, 120hr까지의 침지시간 연장은 유리되는 glucose 양에 부정적인 영향을 미쳤다.

다음으로, DW, AA, OA 용액에 침지시킨 유채대를 이용하여 펠릿을 제조하였는데, 이 때 산의 농도 (1%, 2%) 그리고 침지시간 (24, 72, 120hr)을 실험 인자로 추가하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 함수율, 겉보기밀도, 회분량, 발열량, 내구성을 측정하였다. 침지 유채대 펠릿의 겉보기 밀도와 발열량은 무침지 유채대 펠릿과 비교하여 크게 높았으며, 실험 인자와 상관없이 EN 규격의 A등급 기준 ( $\geq 600 \text{ kg/m}^3$ ,  $\geq 14.1 \text{ MJ/kg}$ )을 각각 상회하였다. 유채대의 침지는 무

침지 유채대의 회분량 (8.9%)과 비교하여 회분량을 크게 감소시켰으며, 특히 AA-와 DW-침지가 유채대의 회분량 감소에 효과적인 것으로 나타났다. 또한 침지 유채대의 회분량은 EN 규격의 A등급 기준 ( $\leq 5.0\%$ )을 만족하였다. 침지 유채대로 제조한 펠릿의 내구성은 전반적으로 무침지 유채대 펠릿 (97.40%)보다 낮았으며, 특히 OA-2%에 120hr 침지시킨 유채대 펠릿을 제외하고 나머지 조건은 EN 규격의 B등급 ( $\geq 96.00\%$ ) 기준에 만족하지 않는 것으로 조사되었다. 유리당 분석 및 펠릿의 품질 시험 결과를 종합하면, 1% 농도의 AA 용액에 유채대를 72hr 동안 침지시키는 것이 유채대의 바이오에탄올 및 펠릿 원료화를 위한 최적 조건이라는 결론을 얻었다. 따라서 이 조건에서 1 kg의 유채대를 침지시켰을 경우, 산술적으로 바이오에탄올 생산용 원료인 50 g의 glucose를 얻을 수 있으며, 나머지 950 g의 잔사는 아그로펠릿의 원료로 사용이 가능할 것으로 생각한다. 그러나 AA-침지 유채대로 제조한 펠릿의 낮은 내구성 문제를 해결하기 위하여 세분화된 범위의 침지 조건 탐색, 목분과의 혼합 펠릿 제조, 바인더의 첨가 등과 같은 추가 연구가 수행되어야 할 것으로 생각한다.

#### 4. 파일릿 규모로 제조한 유채대 펠릿의 품질 및 상용화 가능성 평가

##### 가. 서론

목질계 바이오에너지는 목질계 바이오매스의 고밀화 과정을 통하여 고체 상태로 제조하여 직접 연소하거나 액체 또는 기체 상태로 변환시켜 생성된 연료로부터 생산된 에너지를 의미한다. 이 가운데 고체 바이오연료로서 톱밥 또는 대팻밥 등의 목질계 바이오매스를 높은 압력과 열로 고밀화하여 제조하는 펠릿은 1970년대 후반에 개발이 되어 현재 북미나 유럽에서 가정용의 자동화된 난로나 보일러의 연료로 사용되고 있으며, 북유럽에서는 열병합발전소의 연료로 많이 이용되고 있다 (이 등, 2009). 우리나라의 경우 2008년 말부터 상업적인 목재 펠릿의 생산이 시작되어 주택용 펠릿 보일러 및 난로, 농업용 펠릿 온풍기 및 펠릿 보일러, 산업용 펠릿 보일러용 연료로 사용되고 있으며, 최근에는 발전소의 연료로 사용이 확대되기에 이르렀다 (한, 2011).

최근 목재 펠릿의 국내 사용 현황을 보면, 2011년 약 45,000 톤이 소비된 것으로 추산되며, 2012년 140,000 톤에서 2013년에는 350,000 톤이 소비될 것으로 전망된다 (한, 2012). 지금과 같은 추세로 목재펠릿 시장이 계속 성장할 경우 원료 부족 및 원가 상승을 초래할 가능성이 매우 높은 것으로 예견되고 있으며 (한 등, 2009), 결과적으로 펠릿의 원료로 목재를 대체할 수 있는 새로운 바이오매스를 찾는 것이 필요한 상황이다. 이에 대한 국내외 연구 동향을 살펴보

면 크게 억제, 대마 또는 단별기 관목류와 같은 에너지 생산용 작물 (한 등, 2009)과 짚, 유채대와 같은 농업부산물 (McLaughlin and Walsh, 1998; 양 등, 2011; 양 등, 2013a; 양 등, 2013b)을 펠릿의 원료로 사용하는 방안이 주로 다루어졌다. 또한 목재펠릿 시장이 안정적으로 발전한 유럽에서 농업부산물을 이용하여 제조하는 아그로펠릿 (agropellet)에 대한 관심이 최근 커져가고 있으며, 덴마크, 프랑스, 독일 등 13개국에서 총 183,700 톤의 아그로펠릿을 생산하고 있다 (Wach and Bastian, 2009).

본 연구에서 아그로펠릿의 원료로 사용된 유채대는 유채의 종실에서 식용유 또는 바이오디젤을 생산하고 발생하는 유채박과 함께 얻어지는 부산물이다. 유채대는 유채씨를 수확한 후 발생하는 줄기와 잎으로 확보 가능한 양은 유채씨의 수확량과 거의 동일하다. 유채씨의 국내 생산 현황을 보면 2007년 719톤을 생산되었으며, 폐식용유, 콩기름 등 다른 원료와 함께 바이오디젤 생산용 원료로 사용되면서 2009년 1,604톤으로 두배 이상 증가하였으며 (정 등, 2011). 따라서 상당한 양의 유채대 확보가 산술적으로 가능하다. 한편 유채씨에서 채유한 후 부산물로 얻은 유채박은 높은 단백질 함량으로 농업 비료 및 가축 사료로 사용되고 있으며 (Roger and Frank, 1980; Danielsen et al. 1994), 유채박의 단백질 성분을 화학적으로 개량하여 합판 및 단판적층재용 접착제의 원료로 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다 (Yoshi-Stark et al., 2008; Berot et al., 2005; Yang et al., 2011). 그러나 유채의 줄기와 잎을 포함한 부산물은 대부분 미이용되고 있으며, 일부 토양 개량, 사료 및 열원용으로 일부 사용되고 있다. 따라서 본 연구는 유채로부터 유채유 및 바이오디젤을 생산하는 과정에서 발생하는 농업부산물인 유채대를 아그로펠릿의 원료로 사용하는 방안을 모색하고자 수행하였다.

유채대와 같은 짚류는 낮은 밀도로 운송, 취급 및 보관에 어려움과 함께 단위부피당 순에너지량이 낮은데, 이러한 문제점은 압밀화를 통하여 해결이 가능할 것으로 판단된다. 다음으로 대부분의 농업부산물을 펠릿의 원료로 사용할 경우 질소, 황, 염소 그리고 회분을 함유하고 있으며, 이 회분의 용해온도가 낮아 연소 시에 보일러 내에 클링커 (clinker) 현상 및 부식을 초래하고, 아울러 연소 후에 많은 양의 대기오염 물질이 발생되어 가정용 보일러 원료로 사용이 불가한 단점을 가지고 있다 (Boman et al., 2006). 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 목재와 같이 회분 함량이 낮은 원료와 혼합하여 펠릿을 제조하거나, 야지 폭로를 통하여 유채대 내에 함유되어 있는 일정량의 회분을 근본적으로 감소시켜 펠릿의 원료로 사용하거나, 또는 회분 제거를 위하여 적절한 장치를 보유한 보일러를 사용하는 등의 연구 결과가 발표되었다 (Oberberger and Thek, 2004; 한 등, 2012). 한편, 양 등 (2013)은 냉수, 산 및 알칼리 용액에 일정 시간 침지시킨 유채대를 아그로펠릿 제조에 사용하였으며, 이렇게 제조한 펠릿의 품질을 측정된 결과 대부분의 품질이 향상한 것으로 조사되었다. 특히 1% 농도의 초산 용액에 72시간 침지시킨 유채대로 제조한 아그로펠릿의 경우 내구성을 제외한 모든 항목에서 EN 규격의 A

등급 기준을 만족함과 동시에 침지액으로부터 바이오에탄올 생산 원료인 포도당의 함량이 높은 것으로 조사되었다 (ENC, 2003).

그러므로 본 연구는 실험실 수준에서 조사된 결과를 토대로 1% 농도의 초산용액에 72시간 침지시킨 유채대를 원료로 파일릿 규모의 ring-type 펠릿성형기에서 아그로펠릿을 생산하고, 이렇게 생산된 아그로펠릿의 품질을 조사하여 유채대 펠릿의 상용화 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다. 또한 침지액 내에 존재하는 당의 정량/정성 분석을 통하여 유채대 초산 침지액의 바이오에탄올 원료화 가능성도 아울러 조사하였다.



그림 3-3-15. Images of rape stalk (top-left) and its immersion treatment.

## 나. 실험방법

### (1) 공시재료

경상북도 경산시에서 수거한 유채대 (그림 3-3-15)를 햇빛에 6~8시간 건조시킨 후, 목재용 파쇄기 (성창기계, 경기, 남양주)로 일차적으로 분쇄하였다. 이렇게 파쇄된 유채대는 당의 추출 및 아그로펠릿 제조를 위한 원료로 사용되기 전까지 창고에 보관하였다. 유채대와 혼합 펠릿

제조용 원재료로 사용된 목분은 낙엽송 (*Larix kaempferi* C.) 제재 톱밥으로 산림조합중앙회 목재유통센터 (경기, 여주)에서 공급받아 사용하였으며, 사용하기에 앞서 함수율을 15%로 조절하였다. 한편 파쇄된 유채대의 침지 처리를 위하여 사용된 초산은 동양제철화학 (전북, 군산)에서 화학실험용을 구입하여 사용하였으며, 침지 처리된 유채대와 무침지 유채대는 약 15%의 함수율까지 건조하였다.



그림 3-3-16. Drying of immersed rape stalk (top-left) and images of milling machine and milling process (bottom-right).

## (2) 침지액의 조제 및 침지 처리

유채대의 침지를 위하여 1% 농도의 초산 용액을 조제하였다. 이 용액을 110 liter 용량의 플라스틱통에 50 liter를 넣고 10 kg의 유채대를 72시간 동안 침지시켰다 (그림 3-3-15). 침지가 완료된 유채대를 함수율 15%까지 햇빛에 건조시킨 후, plastic bag에 밀봉 보관하였다 (그림 3-3-16). 한편, 침지 완료 후에 얻은 침지액은 filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과시켰으며, 유리당 분석을 위하여 10 ml 용량의 vial에 넣어 냉장 보관하였다.

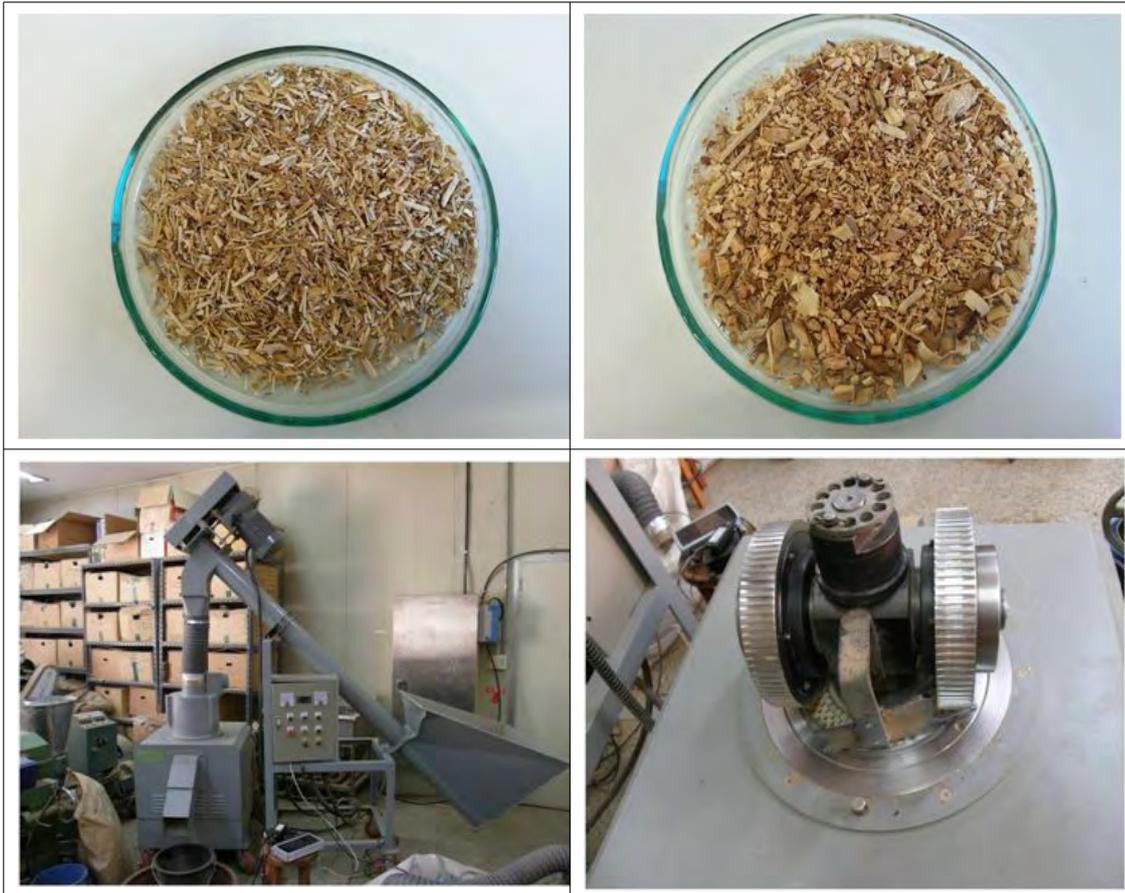


그림 3-3-17. Images of milled rape stalk (top-left), larch sawdust (top-right), ring-type pelletizer (bottom-left) and its rollers and die (bottom-right).

### (3) 유채대의 가수분해 및 구성당 분석

각 침지 조건별로 보관된 vial에서 1 ml를 취하여 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph (HPLC; HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 유리당을 분석하였다. Buffer는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, column은 Sugarpak column (300 mm  $\times$  6.5 mm)을 사용하여 1 ml/min의 유속으로 분석을 실시하였고, 각 피크 검출에는 Refractive Index (RI detector)를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 표준 sucrose, glucose, xylose, arabinose를 이용하여 검량선을 작성하고, 이를 기준으로 유리당의 양을 계산하였다.

### (4) 펠릿의 제조 및 품질 분석

건조가 완료된 유채대를 목재용 파쇄기로 이차적으로 분쇄하였으며, 이 때 8 mesh보다 큰

유채대는 재차 분쇄 처리하여 일정한 크기의 유채대를 펠릿 제조에 사용하였다 (그림 3-3-16). 펠릿의 제조는 무침지 유채대와 침지 유채대 만을 각각 사용하여 제조하였으며, 제조된 펠릿의 품질 향상을 위하여 전건무게를 기준으로 90%의 낙엽송 목분과 10%의 무침지 유채대 그리고 50%의 낙엽송 목분과 50%의 침지 유채대를 혼합하여 펠릿을 제조하였다. 펠릿의 제조는 ring-type의 펠릿 성형기 (15 KWh)로 제조하였으며, 42 kg/h의 생산량, 링의 길이를 29.05 mm, 링의 길이/직경 (L/D) 비를 4.843으로 조절하였다 (그림 3-3-17). 이렇게 제조된 펠릿은 품질 검사 전에 실험실 내에서 최소 24시간 동안 자연 건조를 실시하였으며, 제조된 펠릿의 지름과 길이는 평균 5.9 mm 와 27.4 mm로 조사되었다 (그림 3-3-18). 제조된 펠릿의 품질 (함수율, 겉보기밀도, 발열량, 회분량)은 “목재펠릿 품질규격“에 기술된 방법에 따라 측정하였다 (국립산림과학원, 2009).



그림 3-3-18. Images of pellets produced with 100% rape stalk (left) and 90% larch sawdust/10% no immersed rape stalk (right).

#### (5) 실험설계 및 통계학적 분석

실험 방법을 종합하면, 무침지 유채대, 침지 유채대, 90% 낙엽송 목분/10% 무침지 유채대, 50% 낙엽송 목분/50% 침지 유채대로 원료의 구성을 달리하여 제조하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 품질 조사를 통하여 유채대의 침지 및 무침지 처리 간의 차이와 목분과 유채대의 원료 혼합 이 펠릿의 품질에 미치는 영향에 대하여 각각 통계학적으로 분석을 수행하였다. 이렇게 각 조건에서 제조된 펠릿의 품질에 대한 각 인자들의 영향은 분산분석을 통하여 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 95%의 신뢰범위에서 통계학적 분석을 수행하였다. 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우, Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 위한 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에

의해 각 평균값 간의 차이가 유의한지 추가적으로 분석하였다.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 유채대 침지액의 유리당 분석

Table 1은 유채대를 1% 농도의 초산 용액 (이하 AA-1%)에서 72시간동안 침치시킨 후 침지액으로부터 얻은 유리당의 종류 및 양을 측정된 결과이다. 양 등 (2013)에 의하여 수행된 실험실 규모 연구 결과에 따르면 동일한 침지조건에서 glucose와 arabinose만이 검출되었으나, 파일럿 규모의 실험에서는 glucose, arabinose 외에 일정량의 xylose와 galactose가 존재하였으며 소량의 mannose까지 검출되었다. 한편 측정된 glucose의 양은 224 ppm으로 실험실 규모에서 측정되었던 양 (849 ppm)보다 크게 낮아졌는데, 이는 침지과정에서 유채대가 부유하였으며, 침지액 내의 유채대 양이 실험실 규모 연구보다 감소되어 나타난 결과라 생각한다. 그러나 침지공정에서 이와 같은 문제점을 면밀히 검토하여 해결방안을 찾는다면 유채대의 AA-1% 침지액에서 유리되는 glucose 양은 용이하게 증가할 것으로 판단된다.

표 3-3-13. Sugar contents of rape stalk immersed in 1% acetic acid solution for 72hr.

Immersed conditions	Arabinose (ppm)	Galactose (ppm)	Glucose (ppm)	Xylose (ppm)	Mannose (ppm)
1% acetic acid	42.7 (2.4)	53.1 (0.9)	224.4 (6.6)	78.1 (1.3)	13.0 (1.0)

### (2) 펠릿의 연료적 특성

초산 침지 유채대 (이하 IRS) 및 무침지 유채대 (이하 NIRS) 만으로 제조한 펠릿 그리고 낙엽송 목분 (이하 LS)과 혼합하여 제조한 펠릿의 품질 측정 결과는 Table 2와 같다. 내구성을 제외하고 다른 품질은 EN 규격의 A등급 기준을 모든 만족시키는 것으로 나타났다.

표 3-3-14. Fuel characteristics of agropellets fabricated with no-immersed, immersed rape stalk or/and larch sawdust.

Pellet type	Moisture content (%)	Ash content (%)	Higher heating value (kcal/Kg)	Bulk Density (kg/m <sup>3</sup> )	Durability (%)
NIRS <sup>a</sup> /LS <sup>b</sup> =100/0	11.5 (0.7)	8.1 (0.2)	4,444 (115)	685 (19)	82.8 (0.5)
NIRS <sup>a</sup> /LS <sup>b</sup> =10/90	10.0 (1.1)	1.6 (0.1)	4,650 (23)	840 (25)	96.2 (0.8)
IRS <sup>c</sup> /LS <sup>b</sup> =100/0	11.5 (0.9)	3.2 (0.1)	4,583 (18)	747 (8)	86.6 (0.8)
IRS <sup>c</sup> /LS <sup>b</sup> =90/10	11.7 (1.2)	3.1 (0.0)	4,571 (6)	832 (16)	93.6 (0.9)
IRS <sup>c</sup> /LS <sup>b</sup> =80/20	11.7 (0.8)	2.2 (0.2)	4,581 (16)	846 (5)	94.5 (0.6)
EN 14961-6 A-grade pellet <sup>d</sup>	≤12.00	≤5.00	≥3,368	≥600	≥97.5
EN 14961-6 B-grade pellet <sup>d</sup>	≤15.00	≤10.00	≥3,153	≥600	≥96.5

<sup>a</sup> NIRS: No-immersed rape stalk;

<sup>b</sup> LS: larch sawdust

<sup>c</sup> IRS: Immersed rape stalk

<sup>d</sup> Specification of pellets produced from herbaceous biomass, fruit biomass and mixture.

Each values in parenthesis means the standard deviation in triplicate.

#### (가) 함수율

IRS 및 NIRS 만으로 제조한 펠릿 (이하 IRS, NIRS)의 함수율은 11.5%로 차이가 없었다 ( $p=0.49$ ). 한편 NIRS의 회분 함량을 고려하여 전건무게 기준으로 90%의 LS와 10%의 NIRS를 이용하여 펠릿 (이하 NIRS-10%/LS-90%)을 제조하였으며, 그 펠릿의 함수율은 NIRS의 함수율보다 통계학적으로 낮았는데 ( $p=0.02$ ), 이는 LS의 낮은 함수율 (15%)에서 비롯된 결과라 판단된다 (Fig. 5). 다음으로 IRS의 회분량을 고려하여 두 종류의 IRS/LS 펠릿 (이하 IRS-90%/LS-10%, IRS-80%/LS-20%)을 제조하였는데, 그 펠릿의 함수율 간에는 차이가 없었다 ( $p=0.01$ ). 한편 제조된 모든 종류의 함수율은 EN 규격 A등급 기준을 만족하였다.

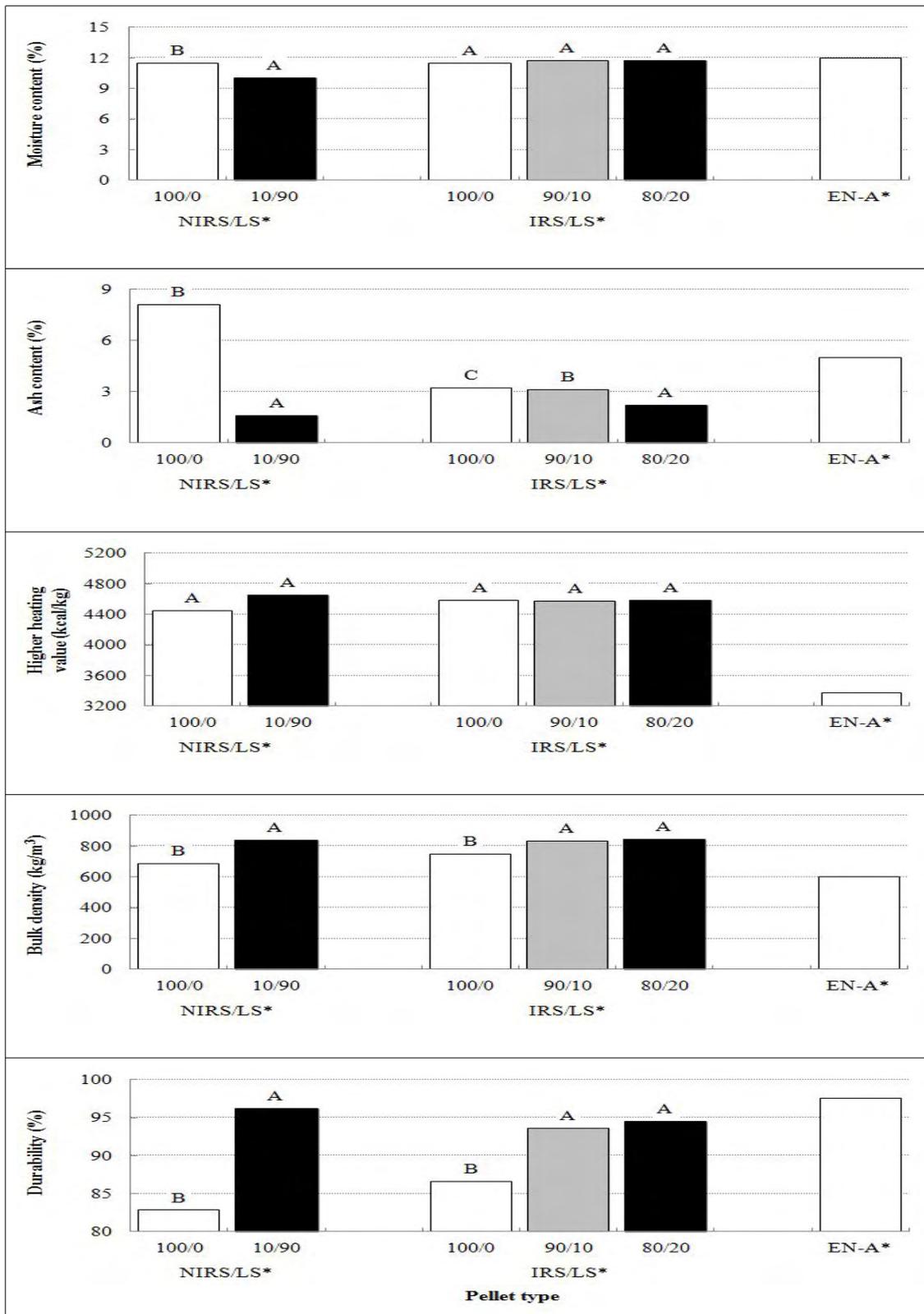


그림 3-3-19. Effect of pellet type on the fuel characteristics of rape stalk-based agropellets.

\* NIRS: non-immersed rape stalk; IRS: immersed rape stalk; LS: larch sawdust; and EN-A: EN 14961-6 A-grade pellet.

#### (나) 회분

NIRS 회분량은 예상대로 IRS보다 크게 높았으며 ( $p=0.01$ ), 그 값은 EN 규격의 A 등급 기준 (5%)을 크게 상회하였다 (Fig. 5). 따라서 그 기준치를 만족시키기 위하여 전건무게를 기준으로 90%의 LS와 10%의 NIRS를 혼합하여 펠릿을 제조하였으며, 그 펠릿의 회분량은 크게 감소하는 것으로 조사되었다 ( $p=0.01$ ).

IRS의 회분량은 3.2%로 침지처리를 통하여 크게 감소하였으며, 그 값은 EN 규격의 A 등급 기준을 만족시켰다. 한편, IRS가 가정용 펠릿의 원료로 사용되기 위하여 회분량을 1.5% 이하로 감소시킬 필요가 있으며, 이를 위하여 일정량의 LS (전건무게 기준 10% 및 20%)와 함께 펠릿을 제조하였다. 그 혼합 펠릿의 회분량은 LS의 양이 증가할수록 감소하였으나 (IRS & IRS-90%/LS-10%:  $p=0.04$ ; IRS/LS-10% & IRS/LS-20%:  $p=0.01$ ), 그 값이 1.5%보다 높은 것으로 나타나 향후 LS 양을 20% 이상으로 증가시켜 펠릿을 제조하는 방안에 대한 검토가 필요할 것으로 생각한다.

#### (다) 발열량

NIRS와 IRS의 발열량 간에는 차이가 없었다 ( $p=0.07$ ). 또한 Fig. 5에서 보는 바와 같이 NIRS-10%/LS-90%의 발열량도 NIRS의 발열량과 차이가 없었는데 ( $p=0.06$ ), 이는 펠릿 내의 대부분이 목분으로 구성되어 나타난 결과라 생각한다. 한편 IRS와 LS로 제조한 펠릿의 발열량도 LS 양의 증가에 영향을 받지 않았는데 (IRS & IRS-10%/LS-90%:  $p=0.20$ ; IRS-10%/LS-90% & IRS-20%/LS-80%:  $p=0.12$ ), 이와 같은 결과는 유채대의 침지처리를 통한 회분 함량의 감소가 IRS의 발열량을 LS만큼 증가시킴으로써 IRS 양의 증가가 발열량에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다 (양 등, 2013). 다음으로 본 연구에서 제조된 모든 펠릿의 발열량은 EN 규격의 A 등급 기준 (3,368 kcal/kg)을 크게 상회하였다.

#### (라) 겉보기밀도

모든 NIRS 및 IRS로 제조한 펠릿의 겉보기밀도는 EN 규격의 A 등급 기준 ( $600\text{kg/m}^3$ )을 크게 상회하였다 (Fig. 5). 겉보기밀도에 대한 유채대의 침지 여부의 영향을 보면 IRS가 NIRS보다 높았는데 ( $p=0.01$ ), 이는 침지처리에 의하여 유채대가 연화됨으로써 성형과정에서 압밀화 정도가 향상되어 나타난 결과라 생각한다. 한편 NIRS 또는 IRS에 LS를 첨가하여 제조한 펠릿의 겉보기밀도는 크게 증가하였는데 ( $p=0.01$ ), 이는 목분 사이의 공간에 조직이 연화된 NIRS

또는 IRS가 들어간 결과에서 기인한 것으로 생각한다 (Bergstrom et al., 2008). 그러나 IRS/LS 펠릿에서 LS 양을 10%에서 20%로 증가시켰을 때 겔보기밀도는 차이가 없는 것으로 나타났다 ( $p=0.13$ ).

#### (마) 내구성

유채대를 이용하여 제조한 펠릿의 내구성은 전반적으로 EN 규격의 A 등급 기준 (97.5%)을 만족시키지 못하였다 (Fig. 5). 또한 NIRS 및 IRS 만으로 제조한 펠릿의 내구성 간에는 차이가 없었으며 ( $p=0.08$ ), 이 펠릿의 내구성은 매우 낮은 것으로 조사되었다. 이와 같은 결과는 NIRS의 경우 매우 높은 회분함량으로, IRS는 유채대 내에서 바인더 역할을 하는 것으로 추정되는 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 침지 과정에서 유리되어 나타난 것으로 추정된다 (Lee et al., 2013). 한편 펠릿 내의 높은 회분량과 낮은 내구성 문제를 해결하기 위하여 제조한 10%-NIRS/90%-LS 펠릿의 내구성은 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 ( $p=0.02$ ), 이는 90%의 LS에서 기인한 결과라 생각한다. 다음으로 IRS에 LS를 첨가하여 제조한 펠릿의 내구성은 IRS 만으로 제조한 펠릿보다 높았는데 (IRS & IRS-10%/LS-90%:  $p=0.01$ ; IRS-10%/LS-90% & IRS-20%/LS-80%:  $p=0.04$ ), 이 내구성의 증가 역시 LS에서 기인한 것으로 생각한다. 그러나 IRS-10%/LS-90%와 IRS-20%/LS-80%의 내구성 간에는 차이가 없었다 ( $p=0.12$ ). 내구성 결과를 종합하면, 유채대 펠릿의 낮은 내구성 문제를 해결하기 위하여 IRS와 전건무게를 기준으로 20% 이상의 목분을 혼합하여 펠릿을 제조할 경우 내구성이 EN 규격의 A 등급을 기준으로 만족시킬 것으로 생각한다.

#### 라. 결론

무침지 유채대 (NIRS), 1% 농도의 초산 용액에 72시간 동안 침지시킨 유채대 (IRS) 그리고 낙엽송 목분 (LS)을 준비하였다. 이를 단독으로 또는 혼합하여 파일럿 규모의 flat-die 성형기를 이용하여 펠릿을 제조하였으며, 이때 침지액 내의 유리당 분석과 제조된 펠릿의 품질을 측정하여 유채대를 원료로 이용한 아그로펠릿의 상용화 가능성을 확인하였다. 침지액의 분석 결과 가장 많은 양의 glucose가 검출되었으며, 다음으로 xylose, galactose, arabinose, mannose 순으로 조사되었다. 따라서 유채대의 초산 침지는 바이오에탄올의 원료인 glucose를 효과적으로 얻을 수 있는 방법인 것으로 판단된다.

다음으로 NIRS 및 IRS를 원료로 제조한 펠릿의 품질을 평가한 결과, NIRS 펠릿은 함수율, 겔보기밀도, 발열량은 EN 규격의 A 등급 기준을 크게 상회하였으나, 회분 함량에서 그 기준을

만족시키지 못하였다. 이에 대한 해결방안으로 10%의 NIRS와 90%의 LS를 이용하여 제조한 펠릿의 회분량은 EN 규격의 A 등급 기준을 만족시켰으나, 내구성 기준을 충족시키지 못하였으며 펠릿 제조에 있어 목분의 사용량이 과다한 관계로 본 연구의 목적을 달성하는데는 문제가 있을 것으로 생각한다. 한편 IRS만으로 제조한 펠릿의 품질은 내구성을 제외하고 모든 품질에서 EN 규격의 A 등급 기준을 상회하였으며, LS와의 혼합 펠릿은 IRS 펠릿보다 우수한 회분량, 겉보기밀도, 내구성을 보유하고 있는 것으로 조사되었다. 특히 IRS/LS 펠릿에서 LS 양의 증가는 회분량의 감소 및 내구성을 향상시키는 것으로 나타나 적절한 혼합 조건만 찾는다면 가정용 펠릿의 원료로도 사용이 가능할 것으로 생각한다. 유채대의 파일릿 규모 침지를 통한 침지액 내의 유리당 분석과 침지 유채대를 이용한 펠릿의 품질 결과를 종합하면, 유채대의 침지 처리를 통하여 바이오에탄올 및 펠릿 원료화 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 침지 유채대로 제조한 펠릿의 낮은 내구성 문제를 해결하기 위하여 바인더의 첨가, 혼합펠릿 제조시 목분의 양을 증가 또는 세분화된 범위의 침지 조건 탐색 등과 같은 추가 연구가 수행되어야 할 것으로 생각한다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1절 1차년도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	수용성 식이섬유 생산기술 개발	유채박의 성분 및 성질 조사	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 원활한 원료 확보를 위한 방안 검토 및 조사</li> <li>○ 성분(protein, carbohydrate, fiber, salt, ash 등), 물성(고형분함량, 점도 등), 화학적 성질(온도, pH), 생물학적 성질(열화도, 온도, 습도, 환경, 미생물 등) 분석</li> </ul>
		유채박의 화학적 처리를 통한 수용성 식이섬유의 분리	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 화학적으로 처리된 유채박에서 수용성 식이섬유의 분리</li> </ul>
	친환경 접착제/젤리트연료 제조기술 개발	유채박 이차부산물의 화학적 개량/접착제 조제	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 유채박 이차부산물의 화학적 개량/성상 조사</li> <li>○ 화학적으로 개량된 유채박을 이용한 도포형 접착제의 개발</li> </ul>
		유채대 분석	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 유채대 및 유채박의 입도, 원소조성, 회분, 발열량 등 조사</li> </ul>
접착제 적용 및 성능 평가	도포형 접착제의 적용/물성 조사	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 도포형 접착제의 적용 (합판, 무늬목접착 마루판)</li> <li>○ 접착능, 물성, 포름알데히드 방산량 조사</li> </ul>	

## 제 2절 2차년도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구내용	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 년도 (2010)	수용성 식이섬유 생산기술 개발	유채박의 화학적 처리를 통한 식이섬유의 분리/정제	100	○식이섬유 분리/정제
		유채박의 생물학적 처리를 통한 식이섬유의 분리	100	○유채박의 생물학적 처리 (효소, 미 생물) ○생물학적으로 처리된 유채박에서 식이섬유 분리
	친환경 접착제/펠릿연 료 제조기술 개발	유채박 이차부산물의 생물학적 개량/접착제 조제	100	○유채박 이차부산물의 생물학적 개 량/성상 조사
		도포형 접착제의 적용/물성 조사	100	○생물학적으로 개량된 유채박을 이 용한 도포형 접착제의 개발
		펠릿 제조	100	○유채대 및 유채박의 연료적 특성 구명 ○피스톤식 펠릿제조기를 이용하여 펠릿 제조/최적 펠릿 제조 조건 구명
	접착제 적용 및 성능 평가	도포형 접착제의 적용/물성 조사	100	○도포형 접착제의 적용 (단판적층 재, 집성재 등) ○접착능, 물성, 포름알데히드 방산량 조사 ○성능 평가를 통한 제조법의 확립

### 제 3절 3차년도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구내용	달성도 (%)	연구개발 수행내용
3차 년도 (2011)	수용성 식이섬유 생산기술 개발	유채박의 생물학적 처리를 통한 식이섬유의 분리/정제	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 유채박의 생물학적 처리 (효소, 미생물)</li> <li>○ 생물학적으로 처리된 유채박에서 식이섬유 분리</li> <li>○ 분리된 식이섬유의 최적 정제 방안 탐색/확립</li> <li>○ 식이섬유의 상용화를 위한 최적 제조 조건 구명</li> </ul>
	친환경 접착제/펠릿연 료 제조기술 개발	개량된 유채박 이차부산물을 이용한 도포형/분사형 접착제의 조제	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 화학적으로 개량된 유채박 이차부산물을 이용한 분사형 접착제의 개발</li> <li>○ 생물학적으로 개량된 유채박 이차부산물을 이용한 도포형 분사형 접착제의 개발</li> </ul>
		펠릿 제조	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 250 kg/h 용량의 소형 펠릿제조기 설계</li> <li>○ 펠릿연료 특성 분석 펠릿연료 제조시 첨가물(유채박 등)의 효과 구명</li> </ul>
	접착제 적용 및 성능 평가	도포형/분사형 접착제의 적용/물성 조사	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 접착제의 적용 (합판, 섬유판 등)</li> <li>○ 접착능, 물성, 포름알데히드 방산량 조사</li> <li>○ 성능 평가를 통한 접착제 제조법의 확립</li> </ul>

## 제 4절 4차년도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구내용	달성도 (%)	연구개발 수행내용
4차 년도 (2012)	수용성 식이섬유 생산기술 개발	시제품 생산체계 검토 현장적용을 통해 공정 개선	90	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 공정별 개선을 통한 완성 시스템의 확립</li> <li>○ Pilot scale용 반응조 설계</li> <li>○ 대량생산 체계 검토</li> <li>○ 시제품의 생산체계 검토 (식이섬유, 기능성 당, 바이오에탄올 등)</li> </ul>
	친환경 접착제/펠릿연 료 제조기술 개발	완성시스템 확립 현장적용을 통해 공정 개선	90	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 250 kg/h 용량의 소형 펠릿제조기 제작</li> <li>○ 시제품 제조 (친환경 접착제, 펠릿 등)</li> </ul>
		시제품/펠릿제조기 제작	90	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 시제품 제조 (합판, 무늬목, 섬유판 등)</li> <li>○ 벽지, 생분해성 플라스틱, 기능성 당, 바이오에탄올 분야에 적용을 위한 기초연구 및 가능성 검토</li> </ul>
	접착제 적용 및 성능 평가	완성시스템 확립 현장적용을 통해 공정 개선 시제품 제작	90	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 접착제의 적용 (합판, 섬유판 등)</li> <li>○ 접착능, 물성, 포름알데히드 방산량 조사</li> <li>○ 성능 평가를 통한 접착제 제조법의 확립</li> </ul>

# 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

## 제 1절 실용화, 산업화 계획

### 1. 수용성 식이섬유

- 유채박 확보 방안 확립
- 유채박 유래 수용성 식이섬유 및 펙틴에 대한 추가 물성 테스트 완료 및 시제품화 검토
- 시제품의 물성 테스트 결과가 우수할 경우, 출원된 특허 및 홍보자료를 이용하여 잼, 젤리, 음료 생산업체에 제조기술을 이전할 계획

### 2. 유채박 접착제

- 유채박 확보 방안 확립
- 유채박 접착제를 중밀도섬유판 및 파티클보드 제조용 (분사형)으로 사용하기 위하여 고품분 함량 증가와 점도 저하를 위하여 유채박 분말의 입도를 감소시키는 추가 연구 필요
- 도포형 유채박 접착제의 경우 합판 및 무늬목 생산업체 (주식회사 한솔홈데코)와 논의 및 실제 적용을 통하여 접착제의 물성 및 포름알데히드 방산량을 확인한 후 합판 및 무늬목 접착용으로 제조하여 기술 이전화 방안 수립 예정
- 추가 연구를 계속적으로 수행한 후 참여기업에서 접착제를 직접 생산하하거나 출원된 특허를 이용하여 접착제 생산업체에 접착제 제조기술을 이전할 계획

### 3. 유채박 펠릿

- 유채대의 수거 및 수집방안 확립
- 실용화 및 산업화를 위해 현재 수행 중에 있는 유채대 펠릿 시제품 제조 및 품질 검사가 완료되는 즉시 아그로펠릿 생산 가능업체를 선정하여 개발된 기술을 실제 적용할 예정
- 출원된 특허를 이용하여 상기 업체에 제조기술을 이전할 계획

### 4. 기타 (골판지, 플라스틱 복합체 등)

- 현재까지 진행된 접착제 연구 결과 및 자료를 바탕으로 골판지용 접착제 및 목재-플라스틱 복합체용 결합제로써 사용이 가능할 것으로 기대됨으로 추가적인 연구 필요
- 상기 제품용 사용되기 위해 현재 액상의 유채박 접착제를 분말화/나노화하는 연구가 필요할 것

으로 예상

- 유채박의 분말화에 성공할 경우 합판용 접착제의 extender 또는 filler로 사용할 수 있는 연구 필요

## 제 2절 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

### 1. 교육, 지도계획

- 본 연구를 수행하며 축적된 정보, 기술, 결과를 토대로 교육용 자료를 작성하여 식이섬유, 접착제 및 아그로펠릿 제조기술을 확산시킬 계획
- 향후 수용성 식이섬유, 천연계 접착제 및 아그로펠릿에 연구 및 생산에 대한 지침서로 사용할 예정

### 2. 홍보 계획

- 접착제: 추가적인 연구에 의한 접착력 향상 및 포름알데히드 방산량 저하에 대한 실험을 완결한 후 신문과 방송을 통해 일반인들에게 친환경 접착제에 대한 인식과 기술을 확산시킬 계획
- 아그로펠릿: 시제품에 대한 제조 및 품질 검사를 종료한 후 신문과 방송을 통해 일반인들에게 유채대를 포함한 농업부산물을 이용한 아그로펠릿 제조에 대한 인식과 기술을 확산시킬 예정

## 제 3절 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획

### 1. 특허 출원 (4건)

- 수용성 식이섬유 (2건) : “효소 가수분해를 이용한 유채박 유래 펙틴 생산방법” (출원번호: 10-2013-0006753, 출원일: 2013-01-22),  
“효소 가수분해를 이용한 유채박 유래 펙틴 생산방법” (출원번호: 10-2013-0022689, 출원일: 2013-03-04)
- 유채박 접착제 (1건): “유채박을 이용한 중밀도섬유판 제조용 친환경 접착제 제조 기술 개발 및 이를 적용한 중밀도섬유판”
- 유채대 펙릿 (1건): “가수분해에 의해 유채대로부터 유리당을 추출하는 방법 및 그 잔사로부터 아그로펠릿을 제조하는 방법” (출원번호: 10-2013-0047431, 출원일: )

## 2. 게재/게재 예정 논문 (12건)

- "Adhesive properties of medium-density fiberboards fabricated with rapeseed flour-based adhesives" J. of adhesion (SCI)
- "Effects of combination processes on the extraction of pectins from rapeseed cake (*Brassica napus* L.)" Food Chemistry (SCI)
- "산가수분해한 유채대로부터 유리당의 회수 및 이의 잔사로부터 펠릿의 제조" 한국자원식물학회지 (게재 예정)
- "바인더 첨가 및 침지처리가 유채대 펠릿의 품질에 미치는 영향" 한국폐기물자원순환학회지 (게재 예정)
- "유채박 가수분해물을 이용한 중밀도섬유판 (MDF) 제조용 접착제 개발" 목재공학 40(3): 177-185.
- "유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제를 사용한 합판의 접착특성" 목재공학 40(3): 164-176.
- "Preliminary study of rapeseed flour-based wood adhesives for making wood flooring" J. of Korean Wood Sci. & Tech. 39 (5): 451-458.
- "산 및 알칼리 처리에 의한 유채박의 유리당 추출" 한국식품영양과학회지 40(11): 1575-1581.
- "유채박을 이용한 단판적층재용 접착제의 개발 및 성능평가" 목재공학 39(3): 221-229.
- "바이오디젤 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한 펠릿연료의 제조 및 품질 평가" 한국폐기물자원순환학회지 28(1): 89-96.
- "유채박 가수분해물을 이용한 합판용 친환경접착제의 개발" 목재공학 38(4): 392-401.
- "바이오디젤 생산 부산물인 유채박을 이용한 친환경 접착제의 개발" 한국폐기물자원순환학회지 27(3): 234-242.

## 3. 심사 논문 (6건)

- "Adhesive resins formulated with rapeseed flour and phenol-formaldehyde prepolymer for the production of plywood" Journal of Wood Science (심사중).
- "Recovery of Reducing Sugars from Rape Stalk by Acid Hydrolysis and Fabrication of Fuel Pellets from its Residues" Bioresources Technology (SCI).
- "Effect of manufacturing parameters on the mechanical properties of Medium Density

Fiberboard bonded with rapeseed flour-based adhesives" Journal of Tropical Forest Science (JTFS) (SCI).

- "Optimization of enzymatic hydrolysis conditions for extraction of pectin from rapeseed cake (*Brassica napus* L.) using commercial enzymes" Food Chemistry (SCI).
- "파일럿 규모로 제조한 유채대 펠릿의 품질 및 상용화 가능성 평가" 한국폐기물자원순환학회지.
- "유채박의 유리당 추출을 위한 효소 가수분해 조건 탐색" 한국식품영양과학회지.

#### 4. 국내 학회발표 (12건)

- "중밀도섬유판용 유채박 접착제의 최적 제조 조건 탐색." 2013 한국목재 공학회 학술발표 요지집 : pp 450-451, 대전, 대한민국.
- "끓은 산용액에 침지시킨 유채대를 이용한 펠릿의 제조 및 품질 평가." 2013 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 372-373, 대전, 대한민국.
- "약산 전처리 조건에 따른 유채대 당성분의 특성 변화." 2013 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 120-121, 대전, 대한민국.
- "유채박으로부터 수용성 식이섬유의 효율적 추출을 위한 탈지 조건." 2013 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 352-353, 대전, 대한민국.
- "유채박으로 조제한 중밀도섬유판용 접착제의 접착 성능." 2012 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 232-233, 대구, 대한민국.
- "바인더의 첨가에 따른 유채대 펠릿의 품질 비교 분석." 2012 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 304-305, 대구, 대한민국.
- "유채박 유래 수용성 식이섬유 생산을 위한 추출 및 정제 공정" 2012 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 278-279, 대구, 대한민국.
- "유채박 효소가수분해물을 이용한 합판용 접착제의 개발." 2011 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 222-223, 광주, 대한민국.
- "효소 가수분해에 의한 유채박 추출 유효식이섬유 성분 분석." 2011 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 334-335, 광주, 대한민국.
- "유채박 가수분해물을 이용한 접착제로 제조한 단판적층재의 성능." 2011 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 30-31, 광주, 대한민국.
- "유채박을 이용한 합판용 접착제 개발." 2010 한국목재공학회 학술발표 요지집 : pp 213-214, 창원, 대한민국.
- "목재 펠릿과 유채대 펠릿의 연료적 특성 비교." 2010 한국목재공학회 학술발표 요지집 :

pp 277-278, 창원, 대한민국.

## 5. 국외 학회발표 (5건)

- "Utilization of rapeseed flour hydrolyzates as adhesives for medium density fiberboard" 11<sup>th</sup> Pacific Rim Bio-based Composite Symposium. Shizuoka, Japan
- "Alkali Pretreatment of rapeseed straw for ethanol production" The 32<sup>nd</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Clearwater Beach, FL, USA.
- "Chemically separated sugars from rapeseed cake with various hydrolysis conditions" 64th International Convention Meeting on Forest Product Society. Madison, WI, USA.
- "Oxalic acid pretreatment of rapeseed stalk for ethanol production and analysis of its residues for further utilization" The 33<sup>rd</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Seattle, WA, USA.
- "Production of valuable degradation products from C5-C6 sugars of rapeseed stalk (*Brassica napus* L.) by organic acid pretreatment" The 35<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Portland, OR, USA.

## 제 4절 추가연구, 타연구 활용 계획

### 1. 수용성 식이섬유

- 유채박 유래 수용성 식이섬유(펙틴) 추출에 있어 수율 향상 및 물성 개선을 위한 추가 연구 필요
- 유채박 유래 수용성 식이섬유(펙틴)의 경제성 향상을 위해 단백질과 섬유질을 동시에 활용하는 생산체계에 대한 추가 연구 필요
- 본 연구의 연구 결과를 타 유지 종자로부터 나오는 박에도 적용하는 추가 연구 필요

### 2. 유채박 접착제

- 유채박 접착제 제조에 있어 유채박의 적절한 가수분해를 통하여 고형분 함량의 증가와 점도의 저하를 시키는 추가 연구 필요
- 유채박 접착제의 고형분 함량 증가와 점도 저하를 통하여 보드 생산 시 열압시간 및 경화시간 단축하는 추가 연구 필요

- 유채박으로부터 수용성 식이섬유 및 바이오에탄올 생산 부산물을 이용하여 접착제를 제조할 경우 탄수화물보다 내수성과 접착력이 우수한 단백질의 함량이 상대적으로 증가하여 접착력 향상을 기대되며 따라서 이에 대한 추가 연구 필요
- 본 연구의 연구 결과를 통하여 기타 폐기물의 재자원화 가능성을 확인하는 타연구 가능성 확인

### 3. 유채대 펠릿

- 파일럿 규모로 생산하는 유채대 펠릿 시제품의 생산 및 품질 조사 후 타 농산부산물에 대한 아그로펠릿 원료화 가능성을 확인하는 추가 연구 필요
- 기존 펠릿 제조 설비를 이용한 아그로펠릿 제조화 가능성 확인
- 유채대 펠릿의 사용 또는 연소 후에 발생하는 회분의 이용 방안에 대한 추가 연구

## 제 5절 경제성 분석

### 1. 수용성 식이섬유(펙틴)

#### 가. 완제품의 완성도 및 경제성 향상을 위한 방안

- 수용성 식이섬유 중 시제품 생산을 위한 펙틴 물성평가 결과, 갈락투론산 64%, 에스터화도 약 45%, 메톡실기 함량 약 7.32%로 저메톡실기 펙틴으로 확인되었다. 하지만 실제 식품첨가제로 사용하기 위해서는 보고서에 제시한 갈락투론산 함량, 메톡실기 함량, 에스터화도 등의 물성뿐 아니라 식품의약품안전청 고시 기준(비소 : 4 ppm 이하, 납 : 5 ppm 이하, 카드뮴 : 1 ppm 이하, 수은 : 1ppm 이하, 잔류용매 : 메틸알콜, 이소프로필알콜 양이 단독 또는 병용시 합계로서 1% 이하, 갈락투론산 : 65% 이상, 이산화황 : 50 ppm 이하, 산불용성회분 : 1% 이하)을 충족해야 하며, 현재 비소, 납, 카드뮴, 수은 등의 중금속 및 갈락투론산 함량의 경우 기준치를 만족하거나 비슷한 수준이며, 잔류용매 양은 탈지공정 및 에탄올 침전공정의 최적조건을 확립함에 따라 개선할 수 있을 것으로 사료된다.
- 수용성 식이섬유(펙틴)의 경우, 가격경쟁력을 가지기 위해서는 유채박의 안정적인 공급이 우선 전제되어야 할 것으로 사료된다. 그리고 펙틴만을 최종 product로 생산할 경우, 타 상업용 펙틴의 경우보다 수율이 다소 낮으므로, 유채박 접착제를 함께 생산할 수 있는 복합공정(리파이너리 공정)을 갖추는 것이 가격경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

## 나. 경제성 분석

### (1) 경제성 분석

- 기본원료: 유채박: (미정)
  - 용매: 이소프로판올 (4,000원/L), 에탄올 (6,000원/L), 헥산 (10,000원/L),
  - 효소: 셀룰레이즈 (1,500원/mL), 프로테아제 (800원/mL)
- 필요설비: 탈지 교반기 (1톤) - 교반, 히터 장치 부착  
효소 반응기 (1톤) - 교반, 히터 장치 부착  
기타: pH 측정기 등
- 제조비용: 유채박 펙틴 (환경변수 미포함)
  - 유채박 펙틴 (1kg 기준) = 유채박 (14kg) + 효소 (셀룰레이즈, 프로테아제) + (헥산 (회수) + 이소프로판올 (회수) + 에탄올 (회수)) + (공업용수 + 전기) = 1,000원 + (12,000원 + 25,600원) + (< 30,000원) + (< 5,000원)  
= 약 73,600원/kg
  - 기존 상업용 펙틴 가격
    - 식품용 (citrus) 펙틴 : 60,000원 내외/kg
    - 연구/의학용 펙틴 : 300,000원 이상/kg (Citrus 펙틴: 317,000/kg, 사과 펙틴: 618,000원/kg)

### (2) 국내 SWOT 분석

- Strength: 유채박 사용 및 기존 산/알칼리 처리를 대체하는 효소 가수분해에 의한 환경친화적인 공정, 기존의 펙틴 물성과 비슷한 수준의 물성 기대
- Opportunity: 최초의 유채박 유래 펙틴, 해외 유사 농업폐기물 이용 방안 가능, 폐기물의 재자원화 방안 확립
- Weakness: 국내 원료 확보의 불안정성, 낮은 수율
- Threatening: 고수율의 기존 펙틴으로 인한 가격 경쟁력 약화, 국내 유채박 확보 불안정에 따른 원료 구매가 상승으로 펙틴 가격 상승, 유채박 외에 기타 자원의 이용에 따른 경쟁 심화

## 2. 유채박 접착제

### 가. 완제품의 완성도 및 경제성 향상을 위한 방안

- 도포형 및 분사형 유채박 접착제를 이용하여 제조한 목질계 판상재료의 물성 및 포름알데히드 방산량을 측정된 결과, 실험실 규모의 연구에서는 성공적인 데이터를 얻을 수 있었다. 그러나 동일 접착제를 이용한 현장적용 [(주)한솔홈데코]을 수행한 결과, 업체 관련 자들에 의하여 긴 열압시간이 문제점으로 제시되었다. 따라서 목질계 판상재료용 유채박 접착제의 완성도를 높이기 위하여 유채박의 미세분말화, 즉 기존 연구에서 사용되었던 60 mesh 이하의 분말이 아닌 더욱 미세한 분말 (100 mesh 이하)을 사용하여 접착제를 제조할 필요가 있을 것으로 판단된다.
- 유채박 접착제는 주원료인 유채박의 대량 및 안정적인 확보가 유채박 접착제를 적용시켜 제조한 목질계 판상재료의 물성 및 포름알데히드 방산량 결과를 토대로 충분히 가격경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 확신한다.

### 나. 경제성 분석

#### (1) 경제성 분석

- 기본원료: 유채박: (미정)
    - 개량제: 황산 (115,000원/톤), 가성소다 (870,000원/톤)
    - 가교제: 페놀 (2,700,000원/톤), 포르말린 (350,000원/톤)
  - 필요설비: 유채박 개량반응기 (2.5톤 - 산/알칼리 반응기) - 교반, 히터 장치 부착
    - 가교제 반응기(1톤): 냉각기, 교반, 히터 장치 부착
    - 기타: pH 측정기, 점도계, 오븐 등
  - 제조비용: 유채박 접착제 (유채박 확보 비용: 300,000원 기준)
    - 접착제 조성 (유채박 개량물/가교제 = 70/30, 40% 고휘분 기준)
    - 유채박 접착제 (1톤 기준) = 공업용수 (600kg) + 유채박 개량물 (280kg) + 가교제 (1.8-F/P PF prepolymer - 120kg) = 90,000원 + 84,000원 + 217,946원 = 391,946원/톤
- 기존 석유화학계 목재 접착제의 가격
- 요소수지 (66% 고휘분 기준): 750,000원/톤
  - PF수지 (50% 고휘분 기준): 1,500,000원/톤

- 멜라민수지 (50% 고품분 기준): 1,900,000원/톤

## (2) 국내 SWOT 분석

- Strength: 유채박 사용에 의한 환경친화적인 접착제 제조 가능, E0 수준의 포름알데히드 방산량, 충전제 또는 증점제 첨가없이 도포형 접착제 (합판, 무늬목 등)로 사용 가능, 분사형 접착제 (삭편판, 섬유판) 사용 가능
- Opportunity: 유기 폐기물인 유채박을 이용한 최초 목재접착제, 유가 불안정에 따른 안정적인 접착제 원료 확보, 교토의정서 발효에 의한 환경규제 강화, 폐기물의 재자원화 방안 확립, 해외 유사 폐기물 이용 방안 가능
- Weakness: 국내 원료 확보의 불안정성, 고점도와 낮은 고품분 함량, 상용화를 위한 강도 및 치수안정성의 한계, 낮은 내수성
- Threatening: 유채박 외에 기타 자원의 이용에 따른 경쟁 심화, 기존 석유화학계 접착제의 기술 발전에 의한 가격 경쟁력 약화, 유채박 확보 불안정에 따른 접착제 원료 구매가 상승으로 접착제 제조가격 상승

## 3. 유채대 펠릿

### 가. 완제품의 완성도 및 경제성 향상을 위한 방안

- 파일럿 규모의 실험을 통하여 제조된 초산-침지 유채대 펠릿은 대부분의 품질에서 현재 시판되고 있는 목재 펠릿과 큰 차이를 보이지 않았으나, 내구성을 향상시킬 필요가 있는 것으로 조사되었다. 또한 유채대 펠릿의 가정용 펠릿 원료화를 위하여 회분량의 감소도 어느 정도 필요할 것으로 생각한다. 시제품의 평가 결과에서 언급한 바와 같이 목분과 혼합 펠릿의 제조가 하나의 방안으로 제시되었으며, 구체적으로 전건무게 기준 70% 이하의 초산-침지 유채대와 30% 이상의 목분을 사용하여 펠릿을 제조하는 것이 유채대 펠릿의 완성도를 높이는 방안이 될 것으로 확신한다.
- 유채대 펠릿은 국내에서 유채대의 원활한 확보가 불가능할 경우, 유사 농업부산물 (볏짚, 갈대 등)을 유채대의 대체 원료로 이용하는 방안이 가격경쟁력을 확보할 수 있는 하나의 방안이 될 것으로 생각한다.

### 나. 경제성 분석

## (1) 경제성 분석

표 5-1. 목재펠릿 제조원가 (출처: 산림조합중앙회 중부목재유통센터)

구분	원목
생산량 (ton/hr)	2
연간 가동시간 (hr)	5,000
연간 생산량 (ton/yr)	10,000
생산비 (won/ton)	315,000

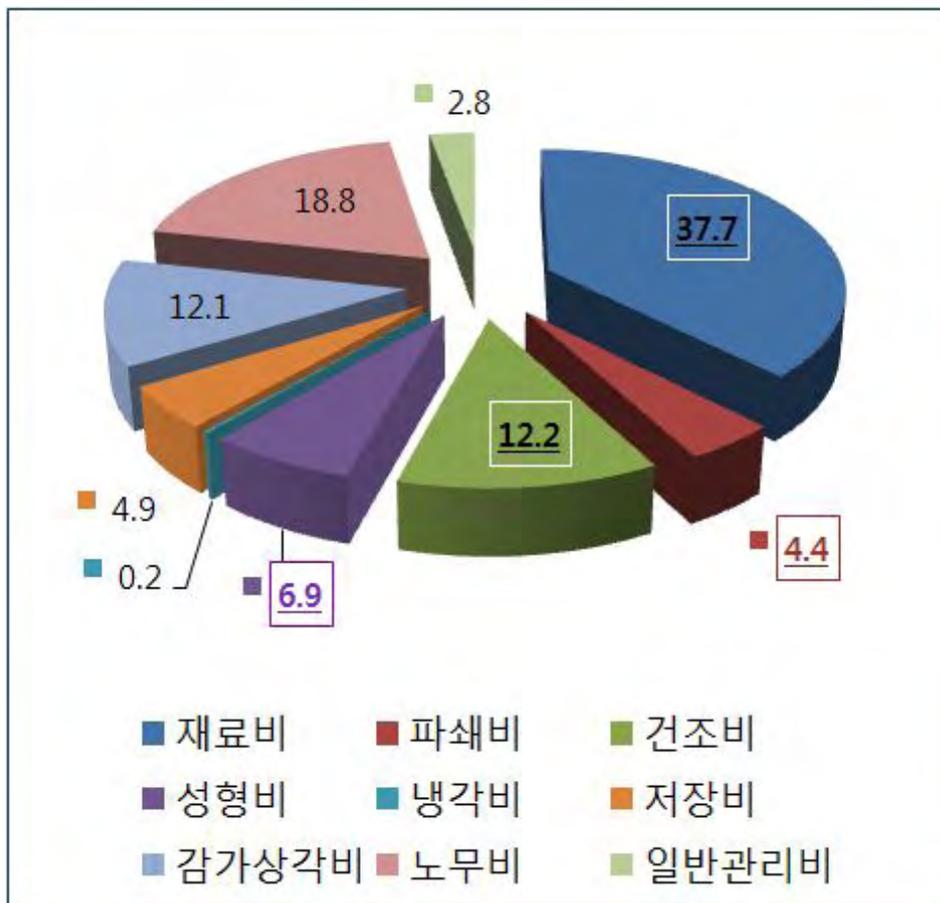


그림 5-1. 목재펠릿 제조원가 구조

- 유채대를 펠릿의 원료로 사용하거나 일부 대체할 경우 재료비, 건조비, 성형비, 파쇄비 항목에서 생산원가의 절감이 가능할 것으로 생각한다.

## (2) 국내 SWOT 분석

- Strength: 농산 부산물 및 폐기물 이용에 따른 가격 경쟁력 확보, 제조 공정상 폐기물 미발생,

용이한 건조에 따른 제조 원가 절감, 침지액의 재사용 가능, 폐기물의 재자원화 방안 확립

- Opportunity: 농업 폐기물인 유채대를 이용한 국내 최초 아그로펠릿, 유가 불안정에 따른 안정적인 연료용 원료 확보, 에너지용 원료의 수입 대체에 따른 외화 사용 절감, 국내외 유사 폐기물 이용 방안 가능
- Weakness: 국내 원료 확보의 불안정성, 산재한 지역에서 원료 수거에 따른 추가 비용 발생, 건조 및 침지에 의한 전체적 제조 공정 시간 증가
- Threatening: 유채대 외에 기타 농업 부산물 자원의 이용에 따른 가격 경쟁 심화, 대체 에너지 출현에 따른 가격 경쟁력 약화, 유채대 확보의 불안정에 따른 원료가 상승으로 기술 개발 품목의 제조가 상승

#### 4. 총 물질수지 및 경제적 가치

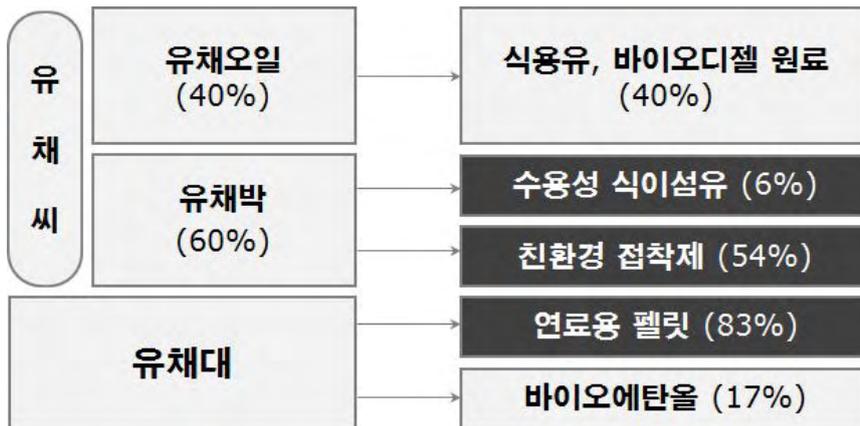


그림 5-2. 유채박 및 유채대 바이오피나이너지 공정에 따른 예상 물질수지

표 5-2. 1kg의 유채씨로부터 얻는 가치 (단위: 원, 유채씨: 437원/kg)

현 재		기술개발 후 (예상가치)	
구분	금액	구분	금액
바이오디젤	300	바이오디젤	300
유채박	180	식이섭유	600
폐기물	-	접착제	250
		펠릿	170
합계	480	합계	1,320

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 제 1절 유채박 시장 및 수용성 식이섬유 (펙틴) 연구 동향

세계적으로 유채박은 대두박 다음으로 많이 생산되고 있는 풍부한 자원으로 세계유지 작물 생산량의 12%를 차지하고 있다(표 6-1). 하지만 이러한 대부분의 박류는 30-40%의 단백질을 함유하고 있어 단백질원으로서 활용이 많이 되어왔다. 특히, 유채 단백질의 경우 lysine 과 함황 아미노산이 풍부하다고 보고되었으며, 대두박 등의 단백질보다 영양적, 질적으로 우수한 것으로 보고되었다. 더불어 식품 측면에서도 수분 및 유지흡착력이나 유화력, 점도 등이 우수하여 이를 활용한 연구들이 많이 보고되었다. 단, 몇 가지 유채 단백질 활용에 있어서 몇 가지 개선할 문제점들이 발견되었으며, 성장을 저해하는 glucosinolate, 맛과 색의 변화를 가져오는 polyphenol, 칼슘이온의 흡수를 방해하는 phytate 등을 함유한다는 것이 그 대표적인 예이다. 따라서 유채박을 가지고 세계적으로 진행되는 연구의 대부분은 이러한 유해물질들이 적은 유채 단백질을 추출 및 정제하는 연구이며, 최근에는 이를 식품분야 등에 활용하려는 연구도 보고되고 있다 (Yoshie-Stark et al., 2006).

표 6-1. 세계 주요 박류 생산량 (unit: million metric tons)

Production	Sep-08	Oct-09	Nov-10	Dec-11	Mar 2012/13	Apr 2012/13
Meal Copra	1.87	1.92	2.02	1.86	1.88	1.88
Meal Cottonseed	14.25	13.81	14.84	15.74	15.79	15.68
Meal Fish	5.1	4.32	4.55	4.74	4.78	4.78
Meal Palm Kernel	6.12	6.53	6.58	7.01	7.4	7.48
Meal Peanut	6.21	5.85	6.18	6.31	6.49	6.56
<b>Meal Rapeseed</b>	<b>30.65</b>	<b>33.38</b>	<b>34.65</b>	<b>35.9</b>	<b>35.27</b>	<b>35.47</b>
Meal Soybean	151.75	165.06	174.66	179.32	181.94	181.79
Meal Sunflowerseed	12.75	12.96	13.11	15.87	14.63	14.72
Total	228.69	243.82	256.59	266.75	268.16	268.35

두 번째로 유채박이 많이 활용되는 분야는 비료로서 토질개선 효과를 얻거나 또는 질소원으로 작물의 생장을 향상시키기 위해 사용되었다. 최근에는 이와 관련된 학술/기술보고가 감소하고 있으나 꾸준히 보고되고 있으며, 최근에는 유채박이 산성 토양을 중화시켜주고 차의 풍미를 향상시켜주었다는 연구가 보고되었다 (L. Wang et al., 2013).

이와 같이 유채박의 단백질을 활용한 연구는 전체 유채박 활용 연구의 90%에 가깝고 (관련 논문 기준, 2013), 해당 과제를 진행하는 동안에도 보고된 연구의 수가 많지 않았으며, 특히 유채박 내 섬유질 (>30%)을 활용한 연구보고는 없었다.

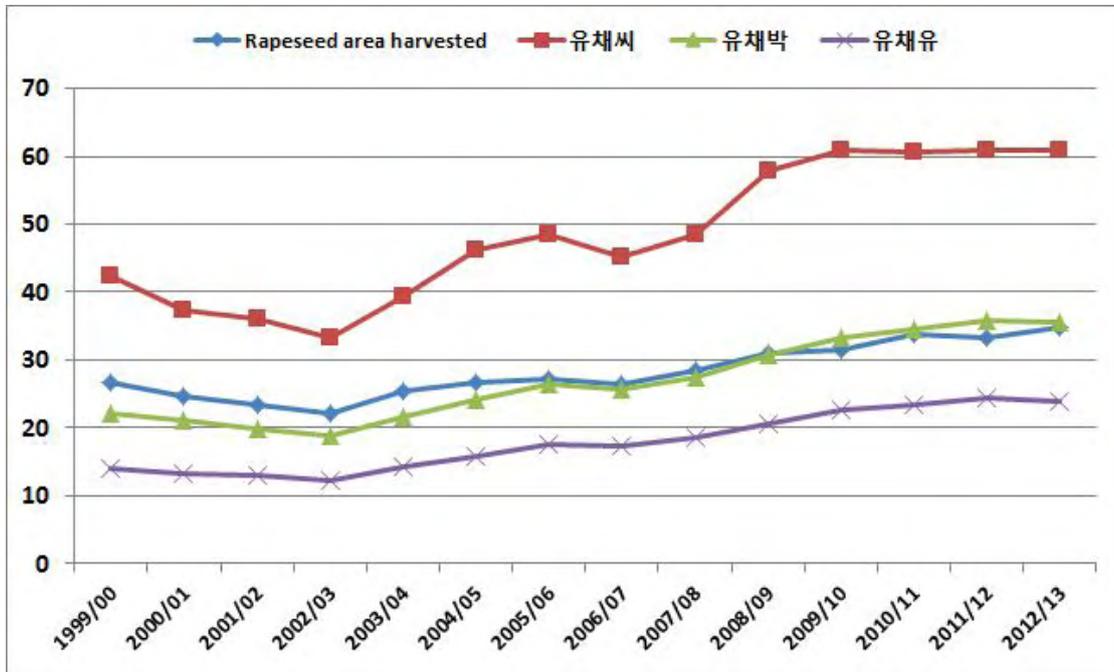


그림 6-1. 연도별 세계 유채씨, 유채박, 유채유 생산량 (unit: million metric tons)

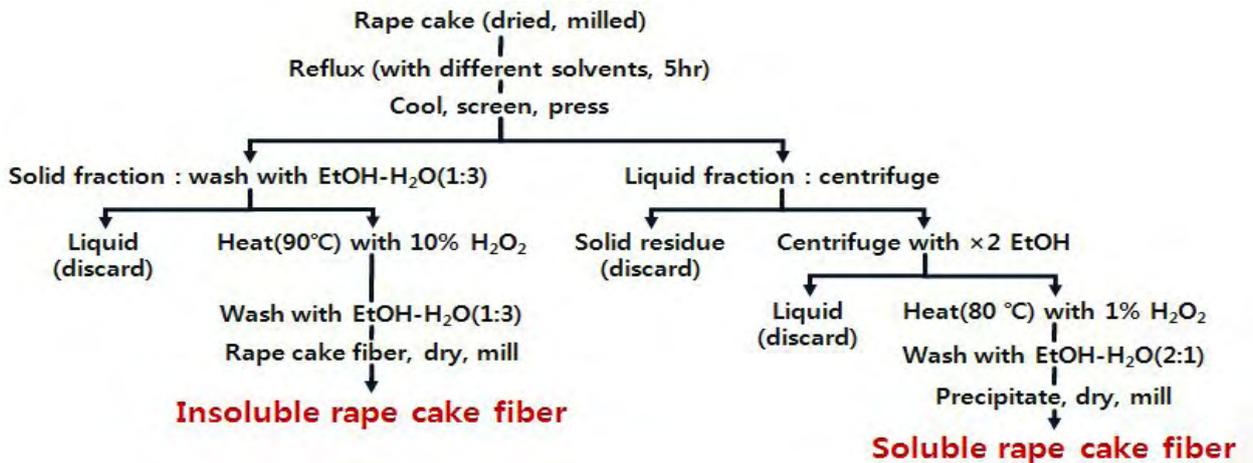


그림 6-2. 사과박으로부터 식이섬유 제조 모식도 (Walter 등의 방법)

이에 반면 해마다 유채 제배면적은 증가하고 있고, 유채박의 생산량 또한 많아지고 있다 (그림 6-1). 최근 2012/13년에는 전 세계적으로 35.47 million metric tons의 유채박이 생산되었다. 실제 유채씨로부터 유채유보다 유채박으로 생성되는 양이 58%로 많음에 따라 보다 경

제적이고 효과적인 유채박의 활용이 요구되고 있는 실정이다.

부산물의 섬유질을 활용한 식이섬유 생산방법은 현재 대부분이 그림 6-2와 같이 산, 알칼리, 열수 처리 등을 전처리로 이용하고 있으며, 과거의 연구와 방법론적인 면에서 큰 차이를 보이지 않는다. 최근에 효소를 이용한 전처리 방법이 적용된 사례가 일부 보고 되었으나 (Fissore et al., 2009; Ptichkina et al., 2008), 아직은 수율이나 물성 등의 개선이 더 요구되는 상황이다.

또한, 수용성 식이섬유 또는 펙틴의 재료로서 활용할 자원 (바이오매스)은 풍부해야하며 안정적인 공급이 가능한 것이어야 하지만, 현재 식품산업의 틈새시장으로 소개되는 여러 가지 농산업 부산물들은 대부분 원료 확보가 어려운 상황이다. 현재 주요 과실 (사과, 귤 (citrus)류)의 부산물을 제외한 그 밖의 보고된 재료들 (cocoa husk, yuza pomace, peach pomace, coconut residue, cumin 등 (Raghavendra et al., 2006; Sowbhagya, et al., 2007; Mollea, et al., 2008; Pagán, et al., 2001))은 식이섬유 생산 가능성은 있으나 상기와 같은 문제로 상용화에는 어려움이 있다. 상대적으로 에너지 작물이면서 동시에 유지 작물인 유채의 경우는 일정수준 이상의 수요 때문에 지금과 같은 생산량을 유지할 것으로 예상되며, 향후 연구가치도 높아질 것으로 사료된다.

## 제 2절 목질계 판상재료용 친환경 접착제

유기폐기물인 유채박을 이용한 친환경적인 목재 접착제 개발이라는 연구는 국내 및 해외 어디서도 찾아볼 수 없었다. 합성수지 접착제가 개발되어 사용되기 전까지 카제인이나 대두계 단백질과 같은 천연고분자 물질이 접착제로 널리 사용되었다 (Lambuth, 1989). 이 천연고분자 계통의 접착제들은 내구성 문제, 특히 낮은 내수성으로 인해 사용이 제한되므로 인해 목재 접착 및 목질재료 제조용으로는 높은 강도와 내수성을 보유한 합성수지 접착제가 이들을 대체하여 사용되고 있다.

그러나 대부분의 합성수지 접착제는 환경문제를 야기시키는 포름알데히드 (formaldehyde)와 같은 화학물질을 함유하고 있어 건강과 환경에 대한 관심이 전 세계적으로 부각되면서 많은 문제점들이 지적되고 있다. 특히 포름알데히드는 인체에 유해한 화학물질임과 동시에 이 화학물질의 방산은 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds: VOC)의 규제와 연관되어 현재 사회적으로도 큰 이슈가 되고 있으며 법적인 규제사항으로 사용이 엄격히 제한되고 있는 실정이다. 이와 같이 환경문제에 대한 관심이 고조되면서 목재산업계도 친환경적인 접착제의

개발에 대한 필요성이 시급히 요청되고 있다.

현재 친환경 접착제 또는 bio-based 접착제의 원료로써 단백질, 탄수화물, 리그닌, 탄닌과 같은 재생가능자원에 대한 연구 및 개발이 몇몇 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 미국의 경우 중서부지역에 풍부한 대두를 기본원료로 판상재료용 접착제의 개발을 마친 상황이며 이를 실용화하기 위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있다. 예를 들면 호주에서는 펄프공정 후 발생하는 흑액을 이용한 리그닌계 접착제를 개발하여 판상재료용 접착제로 사용하고 있으며, 남아프리카공화국에서는 수피에서 추출한 탄닌을 이용하여 판상재료용 친환경성 접착제의 실용화가 이루어 졌다 (Pizzi and Scharfetter, 1978). 미국의 경우 대두를 기본원료로 한 판상재료용 접착제의 개발을 마친 상황이며 이를 실용화하기 위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있으며 대두 단백질과 페놀-레조시놀-포르말린 합성수지를 반응시킨 친환경성 접착제를 개발하여 핑거조인트를 사용한 집성재 생산 및 공학목재제조를 위한 연구가 진행되어 실용화 단계에 접어들고 있다 (United Soybean Board, 2004). 상기의 연구 및 상용화는 용이한 원료 구입이라는 전제 하에 원유 공급의 불확실성, 보유자원의 효율적인 이용 등이라는 목적으로 수행되고 있는 실정이다.

친환경접착제 원료로 사용 가능한 재생가능자원 가운데 유채박은 비교적 높은 단백질 함량으로 인해 접착제용 원료로 잠재성을 가지고 있지만, 짧은 저장기간, 낮은 고형분 함량, 긴 열압시간 등이 예상 단점으로 지적되어 아직 본격적인 이용에는 미치지 못하고 있다. 그러나 최근 합성수지 접착제의 원료인 원유가격의 상승과 친환경접착제에 대한 관심과 함께 석유화학계 접착제를 대신할 수 있는 단백질계 원료를 탐색하는 과정에서 유채박에 대한 사용 가능성에 대해 조사를 하게 되었다. 유채박은 국내에서 바이오디젤을 제조한 후 발생하는 폐기물로 인식되어 일부만 사료나 비료로 사용되고 나머지는 매립 또는 해양투기 하여 처리하였으나, 국제협약인 런던협약으로 기존의 직접매립이나 해양투기를 했던 방법들이 금지되었다. 따라서 그 부산물을 효과적으로 처리할 수 있는 방안이나 기술이 제대로 없는 실정에서 이에 상응한 그 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 사회의 관심과 기술개발에 관한 연구의 필요성이 증가되고 있다. 특히 유채박은 일정 수준의 단백질을 함유하고 있어서 약간의 화학적 처리만 하면 접착제의 원료로 사용하기에 적당하다.

단백질계 접착제의 원리는 단백질 분자가 수용액에서 분산되어 코일화 (coiled)된 구조가 펼쳐지면서, 접촉면적이 증가되어 다른 계면으로 접착되는 원리로 단백질 분자들은 경화과정에서 서로 얽히게 되어 접착강도를 보유하게 되는 것이다 (Lambuth, 1994). 따라서 폐기물로 인식되는 유채박으로부터 단백질을 접착이 가능한 구조로 전환시켜 펼친 구조로 만들면 접착강도를 증대시킬 수 있을 것이며 이에 따라 폐기물로부터 친환경적인 새로운 접착제로의 개발이 가능하리라 생각된다. 특히 단백질계 접착제가 갖고 있는 낮은 강도와 내수성 문제는 기존의

합성수지 접착제를 성능개선용으로 전환시켜 사용하면 더욱 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 단백질계 접착제의 지적되는 단점들은 보완적인 성질을 갖는 다른 접착제와의 합성을 통해 새로운 접착제로의 개발이 가능하며 주요성능이 개선될 수 있다. 특히 단백질계 원료로서 유채박과 성능개선용으로서 페놀계 접착제와의 결합은 중요한 의미를 갖는다. 이들은 버려진 자원인 유채박이 고부가가치의 접착제로 전환된다는 점에서, 합성수지 접착제의 사용을 줄여 휘발성 유기화합물의 방출을 낮추게 되어 친환경적이다. 특히 단백질을 함유한 대두와 페놀수지로 합성된 외장용 접착제의 개발은 내장용에 국한되었던 용도에서 벗어나 구조용으로까지 사용이 확대되어 가고 있는 추세에 비추어 (Yang et al. 2005; Yang et al., 2006), 대두 대신 단백질 원료로 유기폐기물인 유채박을 사용하여 합성한 접착제는 부산물의 재이용 및 자원화에 대한 수요를 충족시킬 수 있을 것으로 보인다.

최근 핫이슈 중에 하나인 새집증후군의 문제를 해결하기 위한 국내 학계 및 산업계 대부분의 연구들은 기존 접착제에서 방출되어 나오는 포름알데히드나 휘발성 유기용매 (VOC)를 대체할 수 있는 새로운 접착제 개발이라는 시도를 배제하고 VOC를 중화시키는 스캐빈저 (scavenger), 캐처 (catcher), 광촉매 또는 방출 속도를 최소화하기 위한 도료 등의 연구에 치중을 하고 있는 실정이다. 다른 연구는 기존 접착제의 변성 또는 VOC 방출의 주원인인 요소수지를 methyl diisocyanate (MDI) 수지로 대체하는 방안 등이 연구되고 있으나 높은 제조비용으로 실용화 단계까지 가기에는 해결해야 될 많은 문제점이 있는 것으로 보고되고 있다.

유채박은 제품 제조과정에서 부산물로도 용이하게 얻을 수 있어서 또 다른 하나의 단백질원으로 고려될 수 있으며 일정 수준의 단백질을 함유하고 있는 유채박을 생물학적·화학적으로 처리하면 접착제의 원료로 전환 사용이 가능하다. 따라서 폐자원인 유채박이 친환경 접착제로 전환되어 각종 목질 판상재료 제조에 적용된다고 하면 현대사회에서 가장 큰 환경문제인 부산물의 재이용 및 자원화와 친환경 목질소재의 개발에 대해 새로운 좌표를 제시할 것으로 보인다.

### 제 3절 유채박 및 유채대의 펠릿 연료용 원료화 제조 기술 개발

새로운 에너지원으로 태양열, 풍력, 조력, 바이오매스 등과 같은 신재생에너지는 과도한 초기 투자라는 장애요인에도 불구하고 여러 선진국에서 과감한 연구, 개발과 보급 정책 등을 추진해오고 있다 (European Bioenergy Network, 2008). 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 신재생에너지 가운데 바이오매스를 이용하여 열 또는 전기를 생산하는 고체 바이오연료가 관심을

받기 시작하여 1990년대 후반부터 괄목한 성장을 거듭하고 있으며, 그 수요는 폭발적으로 늘 것으로 예상되고 있다. 현재 고체 바이오연료 시장은 대부분 목재칩이 차지하고 있으며, 그 수요량은 2006년 약 30,000 톤에서 2010년에는 611,000~3,570,000 톤으로 폭발적으로 증가할 것으로 예상하고 있다 (European Biomass Association). 그러나 목재칩은 고함수율 상태로 오랜 기간 저장할 경우 열량 손실이 매우 크며, 연료 공급 측면에 있어서 벌채 시기와 밀접한 관련성으로 계절적 제한과 저장 및 운송의 문제점으로, 브리켓이나 펠릿과 같이 밀도가 높은 고체 바이오연료에 대한 연구와 상용화가 북미 및 유럽에서 활발히 진행되고 있다. 예를 들면 목재를 원료로 제조한 펠릿은 최근 북미나 유럽에서 가정용의 자동화된 난로나 보일러 연료로 사용되고 있으며, 북유럽에서는 열병합발전소의 연료로도 많이 이용되고 있는 실정이다 (European Bioenergy Network, 2008).

펠릿 또는 브리켓과 같은 고체 바이오연료는 주로 제재공정에서 발생하는 부산물을 이용하여 주로 생산되고 있으나, 이와 같은 원료의 수집을 위한 비용의 상승과 함께 원료 공급 측면에서 안정성을 확보하기 위하여 새로운 원료에 대한 탐색이 필요한 실정이다. 이와 같은 상황에서 목재펠릿 시장이 안정적으로 발전한 유럽에서 농업부산물을 이용하여 제조하는 아그로펠릿 (agropellet)에 대한 관심이 최근 커져가고 있다. 예를 들면 덴마크, 프랑스, 독일 등 13개국에서 총 183,700 톤의 아그로펠릿을 생산하고 있으며, 심지어 프랑스의 FCBA에서는 아그로펠릿과 관련된 품질 기준까지 규정하고 있다 (Wach and Bastian, 2009; CEN/TC, 2003).

국내의 경우 펠릿 제조용 새로운 바이오매스를 찾는 것이 필요한 상황에서 기존에 사용되고 있는 펠릿의 원료가 아니며, 부산물로서 식품 또는 다른 목적의 원료로 사용되지 않음으로써 확보가 용이하고, 결과적으로 가격이 저렴한 원료의 사용이 필요할 것으로 판단된다. 이와 같은 조건을 충족시킬 수 있는 바이오매스로 억새 또는 단별기 관목류와 같은 에너지 생산용 작물이 있다. 이러한 작물은 주로 에너지 생산용 원료로 사용되기 위하여 재배되고 있으나, 식량 생산용으로 더 적합한 용지에서 재배해야 한다는 단점을 가지고 있다 (Han et al., 2009). 다음으로 짚과 같은 농업부산물을 에너지 생산용 원료로 사용할 수 있는데, 이는 식량 대 연료라는 딜레마에서 벗어날 수 있으며, 또한 재배되고 있는 식량용 작물의 가치를 더할 수 있을 것으로 생각한다 (McLaughlin and Walsh, 1998). 아그로펠릿은 에너지 산업 측면에 있어서 바이오매스 이용의 확대를 위하여 큰 잠재력을 가지고 있으나, 유럽의 전체 펠릿 시장에서 아직 신규 아이템인 관계로 시장 규모도 작고, 규격도 미비한 실정인데, 이는 아그로펠릿의 연소 시에 과도한 회분의 발생으로 가정용 사용이 불가능하기 때문으로 추정된다. 따라서 이러한 문제점의 해결을 통하여 국내에서 대량으로 확보가 용이한 농산부산물을 회분량을 포함한 여러 품질이 향상된 아그로펠릿 원료로 이용하는 방안에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 바이오디젤 생산용 원료로 적합한 것으로 밝혀지며 재배면적이 크

게 늘어난 유채를 사용하는 방안을 조사하였다.

유채는 이산화탄소 배출량 감축을 위한 대체에너지용 원료로서의 수요 증가와 늘어나는 휴경지의 효율적 이용이라는 측면에서 독일을 비롯한 유럽을 중심으로 재배면적이 계속 꾸준히 증가하고 있다. 유채 종실의 세계 생산량은 2006년 4,678만 톤에서 매년 5%씩 상승하여 2010년 5,795만 톤으로 증가하였다 (FAO, 2012). 유채의 사용 현황을 보면, 유채의 종실에서 얻은 기름은 주로 식용유 또는 바이오디젤의 원료로 사용되고 있다. 한편 유채씨에서 채유한 후 부산물로 얻은 유채박은 30% 정도의 높은 단백질 함량으로 주로 농업 비료 및 가축 사료로 사용되고 있으며 (Roger and Frank, 1980; Danielsen et al. 1994), 유채박의 단백질 성분을 화학적으로 개량하여 합판 및 단판적층재용 접착제의 원료로 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다 (Yoshi-Stark et al., 2008; Berot et al., 2005; Yang et al., 2011). 이상과 같이 유채박은 효율적인 이용을 위하여 다양한 연구와 상용화가 진행되고 있으나, 줄기와 잎과 같은 부산물은 토양 개량, 사료 및 열원용으로 일부 사용되고 있으며, 대부분은 미이용되고 있다. 따라서 본 연구는 유채로부터 유채유 및 바이오디젤을 생산하는 과정에서 발생하는 농업부산물인 유채대를 아그로펠릿의 원료로 사용하는 방안을 모색하고자 수행하였다.

유채대는 유채씨를 수확한 후 부산물로 발생하는 줄기와 잎으로 확보 가능한 양은 유채씨의 수확량과 거의 동일하며, 따라서 상당한 양의 유채대 확보가 산술적으로 가능하다. 그러나 유채대는 낮은 밀도로 인하여 운송, 취급 및 보관에 어려움과 함께 단위부피당 순에너지량이 낮은데, 이러한 문제점은 유채 재배지 근처에서 펠릿을 생산, 이동식 펠릿 성형기를 이용 그리고 압밀화를 통하여 어느 정도 해결이 가능할 것으로 판단된다. 농업부산물을 펠릿의 원료로 사용할 경우 발생하게 되는 가장 큰 문제점으로 유채대는 목분에 비하여 많은 질소, 황, 염소 그리고 회분을 함유하고 있으며, 이 회분의 용해온도가 낮아 연소 시에 보일러 내에 클링커(clinker) 현상 및 부식을 초래하고, 아울러 연소 후에 많은 양의 대기오염 물질이 발생되어 가정용 보일러 원료로 사용이 불가능한 단점을 가지고 있다 (Boman et al., 2006). 이와 같은 문제는 목재와 같이 회분 함량이 낮은 원료와 혼합하여 펠릿을 제조하거나, 야지 폭로를 통하여 유채대 내에 함유되어 있는 일정량의 회분을 근본적으로 감소시켜 펠릿의 원료로 사용하거나, 또는 회분 제거를 위하여 적절한 장치를 보유한 보일러를 사용함으로써 해결이 가능한 것으로 보고되었다 (Obernberger and Thek, 2004). 따라서 본 연구는 유채로부터 바이오디젤 또는 식용유를 생산한 후 발생하는 부산물인 유채대로부터 바이오에탄올 등의 원료인 당을 회수하고, 나머지 유채대의 가수분해 잔사를 이용하여 아그로펠릿을 제조함으로써 부산물이 전혀 발생하지 않고 유채의 모든 부분을 이용하는 바이오리파이너리용 원료화라는 목적을 달성하기 위하여 수행되었다.

## 제 7 장 연구시설·장비 현황

활용목적	기자재 품목	시설 및 장비 정보	활용 분야
수용성 식이섬유 (펙틴) 추출	분석저울	OHAUS, US/AS-200S	중량 측정
	분석저울	Mettler-Toledo, Switzerland/AG245	중량 측정
	냉장냉동겸 용장치	삼성전자, SRS6250ME, 617L, 냉동냉장겸	시료, 시약, 효소 보관
	건조오븐	건조기, 한백과학, HB-501M	건조 및 보관
	건조오븐	건조기, 한백과학, HB-502L	건조 및 보관
	분광광도계	SHIMADZU,JP/ UV-1601PC	페놀성 화합물 분석
	기체크로마 토그래프	Agilent, US/6890N	시료 성분 분석
	냉장플로어 원심분리기	한일, KR/Mega 17R	침전물 제거 및 식이섬유 분리
	pH측정기	ORION, US/520A	pH 측정 및 설정
	히팅맨틀	(주문제작) 비엠하이테크, BM-FM001, Φ30	고온 전처리 수행
	액체크로마 토그래프	액체 크로마토그래피, Dionex, US/Ultimate 3000	당 및 분해산물 분석
	원심분리기	한일, 로우터 (부품), 10ml	침전물 제거 및 상등액 회수

활용목적	기자재 품목	시설 및 장비 정보	활용 분야
수용성 식이섬유 (펙틴) 추출	회전식진탕기	다솔과학, KR/DS-300S4	항온, 교반을 필요로 하는 효소 반응, 탈지 반응 수행
	덩어리얼음 제조기	일신랩, IF300-150, 200kg/24h, 플레이크형	냉각 및 보관용 얼음 제조
	실험실용반 응기	반응기, 한울, HR-8200, 고온고압반응기	고온 전처리 수행
펠릿 제조	펠릿 성형기 - 피스톤 타입	대한민국/주문 제작	실험용 펠릿 제조
	펠릿 성형기 - 링 타입	대한민국/주문 제작	펠릿 시제품 제조
	겉보기밀도 시험기	대한민국/주문 제작	펠릿 품질 분석
	파쇄기	대한민국/주문 제작	시료 분쇄
	회화로	독일/Witeg	펠릿 품질 분석
	열량계	미국/Parr Instrument	펠릿 품질 분석
	건조기	독일/Witeg	펠릿 품질 분석/시료 준비
접착제 제조	반응기	대한민국/비엠하이테크	접착제 합성
	열압프레스	대한민국/주문 제작	목질계 판상재료 제조
	교반기	대한민국/풍림과학	접착제 제조
	강도시험기	일본/Shimadzu Sci.	접착강도 측정
	건조기	한국/제이오텍/OF-22GW	파이버건조

활용목적	기자재 품목	시설 및 장비 정보	활용 분야
접착제 제조	분쇄기	한국/코리아메디/KMS-200	유채박 미세분쇄
	수분계	미국/ADAM/PMD-53	파이버/유채박함수율측정
	만능재료시험기	한국/대경테크/DTU-900	MDF의 강도시험
	비디오현미경	일본/SCALAR/DG-2	MDF의 내부구조 조사
	띠톱	중국/BOSH China/GSA-900	MDF 시험편 제조
	원형톱	오스트리아/Felder/Hammer B-3	MDF 시험편 제조
	유압프레스	한국/대일기공/DM 817	MDF 제조 (열압)
	전자저울	한국/카스/GP 12K	목재파이버/접착제 중량측정
	원형 교반기	한국/대일기공/200L	목재파이버/접착제 혼합
	디지털 캘리퍼스	일본/Mitutoyo/CD-20CPX	MDF 시험편 치수측정
	자석식 교반기	한국/경덕화학/F-A-1227GD	접착제 배합
	pH 미터	한국/대경랩텍/INOLAB	접착제 pH 측정
	점도계	미국/Brookfield/DV II+pro	유채박 및 접착제의 점도 측정
	디지털 각도기	한국/대창종합기계/Pro-techno	MDF 시험편 측면 직각도 측정
	원형띠톱	대만/대창종합기계/SBW-3501HC	MDF 시험편 제조
가온수조	한국/경덕화학/HTBC-2330AT	MDF 내수시험	

## 제 8 장 참고문헌

1. 강영주. (1991) 유채박 단백질의 정제조건에 따른 이화학적 성질과 기능성에 관한 연구, *한국영양식량학회지* 20, 551-558.
2. 강영주, 이. 강., Kang, D.-S., Yeung-Joo Kang), D.-S. K., and Kang), Y.-J. (1990) 유채박 단백질의 추출 및 정제에 관한 연구, *한국식품과학회지* 22, 780-785.
3. 권구중, 김남훈, and 차두송. (2009) 국내 시판중인 목재펠릿의 특성, *Journal of Forest Science* 25, 127-130.
4. 권성민, 조재현, 이성재, 권구중, 황병호, 이귀현, 한규성, 차두송, and 김남훈. (2007) 산불피해 소나무재의 목질펠릿으로의 이용가능성 평가, *목재공학* 35, 14-20.
5. 김계식, 양. 고., Koh, J.-S., Kye-Sic Kim), J.-S. K., and Kim), K.-S. (1978) 역류추출 및 등전침전에 의한 유채박 단백질의 분리, *한국식품과학회지* 10, 162-172.
6. 김기은. (1999) 감귤껍질로부터 펙틴 추출공정의 최적화, *산업기술연구소논문집* 6, 1-14.
7. 김순동. (2004) 콩 식이섬유로부터 추출한 헤미셀룰로즈의 식이가 Streptozotocin 유도 당뇨 흰쥐의 혈당과 혈청 콜레스테롤 함량에 미치는 영향, *한국식품영양과학회지* 33, 1119-1125.
8. 김인철. (2001) 유자로부터 펙틴의 추출 및 이화학적 특성, *한국식품영양과학회지* 30, 569-573.
9. 김효중, 허재관, 허철성, and 백영진. (2001) 추출용매가 수용성 사과박 식이섬유의 특성에 미치는 영향, *한국식품과학회지* 33, 161-165.
10. 도정룡, 김은미, 구재근, and 조길석. (1997) 연구논문/국내산 주요 해조류의 식이섬유소의 함량 및 추출조건, *한국수산과학회지* 30, 291-296.
11. 류재윤, 강찬영, 이응수, 서준원, 이현중, and 박현. (2010) 국내산 낙엽송의 톱밥 유형에 따른 펄릿특성에 관한 연구, *목재공학* 38, 49-55.
12. 박상원. (2010) Hydro-thermal Liquefaction Technology 적용 시 유채대를 이용한 Crude oil 생산에 미치는 반응온도의 영향, *유기물자원화* 18, 104-109.
13. 방진기, 이정일, 민경수, and 노승표. (1988) 보문: 유채박 사료화를 위한 유해성분 (Glucosinolate) 개량 육종에 관한 연구-VII. 유채박의 Glucosinolate 함량 유전, *한국육종학회지* 20, 57-62.
14. 석호문. (1996) 밀감 가공부산물에서 추출한 펙틴의 특성, *한국식품영양과학회지* 25, 659-664.

15. 신수정. (2009) 농업부산물인 산업용 대마 (*Cannabis sativa* L.) 목부를 이용한 고밀화 펠릿 연료, *한국자원식물학회지* 22, 293-298.
16. 양인, 안세희, 최인규, 최원실, 김삼성, and 오세창. (2009) 두부비지 가수분해물과 폐늘수지로 조제한 마루판 화장용 접착제의 접착성능, *목재공학* 37, 388-396.
17. 양인, 오세창, 안세희, 최인규, 김용현, 이수민, and 한규성. (2011) 기술자료 (技術資料): 바이오디젤 생산 부산물인 유채박 및 유채대를 이용한 펠릿연료의 제조 및 품질 평가, *한국폐기물자원순환학회지* 28, 89-96.
18. 여진기. (2003) 고밀화에 의한 현사시 톱밥의 고품연료화, *임산에너지* 22, 54-59.
19. 오세창, 안세희, 최인규, 정한섭, 윤영호, and 양인. (2008) 두부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용, *목재공학* 36, 30-38.
20. 은종방. (2003) 배 추출 펙틴이 2K1C 고혈압 흰쥐의 혈압, 혈장 Renin, ANP 및 Cardiac Hypertrophy 에 미치는 영향, *한국식품영양과학회지* 32, 700-705.
21. 이승철. (1999) 배박에서 펙틴의 추출을 위한 Exo-polygalacturonase 의 반응조건 검토, *한국식품과학회지* 31, 971-976.
22. 이승철, 육현균, 배성문, 황용일, 최정선, 조용진, Hyun Gyun Yuk, H. G. Y., Sung Moon Bae, S. M. B., Yong Il Hwang, Y. I. H., Choi, J. S., Yong Jin Cho, J. S. C., and Cho, Y. J. (1999) Exo-polygalacturonase 를 이용한 사과박의 펙틴 추출, *한국식품과학회지* 31, 68-73.
23. 이승철, 육현균, 황용일, 최정선, and 조용진. (1999) 미생물 발효 생물공학: *Bacillus subtilis* IFO 12113 유래 Protopectinase 를 이용한 사과박의 펙틴 추출, *한국응용생명화학회지 (구 한국농화학회지)* 42, 1-5.
24. 이영미, 김승기, 박지원, and 어중혁. (2012) 호박 과피로부터 추출한 펙틴의 물리화학적 특성, *산업식품공학* 16, 403-407.
25. 이현유. (1997) 미장에서 추출한 식이섬유추출물의 특성 및 제빵에의 응용, *한국식품과학회지* 29, 502-508.
26. 정지은, and 최용희. (2008) 미강유래 식이섬유 헤미셀룰로오스의 추출 공정 최적화, *한국식품저장유통학회지 (구 농산물저장유통학회지)* 15, 532-541.
27. 정한섭, 김호용, 안세희, 오세창, 양인, and 최인규. (2011) 산 및 알칼리 처리에 의한 유채박의 유리당 추출, *한국식품영양과학회지* 40, 1575-1581.
28. 최동원. (1996) 효소에 의한 사과 세포벽 펙틴 추출, *한국식품영양학회지* 9, 413-418.
29. 최윤상, 정종연, 최지훈, 한두정, 김학연, 이미애, 김현욱, 백현동, and 김천제. (2008) 보문: 미장에서 추출한 식이섬유 첨가가 유화형 소시지의 품질 특성에 미치는 영향, *한국*

축산식품학회지 28, 14-20.

30. 최윤상, 정종연, 최지훈, 한두정, 김학연, 이미애, 심소연, 백현동, and 김천제. (2007) 미강 추출 식이섬유 혼합물을 첨가한 돈육 유회물의 품질특성, *한국축산식품학회지* 27, 228-234.
31. 최정선, and 조용진. (2000) 연구논문/추출방법에 따른 사과 펙틴의 특성 비교, *산업식품공학* 4, 70-75.
32. 한규성. (2012) 기획특집: 목질계 바이오매스 에너지화; 목재펠릿 산업의 동향과 전망, *공업화학전망* 15, 54-61.
33. 황재관. (1999) 사과박의 펙틴 추출을 위한 압출 공정 모형화, *한국식품과학회지* 31, 1011-1016.
34. Riebel, M. J., Torgusen, P. L., Roos, K. D., Anderson, D. E. and Gruber, C. : Bio-composite material and method of making, U.S. Patent, 5,635,123 (1997).
35. Kuo, M. L., Liu, Z. and Jane, J. L. : Corn starch as copolymer in plywood phenolic adhesives, in Proceedings of Corn Utilization Conference V., St. Louis, MO (1994).
36. 농수산물 무역정보 : 농산물 수입 현황. <http://www.kati.net> (assess date: March 03, 2008).
37. 한국산업규격 : 보통합판 KS F 3101 (2006).
38. 한국산업규격 : 포름알데히드 방산량 측정방법. KS M 1998-4 (2005).
39. Statistical Analysis System Institute : SAS/STAT User's guide. Cary, NC (2002).
40. 한국산업규격. 2006. 보통합판 KS F 3101.
41. 한국산업규격. KS F 3101 보통합판. 지식경제부 기술표준원.
42. 한국산업규격. 2001. KS F 2198 목재의 밀도 및 비중 측정 방법. 지식경제부 기술표준원.
43. 한국산업규격. 2001. KS F 2199 목재의 함수율 측정 방법. 지식경제부 기술표준원.
44. 한국산업규격. 2005. KS F 3119 수장용 단판 적층재. 지식경제부 기술표준원. .
45. 한국산업규격. 2008. KS F 2160 접착목재제품의 침지 박리 시험방법. 지식경제부 기술표준원. .
46. 한국산업규격. KS F 3200 섬유판.
47. 한국산업규격. KS F 3111 무늬목치장 합판 플로어링보드.
48. 한국산업규격. KS F 3126 치장 목질 플로어링보드.
49. 한국산업규격. KS M 1998-4 건축내장재의 포름알데히드 방산량 측정 - 제4부: 데시케이터법.

50. International Standard Organization(ISO). 2010. Timber structures - laminated veneer lumber - Structural properties. ISO/FDIS 22390.
51. European Bioenergy Network : Use of renewable energy and biomass in EU 27, 2006, <http://www.eubionet.net/default.asp?SivuID=25346> (2008) (Access date: May 05, 2010).
52. European Biomass Association : Statistics of bioenergy, <http://www.aebiom.org/?cat=5> (2008) (Access date: May 07, 2010).
53. 한규성 : 목질바이오매스를 이용한 펠릿연료의 제조, 한국신·재생에너지학회 2006년도 추계학술대회논문집, pp. 521-524 (2006)
54. 한규성, 최돈하 : 포플러로부터 고밀화연료의 제조, 임산에너지, Vol. 21, No. 3, pp. 59-65 (2002).
55. 이수민, 이오규, 안병준, 최석환, 조성택, 김외정 : 저탄소녹색성장시대 청정에너지 목재 펠릿, 산림과학속보, 국립산림과학원, pp. 09-02 (2009).
56. Association of Official Analytical Chemists : Analytical methods for chemical composition, 15th ed., Academic Press, Inc., Arlington, VA, pp. 313-319 (1990).
57. 국립산림과학원 : 목질펠릿 품질 규격, 국립산림과학원 고시 제 2009-2호 (2009).
58. Obernberger I. and Thek, G. : Physical characterization and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, Biomass and Bioenergy Vol 27, pp. 653-669 (2004)
59. 한규성 : 한국 펠릿산업의 현황과 전망, 환경미디어, No. 269, pp. 62-64 (2011).
60. Wach, E. and Bastian, M. : Final report on producers, traders and consumers of mixed biomass pellets, Baltic Energy Conservation Agency (2009).
61. EN14961-6 : Solid biofuels - Fuel specifications and classes Part 6: Non-woody pellets for non-industrial use, European Committee for Standardization.
62. European Nation Committee for Standardization. 2003. Solid biofuels - Fuel specification and classes, CEN/TC 335-WG 2 N94. Brussels, Belgium.
63. Food Agriculture Organization. 2012. Food and Agricultural commodities production, <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> (Access date: February 11, 2013).
64. Han, G.S., I. Yang and M. Sagong. 2012. Investigation of the basic properties of agricultural residues as a raw material for the production of agropellets and the evaluation of their fuel characteristics. J. of Korean Society of Waste Management 29(2):169-179 (in Korean).

65. Lim, W.S. and J.W. Lee. 2012. Enzymatic hydrolysis condition of pretreated corncob by oxalic acid to improve ethanol production. *J. of Korean Wood Sci. and Tech.* 40(4):294-301 (in Korean).
66. Yang, I., H.S. Chang, S.C. Oh, S.H. Ahn, I.G. Choi, Y.H. Kim and G.S. Han. 2013. Effects of binder addition and immersion treatment on the qualities of rape stalk-based agropellts. *J. of Korean Society of Waste Management* (in Review, in Korean).
67. 김광수. 2009. 생산량 증대를 위한 유체의 적기 파종법. *농업기술회보* 46(6):20-21.
68. Sundman, M. R., A. Larsen, E. Vestin and A. Weibull. 2007. Formaldehyde emission –Comparison of different standard methods. *Atmospheric Environment* 41(15): 3193 - 3202.
69. Que, Zeli and T. Furuno. 2007. Formaldehyde emission from wood products: relationship between the values by the Chamber method and those by the Desiccator test. *Wood Science and Technology* 41(3): 267-279
70. (1972) 2330. Rapeseed: toxic offenders traced?: Oliver, S. L., McDonald, B. E. & Opuszyńska, T. (1971). Weight gain, protein utilization, and liver histochemistry of rats fed low- and high-thiogluconide-content rapeseed meals. *Can. J. Physiol. Pharmac.* 49, 448. Nera, E. A., Beare-Rogers, J. L. & Heggtveit, H. A. (1971). Cardiotoxicity of rapeseed oil. *Am. J. Path.* 62, 34a, *Food and Cosmetics Toxicology* 10, 279-280.
71. (1995) Singular membrane technology in pectin production, *Membrane Technology* 1995, 5.
72. (1995) The effect of supplemental pectin on fecal short-chain fatty acid (SCFA) production in patients with ulcerative colitis (UC) and irritable bowel syndrome (IBS): W. Treem, N Ahsan, M Shoup, G Kastoff, T Lerer, C Justinich, J Hyams. Division of Pediatric GI and Nutrition, Hartford Hospital, University of Connecticut School of Medicine, Farmington, CT, *Gastroenterology* 108, A700.
73. (1995) Effects of wheat bran and pectin on the production of fecal short-chain fatty acids (SCFAs): W Treem, N Ahsan, G Kastoff, M Shoup, T Lerer, C Justinich, J Hyams. Division of Pediatric GI and Nutrition, Hartford Hospital, University of Connecticut School of Medicine, Farmington, CT, *Gastroenterology* 108, A700.
74. (1998) Hercules expands pectin production, *Filtration Industry Analyst* 1998, 3.

75. (2000) 00/02751 Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant, *Fuel and Energy Abstracts* 41, 305.
76. (2004) The relevance of a soluble fibre dietary supplement in cardiovascular disease risk management of patients affected by metabolic syndrome (MS): a 1-year, open-label, randomized clinical trial, *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases* 14, 304.
77. (2004) 04/02467 Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake: Öoçimen, D. and Karaosmanoglu, F. *Renewable Energy*, 2004, 29, (5), 779 - 787, *Fuel and Energy Abstracts* 45, 345.
78. Aherne, F. X., and Lewis, A. J. (1978) The nutritive value of Tower rapeseed meal for swine, *Animal Feed Science and Technology* 3, 235-242.
79. Ahn, B. J., Choi, D. H., Han, G.-S., Jeong, H.-S., Ahn, S. H., and Yang, I. (2013) Effects of densification variables on the durability of wood pellets fabricated with *Larix kaem p feri* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust, *Biomass and Bioenergy* 48, 1-9.
80. Ahn, S. H., Oh, S. C., Choi, I., Han, G., Jeong, H., Kim, K., Yoon, Y., and Yang, I. (2010) Environmentally friendly wood preservatives formulated with enzymatic-hydrolyzed okara, copper and/or boron salts, *Journal of hazardous materials* 178, 604-611.
81. Ahvenjärvi, S., Stefanski, T., and Huhtanen, P. (2009) In vitro method for determining the ruminal degradation rate of rapeseed meal protein using <sup>15</sup>N isotope labelled ammonia nitrogen, *Animal Feed Science and Technology* 153, 88-100.
82. Alarcão-Silva, M. L., Gil Azinheira, H., Januário, M. I. N., Leitão, M. C. A., and Curado, T. C. (1996) Production of hypocaloric jellies of grape juice with sunflower pectin, In *Progress in Biotechnology* (Visser, J., and Voragen, A. G. J., Eds.), pp 931-939, Elsevier.
83. Anthon, G. E., and Barrett, D. M. (2010) Changes in pectin methylesterification and accumulation of methanol during production of diced tomatoes, *Journal of Food Engineering* 97, 367-372.
84. AOAC (2006) *Official Methods of Analysis of AOAC International*, Vol. 2, 18 ed., AOAC International, Gaithersburg, MD.
85. Aparecida de Assis, S., Ferreira, B. S., Fernandes, P., Guaglianoni, D. G., Cabral, J.

- M. S., and Oliveira, O. M. M. F. (2004) Gelatin-immobilized pectinmethylesterase for production of low methoxyl pectin, *Food Chemistry* 86, 333-337.
86. Aravind, N., Sissons, M. J., Fellows, C. M., Blazek, J., and Gilbert, E. P. (2012) Effect of inulin soluble dietary fibre addition on technological, sensory, and structural properties of durum wheat spaghetti, *Food Chemistry* 132, 993-1002.
87. Artiss, J. D., Brogan, K., Brucal, M., Moghaddam, M., and Jen, K. L. C. (2006) The effects of a new soluble dietary fiber on weight gain and selected blood parameters in rats, *Metabolism* 55, 195-202.
88. Atia, A., Rammohan, M., Ahn, C., Hebuterne, X., Girard-Pipau, F., and Buchman, A. L. (2009) 899 Pectin Supplementation Increases Colonic Short Chain Fatty Acid Production(SCFA) in Patients with Short Bowel Syndrome(SBS), *Gastroenterology* 136, A-140.
89. Bagherian, H., Zokaee Ashtiani, F., Fouladitajar, A., and Mohtashamy, M. (2011) Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50, 1237-1243.
90. Barbosa, A., Mano, E., and Andrade, C. (2000) Tannin-based resins modified to reduce wood adhesive brittleness, *Forest products journal* 50, 89-92.
91. Basanta, M. F., Ponce, N. M. A., Rojas, A. M., and Stortz, C. A. (2012) Effect of extraction time and temperature on the characteristics of loosely bound pectins from Japanese plum, *Carbohydrate Polymers* 89, 230-235.
92. Bell, J. (1984) Nutrients and toxicants in rapeseed meal: a review, *Journal of Animal Science* 58, 996.
93. Bento, M. H. L., Makkar, H. P. S., and Acamovic, T. (2005) Effect of mimosa tannin and pectin on microbial protein synthesis and gas production during in vitro fermentation of <sup>15</sup>N-labelled maize shoots, *Animal Feed Science and Technology* 123 - 124, Part 1, 365-377.
94. Berlin, A., Maximenko, V., Gilkes, N., and Saddler, J. (2007) Optimization of enzyme complexes for lignocellulose hydrolysis, *Biotechnology and bioengineering* 97, 287-296.
95. Berot, S., Compoin, J., Larre, C., Malabat, C., and Gueguen, J. (2005) Large scale purification of rapeseed proteins (*Brassica napus L.*), *Journal of Chromatography B*

818, 35-42.

96. Berot, S., Compoin, J., Larre, C., Malabat, C., and Gueguen, J. (2005) Large scale purification of rapeseed proteins (*Brassica napus* L.), *Journal of Chromatography B* 818, 35-42.
97. Blaabjerg, K., Carlsson, N. G., Hansen-Møller, J., and Poulsen, H. D. (2010) Effect of heat-treatment, phytase, xylanase and soaking time on inositol phosphate degradation in vitro in wheat, soybean meal and rapeseed cake, *Animal Feed Science and Technology* 162, 123-134.
98. Blais, P., Rogers, P. A., and Charest, P. M. (1992) Kinetic of the production of polygalacturonase and pectin lyase by two closely related *Formae speciales* of *Fusarium oxysporum*, *Experimental Mycology* 16, 1-7.
99. Boman, C., Öhman, M., and Nordin, A. (2006) Trace element enrichment and behavior in wood pellet production and combustion processes, *Energy & fuels* 20, 993-1000.
100. Bos, C., Airinei, G., Mariotti, F., Benamouzig, R., Bérot, S., Evrard, J., Fénart, E., Tomé, D., and Gaudichon, C. (2007) The poor digestibility of rapeseed protein is balanced by its very high metabolic utilization in humans, *The Journal of nutrition* 137, 594-600.
101. Bosscher, D., Van Caillie-Bertrand, M., and Deelstra, H. (2001) Effect of thickening agents, based on soluble dietary fiber, on the availability of calcium, iron, and zinc from infant formulas, *Nutrition* 17, 614-618.
102. Bosscher, D., Van Caillie-Bertrand, M., Van Cauwenbergh, R., and Deelstra, H. (2003) Availabilities of calcium, iron, and zinc from dairy infant formulas is affected by soluble dietary fibers and modified starch fractions, *Nutrition* 19, 641-645.
103. Bourdon, D., and Aumaître, A. (1990) Low-glucosinolate rapeseeds and rapeseed meals: effect of technological treatments on chemical composition, digestible energy content and feeding value for growing pigs, *Animal Feed Science and Technology* 30, 175-191.
104. Breguet, V., Boucher, J., Pesquet, F., Vojinovic, V., von Stockar, U., and Marison, I. W. (2008) Immobilization of rapeseed press-cake in an alginate matrix for the sorption of atrazine, *Water Research* 42, 1606-1612.
105. Briggs, J., Maier, D., Watkins, B., and Behnke, K. (1999) Effect of ingredients and

- processing parameters on pellet quality, *Poultry Science* 78, 1464-1471.
106. Burel, C., Boujard, T., Kaushik, S. J., Boeuf, G., Mol, K. A., Van der Geyten, S., Darras, V. M., Kühn, E. R., Pradet-Balade, B., Quérat, B., Quinsac, A., Krouti, M., and Ribailier, D. (2001) Effects of Rapeseed Meal-Glucosinolates on Thyroid Metabolism and Feed Utilization in Rainbow Trout, *General and Comparative Endocrinology* 124, 343-358.
  107. Burel, C., Boujard, T., Tulli, F., and Kaushik, S. J. (2000) Digestibility of extruded peas, extruded lupin, and rapeseed meal in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and turbot (*Psetta maxima*), *Aquaculture* 188, 285-298.
  108. Caine, W. R., Sauer, W. C., Huang, G. S., Diebold, G., Schollenberger, M., and Mosenthin, R. (2008) Influence of guanidination on apparent ileal digestibility of amino acids in pigs fed diets with soybean meal, rapeseed meal or peas as a protein source, *Livestock Science* 116, 300-308.
  109. Castro, E., Cara, C., Jesus, M. J., and Rivas, V. (2010) Comparison of response surface methodology and artificial neural network applied to enzymatic hydrolysis of rapeseed straw, *Journal of Biotechnology* 150, Supplement, 137.
  110. Castro, E., Díaz, M. J., Cara, C., Ruiz, E., Romero, I., and Moya, M. (2011) Dilute acid pretreatment of rapeseed straw for fermentable sugar generation, *Bioresource Technology* 102, 1270-1276.
  111. Charpentier, N., Bostyn, S., and Coïc, J. P. (1998) Isolation of a rich glucosinolate fraction by liquid chromatography from an aqueous extract obtained by leaching dehulled rapeseed meal (*Brassica napus* L.), *Industrial crops and products* 8, 151-158.
  112. Chawla, R., and Patil, G. (2010) Soluble dietary fiber, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9, 178-196.
  113. Chen, G. L., Zhang, B., Wu, J. G., and Shi, C. H. (2011) Nondestructive assessment of amino acid composition in rapeseed meal based on intact seeds by near-infrared reflectance spectroscopy, *Animal Feed Science and Technology* 165, 111-119.
  114. Chen, K., Zhang, H., Miao, Y., Wei, P., and Chen, J. (2010) Simultaneous saccharification and fermentation of acid-pretreated rapeseed meal for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*, *Enzyme and Microbial Technology* 48, 339-344.

115. Chen, K., Zhang, H., Miao, Y., Wei, P., and Chen, J. (2011) Simultaneous saccharification and fermentation of acid-pretreated rapeseed meal for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*, *Enzyme and Microbial Technology* 48, 339-344.
116. Chinda, D., Nakaji, S., Fukuda, S., Sakamoto, J., Shimoyama, T., Danjo, K., Saito, D., Nakamura, T., Munakata, A., and Sugawara, K. (2003) Comparative study of fermentation of soluble and insoluble dietary fiber using the hydrogen breath test, *Gastroenterology* 124, A263.
117. Choi, C. H., Um, B. H., Kim, Y. S., and Oh, K. K. (2013) Improved enzyme efficiency of rapeseed straw through the two-stage fractionation process using sodium hydroxide and sulfuric acid, *Applied Energy* 102, 640-646.
118. Christiansen, A., Gillespie, R., and Laboratory, F. P. (1985) Potential of carbohydrates for exterior-type adhesives, *Forest*.
119. Collins, S. A., Øverland, M., Skrede, A., and Drew, M. D. (2013) Effect of plant protein sources on growth rate in salmonids: Meta-analysis of dietary inclusion of soybean, pea and canola/rapeseed meals and protein concentrates, *Aquaculture* 400 - 401, 85-100.
120. Concha Olmos, J., and Zúñiga Hansen, M. (2012) Enzymatic depolymerization of sugar beet pulp: Production and characterization of pectin and pectic-oligosaccharides as a potential source for functional carbohydrates, *Chemical Engineering Journal*.
121. Concha Olmos, J., and Zúñiga Hansen, M. E. (2012) Enzymatic depolymerization of sugar beet pulp: Production and characterization of pectin and pectic-oligosaccharides as a potential source for functional carbohydrates, *Chemical Engineering Journal* 192, 29-36.
122. Cordero, T., Marquez, F., Rodriguez-Mirasol, J., and Rodriguez, J. (2001) Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis, *Fuel* 80, 1567-1571.
123. Corino, C., Baldi, A., and Bontempo, V. (1991) Influence of low-glucosinolate rapeseed meal on performance and thyroid hormone status of heavy pigs, *Animal Feed Science and Technology* 35, 321-331.
124. Çulcuoğlu, E., Ünay, E., and Karaosmanoğlu, F. (2002) Rapeseed cake as a biomass

- source, *Energy sources* 24, 329–336.
125. Cunningham, E. (2010) Does Inulin Have the Same Health Benefits as Soluble Dietary Fiber?, *Journal of the American Dietetic Association* 110, 1588.
  126. Danielsen, V., Eggum, B. O., Jensen, S. K., and Sørensen, H. (1994) Dehulled protein-rich rapeseed meal as a protein source for early weaned piglets, *Animal Feed Science and Technology* 46, 239–250.
  127. Dashti, B., Al-Awadi, F., Khalafawi, M. S., Sawaya, W., and Al-Amiri, H. (2003) Soluble and insoluble dietary fibre in thirty-two Kuwaiti dishes, *Food Chemistry* 83, 557–561.
  128. Davies, S. J., McConnell, S., and Bateson, R. I. (1990) Potential of rapeseed meal as an alternative protein source in complete diets for tilapia (*Oreochromis mossambicus* Peters), *Aquaculture* 87, 145–154.
  129. Daxenbichler, M. E., Spencer, G. F., Kleiman, R., VanEtten, C. H., and Wolff, I. A. (1970) Gas-liquid chromatographic determination of products from the progoitrins in crambe and rapeseed meals, *Analytical Biochemistry* 38, 374–382.
  130. de Casabianca-Chassany, M.-L., Boone, C., and Bassères, A. (1992) Eichhornia crassipes systems on three ammonium-containing industrial effluents (pectin, carcass-treatment wastes and manure): Production and purification, *Bioresource Technology* 42, 95–101.
  131. Deshmukh, B., Harfmann, R. G., Conklin, J., Turowski, M., and Lynch, S. (2007) Validation of a size exclusion liquid chromatographic method for determination of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose food gums as soluble dietary fiber in food and food product, *Food Chemistry* 104, 852–857.
  132. Díaz, M. J., Cara, C., Ruiz, E., Romero, I., Moya, M., and Castro, E. (2010) Hydrothermal pre-treatment of rapeseed straw, *Bioresource Technology* 101, 2428–2435.
  133. Donaghy, J. A., and McKay, A. M. (1994) Pectin extraction from citrus peel by polygalacturonase produced on whey, *Bioresource Technology* 47, 25–28.
  134. Ebihara, K., and Nakamoto, Y. (1998) Comparative effect of water-soluble and -insoluble dietary fiber on bowel function in rats fed a liquid elemental diet, *Nutrition Research* 18, 883–891.
  135. Egües, I., Alriols, M. G., Herseczki, Z., Marton, G., and Labidi, J. (2010)

- Hemicelluloses obtaining from rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16, 293-298.
136. Eklund, M., Caine, W. R., Sauer, W. C., Huang, G. S., Diebold, G., Schollenberger, M., and Mosenthin, R. (2012) True and standardized ileal digestibilities and specific ileal endogenous recoveries of crude protein and amino acid in soybean meal, rapeseed meal and peas fed to growing pigs, *Livestock Science* 145, 174-182.
137. El-Batal, A. I., and Abdel Kareem, H. (2001) Phytase production and phytic acid reduction in rapeseed meal by *Aspergillus niger* during solid state fermentation, *Food Research International* 34, 715-720.
138. Elleuch, M., Bedigian, D., Roiseux, O., Besbes, S., Blecker, C., and Attia, H. (2011) Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review, *Food chemistry* 124, 411-421.
139. El-Nawawi, S. A., and Heikal, Y. A. (1995) Production of a low ester pectin by de-esterification of high ester citrus pectin, *Carbohydrate Polymers* 27, 191-195.
140. El-Nawawi, S. A., and Heikal, Y. A. (1995) Factors affecting the production of low-ester pectin gels, *Carbohydrate Polymers* 26, 189-193.
141. El-Nawawi, S. A., and Heikal, Y. A. (1996) Production of pectin pomace and recovery of leach liquids from orange peel, *Journal of Food Engineering* 28, 341-347.
142. Emanuelson, M., Ahlin, K. Å., and Wiktorsson, H. (1993) Long-term feeding of rapeseed meal and full-fat rapeseed of double low cultivars to dairy cows, *Livestock Production Science* 33, 199-214.
143. Fauduet, H., Coic, J. P., Lessire, M., Quinsac, A., Ribailier, D., and Rollin, P. (1995) Rapeseed meal upgrading – pilot scale preparation of rapeseed meal materials with high or low glucosinolate contents, *Animal Feed Science and Technology* 56, 99-109.
144. Fengel, D., and Wegener, G. (1983) *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, de Gruyter.
145. Fenwick, G. R., and Curtis, R. F. (1980) Rapeseed meal and its use in poultry diets. A review, *Animal Feed Science and Technology* 5, 255-298.
146. Fenwick, G. R., Pearson, A. W., Greenwood, N. M., and Butler, E. J. (1981)

- Rapeseed meal tannins and egg taint, *Animal Feed Science and Technology* 6, 421-431.
147. Ferguson, L. R., Robertson, A. M., Watson, M. E., Triggs, C. M., and Harris, P. J. (1995) The effects of a soluble-fibre polysaccharide on the adsorption of carcinogens to insoluble dietary fibres, *Chemico-Biological Interactions* 95, 245-255.
148. Fiems, L. O., Boucqué, C. V., Cottyn, B. G., and Buysse, F. X. (1985) Evaluation of rapeseed meal with low and high glucosinolates as a protein source in calf starters, *Livestock Production Science* 12, 131-143.
149. Fleddermann, M., Fechner, A., Rößler, A., Bähr, M., Pastor, A., Liebert, F., and Jahreis, G. (1999) Nutritional evaluation of rapeseed protein compared to soy protein for quality, plasma amino acids, and nitrogen balance - A randomized cross-over intervention study in humans, *Clinical Nutrition*.
150. Franke, K., Meyer, U., Wagner, H., and Flachowsky, G. (2009) Influence of various iodine supplementation levels and two different iodine species on the iodine content of the milk of cows fed rapeseed meal or distillers dried grains with solubles as the protein source, *Journal of Dairy Science* 92, 4514-4523.
151. Franke, K., Meyer, U., Wagner, H., Hoppen, H. O., and Flachowsky, G. (2009) Effect of various iodine supplementations, rapeseed meal application and two different iodine species on the iodine status and iodine excretion of dairy cows, *Livestock Science* 125, 223-231.
152. Freer, M., and Dove, H. (1984) Rumen degradation of protein in sunflower meal, rapeseed meal and lupin seed placed in nylon bags, *Animal Feed Science and Technology* 11, 87-101.
153. Galanakis, C. M., Tornberg, E., and Gekas, V. (2010) A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction, *LWT - Food Science and Technology* 43, 1009-1017.
154. Garcia, O. E., Infante, R. B., and Rivera, C. J. (1997) Determination of total, soluble and insoluble dietary fibre in two new varieties of *Phaseolus vulgaris* L. using chemical and enzymatic gravimetric methods, *Food Chemistry* 59, 171-174.
155. Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C., and Schnitzer, H. (2010) Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: Effect of catalytic vapor upgrading, *Microporous and Mesoporous Materials* 128, 126-135.

156. Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C., and Schnitzer, H. (2010) Low pressure catalytic co-conversion of biogenic waste (rapeseed cake) and vegetable oil, *Bioresource Technology* 101, 3209-3219.
157. Gonçalves, L. R. B., Giordano, R. C., and Giordano, R. L. C. (1996) A BIDISPERSE MODEL TO STUDY THE PRODUCTION OF ETHANOL FROM STARCH USING ENZYME AND YEAST COIMMOBILIZED IN PECTIN GEL, In *Biomass for Energy and the Environment*, pp 1566-1571, Pergamon, Oxford.
158. Guevara-Cruz, M., Tovar, A. R., Larrieta, E., Canizales-Quinteros, S., and Torres, N. (2010) Increase in HDL-C concentration by a dietary portfolio with soy protein and soluble fiber is associated with the presence of the ABCA1R230C variant in hyperlipidemic Mexican subjects, *Molecular Genetics and Metabolism* 101, 268-272.
159. Guggenbuhl, P., and Simões Nunes, C. (2007) Effects of two phytases on the ileal apparent digestibility of minerals and amino acids in ileo-rectal anastomosed pigs fed on a maize - rapeseed meal diet, *Livestock Science* 109, 261-263.
160. Gummadi, S. N., and Kumar, D. S. (2008) Batch and fed batch production of pectin lyase and pectate lyase by novel strain *Debaryomyces nepalensis* in bioreactor, *Bioresource Technology* 99, 874-881.
161. Gunness, P., Flanagan, B. M., and Gidley, M. J. (2010) Molecular interactions between cereal soluble dietary fibre polymers and a model bile salt deduced from <sup>13</sup>C NMR titration, *Journal of Cereal Science* 52, 444-449.
162. Gunness, P., Flanagan, B. M., Shelat, K., Gilbert, R. G., and Gidley, M. J. (2012) Kinetic analysis of bile salt passage across a dialysis membrane in the presence of cereal soluble dietary fibre polymers, *Food Chemistry* 134, 2007-2013.
163. Guo, W., and Beta, T. (2013) Phenolic acid composition and antioxidant potential of insoluble and soluble dietary fibre extracts derived from select whole-grain cereals, *Food Research International* 51, 518-525.
164. Guzey, D., Kim, H. J., and McClements, D. J. (2004) Factors influencing the production of o/w emulsions stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin - pectin membranes, *Food Hydrocolloids* 18, 967-975.
165. Han, H., Li, W., and Xie, F. (1998) P2A48 - Microdetermination of individual isothiocyanates (ITC), vinyloxazolidinethione (VOT) and nitriles (RCN) in rapeseed cake and dregs, *Toxicology Letters* 95, Supplement 1, 104-105.

166. Hannan, J. M. A., Rokeya, B., Faruque, O., Nahar, N., Mosihuzzaman, M., Azad Khan, A. K., and Ali, L. (2003) Effect of soluble dietary fibre fraction of *Trigonella foenum graecum* on glyceemic, insulinemic, lipidemic and platelet aggregation status of Type 2 diabetic model rats, *Journal of Ethnopharmacology* 88, 73-77.
167. Hansen, M. A., Kristensen, J. B., Felby, C., and Jørgensen, H. (2011) Pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat straw (*Triticum aestivum* L.) - The impact of lignin relocation and plant tissues on enzymatic accessibility, *Bioresource technology* 102, 2804-2811.
168. Happi Emaga, T., Robert, C., Ronkart, S. N., Wathélet, B., and Paquot, M. (2008) Dietary fibre components and pectin chemical features of peels during ripening in banana and plantain varieties, *Bioresource technology* 99, 4346-4354.
169. Harris, P. (1990) *Food gels*, Elsevier.
170. Haskell, W. L., Spiller, G. A., Jensen, C. D., Ellis, B. K., and Gates, J. E. (1992) Role of water-soluble dietary fiber in the management of elevated plasma cholesterol in healthy subjects, *The American Journal of Cardiology* 69, 433-439.
171. Hasunuma, T., Fukusaki, E.-i., and Kobayashi, A. (2003) Methanol production is enhanced by expression of an *Aspergillus niger* pectin methylesterase in tobacco cells, *Journal of Biotechnology* 106, 45-52.
172. Herbert, C., O'Connell, R., Gaulin, E., Salesses, V., Esquerré-Tugayé, M.-T., and Dumas, B. (2004) Production of a cell wall-associated endopolygalacturonase by *Colletotrichum lindemuthianum* and pectin degradation during bean infection, *Fungal Genetics and Biology* 41, 140-147.
173. Hernández-Silva, L., Piñón-Escobedo, C., Cano-Camacho, H., Zavala-Páramo, M. G., Acosta-Rodríguez, I., and López-Romero, E. (2007) Comparison of fungal growth and production of extracellular pectin lyase activity by pathogenic and non-pathogenic races of *Colletotrichum lindemuthianum* cultivated under different conditions, *Physiological and Molecular Plant Pathology* 70, 88-95.
174. Herrero, M., Cifuentes, A., and Ibañez, E. (2006) Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review, *Food chemistry* 98, 136-148.
175. Higgs, D. A., McBride, J. R., Markert, J. R., Dosanjh, B. S., Plotnikoff, M. D., and Clarke, W. C. (1982) Evaluation of Tower and Candle rapeseed (canola) meal and

- Bronowski rapeseed protein concentrate as protein supplements in practical dry diets for juvenile chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*), *Aquaculture* 29, 1–31.
176. Holck, J., Hjernø, K., Lorentzen, A., Vignæs, L. K., Hemmingsen, L., Licht, T. R., Mikkelsen, J. D., and Meyer, A. S. (2011) Tailored enzymatic production of oligosaccharides from sugar beet pectin and evidence of differential effects of a single DP chain length difference on human faecal microbiota composition after in vitro fermentation, *Process Biochemistry* 46, 1039–1049.
  177. Holt, G., Blodgett, T., and Nakayama, F. (2006) Physical and combustion characteristics of pellet fuel from cotton gin by-products produced by select processing treatments, *Industrial crops and products* 24, 204–213.
  178. Hoshino, M., Tanaka, M., Terada, A., Sasaki, M., and Goto, M. (2009) Characteristics of pectin extracted from citrus peel using subcritical water, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 108, Supplement 1, S144–S145.
  179. Hristov, A. N., Domitrovich, C., Wachter, A., Cassidy, T., Lee, C., Shingfield, K. J., Kairenius, P., Davis, J., and Brown, J. (2011) Effect of replacing solvent-extracted canola meal with high-oil traditional canola, high-oleic acid canola, or high-erucic acid rapeseed meals on rumen fermentation, digestibility, milk production, and milk fatty acid composition in lactating dairy cows, *Journal of Dairy Science* 94, 4057–4074.
  180. Huang, S., Liang, M., Lardy, G., Huff, H. E., Kerley, M. S., and Hsieh, F. (1995) Extrusion processing of rapeseed meal for reducing glucosinolates, *Animal Feed Science and Technology* 56, 1–9.
  181. Huuskonen, A. (2009) The effect of cereal type (barley versus oats) and rapeseed meal supplementation on the performance of growing and finishing dairy bulls offered grass silage-based diets, *Livestock Science* 122, 53–62.
  182. Huuskonen, A., Khalili, H., and Joki-Tokola, E. (2007) Effects of three different concentrate proportions and rapeseed meal supplement to grass silage on animal performance of dairy-breed bulls with TMR feeding, *Livestock Science* 110, 154–165.
  183. Iglesias, M. T., and Lozano, J. E. (2004) Extraction and characterization of sunflower pectin, *Journal of Food Engineering* 62, 215–223.
  184. Igor, A. L. B., and Elvira, Z. H. M. Antihypertensive activity of different protein

- hydrolysates from defatted rapeseed meal, *New Biotechnology* 29, Supplement, S227-S228.
185. Im, K., Ravi, A., Kumar, D., Kuttan, R., and Maliakel, B. (2012) An enhanced bioavailable formulation of curcumin using fenugreek-derived soluble dietary fibre, *Journal of Functional Foods* 4, 348-357.
186. Imeson, A. (1997) *Thickening and gelling agents for food*, Aspen Pub.
187. Isken, F., Klaus, S., Osterhoff, M., Pfeiffer, A. F. H., and Weickert, M. O. (2010) Effects of long-term soluble vs. insoluble dietary fiber intake on high-fat diet-induced obesity in C57BL/6J mice, *The Journal of Nutritional Biochemistry* 21, 278-284.
188. Jackson, C. L., Dreaden, T. M., Theobald, L. K., Tran, N. M., Beal, T. L., Eid, M., Gao, M. Y., Shirley, R. B., Stoffel, M. T., and Kumar, M. V. (2007) Pectin induces apoptosis in human prostate cancer cells: correlation of apoptotic function with pectin structure, *Glycobiology* 17, 805-819.
189. Jensen, C. D., Haskell, W., and Whittam, J. H. (1997) Long-Term Effects of Water-Soluble Dietary Fiber in the Management of Hypercholesterolemia in Healthy Men and Women, *The American Journal of Cardiology* 79, 34-37.
190. Jensen, S. K., Liu, Y. G., and Eggum, B. O. (1995) The effect of heat treatment on glucosinolates and nutritional value of rapeseed meal in rats, *Animal Feed Science and Technology* 53, 17-28.
191. Jeong, H. S., Kim, H. Y., Ahn, S. H., Oh, S. C., Yang, I., and Choi, I. G. (2013) Effects of combination processes on the extraction of pectins from rapeseed cake (*Brassica napus* L.), *Food chemistry* 139, 9-15.
192. Jiang, Y., Du, Y., Zhu, X., Xiong, H., Woo, M. W., and Hu, J. (2011) Physicochemical and comparative properties of pectins extracted from *Akebia trifoliata* var. *australis* peel, *Carbohydrate Polymers* 87, 1663-1669.
193. Jiang, Y., Du, Y., Zhu, X., Xiong, H., Woo, M. W., and Hu, J. (2012) Physicochemical and comparative properties of pectins extracted from *Akebia trifoliata* var. *australis* peel, *Carbohydrate Polymers* 87, 1663-1669.
194. Jin, X., Li, J. F., Huang, P. Y., Dong, X. Y., Guo, L. L., Yang, L., Cao, Y. C., Wei, F., Zhao, Y. D., and Chen, H. (2010) Immobilized protease on the magnetic nanoparticles used for the hydrolysis of rapeseed meals, *Journal of Magnetism and*

*Magnetic Materials* 322, 2031–2037.

195. Jing, Y., and Chi, Y. J. (2013) Effects of twin-screw extrusion on soluble dietary fibre and physicochemical properties of soybean residue, *Food Chemistry* 138, 884–889.
196. Jones, O., Decker, E. A., and McClements, D. J. (2010) Thermal analysis of  $\beta$ -lactoglobulin complexes with pectins or carrageenan for production of stable biopolymer particles, *Food Hydrocolloids* 24, 239–248.
197. Joye, D. D., and Luzio, G. A. (2000) Process for selective extraction of pectins from plant material by differential pH, *Carbohydrate Polymers* 43, 337–342.
198. Karagöz, P., Rocha, I. V., Özkan, M., and Angelidaki, I. (2012) Alkaline peroxide pretreatment of rapeseed straw for enhancing bioethanol production by Same Vessel Saccharification and Co-Fermentation, *Bioresource Technology* 104, 349–357.
199. Karaosmanoğlu, F., Tetik, E., and Göllü, E. (1999) Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant, *Fuel Processing Technology* 59, 1–12.
200. Kawakatsu, T., Trägårdh, G., and Trägårdh, C. (2001) Production of W/O/W emulsions and S/O/W pectin microcapsules by microchannel emulsification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 189, 257–264.
201. Kim, W. C., Lee, D. Y., Lee, C. H., and Kim, C. W. (2004) Optimization of narirutin extraction during washing step of the pectin production from citrus peels, *Journal of Food Engineering* 63, 191–197.
202. Kintner III, P. K., and Buren, J. P. (1982) Carbohydrate Interference and Its Correction in Pectin Analysis Using the m-Hydroxydiphenyl Method, *Journal of Food Science* 47, 756–759.
203. Ko, H.-S., Fujiwara, H., Yokoyama, Y., Ohno, N., Amachi, S., Shinoyama, H., and Fujii, T. (2005) Inducible production of alcohol oxidase and catalase in a pectin medium by *Thermoascus aurantiacus* IFO 31693, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 99, 290–292.
204. Kokkonen, T., Tuori, M., Leivonen, V., and Syrjälä-Qvist, L. (2000) Effect of silage dry matter content and rapeseed meal supplementation on dairy cows. 1. Milk production and feed utilisation, *Animal Feed Science and Technology* 84, 213–228.
205. Kokkonen, T., Tuori, M., and Syrjälä-Qvist, L. (2000) Effect of silage dry matter

- content and rapeseed meal supplementation on dairy cows: 2. Rumen fermentation and digesta passage rate, *Animal Feed Science and Technology* 84, 229-242.
206. Konishi, C., Matsui, T., Park, W., Yano, H., and Yano, F. (1999) Heat treatment of soybean meal and rapeseed meal suppresses rumen degradation of phytate phosphorus in sheep, *Animal Feed Science and Technology* 80, 115-122.
207. Koubala, B. B., Kansci, G., Mbome, L. I., Crépeau, M. J., Thibault, J. F., and Ralet, M. C. (2008) Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels, *Food Hydrocolloids* 22, 1345-1351.
208. Koubala, B. B., Mbome, L. I., Kansci, G., Tchouanguép Mbiapo, F., Crepeau, M. J., Thibault, J. F., and Ralet, M. C. (2008) Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions, *Food Chemistry* 106, 1202-1207.
209. Kowalczyk, J., Robinson, J. J., and Otwinowska, A. (1982) The digestion in the small intestine of young bulls of the protein of rapeseed meal treated or untreated with formaldehyde, *Animal Feed Science and Technology* 7, 225-232.
210. Kowalski, Z. M. (1997) Rumen fermentation, nutrient flow to the duodenum and digestibility in bulls fed calcium soaps of rapeseed fatty acids and soya bean meal coated with calcium soaps, *Animal Feed Science and Technology* 69, 289-303.
211. Kratchanova, M., Stoilova, A., Panchev, I., and Richnev, A. (1995) Characteristics and application of pectin extracts in cigarette production, *Food Hydrocolloids* 9, 97-102.
212. Kulkarni, S. G., and Vijayanand, P. (2010) Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* L.), *LWT - Food Science and Technology* 43, 1026-1031.
213. Kuo, M., Myers, D. J., Heemstra, H., Curry, D., Adams, D. O., and Stokke, D. D. (2001) Soybean-based adhesive resins and composite products utilizing such adhesives, Google Patents.
214. Kyriazakis, I., and Emmans, G. C. (1992) Selection of a diet by growing pigs given choices between foods differing in contents of protein and rapeseed meal, *Appetite* 19, 121-132.
215. Laarveld, B., and Christensen, D. A. (1976) Rapeseed Meal in Complete Feeds for

- Dairy Cows, *Journal of Dairy Science* 59, 1929–1935.
216. Lahaye, L., Ganier, P., Thibault, J. N., Riou, Y., and Sève, B. (2008) Impact of wheat grinding and pelleting in a wheat-rapeseed meal diet on amino acid ileal digestibility and endogenous losses in pigs, *Animal Feed Science and Technology* 141, 287–305.
217. Lambuth, A. L. (1977) Soybean glues, *Handbook of Adhesives* 2, 172–180.
218. Lambuth, A. L. (2003) Protein adhesives for wood, *Handbook of adhesive technology*, 457.
219. Larbier, Z. M., Chagneau, A., and Lessire, M. (1991) Effect of protein intake on true digestibility of amino acids in rapeseed meals for adult roosters force fed with moistened feed, *Animal Feed Science and Technology* 34, 255–260.
220. Larbier, Z. M., Chagneau, A. M., and Lessire, M. (1991) Bioavailability of lysine in rapeseed and soyabean meals determined by digestibility trial in cockerels and chick growth assay, *Animal Feed Science and Technology* 35, 237–246.
221. Larbier, Z. M., Chagneau, A. M., and Lessire, M. (1991) Effect of protein intake on true digestibility of amino acids in rapeseed meals for adult roosters force fed with moistened feed, *Animal Feed Science and Technology* 34, 255–260.
222. Lawrence, T. L. J., Rowan, T. G., Preston, M. R., and Turtle, L. P. (1995) Effect of total intact glucosinolate intake from rapeseed meals with or without thioglucosidase (EC 3.2.3.1) or copper additions to the diet on the concentrations of 1-cyano-2-hydroxy-3-butene in the ileal digesta and faeces of growing pigs, *Animal Feed Science and Technology* 51, 183–192.
223. Lee, P. A., and Hill, R. (1985) Studies on rapeseed meal from different varieties of rape in the diets of gilts. I. Effects on attainment of puberty, ovulation rate, conception and embryo survival of the first litter, *British Veterinary Journal* 141, 581–591.
224. Lee, P. A., Hill, R., and Ross, E. J. (1985) Studies on rapeseed meal from different varieties of rape in the diets of gilts. II. Effects on farrowing performance of gilts, performance of their piglets to weaning and subsequent conception of the gilts, *British Veterinary Journal* 141, 592–602.
225. Lehuger, S., Gabrielle, B., and Gagnaire, N. (2009) Environmental impact of the substitution of imported soybean meal with locally-produced rapeseed meal in dairy

- cow feed, *Journal of Cleaner Production* 17, 616–624.
226. Li, B. W., Andrews, K. W., and Pehrsson, P. R. (2002) Individual Sugars, Soluble, and Insoluble Dietary Fiber Contents of 70 High Consumption Foods, *Journal of Food Composition and Analysis* 15, 715–723.
227. Liang, R.-h., Chen, J., Liu, W., Liu, C.-m., Yu, W., Yuan, M., and Zhou, X.-q. (2012) Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds, *Carbohydrate Polymers* 87, 76–83.
228. Lim, J., Yoo, J., Ko, S., and Lee, S. (2012) Extraction and characterization of pectin from Yuza (*Citrus junos*) pomace: A comparison of conventional-chemical and combined physical - enzymatic extractions, *Food Hydrocolloids* 29, 160–165.
229. Liu, J. X., Yao, J., Yan, B., Yu, J. Q., and Shi, Z. Q. (2001) Effects of mulberry leaves to replace rapeseed meal on performance of sheep feeding on ammoniated rice straw diet, *Small Ruminant Research* 39, 131–136.
230. Liu, L., Cao, J., Huang, J., Cai, Y., and Yao, J. (2010) Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark, *Bioresource technology* 101, 3268–3273.
231. Liu, Y., Shi, J., and Langrish, T. A. G. (2006) Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels, *Chemical Engineering Journal* 120, 203–209.
232. Liu, Y., Smits, B., Steg, A., Jongbloed, R., Jensen, S. K., and Eggum, B. O. (1995) Crambe meal: digestibility in pigs and rats in comparison with rapeseed meal, *Animal Feed Science and Technology* 52, 257–270.
233. Liu, Y. G., Zhou, M. Q., and Liu, M. L. (1994) A survey of nutrients and toxic factors in commercial rapeseed meal in China and evaluation of detoxification by water extraction, *Animal Feed Science and Technology* 45, 257–270.
234. López-Perea, P., Schwarz, P. B., Figueroa, J. D. C., and Hernández-Estrada, Z. J. (2012) Effect of  $\beta$ -glucans on viscoelastic properties of barley kernels and their relationship to structure and soluble dietary fibre, *Journal of Cereal Science* 56, 595–602.
235. Lu, X., Zhang, Y., and Angelidaki, I. (2009) Optimization of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-catalyzed hydrothermal pretreatment of rapeseed straw for bioconversion to ethanol: Focusing on pretreatment at high solids content, *Bioresource Technology* 100, 3048–3053.

236. Lüdke, H., and Schöne, F. (1988) Copper and iodine in pig diets with high glucosinolate rapeseed meal. I. Performance and thyroid hormone status of growing pigs fed on a diet with rapeseed meal treated with copper sulphate solution or untreated and supplements of iodine, copper or a quinoxaline derivative, *Animal Feed Science and Technology* 22, 33-43.
237. Luo, Y., Ai, Q., Mai, K., Zhang, W., Xu, W., and Zhang, Y. (2012) Effects of dietary rapeseed meal on growth performance, digestion and protein metabolism in relation to gene expression of juvenile cobia (*Rachycentron canadum*), *Aquaculture* 368 - 369, 109-116.
238. Lv, C., Wang, Y., Wang, L.-j., Li, D., and Adhikari, B. (2013) Optimization of production yield and functional properties of pectin extracted from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers* 95, 233-240.
239. Magné, J., Mariotti, F., Tsikas, D., Tomé, D., and Huneau, J.-F. (2008) P31. Rapeseed protein included in a high-fat meal reduces oxidative/nitrosative stress and loss in nitric oxide bioavailability in a rat model of postprandial vascular endothelial dysfunction, *Nitric Oxide* 19, Supplement, 50.
240. Mahajan, A., and Dua, S. (1998) Improvement of functional properties of rapeseed (*Brassica campestris* var toria) meal by reducing antinutritional factors employing enzymatic modification, *Food Hydrocolloids* 12, 349-355.
241. Marbach, I., Harel, E., and Mayer, A. M. (1985) Pectin, a second inducer for laccase production by *Botrytis cinerea*, *Phytochemistry* 24, 2559-2561.
242. Marquez Moreno, M. C., and Fernandez Cuadrado, V. (1993) Enzymic hydrolysis of vegetable proteins: mechanism and kinetics, *Process Biochemistry* 28, 481-490.
243. Marsmana, G. J. P., Gruppen, H., van Zuilichem, D. J., Resink, J. W., and Voragen, A. G. J. (1995) The influence of screw configuration on the in vitro digestibility and protein solubility of soybean and rapeseed meals, *Journal of Food Engineering* 26, 13-28.
244. Martín-Cabrejas, M. A., Díaz, M. F., Aguilera, Y., Benítez, V., Mollá, E., and Esteban, R. M. (2008) Influence of germination on the soluble carbohydrates and dietary fibre fractions in non-conventional legumes, *Food Chemistry* 107, 1045-1052.
245. Masmoudi, M., Besbes, S., Chaabouni, M., Robert, C., Paquot, M., Blecker, C., and Attia, H. (2008) Optimization of pectin extraction from lemon by-product with

- acidified date juice using response surface methodology, *Carbohydrate Polymers* 74, 185-192.
246. Massé, J. (1992) Water-soluble dietary fiber and low-density lipoprotein cholesterol, *The American Journal of Cardiology* 70, 840.
247. Mathew, A. K., Chaney, K., Crook, M., and Humphries, A. C. (2011) Dilute acid pre-treatment of oilseed rape straw for bioethanol production, *Renewable Energy* 36, 2424-2432.
248. May, C. D. (1990) Industrial pectins: Sources, production and applications, *Carbohydrate Polymers* 12, 79-99.
249. May, C. D. (1997) *Pectins*, A. Imeson ed., Blackie Academic and Professional, London.
250. Mazhari Mousavi, S. M., Hosseini, S. Z., Resalati, H., Mahdavi, S., and Rasooly Garmaroody, E. Papermaking potential of rapeseed straw, a new agricultural-based fiber source, *Journal of Cleaner Production*.
251. McEvoy, J. L., Thurn, K. K., and Chatterjee, A. K. (1987) Expression of the E. coli *lexA+* gene in *Erwinia carotovora* subsp. *carotovora* and its effect on production of pectin lyase and carotovoricin, *FEMS Microbiology Letters* 42, 205-208.
252. McLaughlin, S., and Walsh, M. (1998) Evaluating environmental consequences of producing herbaceous crops for bioenergy, *Biomass and Bioenergy* 14, 317-324.
253. Meca, G., Meneghelli, G., Ritieni, A., Mañes, J., and Font, G. (2012) Influence of different soluble dietary fibers on the bioaccessibility of the minor *Fusarium* mycotoxin beauvericin, *Food and Chemical Toxicology* 50, 1362-1368.
254. Mehta, P. (1985) Studies on glycosidases: Effect of carbohydrates and amino acids on the production of pectin methyl galacturonase by *Alternaria* species, *Zentralblatt für Mikrobiologie* 140, 431-434.
255. Mohnen, D. (2008) Pectin structure and biosynthesis, *Current opinion in plant biology* 11, 266-277.
256. Molist, F., de Segura, A. G., Gasa, J., Hermes, R. G., Manzanilla, E. G., Anguita, M., and Pérez, J. F. (2009) Effects of the insoluble and soluble dietary fibre on the physicochemical properties of digesta and the microbial activity in early weaned piglets, *Animal Feed Science and Technology* 149, 346-353.
257. Mollea, C., Chiampo, F., and Conti, R. (2008) Extraction and characterization of

- pectins from cocoa husks: A preliminary study, *Food chemistry* 107, 1353–1356.
258. Monro, J. A. (1993) A nutritionally valid procedure for measuring soluble dietary fibre, *Food Chemistry* 47, 187–193.
259. Moser, D., Eckerstorfer, M., Pascher, K., Essl, F., and Zulka, K. P. (2013) Potential of genetically modified oilseed rape for biofuels in Austria: Land use patterns and coexistence constraints could decrease domestic feedstock production, *Biomass and Bioenergy* 50, 35–44.
260. Naczk, M., Amarowicz, R., Sullivan, A., and Shahidi, F. (1998) Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review, *Food chemistry* 62, 489–502.
261. Nagel, F., Slawski, H., Adem, H., Tressel, R.-P., Wysujack, K., and Schulz, C. (2012) Albumin and globulin rapeseed protein fractions as fish meal alternative in diets fed to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* W.), *Aquaculture* 354 - 355, 121–127.
262. Nagel, F., von Danwitz, A., Tusche, K., Kroeckel, S., van Bussel, C. G. J., Schlachter, M., Adem, H., Tressel, R.-P., and Schulz, C. (2012) Nutritional evaluation of rapeseed protein isolate as fish meal substitute for juvenile turbot (*Psetta maxima* L.) – Impact on growth performance, body composition, nutrient digestibility and blood physiology, *Aquaculture* 356 - 357, 357–364.
263. Naghshineh, M., Olsen, K., and Georgiou, C. A. (2013) Sustainable production of pectin from lime peel by high hydrostatic pressure treatment, *Food Chemistry* 136, 472–478.
264. Nakao, M., Ogura, Y., Satake, S., Ito, I., Iguchi, A., Takagi, K., and Nabeshima, T. (2002) Usefulness of soluble dietary fiber for the treatment of diarrhea during enteral nutrition in elderly patients, *Nutrition* 18, 35–39.
265. Näsi, J. M., Helander, E. H., and Partanen, K. H. (1995) Availability for growing pigs of minerals and protein of a high phytate barley–rapeseed meal diet treated with *Aspergillus niger* phytase or soaked with whey, *Animal Feed Science and Technology* 56, 83–98.
266. Nighojkar, A., Srivastava, S., and Kumar, A. (1995) Production of low methoxyl pectin using immobilized pectinesterase bioreactors, *Journal of Fermentation and Bioengineering* 80, 346–349.

267. Nioi, C., Kapel, R., Rondags, E., and Marc, I. (2012) Selective extraction, structural characterisation and antifungal activity assessment of napins from an industrial rapeseed meal, *Food Chemistry* 134, 2149–2155.
268. Oh, Y., Sellers Jr, T., Kim, M. G., and Strickland, R. C. (1994) Evaluation of phenol-formaldehyde OSB resins modified with lignin residues from acid-hydrolyzed waste newsprint, *Forest products journal* 44, 25–29.
269. Olivares, M., Aceituno, H., Neiman, G., Rivera, E., and Sellers Jr, T. (1995) Lignin-modified phenolic adhesives for bonding radiata pine plywood, *Forest products journal* 45, 63–67.
270. Opałka, M., Dusza, L., Kozirowski, M., Staszkiwicz, J., Lipiński, K., and Tywończuk, J. (2001) Effect of long-term feeding with graded levels of low glucosinolate rapeseed meal on endocrine status of gilts and their piglets, *Livestock Production Science* 69, 233–243.
271. Owens, H., and Western Regional Research Laboratory, A., Calif (1952) *Methods used at Western Regional Research Laboratory for extraction and analysis of pectic materials*, Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, Agricultural Research Administration, US Department of Agriculture, Albany, CA.
272. Özçimen, D., and Karaosmanoğlu, F. (2004) Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renewable Energy* 29, 779–787.
273. Pagan, J., and Ibarz, A. (1999) Extraction and rheological properties of pectin from fresh peach pomace, *Journal of Food Engineering* 39, 193–201.
274. Pagán, J., Ibarz, A., Llorca, M., Pagán, A., and Barbosa-Cánovas, G. (2001) Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace, *Food research international* 34, 605–612.
275. Pagán, J., Ibarz, A., Llorca, M., Pagán, A., and Barbosa-Cánovas, G. V. (2001) Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace, *Food Research International* 34, 605–612.
276. Pakarinen, A., Zhang, J., Brock, T., Maijala, P., and Viikari, L. (2012) Enzymatic accessibility of fiber hemp is enhanced by enzymatic or chemical removal of pectin, *Bioresource technology* 107, 275–281.
277. Pal Vig, A., and Walia, A. (2001) Beneficial effects of *Rhizopus oligosporus* fermentation on reduction of glucosinolates, fibre and phytic acid in rapeseed

- (Brassica napus) meal, *Bioresource Technology* 78, 309–312.
278. Palanivel, M., Sharma, K., and Dutta, N. (2012) Effect of replacing groundnut cake with raw or water soaked rapeseed–mustard (*Brassica juncea*) cake on growth and thyroid status in kids, *Small Ruminant Research* 106, 98–102.
279. Panchev, I. N., Kirtchev, N. A., and Kratchanov, C. G. (1994) On the production of low esterified pectins by acid maceration of pectic raw materials with ultrasound treatment, *Food Hydrocolloids* 8, 9–17.
280. Park, W. Y., Matsui, T., Yano, F., and Yano, H. (2000) Heat treatment of rapeseed meal increases phytate flow into the duodenum of sheep, *Animal Feed Science and Technology* 88, 31–37.
281. Parkar, S. G., Redgate, E. L., Wibisono, R., Luo, X., Koh, E. T. H., and Schröder, R. (2010) Gut health benefits of kiwifruit pectins: Comparison with commercial functional polysaccharides, *Journal of Functional Foods* 2, 210–218.
282. Parmar, I., and Rupasinghe, H. P. V. (2013) Bio-conversion of apple pomace into ethanol and acetic acid: Enzymatic hydrolysis and fermentation, *Bioresource technology* 130, 613–620.
283. Pasquier, B., Armand, M., Guillon, F., Castelain, C., Borel, P., Barry, J.-L., Pleroni, G., and Lairon, D. (1996) Viscous soluble dietary fibers alter emulsification and lipolysis of triacylglycerols in duodenal medium in vitro, *The Journal of Nutritional Biochemistry* 7, 293–302.
284. Pastuszewska, B., Jablecki, G., Buraczewska, L., Dakowski, P., Taciak, M., Matyjek, R., and Ochtabinska, A. (2003) The protein value of differently processed rapeseed solvent meal and cake assessed by in vitro methods and in tests with rats, *Animal Feed Science and Technology* 106, 175–188.
285. Pastuszewska, B., Jabłęcki, G., Buraczewska, L., Dakowski, P., Taciak, M., Matyjek, R., and Ochtabińska, A. (2003) The protein value of differently processed rapeseed solvent meal and cake assessed by in vitro methods and in tests with rats, *Animal Feed Science and Technology* 106, 175–188.
286. Pastuszewska, B., Jabłęcki, G., Świąch, E., Buraczewska, L., and Ochtabińska, A. (2000) Nutritional value of rapeseed meal containing lecithin gums precipitated with citric acid, *Animal Feed Science and Technology* 86, 117–123.
287. Peressini, D., and Sensidoni, A. (2009) Effect of soluble dietary fibre addition on

- rheological and breadmaking properties of wheat doughs, *Journal of Cereal Science* 49, 190–201.
288. Piccoli-Valle, R. H., Passos, F. J. V., Brandi, I. V., Peternelli, L. A., and Silva, D. O. (2003) Influence of different mixing and aeration regimens on pectin lyase production by *Penicillium griseoroseum*, *Process Biochemistry* 38, 849–854.
289. Piccoli da Silva, L., and de Lourdes Santorio Ciocca, M. (2005) Total, insoluble and soluble dietary fiber values measured by enzymatic - gravimetric method in cereal grains, *Journal of Food Composition and Analysis* 18, 113–120.
290. Pinheiro, E. s. R., Silva, I. M. D. A., Gonzaga, L. V., Amante, E. R., Teófilo, R. F., Ferreira, M. M. C., and Amboni, R. D. M. C. (2008) Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology, *Bioresource Technology* 99, 5561–5566.
291. Pińkowska, H., Wolak, P., and Oliveros, E. (2013) Application of Doehlert matrix for determination of the optimal conditions of hydrothermolysis of rapeseed meal in subcritical water, *Fuel* 106, 258–264.
292. Plaami, S., and Kumpulainen, J. (1994) Soluble and Insoluble Dietary Fiber Contents of Various Breads, Pastas, and Rye Flours on the Finnish Market, 1990 - 1991, *Journal of Food Composition and Analysis* 7, 134–143.
293. Plaami, S. P., and Kumpulainen, J. T. (1993) Soluble and Insoluble Dietary Fiber and  $\beta$ -Glucan Contents in Domestic and Imported Breakfast Cereals Consumed in Finland, *Journal of Food Composition and Analysis* 6, 307–315.
294. Poulsen, M., Jensen, B. B., and Engberg, R. M. (2012) The effect of pectin, corn and wheat starch, inulin and pH on in vitro production of methane, short chain fatty acids and on the microbial community composition in rumen fluid, *Anaerobe* 18, 83–90.
295. Pourbafrani, M., Forgács, G., Horváth, I. S., Niklasson, C., and Taherzadeh, M. J. (2010) Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes, *Bioresource Technology* 101, 4246–4250.
296. Pracros, P., Couranjou, C., and Moreau, R. (1992) Effects on growth and respiration due to the ingestion of the rapeseed meal glucosinolates in young larvae of *Tenebrio molitor*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology* 103, 391–395.

297. Ptichkina, N. M., Markina, O. A., and Rumyantseva, G. N. (2008) Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes, *Food Hydrocolloids* 22, 192-195.
298. Qian, J., Yang, Q., Sun, F., He, M., Chen, Q., Yun, Z., and Qin, L. (2013) Cogeneration of biodiesel and nontoxic rapeseed meal from rapeseed through in-situ alkaline transesterification, *Bioresource Technology* 128, 8-13.
299. Qiu, L.-p., Zhao, G.-l., Wu, H., Jiang, L., Li, X.-f., and Liu, J.-j. (2010) Investigation of combined effects of independent variables on extraction of pectin from banana peel using response surface methodology, *Carbohydrate Polymers* 80, 326-331.
300. Querner, P., Bruckner, A., Drapela, T., Moser, D., Zaller, J. G., and Frank, T. (2013) Landscape and site effects on Collembola diversity and abundance in winter oilseed rape fields in eastern Austria, *Agriculture, Ecosystems & Environment* 164, 145-154.
301. Quinsac, A., Lessire, M., Krouti, M., Ribailier, D., Coïc, J. P., Fauduet, H., and Rollin, P. (1994) Improvement in the nutritive value of high and low glucosinolate rapeseed meal by aqueous extraction, *Animal Feed Science and Technology* 48, 265-272.
302. Raghavendra, S., Ramachandra Swamy, S., Rastogi, N., Raghavarao, K., Kumar, S., and Tharanathan, R. (2006) Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber, *Journal of Food Engineering* 72, 281-286.
303. Ramachandran, S., Singh, S. K., Larroche, C., Soccol, C. R., and Pandey, A. (2007) Oil cakes and their biotechnological applications - A review, *Bioresource technology* 98, 2000-2009.
304. Ramirez-Santiago, C., Ramos-Solis, L., Lobato-Calleros, C., Peña-Valdivia, C., Vernon-Carter, E. J., and Alvarez-Ramírez, J. (2010) Enrichment of stirred yogurt with soluble dietary fiber from *Pachyrhizus erosus* L. Urban: Effect on syneresis, microstructure and rheological properties, *Journal of Food Engineering* 101, 229-235.
305. Ramulu, P., and Udayasekhara Rao, P. (2003) Total, insoluble and soluble dietary fiber contents of Indian fruits, *Journal of Food Composition and Analysis* 16, 677-685.
306. Rashid, U., and Anwar, F. (2008) Production of biodiesel through optimized

- alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel* 87, 265-273.
307. Reginatto, V., Amante, E. R., Gerhardy, K., Kunst, S., and Duran, N. (2009) Biodegradation and ecotoxicological assessment of pectin production wastewater, *Journal of Environmental Sciences* 21, 1613-1619.
308. Rehman, H. U., Qader, S. A. U., and Aman, A. (2012) Polygalacturonase: Production of pectin depolymerising enzyme from *Bacillus licheniformis* KIBGE IB-21, *Carbohydrate Polymers* 90, 387-391.
309. Rolin, C., and De Vries, J. (1990) *Pectin*, P. Harris ed., Elsevier, London.
310. Romero García, J. M., Ación Fernández, F. G., and Fernández Sevilla, J. M. (2012) Development of a process for the production of l-amino-acids concentrates from microalgae by enzymatic hydrolysis, *Bioresource technology* 112, 164-170.
311. Ros, J. M., Saura, D., Coll, L., Moliner, M., and Laencina, J. (1996) Oligouronides production in a membrane reactor by enzymatic degradation of pectins from Citrus peel. A preliminary study, In *Progress in Biotechnology* (Visser, J., and Voragen, A. G. J., Eds.), pp 983-990, Elsevier.
312. Ros, J. M., Schols, H. A., and Voragen, A. G. J. (1996) Extraction, characterisation, and enzymatic degradation of lemon peel pectins, *Carbohydrate Research* 282, 271-284.
313. Rowan, T. G., Lawrence, T. L. J., and Kershaw, S. J. (1991) Effects of dietary copper and a probiotic on glucosinolate concentrations in ileal digesta and in faeces of growing pigs given diets based on rapeseed meals, *Animal Feed Science and Technology* 35, 247-258.
314. Roy, S., Freake, H. C., and Fernandez, M. L. (2002) Gender and hormonal status affect the regulation of hepatic cholesterol 7 $\alpha$ -hydroxylase activity and mRNA abundance by dietary soluble fiber in the guinea pig, *Atherosclerosis* 163, 29-37.
315. Ruiz-Roso Calvo de Mora, B., and Conde, L. P.-O. (2010) Avance de resultados sobre consumo de fibra en España y beneficios asociados a la ingesta de fibra insoluble, *Revista Española de Nutrición Comunitaria* 16, 147-153.
316. Rungrodnimitchai, S. (2011) Novel source of pectin from young sugar palm by microwave assisted extraction, *Procedia Food Science* 1, 1553-1559.
317. Sahari, M. A., Akbarian M, A., and Hamedi, M. (2003) Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin, *Food*

*Chemistry* 83, 43-47.

318. Saka, S., and Kusdiana, D. (2001) Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80, 225-231.
319. Sakai, T., Sakamoto, T., Hallaert, J., and Vandamme, E. J. (1993) [ Pectin, Pectinase, and Protopectinase: Production, [ Properties, and Applications, In *Advances in Applied Microbiology* (Saul, N., and Allen, I. L., Eds.), pp 213-294, Academic Press.
320. Salman, H., Bergman, M., Djaldetti, M., Orlin, J., and Bessler, H. (2008) Citrus pectin affects cytokine production by human peripheral blood mononuclear cells, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 62, 579-582.
321. Santos, J. D. G., Espeleta, A. F., Branco, A., and de Assis, S. A. (2013) Aqueous extraction of pectin from sisal waste, *Carbohydrate Polymers* 92, 1997-2001.
322. Sañudo-Barajas, J. A., Labavitch, J., Greve, C., Osuna-Enciso, T., Muy-Rangel, D., and Siller-Cepeda, J. (2009) Cell wall disassembly during papaya softening: Role of ethylene in changes in composition, pectin-derived oligomers (PDOs) production and wall hydrolases, *Postharvest Biology and Technology* 51, 158-167.
323. Sari, M., Naserian, A. A., and Valizadeh, R. (2009) Effects of abomasal pectin infusion on milk production, digestion and nitrogen utilization pattern of lactating Saanen dairy goats, *Small Ruminant Research* 84, 1-7.
324. Sari, Y. W., Bruins, M. E., and Sanders, J. P. M. (2013) Enzyme assisted protein extraction from rapeseed, soybean, and microalgae meals, *Industrial crops and products* 43, 78-83.
325. Satoh, H., Hara, T., Murakawa, D., and Takata, K. (2009) W1683 Soluble Dietary Fibers Protect Against Indomethacin-Induced Small Intestinal Lesions in Cats, *Gastroenterology* 136, A-716-A-717.
326. Schaarmann, G., Schneider, J., Zorn, A., Schubert, K., Flachowsky, G., and Jahreis, G. (1999) Influence of soluble dietary fibre on the faecal excretion of tocopherol and blood lipids in women, *Nutrition Research* 19, 689-695.
327. Schöne, F., Kirchheim, U., Schumann, W., and Lüdke, H. (1996) Apparent digestibility of high-fat rapeseed press cake in growing pigs and effects on feed intake, growth and weight of thyroid and liver, *Animal Feed Science and Technology* 62, 97-110.

328. Schöne, F., Lüdke, H., Hennig, A., and Jahreis, G. (1988) Copper and iodine in pig diets with high glucosinolate rapeseed meal. II. Influence of iodine supplements for rations with rapeseed meal untreated or treated with copper ions on performance and thyroid hormone status of growing pigs, *Animal Feed Science and Technology* 22, 45-59.
329. Schöne, F., Winnefeld, K., Kirchner, E., Grün, M., Lüdke, H., and Hennig, A. (1990) Copper and iodine in pig diets with high glucosinolate rapeseed meal. 3. Treatment of rapeseed meal with copper, and the effect of iodine supplementation on trace element status and some related blood (serum) parameters, *Animal Feed Science and Technology* 30, 143-154.
330. Schwesinger, W. H., Kurtin, W. E., Page, C. P., Stewart, R. M., and Johnson, R. (1999) Soluble dietary fiber protects against cholesterol gallstone formation, *The American Journal of Surgery* 177, 307-310.
331. Setälä, J., and Syrjälä-Qvist, L. (1984) Degradation of crude protein and quality of undegradable protein in untreated or formaldehyde-treated rapeseed meal, *Animal Feed Science and Technology* 12, 19-27.
332. Sherry, C. L., Kim, S. S., Dilger, R. N., Bauer, L. L., Moon, M. L., Tapping, R. I., Fahey Jr, G. C., Tappenden, K. A., and Freund, G. G. (2010) Sickness behavior induced by endotoxin can be mitigated by the dietary soluble fiber, pectin, through up-regulation of IL-4 and Th2 polarization, *Brain, Behavior, and Immunity* 24, 631-640.
333. Sherry, C. L., Kim, S. S., Dilger, R. N., Chung, B. M., Bauer, L. L., Tapping, R. I., Fahey Jr, G. C., Tappenden, K. A., and Freund, G. G. (2009) 110. Dietary soluble fiber alters Th1/Th2 balance in c57bl/6j mice improving LPS-induced fever and anorexia, *Brain, Behavior, and Immunity* 23, Supplement 2, S55.
334. Siddiqui, I. R., Wood, P. J., and Khanzada, G. (1973) A di-D-galactosyl-myo-inositol from rapeseed (*Brassica campestris*) meal, *Carbohydrate Research* 29, 255-258.
335. Siljander-Rasi, H., Valaja, J., Alaviuhkola, T., Rantamäki, P., and Tupasela, T. (1996) Replacing soya bean meal with heat-treated, low-glucosinolate rapeseed meal does not affect the performance of growing-finishing pigs, *Animal Feed Science and Technology* 60, 1-12.

336. Smets, K., Adriaensens, P., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., and Yperman, J. (2011) Flash pyrolysis of rapeseed cake: Influence of temperature on the yield and the characteristics of the pyrolysis liquid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90, 118-125.
337. Smits, J. P., Janssens, R. J. J., Knol, P., and Bol, J. (1994) Modelling of the glucosinolate content in solid-state fermentation of rapeseed meal with fuzzy logic, *Journal of Fermentation and Bioengineering* 77, 579-581.
338. Souza, F. N., Gebara, C., Ribeiro, M. C. E., Chaves, K. S., Gigante, M. L., and Grosso, C. R. F. (2012) Production and characterization of microparticles containing pectin and whey proteins, *Food Research International* 49, 560-566.
339. Sowbhagya, H., Suma, P., Mahadevamma, S., and Tharanathan, R. (2007) Spent residue from cumin—a potential source of dietary fiber, *Food chemistry* 104, 1220-1225.
340. Ståhl, M., and Berghel, J. (2011) Energy efficient pilot-scale production of wood fuel pellets made from a raw material mix including sawdust and rapeseed cake, *Biomass and Bioenergy* 35, 4849-4854.
341. Stake, P. E., Owens, M. J., and Schingoethe, D. J. (1973) Rapeseed, Sunflower, and Soybean Meal Supplementation of Calf Rations, *Journal of Dairy Science* 56, 783-788.
342. Steele, P. H., Kreibicha, R. E., Steynberg, P. J., and Hemingway, R. W. (1998) Finger jointing green southern yellow pine with a soy-based adhesive, *Adhesives Age*.
343. Stefański, T., Ahvenjärvi, S., Huhtanen, P., and Shingfield, K. J. (2013) Metabolism of soluble rapeseed meal (*Brassica rapa* L.) protein during incubations with buffered bovine rumen contents in vitro, *Journal of Dairy Science* 96, 440-450.
344. Sturaro, A., Rella, R., Parvoli, G., Ferrara, D., and Doretto, L. (2003) Chemical evidence and risks associated with soybean and rapeseed meal fermentation, *Chemosphere* 52, 1259-1262.
345. Subuh, A. M. H., Rowan, T. G., and Lawrence, T. L. J. (1994) Effect of heat or formaldehyde treatment and differences in basal diet on the rumen degradability of protein in soyabean meal and in rapeseed meals of different glucosinolate content, *Animal Feed Science and Technology* 49, 297-310.

346. Subuh, A. M. H., Rowan, T. G., and Lawrence, T. L. J. (1995) Toxic moieties in ruminal and duodenal digesta and in milk, and hepatic integrity in cattle given diets based on rapeseed meals of different glucosinolate contents either untreated or treated with heat or formaldehyde, *Animal Feed Science and Technology* 52, 51-61.
347. Subuh, A. M. H., Rowan, T. G., and Lawrence, T. L. J. (1996) Effect of heat or formaldehyde treatment on the rumen degradability and intestinal tract apparent digestibility of protein in soya-bean meal and in rapeseed meals of different glucosinolate content, *Animal Feed Science and Technology* 57, 257-265.
348. Sun, Y., and Cheng, J. J. (2005) Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production, *Bioresource technology* 96, 1599-1606.
349. Svihus, B., Newman, C. W., Newman, R. K., and Selmer-Olsen, I. (1997) Changes in extract viscosity, amino acid content, and soluble and insoluble  $\beta$ -glucan and dietary fibre content of barley during different high moisture storage conditions, *Animal Feed Science and Technology* 64, 257-272.
350. Takahashi, T., Nakamura, A., Kato, M., Maeda, H., Mandella, R. C., Broadmeadow, A., and Ruckman, S. A. (2003) Soluble soybean fiber: a 3-month dietary toxicity study in rats, *Food and Chemical Toxicology* 41, 1111-1121.
351. Telmo, C., Lousada, J., and Moreira, N. (2010) Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood, *Bioresource Technology* 101, 3808-3815.
352. Theuwissen, E., and Mensink, R. P. (2008) Water-soluble dietary fibers and cardiovascular disease, *Physiology & Behavior* 94, 285-292.
353. Thomke, S., Pettersson, H., Neil, M., and Håkansson, J. (1998) Skeletal muscle goitrin concentration and organ weights in growing pigs fed diets containing rapeseed meal, *Animal Feed Science and Technology* 73, 207-215.
354. Trocino, A., Fragkiadakis, M., Majolini, D., Carabaño, R., and Xiccato, G. (2011) Effect of the increase of dietary starch and soluble fibre on digestive efficiency and growth performance of meat rabbits, *Animal Feed Science and Technology* 165, 265-277.
355. Tsuyumu, S., and Chatterjee, A. K. (1984) Pectin Iyase production in *Erwinia chrysanthemi* and other soft-rot *Erwinia* species, *Physiological Plant Pathology* 24, 291-302.

356. Turowski, M., Deshmukh, B., Harfmann, R., Conklin, J., and Lynch, S. (2007) A method for determination of soluble dietary fiber in methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose food gums, *Journal of Food Composition and Analysis* 20, 420-429.
357. Ucar, S., and Ozkan, A. R. (2008) Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake, *Bioresource technology* 99, 8771-8776.
358. Uçkun Kiran, E., Salakkam, A., Trzcinski, A. P., Bakir, U., and Webb, C. (2012) Enhancing the value of nitrogen from rapeseed meal for microbial oil production, *Enzyme and Microbial Technology* 50, 337-342.
359. Van der Riet, W., Wight, A., Cilliers, J., and Datel, J. (1989) Food chemical investigation of tofu and its byproduct okara, *Food Chemistry* 34, 193-202.
360. van Norren, K., Dijk, F. J., van't Land, B., Garssen, J., Vriesema, A., Berkhout, B., and Jeeninga, R. E. (2009) P272 PECTIN DERIVED ACIDIC OLIGOSACCHARIDES INHIBIT NFKB-MEDIATED HIV-1 PRODUCTION IN VITRO, *Clinical Nutrition Supplements* 4, 139-140.
361. Vanhatalo, A., Aronen, I., and Varvikko, T. (1995) Intestinal nitrogen digestibility of heat-moisture treated rapeseed meals as assessed by the mobile-bag method in cows, *Animal Feed Science and Technology* 55, 139-152.
362. Voo, W. P., Ravindra, P., Tey, B. T., and Chan, E. S. (2011) Comparison of alginate and pectin based beads for production of poultry probiotic cells, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 111, 294-299.
363. Vriesmann, L. C., Teófilo, R. F., and Lúcia de Oliveira Petkowicz, C. (2012) Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid, *LWT-Food Science and Technology*.
364. Vriesmann, L. C., Teófilo, R. F., and Petkowicz, C. L. O. (2011) Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology, *Carbohydrate Polymers* 84, 1230-1236.
365. Walker, J. T. (1996) Crambe and rapeseed meal as soil amendments: nematicidal potential and phytotoxic effects, *Crop Protection* 15, 433-437.
366. Walter, R., Rao, M., Sherman, R., and Cooley, H. (1985) Edible fibers from apple pomace, *Journal of Food Science* 50, 747-749.
367. Wang, L., Yang, X. L., Rachel, K., Wang, Y., Tong, D. L., Ye, M., and Jiang, X.

- (2013) Combined Use of Alkaline Slag and Rapeseed Cake to Ameliorate Soil Acidity in an Acid Tea Garden Soil, *Pedosphere* 23, 177-184.
368. Wang, L. P., Shen, Q. R., Yu, G. H., Ran, W., and Xu, Y. C. (2012) Fate of biopolymers during rapeseed meal and wheat bran composting as studied by two-dimensional correlation spectroscopy in combination with multiple fluorescence labeling techniques, *Bioresource Technology* 105, 88-94.
369. Wang, R., Shaarani, S. M., Godoy, L. C., Melikoglu, M., Vergara, C. S., Koutinas, A., and Webb, C. (2010) Bioconversion of rapeseed meal for the production of a generic microbial feedstock, *Enzyme and Microbial Technology* 47, 77-83.
370. Wang, S., Chen, F., Wu, J., Wang, Z., Liao, X., and Hu, X. (2007) Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology, *Journal of Food Engineering* 78, 693-700.
371. Wang, Y. C., Chuang, Y. C., and Hsu, H. W. (2008) The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan, *Food chemistry* 106, 277-284.
372. Watanabe, K., Yakou, S., Takayama, K., Isowa, K., and Nagai, T. (1996) Rectal absorption and mucosal irritation of rectal gels containing buprenorphine hydrochloride prepared with water-soluble dietary fibers, xanthan gum and locust bean gum, *Journal of Controlled Release* 38, 29-37.
373. Westbrook, C., Naik, C., Herbinet, O., Pitz, W., Mehl, M., Sarathy, S., and Curran, H. (2011) Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels, *Combustion and Flame* 158, 742-755.
374. Wi, S. G., Chung, B. Y., Lee, Y. G., Yang, D. J., and Bae, H.-J. (2011) Enhanced enzymatic hydrolysis of rapeseed straw by popping pretreatment for bioethanol production, *Bioresource Technology* 102, 5788-5793.
375. Widmer, W., Zhou, W., and Grohmann, K. (2010) Pretreatment effects on orange processing waste for making ethanol by simultaneous saccharification and fermentation, *Bioresource technology* 101, 5242-5249.
376. Wiesenborn, D. P., Wang, J., Chang, K. C., and Schwarz, J. G. (1999) Comparison of continuous and batch processes for pectin extraction from sunflower heads, *Industrial crops and products* 9, 171-181.
377. Wulf, M., and Südekum, K. H. (2005) Effects of chemically treated soybeans and expeller rapeseed meal on in vivo and in situ crude fat and crude protein

- disappearance from the rumen, *Animal Feed Science and Technology* 118, 215-227.
378. Xu, L., and Diosady, L. L. (1997) Rapid method for total phenolic acid determination in rapeseed/canola meals, *Food Research International* 30, 571-574.
379. Yamada, H. (1996) Contribution of pectins on health care, In *Progress in Biotechnology* (Visser, J., and Voragen, A. G. J., Eds.), pp 173-190, Elsevier.
380. Yang, I., Ahn, S., Choi, I., Kim, H. Y., and Oh, S. (2009) Adhesives formulated with chemically modified okara and phenol - resorcinol - formaldehyde for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 398-402.
381. Yang, I., Ahn, S., Choi, I. G., Kim, H. Y., and Oh, S. (2009) Adhesives formulated with chemically modified okara and phenol - resorcinol - formaldehyde for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 398-402.
382. Yang, I., Kuo, M., and Myers, D. J. (2006) Bond quality of soy-based phenolic adhesives in southern pine plywood, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83, 231-237.
383. Yang, I., Kuo, M., Myers, D. J., and Pu, A. (2006) Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites, *Journal of Wood Science* 52, 503-508.
384. Yang, I., and Myers, D. J. (2005) Physical Properties of Hybrid Poplar Flakeboard Bonded with Alkaline Phenolic Soy Adhesives, *목재공학* 33, 66-75.
385. Yang, K., Wang, X., and Wang, Y. (2007) Progress in nanocomposite of biodegradable polymer, *JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY-SEOUL-* 13, 485.
386. Yeoh, S., Shi, J., and Langrish, T. A. G. (2008) Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels, *Desalination* 218, 229-237.
387. Yoshie-Stark, Y., Wada, Y., Schott, M., and Wäsche, A. (2006) Functional and bioactive properties of rapeseed protein concentrates and sensory analysis of food application with rapeseed protein concentrates, *LWT-Food Science and Technology* 39, 503-512.
388. Yoshie-Stark, Y., Wada, Y., and Wäsche, A. (2008) Chemical composition, functional properties, and bioactivities of rapeseed protein isolates, *Food chemistry* 107, 32-39.

389. Zabaniotou, A., Ioannidou, O., and Skoulou, V. (2008) Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels, *Fuel* 87, 1492-1502.
390. Zachariassen, C. B., Larsen, J., van den Berg, F., and Balling Engelsen, S. (2005) Use of NIR spectroscopy and chemometrics for on-line process monitoring of ammonia in Low Methoxylated Amidated pectin production, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 76, 149-161.
391. Zacherl, C., Eisner, P., and Engel, K.-H. (2011) In vitro model to correlate viscosity and bile acid-binding capacity of digested water-soluble and insoluble dietary fibres, *Food Chemistry* 126, 423-428.
392. Zhang, J., and Wang, Z. W. (2013) Soluble dietary fiber from *Canna edulis* Ker by-product and its physicochemical properties, *Carbohydrate Polymers* 92, 289-296.
393. Zhang, M., Bai, X., and Zhang, Z. (2011) Extrusion process improves the functionality of soluble dietary fiber in oat bran, *Journal of Cereal Science* 54, 98-103.
394. Zhongdong, L., Guohua, W., Yunchang, G., and Kennedy, J. F. (2006) Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave, *Carbohydrate Polymers* 64, 548-552.

## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 첨단생산기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 첨단생산기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.