

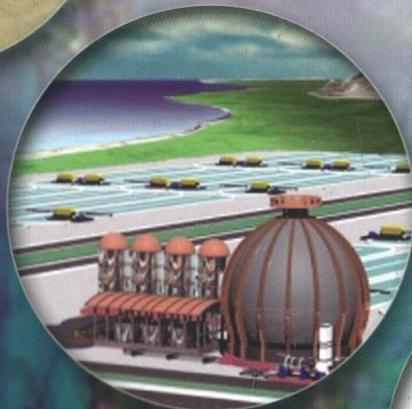
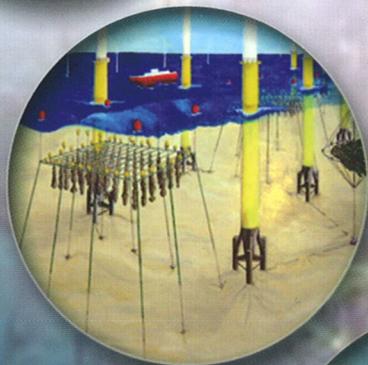
발간등록번호

11-1541000-000242-01

최종보고서

바이오매스용 해조류 대량양식 및 바이오에너지 생산기술 개발 로드맵(타당성조사) 연구

2009. 2



농림수산식품자료실



0017217



농림수산식품부

Ministry of Food, Agriculture, Forestry and Fisheries

발 간 등 록 번 호

11-1541000-000242-01

바이오매스용 해조류 대량양식 및 바이오에너지 생산기술 개발 로드맵(타당성조사) 연구

2009. 2

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

본 보고서를 『바이오매스용 해조류 대량양식 및 바이오에너지 생산기술 개발 로드맵(타당성조사) 연구(연구기간 : 2008. 10~2009. 2)』 기획사업 최종보고서로 제출합니다.

2009. 2

연구기획위원회명 : 해양 바이오매스 기획위원회

연구기획위원장 : 우희철(부경대학교)

연구기획위원 : 김경현(고려대학교)

: 김군도(부경대학교)

: 김형락(부경대학교)

: 백재민(국립수산과학원)

: 서동진(KIST)

: 서영웅(KIST)

: 상병인(KIST)

: 오경근(단국대학교)

: 이지은(성균관대학교)

: 전영중(부산대학교)

: 황은경(국립수산과학원)

목 차

제 1 장 기획사업의 추진배경 및 필요성	1
제 2 장 해양바이오매스 관련 국내외 연구 동향	4
1. 세계 해조류 생산량 동향	4
2. 일본 “아폴로 & 포세이돈 구상 2025”	8
3. 논문 및 특허 동향	10
4. 국내외 연구 동향	11
제 3 장 해양바이오매스 기술체계도	29
1. 주요 기술 분류	29
2. 기술의 범위 및 내용	29
2.1. 바이오매스용 해조류 대량양식 기술	29
2.2. 해조류 전처리 및 당화기술	45
2.2.1. 물리적 방법	47
2.2.2. 화학적 방법	48
2.2.3. 생물학적 방법	50
2.3. 바이오연료 생산기술	59
2.3.1. 당화플랫폼	59
2.3.2. 혐기성소화플랫폼	76
2.3.3. 열화학플랫폼	86
2.4. 발효/전처리 부산물 활용기술	102
3. 기술로드맵	118
4. 추진전략	119
제 4 장 해양바이오매스 개발의 파급효과	120
1. 기술적 기대효과	120
2. 경제·산업적 파급효과	122
3. 사회·문화적 파급효과	126
제 5 장 기획성과물의 활용방안	127
1. 국가정책 측면	127
2. 연구개발 측면	127
3. 산업화 측면	128
제 6 장 결론 및 제언	129
참 고 문 헌	132

제 1 장 기획사업의 추진배경 및 필요성

1. 추진배경

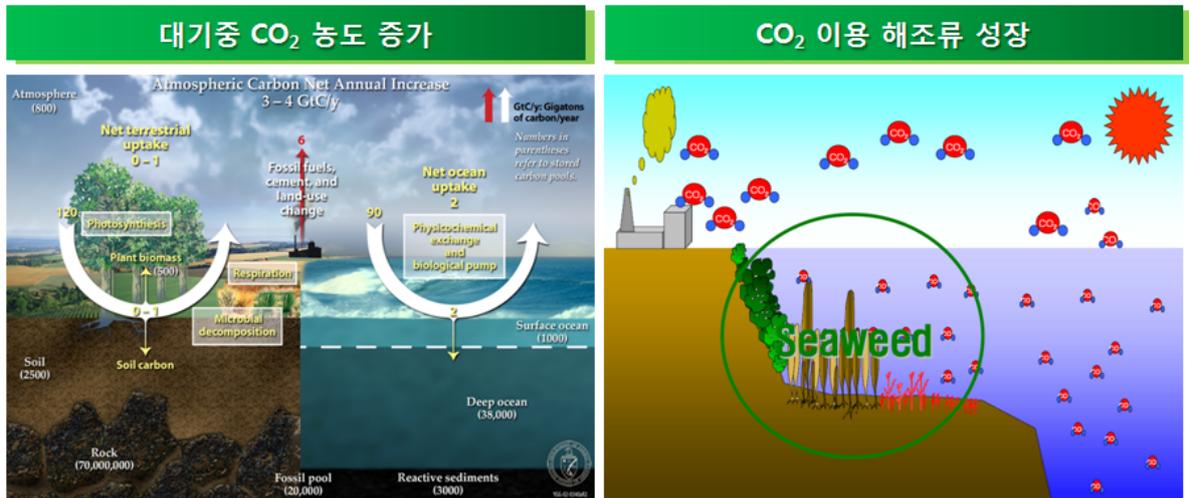
- 최근 석유자원 고갈로 인한 원유 수급의 불안정성과 개발도상국의 급격한 경제성장으로 인한 세계 에너지 소비량 증가로 석유자원을 무기화하려는 움직임이 활발하여 국가에너지 안보가 위기에 직면하고 있다.
- 또한 기존 화석연료 사용 시 발생하는 문제점인 공해 및 온실가스 발생의 획기적 감축이 가능한 그린에너지의 개발이 요구되고 있으며 이들은 기후변화협약 대응 및 에너지 자립을 달성하게 하는 국가발전의 한 축으로 성장할 수 있을 것이다.



[그림] 자원환경의 변화와 위기

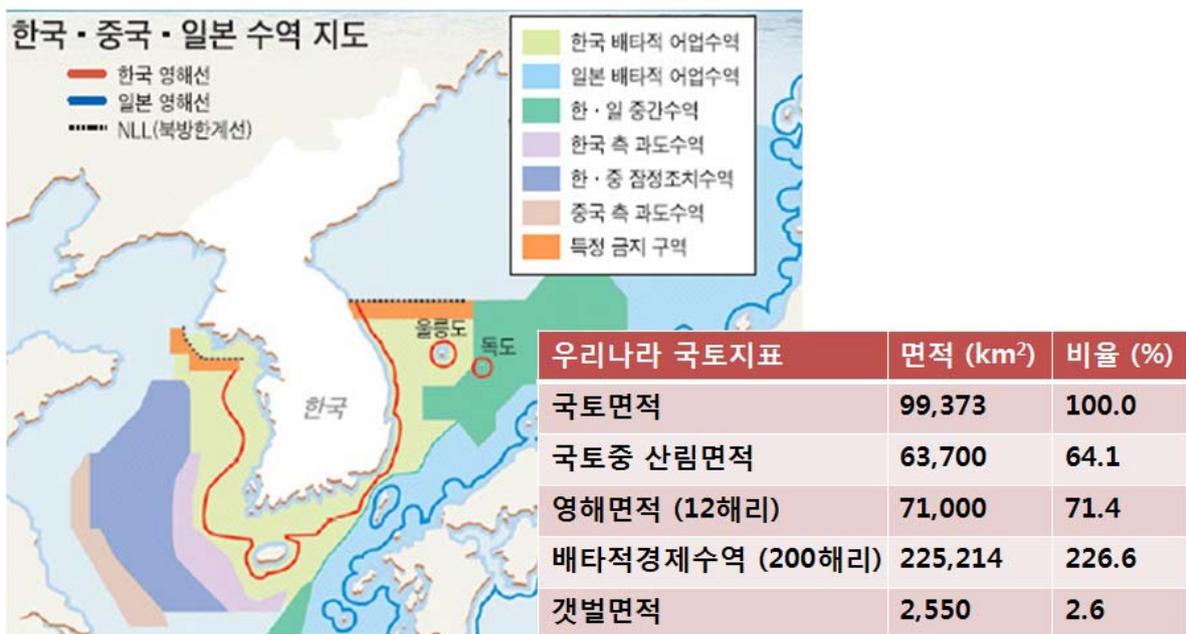
- 따라서 국내 실정에 맞는 지속가능형 바이오매스를 활용한 수송용 바이오연료 개발을 통해 국내 소비 에너지 자립과 저탄소 녹색 성장의 국가기본계획에 부합하여 신성장동력을 창출하고자 하고 있다.
- 최근 바이오연료 생산에 대한 세계적인 관심에 의하여 옥수수, 콩, 유채, 사탕수수 등의 육상 바이오매스에 대한 가격이 급격히 상승하는 효과를 보였다. 또한 이들 곡물들은 지속적인 인구 증가를 감안할 때 앞으로 식량부족 상황을 초래할 수 있으며, 에너지 생산을 위한 원료로 사용할 경우 대량 재배시 비료 및 살충제 사용으로 인한 제2의 환경문제를 유발시킬 수도 있다는 우려를 낳고 있다.

- 그러므로 해조류 바이오매스에 대한 관심이 최근 높아지고 있다. 해조류는 해수중의 부영양 물질, 수중 및 대기 중 이산화탄소의 흡수 등 환경수복 기능을 보유한 유용한 환경친화적 생물로서 최근 해조류를 이용한 지구 온실가스 저감 및 바이오 에너지 생산 가능성에 대한 세계적인 관심이 집중되고 있다.

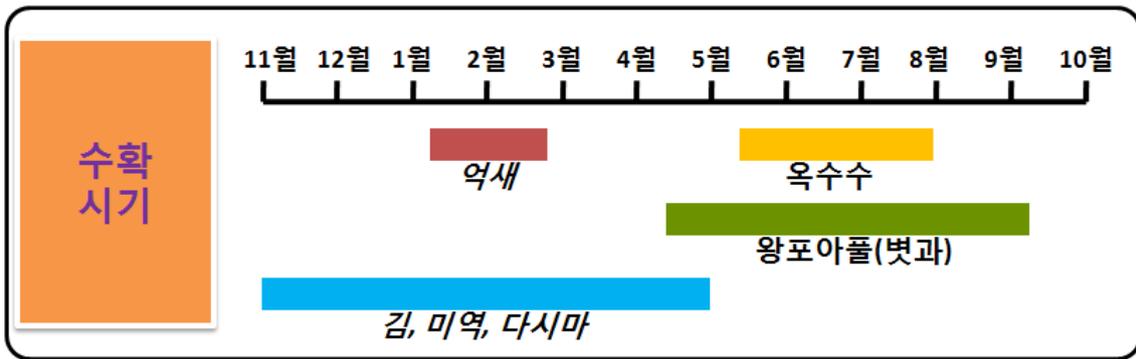


[그림] 해조류의 이산화탄소 포집 및 저장 효과

- 또한 해조류는 비식량계 바이오매스로서 경작지 잠식으로 인한 식량생산 감소 및 식량 수급 불균형 문제를 야기하지 않으며, 육상바이오매스 자원에 비해 단일면적 대비 생산 수율이 높아 해조류를 원료로 하는 바이오에너지 생산 및 고부가 물질 생산기술은 국내 실정에 매우 적합하며 경쟁력 있는 기술로 평가되고 있다.



[그림] 우리나라 국토지표



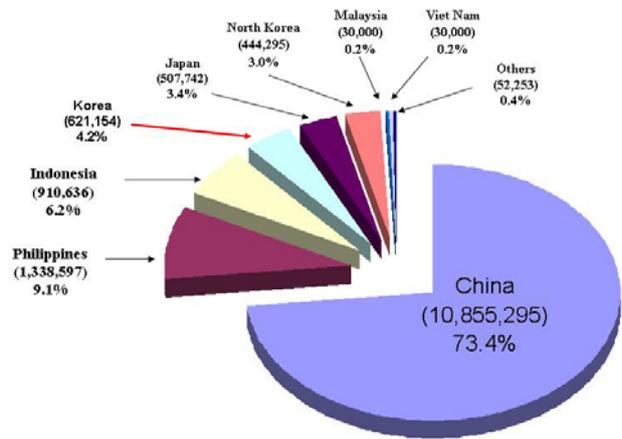
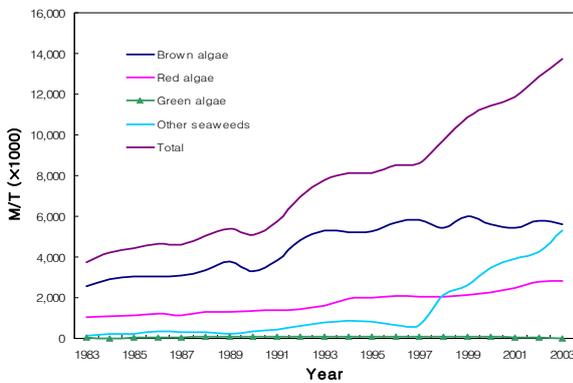
[그림] 다양한 바이오매스 수확시기

- 특히, 우리나라는 해조류 양식기술 및 생산량 측면에서 세계 4위 수준의 인프라를 보유하고 있어 해조류 바이오매스를 기반으로 하는 연구개발에 집중 투자할 경우 성공가능성이 매우 높다고 판단된다.
- 경제성 측면에서 바이오에탄올 추출용 바이오매스의 생산단가는 0.49달러/리터 이하가 되어야 하나, 1년에 1~2회 밖에 수확하지 못하는 육상작물의 경우, 경제성 확보에 어려움이 있다. 그러나 연간 채취횟수가 10회 이상인 해조류는 국내 양식장 이용 시 에탄올 생산량은 19억 리터로 휘발유의 20%를 대체(양식장 7만 ha의 절반인 3.5만 ha 재배, 에너지 수율 20% 적용)할 수 있으며, 동남아 근해까지 확대 시 86억 리터로 90%를 대체(양식장 16만 ha 기준)할 수 있을 것으로 분석되어 경제성이 매우 뛰어나다고 알려져 있다.
- 해조류 바이오에너지 연구개발이 세계적으로 활발하게 추진되고 있으나 아직 실용화에는 이르지 못한 상태이다. 구미국가에서는 1970년대부터 해조류를 이용한 바이오에너지 연구를 지속적으로 추진 중이다(미국: 대형 갈조류(Macrocytis)로부터 바이오에탄올 생산 연구; 영국: 다시마로부터 바이오에탄올 생산 연구; 노르웨이: 갈조류로부터 바이오에너지 연구). 일본은 일본은 『아폴로 & 포세이돈 2025 계획』을 수립하여 해조류 바이오에너지 개발 추진 중이다. 현재 발표된 계획을 보면 일본의 배타적 경제수역에 6,500만톤의 해조류를 양식하여 바이오연료 2,000만 kL를 생산하고 동시에 우라늄 등의 희귀금속을 1,950톤 생산하고자 한다.
- 하지만 국내의 경우 대량 양식은 가능하나 바이오에너지 및 고부가 물질 생산에 적합한 해조류 종류, 전처리/당화 공정, 생산공정에 대한 기초자료 및 연구결과물이 거의 전무한 실정이다.
- 따라서 『바이오매스용 해조류의 대량양식 및 바이오에너지 생산기술 개발 로드맵(타당성조사) 연구』 기획사업을 추진하여 국가 현안사항을 해결하고 미래 성장 동력을 확보하고자 하였다.

제 2 장 해양바이오매스 관련 국내외 연구 동향

1. 세계 해조류 생산량 동향

- 전 세계 해조류 생산량은 1970년에 180만톤에서 1993년에 700만톤, 2003년에는 1,400만톤으로 지속적인 증가 추세를 보이고 있다 (그림 2-1). 종류별로는 갈조류가 5천6백톤, 홍조류가 2천8백톤의 수준을 나타내었으며, 남조류 등의 기타 조류는 90년대 이후 크게 생산량이 증가하여 5천2백톤의 수준을 보이고 있다 (그림 2-1). 2005년을 기준으로 각 나라별 해조류 양식생산량은 중국이 전 세계 해조류 양식생산량의 73%에 해당하는 약 1천만톤을 생산하고 있으며, 필리핀이 9%인 130만톤, 인도네시아가 6%인 91만톤, 한국이 4%인 62만톤을 생산하는 것으로 나타났다 (그림 2-2).



[그림 2-1] 전 세계 해조류의 분류군별 생산량 변동 (FAO, 2003).

[그림 2-2] 각 나라별 해조류 양식생산량 및 비율 (FAO, 2005. 단위 MT, wet weight).

가. 중국의 해조양식

- 중국의 전체 해조류 양식 생산량은 2003년 1,383,790톤에서 2004년 1,467,545톤, 2005년 1,511,285톤으로 지속적으로 증가하고 있으며, 면적 역시 2003년 80,699헥타르에서 2004년 92,239헥타르, 2005년 96,711헥타르로 증가하고 있다 (표 2-1).
- 중국에서 양식되고 있는 해조류 종류는 다시마, 미역, 꼬시래기류, 김, 툫, 파래, 우뭇가사리의 순으로 생산량이 높다. 다시마는 전세계에서 중국이 가장 많이 생산하고 있는 해조류로써 매년 80만톤 이상 생산되고 있으며, 중국의 해조류 양식 총 생산량의 약 60%를 차지하고 있다. 미역의 생산량은 2003년 172,613톤, 2004년 219,607톤, 2005년 239,480톤으로 매년 증가하는 추세에 있다. 꼬시래기류 중 꼬시래기의 생산량은 2003년도에 50,536톤, 2004년도에 88,887톤, 2005년도에 98,563톤으로 그 증가세가 두드러지게 나타나고 있다. 중국의 김 생산량은 2004년도에 81,017톤으로 전년도와 대비하여 약 8천톤의 증가를 보였으나, 이후 큰 변동은 없다. 툫의 생산량은 2004년도에 13,168톤으로 전년도와 대비하여 약 5천톤의 증

가를 보였으나, 2005년도에 9,783톤으로 다시 감소하였다. 파래의 생산량은 2003년 278톤, 2004년 328톤, 2005년 634톤으로 점차 증가하는 추세에 있으며, 우뚝가사리의 연도별 생산량 추이는 큰 변동이 없다.

- 중국의 지역별 해조류 양식 생산량은 산둥 534,701(35.5%), 복건 439,798톤(30.8%), 요녕 383,705톤(26%)의 순으로 높으며, 세 지역의 해조류 생산량은 총 생산량의 92.3%를 차지하고 있다 (표 2-2).

[표 2-1] 중국 전체 해조류 양식 생산량 (단위 생산량: 톤, 면적: ha)

구분	2003		2004		2005	
	생산량	면적	생산량	면적	생산량	면적
합 계	1,383,790	80,699	1,467,545	92,239	1,511,285	96,711
다시마	818,768	35,895	801,128	41,163	862,829	43,944
미역	172,613	7,047	219,607	7,302	239,480	8,358
김	72,753	28,427	81,017	32,740	80,380	34,218
꼬시래기	50,536	4,323	88,887	5,042	98,563	5,266
개꼬시래기	7,312	978	9,782	1,295	10,654	1,167
우뚝가사리	99	35	115	24	100	23
툇	8,674	1,967	13,168	2,379	9,783	2,482
파래	278	68	328	79	634	182

(중국수산연감, 2005, 2006)

※ 전세계에서 중국의 해조류 생산량 비중을 고려해 볼 때 다시마의 경우 건중량일 것으로 추정됨

[표 2-2] 중국 지역별 해조류 양식 생산량 (단위: 톤)

지역	2004	2005
합계	1,467,545	1,511,285
요녕	383,705	394,558
강소	12,717	18,202
절강	42,963	34,149
복건	439,798	465,217
산둥	534,701	536,982
광둥	28,907	32,693
광서	478	173
해남	24,276	29,311

(중국수산연감, 2005, 2006)

나. 필리핀의 해조양식

- 필리핀에는 600종 이상의 해조류가 분포하고 있으며 이중 365종의 해조류가 이용되고 있다. 이들의 이용 목적에 따라 다음과 같이 구분될 수 있는데 첫째, 식용, 둘째, 한천 생산용 해조류, 셋째, 캐러기난 생산용 해조류, 넷째, 알긴산 생산용 해조류가 그것이다 (Gavino, 1998).

- 필리핀에서 식용으로 직접 이용하기 위한 해조류의 종류는 *Caulerpa lentillifera*, *C. racemosa* (녹조류 옥덩굴의 일종)와 *Gracilaria* sp. (홍조류 꼬시래기의 일종)가 주 대상종이다. 한천 생산용 해조류는 *Gracilaria*, *Gelidium Pterocladia*와 *Gelidiella* 등이 그 대상이다. 그러나 *Gelidium* (우뭇가사리)과 *Pterocladia* (개우무) 등은 엽체의 크기도 작고 생체량 역시 적으므로 경제적인 대상종이 아니다. 따라서 *Gracilaria*와 *Gelidiella* 등이 주로 한천생산을 위하여 이용되고 이들 생산량은 대만이나 일본 등으로 수출된다. 캐러기난 생산용 해조류는 유큐우마 종류인 *Kappaphycus*속의 4종과 *Euचेuma* 속의 3종 등이 이용되었으나 현재는 *K. alvarezii*와 *E. denticulatum* 만이 상업적으로 양식되고 있다. 알긴산 생산용 해조류는 주로 모자반류를 대상으로 하고 있으며 현재는 민다나오와 비사야스 의 지역에서는 모자반의 채취가 제한되고 있다.
- 필리핀의 해조류 양식 방법은 크게 호지 양식과 얇은 바다의 수심을 이용한 lagoon 양식방법이 이용된다. 종묘의 이식 방법은 옥덩굴이나 유큐우마 모두 엽체의 조각을 잘라 양식 로프에 끼워 재생되어 나오는 엽체를 수확하는 매우 간단한 방식으로 양식이 이루어지고 있다. 옥덩굴류인 *Caulerpa*는 현재 400 ha의 호지 양식장에서 평균 15-18 ton/ha/yr의 양이 생산되고 있으며, 유큐우마는 1993년을 기준으로 약 10,000 ha의 양식장에서 40,408 ton이 생산되었다 (Gavino, 1998).

다. 인도네시아의 해조양식

- 인도네시아에는 555종 이상의 해조류가 분포하고 있으나 이중 상업적인 가치가 있는 종은 *Euचेuma*, *Gracilaria*, *Gelidium Hypnea*, *Sargassum* 등의 5종류 이다(Istini et al., 1998). 주요 양식품종은 *Euचेuma*와 *Gracilaria*로 양식방법은 엽체 조각을 못 양식장의 바닥에 뿌려서 기르거나 부상대 또는 양식 로프에 끼워서 재생되는 엽체를 잘라 수확 하는 방법을 사용한다.

라. 일본의 해조양식

- 일본 농림수산성 통계 자료에 따르면, 2006년 해조류 양식 생산량은 48만 8천톤(김류 36만 7천톤, 미역류 5만 8천톤, 다시마류 4만 1천톤, 큰실말류 2만 2천톤)으로서 전체 어업(566만 9천톤)의 8.6%, 해면 양식업(118만 1천톤)의 41.3%를 차지하고 있다. 일본에서 양식되고 있는 해조류는 김, 미역, 다시마(자연산의 생산량 제외 시), 큰실말류의 순으로 생산량이 높으며, 전반적으로 연도별 수확량은 큰 변동 없이 안정되어 있다 (표 2-3).
- 일본에서 가장 많이 생산되고 있는 해조류는 김으로 매년 40만톤 가까이 생산되고 있으며, 일본의 해조류 양식 총 생산량의 약 64%를 차지하고 있다. 미역 생산량은 2003년 60,000톤에서 2005년 63,000톤으로 약간 증가한 후 2006년 58,300톤으로 다시 감소하였다. 다시마 생산량은 자연산이 압도적으로 많으며, 양식 생산량은 2003년 51,000톤에서 2006년 41,000톤으로 점차 감소하는 추세이다. 큰실말류 생산량은 2003년 19,000톤에서 2005년 13,000톤까지 감소한 후 2006년 22,000톤까지 다시 증가하였다.

[표 2-3] 일본의 지역별 해조류 양식 생산량 (단위: 톤)

지역(현)	전체	김류 (양식산)	미역류 (양식산)	다시마류 (자연산)
합계	488,400	366,600	58,300	84,300
홋카이도	x	x	100	78,300
아오모리	x	-	x	3,300
이와테	x	x	27,000	2,300
미야기	48,500	28,900	17,900	400
아키타	x	x	x	
야마카타	-	-	-	
후쿠시마	1,300	1,300	-	
이바라키	-	-	-	
치바	18,400	18,300	0	
도쿄	-	-	-	
카나가와	1,600	600	900	
니가타	x	-	200	
토야마	x	-	0	
이시카와	0	-	0	
후쿠이	0	-	0	
시즈오카	900	700	100	
아이치	20,400	20,300	100	
미에	14,900	14,300	700	
쿄토	0	-	0	
오사카	x	x	200	
효고	60,600	58,300	2,200	
와카야마	x	x	100	
토토리	x	x	0	
시마네	x	x	300	
오카야마	7,900	7,800	100	
히로시마	3,500	3,400	0	
야마구찌	4,400	4,100	400	
토쿠시마	12,000	6,100	5,900	
카가와	19,300	19,200	100	
에히메	6,900	6,900	0	
코치	x	0	-	
후쿠오카	49,600	49,400	300	
사가	77,900	77,800	0	
나가사끼	2,200	900	1,200	
쿠마모토	46,700	46,400	300	
오이타	x	600	-	
미야자끼	-	-	-	
가고시마	x	900	0	
오키나와	22,200	100	-	

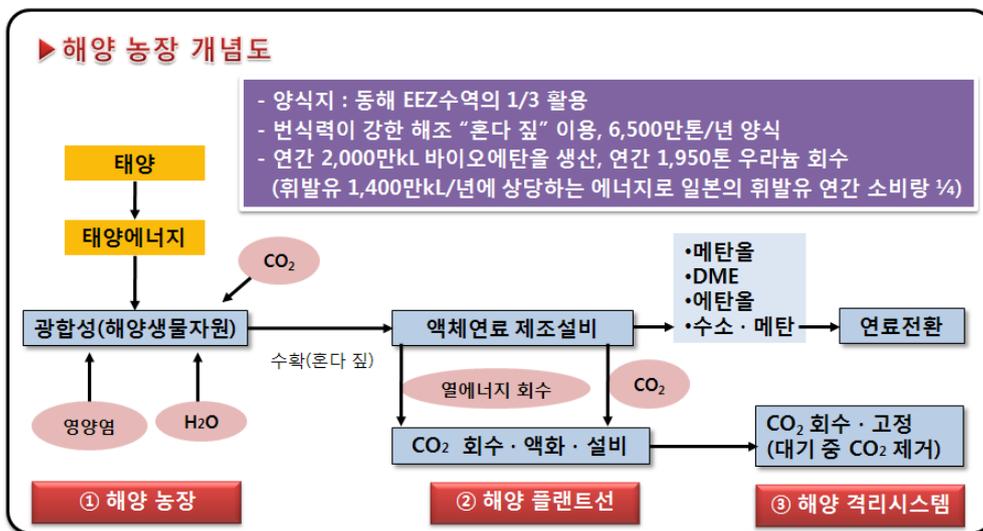
(일본 농림수산성, 2006)

※ 다시마류는 자연산 생산량 자료임.

※ 표의 기호 의미: x: 비밀보호상 통계수치 비공개, -: 생산되지 않는 경우, 0: 100t에 미달한 경우

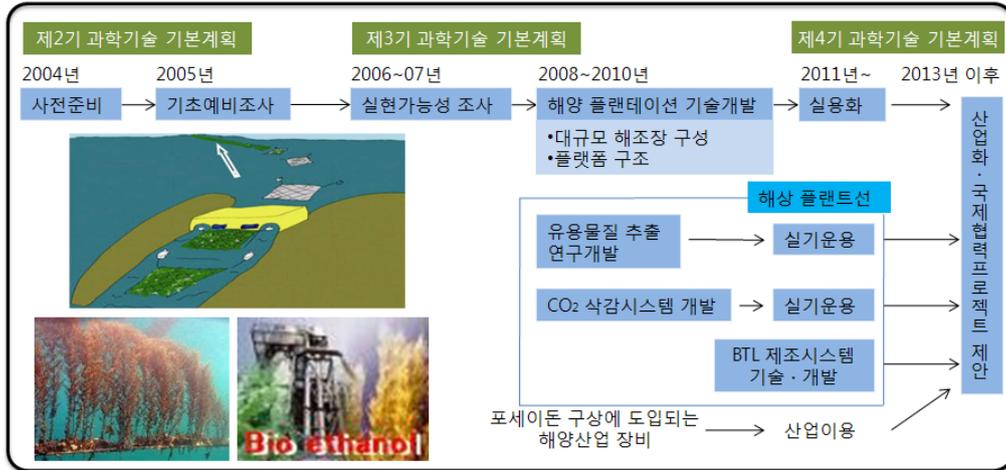
2. 일본 “아폴로 & 포세이돈 구상 2025”

- ‘아폴로 & 포세이돈 구상 2025(Apollo & Poseidon Initiative 2025)’은 일본의 배타적 경제수역(EEZ) 3분의 1에 해당하는 해역에 6500만톤의 해양생물자원 ‘모자반’을 양식해 바이오에탄올 등 바이오연료를 연간 2000만kL 생산(이는 휘발유 1400만kL에 상당하는 에너지로, 일본의 휘발유 연간 소비량의 약 4분의 1에 해당)하고 이와 함께 해수에 용해돼 있는 우라늄 등 희소금속 등을 해조에 농축시키도록 개량해 해조에서 1950톤의 우라늄(이는 일본 원자력발전에 사용하는 우라늄의 40%)과 메탄, 디메틸에테르(DME) 등 생산하여 자원대국으로 만들겠다는 구상이다.



[그림] 아폴로 & 포세이돈 구상 : 해조로부터 바이오에탄올 및 희귀금속 회수

- 일본은 국토면적이 38만 km²로 협소하며, 에너지 자원이 부족하다. 그러나 배타적경제수역의 면적(405만 km²)을 비교하면 세계 6위의 광대한 영해를 가지고 있으며, 거기에는 무궁무진한 량의 태양에너지가 입사되어 있다. 그래서 일본에서는 배타적경제수역 내의 외양에 실효평면적 5,000km²의 대규모의 인공조장을 조성하여, 해면 아래의 10m 정도까지 유광층 내에 모자반 등의 대형 해조류를 육성하여, 이것을 수확 후, 30만톤급의 대형양상 플랜트선 상에 해양바이오매스 원료에서 메탄올이나 DME, 에탄올 등의 액체연료를 대규모로 공업 생산하는 Total system을 구상하였다.



[그림] 아폴로 & 포세이돈 구상 2025' 로드맵

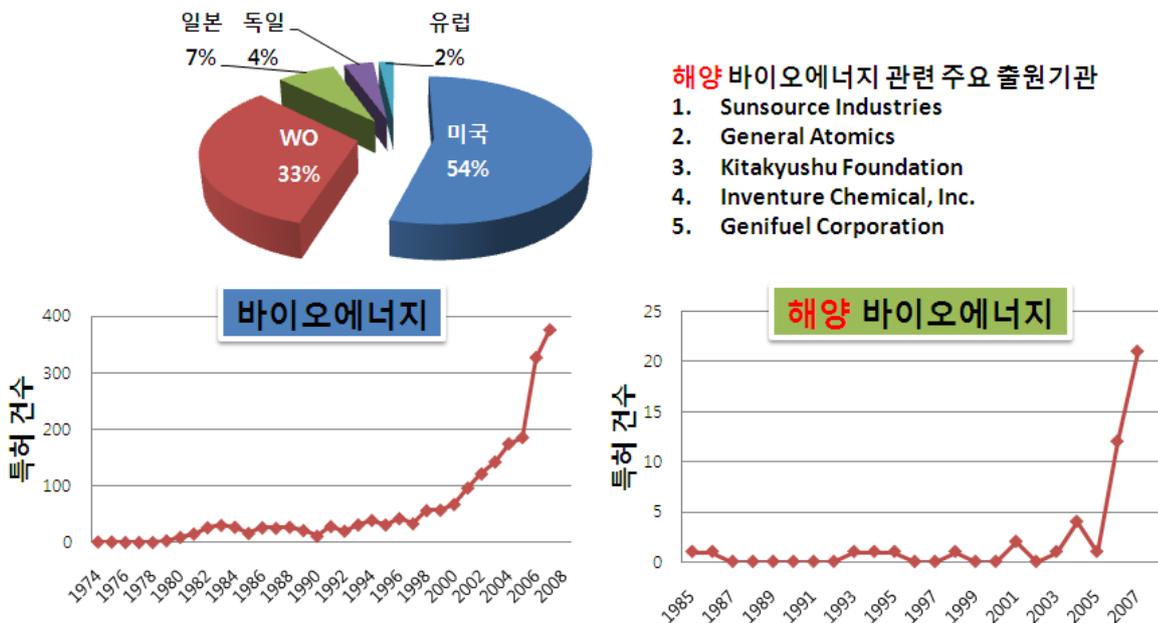
- 미쓰비시종합연구소를 중심으로 ‘산·학·관’ 연합체가 발안한 이 구상은 현재 경제적 효율성 검증 단계에 있다. 이미 도쿄부립해양센터, 산업기술종합연구소, 물질재료연구기구 등 정부계 연구기관과 미쓰비시전기, 스미토모전기공업, 시미즈건설 등 기계, 자동차, 건설회사 등이 대형 컨소시엄에 참가하고 있는 데다, 이 구상이 실현되면 영국의 북해 유전개발에 상당하는 효과를 얻을 수 있다는 시선이 나오면서 시선이 더욱 뜨거워지고 있다.
- 본 구상의 실현에는 1990년의 기준 연 CO₂ 총배출량 12억3300만톤의 약 2%(교토의정서 삭감목표량의 3분의 1)를 삭감할 수 있고, 생산한 BTL(Biomass to liquid)을 수증기 개질하여 연료전지의 연료로 사용하면 275만kW(발전효율 50%의 경우)의 전력을 발전하는 가능하다.
- 일본 주변 해역을 활용하려는 구상은 ‘아폴로 & 포세이돈 구상’만이 아니다. 또 하나 주목할 것이 바다 위에 떠다니는 거대한 풍력발전소 구상이다. 일본 국립환경연구소(National Institute for Environmental Studies) 개발팀이 구상한 바다 위에서 바람을 찾아 떠다니는 길이 2km, 폭 70m의 거대한 선박형 해상 풍력발전소는 이미 기술적인 검증이 끝난 상태다. 10년 후 실용화를 준비 중인 이 해상 발전소에는 직경 120m의 풍차 11대를 설치할 계획이다. 육지에서는 2km 내에 11대의 풍차를 세우는 것은 불가능하다. 육지의 경우 풍차 간에 바람의 영향을 줘 발전량이 감소하기 때문에 풍차 직경의 8배에서 10배가 떨어지게 설치한다. 사용하는 풍차 직경이 120m라면 풍차의 간격만 약 1km 정도 간격을 뒤야 한다는 계산이다. 하지만 풍차의 방향을 고정하고 선박 자체가 이동한다면, 언제나 바람을 옆에서 받기 때문에 뒷바람에 다른 풍차가 영향을 받지 않게 된다. 시뮬레이션 결과에 따르면, 육지에서의 가동률은 30%인데 해상에서는 60%나 돼 2배의 발전력을 얻을 수 있어서 기대가 더욱 고조되고 있다.



[그림] 해양농장의 기본 개념도

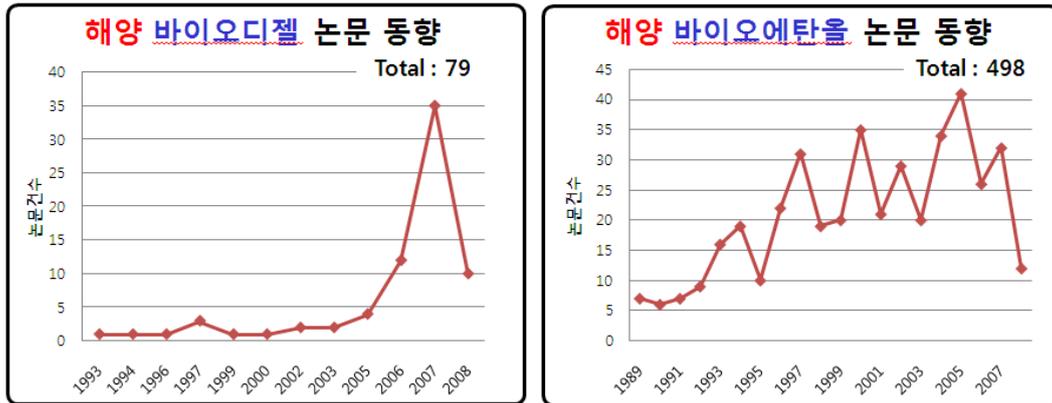
3. 논문 및 특허 동향

- 해외특허로 바이오에너지 세계동향을 살펴보면 그림에서 보는 것과 같이 바이오에너지 관련 특허는 1990년대 이전부터 출원 및 등록되다가 2001년 이후 급격하게 증가함
- 2000년 이후 고유가 및 기후변화협약 체결 등의 환경변화에 따라 관련 연구에 대한 관심과 기대가 급증하여 활발한 기술개발을 수행, 관련 특허 건수 급증.



[그림] 국외 해양바이오에너지 관련 특허 국가별 점유율 및 연도별 추이

- 논문으로 해양바이오에너지 관련 세계동향을 살펴보면, 해양바이오에너지 관련 논문은 1996년대 후반 이후 본격적으로 발표되기 시작하였다.
- 1990년대 초반 해양 바이오에너지 관련 논문이 발표되기 시작하여 1997년대 후반 이후 바이오에탄올, 바이오디젤을 중심으로 해양 바이오에너지 관련 연구개발 속도가 매우 급속하게 빨라져 2004년 한 해에 34건, 2005년 41건(해양 바이오에탄올 기준)의 논문이 발표됨.



[그림] 해양바이오에너지 관련 논문 연도별 발표 현황

4. 국내외 기술동향

4.1 국외 동향

4.1.1 해조류(거대조류) 양식

- 미국 해양대기국(NOAA)에서는 National Marine Fisheries Service(NMFS)와 National Sea Grant College Program(NSGCP)를 통하여 수산, 양식과 경영과 연안관리에 적절한 방법을 찾고 어떻게 바다의 생물자원을 인간이 이용할 것인가에 대한 비전을 제시하고 있다
- 바다 생태계의 안정화는 국가 차원에서 논의될 뿐만 아니라 National Marine Aquaculture Initiative(NMAI)와 같은 연구 프로그램으로 계획되고 지원되고 있다. 특히 해양에서의 양식과 자원조성에서의 영양단계(trophic level)에 대한 연구 프로그램으로 해양생물과 환경과의 관계를 중요시 하고 있다.
- 중국에서는 장기간에 걸친 고수온 내성을 가진 다시마 종 개발 중에 있으며, 일본에서는 원형질체 분리 연구가 수행 중에 있다. 독일에서는 외해양식기술 개발 중이다.

4.1.2 바이오에탄올

- 일본의 Katori Y 박사 (미쓰비시 연구소) 주축의 Apollo & Poseidon Initiative 2025 프로젝트에 의한 2025년 2025만kL의 바이오알콜 생산계획을 발표하였다.
- 현재 유럽에서는 바이오디젤을 미국 및 중남미는 바이오에탄올을 화학연료를 대체할 주요 에너지 자원으로 개발하여 상용화 단계에 이르고 있다. 또한 미국 및 EU 등에서는 이미 바이오에너지 기술에 대한 정부차원의 집중적인 투자를 통해 바이오에너지 산업을 국가 전략사업으로 육성 중이며, 국내에서도 2000년 총 1차 에너지 대비 1%에 불과한 신재생 에너지 분담비율을 2011년까지 5%로 높인다는 중장기계획을 수립 및 추진하고 있다.
- 세계 최대의 바이오에탄올 생산국인 미국은 오는 2012년까지 휘발유의 5%를, 유럽은 2010년까지 7%를 바이오 연료로 대체한다는 계획 아래 국가 주도의 프로젝트를 진행 중이다. 전문가들은 2012년경 세계 바이오연료 시장 규모가 100억 달러를 넘어설 것으로 전망하고 있다. 이에 바이오 연료 전환 기술을 개발하는 ETC사는 해조류를 이용하여 매년 1에이커의 땅에서 10,000갤런 이상의 기름을 생산할 수 있음을 증명하였으며 바이오 연료 뿐만 아니라 고단백질의 동물 사료 및 에탄올도 생산할 수 있다고 발표하였다.
- 또한 해조류의 에너지 전환을 위한 광 생물 반응기를 개발하고 있는 미국의 그린스타 프로덕트 주식회사(Green Star Products, Inc., GSPI)는 몬타나에 40,000리터의 조류의 바이오디젤 시연 설비를 설치하고 운영하는 2단계를 성공적으로 완료하였다고 발표했다. 해조류의 에너지 전환 플랜트 개발을 위한 2단계 시험은 GSPI에서 개발한 조류 품종(Zx-13)의 생존 환경을 조사하는 것이다. 몬타나시험 설비의 성공은 100에이커의 조류 생산 설비 건축이라는 다음 단계로 이끌었다. 현재 GSPI사는 100에이커의 생산 설비 건설을 위하여 미국의 3개주-캘리포니아, 미조리, 유타-와 협상하고 있다.
- 바이오에탄올을 해조류인 모자반에서 생산하기 위해 일본 교토(京都)부립해양 센터와 미쓰비시 종합연구소, 도쿄해양대 등 연구그룹이 동해에 거대 양식장 건설을 추진하고 있는데 이러한 거대 양식장 건설을 통해 일본내 가솔린 소비량의 3분의 1에 해당하는 바이오에탄올을 생산할 계획이다. 이 방안은 곡물가격 상승으로 인해 바이오에탄올 생산원가가 증가하는 것을 줄일 수 있을 것으로 기대하고 있다. 거대 양식장 건설을 위해 교토부립해양센터는 2001년부터 동해에서 모자반 양식 실험을 실시해왔으며 미쓰비시종합연구소 등은 건조시킨 과래 100 g당 30 ml의 에탄올을 생산함으로써 바이오에탄올 양산화의 길을 열었다. 양식장 건설 예정지는 독도 북동쪽에 펼쳐져있는 해저섬으로서 비교적 수심이 낮은 야마토타이(大和堆) 주변으로 시코쿠(四國) 지역의 2분의 1 크기로 양식장을 건설할 예정이다.
- 효소를 이용한 해조류의 분해에 관한 연구는 주로 일본을 중심으로 이루어져 왔다. 한천, 알긴산, 카라기난 분해효소의 유전자 cloning과 재조합효소의 생산에 관한 많은 연구와 기술들이 개발되어왔다, 그러나 해조류로부터 알콜을 생산하기 위한 발효성 당류의 생산과 관련된 연구는 극히 제한적이다.

- 효소로써 해조다당류를 분해하기 위하여 해조다당류가 겔화되지않는 온도인 45oC이상에서 활성을 나타내는 내열성 해조다당류 분해효소의 개발이 관심을 끌고 있다. 내열성 한천분해효소의 경우 일본 해양연구소의 Horikoshi 박사팀에 의해 b-agarase 생산균주가 분리되어 효소가 개발되었다.
- 내열성 알긴산 분해효소 생산균주인 Bacillus steraothermophilus로부터 효소를 분리하여 이들 효소를 이용한 냉각탑의 세제로써 특허로 등록되어 있으며, 향후 본 기술개발의 주요한 유전자원으로 활용가능하다.

4.1.3 1세대 바이오디젤

- 미국의 경우 2000년 ‘바이오매스 R&D법’ 제정으로 바이오에너지 개발을 본격화하고 있으며 미국 에너지성과 농림성에서는 바이오매스 프로그램에만 2005년 8천불의 연구비를 지원하였다.
- 미국의 Power Service Polar Express에서는 첨가제를 개발하여 대두유 베이스의 BD20의 CFPP(cold filter plug point)를 영하 18°C까지 낮추었고, 첨가제 기업인 LuBrizol사에서는 기존의 저온유동성 향상제를 첨가하는 방법을 연구하고 있다.

[표 6] 미국의 주요 바이오에너지 개발 정책

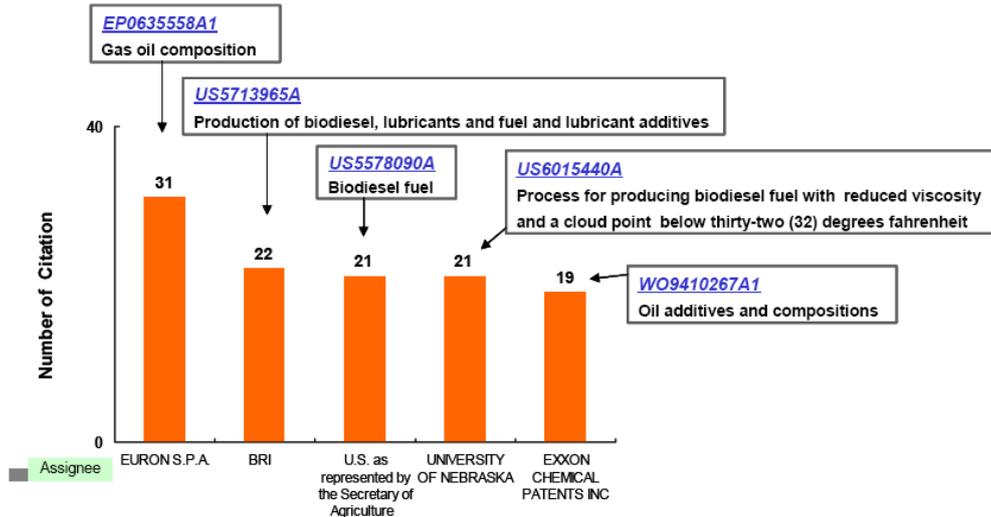
법·정책(실행시기)	주요 내용	특징
Biomass R&D Act (2000)	에너지성 및 농업성에게 국가 바이오매스 전략의 실행 의무	바이오매스의 국가비전 및 기술로드맵 수립(2002)
National Biomass Initiative (2001)	미국의 바이오매스 관련 R&D 및 자원관리를 총괄하는 정책	산하에 Biomass R&D Initiative를 운영
Federal Procurement of Biobased Products (2002)	연방정부가 10,000달러 이상의 구매 활동 시, 바이오성분이 다량 함유된 제품의 구매를 우선하도록 의무화	농업성이 바이오성분 함량품질을 측정하여 우선 구매 목록인 Biobased product Lists를 작성
Renewable Energy Systems & Energy Efficiency Improvements (2003)	농가나 지역 소기업의 재생에너지 생산 또는 에너지시설개선에 대한 보조금 또는 저리의 차관 지급	2005년도 22.8백만 달러를 배정
Biorefinery Development Grands (2002)	바이오매스에서 각종 연료 및 화학 소재를 생산하는 공정개발 및 건설 비용을 일부 지원	바이오정유공정 개발 및 건설비용의 30%까지 지원
Continuation of Bioenergy Program (2003)	연간 바이오에너지 생산량이 증가한 생산자에게 증산비용의 일정액을 연간 150백만 달러 한도에서 2006년까지 지원	연간 65백만 gallon 이하 생산자는 총가량 2.5유닛 당 1유닛, 65백만 이상은 3.5유닛 당 1유닛의 비용을 보조
Renewable Fuels Standard (RFS) (2006)	2012년까지 바이오연료 등 재생가능연료의 사용량을 연간 50억 gallon 까지 확대	환경청(EPA)의 공급상황에 따라 목표수치를 증(감)량 할 수 있도록 규정
	2012년까지 정유회사는 일정 기준 이상의 재생가능연료 (바이오연료)를 생산하거나, 다른 정유사로부터 바이오연료 사용권을 구입해야 함	일정규모이하의 소형 정유사업자는 바이오연료 사용량 또는 사용권 구매 의무를 2007년 말까지 유예
Tax Incentives for Biodiesel (2004)	100% 천연식물오일로 제조한 바이오디젤은 gallon 당 1달러, 재활용 오일로 만든 바이오디젤은 gallon당 0.5달러 세금 공제	미국시장에서 바이오디젤이 석유계 디젤 대비 생산비가 gallon 당 1달러 비싼 수준

- 유럽의 경우 2006년 Biofuel vision for 2030 계획을 수립하여 유럽의 운송연료의 1/4(25%) 까지 깨끗하며 CO₂ 저감효과가 있는 바이오연료로 전환하고 있다.

[표 7] Technology roadmap: Vision for Biofuels for 2030

단계	기간	내용
Phase I	Short term (until 2010)	<ul style="list-style-type: none"> ● Improving existing technologies ● R&D into 2nd generation biofuels (from lignocellulosic biomass) and the biorefinery concept. First 2nd generation biofuels demonstration plants.
Phase II	Medium term (2010-2020)	<ul style="list-style-type: none"> ● Deployment of 2nd generation biofuel production ● Demonstration of biorefinery concept; continued R&D to improve lignocellulosic biofuel and integrated biorefinery processes ● Development of options for energy crops and sustainable agriculture
Phase III	Long term (beyond 2020)	<ul style="list-style-type: none"> ● Large-scale production of 2nd generation biofuels; development of integrated biorefining complexes

- 독일의 AGQM에서는 산학연 협력 하에 독일 내 바이오디젤사에서 공동으로 활용하기 위한 산화안정성, 저온유동성 향상 첨가제 등을 지속적으로 개발하고 있으며 이미 양산에 적용하고 있다.
- 중국은 제11차 5개년 계획을 수립하고 총 1억5000만 위안을 투자하여 ‘농림 바이오매스 공정’을 시행, 바이오매스 에너지와 바이오 화학위주로 연구개발을 진행할 계획이다.
- 말레이시아의 경우, 전 세계 팜 오일 생산의 40%, 세계 시장의 50%를 점유하고 있으며 디젤 95%에 팜 오일 5%의 배합비율로 바이오디젤을 생산하고 있다.
- 현재 바이오디젤에 대한 시장 수요는 높으나 생산능력의 한계로 수요가 충족되지 못하고 있어 말레이시아는 차세대 에너지 보유국으로 급부상할 것으로 기대된다.
- 바이오디젤은 1990년대부터 특허가 출원 및 등록되다가 2000년 이후 고유가 및 기후변화협약 체결 등에 따라 바이오디젤에 관련된 연구에 대한 관심과 기대가 급증하여 2001년부터 급격히 증가하는 추세를 보이고 있으며 전 세계적으로 바이오디젤에 대한 특허는 미국이 가장 많이 가지고 있으며 대부분 대학 또는 기업이 관련 기술을 보유하고 있는 실정이다. 이들 특허의 주요관련 분야는 바이오디젤의 생산 및 정제방법과 연료첨가제로서의 바이오디젤의 조성에 관한 기술이 활발히 이루어지고 있으며 바이오디젤에 관한 연구현황은 피인용이 가장 많이 된 연료첨가제로서 바이오디젤 생산방법에 관한 인용으로 알 수 있다.



[그림 1] 바이오디젤 관련 세계 최다 인용 특허

[표 8] 바이오디젤 관련 세계시장 선도기업

업체명 (국적)	생산품목과 주요 특징
Henkel사(독일), IFP(Institute Francede Petrol; 프랑스)	- 다단계 직렬식 관형반응기 이용 - 친유성 촉매를 사용하여 반응액 중 촉매 농도 저하 방지 - 관형반응기를 사용함으로써 장치비 절감 - 현재 미국과 유럽의 표준공정으로 채택
PacBio사 (미국)	- 100% 폐식용유 이용
Columbus Foods사 (미국)	- 식물유 등과 폐유지를 이용
오엘뮐레 레아 코네만사 (독일)	- 연간 바이오디젤 11만톤 이상 생산 독일 최대 기업
Mureck사 (오스트리아)	- 100% 폐식용유 사용
Bruck사 (오스트리아)	- 20%만 폐식용유 사용
Arnoldstein사 (오스트리아)	- 폐유지, 유채유 사용
Butler (미국)	- 100% 폐식용유와 우지 사용
Diester (프랑스)	- Henkel process 채택
Connemenn/OMH (독일)	- 반응 중 글리세린 제거 - 상압 운전 조건으로 에너지 비용 절감
Olmuhle Leer/ADM (독일)	- CD process 채택
MUW Bitterfeld (독일)	- CD process 채택
TME Biodiesel (독일)	- High FFA feedstock 사용
NEW GmbH (독일)	- 연속식 2단 반응으로 CSTR 반응기 채택 및 상압 운전
Lubrizol (미국)	- 연료유 및 윤활유첨가제
Infinium (미국)	- 연료유 및 윤활유첨가제
BASF (독일)	- 연료유 및 윤활유첨가제

4.1.4 2세대 바이오디젤

- 영국 NNFCC(National Non-Food Crops Center)에서 발간한 보고서에서 다양한 바이오디젤을 세대별로 분석하였다. 지금까지 전이에스테르화반응에 의하여 생성되는 FAME을 1세대 바이오디젤, 식물성 오일의 수소화반응에 의하여 생산되는 디젤을 2세대 바이오디젤, 그리고 BTL(biomass-to-liquid) 및 바이오매스 열분해에 의하여 생성되는 연료를 3세대 바이오디젤로 명명하였다.(표 9 참조)
- 이들 바이오디젤은 각각 장단점을 가지고 있다. 먼저 1세대 바이오디젤인 FAME은 오랜 기간 동안 연구가 수행이 되었고 세계 도처에서 생산공장이 건설되었으며 지금도 증설 및 신규 공장 설립이 진행 중이다. 그러나 생산된 바이오디젤의 품질에 문제점이 발견되어 수송용 연료로 사용하기에는 아직 개선할 점이 많이 존재한다. 특히 국내에서 생산하는 바이오디젤은 대두유 및 폐식용유를 원료로 제조되기 때문에 CFPP 면에서 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 이를 개선하기 위하여 바이오디젤 생산공정 개선뿐만 아니라 첨가제 개발을 통하여 품질의 문제점을 극복하는 노력이 진행 중이다.

[표 9] 바이오디젤의 분류

	1세대	2세대	3세대	
	Biodiesel (FAME)	Vegetable Oil Hydrogenation	BTL	Biomass Pyrolysis
Process Route	Trans-esterification	Hydroconversion in refinery hydrotreaters	Gasification and FT synthesis	Fast pyrolysis treatment of biomass
Feed	Vegetable oils	Vegetable oils	Biomass	Biomass
Product	Biodiesel(FAME)	Green diesel	Synthetic diesel	Bio-oil, char, gas
Product Chemical Type	Fatty acid methyl esters	Mainly paraffinic hydrocarbons in diesel boiling range	Linear/branched paraffinic hydrocarbons from upgrading waxy FT liquids	Complex high mol weight hydrocarbons, water, char, solids
Product Quality	Consistency and stability issues	High	High	Low quality energy carrier
Lifecycle Analysis (CO ₂ emissions)	1.6 - 2.3 (kg CO ₂ /kg oil equivalent) Source: Neste ¹	0.5 - 1.5 (kg CO ₂ /kg oil equivalent) Source: Neste ¹	-61 to -91% compared to fossil diesel Source: Choren	-

¹Fossil diesel value reported as 3.8 kg CO₂/kg oil equivalent

- 3세대 바이오디젤은 BTL(Biomass-to-Liquids) 및 바이오매스 열분해에 의하여 생산되는 물질로서, 아직까지 상용화된 공장이 세계적으로 전무한 상황이다. 기술적인 면에서 3세대 바이오디젤은 극복해야 할 장애물이 아직 많이 존재한다. 1세대 및 2세대 바이오디젤에 비하여 상당히 많은 초기투자비가 필요로 하며, 1톤의 합성 디젤을 생산하기 위하여 약 5톤

(건조 중량)의 바이오매스를 필요로 하므로 원료 물질이 원활하게 공급되지 않는다면 비교적 높은 생산단가를 필요로 한다. 또한 아직까지 기술 개발 초기단계이므로 실제 공정이 운전되기 위해서는 상당한 시간이 필요하다.

- 2세대 바이오디젤은 1세대 및 3세대 바이오디젤의 한계를 충분히 극복할 수 있다고 보고서는 평가하였다. 먼저 1세대 바이오디젤에 비하여 품질이 월등히 뛰어나며 연속식 생산공정이 가능하여 생산단가를 낮출 수 있는 장점을 가진다. 또한 품질이 일반 디젤과 유사하여 혼합에 전혀 문제가 없는 것으로 알려져 있으며, 표 5에서 제시한 것처럼 1세대 바이오디젤에 비하여 이산화탄소의 배출량이 절반에 미치지도 않는 것으로 평가되고 있다. 마지막으로 제일 큰 장점은 현 정유공정과의 부합성이 매우 뛰어나 메이저 정유회사들이 바이오디젤 시장에 쉽게 진입할 수 있는 유리함을 가진다.
- 이와 같은 장점을 가지는 2세대 바이오디젤은 현재 세계적으로 3개의 회사에서 생산공정을 개발하여 상용화단계에 있다. 이들 회사는 핀란드의 Neste Oil, 미국의 UOP, 브라질의 Petrobras 등으로서, 이들 회사들은 각각 NExBTL, Ecofining, H-Bio 공정이라는 이름으로 명명하였다. 현재 Neste Oil社は 핀란드 Porvoo에 연간 17만톤 규모의 공장을 건설하고 있으며 2007년 중반에 건설을 완료하고 2세대 바이오디젤을 생산할 예정이다. 한편 Petrobras社は 브라질 내에서 2007년까지 3개의 공장 건설을 완료할 예정이며 2008년에는 1개의 공장을 신설할 계획이다. 또한 UOP社は 이탈리아의 Eni社와 합작을 하여 이탈리아 Livorno에 Ecofining 공정을 2009년까지 건설하여 "Green Diesel"을 생산하기로 올해 6월에 발표하였다.
- 2세대 바이오디젤은 식물성 오일, 동물성 지방, 폐식용유, grease 등의 다양한 원료로부터 생산이 가능하며, 일반 디젤유와의 혼합에 의해서도 제조가 가능하다. 특히 유리지방산을 다량 함유하고 있는 폐식용유의 경우, 전이에스테르화반응을 위해서는 에스테르화반응이 전단계로 반드시 삽입되어야 하지만 2세대 바이오디젤 생산 공정에서 사용하는 hydrotreating 반응에는 전혀 문제가 되지 않기 때문에 추가적인 전처리 없이도 원료로 사용이 가능하다. 또한 FAME과는 달리 산소를 전혀 포함하지 않는 일반 탄화수소이기 때문에 1세대 바이오디젤에서 발생하는 문제가 전혀 발생하지 않아 일반 디젤과의 혼합이 어떠한 조성에서도 가능하다. 이와 같은 연유로 2세대 바이오디젤 생산 공정은 석유 정제공정과 융합될 수 있는 장점을 가진다.
- 지금까지 2세대 바이오디젤의 개발 필요성을 언급하였으며, 3개의 회사의 전반적인 공정 흐름도 또한 파악할 수 있었다. 그러나 현재 상용화공장이 건설 중인 관계로 아직까지 각각의 공정에 대한 세부적인 사항들을 파악하는 데는 한계가 있었다. 이는 자국의 에너지 안보 및 회사의 수익 창출과 직결되기 때문으로 풀이된다.

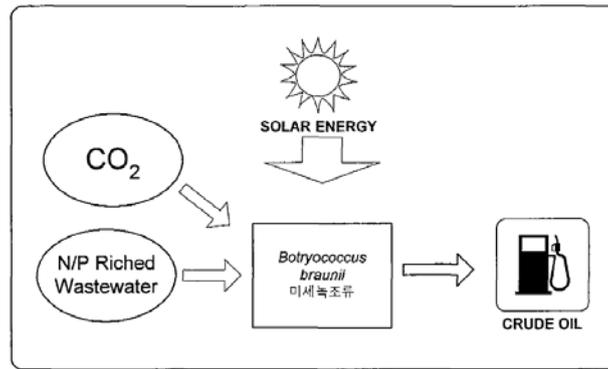
4.1.5 해양생물 이용 바이오디젤

- 미국, 일본 등의 선진국에서는 1990년대 초반부터 대체에너지 신기술로 태양열에너지와 더불어 바이오매스 에너지를 꼽고 있다. 바이오매스 에너지로 가장 역점을 두고 있는 과제는 바로 미세균주를 이용한 탄화수소의 생산이다. 이것은 이 균주가 이산화탄소의 저감 및 수처리를 동시에 수행할 수 있고 결과적으로 화석연료를 생산한다는 복합적 이익이 기대되기 때문이다. 특히 일본의 NIRE은 새로운 에너지원 중 환경적 이점이 있는 태양열에너지와 바이오매스에너지를 매우 중요한 신기술로 적극 지원하고 있으며 *Botryococcus braunii*의 독자적 균주 및 생산공정 개발을 활발하게 진행하고 있다. 아직 기업에서 상업화를 위한 연구는 이루어지지 못하고 있으나 정부연구기관에서 국책과제로 활발한 연구가 진행되고 있다. 1972년 추정된 생산단가는 \$0.11~0.27/kg이나 오늘날은 \$0.02~0.2/kg 정도인 것으로 알려져 있어 화석연료와 비교할 때 매우 높은 수준이나 빠른 성장속도를 갖는 조류의 개발 및 탄화수소의 연속 도시 분리에 의한 반응공정이 성공하면 이 보다 훨씬 경쟁력 있는 가격으로 떨어질 전망이다.

[표 10] 국외 특허현황

번호	특허명	보유기관명	출원일
US 00006083740 (EP00000935991)	System for purifying a polluted air by using algae	Spirulina Biological Lab., Ltd.	1998. 7. 22.
US 2007-0048848	Method, apparatus and system for biodiesel production from algae	Sunsource Industries	2006. 8. 24
US 2005-0037480	Method for culturing organic blue-green algae	Far East Microalgae Ind. Co., Ltd.	2004. 3. 16
JP 2006-0000058	조류 증식 방법 및 그 방법에 의해 얻어지는 조류 배양체	National Institute of Advanced Industrial Technology	2004. 6. 17
JP 2002-0000256	조류 배양 장치	Sanyo Electric Co. & Tottori Sanyo Electric Co.	2000. 6. 20
EP 00000999265	FINE ALGAE CULTURE DEVICE	Micro Gaia Co., Ltd.	1999. 3. 29

- 미국의 NREL(National Renewable Energy Laboratory in Golden, Colorado)에서는 더욱 풍부하고 환경적으로 친화적인 미세조류이용 연구에 많은 투자를 하고 있으며 일본의 NIRE(National Institute for Resources and Environment)에서도 미세조류 *Botryococcus braunii*를 이용한 탄화수소 생산 연구를 계속 진행하고 있다(그림 2).
- 특히 일본 NIRE에서 진행하고 있는 연구는 오페수를 질소 및 인의 공급원으로 하여 탄화수소 생산을 수행하고 이를 고온 고압 하에서 액화하여 높은 수율의 경유를 생산하는 연구를 수행하고 있다. 미세조류를 이용한 석유류 대체에너지 생산과 관련하여 *B. braunii*를 재료로 한 수많은 생리적, 생화학적 연구를 통하여 탄화수소 축적 조류 중 그 함량이 가장 높은 것으로 보고되고 있다(자연 상태에서 건조중량의 80%).



[그림 2] Hydrogen production from microalgae using solar energy and wastewater.

4.1.6 바이오부탄올

- 유럽은 사탕무를 원료로 부탄올 생산을 연구하고 있으며, 유기성 폐기물등을 이용한 발효공정과 부탄올발효에 의한 폐기물 감소 등을 도모하고 있다. 최근 독일의 Dr. Bahl 그룹에 의해 protemics를 이용한 부탄올 생산균주 연구도 시작되었다.
- 미국의 경우, 부탄올이 수송용 대체연료로서 그 우수성이 인정되어 생산 공정에 관한 연구도 활발히 진행되기 시작하였으며 미국 에너지성(DOE)과 농무부(USDA)에서는 부탄올 생산균주 및 부탄올 생산과제에 많은 투자를 하고 있고, 세계적인 농업기업인 ADM (Decatur, IL USA)의 경우 이미 10여 년 전부터 Univ. of Illinois 대학과 pilot scale의 부탄올 생산 연구를 시험적으로 해왔다. 주로 starch base인 옥수수 사탕수수및 곡물과 cellulose base의 옥수수대 및 밀짚등이 원료로 사용된다.
- 혐기균주인 clostridium 이외의 다른종류의 상업적으로 잘 알려진 *E. coli*등에서 부탄올 생산 연구가 진행중임(Dr. Liao group, UC Berkely, USA).
- 영국계 석유회사인 BP와 미국 최대의 화학회사인 DuPont사는 협력연구를 통해 2008년 말부터 바이오부탄올의 상품화를 목표로 옥수수를 이용한 부탄올 발효공정과 균주개발 연구를 활발히 하고 있다.

4.1.7 바이오가스(수소/메탄)

- 바이오수소 생산기술은 기존의 메탄가스 생산기술과 유사하기 때문에 생물학적수소생산 기술 중에서는 가장 상용화에 근접. 또한 바이오수소는 매립과 해양투기가 금지된 유기성 폐기물로부터 수소를 발생하기 때문에 환경기술로 활용도가 높다. 그러나 아직 미생물 개선, 공정 최적화, 시설 대형화, 태양에너지 이용 타당성에 대한 집중적 연구가 뒷받침 되어야 상용화가 가능.

- EU-biohydrogen 및 COST Action 814를 통해 각각 혐기/광합성 발효에 의한 수소생산과 사이아노박테리아의 수소생산성을 증가시키기 위한 유전자 연구가 이루어지고 있음
 - 네델란드 : 바이오매스를 이용하여 고온 미생물에 의한 수소생산 연구
 - 일본(NEDO) ‘환경조화형 수소제조 기술개발’ 연구 9년간 (1991-1999) 250억원
 - 미국(NREL) 재생 바이오매스 자원을 이용한 발효에 의한 수소생산 연구 및 광합성 발효 수소생산의 시스템엔지니어링 연구(2004-2010)
 - IEA Annex 10, 15 ‘광합성 미생물에 의한 생물학적 수소생산 연구’ (1995-2004), Annex 21(2005-현재) 참여국(한국, 캐나다, 프랑스, 독일, 이태리, 일본, 네델란드, 노르웨이, 스웨덴, 영국, 미국)

4.2 국내 동향

4.2.1 해조류(거대조류) 양식

- 1999년에 제주대학교에서 “친환경적인 해조양식(Environmentally Friendly Marine Seaweed Aquaculture)” 제목으로 미국, 일본, 러시아의 학자들과 우리나라의 조류생태 및 양식학자들이 모여 친환경적인 바다의 해조양식에 대해 토론하였으며 이는 바다를 관리하는 기초개념으로 활용되고 있다.
- 2000년에는 영남대학교에서 21세기, 해양환경과 해양생물자원의 전망이라는 주제로 바다의 자원으로로서의 조류의 이용성을 극대화하기 위한 방안에 대해 다루었다.
- 2002년에는 한국해양대학교에서 해양생물자원의 개발과 전망(Development and prospect of marine bioresources)에 대해 국제 연구자들간 교류와 토론이 이루어졌다.
- 국립수산물과학원이 거대조류의 양식기술개발 및 연구에 중점을 두고 있으며, 동해특산 다년생해조류 대량생산기술개발, 배우체분리 및 보존기술개발, 바다숲 조성기술 및 양식장설계 기술보유, 다시마 선발육종, 해조류 원형질체 분리 및 융합기술개발, 홍조류인 김의 선발육종 및 종보존기술 개발이 진행 중이다.

4.2.2 바이오에탄올

- 국내에서는 2000년 과학기술부 21세기 프론티어사업의 핵심과제로 동식물성 폐유지를 원료로 화학 또는 생물 촉매를 이용하여 환경친화적 연료인 바이오디젤유를 제조하는 기술에 대한 연구를 시작으로 최근 곡류 등 농산물 대신 해조류 (홍조류)인 우뭇가사리 등으로 바이오에탄올을 만들 수 있는 기술이 국내 기술진에 의해 개발되었는데 한국생산기술연구원 김경수 박사팀은 우뭇가사리 등 홍조류로 바이오에탄올을 제조하는 데 성공했다.

- 우뭇가사리는 발효 가능한 탄수화물의 함량이 목질계 원료에 비해 1.5-2배 정도 높은데다, 목질계 원료에서 반드시 제거해야 하는 리그닌 성분이 없어 제조공정이 간편하다는 장점을 지닌다. 연구팀은 직접당화법과 다단계당화법 등의 당화법을 통해 수율을 높이는 방법으로 총 전환 수율이 20-32%인 바이오 에탄올을 제조하는 데 성공했는데 현재 목질계의 에탄올 전환 수율은 20-25%인 것과 비교하면 충분한 경제성이 있다고 생각된다. 또한 질소(N)를 영양분으로 삼는 홍조류의 특성상 연안해역의 해수정화 효과가 탁월하고, 이산화탄소 배출 감축 제도가 본격 시행되는 2013년부터는 환경과 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 가용자원으로 급부상할 전망이다.
- 국내에서는 한천 생산 해조류인 꼬시래기, 녹조류인 구멍갈파래 등을 대상으로 한 알콜생산 연구 알려져 있으며, 한천을 황산으로 분해시킨 후 효모를 이용하여 알콜생산을 위한 기술을 개발중에 있으나, 원료 해조류로부터 알콜 생산수율이 낮아, 추가적인 연구가 수행중에 있다.
- 전망으로는 원료의 저가 대량생산이 가능한 해조류로 부터의 발효당으로의 전환기술을 개발함으로써 알콜 생산수율을 높임으로써 산업화가 가능하다.
- 따라서 국내 및 국외에서 저가 대량양식 생산이 가능하며 탄수화물 함량이 높은 해조류 원료를 확보함으로써 원료해조류의 안정적인 공급과 알콜 생산성을 향상시킬 수 있다.
- 해조다당류를 발효당화 시키기 위하여 물리화학적인 방법으로 황산분해, 효소분해, 초임계수전기분해 등에 의한 연구개발이 필요하다.
- 본 연구팀에 의해 바이오매스확보를 위한 해조류자원 스크리닝 및 양식기술개발과 해조류로부터 바이오에너지 생산가능성 연구를 수행중에 있다.
- 생산기술연구소: 해조류로부터 알콜생산 연구는 홍조류를 이용한 바이오알코올 제조방법 (10-2007-0018867), 홍조류를 이용한 바이오알코올 및 아세톤 제조방법 (10-2007-0070687), 녹조류 및 갈조류를 이용한 바이오알코올 제조방법 (10-2007-0076030)의 특허출원.
- 본 연구팀은 해조다당류를 분해시키기 위하여 알긴산, 한천 및 카라기난 분해 미생물 균주 확보 및 알긴산과 카라기난 분해효소 유전자 확보하고 있으며, 이들의 조합에 의한 해조류의 분해조건에 관한 추가적인 연구가 필요하다.
- 유기산에 의한 알긴산 분해조건에 관한 연구 (부경대)와 초음파처리에 의한 알긴산의 분해 조건에 관한 연구(강릉대)가 알려져 있으나, 발효성당으로 전환시키기 위한 추가적인 분해 조건에 관한 연구가 필요하다.

4.2.3 바이오디젤

- 농촌진흥청 주관으로 바이오디젤 상용화의 가장 큰 장애요인 중 하나인 바이오디젤 원료를 안정적으로 확보하기 위한 품종개발 및 안정적인 생산 기반 확충에 필요한 연구가 진행되고 있다. 특히 바이오디젤용 기름생산을 목적으로 하는 유채 품종은 다가불포화지방산 함량을 낮추고 1가불포화 지방산인 올레산(18:1)의 함량을 높이는 것을 목표로 육종 연구가 진행되고 있다.
- 국내에서 식물유를 비롯한 바이오디젤유에 대한 연구는 1987년 한국과학재단의 지원에 의한 디젤기관의 대체연료로 바이오연료인 식물유의 이용에 관한 연구를 시작으로, 1996년 폐식용유를 이용한 디젤기관 자동차에 대한 연구를 통하여 상용 디젤기관에 적용할 수 있는 가능성을 제시하기도 하였으며, 식물유를 디젤기관에 이용할 경우 기관의 연소 특성 및 배기가스 배출 특성에 관한 논문을 통해 식물유가 디젤기관의 연료로 쉽고 간편하게 전환될 수 있는 방법을 제시하였다. 또한 1996년부터 전북대학교와 신양현미유가 산학협동으로 바이오디젤연료(현미유) 생산을 위한 공동연구가 시작되어, 2000년 10월에 한국석유품질검사소에서 연료로서 인정을 받았으며, 2000년 11월에는 산업자원부에서 대체에너지로 지정되었다.
- 1998년 광주의 (사)시민생활환경회의에서 식물유를 이용하기 위한 연구 결과를 발표하였으며, 2001년 한국에너지기술연구원 및 (주)신한에너지(현재 가야에너지)에서 폐식용유의 연료화 연구 결과를 발표하여, 바이오디젤을 디젤기관의 연료로 적용하기 위한 기초 연구를 진행시켜, 그 결과 2002년 11월 (주)신한에너지는 평택에 10만톤/년 규모의 생산설비를 준공하였다.
- 2002년 이후 가야에너지, BDK 등의 9개 업체에서 바이오디젤을 생산하고 있어 생산 공정 면에서 비교적 많은 기술이 현재까지 축적된 상태이다. 그러나 국내 바이오디젤 업체는 회분식 반응기에 기초한 생산을 하고 있는 실정이며 최근 가야에너지가 연속식으로 바이오디젤을 생산하였으나 아직까지 바이오디젤 순도에 문제가 있다고 알려져 있다.
- 또한 최근 몇 년간 바이오디젤을 연료로 사용하는 차량들이 흑한기에 시동 꺼짐 현상 및 시동 불량 발생하여 소비자들로부터 상당한 불만을 받아 자동차 업계는 바이오디젤의 품질기준을 EN14214 수준으로 상향 조정할 것을 요구하고 있는 실정이다.
- 기존 촉매공정의 문제점을 개선하기 위한 효소를 이용한 바이오디젤의 생산 공정 기술과 관련하여, 국내 학계의 경우, 장기적이고 지속적인 연구개발의 노력이 수반되지 못하여 생촉매 및 산업용 효소 생산 기술개발 노력은 아직 초기 단계에 있다.

- 생산 공정의 변화가 아닌 바이오디젤의 물성 개선을 위하여 원료의 변화, swing operation 을 통한 계절별 바이오디젤 생산, 저온유동성 및 산화안정성 개선을 위한 첨가제의 개발 등의 기술들이 체계적으로 개발되지 못한 실정이다.
- 종합적으로 볼 때, 바이오디젤 관련 기술은 아직까지 해외, 특히 유럽의 수준에 도달하기에는 기술 개발이 절실한 상황이며 유럽의 품질 기준을 만족시킬 만한 중점기술에 대한 체계적인 기업 지원이 필요한 상황이다.

[표 1] 바이오 디젤 분야의 주요 연구개발 분야

주요 연구개발 분야	변화추이
<ul style="list-style-type: none"> ◦식물성 유지를 이용한 바이오디젤 생산공정용 촉매개발 및 바이오촉매를 이용한 바이오디젤 생산기술개발이 주로 연구되고 있음. ◦폐유지를 이용한 바이오디젤 생산을 위한 촉매개발이 일부 연구되고 있으며 바이오디젤의 성상향상을 통한 연료품질 및 성능 향상을 위한 첨가제 개발 연구가 진행되고 있음. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦목질계 바이오매스 및 폐유지로부터 바이오디젤 생산을 위한 전처리 및 촉매 기술개발 연구가 예상됨. ◦수송용 연료로서의 품질향상을 위한 바이오디젤로부터 불순물 제거와 일정 성능 유지를 위한 첨가제 개발 연구가 예상됨. ◦바이오디젤의 연속생산공정 기술 개발과 공정 최적화 기술개발이 예상됨.

[표 2] 바이오디젤 기술발전 단계 및 연구개발 방향

현재 기술발전단계	향후 연구개발방향
<ul style="list-style-type: none"> ◦식물성 유지를 원료로 한 바이오디젤 생산에 필요한 촉매 개발, 수송용 연료로의 순도 확보를 위한 정제 공정, 연료로의 품질기준을 만족하기 위한 첨가제 개발 연구가 진행 중임. ◦초임계 유체, 바이오촉매 등을 이용한 바이오디젤 생산성 향상연구에 대한 기초 연구가 진행되고 있음. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦바이오디젤의 경제성을 확보하기 위해 다양한 바이오매스자원으로부터 바이오디젤을 생산하기 위한 연구개발이 예상됨. ◦수송용 연료로 사용이 가능한 품질 수준을 확보하기 위해 바이오알코올 또는 품질향상 첨가제와의 혼합에 의한 바이오디젤 생산기술과 바이오디젤의 엔진 실증화 연구가 예상됨.

[표 3] 바이오디젤 관련 논문 조사표

주저자	게재연도	기관/조직	논문 제목	저널명 및 볼륨
Lee, DH	2006	고려대	Biodiesel production using a mixture of immobilized <i>Rhizopus oryzae</i> and <i>Candida rugosa</i> lipases	BIOTECHNOLOGY AND BIOPROCESS ENGINEERING, 11
Choi, SH	2006	전북대	The emission effects by the use of biodiesel fuel	INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B, 20
Baik, DS	2006	한국기술교육대	Combined effects of BD20, low sulfur diesel fuel and diesel oxidation catalyst in a HD diesel engine	INTERNATIONAL JOURNAL OF AUTOMOTIVE TECHNOLOGY, 7
Park, SW	2006	한양대	Effect of mixing ratio of biodiesel on breakup mechanisms of monodispersed droplets	ENERGY & FUELS, 20
Yang, JS	2005	KAIST	Enzymatic methanolysis of castor oil for the synthesis of methylricinoleate in a solvent-free medium	JOURNAL OF MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, 15

[표 4] 바이오디젤 관련 특허 조사표

출원번호	일자	특 허 명	출원자
10-2001-0079858	2001.12.15	동물성 기름을 이용한 바이오디젤유의 제조방법	이기영
10-2003-0019649	2003.03.28	바이오디젤유의 제조방법	KIER
20-2004-0016105	2004.06.09	바이오디젤 제조용 원료 자동혼합 공급 장치	무등바이오 에너지주식회사
10-2004-0041228	2004.06.07	바이오디젤 연료의 산화도 측정 장치 및 방법	현대자동차
10-2006-0025102	2006.03.18	폐튀김유를 이용한 고순도 바이오디젤을 합성하기 위한 선택성 촉매흡착 정제공법	최영철
10-2003-0022078	2003.04.08	폐식용유종의 유리지방산 제거방법	KIER
10-2005-0063162	2005.07.13	바이오디젤 및 바이오연료 첨가제	김문찬
20-2004-0035899	2004.12.17	바이오디젤 생산용 촉매혼합장치	쓰리엠안전개발
10-2000-7005475	2000.05.19	바이오디젤 및 바이오연료 오일용 첨가제	로막스 아디티페스
10-2007-0023007	2007.03.08	리파아제를 담체에 고정화시키기 전에 전처리하는 방법	고려대학교 산학협력단
10-2007-0034231	2007.04.06	초임계 상태에서 리파아제를 이용하여 바이오디젤을 생산하는 방법	고려대학교 산학협력단

- 국내에서 2세대 바이오디젤과 관련하여 추진된 연구사업은 전무한 실정이다. 현재 (주)SK 에너지, (주)GS-Caltex 정유 등의 대형 정유회사들에서 2세대 바이오디젤과 관련하여 경제성 및 사업성 평가를 진행하고 있는 것으로 판단되나, 아직까지 국내 회사 및 연구소에서 진행된 연구결과는 없다.
- 그러나 2세대 바이오디젤 생산공정인 hydrotreating 공정은 기존 디젤의 distillate hydrotreater에서 사용되기 때문에 이에 대한 연구는 정유회사에서 개별적으로 진행하였다. 또한 hydrotreating 공정의 촉매인 Co-Mo계, Ni-Mo계 촉매는 국내에서도 많은 연구가 진행되었다.

4.2.4 해양생물 이용 바이오디젤

- 일부 대학 또는 연구소에서 탄화수소를 생산하는 균주를 이용한 공정개발 연구가 초보적으로 이루어지고 있다. 그러나 *Dunaliella salina* 라는 녹조류를 이용한 연구는 그 생산성이 낮고 공정연구도 기본적인 반응연구에 머물러 있는 실정이다. 또한 국내 일부 연구팀에서 *B. braunii*에 대한 균주 선발 작업이 있었으나 탄화수소 생산성이 매우 낮아 계속 연구가 이루어지지 않았다. 미세조류를 대량으로 배양하기 위한 폐쇄형 광생물 반응기에 대한 연구가 거의 진행되고 있지 않으며 미세조류를 배양 후에 완전히 수거하여 지방질을 추출하는 것이 아니라 연속 운전을 하면서 지방질을 회수하고 미세조류는 지속적으로 배양하는 배양과 추출공정이 연계된 생산 공정에 대한 연구가 필요하다. 또한, 미세조류에 의해 생산된 지방질이 국내외 바이오디젤의 제품수준에 적합한지를 실험하여 결과를 제출한 예 또한 전무한 실정이다.
- 특허 현황을 살펴보면, 조류를 이용한 유용자원 생산 및 이산화탄소를 제거하는 기술, 조류를 배양하기 위한 반응기 및 운전조건 등에 대한 기술들이 특허로 출원된 바 있지만, 직접 산업체 굴뚝에서 배출되는 매연가스를 영양원으로 하는 미세조류 배양 및 지방질 생산에 관련된 특허는 전무한 실정이다. 본 기관(한국과학기술연구원)에서는 미세조류 배양 및 유기용매를 이용한 탄화수소의 동시 추출법과 광생물 반응장치에 대한 특허들을 보유하고 있어서 본 과제를 수행하는데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

[표 5] 국내 특허현황

번호	특허명	보유기관명	출원일
KR 0420928	광생물 반응장치	KIST	2001. 8. 2
KR 2002-0093456	미세조류 배양시 유기용매를 이용한 탄화수소의 동시 추출법	KIST	2001. 6. 9
KR 2005-0081766	이산화탄소의 저감 및 미세조류의 대량생산을 위한 연속식광반응기	KAIST	2004. 2. 16
KR 2002-0057882	미세조류 옥외대량 배양 방법 및 배양 장치	유순애, 안태석 최지호, 채승문	2002. 6. 10
KR 2003-0018684	미세조류의 대량배양을 위한 단위 장치형 광생물 반응기	이철균	2001. 8. 27

4.2.5 바이오 연료 지향형 미세조류 관련 국내동향

○ 국내 미세조류의 선별과 배양에 관한 연구들은 꾸준히 진행되어 산업적으로는 치어용 사료 생산, 클로렐라 배양을 통한 건강보조식품 생산, 조류들이 생산하는 고부가가치 천연물 생산, 조류를 이용한 폐수처리초점을 맞추어 연구들이 진행되었고 이를 위한 광합성배양기와 플랜트 연구만이 진행. 바이오 연료 지향형 미세조류의 선별이나 유전자 조작을 통한 지질 함유량 증진에 관한 연구는 이제 시작 단계임.

- 한국해양연구원(KORDI):

· 강도형 박사팀에서 녹조류로 부터 바이오에탄올 생산에 대한 연구 진행.

- 경상대학교 강석중 교수:

· 해양미세조류를 대량 배양하여 수산용 먹이생물로 상업화 진행 중.

· 해양미세조류로부터 바이오디젤 생산을 위한 대량배양 연구 중.

(현재의 기술 수준: 3,000만cell/ml, 지질함유량: 15% 수준)

· 고기능성 클로렐라 대량생산 기술의 산업화. 중소기업청 과제(2003-2004년)

- 한국에너지기술연구원:

· 미세조류를 이용한 CO₂의 생물제품화공정개발.

연구책임자: 이진석(연구기간 : 1998. 12 - 2001. 9.)

참여기업: 넬바이오텍, 영진바이오케미칼.

성과물: 태양광을 주 에너지원으로 하는 150L 광생물반응기.

- 극지연구소, 부경대학교:

· 유전자 조작을 통한 고 지질 함유 미생물 균주 개발 계획.

4.2.6 바이오부탄올

○ 국내에서는 부탄올 생산 균주 및 발효연구를 수행할 수 있는 전문 인력이 부족한 상황으로 대부분 생물화공 분야에서 공정연구 중심으로 이루어지고 있다. 또한 분야 간의 융합연구가 아직 이루어지지 않고 있어 연구및 상용화에 있어 한계가 있을 것으로 사료된다.

4.2.7 바이오가스(수소/메탄)

○ 과학기술부에서 2003년 21세기 프런티어 사업단 수소에너지 제조, 저장, 이용 기술 전반에 개발을 지원. 1단계 연구: (2003-2006) “혐기성/광합성 수소생산 미생물과 관련효소를 이용한 물/유기성 폐기물로부터 수소생산 기술개발” 연구가 수행. 2단계 연구: “혐기발효에 의한 수소생산 대형화 시설 개발 및 생체모방 수소발생시스템 연구”(2006 - 2008).

4.2.8 국내 석유 및 석유대체연료 품질관리 동향

- 한국석유품질관리원은 “석유 및 석유대체연료 사업법(석대법)”에 규정된 기존 연료 외에 대체연료가 시장에 보급되기 전 품질평가를 수행하고, 이런 결과를 바탕으로 자문위원회(위킹그룹 등)를 운영하여 품질기준(안)을 도출하고 고시에 반영될 수 있도록 정부정책을 지원하는 지식경제부 산하기관이며, 『석대법』 제31조, 동법 시행규칙 제36, 37조에 의한 “석유대체연료 성능평가 기관”으로 지정되어 바이오디젤, 유화연료유 생산업체의 신규 등록 시 필요한 품질 및 성능평가 인증사업을 수행 중임.
- 바이오에탄올을 휘발유에 혼합한 “바이오에탄올 혼합연료유 도입을 위한 실증평가 연구” 사업과 “친환경연료의 보급 타당성 및 활성화 방안 마련을 위한 연구” 사업을 수행 중임.
- MTBE를 대체 할 수 있는 물질(바이오ETBE, 바이오에탄올, 바이오부탄올 등)이 자동차 성능과 대기환경에 영향을 평가하는 “MTBE 대체물질에 대한 환경성평가 연구”를 수행 중임.
- 국내 바이오연료 보급 활성화를 위한 비용/편익 분석에 관한 경제성 분석을 다양하게 수행하고 있다.

4.3 국내 관련 국책사업 추진현황

- 각 부처마다 국책과제를 공고 및 관리하는 전담기관이 있으며, 현재 농림수산식품부는 해조류 바이오매스를 이용한 바이오에너지 활용 기술개발 사업을 추진 중에 있으며, 국토해양부는 주로 미세조류를 이용한 바이오에너지 기술개발 사업에 추진 중에 있다. 또한 지식경제부는 녹색성장을 위한 신성장동력 발굴 및 원천기술개발 사업을 추진 중에 있다.

[표] 국내 부처간 해양 바이오에너지 관련 예산안 계획

(단위 : 백만원)

부처	정책과제	세부과제	예산안					계
			'09년	'10년	'11년	'12년	'13-'19년	
농림수산식품부	바다숲 조성 사업	환경친화형 연안 복원 및 신재생에너지 활성화	840	10,000	10,000	11,000	77,000	108,840
환경부	폐기물에너지화 종합대책	폐기물에너지화	88,700	272,300	374,200	232,700	-	967,900
국토해양부	미래 해양기술 개발사업	해양 바이오에너지 사업	'09년	'10년-'20년			계	
			3,500	106,500			110,000	
지식경제부	그린에너지 분야 R&D	신재생에너지	'09년	'10-'20년			계	
			175,000	580,000			755,000	
교육과학기술부	순수 R&D 사업	기초연구사업 원천기술개발사업	'09년				계	
			936,100	-			936,100	

4.4 국내 관련 산업 국가예산계획

- 정부의 저탄소 녹색성장과 그린에너지 개발 정책에 따른 부처 간 해양바이오에너지 관련 예산이 각 부처의 정책과제를 대상으로 배정, 집행될 계획이다. 부분적으로는 중복되는 부분을 지원하는 느낌이 있지만 아래 표에서 나타내는바와 같이 정부의 모든 부처가 바이오에너지 개발에 막대한 예산을 계획하고 있다.
 - 농림수산부의 경우 “바다숲 조성 사업”의 정책하에 환경친화형 연안 복원 및 신재생에너지의 활성화를 위해 10년에 걸쳐 108,840백만 원의 예산을 계획하고 있다. 바다숲 조성 사업은 생태계의 복원과 향후 사용될 해양바이오매스 소재의 다량 확보 측면에서는 좋으나 다른 측면에선 편중된 종의 증식을 유도하여 그 지역 생태계를 교란하지 않는가하는 우려도 있다.
 - 환경부는 폐기물의 에너지화를 위해 4년에 걸쳐 967,900백만 원의 예산을 배정하여 폐기물의 처리와 더불어 에너지를 얻을 수 있는 연구에 초점을 맞추고 있다.
 - 국토해양부는 미래해양기술개발사업에서 미세조류를 타깃으로 하는 해양바이오에너지 개발 사업에 110,000백만 원의 예산을 계획하고 있다.
 - 지식경제부는 환경부와 더불어 막대한 예산을 투입하여 신재생에너지를 포함하는 그린 에너지 개발과 실용화에 초점을 맞추고 있다.
 - 부처 간 지원되는 바이오에너지 사업 중 타 부처의 실용화와 달리, 교육과학기술부는 순수 R&D 영역에 대하여 기초연구사업과 원천기술개발 사업을 진행하고 있다.

[표] 해양 바이오매스를 활용한 국책사업

정부	전담기관	분야	국책과제
농림수산식품부	국립수산과학원	해조류 (거대조류)	- 바이오매스용 해조류 대량양식 및 바이오에너지 생산기술 개발 로드맵 연구('08.10-'09.2)
국토해양부	한국해양수산 기술진흥원	미세조류	- 해양 바이오에너지 기술개발 사업('08.9-'09.2)
지식경제부	에너지관리공단 & 한국에너지자원 기술기획평가원	해조류 미세조류	- 신성장동력 해양바이오연료 기획('08.9) - 산업원천기술 개발사업 기술수요조사('08.8) - 신재생에너지 기술개발사업('08년~) - 그린오션분야 세부기술개발 실천계획 수립('10년과제)

제 3 장 해양바이오매스 기술체제도

1. 주요 기술 분류

○ “해조류 바이오매스 확보 및 활용기술”이라는 대분류에서 먼저 해조류 대량양식, 해조류 전처리 및 당화기술, 바이오연료 생산기술, 발효/전처리 부산물 활용기술 등의 4개의 중분류를 도출하였다. 이들 중분류들은 아래의 그림에서 보는 바와 같이 주요 핵심기술들(소분류에 해당)로 세분화될 수 있었다. 본 기술 분류도의 중분류 기술을 중심으로 내용을 아래와 같이 정리하였다.

대분류	중분류	소분류	
해조류 바이오매스 확보 및 활용기술	바이오매스용 해조류 대량양식 기술	해조류 대량생산 기술	
		해조류 신품종 개발 기술	
		해조류 바이오매스 경제성 분석	
		외해용 해조류 양식구조물 설치 및 제어기술	
	해조류 전처리 및 당화기술	물리적	해조류 탈염 및 정제 원료화 기술
		화학적	해조류 구성성분 분별 기술
			해조류 섬유소 가수분해 기술
		생물학적	해조류 탄수화물 분해 효소 생산균주 및 효소 개발
			해조류 탄수화물 분해효소 공정 및 콕테일효소 개발
		바이오연료 생산기술	당화플랫폼
			바이오부탄올 생산 균주개량 및 공정기술
	혐기성소화플랫폼		바이오수소 생산 균주개량 및 공정기술
			휘발성 지방산(VFA) 공정기술
	열화학플랫폼		액체 탄화수소(가솔린/디젤) 생산기술
		열화학적 바이오연료 생산기술	
	발효/전처리 부산물 활용기술		비발효성 당으로부터 화학중간체 제조기술
		부산물 고부가가치화 기술	

2. 기술의 범위 및 내용

2.1. 바이오매스용 해조류 대량양식 기술

가. 정의

○ 해조류는 일차생산자로서 바다에서 서식하는 해산식물의 한 부류이며, 조류(藻類)중 육안적인 크기로 대형조류 또는 바닥의 기질에 붙어서 사는 저서성 조류라고도 부른다. 최근 바이오매스로서 해조류에 대한 관심이 높아지고 있다. 해조류는 육상식물의 경우처럼 식량문제를 촉발시키거나 산림자원의 경우처럼 자원을 고갈시키지 않는 자원으로 유망한 바이오매스로서의 개발이 기대되고 있는 자원이다.

- 전 세계에 분포하는 조류의 종수는 약 4만여 종으로 알려져 있으나 Norton et al. (1996)에 의하면 이보다 4~8배 정도 많은 기록되지 않은 종들이 존재할 것으로 보고되어 있다. 우리나라에 분포하는 해조류 자원은 녹조류 98종, 갈조류 166종 및 홍조류 489종 등 총 753종이 분포하고 있다 (이와 강, 2002). 현재 인간이 이용하고 있는 해조류의 종수는 약 500여종에 이르며, 이중 양식이 이루어지고 있는 종은 약 20여종에 불과하다. 전 세계에서 가장 중점적으로 양식이 이루어지고 있는 분류군은 5개 속(Genus)에 국한되고 있으며 이는 홍조류에 속하는 김속 (*Porphyra*), 유큐우마속 (*Eucheuma*) 및 꼬시래기속 (*Gracilaria*)과 갈조류에 속하는 다시마속 (*Laminaria*) 및 미역속 (*Undaria*)이다 (Kain, 2003).
- 해조류를 양식하는 이유는 자연자원으로부터 채취되는 양 만으로는 그 수요를 충족시킬 수 없기 때문이다. 바이오매스로 이용하기 위한 해조류 대량 양식은 다음의 세 가지를 고려대상으로 하여야 한다. 첫째, 어떤 종을 대상으로 선정할 것인가? 둘째, 대량양식이 용이할 것인가? 셋째, 경제성 있는 생산 단가에 도달할 수 있을 것인가? 이 장에서는 전 세계적으로 대량양식이 이루어지고 있는 해조류들의 양식현황과 바이오매스로 이용 가능한 종의 선정기준에 관하여 고찰하고자 한다.

나. 기술 동향

- 해조류를 이용한 바이오에너지 생산 연구는 1970년에서 1980년대의 오일 파동 기간 중에 새로운 대체 에너지를 찾기 위한 일환으로 미국 서부 연안에서 갈조류인 마크로키스티스 (*Macrocystis pyrifera*)를 대상으로 하여 최초로 시도되었다 (Leone, 1980). 당시로서는 다소 엉뚱하게 보일수도 있는 한 연구제안서에 의해 미국 서부 연안에서 강철과 로프로 만들어진 거대한 우산과 같은 형태의 구조물을 이용해서 *Macrocystis*를 양식하려 했었다. 불행하게도 기술자들과 생물학자들사이의 원활한 의견교환이 이루어지지 않아 성숙한 엽체가 물의 움직임에 따라 구조물의 위 아래로 움직일 때 단단한 기질에 마모되어 부러지고 떨어져 나갔다. 또 다른 양식 구조물들이 설치되었으나, 지속적으로 사용된 것은 없다 (North, 1987). 미국의 플로리다에서는 탱크양식 시설이 만들어져 (Hanisak, 1987), 홍조류 꼬시래기 (*Gracilaria* sp.)를 대체에너지원으로 배양하였다. 1981-1985년까지 '생체량으로부터의 에너지 생산'을 테마로 유럽의 위원회가 연구비 지원을 했다. 이는 Isle of Man에서의 갈조류 양식 계약을 포함하고 있었으며, 다소의 진전이 있었다 (Jones and Holt, 1985). 양식은 성공적이었으나, 누구도 다시마를 천연가스의 원료로 이용하는 것을 심각하게 고려하지 않았다 (Kain and Dawes, 1987). 다시마류를 이용하여 영국에 천연가스를 공급하기 위해서는 아래에 나타낸 계산에 따라 일정 해역의 양식 면적을 필요로 한다. 다른 각도로 보면 많은 수의 인부를 필요로 하는 것이다. 당시 현지의 기술로서 한사람이 경작할 수 있는 해역의 면적은 1헥타의 양식장이었다. 그러나 영국의 인구 절반을 위한 천연가스 생산을 위하여 다시마류 양식장 수만 헥타르가 필요한데 이는 당시로서는 경제성이 없는 결과였다. 에너지 경제학상 다시마 양식을 에너지 생산에 이용하려는 시도 이전에 어떤 극적인 기술적 변

화 또는 진전이 필요하다는 결론에 도달하였다. 이러한 연구결과가 완전히 시간낭비라는 것을 의미하지는 않는다. 반복적으로 제기되는 문제들을 통해 일단 기술력이 확보되면 생산물로부터 얻어지는 결과가 경제적인 규모 이상으로 바뀔 수 있다는 것이다. 현재로서는 유럽이나 미국 등지에서 에너지 생산을 위한 생체량의 양식은 이루어지고 있지 않다. 플로리다의 연구과제는 현재에도 계속되고 있으나 생산된 해조류는 양식 어류와 연체동물의 사료로 판매되고 있다. 반면에 뉴욕의 다시마 프로젝트 (Brinkhuis et al., 1987)는 단지 학문적인 관심에 의하여 수행되었으며 Bud Brinkhuis의 갑작스런 죽음으로 인하여 더 이상 Long Island Sound에서의 허가를 받는 일이 어려워진 탓에 중단되었다. 영국의 Isle of Man에서 이루어진 프로젝트는 처음에는 양질의 알긴산 생산을 목적으로 하였으나 후에 식용으로 소비하기 위한 엽체 생산을 목적으로 바뀌었으며, 이후 생산이 중단되었다. 심지어 전복의 먹이로 해조류를 이용하는 것이 해조콜로이드 추출을 위한 생산 보다는 많은 돈을 벌 수 있었다. 타이완에서 생산되는 대부분의 꼬시래기는 현재 전복 양식업자들에게 팔리고 있다 (Ajisaka and Chiang, 1993).

천연가스 생산량 1,129 BTU/cu ft
 $= 331 / 28.3 = 11.69 \text{ Wh/l}^*$
*Laminaria saccharina*는 490 l/kg의 volatile solids (VS)를 생산
 VS = 건중량당 89% 일때 = 생중량의 9.26% (Chynoweth et al., 1987)
 따라서 45.4 l/kg-fresh wt. = 530 Wh/kg-fresh weight
 영국의 총 천연가스 소비량 : 2000 기준 $1,033 \times 10^{12}$ Wh
L. saccharina 생중량 1.95×10^9 톤이 필요함.
 양식생산량 : 70톤/헥타 (Druehl, 1988)
 28×10^6 헥타 = 280,000 km² 필요함 = 1.1×영국의 육지면적
 2001년 영국의 예상 인구 : 59.8×10^6
 1인당 0.46헥타의 양식장 면적 필요

다시마 양식장 운영 소요 인력 : 헥타당 1인
 *1 BTU = 1,055 J = 0.2931 Wh
 (1 therm = 100,000 BTU = 105.5×10^6 J = 2,931 Wh)

- 칠레를 제외하고 해조양식의 상업적 성공에서는 의심할 여지없이 서구나라들이 뒤지고 있다. 그러나 서구에서는 계속적인 시도가 있었으며 수많은 양식실험들에 대한 기록 사례들 만해도 나머지 국가들에서 이루어진 일들의 세배나 된다. 중요한 하나의 요인은 역사이다. 아시아 국가들의 문화에서 해조류를 포함하는 해산물에 대한 의존도는 매우 폭넓게 자리잡아왔다. 자연자원의 감소에 따라 양식은 점차 필수적인 요소가 되어가고 있다. 서구나라에서 식용 해조류에 대한 수요는 매우 적어서 자연 자원 량만으로도 쉽게 충족될 수 있었다. 반대로 서구나라들에 거주하는 많은 아시아 사람들뿐만 아니라 그들의 식이문화는 서구인들에게도 동화되고 있어 앞으로는 높은 수요가 예측된다. 그러나 그 해결책은 지역에서 양식이 아니라 수입이 되어 왔다; 김의 경우 미국은 1976년부터 수입량이 10배 이상 증가하였다 (Merrill, 1993).

- 해조콜로이드의 경우에는 역사적인 측면이 적용되지 않는다: 비록 한천산업이 일본에서 350년 전에 시작되었다고는 하나 (Armisen and Galatas, 1987), 알긴산과 캐러기난은 서구 나라들에서 처음으로 주목을 받게 되었다. 해조류를 양식하는 주된 이유는 자연 자원양의 부족 때문이다. 대부분의 온대역에 분포한 서구 나라들에서는 알긴산을 함유하고 있는 다시마류가 풍부하기 때문에 양식에 대한 경제적인 요구는 거의 없었다. 캐러기난은 약간 다른데, 캐나다의 진두발 군락이 많이 손실되었으므로 Nova Scotia에서 진두발의 탱크양식실험이 시작되었다. 이는 성공적인 모험이 되었으나 캐러기난의 형태를 고려하지 않더라도, 유쿠우마 산업과의 경쟁에서는 계절적인 변이가 보다 커서, 고위도 지역의 값비싼 양식 체계에서는 생장 또한 느리다.
- 노동력은 또 다른 요인이 될 수 있다. 집약적 노동은 개발도상국가에서는 저임금으로 인하여 경제적이다. 그렇다면 한국, 일본과 칠레에서는 왜 해조양식이 성공적일까? 또 다른 중요한 요인은 태도이다. 문화적 차이는 양식방법과 생산품의 마케팅 과정에서 지역민들의 태도에 영향을 미친다. 그러나 국민과 국가는 그들의 문화뿐 아니라 어떻게 새로운 아이디어를 받아들이는가 하는데 예도 차이가 있다. 서구나라들은 비록 현재에는 대부분이 실용적 적용이 되지 않을지라도 혁명적인 연구를 지원한다. 그러나 이들 나라들이 언제나 새로운 아이디어를 탐험하는 것은 아니다. 게다가 현재 서구에서는 해조류를 다루는 해조학자가 부족한 실정이다. 이러한 두 가지 측면은 북미와 유럽에서의 실패와 칠레에서 해조 양식의 성공을 설명해준다. 특히 지방 정부의 태도는 해수면에서의 양식 공간을 확보하는데 영향을 미치기 쉽다. 해안선에 인구가 밀집된 선진국들에서는 해안에서 인간의 레저 활동이 많으므로, 해안면적은 레저 활동을 위한 곳으로 활용된다. 이러한 사례는 미국과 대부분의 유럽국가에서 마찬가지이다 (Merrill and Waaland, 1998; Kain, 1991).

다. 주요 성능지표 도출

- 바이오매스 대량확보를 위한 해조류의 적정 대상종 선정의 기준은 생장율, 당 함량, 양식의 용이성, 양식 생산성, 환경적응성, 지속 가능성, 경제성 등의 기준을 종합하여 선정하여야 한다.

1) 생장율

- 해조류의 생장은 열대지역과 같이 계절의 변화가 없는 지역에서는 연중 생장이 가능하나 온대역에서는 계절성을 가지게 되며, 최대 엽장이 종류에 따라 그림 1-3과 같이 크게 달라진다. 따라서 해조류가 양식되는 지역의 환경특성에 따라 최대생장시까지 1회의 양식하기 또는 1년을 기준으로 한 생장율을 대상 해조류종의 생장율로 삼아야 한다.



[그림 2-3] 해조류 종류별 엽체의 크기 비교.

2) 당 함량의 기준

- 해조류는 종에 따라서 최대성장시 엽체의 길이가 수 미터에서 수 센티미터에 불과하기도 하다 (그림 2-3). 그러므로 각 종의 특성에 따라 해조류 엽체의 습중량을 기준으로 한 당의 함량을 정확히 판단하여야 하며 이 기준으로 바이오에너지 생산을 위한 해조류 종을 선정하는 기준을 삼아야 한다.

3) 양식의 용이성

- 해조류 대량배양 방법이 까다롭거나 포자방출 및 채취가 매우 제한적이라면 대량종묘생산 및 양식에 직접 이용하기가 어려우므로, 생활사의 조절이 용이하고 포자의 양이 많은 종류일수록 대량배양이 유리하다. 또한 양성과정에서 시설물의 관리가 수월하고 수확, 건조, 운반 등의 과정 관리가 수월하여야 한다.

4) 양식생산성

- 대량배양시 해조류의 단위면적당 생산성이 높아야 한다. 해조류 양식을 수행할 수 있는 양식장 면적은 대개의 경우 한정적이므로 양식 적지에서 단위면적당 생산성이 높은 종류를 선택해야 한다.

5) 환경적응성

- 해조류는 각각의 종별로 최적생장을 위한 적정 수온, 염분, 영양염 농도 조건 범위를 가진다. 최근의 지구온난화에 따른 수온 상승과 관련하여 적정 수온의 내성 범위가 넓은 종일수록 환경적응성이 뛰어난 특징을 가진다고 할 수 있다. 또한 단일 해조류 품종의 대단위 양식이 이루어지는 지역에서는 질병 감염시 치명적인 피해를 입을 수 있게 되므로 질병에 대한 내병성이 높은 품종을 선택하여야 한다.

6) 지속 가능성

- 해조류는 그 특성에 따라 일년생과 다년생으로 구분된다. 미역과 같은 일년생 해조류는 매년 새로운 종묘를 채묘해서 양성후 수확해야 하는 특성을 가지며, 모자반과 같은 다년생의 경우는 1회 채묘 및 시설로 다년에 걸쳐 수확이 가능한 특징을 가지고 있다. 따라서 지속 가능한 바이오매스의 채취 차원에서 다년생 해조류가 일년생에 비하여 수년에 걸쳐 지속 가능한 이점을 가지고 있다.

7) 경제성

- 현재 이루어지고 있는 해조류 양식 방법중에서도 파래나 매생이의 경우에서 보이듯이 자연적으로 발생하는 포자를 채묘하는 자연채묘의 방법을 통해 양성후 채취하는 방법을 사용하고 있다. 이는 자연채묘 방법이 이들 중에 있어서는 인공채묘에 비하여 경제적이기 때문이며, 이러한 채묘, 양식시설 및 수확 방법등이 대상 종의 특성에 따라 다르게 적용하므로써 바이오매스 생산 자체의 경제성을 꾀할 수 있다.

라. 국내 기술수준 분석

1) 국내 해조양식 동향

- 우리나라의 해조류 양식은 1623~1649년경 시작된 김양식으로부터 발달되기 시작하여 (Sohn, 1993), 2006년 현재 세계 제 4위의 해조류 양식생산량을 보유하고 있다 (FAO, 2005). 해조류의 생활사는 너무나도 다양하기 때문에 양식 기술은 해조류의 분류군에 따라서 달라질 수밖에 없다. 생활사중 세대교번을 하는 해조류인 김, 미역, 다시마 등 그룹을 위한 양식기술과 반복적인 영양재생을 하는 해조류인 유쿠우마, 꼬시래기, 진두발, 모자반 등 그룹을 위한 양식기술은 서로 극명한 차이를 나타내고 있다. 우리나라의 경우 두 가지 그룹에 속하는 모든 해조류의 양식기술이 세계적으로 선도적인 위치를 점유하고 있다고 할 수 있다.
- 2006년도를 기준으로 국내 천해양식 생산량은 총 126만톤이며 이 중 해조류 양식 생산량은 76만5천톤으로서 전체 천해양식 생산량의 60.7%를 차지하고 있다(표 2-4).

[표 2-4] 천해양식 생산량 변화 추이(단위 : 톤)

구분	2002	2003	2004	2005	2006
계	781,519	826,245	917,715	1,041,074	1,259,274
어류	48,073	72,393	64,476	81,437	91,123
갑각류	1,403	2,324	2,426	1,399	1,683
패류	212,433	291,036	304,889	326,255	391,060
해조류	497,557	452,054	536,748	621,156	764,913
기타	22,053	8,411	9,176	10,827	10,495

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

- 국내 해조류 양식면적(표 2-5)은 2002년 전체 해조류 양식면적은 69,209 ha에서 2006년에는 74,757 ha로서 2006년에는 2002년 대비 8.02%가 증가하였다. 전체 양식면적 중에서 김 양식면적이 전체면적의 74%를 점유하고 있고, 미역 및 다시마가 각각 8%를 점유하여 이들 세 품목이 전체 양식면적의 90%를 차지하고 있으며, 파래, 툫 등과 같은 기타 해조류는 약 10%를 점유하고 있다. 양식면적 분포를 품종별로 세분하여 보면, 미역 양식면적을 제외하고 김, 다시마, 파래, 툫, 모자반 등의 양식면적이 증가추세에 있는데, 특히 다시마, 파래, 툫, 모자반 등의 양식면적 규모는 뚜렷한 증가추세를 보이고 있다. 2002년 대비 2006년의 변화추이를 보면 김은 2.02%, 다시마 313.52%, 파래 476.89%, 툫 198.34%, 모자반 117.65%가 증가한 것으로 나타났다. 이 중 가장 두드러진 증가추세를 보이고 있는 품목은 파래와 다시마로 각각 4.8배 및 3.2배 증가하였다.

[표 2-5] 해조류 양식면적 변화 추이 (단위: ha)

구 분	2002년	2003년	2004년	2005년	2006년
합 계	69,209	68,062	69,348	69,503	74,757
김	54,012	53,136	52,749	51,894	55,101
미역	11,576	11,421	8,019	5,873	5,740
다시마	1,487	1,440	3,484	5,283	6,149
파래	411	393	1,481	2,130	2,371
우무가사리	0	0	0	0	0
툫	1,570	1,523	3,446	4,001	4,684
갈래곰보	0	0	0	0	0
모자반	153	149	169	228	333
기타	0	0	0	94	379

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

- 해조류 품목별 양식건수중 김은 2005년에 감소한 후 다시 증가하였고 미역은 점차 감소하는 추세로 나타났으며 그 외 해조류는 점차 증가하는 추세에 있다(표 2-6). 특히 다시마와 파래는 크게 증가하였으며 툫과 모자반은 꾸준한 증가추세를 나타내고 있다. 2006년도 품목별 양식건수에서는 김이 971건으로 전체 양식건수의 41%, 미역 495건에 21%, 다시마 462건에 19%, 툫 336건에 14%를 차지하고 있는 것으로 나타나 상기 품목의 양식건수가 전체의 95%를 점유하고 있다.

[표 2-6] 연도별 해조류 양식건수 변화 추이(단위: 건수)

구 분	2002년	2003년	2004년	2005년	2006년
합 계	2,238	2,209	2,277	2,194	2,381
김	1,208	1,166	1,159	944	971
미역	714	733	547	499	495
다시마	128	131	274	390	462
파래	18	16	14	36	53
우무가사리	0	0	0	0	0
툫	146	140	259	291	336
갈래곰보	0	0	0	0	0
모자반	24	23	24	27	36
기타	0	0	0	7	28

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

○ 2006년도 해조류 품종별 생산량(표 2-7)은 김이 전체 생산량 중에서 26.51%를 차지하고 있고, 미역 42.47%, 다시마 28.03%, 툇 2.88%, 파래 0.07%, 청각 및 기타 해조류가 각각 0.02%를 점유하고 있다. 해조류 품목별 생산량에서는 양식면적과 양식건수 측면에서 높은 비중을 차지하고 있는 김, 미역, 다시마의 생산량이 다른 해조류에 비해 월등히 높고, 이들 세 가지 품목의 생산량이 전체 생산량에서 차지하는 비율은 97.0%로서 사실상 해조류 생산량의 전체에 해당한다고 할 수 있다.

2) 국내 해조 생산량 변동 추이

○ 해조류의 생산량 변화 추이(표 2-7)를 보면 최근 전체적으로 현저한 증가추세를 보이고 있다. 총 생산량 규모의 변화는 2000년 374,456톤에서 2006년에는 764,913톤으로 무려 390,457톤이 증가하였으며 비율로는 104.27%가 증가하였다. 2000년 대비 2006년의 생산량 증감 비율을 보면 김은 130,488톤에서 217,559톤으로 66.73%, 미역은 212,429톤에서 322,371톤으로 51.75%, 다시마는 14,160톤에서 201,919톤으로 1,325.98%, 툇은 11,654톤에서 21,125톤으로 81.27%, 기타 해조류는 273톤에서 1,092톤으로 300%가 증가하였다. 이 중에서 가장 현저한 증가를 보인 품목은 다시마로서 13배 이상 증가한 것으로 나타났다. 청각의 경우에는 164톤에서 165톤으로 거의 변화가 없었으나, 파래는 5,288톤에서 682천톤으로 87.10%가 감소하여 다른 해조류의 생산량이 증가한 것과 대비되는 현상을 보였다. 2006년 생산량과 과거 해조류 생산의 최전성기였던 1995년 생산량을 비교해 볼 때, 김은 소폭으로 증가하였고 다시마와 청각은 크게 증가한 반면 미역, 툇, 파래는 감소한 것으로 나타났다.

[표 2-7] 해조류 품종별 생산량의 변화 추이(단위: 톤)

구 분	1995	2000	2002	2004	2006
합 계	649,099	374,456	497,557	536,748	764,913
김	192,960	130,488	209,995	228,554	217,559
다 시 마	27,295	14,160	24,873	22,510	201,919
미 역	386,819	212,429	242,135	261,574	322,371
청 각	2	164	72	142	165
툇	37,679	11,654	11,016	22,814	21,125
파 래	4,344	5,288	9,291	1,154	682
기 타	0	273	175	0	1,092

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

○ 해조류 품종별 생산금액 점유비율(표 2-8)을 보면 전체적으로 생산량 비율, 양식면적과 양식건수 측면에서 높은 비중을 차지하고 있는 김, 미역, 다시마의 생산금액이 다른 해조류에 비해 월등히 높은 비중을 차지하고 있다. 2006년 전체 해조류 생산금액 중에서 각 품목별 생산금액이 차지하는 비중을 살펴보면, 김은 전체 생산금액의 66.74%를 차지하고 있고, 미역 13.49%, 다시마 12.76%, 툇 6.12%, 파래 0.41%, 청각 0.10%, 기타 0.39%를 점유하고 있다.

3) 국내 해조 생산금액 변동 추이

- 해조류의 생산금액 역시 품목별 양식면적 및 생산량에 비례하여 김, 미역, 다시마의 비중이 크며 이들 세 가지 품목의 생산량이 전체생산량에서 차지하는 비율은 92.99%로 사실상 해조류 생산금액의 전체에 해당한다고 할 수 있다.
- 해조류 생산금액은 전체적으로는 증가하는 추세를 보이는 것으로 나타났다. 총 생산금액 규모의 변화는 2000년 139,222,242천원에서 2006년에는 255,682,839천원으로 116,460,597천원이 증가하여 비율로는 83.65%가 증가하였다. 2000년 대비 2006년의 생산금액 증감 비율을 보면 김은 100,276,369천원에서 169,278,047천원으로 68.81%, 미역은 23,933,587천원에서 40,594,091천원으로 69.61%, 다시마는 7,283,312천원에서 27,845,005천원으로 282.31%, 청각은 44,251천원에서 215,835천원으로 387.75% 증가하였으며, 특히 다시마는 2.8배, 청각은 3.8배의 생산금액이 증가하였다. 툇의 생산금액은 4,983,663천원에서 13,508,594천원으로 171.06% 증가하였고, 기타 해조류의 생산금액은 612,493천원에서 3,125,718천원으로 410.33%가 증가하였으나 파래의 생산금액은 2,087,849천원에서 1,115,549천원으로 46.57%가 감소하였다. 전반적으로 파래의 생산금액을 제외한 다른 해조류의 생산금액은 큰 폭으로 증가하였으며 특히 기타 해조류가 4.1배 이상 증가한 것으로 나타났다. 2006년 생산금액과 과거 해조류 생산의 최전성기였던 1995년 생산금액을 비교해 볼 때, 미역은 소폭으로 증가하였고 다시마와 청각은 크게 증가한 반면 김은 소폭으로, 툇과 파래는 크게 감소한 것으로 나타났다.

[표 2-8] 해조류 품종별 생산금액 변화 추이(단위: 천원)

	1995	2000	2002	2004	2006
합 계	272,977,195	139,222,242	195,855,600	255,986,939	255,682,839
김	201,920,125	100,276,369	134,352,646	191,500,264	169,278,047
다시마	5,922,925	7,283,312	9,438,998	8,706,503	27,845,005
미역	38,188,909	23,933,587	37,660,372	38,876,469	40,594,091
청각	1,984	44,251	72,141	85,540	215,835
툇	23,903,847	4,983,633	9,143,715	15,673,199	13,508,594
파래	3,039,405	2,087,849	4,723,218	1,144,964	1,115,549
기타	0	612,493	464,510	0	3,125,718

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

- 지역별 해조류 생산량(표 2-9)을 보면 전체 763,993톤 중에서 전라남도 생산량이 647,923톤으로서 전체의 84.8%를 차지하고 있으며, 전라남도의 품목별 생산량은 김 64.7%, 미역 90.7%, 다시마 95.7%를 차지하는 등 파래를 제외한 모든 해조류의 점유 비율이 가장 높았다. 전라남도를 제외하고는 충청남도, 부산광역시, 전라북도 등의 순으로 해조류 생산량이 높았다.

- 지역별 해조류 생산금액(표 2-10) 면에서도 전체 2,534억원 중에서 전라남도의 생산금액이 1849억원으로서 전체의 73.0%를 차지하고 있으며, 전라남도의 품목별 생산금액은 김 68.7%, 미역 70.1%, 다시마 92.1%를 차지하는 등 파래를 제외한 모든 해조류의 점유 비율이 가장 높고, 전라남도를 제외하고는 충청남도, 전라북도, 부산광역시 등의 순으로 해조류 생산금액이 높았다.

[표 2-9] 지역별 해조류 생산량(단위: 톤)

지역	합계	김	미역	다시마	파래	청각	툇	기타해조류
전국	763,993	217,559	322,371	201,919	682	165	21,125	173
강원도	62	0	62	0	0	0	0	0
경기도	5,242	5,242	0	0	0	0	0	0
인천광역시	454	328	0	126	0	0	0	0
전라북도	27,203	27,203	0	0	0	0	0	0
전라남도	647,923	140,857	292,299	193,304	0	165	21,125	173
충청남도	33,790	31,971	1,799	20	0	0	0	0
부산광역시	30,674	7,068	15,295	8,122	189	0	0	0
경상남도	6,792	4,890	1,409	0	493	0	0	0
경상북도	2,009	0	1,911	98	0	0	0	0
울산광역시	9,795	0	9,596	199	0	0	0	0
제주도	50	0	0	50	0	0	0	0

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

[표 2-10] 지역별 해조류 생산금액(단위: 천원)

지역	합계	김	미역	다시마	파래	청각	툇	기타해조류
전국	253,424,520	169,278,047	40,594,091	27,845,005	1,115,549	215,835	13,508,594	867,399
강원도	47,600	0	47,600	0	0	0	0	0
경기도	4,178,895	4,178,895	0	0	0	0	0	0
인천시	296,394	279,248	0	17,146	0	0	0	0
전라북도	18,132,262	18,132,262	0	0	0	0	0	0
전라남도	184,905,041	116,219,330	28,450,709	25,643,190	0	215,819	13,508,594	867,399
충청남도	21,055,361	19,859,021	1,167,090	29,250	0	0	0	0
부산시	15,234,127	6,616,885	6,390,397	1,894,041	332,788	16	0	0
경상남도	5,291,050	3,992,406	515,883	0	782,761	0	0	0
경상북도	1,507,827	0	1,431,577	76,250	0	0	0	0
울산시	2,766,463	0	2,590,835	175,628	0	0	0	0
제주도	9,500	0	0	9,500	0	0	0	0

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

4) 양식어가 경영지표 동향

- 양식에 종사하는 어업가구(표 2-11)는 1996년 34,030 가구에서 1998년 33,594 가구, 2000년 24,810 가구로 급격히 감소하여 2006년에는 23,989 가구로 조사되었다. 그 중에서 해조류를 양식하는 어업가구는 1996년 15,070 가구에서 1998년 13,415 가구, 2000년 9,184 가구로 지속적으로 감소하여, 2006년에는 7,153 가구만이 해조류 양식에 종사하고 있다. 1996년 15,707 가구 중 김을 양식하는 가구는 9,710 가구였으며, 2000년 9,184 가구 중 4,927 가구, 2002년 7,067 가구 중 4,364 가구, 2006년 7,153 가구 중 4,013가구로 해조류 양식 전체가구의 50% 이상이 김을 양식하고 있다. 미역은 1996년 3,462 가구에서 매년 급격히 감소하여 2006년에는 1,015 가구로 줄었으며, 툇 역시 1998년 1,906 가구에서 매년 감소하여 2006년에는 311 가구로 줄었다. 다시마는 해조류를 양식하는 어업가구가 매년 줄어드는 상황에서도 1996년 121 가구에서 2000년 906 가구로 급격히 증가하였다가 2002년 다시 135 가구로 줄었으나, 2006년에는 1,674 가구가 양식에 종사하고 있어 타 해조류를 양식하는 가구가 지속적으로 감소하는 상황에 반해 다시마는 양식가구가 증가하는 추세에 있다.

[표 2-11] 양식종류별 어업가구 현황(단위: 가구)

구분	1996	1998	2000	2002	2004	2006
합계	34,030	33,594	24,810	21,502	20,696	23,989
어류	1,465	1,666	2,800	2,647	2,035	1,430
패류	16,343	18,052	11,653	10,017	11,181	14,466
갑각류	24	41	146	133	68	52
해조류	15,070	13,415	9,184	7,067	6,545	7,153
김	9,710	6,749	4,927	4,346	3,888	4,013
미역	3,462	3,647	2,043	1,813	1,787	1,015
다시마	121	285	906	135	137	1,674
툇	-	1,906	1,119	667	698	311
기타	2,414	828	189	77	35	139
기타	491	420	466	477	536	362

(해양수산부 어업생산통계, 2007)

5) 수출 동향

- 2007년 8월 현재 관세청 자료에 따르면 해조류 전체의 수출량(표 2-12)은 2001년 24,846톤에서 2002년 22,569톤으로 감소하였다가 2005년 35,905톤으로 증가하였고 2006년 다시 24,604톤으로 감소하였다. 해조류 전체 수출액은 2001년 9,900만 달러에서 2003년 1억735만 달러, 2005년 1억2,079만 달러, 2006년 1억2,035만 달러로 비교적 지속적으로 상승해 왔다. 김은 매년 소폭의 증감을 반복하였으나 2001년 6,348톤에서 2006년 7,475톤으로 전체적으로는 상승하였으며, 수출액 역시 2001년 4,007만 달러에서 2003년 4,165만 달러, 2005년 5,424만 달러, 2006년 6,173만 달러로 증가하고 있다. 미역은 해조류 수출 품목 중 가장 많은 양

을 수출하는 품목으로 2001년 9,709톤에서 2003년 11,371톤을, 2005년 21,455톤을 수출하였으나, 2006년 11,356톤으로 급격히 감소하는 현상이 나타났음. 수출액은 2001년 2,116만 달러에서 2003년 2,190만 달러, 2005년 2,987만 달러로 증가하였으나, 2006년 수출량 감소로 수출액도 2,176만 달러로 감소하였다. 툇은 2003년에 전년도에 비해 수출량과 수출액이 잠시 증가하였으나 2001년부터 2006년까지 전반적으로 감소하였다. 수산업 전체 수출액 중 김은 6%, 미역은 2%, 툇은 2%로 전체의 10%를 차지하고 있다.

[표 2-12] 해조류의 연도별 수출량 및 수출금액(단위 : 톤/천 달러)

구분	2001		2002		2003		2004		2005		2006	
	수출량	수출액	수출량	수출액	수출량	수출액	수출량	수출액	수출량	수출액	수출량	수출액
합계	24,846	99,002	22,569	96,197	25,116	107,351	36,130	120,161	35,905	120,794	24,604	120,349
김	6,348	40,069	6,275	37,709	6,969	41,646	6,899	45,031	7,581	54,243	7,475	61,730
미역	9,709	21,160	10,218	20,399	11,371	21,900	22,549	35,884	21,455	29,868	11,356	21,760
다시마	1,100	3,547	547	1,744	1,178	3,742	1,393	3,655	1,455	4,888	1,328	4,306
툇	5,760	30,668	4,682	33,588	4,724	36,324	4,524	30,615	4,138	23,939	3,447	23,773
파래	254	1,653	134	791	150	1,012	184	1,228	107	1,343	180	1,484
우뚝가사리	311	1,021	439	1,308	447	1,528	558	2,317	918	4,741	572	5,121
기타	364	884	274	658	277	1,199	23	1,431	251	1,772	246	2,175

(관세청, 2007)

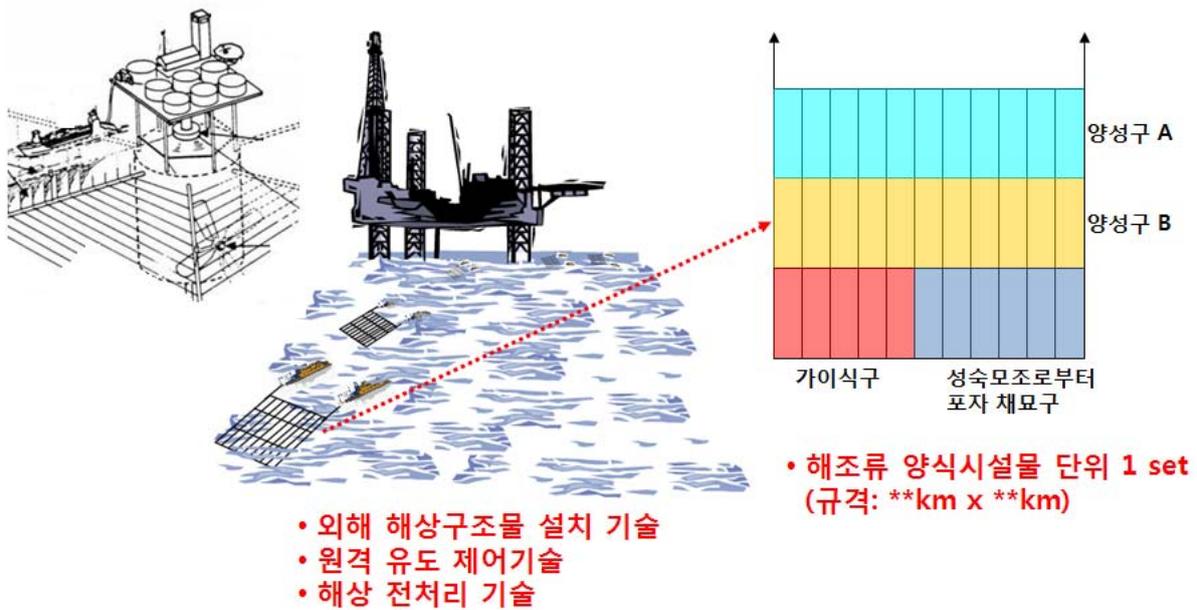
6) 최근의 동향

- 국내에서 양식되고 있는 해조류는 김, 미역, 다시마, 툇, 파래, 청각, 모자반 등 수 종에 불과하여 양식품종이 다양하지 못하며, 양식면적, 양식건수, 생산량 및 생산금액 등 모든 면에서 김, 미역, 다시마가 차지하는 비중이 90%를 넘고 있다. 김의 경우 가공처리 공장의 대형화와 물김판매 성행, 불법시설로 인한 과잉생산으로 품질저하, 소비둔화, 수출부진 등의 복합적인 작용의 결과로 1980년도 속당 3,797원 1991년도 4,162원하던 가격이 2000년 이후에는 3,000원 정도로서 1980년도보다 가격이 낮아졌다.
- 또한 미역 역시 1 kg당 가격이 100원 안팎에 불과하여 생산량이 많음에도 불구하고 생산금액은 수산양식동물에 비하여 현저히 떨어지고 있다. 해조류 양식에 종사하는 어업가구는 1996년 34,030 가구에서 2000년에는 24,810 가구, 2006년에는 23,989 가구로 점차 줄어들고 있으며, 다시마를 제외한 대부분의 해조류 양식 어업가구수가 현저히 감소하고 있다. 해조류 양식 어업가구수는 전체 수산양식 어가수의 30%를 차지하는 반면 생산금액은 전체의 17.7%로서 해조류 양식어가는 영세성을 면치 못하고 있으며, 양식어업인의 고령화 또한 큰 문제점으로 부각되고 있다
- 국내 해조류 양식산업은 여러 가지 문제점에도 불구하고 양식 현황 자료에서 나타난 바와 같이, 최근 해조류의 양식 생산량과 생산금액이 전반적으로 증가하고 있다. 또한 김, 미역 및 다시마의 비중이 90%를 넘고 있다 하더라도 그 외 해조류의 생산량과 생산금액이 지속적으로 증가하고 있다.

마. 장애요인

1) 집중적 연구

- 해조류 대량양식을 통한 바이오매스 확보를 위한 기술수준은 세계적인 수준이라 할 수 있으나 기존의 양식 시스템으로는 바이오에너지 생산용 바이오매스를 충족하기에는 양식장 면적이 절대적으로 부족하므로 새로운 양식적지를 개발하거나 배타적 경제수역의 비교적 외해 지역에서 해조류 양식 시설을 설치해야 하는 어려움이 있다. 해조류양식 시설을 외해 지역에 설치하였을 경우 태풍 등의 영향에 대한 대비책 마련이 필요하며, 바이오매스의 채취와 동시에 현장에서 전처리 가공이 이루어질 수 있는 해상 플랜트선의 개발이 수반되어야 한다. 여기에는 생물, 화학, 물리 및 해양공학과 리모트 컨트롤 등의 첨단 기술분야가 어울어지는 집중적 연구와 투자가 종합적으로 지원되어야 한다.



[그림] 외해용 해조류 양식구조물 설치 및 제어기술

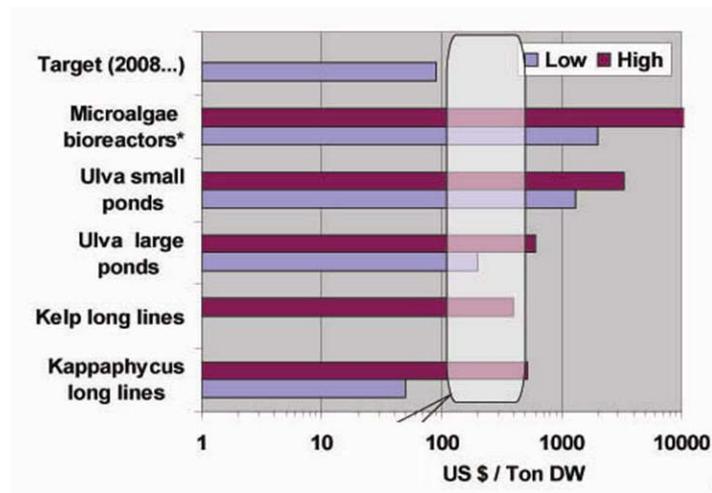
2) 장기적 지원

- 해조류 바이오매스의 대량확보 및 지속가능한 생산을 위하여 장기적인 지원시스템이 마련되어야 한다. 해조류의 종류별 생활사를 조절할 수 있는 배양기술은 대량양식의 필수적인 원천기술이므로, 국내 양식적지의 가능한 개발 이후에는 열대지역 유큐우마 또는 꼬시래기 양식 국가들과의 공조를 통하여, 재생 양식법에 수반되는 해조류 업체의 열성화 문제를 해결하기 위한 포자 채취를 통한 양식방법의 기술력 수출을 꾀할 수 있다.

- 해조류 양식전문인력 양성은 대학 등의 전문교육기관 이외에도 양식 현장에서 직접 기술지원이 가능한 전문인력을 양성한다는 차원에서 수산양식업 관련 전문기술교육이 시급한 상황이나 수산양식업이 바다를 대상으로 하여 노동을 필요로 하는 특성상 젊은 세대들에게는 매력이 없는 직종으로 보일 수 있다. 따라서 재생가능한 자원의 생산이라는 새로운 인식의 확대와 정부차원의 장기적인 인력양성 지원이 시급한 실정이다.
- 해조류 양식기술과 관련한 특허동향에서 국내특허의 비율이 높은 비율을 차지하고 있으나 대부분 국제특허가 아니고 국내에서만 적용되는 한계가 있으므로 국제적으로 통용될 수 있는 특허개발이 필요한 실정이다.

3) 에너지 수율의 경제성 이외의 문제

- 해조류 바이오매스로부터 에너지를 생산하는데 계산상으로 얻어지는 에너지 수율 자체는 1980년대 미국과 영국에서 이루어진 연구결과 그리 높지 않은 것으로 나타나 있다. 그러나 이러한 에너지 수율 이외에 해조류 바이오매스를 생산하는 과정에서 나타나는 이산화탄소 저감과 영양염 제거를 통한 해양 생태계 안정성 회복 등의 부가적인 이점들 역시 경제성 분석의 항목으로 추가되어야 할 것이다. 뿐만 아니라 현재 이루어지고 있는 조류를 이용한 새로운 시도들에서 해조류는 미세조류에 비하여 생산단가가 매우 저렴하며, 그림 2-4와 같이 바이오에너지 목표 가격인 건중량당 100 US\$/톤 이하의 생산 가격을 충족시킬 수 있는 유일한 대안으로 고려되고 있다.



[그림 2-4] 바이오에너지의 생산가격 및 목표가격

바. 경쟁력 확보 전략

1) 바이오매스 확보방안

- 해조류 바이오매스의 확보를 위한 방안은 크게 국내와 국외로 구분할 수 있다. 국내에서는

기존의 양식 대상종들 중 당함량이 습중량 대비 각각 5.2%, 4.8% 및 3.6%로 가장 높았던 모자반과 미역, 다시마 등 (표 2-13, 국립수산과학원 미발표자료)을 대상으로 하는 것이 효율적일 것으로 판단된다. 모자반은 다년생 갈조류로 1회 양식시설을 설치하면 채취후 수년에 걸쳐 포복지에 의한 재생되는 업체를 재수확 할 수 있는 이점이 있으며, 현재 양식기술 개발이 국내기술에 의하여 완료된 상태이다. 미역은 우리나라, 중국, 일본의 세 나라들중 우리나라에서 생산량이 가장 많은 3만톤의 생산량을 나타내고 있으며, 이형세대교번을 통하여 무수히 많은 수의 유주자를 채묘할 수 있는 이점 때문에 바이오매스의 확보 차원에서 매우 유리한 대상으로 판단된다. 국외에서는 연중 해조류의 생산이 가능한 열대지역 국가와의 협력을 통하여 생산율이 높은 모자반류와 꼬시래기류의 대상종을 선정하는 것이 바람직할 것으로 보인다.

- 해조류양식의 국내생산량은 현재 수요량에 맞추어 생산이 되고 있는 실정이므로, 바이오매스 확보를 위한 해조류의 판매 단가가 어업인들에게 현실적인 이점이 있다고 판단되면 단위면적당 생산량을 크게 높일 수 있는 여지가 있다. 표 2-14는 현재 우리나라 연근해에서 해조류 양식장으로 개발 가능한 잠재면적을 나타낸 것이다. 또한 표 2-15은 해조류 종류별 생산성을 나타낸 것으로 다시마가 연간 40 톤/ha로 가장 높았으며, 평균 생산성은 약 13.9 톤/ha로 나타났다. 따라서 표 2-14와 표 2-15을 근거로 국내에서 현재의 양식기법으로 생산이 가능한 잠재 생산량을 계산해 보면 연간 3억9천만톤의 해조류 바이오매스 생산이 가능할 것으로 예상된다.

[표 2-13] 해조류 종류별 당함량 및 에탄올 수율

대상종(fresh wt. based)	당함량(%)	에탄올 수율(%)
모자반	5.2	2.7
미역	4.8	2.5
다시마	3.6	1.8
김	1.7	0.9

(국립수산과학원, 미발표자료)

[표 2-14] 우리나라의 해조류 잠재 생산량

구분	양식면적(A) (ha)	실용적 적지면적(B) (ha)	개발가능 면적(ha) (B-A)	총 잠재면적 (ha)
동해안	529	586	57	?
남해안	62,002	99,125	37,123	?
서해안	8,161	16,198	8,037	?
전체	70,692 (2005년 자료)	115,909	45,217	3,000만

* 실용적 적지면적: 연안어장기본조사(1988) 자료

* 총 잠재면적: 배타적경제수역의 대륙붕면적

[표 2-15] 해조류의 추정 생산성

구분	종류	생산성(톤/ha/year)
홍조류	김	2~4
	우뭇가사리	2 이하(추정)
갈조류	미역	20
	다시마	40
	톳	10
	모자반	7.7
평균		13.9

(국립수산과학원, 미발표자료)

2) 현재의 해조류 바이오매스 생산비용

- 해조류의 대량양식은 생산 및 시설 규모에 따라서 경영비용이나 생산비를 산정하는데 매우 큰 차이를 보인다. 따라서 현재 이용되고 있는 해조류 양식종 가운데 비교적 산업적 규모로 생산된다고 할 수 있는 김, 미역 및 다시마의 경우를 대상으로 10ha를 기준으로 하였을 때 생산비용을 추정해 본 결과는 표 2-16과 같다. 즉, 김의 경우 노출부류식으로 10ha에서 200척을 시설하였을 경우, 9월부터 5월까지 생산시기를 감안하였을 때 김의 바이오매스 생산비용은 10ha당 66,000천원이며, 건중량 1톤당 생산가격을 계산해 본다면 10,000~20,000천원이 된다. 미역의 경우 10ha에서 200대의 연승을 시설하고 10월부터 3월까지 생산시기를 감안한다면 미역 바이오매스의 생산비용은 10ha당 23,000천원 그리고 건중량 1톤당 가격은 10~50천원이 된다. 다시마의 경우 전복먹이용의 생산가격은 건중량 1톤당 10~20천원으로 미역보다도 싼 가격에 생산이 되고 있다.

- 따라서 현재 이루어지고 있는 식용 해조류 대량양식의 생산비용을 근거로 추정해 본 우리나라의 해조류 양식 생산 비용은 바이오매스로 이용하기 위한 목표 생산단가인 건중량 1톤당 100~500달러 (그림 2-4) 보다도 매우 낮은 가격으로 생산이 가능함을 나타내고 있다. 현재 이루어지고 있는 외해 대량양식 기법의 기술적 발달과 바이오매스 대량양식의 정책적 지원이 뒷받침된다면 현재의 해조류 생산 단가는 보다 낮은 수준으로 대량의 바이오매스 생산에 도달할 수 있을 것으로 추정된다.

[표 2-16] 해조류 바이오매스 생산비용

종	생산비용* (천원/10ha)	가격 (천원/톤-dry wt.)	생산량 (톤-dry wt./ha)	비고
김	66,000	10,000 ~ 20,000	0.4	노출부류식 10ha-200책 9월~5월생산기준
미역	23,000	10 ~ 50	2.8	연승수하식 10ha-200대 10월~3월생산기준
다시마	27,000	1,500 ~ 4,500 (전복먹이용 10~20)	4.5	연승수하식 10ha-200대 11월~7월생산기준

* 주요 양식품종 어가별 소득자료집(해양수산부, 2002)

2.2. 해조류 전처리 및 당화기술

- 전처리(pretreatment)의 기본 개념은 이미 20C 초에 목질계 섬유소 물질을 소나 말과 같은 반추 동물의 사료로 이용하기 위해서 알카리 처리하여 소화도(digestibility)를 증진시키고자 시도한데서 비롯된다. 소화도는 산이나 효소에 의한 섬유소의 당화, 주로 포도당으로 전환되는 정도를 의미하며, 오늘날 바이오매스의 효소적 가수분해에 대한 결정적 인자로 인정되고 있다.
- 해조류에 대한 전처리 공정의 시도는 아직까지 보고된 바가 없지만, 해조류를 이용하여 에탄올을 생산하고자 할 경우, 목질계에서와 마찬가지로 전처리, 당화 그리고 발효 등 일련의 공정을 필요로 하게 된다. 이 때 에탄올을 생산하는 공정의 속도 결정 단계는 에탄올 발효 이전의 탄수화물 또는 섬유소의 당화 공정인데, 대부분 목질계 바이오매스의 소화도는 별도의 전처리 공정 없이는 불과 20%를 넘지 못하는 것을 예로 알 수 있듯이, 해조류 바이오매스가 경제적으로 에탄올 전환공정에 이용되기 위해서는 효과적인 전처리 공정을 필요로 한다.
- 해조류 바이오매스의 소화도 및 반응성(reactivity)에 영향을 미치는 주요 요소로 섬유소 자체의 결정도(crystallinity)나 물질의 다공성(porosity)외에 비발효성 당 구성성분의 함량도 주요한 변수가 된다. 해조류 바이오매스의 효소적 가수분해 반응속도는 효소의 흡착이 가능한 발효성 당 고분자의 표면적에 대한 함수이다. 따라서 반응속도는 유효효소의 흡착량에 따라 증가하며, 흡착된 효소의 가수분해 속도는 해조류 바이오매스 구성 당 고분자의 결정도에 의해 결정된다. 즉, 비교적 가수분해가 용이한 무정형 당고분자와 결정형 당고분자의 비율이 효소의 가수분해 속도를 결정한다고 볼 수 있다. 또한 해조류 바이오매스의 비발효성 당 고분자는 효소가 흡착될 수 있는 유용성분의 표면을 둘러싸고 있어 효소의 접근을 어렵게 할 뿐만 아니라 효소가 비발효성 당고분자에 직접 흡착하기도 하여 비발효성당

고분자의 존재는 물리적으로 효소의 접근을 제한할 뿐 아니라 유효효소도 감소시켜 결과적으로 가수분해 속도를 낮추게 되는 결과를 초래하게 된다.

- 해조류 바이오매스는 그 종류가 다양하여 녹조류(Green Algae), 홍조류(Red Algae), 갈조류(Brown Algae) 등으로 크게 나눌 수 있으며, 다양한 종류의 미세조류(Micro Algae)도 포함할 수 있다. 오늘날 해조류의 유용성분인 씨늘과 같은 폴리페놀 등의 부산물도 그 기원에 근거하여 해조류 바이오매스의 한 부분으로 생각할 수 있다. 일반적으로 파래나 청각 등을 포함하는 녹조류는 종류에 따라 약 25~50%의 탄수화물 또는 섬유소의 에너지 유용성분들을 포함하고 있고, 미역, 다시마, 모자반 등의 갈조류는 약 30~50% 정도 알긴산 등의 탄수화물 및 섬유소를 포함하고 있다. 또한 우뭇가사리나 김, 풀가사리 등의 홍조류는 30~60% 정도 우무나 카라기난 등의 탄수화물 및 섬유소를 포함하고 있다. 해조류 바이오매스의 구성성분들은 위에 열거한대로 그 종류에 따라 종류 및 구성비의 차이는 다양하지만, 주요성분은 크게 발효성당 및 비발효성 당 그리고 단백질 및 일부 리그닌 등으로 크게 나눌 수 있다.
- 해조류 바이오매스의 전처리 공정은 아직까지 보고된 바가 없지만, 그 종류나 형태가 매우 다양하기 때문에 다양한 바이오매스의 종류에 따라 전처리 기술도 다양하게 적용되어야 한다고 판단할 수 있다. 주요 전처리 방법으로는 기계적 분쇄, 알카리 팽윤, 약산 가수분해, 증기폭쇄 전처리 등이 적용되고 있으며 이러한 방법들의 조합에 의해 수행될 수도 있다.
- 지금까지 개발된 전처리 공정 기술은 주로 목질계 바이오매스의 전처리를 목적으로 하고 있으며, 해조류 바이오매스에 대해서는 새로운 전처리 공정이 개발되기 전까지는 우선은 목질계 바이오매스 전처리 공정의 응용에 기초를 두어야 할 것으로 사료된다. 효과적인 전처리 공정에서는 리그닌계 바이오매스의 섬유소 분율을 증가시키고, 미세섬유의 결정성을 감소시켜, 단위 바이오매스 당 효소의 흡착율이 높고, 섬유소의 반응성이 증가되어 흡착된 효소의 가수분해 능력이 증가되어야 한다. 또한 전처리의 궁극적인 목적이 바이오매스로부터 당의 생성을 최대화하거나 효소에 의한 당의 생성 능력을 극대화하는 것이므로 고수율의 당 생성외에도 생성당의 분해를 최소화 하는 것도 중요한 변수가 된다. 즉, 당화 반응 속도상수(k_s)와 생성당의 분해 속도상수(k_d)의 비율(k_s/k_d)이 최대가 되는 높은 선택성이 요구된다. 따라서 대부분의 전처리 공정은 촉매의 이용, 높은 온도 그리고 짧은 체류시간을 갖는 공정들이 취해지고 있다.
- 다음은 현재 적용되고 있는 몇 가지 전처리 공정들에 대하여 조사한 것이다. 생물학적, 화학적 그리고 물리적인 전처리 기술들이 개발되었다. 광에너지의 조사(irradiation) 또는 기계적 분쇄 등의 물리적인 방법들은 비교적 공정이 느리고, 에너지가 많이 요구되므로 경제적으로 높은 편이다. 생물학적 방법은 주로 리그닌을 분해하는 미생물들의 처리에 근거하여 장치의 단순성이나 에너지소모가 적은 장점이 있지만, 처리 속도가 매우 느리고 리그닌 외에 섬유소나 헤미셀룰로오스가 소비되는 단점이 있다.

- 다양한 종류의 화학약품들이 효소적 가수분해율을 증진시키고자 전처리 공정에 이용되고 있는데, 에탄올이나 메탄올과 같은 용매, NaOH와 같은 염기들이 리그닌을 용해시키지만 가격이 너무 비싸기 때문에 전처리와 같은 대용량의 공정에는 부적합한 것으로 판단된다. 암모니아는 회수가 쉽고, 공정투입 중 발효억제물질의 생산이 거의 없으며 에너지나 투자비용도 비교적 합리적인 것으로 인식되고 있지만, 가장 널리 퍼져있는 목질계 바이오매스나 폐지 등에서도 전처리 효과를 나타낼 수 있을지는 의심스럽다. 약산 전처리는 가장 광범위하게 연구 개발된 공정이지만, 그럼에도 불과하고 부식성으로 인해 투자비용이 많이 들고, 생산물의 중화를 위한 다른 화학약품들과 부생되는 석고(gypsum)의 처리비용이 추가된다는 단점이 있다.

2.2.1. 물리적 방법

가. 기계적 분쇄(Mechanical Comminution)

- 일반적으로 전처리 공정은 단독의 기술을 적용하기보다는 몇 가지 기술의 조합에 의하여 수행된다. 그 중 가장 대표적이고 초기에 요구되는 전처리 공정이 바로 기계적 분쇄 과정인데, 여기에는 바이오매스의 크기가 1-3cm정도가 되는 분쇄(comminution) 외에도 마쇄(grinding) 또는 세분(milling)과정이 포함된다.
- 증기폭쇄 전처리공정(chopped size; 1-3cm 정도)을 제외하고는 거의 모든 공정들이 마쇄 또는 세분(0.2-2.0mm)공정을 필요로 하는데, 기계적 세분공정들을 통해 바이오매스의 표면적은 증가되게 되고, 따라서 발효성 당 고분자의 가수분해율도 증가하게 될 것이다. 그러나 이러한 공정들은 시간이 많이 소요되고, 에너지 소모가 매우 큰 공정들이다. 바이오매스의 크기가 0.15mm이하일 때에 소요되는 에너지는 그 바이오매스가 가지고 있는 총 에너지 25% 이상을 차지하고, 크기가 0.07-0.08mm이하일 경우에는 오히려 바이오매스 총 에너지의 100%가 넘는 에너지가 요구된다고 하였다. 바이오매스의 종류나 구성에 따라 다소 차이는 있겠지만 지금까지 발표된 전처리 공정에 관한 연구결과들이 주로 0.25mm 이상 크기의 바이오매스를 다룬 것도 바로 이와 같은 이유에서 비롯된다.

나. 알칼리 팽윤 (Alkali Swelling)

- NaOH, 아민, 그리고 암모니아 등은 팽윤제(swelling agent)로 작용하여 수분이 포함되어 있는 바이오매스의 팽윤을 촉진시킨다. 천연 바이오매스의 내부기공이 30,000 Dalton일 때 NaOH 팽윤 처리 후, 기공의 크기가 40,000-50,000 Dalton까지 증가된다. 기공 또는 모세관의 확장은 효소나 산등의 침투를 용이하게 하여 가수분해율을 증가시킬 수 있다. 또한 팽윤제는 결정형 구조를 개조시키거나 심지어는 결정성 구조를 파괴시키기도 한다.

- 알카리 팽윤 후 바이오매스의 소화도는 리그닌 함량과 상관관계가 있다고 하였다. 비교적 리그닌 함량이 적은 초본식물이나 볏짚 등의 농경잔여물에서는 약알카리 팽윤 처리가 높은 효과를 보였지만, 리그닌 함량이 높은 소프트우드에서는 거의 효과를 보지 못하였다고 하였다. 알카리 처리의 기본 원리는 비발효성 당 고분자, 리그닌 그리고 섬유소 간의 에스터결합(ester bond)의 비누화 반응(saponification)이다. 특히 헤미셀룰로오스의 자일란과 리그닌 성분들의 uronic ester 결합의 비누화 반응으로 바이오매스 팽윤도는 물에서보다의 높은 팽윤 특성을 갖게된다. 유사한 기작으로 암모니아 또한 팽윤제로 작용한다. 알카리 처리에서 에스터 결합의 비누화 반응에 의해 카르복실기가 이온화 되지만, 암모니아 처리에서는 에스터 결합의 ammonolysis에 의해 아마이드가 생성된다. NaOH처리에 비해 암모니아처리에서 팽윤도는 다소 떨어지지만 암모니아는 NaOH에 비해 가격이 1/3정도에 미치고, 휘발성을 가지고 있기 때문에 회수가 용이하다는 장점이 있어 다른 전처리 기술에서도 암모니아의 사용량은 점점 늘어나고 있다.

2.2.2. 화학적 방법

가. 약산 가수분해(Dilute Acid Pretreatment)

- 산 ,특히 염산이나 황산과 같이 무기산(mineral acid)의 가수분해 촉매기능은 약산처리가 많은 바이오매스 전처리 공정의 근간이 되는 기능이다. 2차 세계대전 당시에는 강산을 이용해 바이오매스를 가수분해하였지만, 일정 온도 이상에서는 생성당의 분해로 인하여 낮은 당 수율을 나타내었다. 현재에는 약산을 이용하여 비교적 온화한 조건으로 헤미셀룰로오스의 자일란을 자일로스로 가수분해하는데 이용하고 있으며, 자일란의 자일로스로의 고전환율은 바이오매스 전처리의 총괄 경제성을 증가시키는데 기여할 수 있다. 또한 리그닌과 섬유소로부터의 헤미셀룰로오스의 이탈은 섬유소의 반응성을 한층 증가시키는 결과를 갖는다. 헤미셀룰로오스의 가수분해 속도는 산의 농도, 반응온도, 그리고 고/액 비율에 의존하며, 보통 헤미셀룰로오스가 완전하게 가수분해되기 위해서는 160℃에서 5~10분, 140℃에서 30~60분의 반응시간이 소요된다. 옥수수속대(corn cobs)에 대해 황산 0.45-0.5%로 140-160℃의 반응온도로 전처리 했을 때 섬유소의 당 수율이 90%이상이라고 보고되었다.
- 약산 전처리 공정은 미국 국립 신재생에너지연구소(NREL)의 바이오매스-에탄올 프로그램에서 전처리공정으로 채택되어 있으며, 최근에는 두 단계 온도변환, 환류 흐름방식 등의 약산 전처리 공정의 효율을 증대시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 약산 전처리 공정은 생성당의 분해를 최소화하여야 하고, 공정완료 후 다른 화학물질들을 이용하여 생성물을 증화시켜야 한다는 근본적인 문제점을 가지고 있어 이에 관한 연구가 선행되어야만 효과적인 전처리 공정이 될 수 있다.

나. 증기 폭쇄 전처리(Steam explosion)

- 증기 폭쇄 전처리 공정은 오늘날 가장 상업화하기 쉬운 공정으로 여겨지고 있다. 다른 전처리 공정에 비해 비교적 크기가 큰 바이오매스를 가압 반응기에 충전시키고 160~260℃의 포화증기를 불어넣어 수초에서 수분동안 가압반응(100~700 psia)을 시킨 다음, 갑작스럽게 압력을 방출시키면 파열된 바이오매스를 얻을 수 있다. 이 과정에서 헤미셀룰로오스의 가수분해, 리그닌의 구조가 파괴되고 있다. 그러나 과도한 반응조건은 생성당의 분해를 야기시키는데, 250℃에서 1분간 가압 반응을 진행했을 때 자일란이 완전 용해되고 2분간 처리했을 때에는 60%이상의 자일로스가 파괴되었다고 한다. 증기 폭쇄 전처리의 장점은 우선 급속한 헤미셀룰로오스의 용해로 인한 바이오매스의 구조변화를 들 수 있고, 두 번째로 압력강하에 의한 기계적 마찰이 바이오매스에 부과되어, 섬유질의 파쇄로 인한 바이오매스의 표면적 증가를 들 수 있다.
- 약산 처리공정에서와 마찬가지로 발생하는 생성당의 분해물은 에탄올 발효에 있어 미생물에 대한 독성 영향을 미치게 되므로 별도의 세척공정을 필요로 하며, 이 과정에서 용해된 당의 손실이 야기되므로, 총괄 당 수율이 떨어지는 문제점이 남아있다.

다. 암모니아 폭쇄(AFEX; Ammonia Fiber Explosion)

- 바이오매스를 암모니아수로 가압 반응시킨다. 증기폭쇄 전처리와 비교하여 비교적 온화한 반응조건(상온~90℃, 150-180 psia)에서 암모니아의 고휘발성에 의해 바이오매스의 폭쇄 현상이 일어난다. 암모니아와 바이오매스를 약 1:1(w/w)의 비율로 반응기에 넣고 수습분에서 수시간동안 반응시키면 암모니아는 바이오매스 구조로 쉽게 침투해 들어가는데, 반응 후에는 잔여 암모니아를 증발시키도록 방치시켜 놓는다. AFEX 전처리를 초본식물이나 농경 잔여물 등에 적용했을 때, 약 80-90%의 당수율을 나타내었지만, 하드우드나 소프트우드에서는 불과 50%이하의 당수율을 나타내어 리그닌 함량이 높은 바이오매스에 대해서는 효과적인 결과를 얻지 못하였다. 폐신문지에 AFEX를 적용하였을 때, 역시 하드우드에서와 마찬가지로 40%이하의 당수율을 나타냈다고 하여, AFEX는 적용 가능한 바이오매스가 한정되어 있음을 알 수 있다. AFEX 전처리는 알카리 처리에서의 기작과 마찬가지로 암모니아에 의해 섬유소의 반응성이 증가하였을 뿐만 아니라, 섬유소 결정성에도 영향을 준다고 보고되었다. 또한 암모니아의 급속한 증발속도로 인해 증기 폭쇄 처리에서와 같이 바이오매스의 표면적을 효과적으로 증가시켜준다. AFEX 전처리에서는 약산 전처리에서처럼 반응 후 중화 공정이 요구되지 않으며, 상대적으로 낮은 온도 조건으로 생성당의 분해를 줄일 수 있어 별도의 세척공정이 따르지 않는다는 장점이 있다.
- 또한 전처리된 바이오매스에는 약 0.5-1.5%정도의 암모니아가 잔존하는데 이것은 발효공정에서 미생물의 질소원으로 이용될 수 있으며, 농경잔여물 등의 사료화에 특히 효과적이라고 볼 수 있다.

라. 바이오매스 분별 (Biomass Fractionation)

○ 바이오매스의 알카리 추출물이나 리그닌 분해물들은 발효억제물로서 작용하고, 헤미셀룰로오스 및 자일로스는 섬유소와 비교해 전처리 공정에 대해 (특히 산 처리) 더 민감하다. 또한 섬유소로부터 생성된 당(포도당)은 헤미셀룰로오스로부터 생성된 당(주로 자일로스) 보다는 발효 효율이 높은 편이다. 이러한 바이오매스 구성물질들의 차이점은 이들을 한 반응기 또는 일괄 공정으로 처리하기에는 효율의 저하라든지, 경비 및 에너지의 낭비를 초래하는 원인이기도 하다. 바이오매스 분별의 주 목적은 이들 구성 성분들을 일련의 전처리 기술 조합에 의해 분리해 내어, 각각의 용도에 맞게 다른 공정을 유도하여, 바이오매스 이용률을 극대화하는 것이다. Cao 등(1997)은 알카리 추출 방법과 약산 처리 기술을 이용하여 바이오매스를 분별하였고, Wu 와 Lee(1997)는 약산 침출 공정과 암모니아 침출 공정을 조합하여 switchgrass의 구성 성분들을 분별하였다. 우선 약산을 이용하여 완전하게 헤미셀룰로오스를 분리해 내었을 때, 잔류 바이오매스의 성분은 70%의 섬유소와 30%의 리그닌 조성을 보였으며, 이어지는 암모니아 침출공정에 의해 10%의 리그닌만이 함유되어 있는 우수한 섬유소 잔류물을 얻을 수 있었다고 보고하였다.



[그림] 화학적 해조류 전처리 기술

2.2.3. 생물학적 방법

가. 갈조류 분해효소 개요

○ 갈조류의 생물학적 분해에 이용되는 효소는 효소로서의 기질 특이성을 갖기 때문에 구성성

분에 맞는 효소의 개발이 필요하므로 구성성분에 대한 이해가 필요하다. 갈조류의 탄수화물은 세포벽의 주 구성성분으로 존재하거나 저장 탄수화물 형태로 존재한다. 갈조류의 세포벽에 존재하는 탄수화물은 alginate와 fucoidan으로 주로 구성되어 있으며 cellulose fiber 등이 소량 존재한다. Alginate는 갈조류 건중량의 12-34%에 해당되며 Fucoidan의 녹조류나 홍조류에는 거의 존재하지 않으며 갈조류에 다량 존재한다. 종마다 함유량은 차이가 있으며 세포벽의 건중량의 약 8-15%까지 존재한다고 알려져 있다 [Obluchinskaya, 2008].

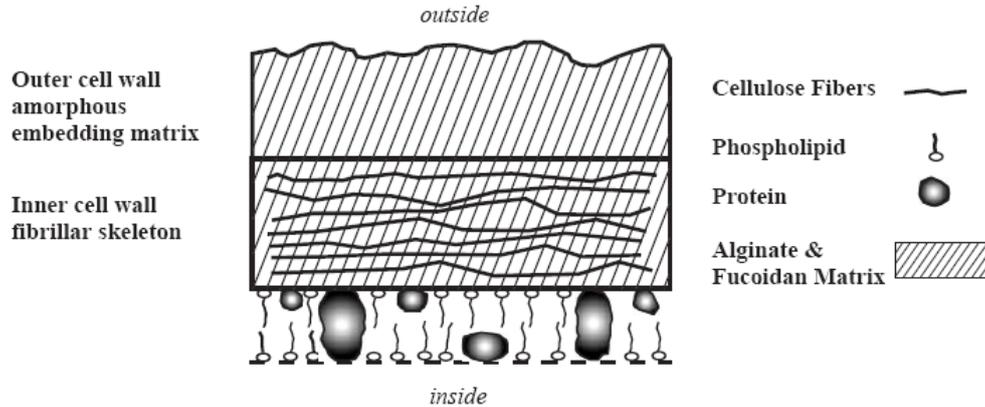


Fig. 1 Cell wall structure in the brown algae [Davis et al., 2003].

- 갈조류의 저장 탄수화물은 크게 두 종류로 구성되어 있는데 mannitol과 laminaran으로 구성되어 있다. Mannitol의 경우 수확시기에 따라 차이가 있지만 건중량의 최대 6.8-15%까지 존재하며 laminaran은 glucose로 이루어져 있으며 0.5-3.7%이상 존재한다고 알려져 있다 [Obluchinskaya, 2008].

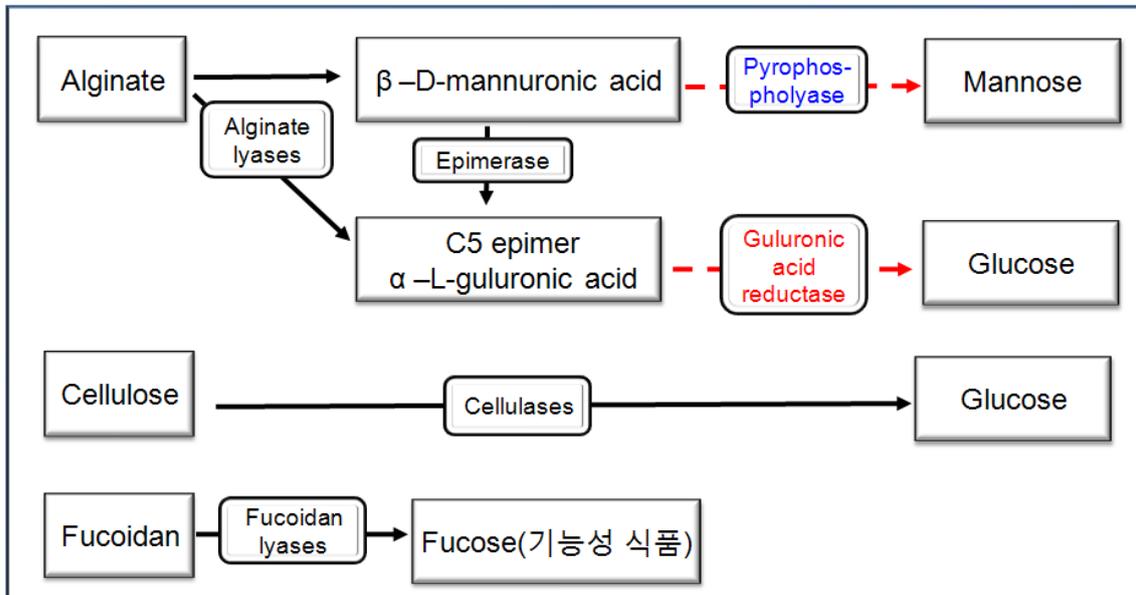


Fig. 2 갈조류 구성성분별 생물학적 전환 과정 모식도

나. 갈조류 구성성분별 생물학적 전환

1) Alginate

- Alginate는 b-D-mannuronate and the C5 epimer a-L-guluronate로 이루어져 있는 탄수화물로서 갈조류에서 생산되며 metal ion을 chelate하여 polymer를 형성하며 높은 점도를 형성하기 때문에 식품과 제약에서 널리 사용된다. (Fig. 3)

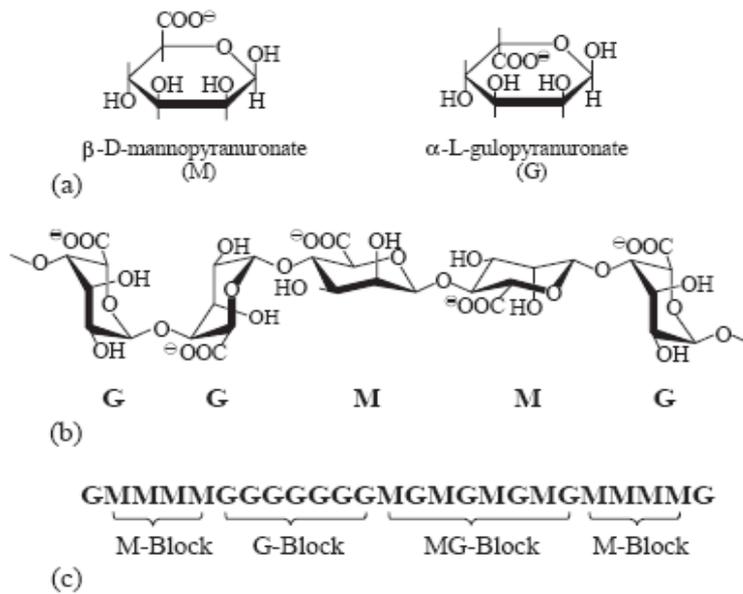


Fig. 3 Alginate structural data [Davis et al., 2003].

- Alginate 분해하는 효소는 marine algae, marine molluscs and microorganisms과 같은 여러 자원으로부터 얻을 수 있다. 지금까지 연구된 분해효소로는 *Laminaria digitata* [Madgwick et al., 1973], *Pelvetia canaliculata* [Madgwick et al., 1978], *Undaria pinnatifida* [Watanabe et al., 1982; Watanabe et al., 1984]와 같은 갈조류의 추출물을 이용하여 aliginase activity를 갖는 효소를 찾았으며 *Turbo cornutus* [Muramatsu et al., 1977], *Littorina* sp. [Favorov, 1973]와 *Dofabella auricula* [Nisizawa et al., 1968] 같은 marine molluscs 유래 aliganase activity를 갖는 효소에 대한 연구도 수행되어 왔다. Alginate lyase를 생산하는 균주로는 *Pseudoalteromonas elyakovii* IAM [Sawabe et al. 2001], *Sphingomonas* sp. A1 [Miyake et al., 2003], *Klebsiella pneumoniae* [Caswell et al., 1989]와 *Pseudomonas* sp. OS-ALG-9 [Fujiyama et al., 1995] 등이 알려져 있다.
- Alginate를 분해하는 효소는 EC 4.2.2.3, EC 4.2.2.11, EC 4.2.2.-에 해당하며 유전자의 상동성에 근거하여 polysaccharide lyase family으로 구분지며 PL 5, 6, 7, 10, 14, 15, 18이 이에 해당된다.

- Alginate lyase의 작용에 따라 크게 세 그룹으로 나뉘는데 aliginate lyase I, II와 oligo-alginate lyase가 있다. Alginate lyase I(Poly(beta-D-mannuronate) lyase)은 beta-D-mannuronate잔기를 자르고 4-deoxy-alpha-L-erythro-hex-4-enopyranuronosyl groups을 말단으로 갖는 올리고당을 생산한다.
- Alginase II (Poly(alpha-L-guluronate) lyase)은 terminal alpha-L-guluronate group을 갖는 다당을 잘라서 비환원 말단에 4-deoxy-alpha-L-erythro-hex-4-enuronosyl groups을 갖는 올리고당을 생성한다 [from Carbohydrate Active enZYme database]. Oligo-alginate lyase의 경우는 올리고당을 단당으로 전환시킨다고 알려져 있다 [from Carbohydrate Active enZYme database; Hashimoto et al., 2000].
- 갈조류 분해효소를 생산하는 미생물에 대한 연구는 *Sphingomonas* sp. A1 (strain A1)을 이용하여 일본에서 수행되었는데 이 균은 6가지 종류의 alginate-depolymerizing enzymes (alginate lyases)을 갖고 있으며 A1-I (65 kDa), A1-II (25 kDa), A1-III (40 kDa), A1-IV (86 kDa), A1-II' (32 kDa) 와 A1-IV' (90 kDa)이 이에 해당 되며 polysaccharide lyase families 5, 7, 15에 해당된다. [Carbohydrate Active enZYme database] 이와 같은 효소에 의해 alginate는 미생물 내부에 들어와서 alginate lyase와 oligo-alginate lyase에 의해 monomer로 전환되어진다. (Fig. 4)

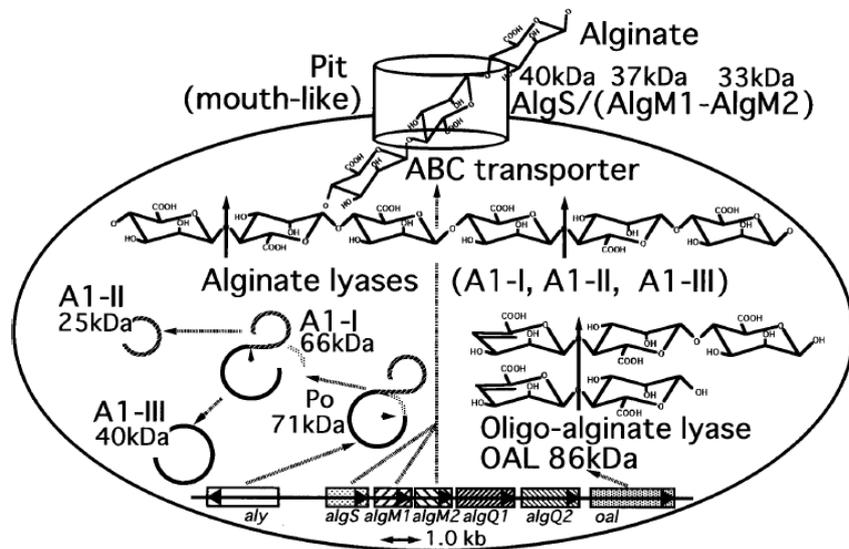


Fig. 4 Overall pathway for alginate metabolism in *Sphingomonas* sp. strain A1 [Hashimoto et al., 2000].

2) Fucoidan

- Fucoidan은 갈조류에서 존재하는 matrix polysaccharides로 a-L-fucose backbone에 sulfate-ester groups이 치환되어 있다. (Fig. 5)

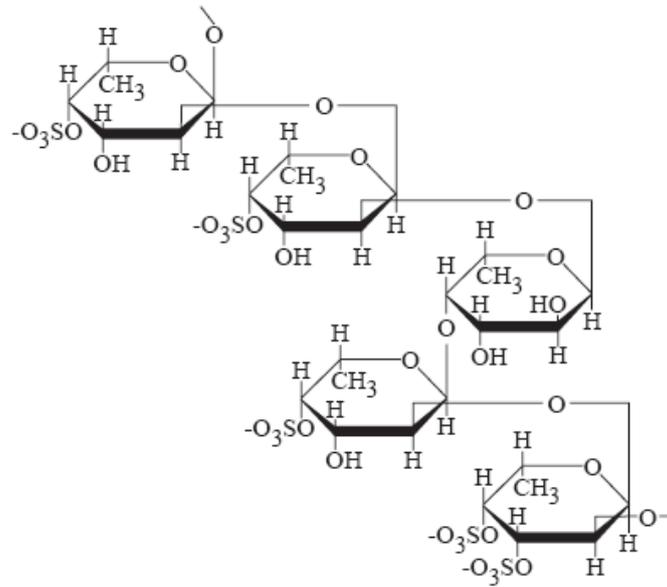


Fig. 5 The structure of fucoidan [Davis et al., 2003]

○ 이 탄수화물은 anti-inflammatory [Ostergaard et al., 2000], antiviral [Beress et al., 1993; Hoshino et al., 1998; McClure et al., 1992], anticoagulant [Mourao et al., 1999; Nishino et al. 1991], antitumor [Riou et al., 1996; Zhuang et al., 1995]와 antiangiogenesis [Hahnenberger et al., 1991] 효과가 있다고 알려져 있다. Fucoidan의 분해하는 효소에 대한 연구는 fucoidan의 구조가 완벽하게 연구되지 않아 제한적인 범위내에서 수행되고 있다. 분해효소는 marine mollusca와 microorganisms 에서 다양한 종류의 fucoidan에 활성을 갖는 효소들이 발견되고 있다. [Kim et al., 2008]

3) Fibrillar layer

○ 갈조류에 세포벽에 존재하는 cellulosic material은 inner, rigid fibrillar layer에 존재 하며 주로 uncharged cellulose polymer로 b(1-4)-linked unbranched glucan이다. (Fig. 6)

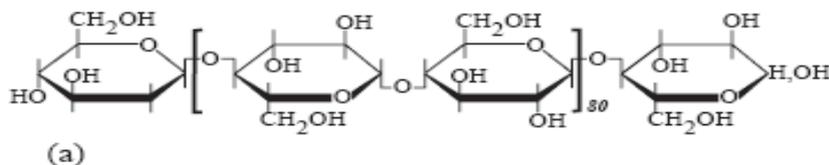


Fig. 6 The fibrillar molecules of algal cell walls. (a) Algal cellulose, a b(1-4)-linked unbranched glucan, of the brown algae [Davis et al., 2003].

4) Laminaran

- 갈조류에서 두번째로 많이 존재하는 저장 탄수화물인 laminaran은 glucose가 beta 결합을 통해 형성된 glucan으로 beta 1,3 결합이 대부분이며 약간의 beta 1,6결합을 갖으며 1-3:1-6의 비는 대략 3:1정도이다 [Pesentseva et al., 2008]. 또한 환원당에 붙은 당에 따라 두 종류로 나뉘는데 mannitol이 환원당에 결합한 M-unit과 glucose가 환원말단에 결합한 G-unit으로 이루어져 있다 [Davis et al., 2003]. Laminaranase는 bacteria, fungi, plants와 marine micro-, macroorganisms에 존재하며 크게 두 종류로 구분할 수 있으며 Exo-action enzymes (EC 3.2.1.58)와 endo-action enzymes (EC 3.2.1.39)으로 분류된다. Exo-action enzyme은 말단 끝을 잘라서 D-glucose와 올리고당을 생성하며 endo-action enzyme은 (1->3)-beta-D-glucans의 (1->3)-beta-D-glucosidic결합을 분해한다 [Carbohydrate Active enZYme database, Pesentseva et al., 2008].

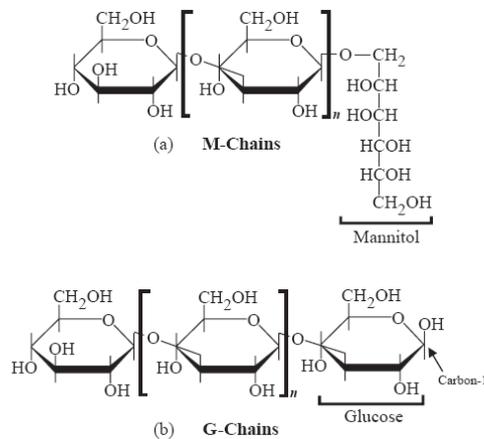


Fig. 7 The structure of laminaran (principally a b(1-3)-linked unbranched glucan) consists of two types of chains [Davis et al., 2003].

다. 홍조류 분해효소의 개요

- 홍조류의 주요 구성산물은 agar와 carrageenan으로 구성된 갈락탄이다. 이것은 홍조류 탄수화물의 60%에 해당되며 20% 가량의 cellulose를 포함하고 있다.

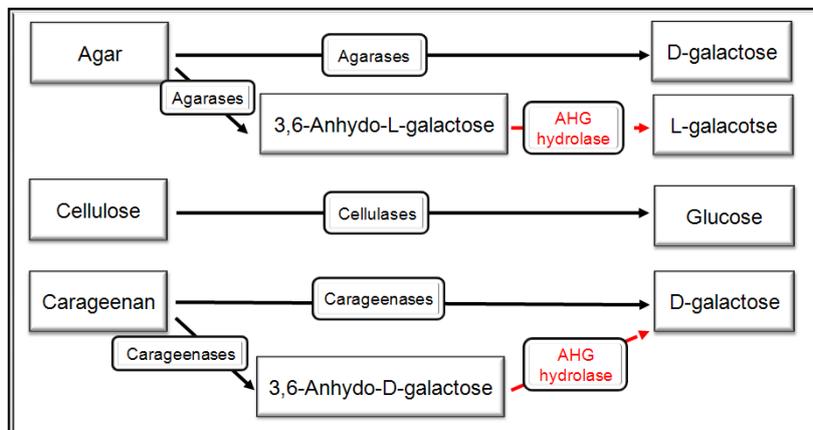


Fig. 8 홍조류 구성성분별 생물학적 전환 과정 모식도

라. 홍조류 구성성분별 생물학적 전환

1) Agar

○ Agar는 agarose와 agropectin으로 구성되어 있으며 D-galactose와 anhydro-L-galactose가 번갈아 가면서 결합되어 있다. Agar를 분해하는 효소는 agarase로 beta agarase (EC 3.2.1.81)와 alpha agarase(3.2.1.158)가 있다. Beta agarase는 1->4-beta-D-galactosidic 결합을 끊어서 neoagarooligosaccharide을 생성하는 효소이며 alpha agarase는 1,3-alpha-L-galactosidic 결합을 끊어서 agarooligosaccharide를 생성한다. Agarase는 유전자의 상동성에 의해 glycosidic hydrolase family(GH)로 다시 분류될 수 있는데 GH 16, 50, 86, 96이 이에 해당된다 [from Carbohydrate Active enZYme database). 작용기작에 따라서는 agarase I, II, neoagarobise hydrolase로 구분된다. Agarase I은 agarose를 분해하여 올리고당을 만들며 agarase II는 분해된 올리고당을 이당으로 전환시키며 최종적으로 neoagaobise hydrolase에 의해 galactose와 anhydro-L-galactose로 분해된다.

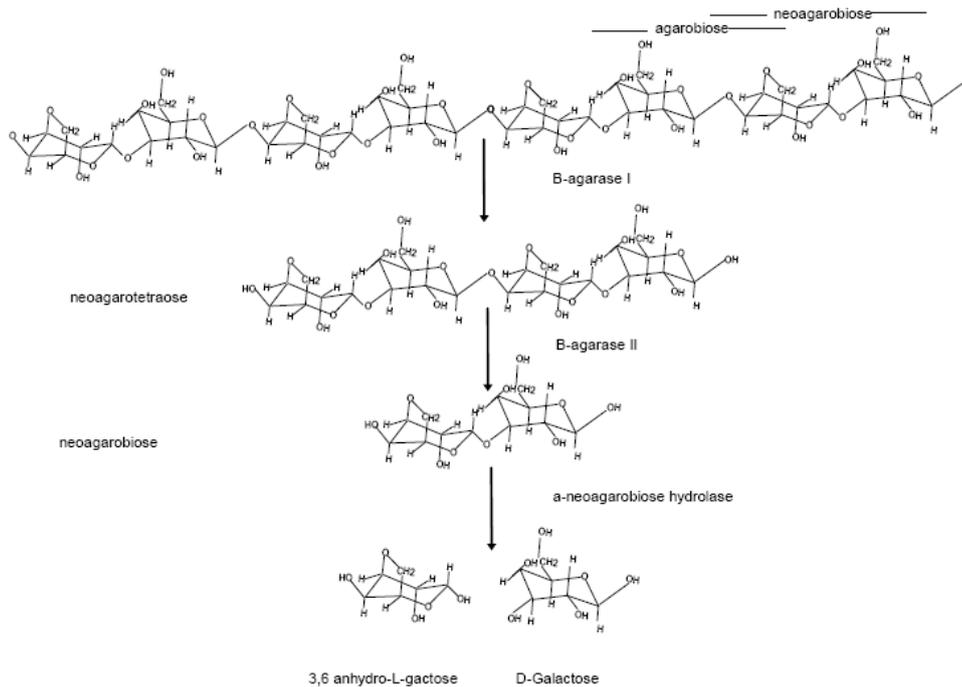


Fig. 9 The degradation of agarose by β-agarase systems

2) Carrageenan:

○ Carrageenan은 galactose와 anhydro-D-galactose로 구성되어 있으며 sulphate ester로 치환되어 있다. Carrageenan은 sulphate ester의 치환된 정도에 따라 κ-(Anhydrogalactose-Galactose4S), ι-(A2S-G4S) and λ-(A2S,6S-G2S) carrageenan으로 구

분되며 각각은 1, 2, 3개의 sulphate ester로 치환되어 있다 [Guibet et al., 2007]. Carrageenases는 Iota-carrageenase (EC 3.2.1.157)와 Kappa-carrageenase (EC 3.2.1.83), lamda-carrageenase (EC 없음). Iota-carrageenase은 iota-carrageenans에 D-galactose 4-sulfate and 3,6-anhydro-D-galactose-2-sulfate 사이의 1,4-beta-D-linkages를 끊어서 올리고당을 만든다. Kappa-carrageenase는 kappa-carageenan의 D-galactose 4-sulfate와 3,6-anhydro-D-galactose사이의 1->4-beta-D-linkages 결합을 끊는다. (from Carbohydrate Active enZYme database) Carrageenase는 유전자의 상동성에 따라 GH 16, 82로도 분류되며 lamda carrageenase는 아직까지 이러한 분류가 이루어 지지 않고 있다.

3) Fibrillar layer:

- 세포벽을 구성하는 matrix에 삽입된 탄수화물로서 xylan (b(1-3)-linked-D-xylose) and mannan (b(1-4)-linked-D-mannose)의 형태로 존재한다(Fig. 8)

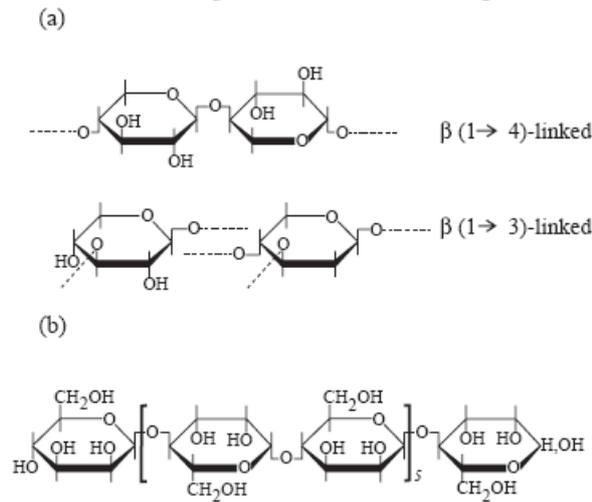


Fig. 10 The fibrillar molecules of algal cell walls [Davis et al., 2003]

마. 생물학적 전환 효소 개발 현황

신규 효소 ¹⁾	개발 효소 ²⁾	개량 효소 ³⁾
Glucuronic acid reductase (녹조류) AHG hydrolase (홍조류) Gululuronic acid reductase (갈조류)	C-5 epimerase (갈조류) Pyrophosphorylase (갈조류)	Cellulase (공통) Glucuronase (녹조류) Xyloglucanase (녹조류) Alginate lyase (갈조류) Agarase (홍조류) Carageenase (홍조류)

- 1) 신규효소: 전 세계적으로 찾지 못한 효소로서 존재한다고 예측하고는 있으나 단백질을 정제할 수 없었거나 유전자를 찾지 못한 효소
- 2) 개발효소: 단백질에 대한 유전자 정보가 알려져 있지만 정확하게 활성을 규명하지 못했거나 활성이 미약한 효소
- 3) 개량효소: 단백질에 대한 연구가 많이 이루어진 효소로 다른 자원으로부터 새로이 얻어야 하거나 개발된 것의 활성을 증진시켜 사용하여야 하는 효소

바. 신규 효소개발 방법

1) 탄수화물 분해물 미생물의 스크리닝

- 해조류를 이용하여 성장하는 미생물들을 스크리닝하여 분해능을 갖는 미생물군들을 선별한다. 이를 토대로 해당 미생물을 순수 분리 및 배양 후 분해능이 갖는 미생물 군들을 재선별한다. 선별된 균주를 형태적, 배양적 특성과 16S rRNA gene sequence analysis와 API test(당대사)를 이용하여 동정한다. 활성을 증진시키기 위해 자외선이나 변이유발물질을 이용하여 돌연변이를 일으킨 후 adaptation을 시킨 후 분해능이 탁월한 균주를 최종선별한다.

2) 분해 효소의 분리 및 동정

- 선별한 미생물 균주를 이용하여 해조류를 분해하는 효소를 chromatography를 이용하여 분리, 정제하여 서열 분석을 통해 효소를 동정하고 유전자 데이터 베이스를 이용 알려진 효소와의 상동성을 확인한다. 또한 대량생산과 분리를 용이하기 위해 his-tag 단백질을 적절한 host를 이용하여 클로닝을 하여 발현여부를 확인한다.

3) 효소 개량

- 효소의 활성을 증진시키기 위해 해당 단백질 구조를 규명하여 단백질의 특성을 파악하고 또한 유전자 reshuffling등의 방법을 통해 단백질의 특이성 및 활성을 개선시킨다.

4) 효소 생산 및 공정

- 단백질의 생산을 극대화하기 위해 온도, pH, 배양시간을 최적화하여 단백질의 생산을 증진시키고 pH, 온도, 반응시간을 조절하여 단백질의 최적 반응 조건을 결정한다. 또한 CBM(CBP) 및 익스펜신과 같은 보조단백질과 metal ion등의 보조인자들을 이용하여 반응성 증진을 시키고 RSM을 이용하여 효소들의 최적 농도를 결정하여 반응을 극대화시켜 탄수화물로부터 one-step 당화기술을 확보한다.

사. 탄수화물 구성비 및 이론적 당화율

	탄수화물	위치	함유량 (DW기준)	주성분	발효당 전환효소	당화율
갈조류	alginate	세포벽	12-34%	mannuronate guluronate	guluronic acid reductase (glucose)	0% (12-34%)
	fucoidan	세포벽	8-15%	fucose	X	8-15%
	laminaran	저장 탄수화물	0.5-3.7% (max 11.6%)	glucose	X	0.5-3.7%
	mannitol	저장 탄수화물	6.8-15%	mannitol	X	6.8-15%
	cellulose	세포벽	trace	glucose	X	-
홍조류	carrageenan	세포벽	약 60%	galactose	AHG hydrolase	30% (60%)
	agaran			L-galactose		
	cellulosic fibril	세포벽	약 20%	glucose xylose mannose	X	20%

2.3. 바이오연료 생산기술

2.3.1. 당화플랫폼

○ 정의 : 약 40,000종의 많은 종류가 알려져 있는 해양조류는 매우 다양한 특성을 지닌 생물 군으로 구성되어 있고, 해양조류 유래의 유용물질은 가장 잘 알려진 건강보조식품 외에도 천연색소, 의약품 물질, 생화학물질, 사료 등으로 다양하며 최근 바이오에너지 생산을 위한 자원으로 검토되고 있음. 해양 바이오매스를 미생물이 발효하기에 적합한 당으로 전환하는 전처리/당화공정을 통해 확보된 당류를 미생물 발효를 통하여 바이오에탄올, 바이오부탄올과 같은 바이오알코올 연료를 생산하고 이를 수송연료 품질기준에 적합하게 분리/정제하는 공정을 당화 플랫폼 기반 바이오연료 생산기술이라 함.

- 바이오에탄올 생산기술: 해양 바이오매스의 당화산물을 에탄올 생산 미생물의 발효 탄소원으로 활용하여 에탄올을 생산하고 연료유 수준의 물성을 지니도록 정제하는 기술.
- 바이오부탄올 생산기술: 바이오에탄올 발효와 동일한 해양 바이어매스 당화산물을 탄소원으로 사용하지만 발효과정에 부탄올을 생산하는 미생물을 활용함으로써 부탄올을 생산하고 연료유 수준의 물성이 되도록 정제하는 기술.

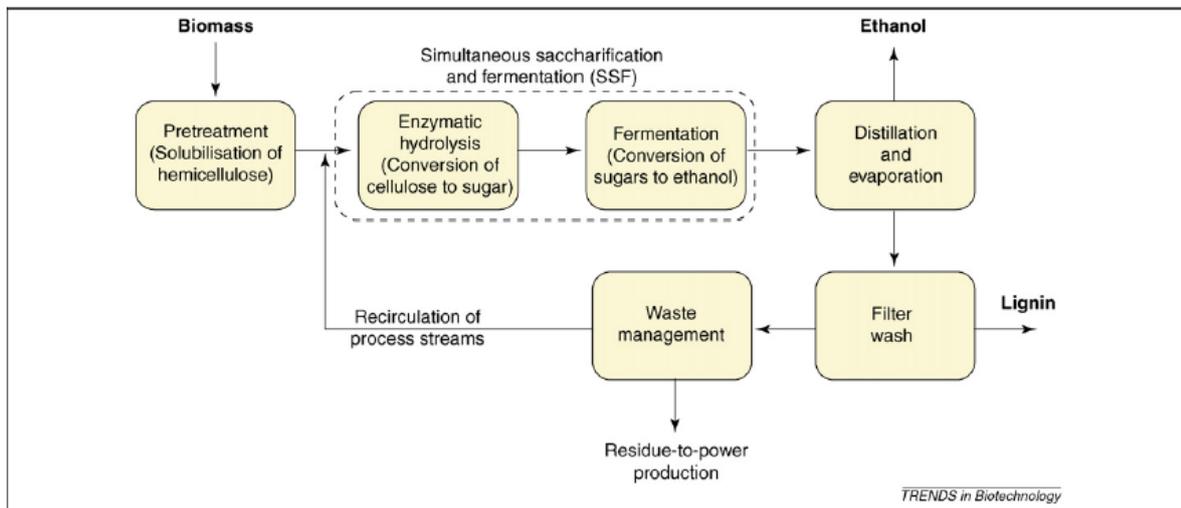
가. 바이오에탄올 생산기술

○ 2000년 초반 고유가가 시작된 이후로 전 세계적으로 수송용 바이오연료 생산이 폭발적으로 급증하고 있다. 수송용 바이오연료 중에서도 상업적 발효 공정이 개발된 바이오에탄올 생산이 급증하였는데, 국제적으로 미국, 브라질, 캐나다, 스웨덴 등에서 바이오에탄올을 자동

차 연료로서 사용되고 있으며, 중국, 호주, 일본 등에서도 적극적으로 에탄올 사용을 도입하고 확대하는 움직임을 보이고 있다. 2005년 에탄올의 총생산량은 460억 리터이며 각국 생산현황은 미국과 브라질이 167억과 166억 리터로 전체의 약 72%를 점하고 있으며 다음으로 중국이 38억 리터, 인도가 17억 리터, 러시아가 7.5 억 리터, EU 각국의 합계는 30억 리터, 일본은 1.1억 리터이다. 2012년에는 바이오에탄올 생산량이 650 억 리터로 현재의 1.7배로 증가될 것으로 예상된다.

- 바이오에탄올 생산은 사탕수수, 옥수수, 사탕무와 밀 등 당질계 및 전분질계 식용 작물로부터 생산될 수 있으며, 현재 가동중인 모든 상용화된 공정은 이러한 원료를 사용하고 있다. 미국의 경우 옥수수전분을 원료로 하여 바이오에탄올을 생산하고 있으며 브라질의 경우 사탕수수를 이용하여 바이오에탄올을 생산하고 있다. 하지만, 상당수의 인류가 식량난에 허덕이고 있고 특히 경작면적이 적은 우리나라에서 식량자원을 에너지원으로 이용하는 것은 적절하지 못하며, 앞으로 급속하게 증가하게 될 수송용 에탄올의 수요량을 충족시키기 위해서는 안정적인 바이오에너지 원료원이 될 수 있는 비식용 바이오매스를 활용한 에탄올을 생성하는 것이 필요하다.
- 미국에서는 2007년 목질계 바이오매스로부터 에탄올을 생산하는 상용 공정을 개발하기 위해 6개의 회사에 4년간 395백만 달러를 투자하였다. 이들 공장들이 성공적으로 가동할 경우 미국은 2012년경 연 130백만 갤런의 바이오에탄올을 생산할 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 전폭적인 국가적 지원을 통해 미국은 2030년까지 2004년 사용되어진 총 수송연료량의 30%(약 60 billion gallons)를 에탄올로 대체할 계획을 진행 중에 있다. 캐나나는 폐목, 밀짚 등으로부터 에탄올 생산을 하기 위한 공장을 건설 중에 있고, 일본은 2030년까지 E10을 실현할 목표로 모든 휘발유 사용 신차에 E10 연료를 사용할 것을 법제화하였고, 에탄올 수요를 충족시키기 위해 브라질 및 동남아시아와 활발한 협력을 진행 중에 있다.
- JBEI(Joint BioEnergy Institute)는 2007년부터 2016년까지 물과 미생물을 이용한 바이오에너지 개발(바이오에탄올 등)을 진행중이며, 초기 5년간 12,500만\$ 확보한 상태이며 EBI(The Energy Biosciences Institute)는 2007년부터 10년간 바이오매스의 변환에 의한 바이오연료 생산기술 개발을 진행 중이다.
- 바이오에탄올 생산은 생물공정을 이용한 연료 및 화학물질의 연구에 관련되어 미국 및 브라질을 중심으로 많은 연구되고 있으며, 미국, 브라질, 프랑스에서는 저분해질 에탄올연료와 목질계 에탄올 연료에 관한 연구가 각각 상용화단계, 개발연구단계에 있다. DOE Biofuels program은 국립 신재생 에너지 연구소(NREL; National Renewable Energy Laboratory)를 중심으로 섬유소계 바이오매스로부터 에탄올을 비롯한 대체 에너지원의 생산을 위한 기초 연구와 pilot plant를 통한 상용화 기술을 개발 중이다.

- 일본의 경우, 당을 알코올로 변환할 때 효율성을 대폭 향상시킨 미생물을 개발하고 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 당으로 변환시키는 과정에서 생성되는 발효 저해 물질을 현저히 감소시키는 RITE-HONDA 프로세스를 개발하는데 성공했다고 보고되고 있다.
- 미국의 경우, 생산되어지는 모든 옥수수 전량을 바이오에탄올 생산 원료로 사용하더라도 미국 휘발유 수요의 20%만 대체 가능하다. 즉, 늘어나는 수송용 바이오연료 수요를 충족하기 위해서는 목질계 바이오매스 및 유기성 폐기물을 이용한 바이오연료 생산이 필수적이다. 하지만, 섬유소계 또는 목질계 바이오매스를 원료로 사용하기 위해서는 전처리와 당화 과정이 선행되어야 하는데, 여기에서 효과적인 전처리 기술 개발과 전처리시 생성되는 미생물 성장 저해 물질 제거 기술 등이 요구되어진다. 또한, 유기성 폐기물을 이용한 에탄올 생산은 식용 작물로부터의 에탄올 생산보다 기술 개발이 어렵고, 생산 수율도 떨어지는 등 여러 공정 인자들이 개선되어야 경제적 바이오연료 생산이 가능하다.



[그림 2-3-1] 바이오매스로부터 에탄올 생산 공정 개요

- 에탄올 발효공정은 일반적인 자당 (sucrose)나 전분(starch)를 기본으로 하는 공정과 비교하여 해양 바이오매스나 유기성폐기물을 이용하는 공정은 여러 가지 당분의 혼합물이 전처리 및 분해과정에서 나온 발효저해물질 (저분자 유기산, 푸란 유도체, 페놀 및 무기물)등과 공존하고 있어서 에탄올 생산 공정에서 주의를 요한다.
- 일반적으로 에탄올 발효는 분리당화발효공정(separate hydrolysis and fermentation, SHF)과 동시당화발효공정(simultaneous saccharification and fermentation, SSF)로 나누어지게 된다. 분리당화발효공정은 당화공정(saccharification)과 에탄올발효(ethanol fermentation)공정을 각각 다른 반응기에서 수행하는 것으로 당화과정과 발효과정 각각에 반응하는 효소와 에탄올발효미생물에 최적의 조건에서 반응시킬 수 있다는 장점이 있다. 하지만 분리당화발효공정은 당화공정과 발효공정을 따로 하여 당화공정에서의 셀룰라아제의 중간생성물과 최

중생성물인 셀로바이오스와 포도당의 반응기내에 축적됨에 따라 효소의 활성도에 inhibition에 따른 문제로 인해 반응이 종결된다는 단점이 있다. 이를 위해서는 셀로바이오스를 분해하는 β -glucosidase를 추가적으로 주입하는 방법과 효소의 농도를 높게 하는 방법, 그리고 반응기에 분리막을 설치하여 glucose를 제거하는 방법들을 사용하였으나, 이는 공정의 비용이 비싸기 때문에 경제적이지 않다.

- 하지만, 동시당화공정은 당화공정과 발효공정을 동시에 함으로써 효소가 바이오매스를 당화시켜 단당류가 생성되면, 에탄올 발효미생물이 생성된 당을 사용하여 에탄올을 생산하게 되어 반응기에 글루코우즈의 축적을 최소화 할 수 있다. 동시당화발효공정과 이상발효공정을 비교하였을 때 이점들은 (1) 셀룰라아제의 활성도가 저해되지 않으므로 효율이 증가하며, (2) 효소사용량이 낮고 (3) 최종산물로의 전환 효율이 높으며, (4) 생산된 글루코우즈를 바로 에탄올로 전환되기 때문에 이에 따른 멸균의 필요도가 적고, (5) 반응시간이 짧으며 그리고 (6) 한 개의 반응기를 사용하기 때문에 반응기의 사이즈가 작아진다는 것들이 있다.
- 그러나, 동시당화발효공정의 경우 몇 가지 문제점들을 수반하게 된다. 첫 번째로는 온도에 따른 문제점으로써, 당화효소와 에탄올생산미생물의 최적온도가 다르다는 점이다. 당화효소의 경우 45-50℃의 온도에서 최적의 활성도를 나타내며, 에탄올생산미생물의 경우 30℃에서 최적의 활성도를 나타내므로, 온도제어에 따른 공정의 문제점을 수반하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 동시당화발효공정의 온도를 약 38℃로 하여 당화와 발효의 반응에 관여하는 효소 및 미생물에 저해가 없도록 하여 *T. reesei*와 *S. cerevisiae*를 이용하여 연구가 진행되었으며, *Kluyveromyces marxianus*와 *K. fragilis*를 이용하여 약 42℃에서 실험하여 0.5 g ethanol/g cellulose를 생산한 결과도 보고되어 지고 있다. 이러한 온도에 대한 문제점의 해결책 중 하나로써 에탄올생산미생물의 형질을 개량하여 고온내성 에탄올생산 미생물을 만드는 연구가 시도되었다.
- 두 번째 문제점으로는 생산되는 에탄올로 인해 에탄올생산 미생물과 당화효소의 활성도에 저해를 준다는 점이다. 이러한 문제는 생산되는 반응기에서 바로 분리(separation)하는 방법으로 처리 가능하며, 이러한 방법은 에탄올 추출과도 연계된다. 몇 가지 방법들이 공정에서 사용되고 있으며, 그 중의 하나의 방법으로 gas stripping 방법이 있다. 이는 공정에 지속적으로 가스를 주입하여, 휘발성이 높은 에탄올을 반응기 밖으로 추출 후 콘덴서를 연결하여 이를 포집하는 방법으로 이를 이용하여 에탄올을 반응기에서 분리하여, 미생물 및 효소의 활성도에 저해를 없애도록 한다. 또한 효소 및 에탄올생산 미생물에 에탄올 내성 형질을 개량시키는 연구와 고가의 효소 사용량 절감과 고농도의 에탄올 생산을 위해 당화 및 발효를 동시에 수행할 수 있는 재조합미생물 등을 획득하기 위해 선진국에서는 지속적인 연구가 수행되어 지고 있다.
- 또한 리그노 셀룰로스 물질들 특히 단단한 나무나 곡물류의 미가공 물질들의 경우는 약 5-20%의 오타당 자일로스(xylose) 및 아라비노스(arabinose)를 함유하고 있는데 이들은

대부분의 발효 공장에서 사용중인 일반 균주인 *Saccharomyces cerevisiae*에 의해 발효로 에탄올로 변하지는 않는다. 지금까지 자일로스는 가장 풍부한 오탄당이기에 때문에 이 자일로를 발효시킬 수 있는 균주의 개량도 중요한 연구테마이다.

- 또한 해양 바이오매스의 경우, 고 염분을 함유하고 있는데 일반적으로 염분은 *S. cerevisiae*의 성장저해, 기질 소모 및 에탄올 생산을 저하 등을 야기시키는 에탄올 발효의 저해 인자로 잘 알려져 있다. 일부 연구자들의 보고에 의하면 포도당 및 맥아당(maltose) 배지에서 염분 농도의 증가는 *S. cerevisiae*의 성장을 급격히 저하시켰고 맥아당의 경우 0.7 M NaCl 농도에서 에탄올 생산율이 현저히 낮았다고 보고하고 있다. 또한 이러한 염분의 영향을 극복하기 위해 에탄올 생산 균주에 대한 유전자 조작 기법 등이 사용되고 있다.
- 에탄올발효에 이용되기 위한 균주의 특성으로는 (1) 바이오매스당 에탄올의 전환율이 높고, (2) 효소가수분해의 고온에 따라서, 높은 온도의 저항성을 가지고 있어야 하며, (3) 에탄올에 대한 내성이 강하고, (4) 낮은 pH에 대한 내성도 있어야 한다.
- 현재 에탄올 생산에 쓰이고 있는 미생물은 효모뿐이며, 효모는 선택적으로 에탄올을 생산하므로, 부산물이 적어 발효 후의 에탄올 회수가 편리하고, 세포의 사이즈가 박테리아보다 커서 취급이 용이하다. *Clostridium thermosaccharolyticum*, *Thermoanaerobacter ethanolicus*, *Pachysolen tannophilus* 효모들의 경우에는 일반적인 효모가 발효를 하지 못하는 5탄당(pentose)의 이용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이들의 박테리아는 6탄당(hexose)도 이용하고, 발효온도가 높아 생산된 에탄올이 계속 증발되므로, 최종산물인 에탄올에 의해 발효가 억제되는 것을 막을 수 있어, 앞으로의 에탄올발효에서 효모에 대체될 가능성이 크다, 그러나 현재까지 연구된 미생물들은 불필요한 부산물의 생산이 너무 많고, 생산되는 에탄올의 농도 또한 낮다.
- 또 박테리아인 *Zymomonas mobilis*가 에탄올발효 균주로서 연구되고 있다. Gram-음성균인 *Zymomonas*는 열대지방에서는 술의 제조에 사용된 적도 있으며, 특수한 대사경로를 통해 글루코우즈 1분자로부터 2분자의 에탄올을 생산하여, 같은 양의 포도당에서 에탄올을 효모보다 약 5-10% 더 높은 수율로 생산한다. 차후 바이오에탄올의 대량생산에 있어서 생산속도가 빠른 미생물의 형질개량에 있어서도 효모보다 유전적으로 변화시키기가 수월하여, *Zymomonas*의 에탄올 내성을 증가시키는 연구가 진행 중에 있다.
- 효모들 중에서는 *Saccharomyces cerevisiae*, *S. ellypsoideus*, *S. uvarum*, *S. fragilis*, *Schizosaccharomyces pombe* 등이 에탄올 생산에 선택되어 지고 있다. 또한 리그노셀룰로스의 중요 성분 중 하나인 자일로스(xylose)를 분해하는 효모인 *Pachysolen tannophilus*, *P. stipitis* 와 *Candida shehatae* 등이 활발히 연구되어졌다.

- 셀룰로스를 바탕으로 하는 바이오에탄올 공정이 보여준 것은 믿을 만한 경제성 평가를 위해서는 실험실 수준의 실험 결과가 파일럿 스케일의 반응기에서 확인되어야 한다는 것을 보여준다. 또한 이들 연구는 공정 통합에 의해 필요 공정의 수를 줄이고, 에너지 사용을 줄이며, 스팀 재사용 등으로 물의 사용 및 폐수의 발생억제를 통하여 얻을 수 있는 잇점의 가능성에 대해서도 보여주고 있다.
- 현재 Iogen Corp.의 시범 플랜트가 리그노 셀룰로오스로부터 효소분해 공정을 이용하여 에탄올을 생산하는 유일한 운전 공정이다. 이 공정은 하루 약 40톤의 밀, 귀리, 보리대를 처리할 수 있으며 년생산 3백만 리터의 에탄올을 생산할 수 있다. Abengoa Bioenergy 또한 미국 요크에 전분 및 셀룰로오스와 헤미 셀룰로오스로부터 (주로 옥수수대) 바이오에탄올 및 고단백질 사료를 생산하는 파일럿 규모의 공장을 짓고 있다. 또한 동사는 살라만카 (Salamanca)에 곡물로부터 현재 연 195 백만 리터 규모의 바이오에탄올을 생산하는 공장과 연계하여 연 5 백만 리터 규모의 전시 공정을 지었다. 이 공정으로부터는 주로 밀대를 이용하여 생산을 하고 있다. 스웨덴에서는 이단계의 산처리와 효소공정처리를 결합한 연질목질로부터 에탄올을 생산하는 공정이 2004년 중반부터 가동중에 있으며 연 하루 최고 2톤의 처리 용량을 갖고 있다. 이러한 파일럿 규모의 공정에서 실제 생산 규모의 공정을 만들기 위한 노력이 지금도 계속되고 있으며 이를 위하여 발전소와의 연계를 통한 공정의 수립과도 같은 시도도 진행되고 있다.

나. 바이오부탄올 생산기술

- 에탄올 생성과 더불어 부탄올의 생성에 대한 연구가 최근 들어 다시 주목 받고 있다. 연료로서 부탄올은 에탄올에 비해 높은 에너지를 가지고, 낮은 함수율을 가지며, 기존의 자동차의 엔진의 수정 없이 바로 상용할 수 있는 등의 장점이 있어서, 디젤과 등유의 대체물로 부탄올의 필요성이 제기되고 있고, 부탄올의 휘발유 대체제로서의 우수성에 관한 사실이 보고되고 있다.
- 최근 들어 바이오매스로부터 알코올 연료를 발효공정을 통하여 생산하여 수송용 연료를 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이미 에탄올의 경우 미국 및 브라질에서는 대량의 에탄올이 발효공정을 통하여 생산되어 가솔린과의 혼합물 형태로 차량용 연료로 대량 소비되고 있다. 특히 브라질의 경우에는 모든 주유소에서 공급되고 있는 가솔린에는 에탄올이 혼합되어 있는 상태이며, 미국의 경우에는 2020년까지 차량용 연료의 20%을 화석연료가 아닌 에탄올과 같이 재생가능한 에너지로 대체하는 계획안을 가지고 연방정부차원에서 강력히 추진하고 있다.
- 바이오부탄올은 바이오에탄올과 같이 가솔린을 대체할 수 있는 연료물질로서 그 성상이 표 2-3-1과 같이 기존 가솔린과 매우 유사하여 최근 많은 각광을 받고 있다. 특히 에탄올연료에 비하여 탄소수가 2개 더 많기 때문에 더 높은 에너지밀도를 가지고 있으며, 특히 물과

의 상호 용해되지 않아 에탄올에 비해 송유관과 같은 여러 가지 석유화학 인프라에 대한 부식을 야기하지 않고 그대로 이용할 수 있다는 장점이 최근 크게 부각되고 있다. 또한 부탄올의 낮은 증기압으로 인해 연료의 RVP(Reid Vapor Pressure)를 높이지 않아 옥탄 향상제로서 정유공장의 높은 증기압을 가지는 값싼 부산물(예, butane)을 기온이 높은 여름철에도 사용이 가능하게 하여 연료의 경제성을 높여준다. 이러한 이유로 미국 듀폰과 영국 BP에서 공동연구를 통하여 조만간 상용화를 계획하고 있으며 Gevo, Metabolic Explorer, Green Biologies, Advanced Biofuels, Cobalt와 같은 벤처회사들에 의해 고농도 부탄올 생산 미생물 개발 연구가 이루어지고 있다.

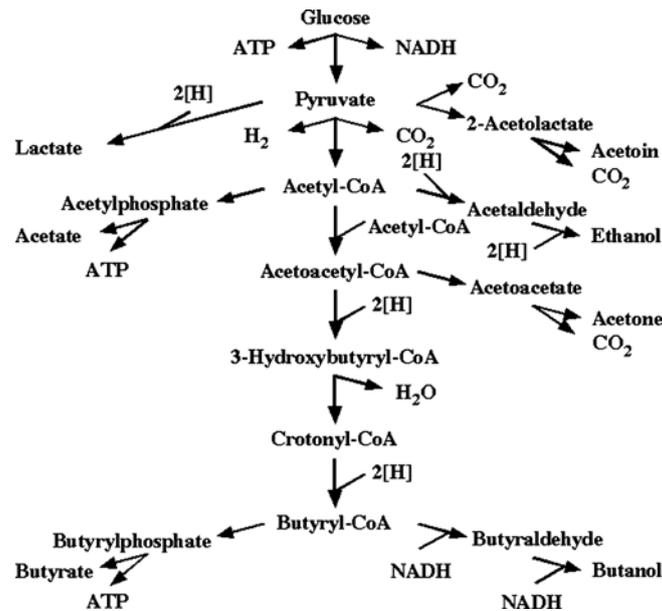
- 이렇게 바이오부탄올이 최근 급격하게 바이오연료로서 관심을 끌고 있으나, 사실 바이오부탄올 생산의 역사는 상당히 오래되어 이미 1차, 2차 세계대전 중에 아세톤 및 부탄올을 군사적 목적으로 생산/공급하였다[3]. 특히 바이오부탄올을 생산하는 미생물을 발견한 와이즈만 박사는 이 공로로 후에 초대 이스라엘 대통령이 되었다. 이미 이 당시 바이오부탄올 생산량은 에탄올 다음으로 발효공정을 통하여 가장 생산을 많이 하는 제품이었다.
- 그러나 1960년대 급속한 석유화학의 발전 및 저유가의 영향으로 부탄올이 석유화학공정에 의하여 생산됨에 따라서 바이오부탄올의 생물공정을 통한 생산은 거의 중단되었다(구소련 연방과 남아프리카공화국은 1980년대까지 생물공정 생산을 유지하였고 중국은 현재까지 생물공정 생산을 유지하고 있음). 최근 원유가격의 급등 및 이산화탄소 중립적 연료(Carbon neutral)의 필요가 크게 증가됨에 따라 바이오부탄올의 발효공정에 의한 생산 및 발효공정에 대한 관심도가 증가하게 되었다.
- 미생물에 의한 부탄올 발효는 2007년 미국의 DuPont사와 영국의 BP사에서 연료 생산을 위한 부탄올의 발효의 시작을 공고하면서 더 많은 관심을 받고 있다. 바이오부탄올은 주로 *Clostridium* 속 균주의 혐기성 발효의 최종 산물로 생산되며 특히 용매 생성 단계를 가지는 *Clostrida*인 *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, 그리고 *Clostridium saccharobutylicum*에 의한 부탄올 생산연구가 진행되고 있다.
- 부탄올의 생성은 유기산 생성 단계와 용매 생성 단계로 나누어지는 대사경로에 의해 이루어진다. 가장 잘 알려진 부탄올 생성균인 *C. acetobutylicum*의 발효 대사경로는 그림 2-3-2에서 보는 바와 같다. 균의 생육단계에 따라서 유기산 생성 단계에서는 butyrate, acetate, CO₂, H₂등이 주로 생성되고, ethanol, acetone, lactate가 배양조건에 따라 소량 생성된다. 이러한 대사산물의 구성은 대수증식기를 지나면서 용매 생성 단계로 변화하여 분비된 유기산들이 흡수되어 부탄올과 아세톤으로 전환된다.

[표 2-3-1]. 바이오에탄올 및 바이오부탄올 성상 비교

	n-Butanol	Ethanol	Gasoline
Specific Gravity @ 15°C	0.814	0.794	0.720~0.775
Heating Value, MJ/L	26.9~27.0	21.1~21.7	32.2~32.9
Research Octane Number (RON)	94	106~130	95
Motor Octane Number (MON)	80~81	89~103	85
RVP of 5% and 10% Alcohol/Gasoline Blends, psi	6.4/6.4	31/20	-
Oxygen, wt.%	21.6	34.7	<2.7
Water Solubility @ 25°C,%	9.1	100.0	<0.01

- BP와 Dupont는 세계 최초로 바이오부탄올만 생산할 수 있는 균주 개발하였고 2009년 초 관련 Pilot Plant를 완성할 예정이며 영국의 Green Biologics등에서 ABE발효에서의 부탄올의 수율 및 분리비용 개선을 진행 중이다.
- 중국에서는 Tongliao Zhongke-Tianyuan, Jinmaoyuan biochemical Co. Ltd, JiAn Biochemical Co. Ltd, 등의 기업이 연간 약 111,000톤의 butanol을 생산하고 있으며, 향후 연간 687,000톤의 butanol이 추가로 생산될 예정이며 *Clostridium acetobutylicum*을 모델로 하여 부탄올 생산을 증가 시킨 균주, 산소에 노출되어도 일시적으로 생존할 수 있는 균주 등을 개발하고 있고 Switch grass, Molasse 등 다양한 lignocellulose biomass로부터 부탄올을 생산하는 기술이 개발 중이다.
- 발효에 의한 부탄올 생산은 화석원료로부터 부탄올이 값싸게 만들어지기 전에는 많은 나라에서 시도되었다. 옥수수 유청과 당밀을 이용한 부탄올 생성에서의 경제성에 관한 연구에서, 바이오 부탄올의 증류에 의한 회수는 석유화학 경로에 비해 경제성이 없으므로 나타났지만, 균주 개량으로 부탄올 생산성이 향상된 *C. beijerinckii* BA101 이나 *C. acetobutylicum* P260을 사용하여 가수분해된 농업부산물의 발효 연구에서 농업 부산물이나 폐기물로부터 부탄올의 상업적 생성가능성이 조금씩 개선되었다. 바이오부탄올 가격은 발효에 사용되는 기질 가격에 직접적인 영향을 받음으로 인해, 유기성 폐기물을 이용한 부탄올 생성연구가 꾸준히 진행되고 있다.

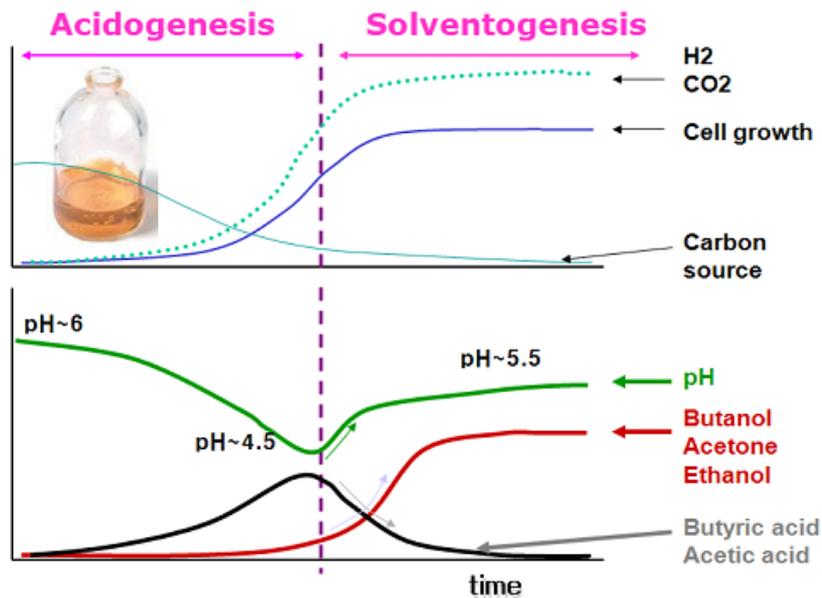
- 1990년대 오스트리아에서 폐기된 토마토를 이용한 연속 발효를 통하여 부탄올 생산의 경제적 가능성을 증명하였다. 일부 연구자들의 보고에 의하면 밀짚의 가수분해에 의해 부탄올 생산성이 214 %로 증가됨을 보고하는 등 다양한 폐자원을 이용한 부탄올 생성연구를 수행하여 과수원 폐기물, 곡물 섬유질, 밀짚 등의 농업유래의 폐유기물을 이용한 부탄올 생성을 보고하였다. 또한 소련에서는 폐농산물 유래의 lignocellulose의 가수분해 산물이 포함된 기질을 이용한 부탄올 생산 연구가 진행 중이다.



[그림 2-3-2] *Clostridium acetobutylicum*에 의한 부탄올 대사과정

- 섬유소가 많은 농업부산물은 용매 생성 단계를 가지는 Clostrida에 의해 잘 분해되지 않는다. 농업부산물을 이용한 부탄올 생성을 위해서는 전처리와 가수분해로 유기물의 분해가 선행되어야 하는데 이러한 전처리 과정에서 미생물 생육저해 물질이 생성되게 된다. Ferulic acid와 p-coumaric acid 같은 *Clostridia* 생육 저해 물질이 부탄올 생성에 미치는 영향과 제거에 관한 연구도 진행 중이다.
- KIST 연구팀에서는 *C. acetobutylicum* 824을 이용한 부탄올 생성 및 추출연구에서 연속추출에 의해 부탄올의 생성이 증가됨을 증명하였다. 또한 *C. saccharoperbutylacetonicum* N1-4을 이용하여 음식물류 폐기물로부터 부탄올 생성연구를 진행하고 있다. 효소로 전처리한 음식물류 폐기물의 경우 발효에 의해 28.5 g butanol/ 100 g hexose 부탄올 생성을 확인할 수 있었다.
- DuPont와 BP같은 세계 주요 기업이 바이오 부탄올에 투자하는 현시점에서, 당이나 전분 등을 이용한 부탄올 생산이 상업 발효로 시작되겠지만, 궁극적으로는 경제성 측면에서 농업폐기물이나 음식물폐기물 같은 유기성 폐기물이나 해양 바이오매스 등이 부탄올 발효의 기질로 이용될 것으로 기대된다.

- 그러나, 현재까지 부탄올 발효에 사용되는 탄수화물은 초기 사탕수수유래 당 및 감자 유래 전분 등 이었으며 최종 부탄올 농도 10 g/l, 생산성 0.5 g/l/hr 수준이었다. 이러한 부탄올 농도 10 g/l는 효모 미생물에 의하여 생산되는 바이오에탄올에 비하여 현격히 낮은 수준이다(에탄올 최종농도 100 g/l, 생산성 2 g/l/hr). 따라서 바이오에탄올과 같은 수준으로 최종 농도 및 생산성이 증가되어야만 가솔린을 대체할 수 있는 연료가 될 수 있을 것이다. 그러나 이러한 부탄올 생산성 및 농도의 증가를 막는 요인이 여러 개 있을 수 있으나 그 중 가장 큰 것이 부탄올 자체의 독성에 의한 미생물 저해 현상이다.



[그림 2-3-3] 산발효와 용매발효로 구성된 부탄올 생산과정

- 대부분의 Clostridium 속 미생물의 경우 부탄올을 포함하여 유기용매 화합물의 농도가 20 g/l를 상회하면 주요한 세포 대사활동이 정지된다고 알려져 있다. 따라서 20 g/l 이상이 생산되지 않도록 탄소원을 주입해야 하는데 결과적으로 이러한 저농도 탄소원의 주입이 부탄올의 낮은 생산성의 원인이 된다.
- 현재 까지 알려진 주요한 부탄올 발효 저해 기작은 세포막의 유동성 증가 및 이로 인한 주요 세포에너지 효소의 저해(ATPase)로 보고되고 있다. 부탄올 외에 아세톤 및 에탄올도 역시 저해 현상을 일으킬 수 있으나, 일반적인 발효에서는 아세톤의 농도가 40 g/l 정도로 증가되지 않기 때문에 부탄올이 주요한 발효 저해 산물로 추정되고 있다. 따라서 이러한 발효 저해 현상을 저감시키기 위한 여러 가지 생물공학적 연구가 진행되고 있다.
- 전통적으로는 발효균주의 돌연변이나 특정 유전자를 조작하여 부탄올 내성 균주를 개발하고 있다. 특히 잘 알려진 부탄올 내성 균주는 Clostridium beijerinckii NCIMB 8052가 있으며 이 균주의 경우 화학적 돌연변이 약품에 의하여 선발된 것으로 알려져 있다.

- 부탄올 내성 균주 개발 외에 발효공정을 통하여 이를 해결하려는 시도도 꾸준히 진행되고 있다. 일반적으로 회분식(batch) 반응기를 이용한 공정은 오염 현상을 막을 수 있으며, 그 운전 조작이 용이하여 주로 이용되고 있다.
- 회분식으로 바이오부탄올을 생산할 경우 미생물 농도는 4 g/l 이하이며, 생산성은 0.5 g/l/hr 정도로 상당히 낮은 수준이다. 반면 연속식 발효 공정은 미생물을 배양하는데 있어서 초기 지연기, 멸균, 생물반응기의 청소 등에 소요되는 시간을 절감할 수 있어서 결과적으로 생산성을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 생산물인 부탄올에 의한 생산물 저해 현상은 반응기에서의 연속적인 부탄올 제거(*in-situ* 생산물 제거)를 통하여 억제할 수 있다.
- 혐기조건하에서 반응기내의 미생물 농도를 높이는 데는 두가지 방법이 흔히 이용된다(세포 고정화, 세포재순환). 미생물의 농도를 높이면서 동시에 연속적으로 생산되는 부탄올을 제거하기 위해서는 부탄올을 생산할 수 있는 미생물을 효과적으로 고정화할 필요가 있다. 부탄올 생산 미생물을 고정화하기 위해서는 다양한 담체가 사용되는데 점토벽돌에 미생물을 고정화하여 생산성을 15.8 g/l/hr 수준으로 증가시킬 수 있었다는 보고가 있다. *Clostridium acetobutylicum*을 섬유상 고정화담체에 고정화하여 4.6 g/l/hr의 생산성을 얻었다는 발표도 있다. 현탁 상태의 세포를 필터나 막을 이용하여 세포를 분리하고 이를 다시 반응기로 순환시켜 세포의 농도를 높이는 세포 재순환을 통하여 생산성을 향상시키려는 시도가 있었으며, 이러한 경우 생산성이 6.5 g/l/hr로 증가한다는 보고가 있었다.
- 혐기성 미생물은 호기성 미생물과 달리 세포 외부로 세포외고분자물질(extracellular polysaccharide)을 잘 형성하지 않기 때문에 세포 고정화가 용이하게 되지 않는다. 따라서 이러한 부탄올 생산 미생물을 효율적으로 고정화하기 위해서는 미생물과의 친화성이 높으면서도 표면적이 넓은 담체를 이용할 필요가 있다. *Clostridium*계 미생물을 이용하여 수소를 생산하는 실험에서 PVA(Polyvinyl alcohol)계 스폰지나 표면에 활성탄이 코팅된 PU(Polyurethane)계 스폰지를 이용하는 것이 보고된 바 있다. 또한 부족한 세포외고분자를 보충하여 미생물을 고정화하기 위하여 다양한 수용성 고분자를 이용하여 세포를 자체 고정화하여 응집상 형태로 만든 사례도 보고된 바 있다. 따라서 이러한 방법을 이용할 경우 기존 부탄올 생산성보다 더 높은 생산성을 기대할 수 있을 것이다.
- 부탄올의 심각한 생산물 저해 현상으로 인하여 부탄올을 생성되는 즉시 생물반응기에서 제거해 줄 필요가 있다. 그림 2-3-4는 부탄올의 연속 제거를 위하여 사용된 여러 가지 공정을 보여주고 있다. 본 논문에서는 혐기 발효공정 중에서 생성되는 가스를 이용하여 상대적으로 소수성인 바이오부탄올을 탈기하는 gas stripping 공정, 부탄올을 선택적으로 추출하는 유기용매를 이용하는 액-액 추출 공정, 막을 이용하여 추출하는 perstraction 공정, 부탄올을 선택적으로 통과시키는 막을 이용하여 부탄올을 제거 농축하는 투과증발(pervaporation) 공정에 대하여 비교를 할 예정이다.

<Gas stripping>

부탄올 생성균주는 발효과정 중에 상당량의 이산화탄소와 수소가스를 발생시킨다. 포도당 1몰 당 2몰의 수소와 2몰이상의 이산화탄소가 배출된다. 이러한 바이오가스는 상대적으로 소수성이기 때문에 수중에 용해되어 있는 소수성인 부탄올을 일정부분 선택적으로 탈기시킬 수 있다. 그림 2-3-4(a)에서 볼 수 있듯이 발효조 내부로 유입된 바이오가스는 용액을 혼합하는 역할과 동시에 발효 조건을 일정하게 유지하는 역할도 수행한다. 그리고 부탄올과 함께 발효조를 떠나서 발효조 상부에 위치한 콘덴서에 의하여 응축되어 부탄올은 물과 함께 회수되며 배출된 가스는 다시 발효조 내부로 유입된다. 이러한 경우 유입되는 가스량과 응축되는 부탄올 사이에 일정한 비례관계가 있을 수 있다. 그러나 과도한 가스량은 결과적으로 동력비를 증가시키며 탈기되는 수분의 양도 역시 증가시켜 응축되는 부탄올의 농도를 감소시킨다. 또한 응축에 필요한 냉각에너지 필요량도 주요한 고려 사항 중의 하나이다.

<액-액 추출법>

액액 추출법에 의하여 수중에 용해되어 있는 부탄올을 추출하기 위해서는 기본적으로 물과 상용성이 없는 유기용매를 이용하여야 한다. 일반적으로 부탄올은 이러한 유기용매에 더 잘 용해되기 때문에 결과적으로 생물반응기 내부의 부탄올의 농도를 감소시킬 수 있다. 그리고 물과 상용성이 없는 유기용매는 쉽게 분리가 가능하여 공정 측면에서도 간단하고 별도의 동력비가 크게 추가되지 않는 장점이 있다. 이러한 목적으로 주로 사용되고 있는 유기용매는 oleyl alcohol이 있는데 이 유기용매는 물과 상용성이 없고 동시에 비교적 미생물에 대한 독성이 낮기 때문에 주로 이용된다.

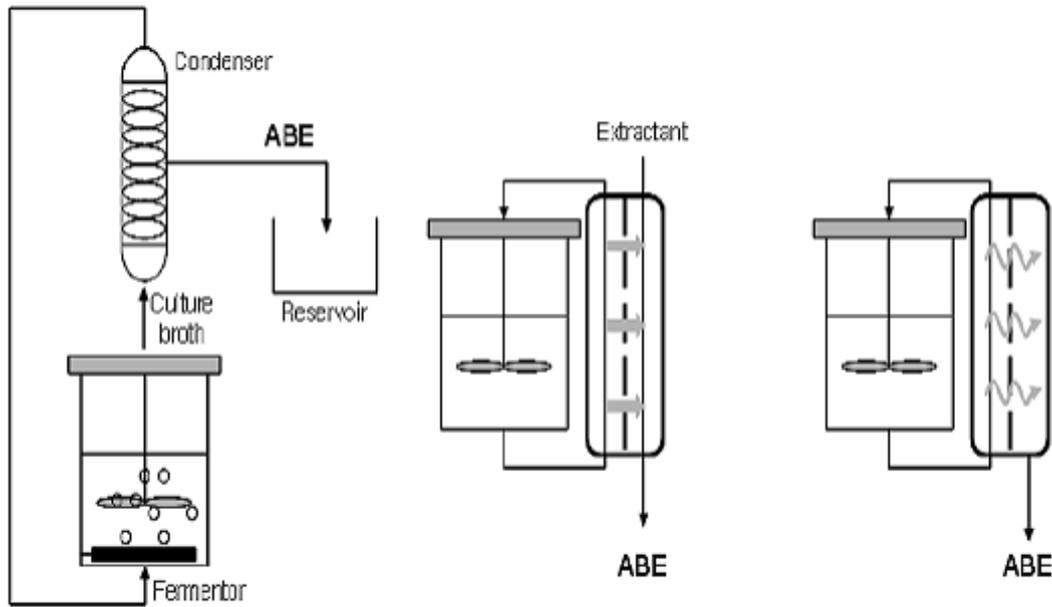
<Perstraction>

액액 추출의 경우 사용되는 유기용매가 일정부분 미생물에 독성을 나타내어 결과적으로 발효 효율을 감소시킬 수 있다. 특히 발효액 성분과의 상호 작용으로 에멀전형성, 계면에서의 미생물 응집과 같은 심각한 문제가 발생할 수도 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 직접적으로 유기용매와 발효액이 접촉하는 대신에 막을 통하여 이 두상이 분리되는 perstraction 공정이 개발되었다. 그림 2-3-4(b)에서 볼 수 있듯이 유기용매와 발효액이 직접적으로 접촉하지 않기 때문에 추출액에 의한 독성 문제, 에멀전 형성, 계면에서의 미생물 응집과 같은 문제가 발생하지 않는다. 그렇지만 막 자체가 발효액 중의 부탄올이 물질전달 되는데 있어서 저항의 역할을 하기 때문에 효율적으로 발효액 중의 부탄올을 제거하기 위해서는 상당히 넓은 막 면적이 필요한 단점이 있다.

<Pervaporation>

10 ~ 20 g/l 정도의 저농도의 부탄올을 99.5 % 이상의 연료용 부탄올로 만들기 위하여 증류공정을 이용할 경우 필요한 에너지는 28,695 kcal/kg으로 butanol 자체의 열에너지인 7,787 kcal/kg에 비하여 월등히 크다. 이는 물을 증발시키고 증류하는데 많은 에너지가 소모되기 때문이다. 이러한 문제를 해결하고 지속적으로 발효액내의 부탄올을 제거하기 위하여 저에너지형

으로 고안된 공정이 투과증발 공정이다. 투과증발공정은 선택적으로 부탄올을 투과시키는 막을 이용하여 발효액으로부터 부탄올을 제거하는 공정이다. 이때 부탄올은 증기의 상태로 막을 통과하게 되며, 따라서 필요한 열에너지는 부탄올을 증기 상태로 만드는데 필요한 증발열 정도가 된다. 투과증발공정을 평가하는 주요한 변수는 선택도와 플럭스이다. 이러한 투과증발 공정을 효과적으로 구성할 경우 부탄올 분리에 있어서 2,100 kcal/kg 정도의 에너지로 분리할 수 있기 때문에 상당히 유망한 공정으로 평가되고 있다(그림 2-3-4(c)).



[그림 2-3-4] 발효액중 부탄올의 연속적인 제거 공정
(a) Gas-stripping (b) Perstraction (c) Pervaporation

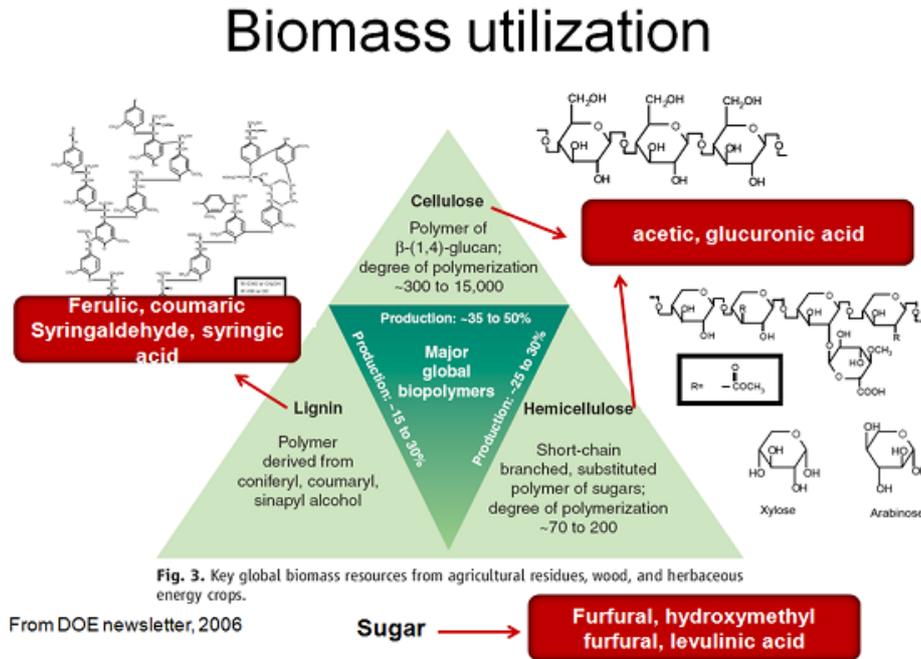
- 이러한 여러 가지 공정들을 조합하여 실제 부탄올 생산 결과를 정리한 결과는 표 2-3-2과 같다. 표2-3-2에서는 여러 가지 공정들을 이용하여 부탄올을 생산하였을 때 부탄올 생산농도, 생산성, 수율을 비교하고 있다. 아직 직접적인 에너지 소모량에 대해서는 자료가 없어서 비교할 수 없기 때문에 실제 공정의 선택에 있어서는 에너지 소모량도 고려할 필요가 있다고 판단된다.
- 바이오부탄올의 생산에 있어서 기질인 당의 가격이 미치는 영향은 절대적으로 크기 때문에 좀더 저렴한 당을 기질로서 이용하려는 연구가 많이 진행되어 왔으며, 포도당, 전분, 옥수수, 사탕수수 등으로부터 부탄올을 성공적으로 생산할 수 있다. 그러나 이러한 기질 외에 농업 및 임산부산물을 이용하여 부탄올을 생산하려는 시도가 상당히 이루어지고 있으며, 미국의 경우 풍부한 농업 부산물인 옥수수 부산물을 기질로 이용하여 부탄올을 생산하는 연구가 상당히 진척되고 있다.

[표 2-3-2] 발효액 중 연속적인 부탄올 제거 공정의 적용 시 바이오부탄올 생산 성능 비교표

Process	Yield (g/g)	ABE solvent concentration (g/l)	ABE solvent productivity (g/l/hr)
Batch	0.42	24.2	0.34
Batch with gas stripping	0.47	75.9	0.61
Batch with pervaporation	0.42	32.8	0.50
C o n t i n u o u s immobilized reactor	0.38	7.9	15.8
Continuous with gas stripping	0.40	460	0.91
Continuous with liquid extraction	0.30	14.5	3.08

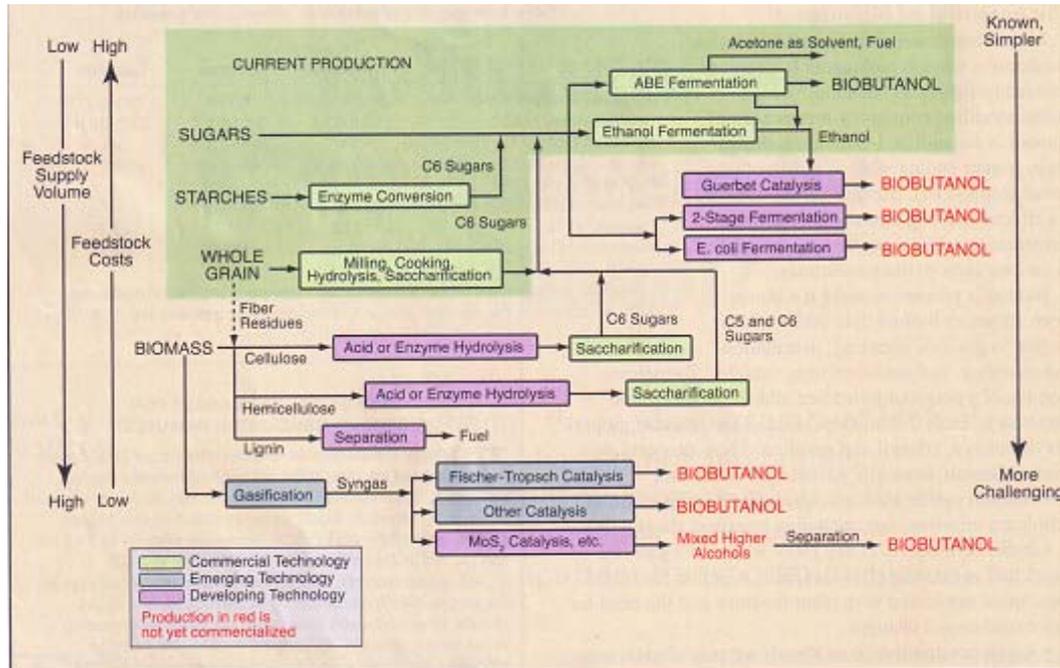
- 그러나 이러한 농업부산물인 리그노 셀룰로오스가 주성분을 이루고 있기 때문에 직접적으로 발효가 불가능하다. 따라서 이를 전처리/당화 공정을 통하여 부탄올 생산 미생물이 이용 가능한 당의 형태로 만들어주어야 한다. 여러 가지 전처리 공정이 사용될 수 있으나 일반적으로 이러한 전처리 공정을 통하여 당 외에 다양한 발효 저해물질이 발생하는 것이 발견되었다.
- 그림 2-3-5에서 보여 지는 다양한 발효 저해물질이 발견되고 있으며 이러한 저해물질이 포함되어 있는 경우 충분한 기질이 존재함에도 불구하고 매우 낮은 부탄올 생산성 및 세포 성장속도를 나타내게 된다. 특히 부탄올 생산 균주에 있어서는 에탄올 생산 균주와는 달리 리그닌에서 유래하는 페놀계 화합물에 대하여 상당히 민감한 것으로 나타났으며, 도리어 furfural 계열의 화합물은 1 g/l까지는 부탄올 생산 미생물에 별다른 저해 효과가 크지 않는 것으로 나타났다.

- 이러한 발효저해 물질을 제거하는데 있어서 여러 가지 공정이 제안되고 있으며, 이러한 제거공정에는 Gypsum 형성 시 공침/흡착 현상을 이용하거나, 활성탄, 이온교환수지와 같은 흡착제를 이용하는 방법, 효소를 이용하는 방법 등 여러 가지 공정이 제안되고 있다. 이러한 공정 선택에 있어서 중요한 인자는 발효 기질로서 사용되는 당에는 영향을 주지 않으면서 경제적으로 발효저해 물질을 제거하는 것이다. 앞으로 리그노 셀룰로오즈 바이오매스로부터 바이오부탄올을 생산할 경우에는 이러한 문제를 선결해야 할 것이다.



[그림 2-3-5] 리그노 셀룰로오즈 구성 성분 및 이로부터 유래하는 발효 저해 물질

- 리그닌 구성성분 중 전처리 당화과정을 통하여 생성되는 방향족 화합물중에서 ferulic acid 는 일정농도 이하에서는 부탄올 생산에 대하여 특이적인 영향을 미치는 것으로 최근 본 연구진에 의해 관찰되었다. 2 g/L 이상에서는 이미 알려진 바와 같이 부탄올 생산이 저해되는 것을 알 수가 있으나 0.25 g/L 근처의 농도에서는 발효활성이 다른 농도에서와는 다르게 나타나고 부탄올의 경우 대조조건에 비해 4배정도 농도가 증가함을 알 수 있었다. ABE 발효의 주요 생성물중에서 아세톤은 약간의 증가됨을 보였고 에탄올은 ferulic acid에 의해 영향을 받지 않았다.
- 그림 2-3-6에서 알 수 있듯이 부탄올은 바이오매스로부터 다양한 반응경로를 통해 생산될 수 있다. 에탄올을 탈수반응인 Guerbet Catalysis을 통해 부탄올을 생산하는 기술은 이미 기술적인 기반연구가 많이 이루어져 있으며 유사한 반응인 에탄올로부터 에틸렌을 생산하는 공정이 이미 브라질에서 상업운전을 시작하였다. 발효공정에 의한 부탄올의 생산 경제성은 열화학적 공정과의 지속적인 비교 경쟁을 통해 확보되어야 할 것이다.



[그림 2-3-6] 발효와 열화학적 공정을 통한 부탄올 생산경로

○ 바이오 부탄올의 경제성은 현재 전 세계적으로 연간 약 10억겔론의 부탄올을 용제로써 생산/소비하는 기존 화학시장에서의 가격구조에 의해 좌우될 가능성이 높다. 그림 2-3-7는 바이오부탄올의 생산 비용을 현재 개발되었거나 향후 생산기술로 기대가 되는 대표적인 공정별로 COP(Cost of Production)과 ROI(Return on Investment)을 비교한 것이다.

Case 1: Wood chips을 탄소원으로 하는 *Clostridium acetobutyricum*에 의한 ABE 발효 공정

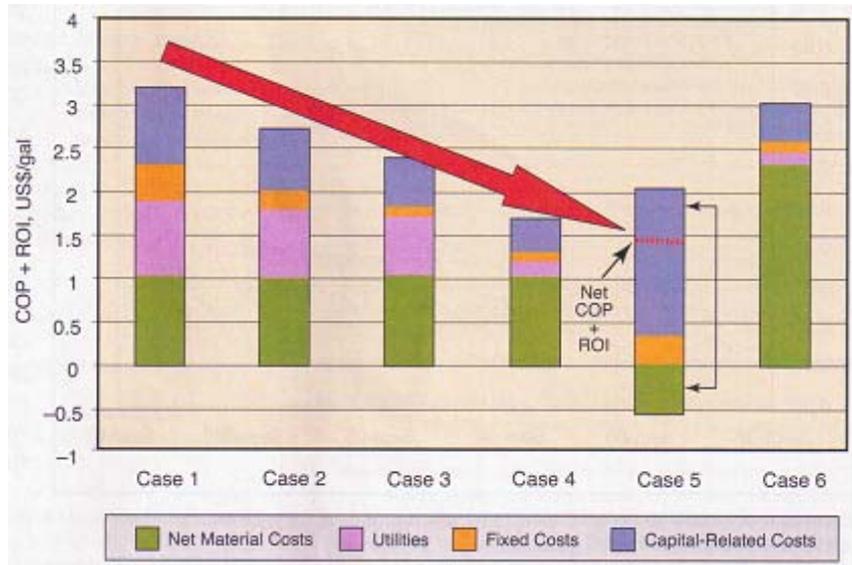
Case 2: Illinois대학의 Blascheck 교수에 의해 개발된 돌연변이 균주인 *Clostridium beijerinckii* BA101이 옥수수 전분을 탄소원으로 하여 발효액에서의 부탄올 연속 추출공정 없이 부탄올을 생산하는 공정 (기존 옥수수 전분을 이용하는 에탄올 공장을 용이하게 부탄올 생산공정으로 전환할 수 있는 유망한 공정임)

Case 3: 옥수수전분을 탄소원으로 하여 Environmental Energy, Inc.에서 개발한 2단 부탄올 고정화 반응공정 (Case 2에서 주장하는 것보다 생산성이 높다고 주장하나 구체적인 시험자료를 제시하지는 못하고 있음)

Case 4: 바이오에탄올을 화학촉매반응인 Guertbet Catalysis를 통해 바이오부탄올로 생산하는 공정 (반응기술은 이미 알려져 있으나 상용화공정은 없음)

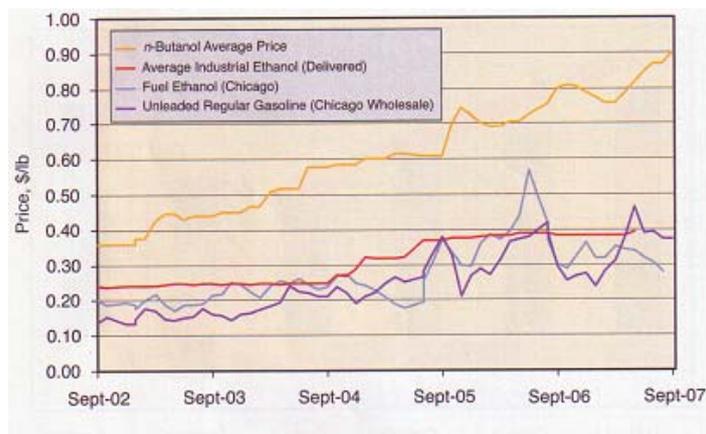
Case 5: 바이오매스의 가스화를 통한 합성가스 제조 후, 화학촉매반응을 통한 부탄올 생산 공정

Case 6: 현재 석유화학공정에서 oxo synthesis 반응을 통한 부탄올 생산공정



[그림 2-3-7] 바이오부탄올 생산 비용 비교

- 그림 2-3-8은 과거 5년간의 부탄올, 수소용 연료용 에탄올, 무연 휘발유의 가격변동을 보여 주고 있다. 이를 통해 부탄올이 수송용 연료시장에서 경쟁력을 가지기 위해서는 현재 무연 휘발유 가격보다 약간 싸거나 유사한 수준의 시장가격을 제시할 수 있는 생산공정의 개발이 필요함을 알 수 있다.
- 바이오연료 생산 기술은 급등하는 원유가격 및 지구온난화 문제를 해결할 수 있기 때문에 시급히 개발하고 보급해야 할 기술이다. 바이오부탄올의 경우 에탄올에 비하여 수송용 연료로서 여러 가지 장점을 가지고 있는 것은 사실이나, 생산성, 생산물농도에 있어서 에탄올에 비견되지 못하고 있는 현실이다.
- 그러나 부탄올의 독성 문제를 고효율 발효기술 개발을 통하여 해결하고, 원료 문제를 리그노셀룰로오스를 이용하는 기술 개발을 통하여 해결한다면 에탄올과 비슷한 가격에 부탄올을 생물학적 발효공정을 통하여 생산할 수 있으리라 전망한다. 전 세계적으로 아직 바이오부탄올이 상업화되지 못하였기 때문에 기술 개발에 있어서 우리나라가 아주 늦지는 않은 것으로 판단된다. 따라서 관련 분야의 연구자들이 합심하여 이 분야의 기술 개발에 경주한다면 우리나라의 석유 의존도를 낮추고 지속가능한 발전에 기여할 수 있을 것이다.

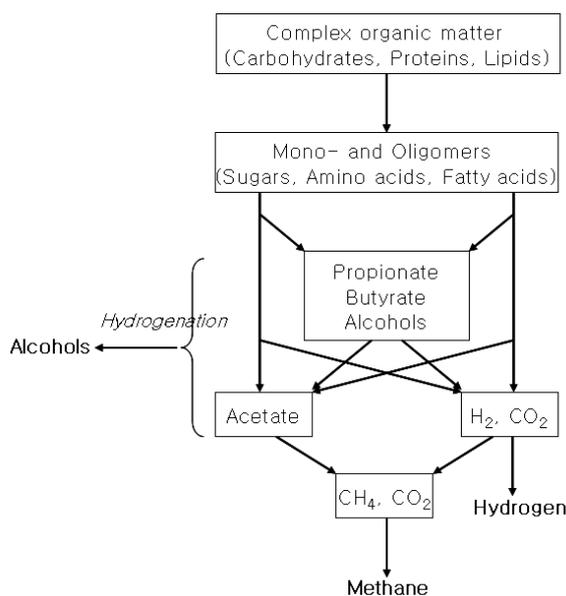


[그림 2-3-8] 부탄올, 무연휘발유, 에탄올 시장 가격 비교

2.3.2. 혐기성소화플랫폼

가. 기술 개요

- 혐기성 소화 (혹은 VFA; volatile fatty acid) 플랫폼은 혐기성 혼합배양에 의하여 바이오매스를 일단 유기산 혼합물로 분해한 후 이것을 필요에 따라 메탄, 수소 등 가스 상태의 연료로 전환시켜 회수하거나 수소첨가반응을 통하여 알코올혼합물 형태의 액체연료로 전환하는 방법이다.
- 이 때 생산되는 유기산은 초산(C2), 프로피온산(C3), 부티르산(C4) 등으로 구성되며 이들은 수소첨가반응을 통하여 각각 에탄올, 프로판올, 부탄올로 변환된다. 액체연료를 목표로 할 경우에는 혐기성 혼합 배양시 메탄발효 저해성분을 추가하거나 반응조건을 조정함으로써 메탄가스로의 전환을 억제할 수 있다.



[그림 2-3-1] 혐기성 소화 플랫폼의 개념도

- 혐기성 소화 플랫폼의 가장 큰 장점은 특정미생물을 이용하는 것이 아니라 자연계에 존재하는 분해미생물을 그대로 활용하는 혼합배양이므로 별도의 살균공정이 필요 없고, 이에 따라 살균에 필요한 막대한 에너지가 절약될 수 있으며 바이오매스의 종류에 관계없이 적용이 가능하다는 점이다. 또한 바이오매스 분해를 위하여 고가의 효소를 별도로 투입할 필요가 없다.
- 메탄이나 수소가 최종목표산물일 경우에는 배양액으로부터 자동적으로 분리가 되므로 회수 비용이 적게 든다.
- 반면에 액체연료가 목표산물일 경우에는 일단 저농도로 존재하는 유기산을 어떻게 경제적으로 농축하는가 하는 문제와 유기산을 알코올로 변환시키는데 필요한 수소를 어떻게 확보하느냐 하는 문제가 해결되어야 한다.
- 또한 최종적으로 생산되는 산물이 알코올의 혼합물이므로 순수한 바이오연료를 원할 경우에는 추가적인 정제공정을 필요로 하는 단점이 있다.
- 이러한 이유로 인하여 현재까지는 메탄가스를 만드는 공정만이 실용화에 접근하여 있다.

나. 해양 바이오매스에 대한 혐기성 소화 플랫폼의 적용 필요성

1) 국내외 연구동향

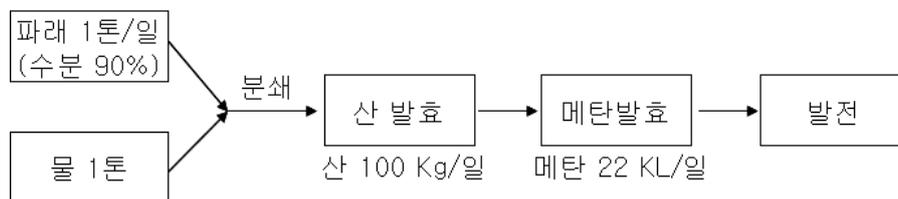
① 혐기성 소화에 의한 바이오가스 생산기술

- 혐기성 소화공정은 에너지 생산 관점보다는 음식물 쓰레기, 축산폐수 등의 고농도 유기폐수의 처리 관점에서 발전되어 왔으며 근래에 들어서 처리 과정에 발생하는 바이오가스들을 에너지원으로 활용하는 기술이 국내외적으로 각광을 받고 있다.
- 국내에서는 대우건설, 현대건설 등이 축산폐수나 음식물 쓰레기 폐수 등의 원료원으로 부터 혐기성 소화 과정을 통하여 메탄가스를 생산하고 이를 에너지원으로 열병합발전을 통하여 전기를 생산하는 플랜트를 공급하고 있으며 해외 수출까지도 진행하고 있다.
- 혐기성 소화에 의한 수소 생산 기술은 유기물의 생화학적 분해를 통해 수소가스를 회수할 수 있는 방법으로서 생산속도가 매우 빠르며, 유기성폐자원의 감량화가 가능, 실용화에 긍정적이다.

- 혐기성 수소발효란 쓰레기와 같은 유기성폐기물의 혐기성 소화단계 중 산 생성시 부가적으로 생성되는 수소가스의 메탄으로 전환되는 반응($4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$)을 억제하는 것이다. 미생물을 이용한 수소생산기술은 온실가스를 배출시키지 않는 청정에너지원으로 각광받고 있으나 수소 생성 수율을 높이기 위하여 pH, 온도, 수소분압 등 주변 환경 조절이 매우 중요하다.
- 현재까지 이와 관련한 연구가 지속적으로 진행되어 화학적으로 제조한 합성폐수를 기질로 이용하는 경우의 수소생산 기술은 어느 정도 성과를 거두고 있지만 실제 유기성바이오매스를 기질로 이용한 기술은 아직 초기단계이다.

② 혐기성 소화에 의한 해양바이오매스의 연료화 기술

- 일본의 경우 해양바이오매스에 대하여 혐기성 소화 플랫폼을 적용하여 에너지를 생산하는 기술이 실용화 가능단계에 까지 와있다.
- 일본 도쿄가스에서는 해안에 쌓이는 파래(*Ulva* sp.)를 수거하여 소각하는 대신 이를 원료로 하여 혐기성 소화를 통하여 메탄가스를 생산한 후 이를 이용하여 전기를 발전하는 기술이 현장시험단계까지 와있다. [Matsui et al., 2006]



[그림 2-3-2] 일본 Tokyo Gas의 해조류를 원료로 한 메탄가스 생성공정 및 Material Balance

- 이들의 보고에 의하면 5개월간의 시험운전 결과 1 톤(습중량)의 원료(파래 또는 다시마(수분 90%))로부터 평균 22 Nm³의 메탄가스를 획득하였다.

- 또 다른 연구그룹인 Tokyo대학의 연구 결과에 의하면 다시마로부터 혐기성 소화에 의하여 $0.25\sim 0.28 \text{ Nm}^3/\text{kg-vs}$ 의 메탄 Yield를 얻었다. 이는 다시마 중의 vs(volatile solid) content($0.112 \text{ Kg/Kg wet-weight}$)를 감안할 때 상기 Tokyo Gas의 연구 결과와 유사한 수준이다($22\sim 25 \text{ Nm}^3/\text{톤}$). [Yokoyama et al., 2007]
- 이 외에도 1990년 전후로 미국 Florida대학에서 주로 거대 해조류인 *Macrocystis pyrifera* 나 *Laminaria*(다시마), *Gracilaria*(꼬시래기), *Sargassum*(모자반)을 대상으로 혐기성 소화를 통하여 바이오가스를 생산하는 연구가 수행되었다. [Chynoweth et al., 1987; Bird et al., 1990]
- 멕시코에서도 *Macrocystis pyrifera*나 *Durvillea antarctica*를 대상으로 이단 혐기성 발효에 의하여 바이오가스를 생산하는 연구를 수행하였다. [Vergara-Fernandez, 2008]
- 국내에서는 2008년부터 신라대학교에서 혐기성 소화에 의한 바이오수소 생산 연구가 진행 중이다.

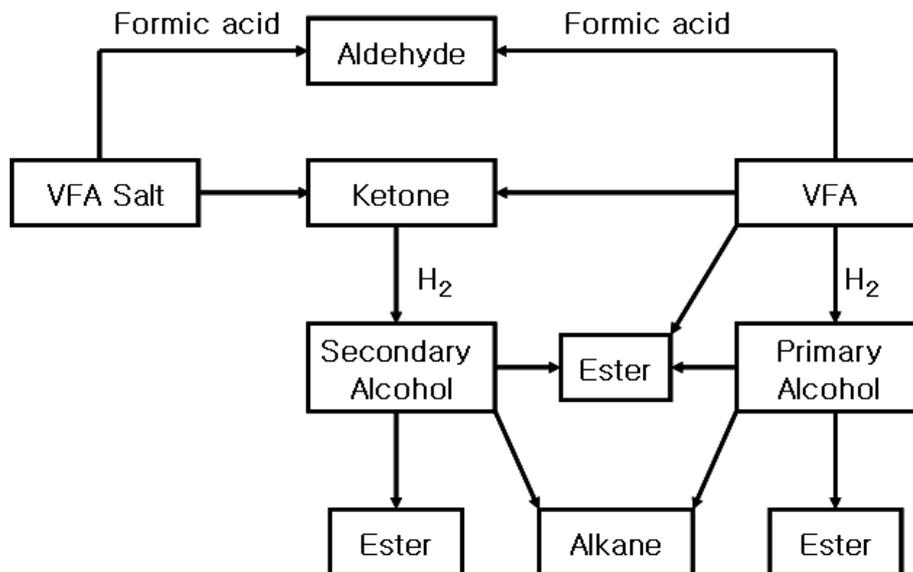
③ 혐기성 소화에 의하여 생성된 유기산을 이용한 혼합알코올 생산기술

- 미국의 Texas A&M 대학교에서 개발한 MixAlco 기술은 혐기성 소화 플랫폼 (혹은 VFA(Volatile Fatty Acids) 플랫폼 또는 Carboxylate 플랫폼)을 이용하여 목재로부터 혼합알코올을 생산하는 대표적인 기술로서 현재 최종 실증연구단계에 와있다.
- 이 기술의 핵심적인 내용은 목재 등 바이오매스의 혐기성 소화 처리시 메탄발효를 억제하는 저해제를 투입하거나 운전조건을 도입함으로써 바이오매스에 포함된 모든 유기물질들을 일단 acetic acid, propionic acid, butyric acid 등의 휘발성 지방산(VFA)으로 전환시킨 후 이 VFA들을 화학적인 수소첨가(hydrogenation) 반응을 통하여 혼합알코올로 변환시키는 방법이다.

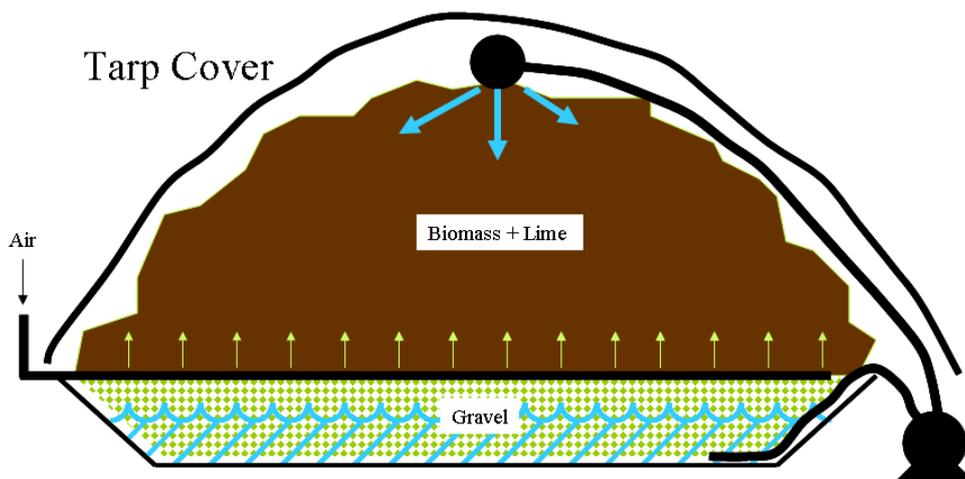


[그림 2-3-3] MixAlco 공정의 Pilot Plant (처리용량 100 Kg/일)
(현재 이 그림보다 50배 용량인 5톤/일 규모의 실증시험 plant가 시험가동 중임)

- 이들은 이 방법을 통하여 일반적인 당화플랫폼보다 1.5배 높은 수율인 바이오매스 톤당 120 gal의 혼합알코올을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.
- 또한 VFA 플랫폼은 후속화학공정을 다양하게 변화시킴으로써 1차 알코올(primary alcohol) 뿐만 아니라 이차 알코올 (secondary alcohol)을 생산할 수 도 있을 뿐만 아니라 추가적인 반응을 통하여 휘발유에 가장 근접한 alkane이나 에테르 등도 얻을 수 있다.



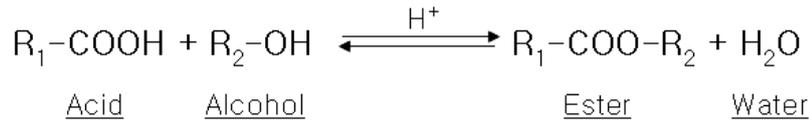
[그림 2-3-3] VFA 플랫폼에 의한 연료 및 화학물질 생산 경로도



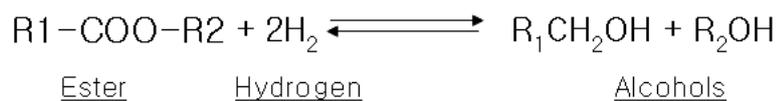
[그림 2-3-4] Texas A&M 대학에서 개발한 건식소화장치 개요도

- 그런데 이들이 원료로 사용한 바이오매스는 나무, 수수깡 등의 셀룰로즈계 물질로서 리그닌의 분해가 매우 느리게 진행이 되기 때문에 그림 2-3-4 와 같은 시설을 이용하여 50~80일 간의 오랜 시간동안 반응을 시키는 방법을 사용하였다. [Holtzaple et al., 2008]

- VFA를 알코올로 전환시키는 방법은 여러 가지가 있으나 일단 VFA에 적절한 알코올을 가하여 에스테르화시킨 후 이에 수소첨가 반응을 통하여 두 개의 알코올로 전환시키는 방법 가장 대표적인 공정이다. 이하는 이에 대한 상세한 설명이다.
- VFA를 알코올로 전환시키는 반응은 생성된 유기산을 에스테르로 전환하는 에스테르화 (esterification) 과정은 널리 알려져 있으며, 하기 화학식과 같이 이루어진다.

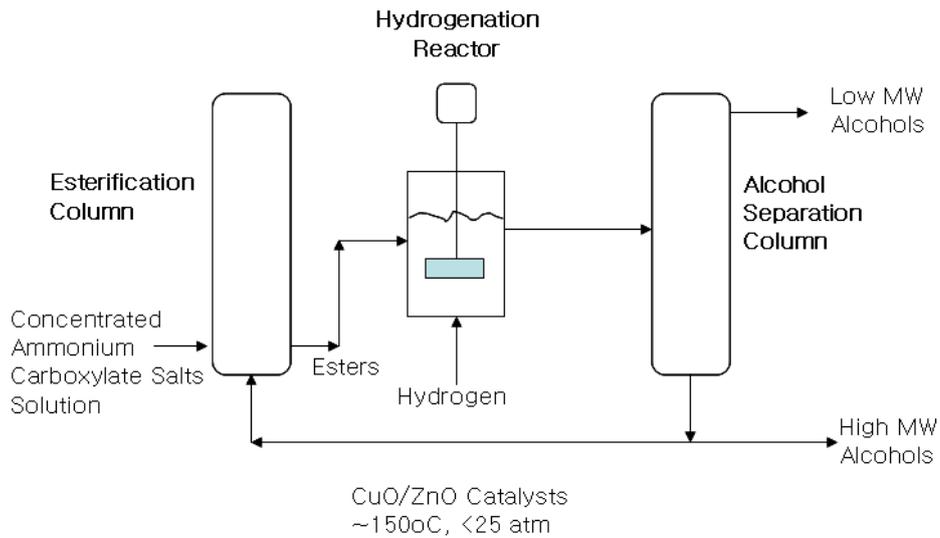


- 상기 에스테르화는 반응기에서 액상으로 이루어지며, 반응의 평형상수는 대략 4.0 이다. 에스테르화 반응의 산 촉매로는 황산, 메탄 술폰산, 산 이온 교환 수지, 제올라이트 및 CO₂의 용해에 따라 생성된 탄산 등이 이용될 수 있다.
- 또한 상기 산 촉매는 배지 조성물 내 무기염이 존재하기 때문에 혐기성 소화에 의하여 생성된 카르복실산이 카르복실레이트 염으로 전환될 수 있는 바, 이를 다시 카르복실산으로 분리시켜 상기 에스테르화 반응이 이루어지도록 하는 역할도 하게 된다. 에스테르화 반응의 반응속도는 촉매의 종류 및 농도, 반응 온도, 평형 이동 정도 등에 영향을 받으며, 에스테르화에 사용되는 알코올은 그 종류가 제한되지 아니한다.
- 상기 얻어진 에스테르는 수소첨가반응(hydrogenation)에 의하여 알코올로 전환된다. 상기 수소첨가반응은 촉매의 존재 하에서 하기 화학식과 같이 이루어진다.



- 상기 수소첨가반응은 액체상 또는 기체상에서 이루어질 수 있으며, 150 ~ 250 °C, 15 ~ 40 기압 조건에서 이루어짐이 바람직하다. 또한 상기 수소첨가반응에서는 일반 수소첨가반응에서 촉매로서 사용되는 환원된 산화구리-산화아연(CuO/ZnO), 구리-크롬 산화물(copper chromite), 니켈, 레이니(Raney) 니켈, 루테늄(ruthenium) 또는 백금(platinum)을 사용하며, 바람직하게는 산화구리-산화아연, 구리-크롬 산화물(copper chromite), 니켈, 레이니(Raney) 니켈을 사용한다.
- 액체상에서 반응이 이루어지는 경우 에탄올과 같은 알코올 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 기체상에서 반응이 이루어지는 경우, 생성된 에스테르를 기화시켜 수소기체와 반응시킨 뒤 온도를 낮추어 액상의 알코올을 얻는 것이 바람직하다.

- 수소첨가반응에 의하여 혼합알코올이 생성되며 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올 기타 다수의 알코올을 포함하게 된다. 생성된 혼합알코올은 알코올 분리 컬럼을 통과하면서 저분자량 알코올과 고분자량 알코올로 분리하여, 바이오연료로서 가치가 큰 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올 등의 저분자량 알코올은 분리하여 보관하고, 고분자량 알코올은 에스테르화 반응에서 필요한 알코올로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 에스테르화 과정, 수소첨가반응 과정 및 혼합알코올의 분리 과정을 그림 2-3-5에 나타내었다. (Verser et al., 2008)



[그림 2-3-5] VFA로부터 알코올 생산 공정

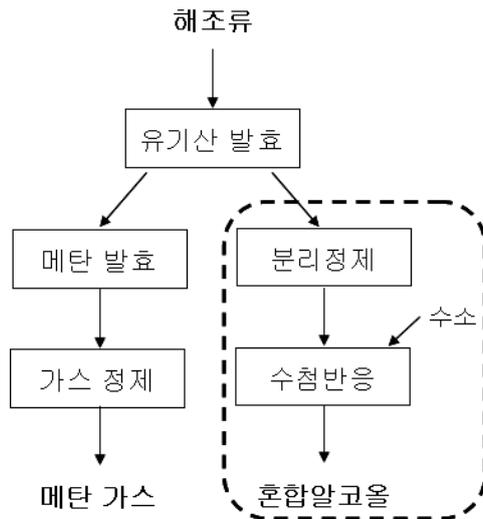
- VFA 플랫폼은 전술한 바와 같은 많은 장점들을 가지고 있으나 반응시간이 느리다는 점과 VFA를 알코올로 변환시키는데 수소를 필요로 하기 때문에 수소를 저가로 공급할 수 있는 방안을 강구하여야 한다.
- 수소는 VFA 발효시에 일부 발생하나 생성되는 모든 VFA를 알코올로 변환시키기에는 부족하다. 따라서 추가적으로 수소를 공급하기 위하여 여러 가지 방안들이 가능하겠으나 현재로는 천연가스를 reforming하는 방법이 가장 경제적인 것으로 알려져 있다.
- 혹은 바이오매스의 일부를 활용하여 Clostrida 등의 미생물을 이용한 생물학적 수소 생산방법도 유력한 대안이 될 수 있다.
- VFA플랫폼에 의하여 생산된 혼합알코올은 에탄올에 비하여 연료로서도 우수한 특성을 가진다. (표 2-3-1)
- 즉 혼합알코올은 연료로서의 물성 중 파이프라인 수송 불가 문제, 휘발성, 에너지 함량, 증발열 등 여러 면에서 에탄올보다 개선된 성질을 가지고 있다.

[표 2-3-1] 에탄올과 혼합알코올의 연료특성 비교

	Ethanol	MTBE	Mixed Alcohol
Octane value	high	high	high
Volatility	high	low	low
Pipeline shipping	no	yes	yes
Energy content	low	high	high
Heat of vaporization	high	low	low
Groundwater contamination	no	yes	no

2) 해양바이오매스의 혐기성 소화를 통한 액체연료 생산기술의 개발

- 전술한 대로 해조류를 원료로 이용하여 혐기성 소화를 통하여 메탄가스를 생산하는 기술과 목질계 바이오매스를 건식 소화를 통하여 VFA를 생산한 후 이를 혼합알코올로 전환하는 기술은 개별적으로 개발되어 각각 실용화 가능단계에 까지 접근해있다.
- 이 두 가지 기술을 융합한 기술, 즉 해조류로부터 혐기성 소화 중 산 발효까지만 수행하고 여기서 생성된 VFA 들을 회수한 후 수소첨가 반응을 통하여 혼합알코올을 생산하는 기술은 아무도 시도해본 적이 없다. (그림 2-3-6)
- VFA 플랫폼은 해조류에 특히 적합할 것으로 예측된다. 즉 Holtzaple 등(2008)의 연구 결과에 의하면 목질계 바이오매스를 이용한 VFA 공정은 목질계에 포함된 리그닌의 분해가 느리게 진행되기 때문에 50~80일 간의 오랜 반응시간이 필요하나, 해조류의 경우에는 리그닌이 포함되어 있지 않기 때문에 산 생성 반응 (acidogenesis)은 3일 정도의 짧은 기간에 끝나는 것으로 보고되고 있다. [Matsui et al., 2006]
- 또한 해조류의 경우에는 생산성이 높기 때문에 목질계와 같은 야적형 건식 소화 설비가 아니라 밀폐형 반응기의 사용도 가능하기 때문에 산 발효시에 생성되는 수소를 회수하여 추후 수소 첨가반응에 활용을 하기가 용이하다.
- 또한 VFA 플랫폼의 문제점으로 예상되는 악취문제도 관리하기가 용이하다.



[그림 2-3-6] VFA 플랫폼을 이용한 해조류로부터의 혼합알코올 생산 개념도

○ 해조류의 VFA 플랫폼에 의한 처리는 다음과 같은 많은 장점을 가지고 있다.

당화플랫폼에 비하여

- 원료(해조류의 종류)에 대한 제한이 없거나 낮다.
- 따라서 여러 가지 해조류를 섞어서 사용할 수도 있다.
- 특정 효소를 개발할 필요가 없다.
- 단백질, 지방 등 탄수화물 이외의 유기성분들도 VFA로의 전환에 이용되므로 수율이 높다. (당화플랫폼의 1.5배 이상)
- 혼합배양이기 때문에 멸균을 할 필요가 없으며 따라서 이 때 필요한 에너지를 절감할 수 있다.
- 혼합알코올류 순수 에탄올보다 연료 특성이 우수하다.
- 유기산 생성까지는 이미 일본에서의 실증연구와 폐수처리에서의 오랜 경험을 통하여 상대적으로 기술축적이 많이 되어 있으므로 빠른 시간 내에 실용화까지 이를 수 있다.

메탄가스 생성에 비하여

- 산발효(체류시간 2~3일)는 메탄발효(체류시간 15~25일)보다 반응속도가 5~6배 빠르므로 생산성이 높다.
- 메탄발효 단계에서 CO₂로 손실되는 carbon을 회수함으로써 높은 수율이 기대됨 (일본에서의 실증시험 결과로는 100 Kg의 유기산으로부터 22 Nm³의 메탄을 회수하여 Carbon 회수율은 50%에 불과하다. 즉 유기산 중의 carbon의 50%가 미전환 혹은 CO₂로 loss)
- 유기산으로부터 알코올을 얻는 수율을 80%로 가정할 경우 해조류 1톤(수분 90%)으로부터 기대되는 혼합알코올의 양은 61 Kg이다(에탄올 기준 77 L). 이를 에너지로 환산할 경우 메탄 대비 2.1 배, 가격으로 비교할 경우 메탄 대비 3.5배의 높은 부가가치를 가진다 (표 2-3-2).

[표 2-3-3] VFA 플랫폼에 의하여 생성되는 혼합알코올(에탄올을 대표로 가정함)과 메탄의 에너지 수율 및 부가가치 비교

	메탄	에탄올
생산량(톤당)	22 Nm ³	77 L
연소열	50 MJ/Kg	26.8 MJ/Kg
에너지 수율(MJ/톤)	786	1628
비율	1	2.1
단가	700 원/Nm ³	700 원/L
부가가치(원/톤)	15,400	53,900
부가가치 비율	1	3.5

이에 반하여 VFA 플랫폼은 다음과 같은 다음과 같은 문제점이 예상된다.

당화플랫폼에 비하여

- 유기산 분리 정제의 문제: 산발효에 의하여 생성된 유기산을 경제적으로 농축 회수하기 위한 별도의 정제공정의 개발이 필요하다. 에탄올의 경우에는 물보다 비등점이 낮기 때문에 distillation에 의한 분리방법이 적용이 되고 있으나 VFA의 경우 대부분 물보다 비등점이 높기 때문에 다른 정제방법의 도입이 필요하다.
- Hydrogenation 단계에서 필요한 수소의 확보 및 경제성 문제: VFA 플랫폼의 경제성 분석 결과(Holtzapfle et al., 2009)를 보면 바이오매스 가격 다음으로 높은 항목이 수소 가격이다. 따라서 수소를 저렴하게 확보하는 것은 본 VFA 플랫폼의 경제성을 좌우하는 매우 중요한 요소이다. 전술한 바와 같이 산 발효시 생성되는 바이오가스 중에는 상당량의 수소가 포함되어 있으므로 이를 일부 활용하고 나머지는 외부로부터 공급하는 방안을 찾아야 한다. 혹은 해조류를 이용하는 생물학적 수소생산 공정과 결합하는 방법도 가능하다.

메탄가스 생성에 비하여

- 유기산 분리 정제의 문제: 바이오가스는 기체이기 때문에 저절로 배양액으로부터 분리가 된다. 그러나 VFA는 배양액에 낮은 농도로 용해된 상태로 존재하기 때문에 에스테르화 반응과 수소화 반응을 하기 전에 먼저 배양액으로부터 분리시키고 농축시키는 단계가 필요하다. 따라서 이 공정에 들어가는 에너지와 비용을 최소화시키는 기술의 개발이 필요하다.
- 수소의 확보 및 경제성 문제: 바이오가스 생산 시에는 불필요한 문제이다. 따라서 바이오가스 생산보다 높은 경제적 타당성을 가지기 위해서는 이 공정에 들어가는 모든 비용들을 최소화하여야 한다.

다. 연구목표 및 내용

1) 연구목표

- VFA 플랫폼에 의한 해조류로부터의 혼합알코올 생산공정의 최적화
- 수율 목표: 450 L 혼합알코올/톤 해조류 건조중량

2) 연구내용

- 해조류로부터의 VFA 생성 발효 조건의 최적화
- 해조류 종류별 비교 및 최적 해조류의 선별
- VFA로부터의 혼합알코올 생산공정의 개발 및 최적화
- 부산물 활용 관련 통합 공정의 개발
- 경제성 분석

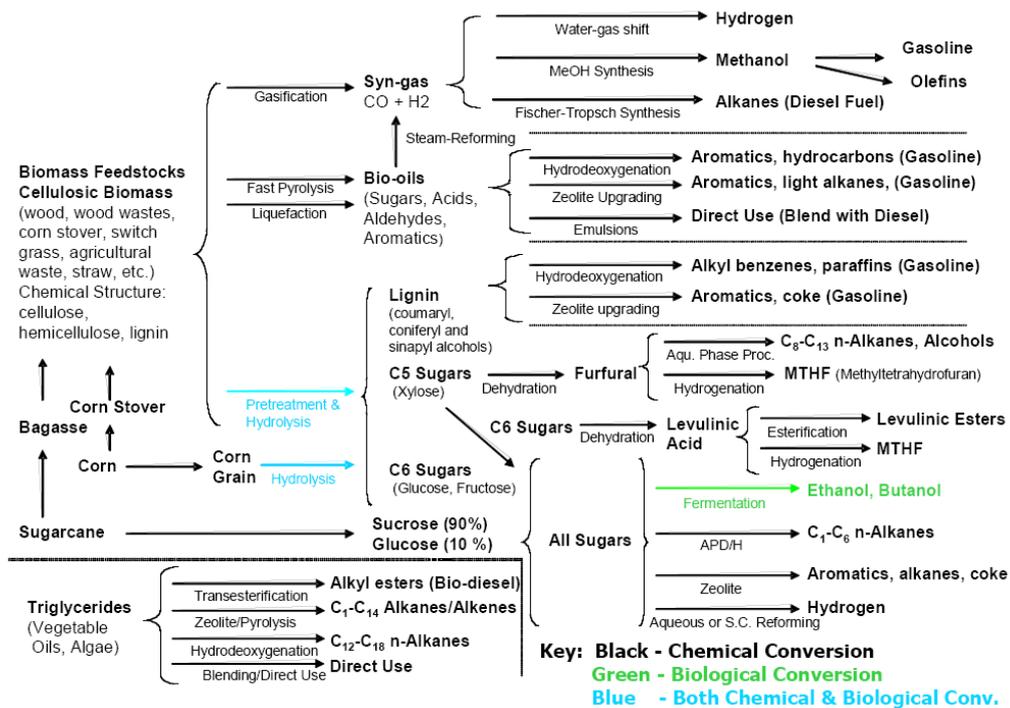
3) 추진일정

항목	'09	'10	'11	'12	'13	'14~	성능목표
VFA 생성 최적화	■	■	■				수율 80%
최적 해조류 선별		■	■				
혼합알코올 생산 최적화		■	■	■			450 L/톤
부산물 활용 통합공정 개발				■	■		
경제성 분석					■	■	700원/L
산업화 연구					■	■	

2.3.2 열화학플랫폼

- 정의 : 열화학적인 방법으로 원료인 바이오매스를 전환하여 바이오연료를 생산하는 기술을 의미한다. 본 플랫폼기술에는 가스화, 열분해 등의 열적 전환기술을 이용하여 합성가스, 바이오오일 등을 생산하고 이들 물질들을 화학축매로 전환하는 기술이 있으며, 또한 당물질 및 유지를 함유한 작물로부터 추출되는 물질을 금속담지 축매, 고체산 축매, 이원금속 축매 등 다양한 불균질계 축매를 이용하여 수소, 가솔린, 디젤 등의 연료 제품을 제조하는 기술로 구성되어 있다.

- 합성가스 제조 및 전환기술: 탄화수소를 포함하는 고체 또는 액체의 바이오매스를 공기, 산소 또는 물과 반응시켜 CO, H₂, CO₂, N₂ 등을 포함하는 합성가스(syngas)를 생산하는 기술 및 합성가스를 이용하여 수소, 메탄올 및 FT 합성유를 생산하는 기술.
- 바이오오일 제조 및 전환기술: 고체 또는 액체의 바이오매스를 산소 또는 증기와 접촉하지 않고 순수하게 열분해시켜 생산되는 바이오오일을 이용하여 방향족 화합물, 경질 및 중질 탄화수소를 생산하는 기술.
- 바이오매스 활용 수소 및 유분 제조기술: 바이오매스의 전처리 및 당화를 통하여 얻어지는 5탄당, 6탄당 및 혼합당 등을 출발물질로 하고 다양한 금속촉매를 이용한 수상 개질반응을 통하여 수소 및 C₁~C₁₅ 등의 다양한 유분을 생산하는 기술.
- 바이오디젤 원료 활용기술: 유지작물, 미세조류, 해조류 등의 바이오매스에서 추출가능한 식물성 오일 및 동물성 지방을 이용하여 알킬 에스테르, C₁-C₁₈ 파라핀/올레핀 등의 최종 제품을 화학촉매로 생산하는 기술 및 알킬 에스테르의 부생성물인 글리세롤을 이용하여 고부가가치 화학제품을 생산하는 기술.

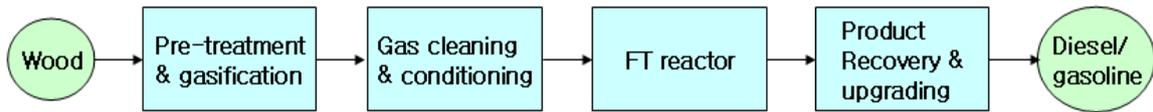


[그림 2-3-1] 바이오매스 열화학플랫폼 구성도.

가. 바이오매스 가스화 및 FT 전환

○ 본 기술은 현재 세계적으로 관심을 끌고 있는 기술은 BTL(biomass-to-liquid) 기술로서 바이오매스를 먼저 가스화하여 합성가스를 제조하고 이를 이용하여 FT 합성유를 생산하는 방법이다. 특히 목질계 바이오매스의 가스화에 의해 제조된 BTL 디젤을 사용할 경우 CO₂ 발생량이 현저히 감소하여 온실가스 저감효과가 탁월하다는 점에서 관심을 끌고 있다.

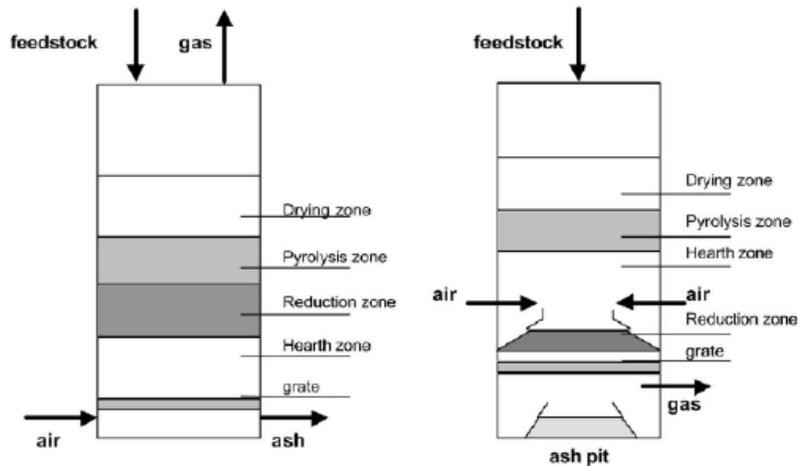
- FT 액상 생성물의 생산에 있어서 기본적인 단계들은 다음과 같다. 전처리 후에, 바이오매스는 합성가스 생산을 위해서 가스화되며(bio-syngas), 이 가스는 세정 과정을 거쳐서 FT 반응기에서 Fischer-Tropsch 합성을 하기에 적절한 조성으로 조절된다. 이후 FT 반응을 거치고 나서 액상 생성물은 가솔린(C₅-C₁₀탄화수소), 디젤 등으로 분리한다.



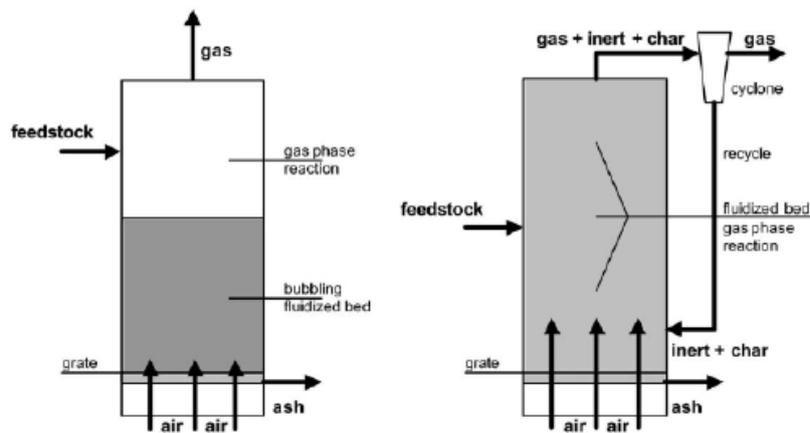
[그림 2-3-2] 바이오매스로부터 FT 합성유의 제조 공정 개요.

- 가스화 기술: 일반적으로 바이오매스의 가스화 공정은 3개의 단계로 나누어 진행되는 것으로 보고되고 있다. 바이오매스 가스화 공정의 첫 단계에서는 고품질의 바이오매스로부터 H₂O와 CO₂ 등의 기체뿐만 아니라 셀룰로오스로부터 파생된 hydroxyacetaldehyde, levoglucosan, 헤미셀룰로오스 파생물, 그리고 리그닌으로부터 파생된 methoxyphenol 등의 액상물질이 얻어진다 (반응온도 500°C). 두 번째 단계에서는 페놀과 방향족 화합물을 포함한 이차의 농축된 오일과 가스화된 올레핀, 방향족 화합물 그리고 CO, H₂, CO₂, H₂O 등의 가스 화합물이 생성된다 (반응온도 700-850°C). 마지막 단계에서는 2단계 유기물로부터 발생한 혼합가스 이외에도 방향족 화합물의 메틸유도체를 포함하는 polynuclear aromatics 들이 생성된다 (850°C 이상). 바이오매스의 가스화 공정에서는 가스 및 액상 산물 이외에도 무정형의 코크 및 검댕이 가스화반응기 아래 부분에 재로 쌓이게 된다. 따라서 1,000°C 이상의 반응온도에서 고품질 생성을 피하기 위해서는 낮은 온도에서의 가스화 반응을 수행하는 것이 필수적이다. 특히, 분자량이 커서 내부연소엔진의 연료분사 장치 및 연료 파이프라인을 막을 수 있는 고품질 슬래그인 타르의 생성은 가스화 조건 및 반응기 디자인을 바꿈으로써 조절할 수 있다. 타르의 주성분은 mixed oxygenates, phenolic ethers, alkyl phenolics, heterocyclic ethers, polyaromatic hydrocarbons, and larger polyaromatic hydrocarbons 등이며, 타르의 양을 줄일 수 있는 하나의 방법으로 가스화 반응기내에 Pd, Pt, Ru 그리고 Ni 금속이 담지된 CeO₂/SiO₂, dolomite, Rh/CeO₂/SiO₂ 등의 촉매를 첨가하는 예들이 보고되어 있다. 다른 촉매 시스템으로는 K₂CO₃, Na₂CO₃, Na₃H(CO₃)₂, Na₂B₄O₇·10H₂O, CsCO₃, NaCl, KCl, ZnCl₂, AlCl₃·6H₂O 등의 알칼리금속 혼합물이 바이오매스 원료와 같이 사용되지만, 알칼리금속의 경우는 낮은 탄소전환율과 많은 양의 부산물 그리고 알칼리금속의 재활용성이 낮은 문제로 가스화 공정의 촉매물질로는 적당하지 않은 것으로 알려져 있다.
- 건조 및 용량 감소 등의 역할을 하는 전처리 공정이 가스화 반응기 앞에 위치한다. 건조 처리를 위해서 상당량의 에너지가 요구되는데, 이를 위해 Fischer-Tropsch(FT) 공정에서 발생하는 열이나 플랜트 배출 가스 또는 순환되는 스팀으로부터 추출된 열을 사용할 수 있다. 잘 건조된 바이오매스를 사용할수록 가스화 효율은 증가하나, 생성된 합성가스 내의 수소 함유량이 줄어들게 되어 FT 합성공정에 불리하며, 생산단가가 급격히 증가하는 문제점을 내포하고 있다.

- 얇게 썰어진 바이오매스의 자연발화나 분진 폭발사고를 방지하기 위해서는 가스화 반응기 내로 공급하기 전에 바이오매스를 비활성화시켜야 하는데, 이를 위해서는 스팀(대기압 하에서의 가스화기의 경우), 이산화탄소 또는 질소를 첨가시키는 것이 효과적이라고 알려져 있다.
 - 바이오매스를 고온에서 산화제로 수증기 혹은 산소를 주입하면 수소가 풍부한 합성가스를 생산할 수 있는데, 가스화는 다음과 같은 일련의 과정을 통해 일어난다. 고체연료가 산화제가 없는 상태에서 300-500℃로 가열되면 열분해되어 응축성 탄화수소 혹은 타르, 그리고 가스가 분리되어 나오면서 콰(char)를 남기는데, 이 때 열분해는 가스화보다 훨씬 빠르기 때문에 가스화과정이 율속단계로 매우 중요하다. 콰의 가스화는 몇 가지 반응의 조합으로서 주반응은 $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ ($\Delta H_R = +131.4 \text{ MJ/kmol}$)이다. 즉, 탄소가 수증기와 반응하여 수소와 일산화탄소를 얻는 반응이다.
 - 일부 탄소는 산화되어 CO 및 CO₂를 만들면서 열을 내고, 수증기전환반응(WGS)을 통해서 H₂O의 일부가 수소로 변환된다. 원료 내 회분에 존재하는 알칼리 금속은 여러 화학반응들에 대해 촉매작용을 하지만, 반응들이 평형상태에 도달하지는 않는다. 생성가스의 조성은 원료의 조성, 수분함량, 반응온도, 압력, 열분해생성물의 산화정도, 반응기 종류 등 많은 인자에 의해 좌우된다.
 - 한편 열분해과정에서의 액상생성물의 일부는 타르(tar)로 배출되는데 이 타르는 제거하기가 까다롭기 때문에 반응기의 선택이 매우 중요하다.
- 일반적으로 가스화 반응기는 fixed bed, fluidized bed, entrained flow의 3가지 형태를 가지는데, air-blown direct 가스화기들은 주로 전기 생산을 목적으로 사용되며 일반적인 형태의 가스화기를 그림 2-3-3와 2-3-4에 도시하였다.
- 이와 같은 fixed bed updraft and downdraft 가스화기 및 fluidized bed bubbling 및 circulating 가스화기는 전기를 생산하는 데는 유용한 것으로 알려져 있으나 BTL 액상생성물을 동시에 생산하기에는 적당하지 않다. 또한 downdraft fixed bed 가스화기는 용량(최대용량 = 1MW)에 한계가 있고 적용 가능한 연료가 한정되어 있다는 단점을 가지고 있다. 또한 Updraft fixed bed 가스화기는 용량(최대용량 = 10MW)면에서 큰 문제가 없으나 생산되는 가스에 많은 양의 타르와 메탄이 포함되어 있어 전기를 생산하는 데는 문제가 되지 않으나 BTL 액상생성물을 동시에 생산하기에는 부적합하다고 알려져 있다.

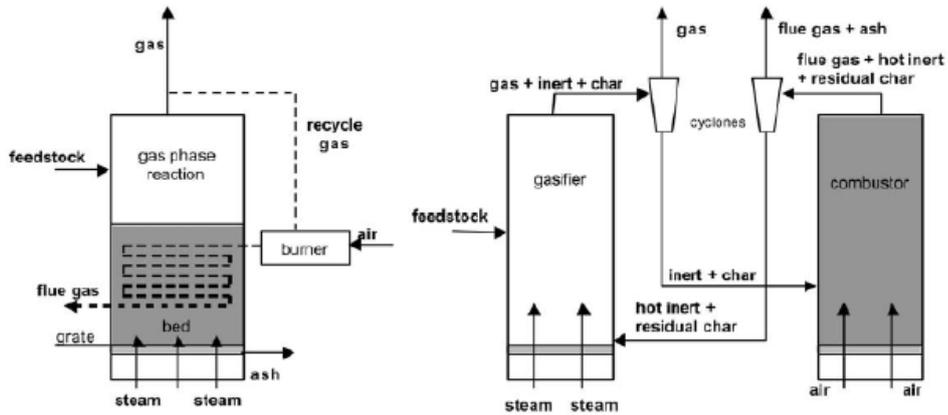


[그림 2-3-3] Updraft (좌) and downdraft (우) fixed bed direct 가스화기.



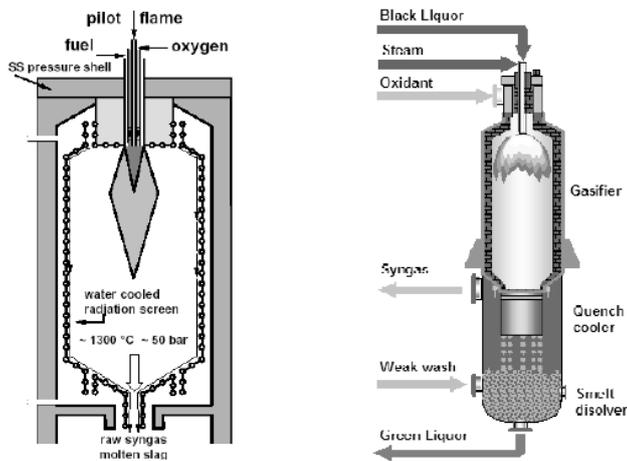
[그림 2-3-4] Bubbling (좌) and circulating (우) fluidized bed direct 가스화기.

- Fluidized bed 가스화기는 일반적으로 용량의 한계가 존재하지 않을 뿐 아니라, 연료로 사용되는 바이오매스의 크기에 크게 영향을 받지 않는다. 또한 Fluidized bed 가스화기는 slagging, fouling 및 가스화기 재질의 부식과 응집과 같은 문제를 발생시키는 연료 물성에도 유연하다. Fluidized bed 가스화기, 특히 bubbling bed 가스화기는 먼지에 의해 생산된 가스가 오염되는 경향이 있으며, 그림 2-3-5에서 보인 oxygen-blown atmospheric 혹은 pressurized circulating fluidized bed 가스화기 및 steam-blown gas 혹은 char indirect 가스화기는 BTL-액상 생성물을 동시에 생산하는데 있어 보다 좋은 가스화기이다. Steam-blown gas 혹은 char indirect 가스화기는 생성된 가스 내 질소의 함유량을 현저히 감소시킬 수 있는 개념으로 첫 번째는 air 대신 산소를 산화제로 사용하였으며, 두 번째는 가스화기와 연소기를 분리함으로써 생성가스에서가 아니라 flue gas 의 하단에 질소가 존재하게 되고 가스화에 필요한 에너지는 첫 번째 가스화기에서 char를 연소함으로써 얻게 된다. 하지만 steam-blown indirect 가스화기는 위에서 언급한 두 가지 문제점을 극복할 수 있으나, 반응기가 2개로 나뉘어 있기 때문에 가격이 상승하여 설치비용이 비싸진다는 단점이 있다.



[그림 2-3-5] Gas (좌) and char (우) indirect 가스화기.

- Entrained flow 가스화기(그림 2-3-6)는 가스화기의 용량은 쉽게 몇백 MW에 도달할 수 있으며 지금까지 석탄의 가스화를 위해 적용되고 발전되었다. Entrained flow 가스화기는 압력을 10-60 bar까지 상승시키며 조업할 뿐만 아니라 다른 가스화기에 비해 높은 온도 (1200-1500°C)에서 운전되며 연료의 머무름 시간 또한 수초로 매우 짧다. 그러나 다른 가스화기에 비해 H₂/CO의 비가 낮고 원료인 바이오매스의 크기가 커지면 합성가스로의 전환율이 낮은 단점이 있다. 따라서 바이오매스의 가스화로부터 BTL 액상생성물 합성을 위해서는 높은 효율의 가스화 및 개질 기술의 융합이 필요한 상황이다.



[그림 2-3-6] Diagram of slugging entrained flow 가스화기.

- 가스화반응으로부터 생성된 기체는 다양한 불순물을 포함하고 있다. 대표적으로 tar와 BTX(benzene, toluene, xylene) 등의 유기 불순물과 NH₃, HCN, H₂S, COS 및 HCl 등의 무기 불순물이 있으며 추가적으로 휘발성 금속, 분진, 그을음 등이 포함된다. 유기 오염원들은 열분해(cracking)나 세정(scrubbing)을 통해 제거할 수 있는데, 타르나 BTX가 제거되고 나면 다른 불순물들은 기본적인 습식 가스 세정 기술(standard wet gas clening

technology) 또는 진보된 건식 가스 세정 기술(advanced dry gas cleaning technology)을 통해 제거된다.

- 가스화반응에서는 매우 큰 탄화수소 생성물이 만들어지는데, 이들을 일반적으로 ‘tars’로 분류하고 이들은 응축과정에서 하류공정장치, 코팅 표면 및 필터와 흡수제의 세공 입구를 오염시킨다. 유동층 반응기는 약 $10 \text{ g/m}_{\text{NTP}}^3$ 또는 바이오매스 공급원료의 1-5 wt%에 해당하는 타르를 생성한다. BTX는 합성가스 내에 0.5 vol%를 차지하며, 활성탄소 필터내로 유입되기 전에 제거되어야 하는데, 그렇지 않을 경우 BTX가 완전히 흡착되어 필터의 효능을 급속히 떨어뜨리게 만든다.
- 타르 제거를 위해서는 열분해(thermal cracking), 촉매 열분해(catalytic cracking) 및 세정(scubbing)의 3가지 방법이 고려될 수 있다. 타르는 일반적으로 $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 촉매 없이 스팀 또는 산소의 첨가에 의해 분해되는데 고가의 산화제를 필요로 하고 분진이 생성되며 열적 효율이 낮은 단점이 있다.
 - 촉매 열분해(dolomite 또는 Ni계)는 두 번째 층.bed)에 가장 많이 이용되며, 위에서 언급된 열분해의 문제점을 피할 수 있으나, 이 기술은 아직 충분히 검증되지 않았으며 촉매의 소비량 및 가격을 고려해야 한다.
 - 타르는 또한 낮은 온도에서 유성 매개체(oil-based medium)를 이용한 진보된 scubbing 기술을 통해 제거할 수 있다. 타르는 오일로부터 충분히 분리된 후, 가스화기에서 재연소되며 BTX는 가압조건 하에서 충분히 제거된다. 가스가 scrubber로 들어갈 때는 약 400°C 정도이지만 출구온도는 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ 정도가 되는데, 이는 scrubber 전에 고온 열교환을 가능하게 한다.
- 이전 단계에서 타르가 제거되고 나면, 다른 불순물들(구체적으로 NH_3 , H_2S , COS , HCl , 휘발성 금속, 분진, 그을음 등)은 보통의 습식 가스 세정 기술이나 진보된 형태의 건식 가스 세정 기술에 의해 제거할 수 있다. 건식 가스 세정의 경우, 잔류 오염원들은 상승된 온도에서 화학 흡착에 의해 제거된다. FT 합성 조건에서 FT 반응기는 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 에서 운전되기 때문에 고온 가스 세정은 에너지 면에서 장점이 없으나 건식 가스 세정은 습식법에 비해 조업 비용이 저렴한 장점을 가진다.
- CFB 가스화(특히 대기압 조건)로부터 생성된 합성가스는 일반적으로 H_2/CO 비율이 낮는데, Fischer Tropsch 선택도는 낮은 비율에서 더 유리하긴 하지만 높은 전환율을 위해서는 1몰 CO 당 2몰의 H_2 가 존재할 때 더 효율적이다. 이러한 조건은 H_2 분리의 후속공정과 함께 수성가스 전환반응(WGS)에 의해서 이루어질 수 있다. 한편 FT 반응기 내에 수분은 촉매독으로 작용하지는 않지만, inert 역할을 함으로써 일산화탄소와 수소의 부분압을 감소시키므로 FT 반응기로 공급하기에 앞서 합성가스를 냉각시켜 수분을 제거해야 한다.

○ FT 반응기에서 액상 물질의 높은 선택도는 높은 전환율과 동시에 이루어져야 한다. Chain 성장 가능성 또는 선택도는 주로 촉매에 의존하며, 또한 반응 온도, 반응물과 inert의 국부적인 부분압 및 적용된 FT 기술에 의해서도 영향을 받는다. 예를 들어, α 값은 H_2/CO 비율이 감소할수록, 반응온도가 감소할수록 압력이 증가할수록 증가하는 경향을 보이며, Fe 촉매에 비해 Ru 및 Co 촉매를 사용할 경우 α 값이 더 높게 나타난다. FT 합성 반응에 주로 사용되는 촉매계는 다음과 같다.

[표 2-3-1] FT 합성 반응에 사용되는 촉매계의 특징

구 분	Fe 계	Co 계	Ru 계
가격	- FT 촉매 중에서 가장 가격이 저렴하므로 일반적으로 많이 쓰임	- Fe 촉매에 비해 가격이 비싸지만 (철 촉매의 200배) 촉매수명이 김 - Co 촉매의 높은 활성은 FT 합성 부분을 위해 요구되는 자본금의 30%를 절감하는 효과가 있음	- 높은 활성을 보이나 Co나 Fe에 비해서 가격이 매우 고가임 (철 촉매의 약 3×10^5 배) - 매장량의 한계가 있음.
WGS 반응 특징	- 수성전환반응에 대한 활성이 높음 - 낮은 H_2/CO ratio에서 수행될 수 있음	- 수성전환반응에 대한 활성이 낮음	- 수성가스 전환반응에 활성을 보임
FT 반응 특징	- 다양한 합성가스 조성에도 F-T 반응이 가능함 - 저온 및 고온의 반응온도 모두에 적용할 수 있음 - 올레핀, 산소함유물 및 저급탄화수소에 대한 선택도가 높음 - α -chain 성장 가능성 요인이 Co, Ru 촉매에 비해 낮음	- 높은 수율과 긴 수명 그리고 CO_2 생성이 낮으면서 직쇄상 파라핀계 알칸을 주로 생성 - 중질유분이나 고분자량을 갖는 제품을 만드는데 적당 - 합성가스의 조성에 민감함 ($H_2/CO=2$) - 고온(>300°C)에서는 메탄의 생성량이 많으므로 저온 F-T반응에서만 이용됨	- 높은 압력 및 낮은 온도에서 고분자량의 왁스를 생성하는 반면, 다소 낮은 압력($P < 100$ bar) 메탄의 생성이 많음 - 낮은 온도(100°C), 높은 압력(1000-2000bar)에서는 분자량 106에 이르는 polymethylene을 생성할 수도 있음
제조 방법	- 초기에는 침전법이 주로 사용되었으며 최근에는 금속산화물에 Cu, K 등의 조촉매를 사용함	- 일반적으로 nitrate 또는 acetate 형태의 시약을 사용하여 지지체에 함침하여 제조함	- 알루미나 지지체에 nitrate 형태의 Ru을 함침하여 제조함

○ 주요 FT 반응기에는 세 종류가 있는데, 고정층 반응기(fixed bed reactor), 유동층 반응기(fluidised bed reactor) 및 슬러리 반응기(slurry phase reactor)가 해당된다. 이들 모든 반응기 유형들은 상용화된 제품이 존재하며 경우에 따라 유동층 반응기 및 슬러리 반응기가 보다 더 유리하다고 알려져 있다. FT 반응기의 전환율은 특정 범위로 제한되는데, 이는 촉매 유형 및 반응기 용량과 기술에 의존하므로, 반응 생성물의 흐름(stream) 내에는 FT 생성물과 더불어 미반응 이산화탄소와 수소가 포함되어 있다. C_{5+} 생성물은 응축공정에 의해 쉽게 분리되며, 이는 재순환 및 upgrading 장치로 보내진다. FT 액상 생성물의 생산을 최대화하기 위해 미반응 H_2 및 CO와 생성된 저급 알칸 화합물을 포함하는 배출 가스는 반응기 입구 쪽으로 재순환될 수 있으며, 이 때 inert가 축적되는 것을 제한하기 위해 재순환되는 용량은 main stream과 최대한 동일하게 하는 것으로 알려져 있다.

나. 바이오오일 생산 급속열분해공정

- 열분해는 무산소 조건에서 유기성물질이 외부에서 공급되는 에너지에 의해 열적으로 분해되어 탄소성 촉(Char), 오일, 연료 가스로 환원 전환되는 공정으로 정의한다. 열분해는 산화반응이 아니므로 NO_x , SO_x 등의 대기오염물질이 생성되지 않으며, 미량의 불활성기체를 운반기체로 공급하기 때문에 소각과 달리 분진 등의 발생이 최소화된다.
- 열분해는 여러 가지 공정 변수 중에서도 온도와 승온속도가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 낮은 열분해 온도와 느린 승온속도가 특징인 slow pyrolysis를 적용하는 경우 촉 수율이 높아지는 반면에 오일, 가스 부산물의 수율이 떨어진다. 이에 반하여 fast pyrolysis는 승온속도 100-1000°C/s의 매우 빠른 속도로 450-550°C까지 승온시키며, 열분해 가스의 반응기내의 체류시간을 1-2초 이내로 극히 짧게 하여 생성물간의 2차 반응을 최대한으로 억제하고, 반응기를 빠져나온 열분해 가스를 급속히 냉각시켜 생성물을 고정시키는 방법으로 오일 생산을 높이고, 촉 생산을 감소시킬 수 있으므로 폐목재를 포함한 바이오매스 열분해에 가장 많이 적용되고 있다.
- 바이오매스 열분해에 의해 생성되는 바이오 오일은 시료에 따라 정도의 차이는 있지만 보통 50-75 wt% 정도의 액상 연료 수율을 가지는 것으로 보고되고 있으며, 개질을 위한 특별한 공정을 거치지 않은 1차 생성 오일이라도 상용화 연료유의 절반정도에 해당하는 약 16-19 MJ/kg의 발열량을 가지고 있어서 화력발전소의 보일러나 가스터빈과 같은 장치에서 직접 연료로서 이용될 수 있는 것으로 유럽의 여러 나라에서 보고되고 있다.
- 바이오오일 내 약 50%에 달하는 산소함량은 화학적인 불안정성, 비휘발성, 부식성, 화석연료와 비혼화성, 저장 및 수송하는 동안 중합반응 등을 유발하는 핵심 요소이다. 이러한 바이오오일은 촉매 개질 반응 등을 통하여 적은 산소 함유량, 높은 발열량과 안정성을 가진 연료유 수준으로 개선할 수 있다.
- 식물의 원소 구성상 황과 질소의 함량이 거의 없으므로 fast pyrolysis 공정과 촉매 개질로 얻어진 바이오 연료는 황산화물과 질소산화물의 배출로 인한 대기환경오염문제를 크게 저감시킬 수 있다. 더구나 식물 자체의 산소 성분을 적정 농도까지 잔류시킨다면, 최근 크게 문제가 되고 있는 MTBE 등의 옥탄가 향상제를 첨가하지 않고도 높은 옥탄가의 연료를 얻을 수 있다. 또한 폐기물 바이오매스의 fast pyrolysis는 에너지 생산에 대한 잠재성이 높기 때문에 최종 수요 창출에도 문제가 없을 것으로 여겨진다.
- 바이오매스를 효과적으로 열분해하기 위해서 다양한 형태의 반응기 개발이 이루어지고 있다. Fluidized bed(유동층) 형태가 가장 보편적이며, 이외에도 여러 형태의 반응기가 개발 완료되었거나 현재 진행 중으로 대표적인 반응기 형태는 아래에서 보는 것과 같다.

- Bubbling fluidized bed : 스페인에 소재하고 있는 Union Fenosa Co.를 포함한 여러 회사에서 개발하고 있는 반응기로 Union Fenosa는 200 kg/h의 Pilot 설비를 현재 운전 중에 있다. 캐나다에서는 RTI 설계에 기초한 50 kg/h의 Pilot 설비가 운전 중이고, 영국에서는 Wellman이 개발한 설비가 Pilot test(200 kg/h) 중에 있다.
 - Circulating fluid bed와 Transported bed : 본 반응기는 Pilot test 단계를 거쳐 상업화 수준까지 개발되어 있는 상태이다. 미국에서는 본 반응기를 적용하여 폐목재를 열분해하여 생성된 바이오오일로부터 식품 향료제를 생산하는 설비를 갖추고 상업 운전 중이다(시간당 2톤 식품 향료제 생산).
 - Ablative pyrolysis : Vortex 반응기를 근간하여 개발되고 있으며, 미국의 국립연구소 NREL에서 진행 중이고, CNRS에서도 활발히 연구개발 중이다. 본 장치는 다른 설비와 달리 입자 크기가 상대적으로 큰 바이오매스도 열분해할 수 있으며, 공정의 율속은 바이오매스의 열 흡수 속도가 아닌 반응기의 열전달에 달려 있다. 그러므로 핵심기술은 반응기에 열전달을 어떻게 효과적으로 할 수 있는지로 이에 대한 연구개발이 현재 진행 중에 있다.
 - Entrained flow fast pyrolysis : 본 공정 및 장치는 Georgia Tech Research Institute에 의해 개발되었고, Egemin Co.에 의해 Pilot test를 거치고 있다. 그러나 고온의 열전달 매체인 가스로부터 바이오매스로의 열전달이 효과적으로 이루어지지 않아 기대했던 것 보다 성과를 거두지 못하고 있는 실정이다. 따라서 Pilot 설비 이상으로 발전되지 못했고 현재는 개발이 중지된 상태이다.
 - Rotating cone reactor : 최근에 개발되고 있는 흥미로운 반응기로 University of Twente에서 발명한 장치이고, BTG Co.에 의해 개발 중에 있으며 현재 200 kg/h의 Pilot test가 진행되고 있다.
 - Vacuum Pyrolysis : 캐나다의 Professor R. Christian에 의해 개발된 공정으로 말 그대로 반응기 내부를 진공 상태로 유지하는 것으로 다른 공정과 달리 slow pyrolysis를 적용하고 있다. 비록 승온 속도가 떨어지더라도 진공 반응을 통해 Fast Pyrolysis의 효과를 거둘 수 있는 것으로 알려지고 있다.
- 위에서 언급한 여러 공정 이외에도 현재 개발 중에 있는 것들이 상당 수 있으며, 대부분이 유럽연합과 북미를 중심으로 이루어지고 있다. 현재 세계적으로 바이오오일을 상업적으로 개발한 회사 중에서 fast pyrolysis기술을 활용하여 수익을 올리는 대표적인 회사로서는 캐나다 밴쿠버에 소재한 DynaMotive Technologies Corporation, 네덜란드 Enschede에 본사를 둔 BTG(Biomass Technology Group), 미국 보스톤의 Ensyn Group Inc. 등을 꼽을 수 있다. 표 2-3-2에서 2002년 현재 가동 중인 바이오오일 회수 급속열분해 관련 회사들을 요약하였다.

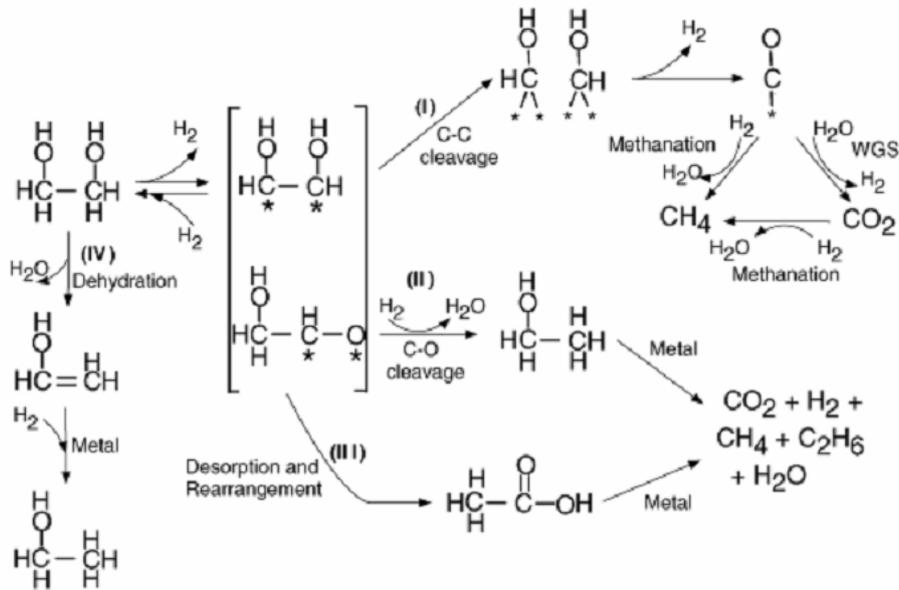
[표 2-3-2] 상업용 fast pyrolysis 공정

반응기 형태	규 모	개발 기관 및 기업
Fluid bed	250 kg/h 400 kg/h(2000 kg/h 설계) 20 kg/h	Wellman Dynamotive RTI
Transported bed	약 2×1500kg/h 650 kg/h 20 kg/h	Red Arrow (Ensyn) ENEL (Ensyn) VTT (Ensyn)
CFB(Circulated Fluid bed)	10 kg/h	CRES
Rotating cone	150 kg/h	BTG
Ablative	20 kg/h 20 kg/h	NREL Aston
Vacuum	3500 kg/h	Provac
Unspecified	350 kg/h	Fortum

- 촉매 개질반응은 크게 제올라이트 촉매를 이용하여 탈산소화시키는 크래킹공정과 NiMo /alumina와 CoMo/alumina 같은 전이금속 담지 촉매를 사용하여 70-200 bar 범위의 고압 조건에서 수소/CO/수증기를 함께 주입함으로써 탈산소와 수침분해 반응을 유도하는 수소화 공정으로 나누어진다.
 - ZSM-5와 Y 같은 제올라이트 촉매는 Å 단위의 기공 크기로 인해 바이오매스 열분해를 통해 생성된 거대 분자들을 반응시키는데 어려움이 있다. 또한 다량의 강산점의 존재는 과도한 크래킹을 야기시키는 반면에 MCM-41, MCM-48, SBA-15 등과 같은 메조포러스 촉매는 기공의 크기가 나노미터 수준에서 매우 균일하며, 그 기공의 배열이 일정한 특징을 가진다. 또한 기공의 크기를 합성 조건에 따라 1 nm에서 30 nm까지 정밀하게 조절할 수 있다는 장점을 갖고 있으며 기공의 연결 구조도 조절이 가능하다. 메조포러스 촉매들은 산도가 제올라이트에 비하여 낮은 편으로 바이오매스 열분해에서 재료의 과도한 분해 반응을 방지할 수 있으며 기공 크기가 ZSM-5, Y 등과 같은 제올라이트에 비해 큰 범위이므로, 바이오오일 개질에 아주 적합하여 기술 개발이 진행되고 있다. 그러나 MCM-41 같은 메조포러스 물질은 수열안정성이 현저히 낮기 때문에 바이오오일 내 30% 정도의 수분 함량과 500℃ 정도의 고온에서 크래킹 반응이 수행된다는 것을 감안하면 안정성 면에서 문제가 있을 것으로 추측된다.
 - 현재 바이오오일 생산을 위한 촉매 개발에 있어서 상기의 문제점을 해결할 수 있는 제올라이트의 산 특성을 가지면서 MCM-41과 같은 메조기공을 갖는 메조/마이크로 촉매를 적용하는 연구가 이루어지고 있다.

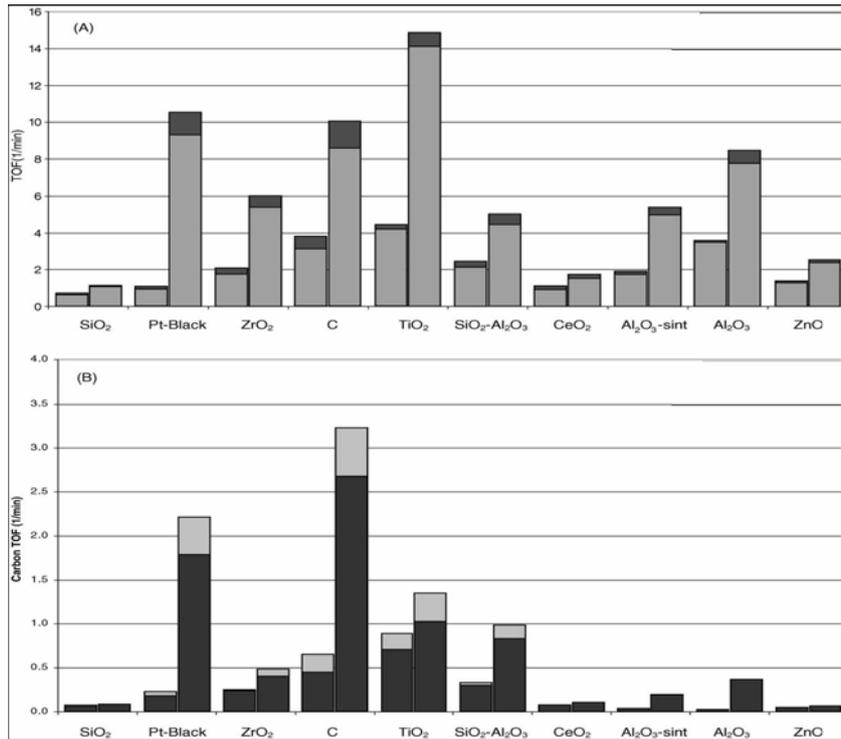
다. 바이오매스 활용 수소 및 유분 제조

- 탄수화물 같은 산소함유 탄화수소는 수용액 상에서 적당한 촉매(담지된 금속 촉매)가 존재하면 수소와 이산화탄소로 개질됨. 일례로, 에틸렌글리콜로부터 수소, 이산화탄소, 메탄 및 에탄 등이 얻어지는 반응 경로는 다음과 같다.



[그림 2-3-7] 에틸렌글리콜로부터 수소, 이산화탄소, 메탄 및 에탄 제조반응 경로.

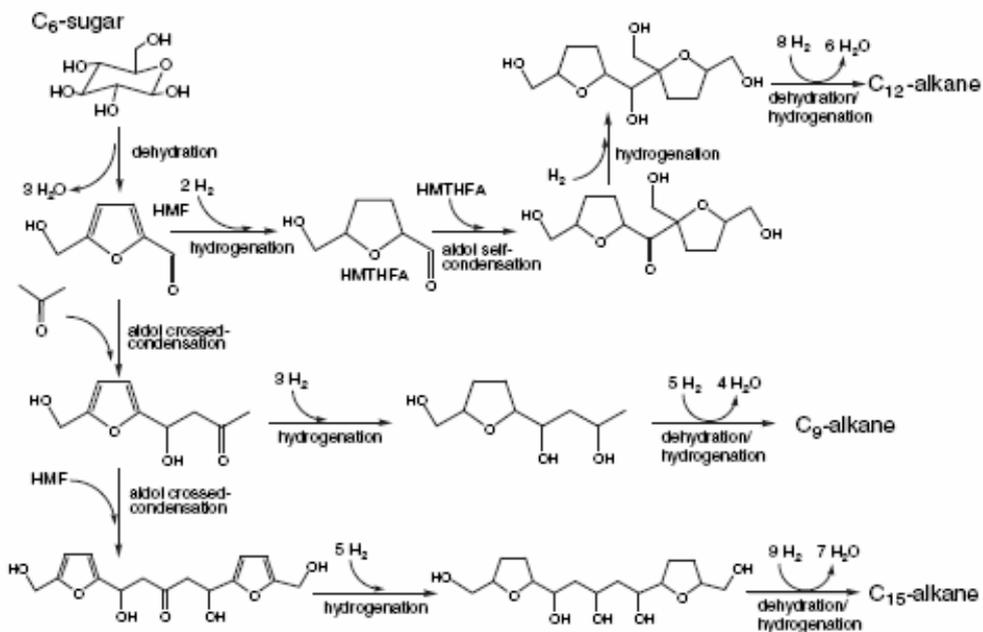
- 수소 외에 메탄 등으로 탄화수소가 얻어질 수 있고 WGSR으로 일산화탄소를 이산화탄소로 전환하면 수소를 추가로 얻을 수 있다. 수소를 최대로 얻기 위해서는 C-C 결합의 분해 속도가 크고 C-O 결합의 분해 속도는 작으며 WGSR 속도는 크고 메탄화 속도는 작은 특성을 갖는 촉매가 필요하다. 상기 특성을 충족할 가능성이 있는 금속 촉매는 Pt, Pd, Ni 등이 있으며, 에틸렌글리콜 수용액상의 리포밍 결과, 촉매 활성은 $Pt \approx Ni > Ru > Rh \approx Pd > Ir$ 이며 수소 선택성은 Pt와 Pd에서 높다. Ni 촉매도 활성과 선택성에서 가능성이 있지만 비활성화가 매우 빠르나 이러한 비활성화는 Raney Ni-Sn 촉매에 의해 개선될 수 있다.
- 기질에 따라 얻어지는 수소 및 유분의 선택성을 보여 주는 것으로 메탄올부터 에틸렌글리콜, 글리세롤, 솔비톨, 글루코오스 등으로 원료가 변경됨에 따라 수소의 선택성이 낮아진다. 고농도 원료의 리포밍은 불가피하게 분해 반응을 수반하므로 높은 농도의 반응이 용이하지 않으나 고농도(10%)의 글루코오스로부터 수소를 제조하는 기술이 보고되고 있다.
- 액상의 리포밍으로 수소를 얻는 기술은 많은 가능성과 문제점을 안고 있으나 최근에 매우 활발하게 연구되고 있으며 새로운 결과들이 보고되고 있는 바 상업적 의미가 있는 결과가 기대된다.



[그림 2-3-8] 담지된 백금촉매에 의한 10% 에틸렌글리콜 수용액의 리포밍 반응 (483K: 왼쪽막대, 498K: 오른쪽막대; (A) 수소생성속도(회색), 메탄올 개질에 의한 수소생성속도(검정색); (B) 유분생성속도(회색), 유분전구체의 생성속도(검정색)).

- 바이오매스의 액상 개질 기술은 다음과 같은 특징과 장점을 가진다. 리포밍 반응은 물론 WGS($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)에 의한 수소의 추가 생산 및 저 농도 CO의 수소 생산 가능 반응도 열역학적으로 대략 500K에서도 충분히 가능하므로 저온 반응이 가능하다. 원료(산소를 함유한 탄화수소와 물)의 기화가 필요 없으므로 에너지 소비가 낮다. 원료는 비가연성일 뿐만 아니라 무해하므로 저장과 취급이 용이하다. WGS 반응은 낮은 온도일수록 바람직한 반응이므로 저온에서의 리포밍 시 1단의 반응으로 CO 농도가 낮은 수소를 제조할 수 있다. 반응 압력(15~50기압)이 낮아 PSA, membrane 기술을 용이하게 적용할 수 있으며 저온 반응으로 인해 원료의 불필요한 분해 반응이 발생하지 않는다. 저온 및 1단계 반응의(수소 생산의 경우) 특성으로 인하여 steam reforming의 다단계 반응에 비해 장치 및 운전의 이점이 있다.
- 현재 연구되고 있는 gasification, bio-oil의 steam reforming, 효소를 이용한 생물학적 방법의 단점(낮은 수소 생산 속도, 복잡한 장치/운전 등)을 극복할 가능성이 있으나, 바이오매스의 액상 개질 반응은 아래의 단점 및 문제점을 갖고 있다. 바이오매스 자체를 원료로 사용하기 어렵고 물에 용해도를 가질 수 있게 전처리를 하여야 한다. 원료의 농도가 높으면 낮은 용해도 문제 외에 분해, 부반응이 발생하므로 운전 가능한 농도가 제한된다. 생성된 수소는 이산화탄소의 메탄화 반응에 소모될 수 있다($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). 이 반응을 방지할 수 있는 공정 조건 및 촉매가 필요하다.

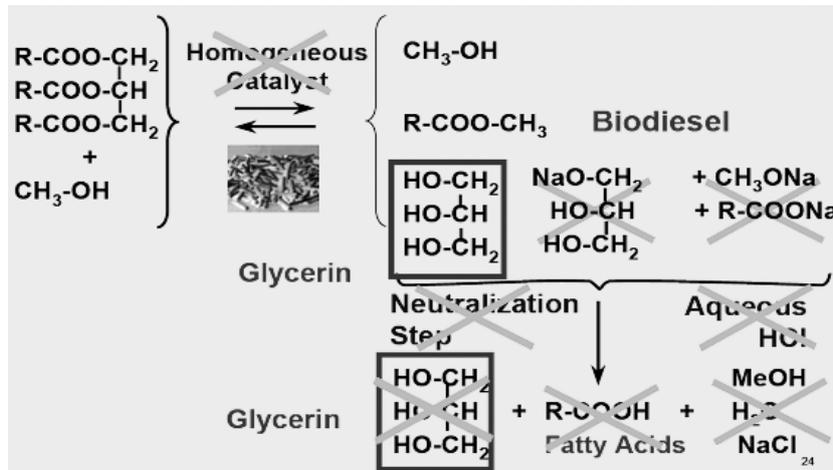
- 탄수화물의 액상 리포밍으로 천연가스, LPG, light naphtha 등의 저급 유분(C1~C6)을 제조할 수 있으며 제조된 유분은(액체 유분 포함) 용매인 물과 자동적으로 분리되어 경제적으로 큰 장점을 가진다. 탄수화물로부터 유분을 제조하는 데는 연속된 탈수 및 수소화 반응이 필요하며 따라서 금속 촉매 외에 산촉매가 필요하다. 산점에서의 탈수 반응과 금속 상에서의 수소화 반응이 핵산의 제조에 필요하며 산성도가 감소하면 탄화수소의 탄소수가 감소한다. 또한 반응 중에 수소를 추가함으로써 탄소 수가 많은 유분을 얻을 수가 있으며 이는 수소의 증가로 C-C 결합의 분해반응보다는 금속 상에서의 수소화 반응의 증가가 가능하기 때문이다.
- C₇~C₁₅의 액체 유분은 C-C 결합을 유도하는 반응을 포함한 다단계 반응으로 얻어진다. 글루코오스로부터 아세톤, 부탄올, HMF(5-hydroxymethylfurfural), dihydroxyacetone, glyceraldehyde, gluconolactone 등을 얻을 수 있다. 수용액상의 리포밍으로 액체 유분을 제조하기 위해서는 4단계의 반응과 촉매가 필요하다(탈수(산촉매) : C=O 등의 작용기 형성, 알돌축합(염기 촉매, Mg-Al-Ox) : C-C 결합 형성, 수소화(금속 촉매) : coke는 감소하고 용해도는 증가시킴, 탈수/수소화(산촉매/금속 촉매) : 저급 유분 제조와 유사하게 OH기를 H기로 변화시킴). 마지막 단계의 반응은 4-PD/H(4-phase dehydrogenation/hydrogenation)라고 불리는데, 유기물을 함유한 수용액, 헥사데칸(반응물이 생성물로 전환될수록 헥사데칸에서의 용해도가 증가하므로 생성물을 씻어내기 위하여 사용되며 코크를 줄임), 수소, 촉매(Pt/SiO₂-Al₂O₃) 등이 공급되면서 반응이 진행된다.



[그림 2-3-9] 글루코오스로부터 액체 유분 전환 반응경로.

라. 바이오디젤 제조

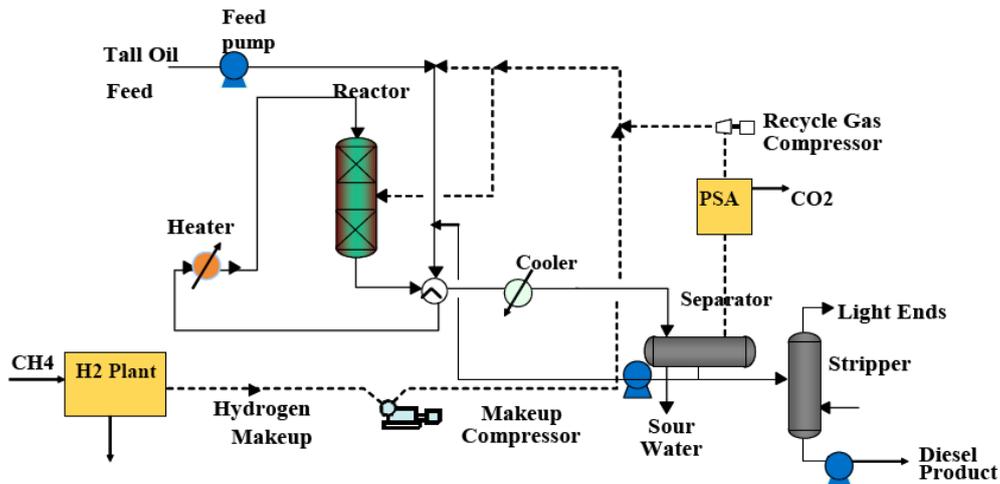
- 바이오디젤과 관련하여 지금까지 사용한 화학촉매는 주로 균질계 강염기 촉매였다. KOH, K₂CO₃, NaOH 등과 같은 친수성의 강염기 균일계 촉매를 사용한 에스테르 교환반응이 폭 넓게 사용되고 있으며 특히, 염기 촉매 사용 시 산촉매 사용 때보다 반응속도가 빠르기 때문에, 강염기 촉매를 사용한 바이오디젤 제조방법이 상업적으로 널리 이용되고 있다. 하지만 친수성의 염기성 균질 촉매를 사용한 상기의 공정은 대부분의 공정이 회분식 반응기 (batch reactor)에서 수행되어 공정의 효율성과 생산성의 측면에서 매우 불리하고 촉매의 높은 친수성과 동·식물성 유지에 대한 낮은 혼화성 때문에 반응성이 좋지 않는 등의 문제점을 내포하고 있기 때문에 이를 해결하기 위해 바이오디젤 제조를 위한 연속식 반응 공정 및 반응성이 향상된 촉매의 개발이 수행되고 있다. 그럼에도 불구하고 정밀한 고압 분사형 디젤엔진의 보급 확대에 의하여 품질의 유지가 매우 중요함에 있어, 위의 공정은 지속적인 품질유지에 문제가 있다고 알려져 있다.
- 이후 프랑스의 French Institute of Petroleum(IFP)에서 개발하고, Axens사에 의해 상업화된 Esterfip-H 공정은 불균일계 고체염기 촉매, 스피넬구조를 한 아연과 알루미늄의 혼합산화물을 사용한다. 불균일계 고체촉매를 사용하므로 NaOH 촉매에서와 같은 촉매회수와 세척단계가 필요하지 않으므로 매우 공정이 단순해지고, 폐수와 같은 폐기물의 발생이 최소화된다. 산과 염기처리가 없으므로 생성되는 글리세린의 순도도 무기염과 수분이 거의 함유되지 않은 98% 이상의 고순도 제품이 얻어지므로 글리세린의 부가가치가 높아지며 최종적으로는 다른 공정에 비해 바이오디젤의 생산에 대한 촉매 단가가 낮아진다. Esterfip-H 공정에서 반응은 균일계 염기공정에 비해 고온 고압에서 진행하고 오일에 대한 메탄올의 비가 높은 상태에서 운전하고 있으며 과잉의 메탄올은 기화하여 분리한 후에 신규 메탄올과 함께 반응기에 재순환한다. EU의 기준에 맞추기 위해서 2단계 연속 반응과 트랜스에스테르 반응의 평형을 전환하기 위한 글리세린 분리로 공정이 이루어진다.



[그림 2-3-10] 바이오디젤 생산을 위한 불균일계 고체염기 촉매 공정.

- 최근 수소화 반응에 의한 차세대 바이오디젤 생산공정이 개발되어 상용화 단계에 있다. 이 경우 FAME계의 바이오디젤에 비하여 품질이 월등히 뛰어나며 연속식 생산 공정이 가능하여 생산단가를 낮출 수 있는 장점을 가지고 품질이 일반 디젤과 유사하여 혼합에 전혀 문제가 없는 것으로 알려져 있다. 또한 FAME계의 바이오디젤에 비하여 이산화탄소의 배출량이 절반에도 미치지 않는 것으로 평가되며, 끝으로 현 정유공정과의 부합성이 매우 뛰어나 메이저 정유회사들이 바이오디젤 시장에 쉽게 진입할 수 있는 유리함을 가진다.
- 이와 같은 장점을 가지는 수소화 바이오디젤(Hydrogenated Bio-Diesel; HBD)은 현재 세계적으로 3개의 회사(핀란드의 Neste Oil, 미국의 UOP, 브라질의 Petrobras)에서 생산 공정을 개발하여 상용화단계에 있다. 특히 UOP社は 이탈리아의 Eni社와 합작을 하여 이탈리아 Livorno에 Ecofining 공정을 2009년까지 건설하여 "Green Diesel"을 생산하기로 올해 2007년 6월에 발표하였다. 또한 UOP社は Ecofining 공정을 토대로 JP-8에 해당하는 제트유를 실험실 규모에서 생산 가능성을 타진하였으며 제조한 제트유의 물성을 파악한 결과 석유 기반 JP-8과 매우 유사한 물성치를 확보하였다.
- 바이오오일로부터 HBD계 바이오디젤 및 바이오제트유를 생산하기 위한 반응은 크게 2단계로 구분된다. 먼저 트리글리세라이드에 존재하는 지방산의 이중결합들이 수소에 의하여 단일결합으로 전환되고, 이후 다시 한 번 수소에 의하여 유리지방산으로 변형된다. 이렇게 생성된 물질들은 decarboxylation, decarbonylation, hydrodeoxygenation 등의 여러 반응에 의하여 *n*-알칸(C₁₅~C₁₈)으로 전환되며, 이후 이성질화 반응 및 분해 반응 등에 의하여 *iso*-알칸 및 비교적 가벼운 알칸들을 생성시키게 된다. 여기에서 제일 중요한 요소는 촉매를 사용하여 상기 3개 반응의 선택도를 적절하게 조절하는 것이다. 이 때 decarboxylation 및 decarbonylation에 의하여 C₁₇ 알칸들이 생성되며 반면에 hydrodeoxygenation에 의하여 C₁₈ 알칸들이 생성된다. 이렇게 생성된 직쇄형 탄화수소는 cracking 및 isomerization 등의 반응에 의하여 branched hydrocarbon으로 전환되며 이 과정을 통하여 제트유로서의 물성에 적합한 연료를 생산할 수 있다.
 - Neste Oil NExBTL: Neste Oil社에서 공개한 자료에 의하면 NExBTL 디젤은 식물성 오일과 동물성 지방을 원료로 사용하여 생산되는데, 이 때 원료들은 고압의 수소 및 촉매를 사용하여 탄화수소로 전환되는 과정을 거친다. 이렇게 생성된 NExBTL 디젤은 약 97-98%의 수율로 획득이 가능하며 부산물로서 물, 프로판, 가솔린 등이 얻어진다. 이들은 80 내지 99의 cetane가를 가지며, 1세대 바이오디젤 및 일반 경유보다 이산화탄소의 배출량을 대략 40~80% 정도 저감할 수 있었다. 이에 EU에서는 NExBTL 디젤을 EU 디젤유로서 공인하였다.
 - UOP/Eni Ecofining: UOP社は co-processing 및 stand-alone 형태 모두를 고려한 2세대 바이오디젤(독자적으로 "Green Diesel"이라고 명명함) 생산기술을 개발하였다. UOP 공정은 정유공정에서 ULSD(ultra-low sulfur diesel)를 생산하는 distillate hydrotreater를 기반으로 하고 있다. 일반적으로 hydrotreating unit에 사용되는 촉매는 탈황촉매로 잘 알려져

있는 Co-Mo계 및 Ni-Mo계 촉매, 그리고 귀금속 촉매들로서, UOP의 green diesel 생산 공정에서도 이들 촉매가 사용되는 것으로 판단된다. 바이오디젤의 경우, 미국은 어떠한 세제 혜택도 없기 때문에 UOP社は 가장 값싼 원료인 brown grease(trap grease)를 사용하여 green diesel을 생산하고자 하며, 이들 brown grease는 다량의 유리지방산을 포함하고 있어 FAME 류의 바이오디젤을 생산하는 데에 적합하지 않기 때문에 수소화반응을 통한 탄화수소로의 전환에 보다 적합하다. 또한 UOP社は 조류에서 추출이 가능한 지질(lipid)을 이용하여 바이오디젤을 생산하고자 하는 장기적인 계획을 구상하고 있는 것으로 판단된다.



[그림 2-3-11] UOP가 제안한 그린 디젤 생산공정.

- Petrobras H-BIO: H-BIO 공정은 현재 가동 중인 정유공정과 융합되는 coprocessing 기술을 기반으로 하고 있다. 그러나 Petrobras社は 공정에 대한 자세한 사항은 공개하지 않은 상태이다.

○ 하지만 상기 해외 생산업체들이 현재 상용화공장을 건설 중인 관계로 각각의 공정에 대한 세부적인 사항들을 파악하는 데는 한계가 있다. 특히, 자국의 에너지 안보 및 회사의 수익 창출과 직결되기 때문에 세부 공정 및 촉매들에 대한 정보를 공개하지 않고 있다.

2.4. 발효/전처리 부산물 활용기술

2.4.1 연구배경 및 중요성

○ 최근 의학의 발달과 생활환경의 개선에 의해 인간의 수명이 크게 연장됨에 따라 노화관련 질환의 예방과 치료를 위하여 천연식품에서 그 해법을 찾으려는 노력이 well-being 선풍과 맞물려 고조되고 있으며, 이러한 시대적 조류와 함께 식물체에 함유된 성분은 다양한 생리활성을 지닌다는 사실에 관심이 고조되면서 여러 분야에서 이들 순수 생리활성 성분을 이

용하기도 하고 생리활성 성분이 포함된 식품과 약초 및 자생식물 등의 식물소재를 이용한 연구활동이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.

- 특히 육상식물에서 분리된 polyphenol류들은 대사성질환들과 퇴행성 질환에 대한 예방효과가 있는 것으로 알려져 이들을 대상으로 한 건강기능성 식품과 의약품의 개발에 많은 연구가 진행되고 있으며, 포도주, 차, 커피 등의 음료와 여러 가지 과일과 야채는 polyphenol의 주요한 공급원이다. 그러나 현재 진행되고 있는 대부분의 연구는 육상식물의 polyphenol 류들이며, 막대한 자원의 보고인 해양으로부터 유래되는 polyphenol 류의 항산화성에 관한 연구는 지극히 제한적이다.
- 식물체에 다량 함유되어 있는 다양한 형태의 polyphenolic 화합물들은 항산화제로 작용함으로써 항염증성, 항암성 또는 항동맥성 생리활성물질로 알려져 이들의 소재개발이 국내외적으로 활발히 진행되고 있으며, 대부분의 연구는 육상식물의 항산화물질에 국한되어 있다. 해양자원은 육상자원에 비해 월등히 많은 양의 식물체와 다양한 환경을 접하고 있으므로 보다 다양한 물질들의 보고라 할 수 있다.

2.4.2 기술의 범위 및 내용

- 2007년 현재 전세계적인 기능성식품시장규모는 2000억 달러로써 이중 국내의 기능성식품시장은 3조 5천억 원대로 매년 5% 가량 증가하고 있는 추세이다. 특히 상위 5 항목내에 식이섬유제품을 포함하고 있어 국내 해조류 유래 식이섬유 제품의 개발전망이 높다. (한국건강기능식품협회, 2008)
- 미국 DRI보고서는 1997년 16억 달러이던 해양 및 생물농업 시장규모를 2013년에는 126억 달러로 성장할 것으로 전망하고 있다. 그러나 현재 미국에서 개발 중인 항암제의 절반 이상이 해양신물질이란 점을 고려하면 해양 자원을 이용한 기능성식품의 개발에 대한 전망은 높게 평가된다.
- 곱피 (*Ecklonia stolonifera*)는 갈조식물 다시마목 미역과의 다년생 해조류로써 우리나라의 동해와 남해의 특산물로 무기질을 풍부히 함유하고 있으며 약간 짙은 맛이 인기가 좋아 예로부터 식용으로 이용되어 왔다. 곱피는 여름철의 양식 전복의 먹이 공급원으로 이용하거나, 부영양화가 지속되는 지역에서의 해중립 조성을 통한 오염원 제거 등으로 활용 가능하다. 다년생의 동해·남부해안 특산으로서 영남지방 근해에 분포하였으나 서식지가 점점 북상하여 현재는 남해안, 포항 근처까지 분포하며, 1년생 해조류와 달리 연중 광합성을 하며 바다의 숲 역할을 하는 연안 생태계의 중요한 일차 생산자이다. 최근 곱피 중에는 phlorotannin계 화합물이 풍부하게 함유되어 있으며, 이들에 관한 기능성 연구가 활발히 진행되고 있다. (Kim et al., 2005).

가. 갈조류에 함유되어 있는 플로로탄닌류의 생리 기능성에 대한 연구

1) 항산화 효과

- 곰피 또는 감태 추출물에서 phloroglucinol, eckstolonol, dieckol, eckol, phlorofuofuroeckol 및 triphloroethol-A의 5종의 phlorotannins가 분리되어 이에 대한 항산화 효과가 보고되었으며 (Kang et al., 2003), 감태에서 분리된 triphloroethol-A가 γ -선에 의한 세포보호효과는 ROS감소에 의한 미토콘드리아의 산화적 손상을 감소시킴으로서 나타난다고 보고되어 있다 (Kang et al., 2006).
- 플로로탄닌류를 다량 함유하고 있는 감태 (*Ecklonia stolonifera*)에 관한 연구로는, 감태추출물이 상피세포에 있어 암전이 관련 효소인 metalloproteinase (MMP)-2와 -9의 발현을 억제하는 것으로 보고 되었고 (Kim et al., 2006), 효소분획물 또한 항산화 및 암세포 사멸효과가 있음이 보고되고 있지만, 구체적인 세포내 분자 기전에 대한 연구는 아직 이루어 지지 않고 있는 실정이다 (Athukorala et al., 2006; Joe et al., 2006).
- 곰피, 감태 등의 갈조류의 주요 화합물인 eckol과 dieckol, eckstolonol과 phlorofuofuroeckol A는 L-ascorbic acid보다 훨씬 높은 항산화성을 나타내었으며, 이러한 화합물들은 항노화 기능성 식품개발을 위한 소재로 활용가능하다.

2) 항암효과

- 플로로탄닌류를 다량 함유하고 있는 감태 (*Ecklonia stolonifera*)에 관한 연구로는, 감태추출물이 상피세포에 있어 암전이 관련 효소인 metalloproteinase (MMP)-2와 -9의 발현을 억제하는 것으로 보고 되었고 (Kim et al., 2006), 효소분획물 또한 항산화 및 암세포 사멸효과가 있음이 보고되고 있지만, 구체적인 세포내 분자 기전에 대한 연구는 아직 이루어 지지 않고 있는 실정이다 (Athukorala et al., 2006; Joe et al., 2006).
- 감태로부터 분리된 eckol과 phloroglucinol을 산화제를 처리한 폐 상피세포에 처리한 결과 catalase 활성증가와 더불어 ERK와 NF- κ B의 활성을 증가시킴으로써 세포보호 효과를 나타내는 것으로 보고되고 있다.
- 곰피로부터 분리된 eckol과 dieckol을 폐 상피세포에 처리한 결과 NF- κ B와 AP-1 전사활성을 감소시켰으며, MMP-1의 활성저해효과가 뛰어난 것으로 판명됨 (Joe et al., 2006)
- 곰피에서 분리된 phlorotannin류의 생리활성에 관한 연구는 eckol과 dieckol의 MMP-1 저해능을 측정하여 내피세포중의 collagen 분해를 억제하여 주름생성을 방지하는 효과를 보고하였음 (Joe et al., 2006)

- 감태의 phlorotannin 류는 matrix metalloproteinase (MMP)-2와 MMP-9의 저해 활성이 있으며 (Kim et al., 2006), 감태의 효소분해물 또한 항산화작용에 의한 암세포 사멸효과가 있음이 입증되었으며 (Athukorala et al., 2006), 감태로부터 분리된 triphloroethol-A의 γ -선에 의한 세포보호효과는 ROS 감소에 의한 mitochondria의 산화적 손상을 감소시킴으로써 나타나는 것으로 보고되고 있다 (Kang et al., 2006).

3) 기타 효과

- 식물체에 함유된 항산화 성분과 관련된 대부분의 연구는 육상식물에 한정되어 있으며, 대부분이 polyphenol 화합물들의 구조분석과 항산화 활성과 연관된 암, 염증 억제를 위한 연구가 많이 되어 있다. 해조류를 대상으로 한 생리활성연구는 대부분이 동물실험을 통한 혈청 지질 및 cholesterol 개선효과, 비만방지효과, 항산화효과 (Bocanegra 2006; Yuan & Walsh, 2006; Chen et al., 2007) 등이 있으며, 해조올리고당의 항산화와 항염증효과, 황산다당류의 암세포사멸효과 (Raghavendran et al., 2007) 등이 세포실험을 통하여 연구되어 있다.

나. 해조다당류의 기능성 연구현황

- 최근 해조류의 약리효과가 규명됨으로써 해조 다당류의 기능성에 대한 연구가 활발히 진행 중이며 일본 동경대학, 미국 오레곤주립대, 대만대학 등에서 갈조류의 약리효과를 규명하기 위하여 알긴산과 포르피란을 분리하여 항암, 항콜레스테롤, 항당뇨 및 면역조절기능에 관한 연구를, 이태리의 POLYtech 연구소에서 히알론산의 항암, 항콜레스테롤 효과, 약물전달매체로서의 역할에 대한 연구를 수행하고 있다. 그리고 일본 전매청, 히로시마대학, 프랑스의 Bioquimica 연구소 등에서는 한천을 분해시키는 agarase 생산 미생물에 관한 연구를, 일본의 미에대학과 큐슈대학, 캐나다의 퀘벡대학에서는 알긴산 분해효소 생산 미생물에 관한 연구를 수행하고 있으며 주로 효소의 특성연구에만 국한된 상태이다. 그리고 전 세계적으로 보았을 때, 해당기술 분야에서 해조류 분해효소를 생산하는 미생물분리법과 분해효소의 발효조건은 개발되어 있으나, 효소에 의한 올리고당의 대량 생산은 문제가 있어 이를 해결하기 위해 고효성의 효소를 대량 생산하기 위한 해양미생물 분리연구가 진행 중이다.
- 해양 다당류는 동물사료, 생화학적 전환과정의 기질 또는 생산공정의 원료로써 사용되는 양이 점차 늘고 있어 중요한 재생자원으로 부각되고 있다. 해조다당류는 food thicker로서 식품산업에 중요한 역할을 하고 있다. 이 외에 마요네즈 안정제, 초콜릿 밀크 등의 부유제, 가공육의 swelling agent로 사용되고 있다. 해조 다당류는 의약산업에도 다양하게 응용되고 있는데 chitosan은 투석시 blood plasma expanders로, alginate는 위벽보호제로, agar는 하제로 사용되고 그 외에도 유화제 또는 연고에도 이용되고 있다. 이러한 용도는 고분자의 해조다당류가 지니고 있는 물성을 이용한 것이다.

- 해양으로부터 얻는 다양한 산업용 소재의 부가가치는 천차만별이다. 예로서 식품용 agar는 kg당 15달러 수준이나 미생물배양용 agar는 100-200달러, agar로부터 추출한 전기영동용 고품질 agarose는 kg당 400달러가 넘는다. 면역반응 등에 사용되는 색소인 phycobiliprotein은 1kg당 7,500만불이라는 초고가로 Cyanotech사에서 판매되고 있기도 하다. 따라서 고부가가치의 상품을 개발하기 위해서는 해양생물공학 기술개발의 필요하다.
- 식품공업에서 천연 겔화 다당류의 세계 시장 규모는 2005년에 약 10억 달러였으며 해양에서 유래된 바이오폴리머(carrageenan, agar, alginate)는 이중 45%의 시장을 차지하고 있다.
- 국내의 연구는 주로 대학 및 산업계에서 식품첨가물 또는 건강식품용으로 해양 바이오 폴리머가 연구되었다. 또한, 생명공학연구소를 중심으로 국가 연구기관에서도 생분해성 바이오폴리머에 대한 연구를 지속적으로 수행하였으며, 최근에는 일부 벤처 업체에서 바이오 폴리머를 고부가가치성 식품 및 의약품 소재로 연구개발하고 있다.
- 최근에 해양 유래 바이오폴리머와 관련된 연구가 학계 및 업계를 중심으로 활발히 진행되고 있으며, 이의 결과로 생리기능성 식품소재 저분자 폴리만유로네이트의 제조방법과 이를 이용한 건강보조식품, 건강식품음료, 라면 및 식빵, 다이어트 식품의 제조방법 등이 다각적으로 보고되고 있다.
- 이와 같이 해양 유래 바이오폴리머는 산업 전반에서 기능성 소재로 이용되고 있는 천연 고분자물질이다. 그러나 해조다당류를 바이오에너지 자원으로 활용하는 단계에서 파생되는 비발효성 당류의 활용을 위한 대체기술이 필요하다. 즉, 비발효성 당류의 중합기술을 개발함으로써 중합체의 생리활성을 규명함으로써 산업적 용도를 넓힐 수 있다.

다. 해조류의 구성성분과 고부가가치화를 위한 기능성 분석

- 해조류는 바닷물 속에서 생육하는 은화식물의 총칭으로 녹조류, 갈조류 및 홍조류로 대별된다. 현재 우리나라에 서식하고 있는 해조류의 종류는 약 700여종이며 그 중에 홍조류(489종류)가 가장 많고 다음이 갈조류 (166종류), 녹조류 (98종류) 순이다.
- 우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 널리 분포하고 있으며 많은 종류가 식용되고 있으나 거의 대부분이 비소화성 복합다당류로 이루어져 산이나 알칼리에도 비교적 안정하고 특수한 소화효소에 의하지 않고는 분해되기 어렵다.
- 유럽에서는 해양생물학 전반에 걸친 기초가 튼튼하며 해양생명공학 발전 및 공동연구 증진을 위해 1995년에 European Society for Marine Biotechnology를 설립하였고, 해조류 다당류 분해효소는 프랑스, 해조다당류의 물성개량을 위한 수식기술은 이태리가 기술적인 우위에 있으며, 미국에서 의 해조 다당류 이용에 관한 연구는 낮은 수준이다. 이는 미국인의 식생활이 해조류를 섭취하지 않은 식습관 때문인 것으로 판단된다.

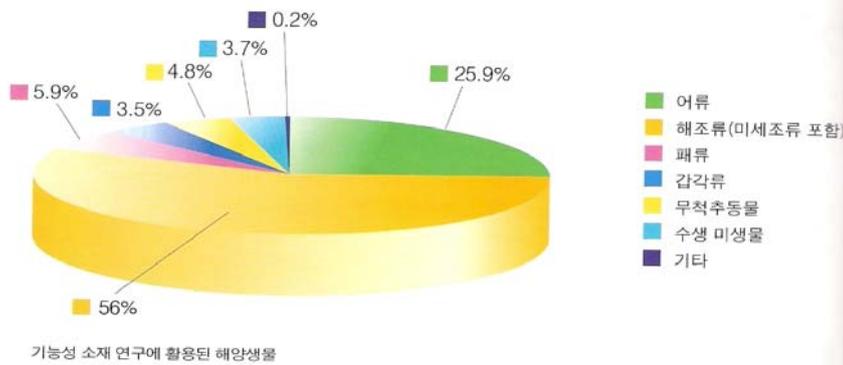
- 해조류를 이용한 기능성 식품의 개발은 단연 일본이 선점하고 있다. 일본에서의 해조류 유래 식·의약 제품으로, 다양한 종류의 해조류를 원료로 암 예방효과가 있는 드링크류, 다이어트용 드링크와 스낵류, 면역증강용 스낵류, 비만방지에 효과가 있는 마요네즈 등 많은 기능성 제품들이 시판되고 있는 실정이다.
- 비타민, 무기질 및 미량원소의 공급원으로서 식용가치가 높으며 사료, 비료, 의약품, 식품첨가물 등의 제조 원료에 이르기까지 해조류의 이용률이 확산되고 있다. 특히 다른 해양생물에 비해 무한한 생산 잠재력을 지니고 있어 그 이용가치는 더 높아지고 있다고 볼 수 있다.
- 미역, 다시마, 감태 등의 해조류는 식용으로 이용이 가능하며, 이들로부터 유래된 polyphenol, 다당류, vitamin E, 불포화지방산 등의 이용은 이미 활성화 되고 있다.
- 따라서 해조류에 의한 기능성 식품 개발 및 신약, 식품의약의 개발의 가능성은 충분한 잠재력을 가지며 해조류의 다양성, 생리활성 검색의 다양화, 산업화의 다양화가 함께 어우러진다면 해조류 유래 기능성 물질의 개발은 충분한 잠재력과 세계적인 경쟁력을 갖춘 연구가 될 수 있다.
- 우리나라 연안에서 자생하는 곰피, 툫, 보라우무, 미역, 다시마, 매생이, 감태, 뜸부기, 파래 등 수십 종의 해조류로부터 항산화활성, 아질산염 억제활성, 염색체이상 억제효과, 항돌연변이 효과 등이 알려져 있다.
- 그러나 바이오에너지 개발을 위해 요구되는 발효성 당의 함량을 분석한 자료는 없으며, 산/알칼리 처리 공정 후 각 단계에서의 유용물질의 회수에 관한 자료 또한 전무한 상태이다.
- 따라서, 해조류의 구성성분 및 발효성 당 함량분석을 통하여 해양바이오 에너지 생산에 적합한 해조류를 선정하고 공정과정의 개발과 더불어 각 단계에서 회수될 수 있는 유용물질의 분석 및 활용 방안 모색이 병행되어야 한다.

1) 해조류 유래의 기능성 물질

- ▶ 해양생물로부터 기능성 물질을 탐색하고 활용하고자 하는 연구는 1970년대 후반부터 시작되었으며, 지금까지의 연구결과 육상생물에서는 알려지지 않았던 새로운 화합물들이 다수 존재한다는 것이 밝혀짐에 따라 해양이 생물신소재의 보고로 집중 부각되고 있다.
- ▶ 해양생물은 육상생물과는 서식환경이 매우 상이하기 때문에 유전적으로 특이성을 갖도록 진화되었고, 이로 인해 육상생물에 비해 매우 다른 환경 적응과 이에 따른 세포내 대사과정의 차이로 인하여 대사산물의 차이가 매우 클 것으로 기대되어 왔다.
- ▶ 뿐만 아니라, 지구서식 생물 중 80%를 차지하는 해양생물 종과 막대한 자원량이 파악되고 있어, 향후 육상 생물자원을 대체할 중요한 기능성 소재자원으로 주목받고 있다.

㉞ 기능성 소재 탐색을 위한 해양 조류들

- ▶ 해조류(거대조류)는 함유하고 있는 색소에 따라 녹조류, 갈조류, 홍조류로 나뉘는데, 해양에 대량으로 존재하고 있으며 주변의 생물들에게 양분 공급, 과도로부터 보호, 은신처, 부착기질로서 영향을 준다. 또한 얇은 바다에 많고 채집이 쉬워 예전부터 많은 연구가 이루어져 왔다.
- ▶ 거대조류;
 - 녹조류 (가시파래, 홰파래, 모란갈파래, 설파래, 참홀파래, 청각, 청태)
 - 갈조류 (미역, 다시마, 모자반, 툇, 대황)
 - 홍조류 (김, 우뚝가사리, 불등가사리, 풋가사리, 카라니긴)



[그림 43] 기능성 소재 연구에 활용된 해양생물

- ▶ 해양미세조류는 크기가 작지만 해양의 1차 생산자로서 하부영양단계에서 매우 중요한 역할을 담당하고 있다.
- ▶ 전 세계적으로 10,000여 종 이상의 식물플랑크톤이 알려져 있으며, 기능성 소재연구는 주로 녹조류, 남세균과 쌍편모조류에서 집중적으로 수행되었고, 요즘 들어서는 식물성 플랑크톤 자체를 기능성 식품화 및 소재로 활용하고 있다.

㉟ 해조류 유래의 대표적 기능성 소재

- ▶ 현재까지 연구되어진 해양생물 유래 기능성 소재는 펩티드류가 전체의 50%로 가장 많이 차지하고 있으며, 다당류(뮤코 다당류), 올리고당, 식이섬유, 지질소재, 비타민류, 폴리페놀 및 클로렐라, 스피룰리나 등의 소재가 최근 기능성 소재로 주목받고 있다.
- ▶ 해조류 유래 산성다당류인 푸코이단을 비롯하여 식이섬유들은 일본, 미국, 유럽 등 선진국의 경우 많은 연구가 수행되어 이미 시판 중에 있다.
- ▶ 특히, 다시마 또는 미역으로부터 제조한 푸코이단은 항종양, 면역부활 및 항혈액응고 활성 등 다양한 기능성이 소개되었다. 감태로부터의 polyphenol 성분은 미백효과를 나타내며 화장품 소재로서 활용되고 있다.
- ▶ 그러나 이들 소재의 고순도 분리 정제 및 대량 생산기술이 아직 초보적 수준에 있어 보다 고부가가치 소재화로의 연구개발이 시급한 실정이다.

- ▶ 다당류는 저분자화를 통한 흡수율 증대가 뒷받침되지 않으면 기능성 발현 효율이 저하되는 문제점이 있어 다당류 소재의 저분자화를 병행한 고순도 분리 정제기술을 개발하고 이들 소재의 산업적 대량생산을 위한 기반기술을 확립하는 것이 필요하다.
- ▶ 해조로부터 추출된 다당류에는 갈조류의 fucoidan과 홍조류의 carrageenan 같은 면역체계에 영향을 미치는 것이 많으며, 김으로부터 열수 또는 묽은 염산에서 추출되어지는 porphyran을 많이 함유한 획분에서도 쥐의 macrophage를 활성화하는 작용이 알려져 있다.
- ▶ 김에 함유되어 있는 porphyran은 산성다당으로 1,4 위치에 결합하는 α-L-galactose-황산잔기가 면역부활 물질로서의 생물학적 활성 기능을 갖는다고 보고되고 있다.
- ▶ 갈조류인 다시마, 모자반, 팽생이모자반, 짝잎모자반의 황산다당이나 녹조류인 청각의 glucuronic sulfate도 항암효과가 있다. 다시마 *Laminaria japonica*와 그 근연종인 *L. chotensis*, *L. angustata*, 대황 *Eisenia bicylis*, 감태 *Ecklonia cava*에서 추출한 조(粗)fucoidan도 백혈병 암세포를 접종시킨 마우스의 생명을 25% 이상이나 연장시켰다.

① 푸코이단(Fucoidan)

- ▶ 푸코오스를 구성성분으로 하는 수용성의 합황 산성 다당류를 총칭하며, 갈조류의 세포간 충전물질이다.
- ▶ 함량은 해조의 종류, 부위, 수확기, 성장도에 따라 변동하는데 미역 엽상부의 0.5%, 포자 엽부의 9.0%이고, 개다시마의 5% 및 참다시마의 2% 정도이다.
- ▶ L-fucose-4-sulfate가 주성분이며, 기타 갈락토오스, 만노오스, 자일로오스 및 글루쿠론산을 함유한다.
- ▶ 혈관 내에서 혈액응고 방지하여 뇌졸중(중풍)과 같은 혈관질환을 예방하는 항혈전작용, 항고혈압, 항균, 항바이러스, 항알레르기, 치매 예방, 피임작용, 보수성 및 피부 콜라겐과의 친화성 등의 기능이 있다.
- ▶ 한국인에게 많은 위장질환과 관계가 있는 헬리코박터 파이로리(*Helicobacter pylori*)의 감염을 억제하여 그와 관련된 위암으로의 진행 위험을 감소시킬 수 있는 항암작용 등을 한다.
- ▶ 건강보조식품 및 기능성 바이오 음료, 피임 약제, 화장수 및 물티슈 등의 화장품용 소재로 활용된다.

② 알긴산(Alginic acid)

- ▶ 미역, 다시마 등 갈조류의 점질의 산성다당류로서 글루쿠론산(G)과 만누론산(M)으로 구성되어있다.
- ▶ 알긴산은 경구투여로는 독성이 없으나 혈액 속에 주사하면 유독한데, 이는 알긴산이 혈액 속의 칼슘이온과 반응하여 불용성 염을 만들고, 그것이 혈관을 막기 때문이다.
- ▶ 항종양, 유해물질의 제거 기능, 신경 재생, 혈압상승 억제, 콜레스테롤 저하 등의 기능이 있다.
- ▶ 아이스크림, 잼, 마요네즈 등의 점도 증가제로 식품에 사용되며 이 밖에도 직무필, 수성도료, 유화제 등으로 이용된다. 알긴산은 나트륨 염에서는 수용성 솔(sol)로 되고 이때 마그네슘, 수은 등 특수 양이온성 금속이온을 제거하며 그 염은 물에 불용성인 겔(gel)이 된다.

- ▶ 알긴산 섬유종이는 음향진동관, 즉 스피커 콘(speaker cone)지로 사용되기도 한다. 또 알긴산 섬유종이는 먹을 수도 있으므로 식품의 내부포장지로서 사용이 가능하며, 더욱 흥미 있는 것은 알긴산 섬유에 초산바륨이나 초산과 같은 시약을 첨가함으로써 박막(薄膜)의 초전도 종이도 만들 수 있다는 것이다.

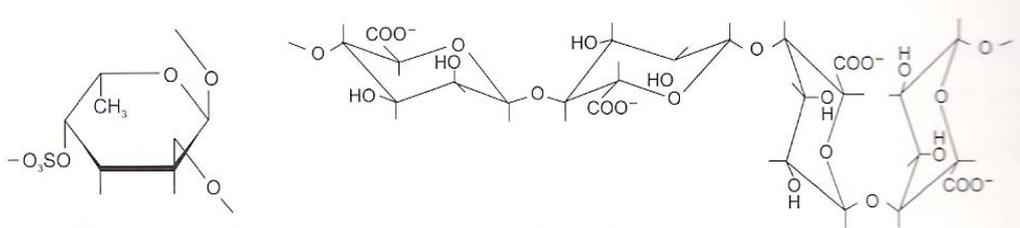


그림 44. 푸코이단과 알긴산의 화학구조

③ 포피란(Porphyrin)

- ▶ 홍조류인 김에 존재하는 황산기를 함유하는 수용성의 점질성 산성 다당류로서 세포간 충전물질로 존재한다. 갈락토오스(24~45%), 무수갈락토오스(5~19%), 메틸갈락토오스(3~38%) 및 갈락토오스황산(6~11%) 등으로 구성되고 황산기 함량은 5~12%이다.
- ▶ 수용성 식이섬유소, 항균, 항종양, 간의 황산화효소활성 증강, 간세포 조직의 지방 감소, 면역증강 작용 등의 기능이 있다.

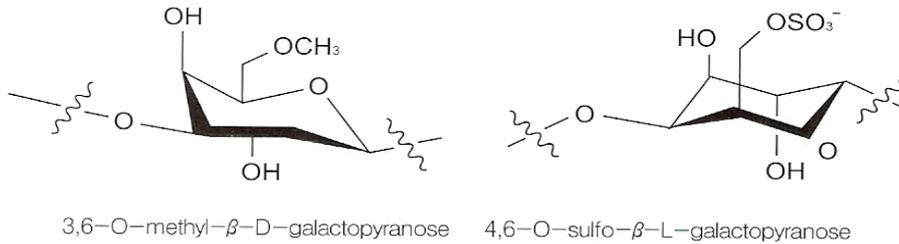


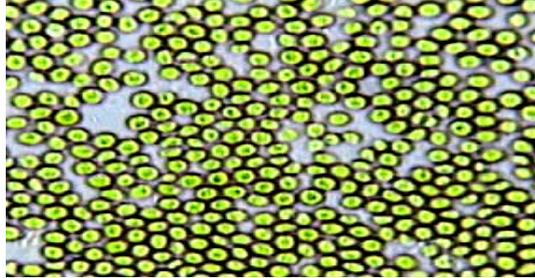
그림 45. 포피란의 화학구조

④ 식이섬유

- ▶ 식이섬유는 해조류의 주성분이다. 식이섬유에 대한 정의로서 gordon은 ‘소장에서 소화되지 않으며, 대장에서 분해 또는 발효되거나 되지 않는 섭취된 모든 식품중합체들의 총체’라고 하였다.
- ▶ 해조다당류의 수용성 식이섬유는 불용성 식이섬유에 비해 보수력이 커서 겔을 형성하여 점성이 더 커지므로 식후 만족감을 지속시키고 열량 섭취량을 감소시켜 체중감소를 초래할 수 있으며, gastric emptying의 지연, 위 내용물의 체류시간 연장 및 흡수억제 작용을 가짐으로서 glucose흡수를 저하시키고 동시에 내당능의 개선효과를 가지게 된다.
- ▶ 식이섬유가 가진 양이온 교환능과 흡착능은 금속이온의 흡수를 저하시키고 배설을 촉진하며 독성제거 효과도 있는 것으로 보고되었다.

⑤ 클로렐라(Chlorella)

- ▶ 광합성 미세조류의 일종으로 직경 2~10 μm 의 구형 또는 난형의 운동성이 없는 단세포 녹조식물이다. 담수 혹은 해수에서 부유 서식한다.



- ▶ 단백질이 풍부(60%)하고, 카로틴을 비롯한 16종의 비타민과 마그네슘, 철을 비롯한 14종의 무기질을 함유하고 있으며 셀룰로오스를 비롯한 4종의 식물섬유가 총 20% 함유되어 있다. 엽록소 a, b가 총 2%를 차지하고 있으며 그 외 복합지질, 당단백, 다당체, 핵산복합체가 존재한다.
- ▶ 장내 유용세균의 정착, 섬유질 보강, 세포재생 효과, 단백질 합성 촉진, 항종양 작용, 고단백질 공급, 면역계 활성화, 다이옥신/중금속 체외 배출, 혈중 콜레스테롤 저하, 미생물 및 동물의 발육촉진 등의 기능이 있다.

⑥ 스피룰리나(Spirulina)

- ▶ 남세균인 스피룰리나속의 광합성 세균류로서 클로렐라보다 100배 더 큰 다세포 구조를 이루며, 폭 5~8 μm , 길이 300~500 μm 의 나선형이다.



- ▶ 건조제품의 일반성분은 단백질(55~70%), 지방(6~9%), 탄수화물(15~20%), 섬유소(2~4%) 및 수분(2~5%)으로 비타민 전구체인 β -카로틴(자연 산화 방지제)이 풍부하고 철분, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘이 풍부하다.
- ▶ GLA(Gamma-linolenic acid)가 포함되어있다. GLA는 엄마의 모유에 포함되어 유아의 건강한 성장에 도움을 주는 것으로 알려져 있다.
- ▶ 지질대사 개선, 식이성 콜레스테롤 혈중 개선, 지방간 억제, 급성 신장기능 장애 발생 억제, 혈청 콜레스테롤 수치 저하, 콜레스테롤 흡수 억제, 혈압상승 억제, 유용 장내 세균의 증강 등의 기능이 있다.

라. 보고된 해조류의 구성성분 분석기능성 유효 물질 분석

1) 거대 해조류의 구성성분

(단위 : mg/100g)

구분	수분	단백질	지질	당질	섬유	회분
김	11.1	38.8	1.9	39.5	1.8	6.9
미역	13.0	15.0	3.2	35.3	2.7	30.8
다시마	9.5	8.2	1.2	58.2	3.3	19.6
툇	13.6	13.6	1.3	47.0	9.2	18.3

① 단백질과 아미노산

(단위 : mg/100g)

구분	김	미역	다시마	툇	구분	김	미역	다시마	툇
Ile	1500	200	280	480	Val	2400	260	390	580
Leu	2700	350	520	800	Hls	540	80	140	160
Lys	1900	240	360	360	Arg	2100	210	270	430
Met	840	95	140	260	Ala	4200	280	580	630
Cys	640	48	180	180	Asp	3400	390	1000	1000
Phe	1400	210	320	480	Glu	4200	440	1700	1200
Tye	1200	99	160	240	Gly	2200	240	400	530
Thr	1800	180	350	470	Pro	1500	170	420	430
Trp	480	59	94	120	Ser	1500	160	310	420

② 지질과 지방산

해조류에는 EPA(순환기계의 성인병 예방 효소)가 다량 함유되어 있어 섭취하면 혈관 확장, 혈소판 응집 저하, 혈관의 투과성 향진 작용을 갖는 Prostaglandin(전립 선막)이 증가시켜 반대 작용을 하는 Thromboxane(혈전증)를 감소시킨다.

③ 탄수화물과 다당류

- ▶ 단당(기본구성): 과당, 포도당.
- ▶ 이당(2분자): 맥아당, 설탕, 유당.
- ▶ 다당: 2~10개의 당 결합체인 소당 이상의 결합체.
- ▶ 다당류(단당류+ 단당류): 알긴산, 카라기난, 한천, 후코이단, 라미나란 등.
- ▶ 탄수화물: 생체기능의 3대 영양소, 당질(에너지원으로 이용 가능), 식이섬유(비 영양소이면서 생리 효과), 다당류(가장 유용).

※ 알긴산(Alginic acid): 갈조류에 함유되어 있는 다당류.

해조류	미역	다시마	툇
알긴산 함유량(%)	27.1~28.8	17.1~22.6	20.2~20.5

④ 식이 섬유

- ▶ 불용성 식이섬유(IDF): cellulose, mannam, Xylan 등 세포막 구조물질.
- ▶ 수용성 식이섬유(SDF): 수용성 pectin질, 해조 다당류 등 세포간질.

⑤ 무기 성분

< 해조류의 무기 성분 >

구분	생리작용	결핍증	구분	생리작용	결핍증
Na	세포 외 액의 삼투압 조절, 신경 흥분 전달	식욕 감퇴, 피곤	P	뼈, 치아성분핵산. 인지질 구성 성분	뼈, 치아 약화
K	세포 외 액의 삼투압 조절, 신경 흥분 전달	근 무력증, 신경 장애.	Fe	산소운반 빈혈방지 전자전달	빈혈, 무력감
Ca	뼈, 치아 성분, 혈액 응고, 근육 수축	성장 저해. 뼈,치아의 약화. 신경 과민	Zn	몸의 PH 균형 유지	
Mg	뼈, 치아성분 energy 생산	근육 마비. 신경 착란	I	갑상성 호르몬 생성체 증가	체중 증가 체중 감소

⑥ 비타민

<해조류의 비타민 함량 >

구 분	A(lu)	B1(mg)	B2(mg)	나이아신(mg)	C(mg)
김	16,000	1.29	3.83	11.0	112.5
미역	2,100	0.34	1.32	9.2	17.2
다시마	940	0.45	0.68	2.8	11.3
툇	360	0.01	0.16	2.1	-

마. 보고된 해조류의 기능성 유효 물질 분석

1) 김

생 리 활 성	기 능 성 성 분		
노화 방지 개선	β-카로틴, 요소, 망간, 비타민-E, 비타민-C, 식이 섬유, n-3계 및 n-6계 다가 불포화 지방산.		
피부장애 방지개선	탄닌계, 자외선 흡수 물질, 아연, β-카로틴		
콜레스테롤 저하	식이섬유(알긴산, 유산다당), 푸코스테롤 요소		
고혈압 저하	식이섬유 라미닌 (아미노산의 일종), EPA 외 n-3계의 다가불포화지방산		
동맥경화 예방개선	푸코스테롤, 인, 푸코이단, EPA와 n-3계의 다가 불포화 지방산		
항 암	β-카로틴, 인지질, 당지질, EPA와 n-3계의 다가 불포화 지방산		
골다공증 예방개선	칼슘	정장 작용	식이섬유, 해조다당류
당뇨병 예방개선	식이 섬유 단백질	시력 장애 예방	β-카로틴, 타우린
항 지방 간	콜린	빈혈 예방 개선	철, B12
성 기능 장애 예방	세렌, 아연, 비타민-E	담석증 예방개선	식이섬유(푸노단), 타우린
위장염 예방개선	식이섬유(알긴산, 카라기닌)		
심근경색 뇌근경색 예방개선	타우린, 푸코스테롤 인, EPA와 n-3계의 다가 불포화 지방산		
※ 김은 아미노산과 단백질의 함량이 가장 높은 식품이다. 타우린 함량 : 시판 드링크 - 1,000 mg/ 100g 김 - 1,279 mg/ 100g			

2) 미역

생 리 활 성	기 능 성 성 분
발암의 억제	미역, 다시마 100g 중에는 포코스테롤이 21g 함유 (푸코스테롤은 지금까지 알려진 발암 억제 물질 중 가장 높은 부류에 속함)
고혈압, 동맥 경화 예방 치유	칼슘(나트륨을 배설시키는 역할로 혈압을 강하시킴)
산후 조리	칼슘, 요오드, 철, 망간, 인 등 미량 원소(피를 맑게 하고 수유를 많게 함) 만니톨(자궁 수축 작용)
어린이 성장 발육 촉진	칼슘(우유의 3배)
변비, 정상 효과	섬유질
I.Q 및 미용 효과 갑상선 장애 방지 산후 자궁 수축과 지혈	요오드(갑상선 호르몬에 작용하여 신진대사를 촉진시키는 역할 로 지능발달을 돕고, 머리카락 및 피부를 활성화시킴)
비만 억제	각종 미량 원소(Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Zn, I), 물을 많이 흡수 하고 있다.
체내 오염물질(중금속) 배출, 식이섬유에 의한 LDL-콜레스테롤 억제	알긴산(점질성 다당류)
염분을 소변으로 배출	칼륨
발암의 방어인자 포함	셀레늄(se)

3) 다시마

기 능 성 성 분	생 리 활 성
요오드	체내의 대사를 활발하게 하고 심신을 건강하게 한다
라미닌	혈압저하
알긴산(식이섬유)	콜레스테롤 저하, 정자활동 증가, 배설활동 촉진, 혈압조절
식이섬유(Dietary Fiber)	장의 연동운동, 배설작용 촉진 당, 지방의 흡수를 지연시킴 담즙산과 콜레스테롤을 흡착, 배출하여 혈중 콜레스테롤 저하
칼슘(Ca)	뼈 강화
섬유질	소화기관 및 장내 영양분의 흡수를 조절 장내 지방, 콜레스테롤, 과다한 염분, 중금속, 발암물질, 숙변 등 의 노폐물을 신속히 몸 밖으로 배설하는 작용
라미닌(아미노산)	혈압 저하
칼륨	나트륨 배설을 촉진, 혈압을 낮춤, 숙취 예방 효과
아연	신진대사 촉진

4) 톳

기능성 성분	생리활성
비타민 A, β-카로틴, 비타민 B1-2, 비타민C, 니아신. β-카로틴 (100g 중 0.2mg)	노화 방지
미네랄	신진 대사 활성화, 모발의 영양 공급 및 미용 효과
칼슘(철분, 인, 회분, 단백질)	성장기 아동 및 임산부의 뼈 성장과 골다공증 예방

5) 스피루리나 (미세조류)

○ 구성성분: 18종의 단백질, 13종의 비타민, 14종의 미네랄 엽록소, 감마리놀레익산 GLA, 항산화제 SOD, 다당류, 섬유질 등의 영양원소가 균형 있게 함유되어 있다.

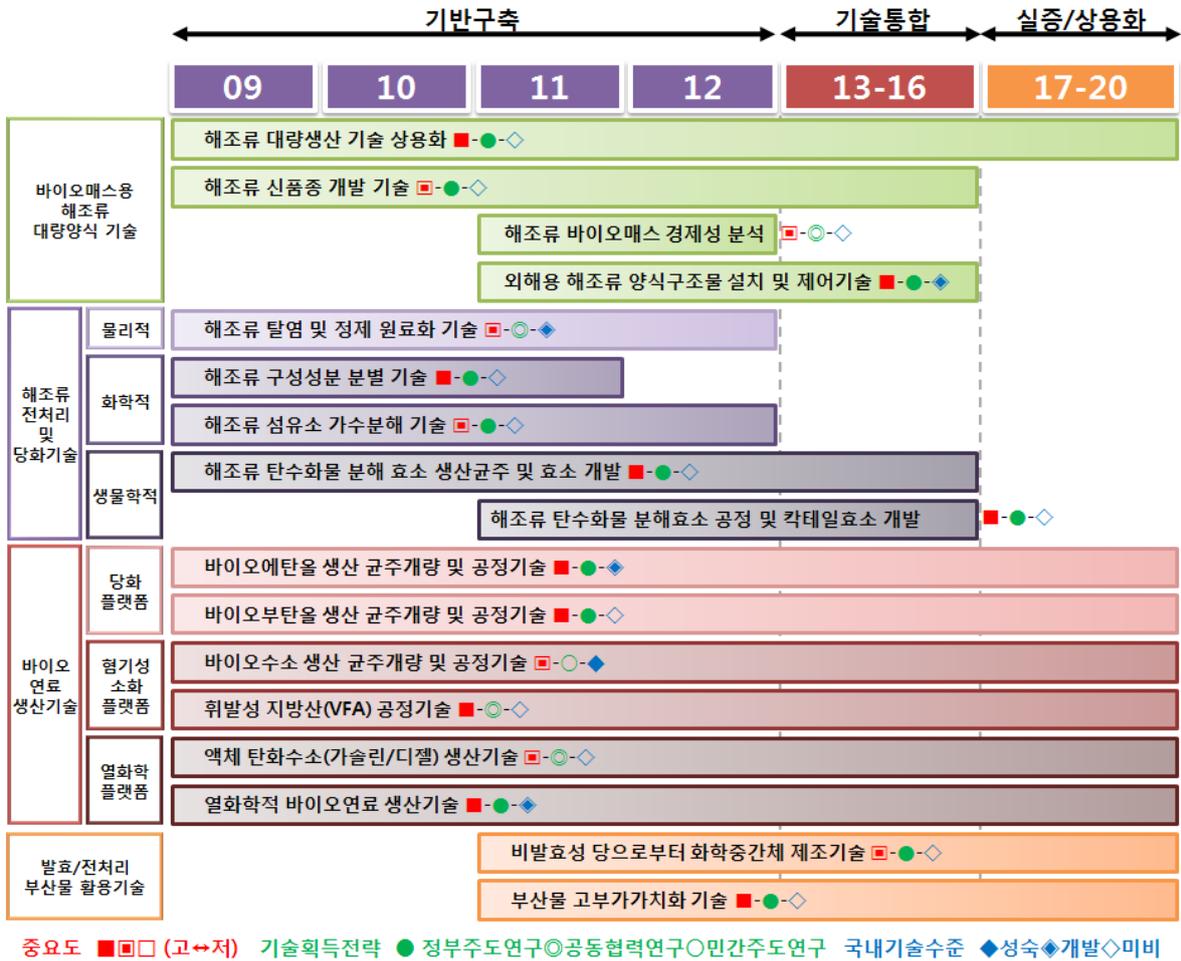
① 기능성 성분

- * 철분과 철분 흡수를 도와주는 활성 물질: 빈혈 예방
- * 비타민B12: 악성 빈혈 예방
- * 감마리놀렌산: 아토피성 체질 개선
- * 칼슘과 칼슘 흡수에 도움을 주는 비타민 K: 골다공증 예방과 개선
- * 아미노산 조성이 균형 잡힌 양질의 단백질과 항산화 활성 물질: 간 기능 회복
- * 비타민과 각종 미네랄 및 항산화 물질: 간세포 재생에 효과
- * 베타카로틴, 제이크산틴 등 각종 항산화 활성 카로티노이드: 암 발생 예방
- * 카로틴과 핵산: 활성산소를 무해화, 노화를 지연
- * 비타민12와 철분은 혈액속의 적혈구를 증가
- * 엽록소: 강력한 살균작용, 심장기능 강화, 변비 해소작용, 빈혈의 예방과 치료

바. 해조류의 생리 활성과 주요 기능성 성분 - 종합

효 용	성 분	주된 해조류
콜레스테롤 저하	식이섬유(알긴산, 유산다당) 푸코스테롤요소	다시마, 미역, 김, 우뚝가사리, 모자반, 팽생이모자반, 참풀가사리
고혈압 저하	식이섬유(알긴산, 유산다당) 라미닌(아미노산일종) EPA와 n-3계 다가불포화지방산	
동맥경화 예방개선	푸코스테롤인 푸코이단 EPA와 n-3계 다가불포화지방산	
갑상선종 예방개선	요소	다시마, 미역
항 압	식이섬유(알긴산, 유산다당), β -카로틴, 인지질, 당지질 EPA와 n-3계 다가불포화지방산	다시마, 미역, 김, 모자반, 팽생이모자반, 팔손이풀
골다공증 예방개선	칼슘	톳, 미역, 다시마, 김
당뇨병 예방개선	식이섬유(알긴산, 유산다당), 단백질	다시마, 미역, 김, 개우무
심근및뇌 경색 예방개선	EPA와 n-3계 다가불포화지방산, 타우린, 푸코스테로인.	미역, 김, 다시마
빈혈 예방개선	철, B12	다시마, 미역, 톳, 김
노화 방지개선	β -카로틴, n-3계 및 n-6 다가불포화지방산, 요소, 망간, 비타민E, 비타민C, 식이섬유	미역, 다시마, 톳, 팔손이풀, 김외 식용해조
피부장해 방지개선	탄닌계, 자외선흡수물질 β -카로틴, 아연	톳, 김, 모자반, 팽생이모자반
정장작용	식이섬유(해조다당)	미역, 다시마, 김외의 식용해조
시력장해 예방개선	β -카로틴, 타우린	김, 파래
성기능장해 예방개선	세렌, 아연, 비타민E	김, 팔손이풀
위장염 예방개선	식이섬유(알긴산, 카라기난)	미역, 다시마, 우뚝가사리, 김
담석증 예방개선	식이섬유(푸노란), 타우린	참풀가사리, 김
항지방간	콜린	김

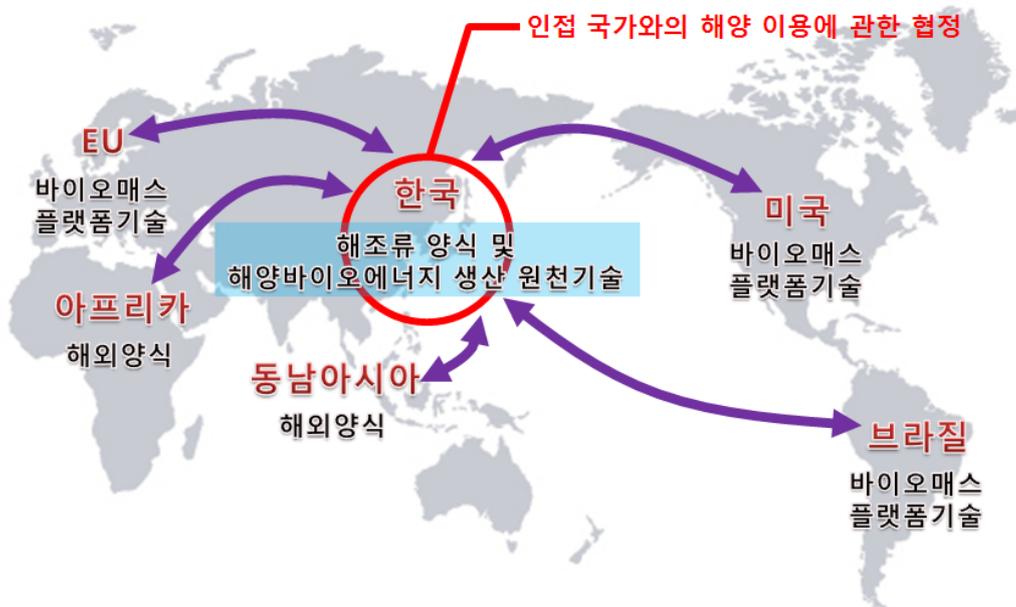
3. 기술로드맵



4. 추진전략



[그림] 해양바이오매스 국내협력체계



[그림] 해양바이오매스 국제협력체계

제 4 장 해양바이오매스 개발의 파급효과

1. 기술적 기대효과

1.1 해조류 알콜에 의한 휘발유 대체 기대효과

- 본 연구를 통하여 여러 가지 플랫폼 기술이 경쟁적으로 개발되나 목질계의 경우 기본플랫폼인 당화플랫폼을 기준으로 기술개발에 따른 휘발유 대체 시나리오를 산출하여 보았다.
- 당화플랫폼에서 도달가능한 최대 수율을 결정하는데 있어서 주요 factor인 비발효성당의 활용 여부에 따라서 두 가지 시나리오를 가정하였다.

가. 비발효성 당을 이용하지 않는 경우

- 이 시나리오에 따른 해조류의 생산성과 당화 및 발효를 거친 후의 최종적인 에탄올 생산량과 수율은 다음의 표 4-1-1과 같다.

[표 4-1-1] 비발효성당을 이용하지 않는 경우의 연도별 휘발유 대체 시나리오

단계별 목표	해조류 양식장 (천ha)	양식장 생산성 (ton/ha)	해조류 생산량 (천ton)	건량 ¹⁾ (천ton)	단당류		에탄올 생산량			에탄올 생산성 (억L)
					당화 수율 (%)	단당류 (천ton)	발효 수율 (%)	(천ton)	(억L)	
현재	110	50	5,500	550	60	83	70	29	0.38	
2014	250	200	50,000	5,000	80	1,000	80	408	5.23	105
2020	500	250	125,000	12,500	85	2,656	90	1,219	15.63	125
2030	700	300	210,000	21,000	90	4,725	90	2,169	27.80	132

- 1) 생산량의 10% 기준
- 2) 건량의 50% 기준
- 3) 탄수화물의 50% 기준

- 이 시나리오에 따르는 경우 해조류 건조무게당 알콜의 생산성이 2014년 105L, 2020년 125L, 2030년 132L에 이르게 된다.

나. 비발효성 당을 이용하는 경우

- 이 시나리오에 따른 해조류의 생산성과 당화 및 발효를 거친 후의 최종적인 에탄올 생산량과 수율은 다음의 표 4-1-2과 같다.

[표 4-1-2] 비발효성당을 이용하는 경우의 연도별 휘발유 대체 시나리오

단계별 목표	해조류 양식장 (천ha)	양식장 생산성 (ton/ha)	해조류 생산량 (천ton)	건량 ¹⁾ (천ton)	단당류		에탄올 생산량			에탄올 생산성 (억L)
					당화 수율 (%)	단당류 (천ton)	발효 수율 (%)	(천ton)	(억L)	
현재	110	50	5,500	550	60	83	70	29	0.38	
2014	250	200	50,000	5,000	80	1,000	80	408	5.23	105
2020	500	250	125,000	12,500	85	3,852	90	1,768	22.66	181
2030	500	300	150,000	15,000	90	6,413	90	2,943	37.74	252

- 1) 생산량의 10% 기준
- 2) 건량의 50% 기준
- 3) 현재 및 2014년: 탄수화물의 50%(비발효성 당 불포함),
2020년: 비발효성 당 45% 전환, 2030년: 비발효성 당 90% 전환

○ 이 시나리오에 따르는 경우 해조류 건조무게당 알코올의 생산성이 2014년 105L, 2020년 181L, 2030년 252L에 이르게 된다.

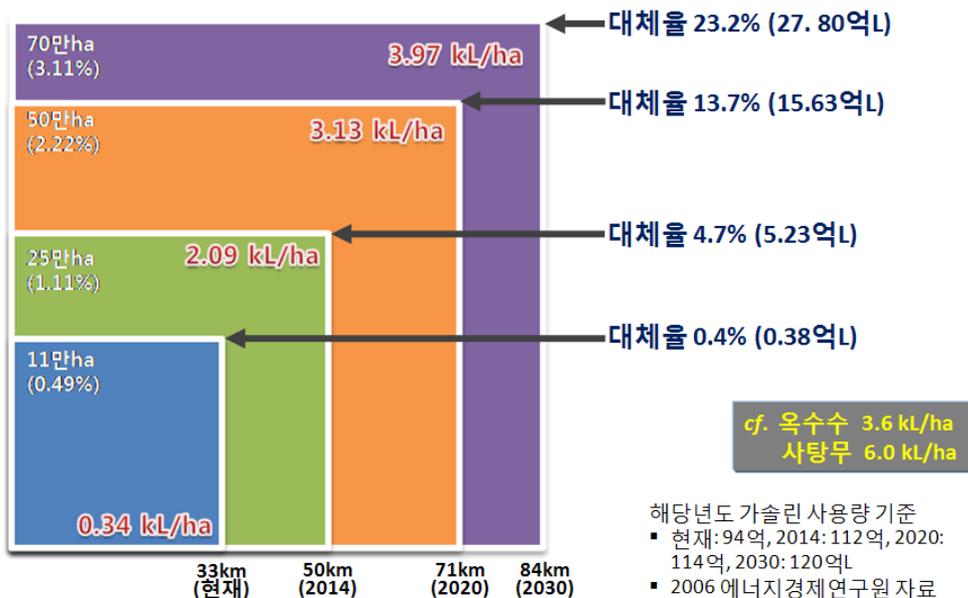
2.2 파급효과

- 해조류 바이오매스 대량생산비용의 절감
 - 해조류 대량양식 생산기술개발에 따른 바이오매스 생산비용 절감효과
- 생물학적 전환 기술을 통한 당화 기술 확보를 통한 세계 시장 선점
- 해조류 또는 해조류의 전처리/발효 부산물로부터 생리활성물질의 검색, 분리 및 특성규명을 통한 연구개발은 국내의 기능성 식품산업의 기술개발에 기여하며, 기능성 식품산업체가 요구하는 전문인력양성에 기여할 뿐만 아니라, 바이오에너지 원료로 사용되는 해조류의 완전 이용에 기여함으로써 제조 산업의 산업폐기물을 제로화 한다.
- 본 연구 개발팀은 전문지식을 활용하여 신기술을 창조, 개발하여 전문 인력을 양성시켜 기존의 노동 집약적 재래식 제조산업을 지식형 기술집약적 산업으로 전환시키고 국가산업 발전에 크게 기여할 것이다.
- 해조류의 생리기능 탐색, 신규 화합물 분리, 화학적 처리기술개발은 기능성 물질의 대량생산, 천연 기능성 물질 분리 및 용도개발로 이어져 성인병의 원인 제거, 비만예방, 또한 산화 억제 효과에 따른 노화방지 효과, 멜라닌 색소억제 등의 피부미용 효과를 갖는 기능성 음료와 기능성 화장품, 의약품, 생활용품의 원료로서 개발에 크게 기여 할 것으로 예상된다.

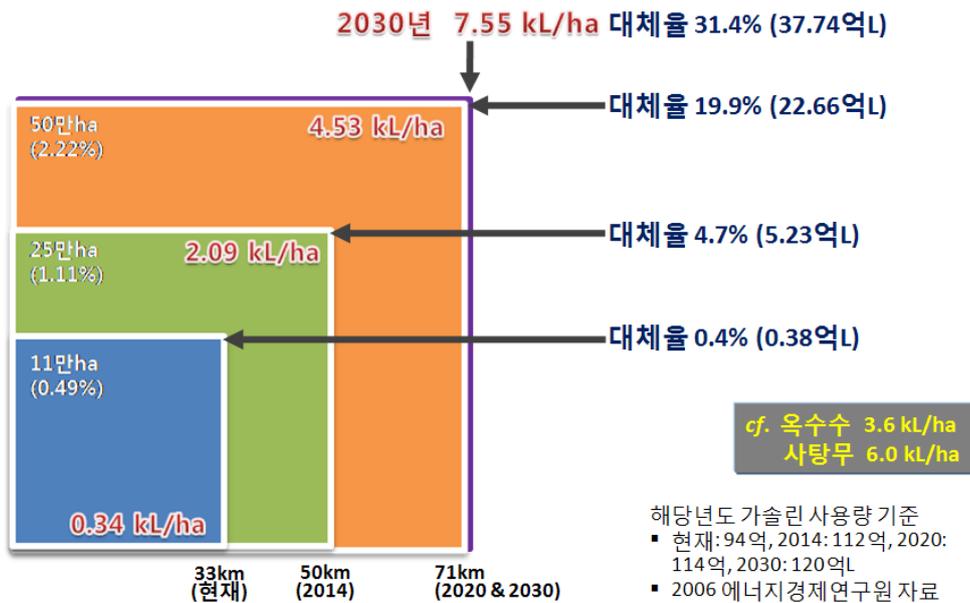
2. 경제 · 산업적 파급효과

2.1 해조류를 활용한 대체에너지 자립기반 조성

- 표 4-1-1과 표 4-1-2와 같은 시나리오에 따라 기술개발이 이루어질 경우에는 에탄올 생산량 관점에서 다음과 같은 파급효과가 기대된다.
 - '14년 해조류 양식장을 250천ha를 확보한 경우 발효성 당만 활용 가능할 경우 5.2억 리터의 바이오에탄올 생산 가능
 - '20년 해조류 양식장을 2배로 확장(500천ha)하고 일부 비발효성 당까지 전환할 경우 22.7억 리터의 에탄올 생산 가능
 - * '14년: 해조류 생산성 200 ton/ha, 당화수율 80% 및 발효수율 80% 가정
 - * '20년: 해조류 생산성 250 ton/ha, 당화수율 85% 및 발효수율 90% 가정
- 이에 따라 기대되는 국내 휘발유 대체 효과는 다음과 같다.
 - '14년 국내 휘발유 5% 대체(5.2억 리터) 시 약 4,160억원의 내수시장 형성
 - '20년 20% 대체(22.7억 리터) 시 약 1조7,160억원의 내수시장 대체효과 예상
 - * '14년 / '20년 가솔린 소비량 : 112억 / 114억 리터(2006년 에너지경제연구원 자료 참조)
 - * 에탄올 가격 리터당 800원 산정(브라질 바이오에탄올 판매가 평균치임)



[그림] 국내 휘발유 대체 효과(비발효성당을 이용하지 않는 경우)



[그림] 국내 휘발유 대체 효과(비발효성당을 이용하는 경우)

- 지금까지 국내의 연료용 에탄올 생산기반 및 시장은 구축된 바 없지만, 현재 한국석유 품질관리원 주관으로 연료용 에탄올 시범보급 사업이 진행 중이므로 2011년도 이후에는 국내에서 상용화가 시작될 것으로 예측 됨
- 바이오디젤과 달리 바이오에탄올은 혼합비율에 제한이 있어 상용화 초기에 의무혼합비율이 3% 이상이 될 것으로 판단되며, 혼합비율을 3%(E3) 가정할 경우 국내 수요량은 약 30만 kL에 달하게 되므로 급격한 수요 창출 및 심각한 공급난이 예측됨
- 전 세계 바이오 에탄올 생산량은 2005년 한 해에만 전년보다 생산량이 무려 10%나 증가
 - 2005년 이후 미국과 브라질을 제외한 국가의 바이오 에탄올 생산이 폭발적으로 증가. 핀란드는 2005년에 전년 대비 바이오 에탄올을 생산량이 879%나 증가.

구 분	2005년 시장규모	2011년 시장규모(예상)
EU 시 장 규 모	9.46억 리터	45억 리터
한 국 시 장 규 모	-	7.8만 톤

* 산출근거 : EU - European BioFuels, Frost & Sullivan, 2005.08.

- 미국의 2007년 바이오에탄올 생산량은 6.7 million gallon으로 전년대비 30% 폭증
 세계 주요국(미국, 일본, 중국 등) 휘발유 시장규모: 약 11억 kL/년
 - * 세계 휘발유 시장규모의 5% 대체 가정: 약 5,500만 kL/년
 - * 에탄올 가격: 약 660원/L (2007.3월 미국 Fuel Ethanol Market Price, Source : California Energy Commission 홈페이지)
 - * 세계 시장은 약 33조원(현재), 약 40조원(2015년)에 달할 것으로 전망

2.2 해조류를 탄소흡수원으로 활용 CO₂ 감축

- 지구온난화에 대비한 이산화탄소 저감 및 기후변화협약 관련 대외 무역 규제에 적극 대응할 수 있으며, 국제적 규제인 교토의정서, 발리기후협약에 따른 온실가스 감축을 이행함으로써 탄소 배출권 거래제도에 우위성을 점할 수 있다.

[표] 해조류 바이오매스 활용을 통한 온실가스 저감 효과 산출

단계별 목표	해조류 양식장 (천ha)	양식장 생산성 (ton/ha)	해조류 생산량 (천ton)	건량 ¹⁾	탄소 제거량 ²⁾ (천ton)	CO ₂ 제거량 ³⁾ (천ton)	탄소 배출권 가격(million \$)	
현재	110	50	5,500	550	130	476	15	
2014	250	200	50,000	5,000	1,180	4,327	134	
2020	500	250	125,000	12,500	2,950	10,817	335	
2030	Case I	700	300	210,000	21,000	4,956	18,172	563
	Case II	500	300	150,000	15,000	3,540	12,980	402

1) 생산량의 10% 기준

2) 갈조류 탄소구성비 23.6% 기준

3) '06년 기준 EU에서 거래가 되고 있는 온실가스 배출권의 거래가격 \$31/ton 기준

- 2014년 해조류 5,000천톤(건량 기준) 생산 시 4,327천 톤 CO₂ 감축 ⇒ 134백만 달러 온실가스 배출권 확보 효과
- 2020년 해조류 12,500천톤(건량 기준) 생산 시 10,817천 톤 CO₂ 감축 ⇒ 335백만 달러 온실가스 배출권 확보 효과

2.3 해조류에 농축된 유가금속(우라늄, 리튬) 회수

- 금속자원을 수입에 의존하는 우리나라는 이를 안정적으로 확보할 수 있는 방안이 요구된다. 따라서 부존 육상자원이 빈약한 우리나라로서는 무한한 자원의 보고로서 해양자원의 개발이 필요하다.
- 리튬은 최근에 휴대용 전자제품이 개발됨에 따라 배터리 재료로서 수요가 급증하고 있으며, 우라늄은 원자력 발전의 핵연료로서 중요한 위치를 차지하고 있는 원소로서 특히 2020년부터 육상자원으로부터 공급되는 우라늄의 수급균형이 붕괴될 것으로 예상되고 있어 해조류 바이오매스가 함유하고 있는 유가금속의 회수를 고려할 필요가 있다.

[표] 해조류 바이오매스 활용을 통한 유가금속 회수 산출

단계별 목표		해조류 양식장 (천ha)	양식장 생산성 (ton/ha)	해조류 생산량 (천ton)	우라늄 회수 ¹⁾ (ton)	리튬 회수 ²⁾ (ton)
현재		110	50	5,500	16.5	935
2014		250	200	50,000	150	8,500
2020		500	250	125,000	375	21,250
2030	Case I	700	300	210,000	630	35,700
	Case II	500	300	150,000	450	25,500

- 1) 해수에 용존하는 U(우라늄)의 농도 0.003 mg/L), 1,000배 농축 기준으로 계산
 2) 해수에 용존하는 Li(리튬)의 농도 0.17 mg/L), 1,000배 농축 기준으로 계산
 3) 유효신, KISTI 기술동향 분석보고서 "해수로부터 미량 유가금속(U, Li) 회수" (2002).

- 우라늄 : '14년 150톤 ⇒ '20년 375톤 회수가능
- 리튬 : '14년 8,500톤 ⇒ '20년 21,250톤 회수 가능

2.4 새로운 일자리 창출 효과

- 해조류 바이오매스를 이용함으로써 재생 가능한 산업시스템을 형성할 뿐만 아니라 어업 및 양식업 관련 종사자에게 새로운 고용창출 기회 제공 및 사회적 편익 증가를 기대할 수 있다.

[표] 해조류 바이오매스 관련 예상 고용창출 효과

단계별 목표	해조류 양식장 (천ha)	양식장 생산성 (ton/ha)	해조류 생산량 (천ton)	에탄올 생산량 (억L)	고용창출 효과 ¹⁾ (명)	고용창출효과2)			
						양식인력 (명)	생산인력 (명)	합계 (명)	
2014	250	200	50,000	5.23	1,700	10,000	1,200	11,200	
2020	CaseI	500	250	125,000	15.63	5,200	12,500	3,600	16,100
	CaseII	500	250	125,000	22.66	7,500	12,500	5,300	17,800
2030	CaseI	700	300	150,000	27.80	9,200	14,700	6,500	21,200
	CaseII	500	300	210,000	37.74	12,500	10,500	8,800	19,300

- 1) US DOE & USDA(2006) 발표자료에 의하면 바이오에탄올 10억 gal 당 10,000명~20,000명 고용창출 가능. 본 자료에서는 10억 gal 당 15,000명 고용창출 기준으로 계산
 2) 해조류 양식은 1인당 매출액 1억원 기준, 에탄올 생산은 1인당 매출액 3억원 기준으로 계산

- 양식인력 : '14년 10,000명 ⇒ '20년 12,500명 고용창출
- 생산인력 : '14년 1,200명 ⇒ '20년 4,500명 고용창출

3. 사회·문화적 파급효과

○ 세계적으로 UR 정책 실시로 말미암아 비교적 천연자원이 부족한 우리나라의 실정을 고려하여 볼 때 종래의 방법에 의한 수산자원의 생산과 이용은 더 이상 국제사회에서의 경쟁력을 기대할 수 없다. 따라서 보다 고부가가치가 있는 제품을 생산하기 위하여 분자생물학, 유전공학, 생물공학적 기법 등의 High-Tech.을 이용한 수산생물자원으로부터의 기능성 물질개발을 통한 수산자원의 부가가치를 향상시킨다.

○ 갈조류에 다량 함유되어 있는 Phlorotannin류의 높은 항산화능은 젊고 탄력있는 피부를 유지하기 위한 여성들의 주름방지용 원료로 개발함으로써 여성들을 위한 미용기능성 소재로서 활용가능하다.

제 5 장 기획성과물의 활용방안

1. 국가정책 측면

- 해조류 바이오매스 개발, 생산 관련 일자리 창출, 해조류 바이오매스 생산단지 조성 등의 해조류 바이오매스 자원의 개발을 위한 국가정책을 수립하는데 기여할 수 있을 것이다.
- 친환경 신성장동력으로서의 해조류 바이오매스 이용 계획을 마련하는데 일조할 것으로 판단되며 이를 통해 탄소배출권 확보를 통한 국가 경쟁력 확보 및 신성장 동력원의 한 축을 담당할 수 있을 것이다.
- 본 기획성과물은 해조류 바이오에너지의 중요성을 공유하고 성공적인 본 연구사업 수행을 위한 방향을 설정하는데 활용할 수 있다.

2. 연구개발 측면

- 해조류의 탄수화물의 분해효소 및 당화공정 개발은 생화학, 분자생물학, 미생물학, 단백질공학, 생물화학공학 등 다양한 분야의 기술이 요구되므로 전세계적으로 융합형 학문 연구의 트렌드와 같이 융합연구개발이 꼭 필요하다. 그리고 효율적인 연구개발을 위해서는 기질인 해조류의 특성과 성분에 대한 분석과 표준화가 선행되거나 같이 진행되어야 한다. 따라서 기초와 응용분야가 아우러질 수 있는 형태로 연구가 진행되어야 좋은 성과를 빨리 낼 수 있을 것이다.
- 전세계적으로 해조류 탄수화물의 분해효소에 대한 연구개발은 미미한 실정이다. 따라서 새로운 효소의 개발 시 연구결과의 지적재산권 확보에 보다 유리한 환경을 조성할 것으로 예상된다.
- 본 기술개발의 완성으로 전처리/발효부산물의 생리활성물질을 기능성 소재로 활용하며, 나아가서는 의약품 제조를 위한 선도물질로 활용가능하다. 또한 전처리/발효부산물 중의 비발효성 당류를 전환시켜 새로운 기능성을 지닌 올리고당 또는 당유도체를 상품화할 수 있다.
- 본 기획성과물은 해조류 바이오매스의 그린 에너지화와 통합적 활용을 목표로 한 본 연구사업을 기획하고 추진하는데 있어서 기본자료로 활용될 수 있으며, 해조류를 단순히 에너지자원화 하는 것보다는 해조류에 함유된 모든 유용성분들을 분별하여 활용하는데에 초점을 맞추어서 작성되었으므로 여러 가지 전공을 가진 다기관, 다양한 전문가들이 참여를 유도하는 기본자료로서 활용될 수 있다.

3. 산업화 측면

- 해조류의 탄수화물을 에너지 생산을 담당한 미생물에 의해 발효가 가능한 당이나 중간 대사체로 전환하는 것은 산물인 에너지의 수율과 생산성에 직접 영향을 미치는 것으로 해조류 바이오에너지의 생산비용에 결정적인 역할을 한다. 따라서 해조류 바이오에너지의 산업화를 위해서도 반드시 필요한 분야이다.
- 해조류의 탄수화물을 이용한 바이오에너지 생산이 본격화될 경우 해조류 탄수화물의 분해 효소에 대한 수요는 급격히 증대될 것으로 기대된다. 특히 목질계 바이오에너지 생산공정을 보더라도 원료의 특성상 당화공정에 이용되는 효소의 비용이 아주 크다. 따라서 효소 생산기술에 대한 지적재산권을 확보할 경우 국내에서의 생산 이외에도 해외 유수의 효소회사에 기술이전 등을 통해서 수익을 올릴 수 있을 것이다.
- 해양생물자원으로부터 부가가치가 높은 소재 추출 기술개발과 기술 확보를 통해 생명공학 기술의 활성화 및 해양 자원의 효과적인 이용을 추구함으로써 우리나라의 해양생물 산업 성장이 예상된다. 뿐만 아니라 관련 핵심 기술에 대하여 발명 특허를 출원하여 산업재산권을 확보함으로써 대외 국가 기술 경쟁력이 증대된다.
- 해조류의 그린에너지화는 부분적인 기술에 의한 단기사업이 아니며 지금까지와는 다른 차원의 해조류 대량양식 기술과 해조류 중의 모든 유용성분들의 활용을 극대화 할 수 있는 통합적인 기술의 개발이 선행되어야만 산업적으로 성공할 수 있다. 따라서 본 기획성과물은 해조류의 통합적 활용을 통한 에너지 및 유용물질의 제품화 로드맵으로 활용할 수 있다.

제 6 장 결론 및 제언

- 해조류는 육상식물의 경우처럼 식량문제를 촉발시키거나 산림자원의 경우처럼 자원을 고갈시키지 않는 자원으로 유망한 바이오매스로서의 개발이 기대되고 있는 자원이다. 바이오매스로 이용하기 위한 해조류 대량 양식기술은 우리나라에서 기술적인 우위를 선점하고 있으며, 현재로서는 바이오매스 가운데 경제성 있는 생산단가에 도달할 수 있는 유일한 대안이라 할 수 있을 것이다.
- 특히 우리나라의 해조류 양식기술 및 생산량 면에서 세계 4위 수준의 인프라를 보유하고 있는 실정을 감안해 볼 때, 해조류 바이오매스의 통합적 활용방안에 대한 연구개발 투자가 이루어질 경우 성공가능성이 매우 높다고 판단된다.
- 그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 바이오에너지 및 고부가 물질 생산에 적합한 해조류 종류, 전처리/당화 공정, 생산공정에 대한 기초자료 및 연구결과물이 거의 전무한 실정이다.
- 본 기획사업에서는 해조류 바이오매스를 활용하기 위한 여러 기술들을 살펴보았으며, 크게 해조류 대량양식, 해조류 전처리 및 당화기술, 해양 바이오연료 생산기술, 전처리/발효 부산물 활용기술로 분류하여 기술의 세부내용을 살펴보았다.
- 해조류 대량양식에 있어서 국내에 적합한 우수종을 선발하고 개량하는 일이 우선되어야 하며 생산단가 측면에서 볼 때 산업용 대량양식 생산시스템을 구축해야만 한다. 이 때 해조류 대량양식에 의해서 야기될 수 있는 해양생태계 파괴를 염두에 두고 양식 시스템을 개발해야 할 것이다.
- 해조류 전처리 및 당화기술은 바이오연료 생산과 직결되어 있어 체계적인 연구개발이 필요하다고 판단된다. 특히, 전처리 방법에 따른 생성물의 데이터베이스도 충분히 갖추고 있지 않은 실정이어서 이에 대한 연구의 필요성이 대두되었다. 당화기술의 경우 다양한 기질로 구성된 해조류에 맞춤형의 효소 개발이 필요하다고 판단된다.
- 해양 바이오연료 생산기술은 기존의 목질계 바이오매스에 적용되었던 많은 기술들이 적용 가능하나 이에 대한 선행연구가 제대로 수행되지 않아 아직까지 정확한 데이터를 산출하기 어려운 실정이다. 특히 해조류의 경우 다양한 바이오연료 중 어떤 형태의 연료에 적합한 원료인지를 판단하기 어려우므로 여러 접근방법에 대한 선행연구가 필요하다고 판단된다.
- 해조류 전처리/발효 부산물 활용기술은 해조류 바이오매스를 활용하는데 있어서 매우 중요한 역할을 담당할 것으로 판단된다. 왜냐하면 여러 가상 시나리오를 가지고 판단해 볼 때 경제성을 가지는 해양바이오연료를 생산하는 공정의 개발이 쉽지 않을 것으로 예상되며 이

를 해결하기 위하여 폐기물로 처리하는 것이 아니라 남아있는 유용자원을 최대한 활용해야 할 것이다. 특히, 생리활성물질, 유가금속(우라늄, 리튬 등), 기능성 식품 등의 부가가치가 높은 물질을 함께 개발해야만 할 것이다.

- 지금까지 언급한 여러 기술들을 평가해보건대, 대량양식된 해조류로부터 전처리 및 당화, 발효공정 등을 통해 바이오에너지 및 부가산물을 생산하는 것은 각 단계에서의 기술개발이 극대화되고 단계별 비용이 최소화 되어야 산업화가 가능하다. 따라서 다양한 분야의 기술과 전문가가 참여하는 방향으로 국가의 연구개발이 기획되고 실행되어야 할 것이다.
- 또한 이와 같은 연구개발을 위하여 단순한 학문적 영역의 합치에 의한 연구개발에의 참여가 아니라 반드시 선행연구결과와 해당분야에 대한 최소한의 경험 및 명확한 비전을 가진 연구자들이 주도적으로 참여하여야 국가 연구비 투자의 낭비 없이 우수하고 실용적인 결과를 생산해 낼 수 있을 것으로 생각된다.
- 종합해보건대, 해조류 바이오매스는 분명 국내에 적합한 바이오에너지를 생산하는데 적합한 최적의 원료라고 판단된다. 하지만 기술적 측면 및 경제적 측면을 볼 때 단순히 에너지 생산만을 고려할 것이 아니라 통합적 활용기반의 마련이 시급하다고 결론지어진다. 그러므로 『해조류 바이오매스의 확보 및 통합적 활용기반 기술 확보』를 통한 연구개발이 수행될 필요성이 있으며 연구가 성공적으로 진행될 경우 수산업의 녹색 혁신을 통한 수산바이오기반 녹색산업 강국으로 성장할 수 있을 것이다.



[그림] 『해조류 바이오매스의 확보 및 통합적 활용기반 기술 확보』의 비전

- 향후 해조류 바이오매스의 통합적 활용 및 그린에너지화를 위한 중과제 규모의 과제를 도출하였으며 2020년까지의 예산안을 작성하였다. 이와 같은 연구들이 정부 주도 하에 본격적으로 착수되어야 할 것이다.

[표] '09~'20년 해조류 바이오매스 과제 도출 및 예산안

구분	중과제 명	세부과제수 ('10년 이후)	예산 (억원/년)					
			'09	'10	'11	'12	'13~ '16	'17~ '20
통합 활용	해조류 자원의 통합적 활용을 위한 database 구축 및 표준화	2	1.5	5	4	4	-	-
	해조류 바이오매스의 화학적 전처리/당화기술 개발	2		6	5	5	40	130
	해조류 바이오매스 당화효소 및 공정개발	2		6	5	5		
	해조류 유용성분 및 부산물 활용 극대화를 위한 통합공정 개발	2		4	5	10		
그린 에너지 지화	해조류 바이오매스를 이용한 알콜 생산 균주 및 발효기술 개발	3	3.5	8	7	7	60	
	해조류 바이오매스 혐기성 소화에 의한 혼합알콜 생산기술개발	3		8	7	7		
	해조류 바이오매스 급속 열분해를 통한 바이오오일 생산기술개발	3		8	7	7		
	계	17		5	45	40		45

참 고 문 헌

- Ajisaka, T., Chiang, Y.M. Recent status of *Gracilaria* cultivation in Taiwan. *Hydrobiologia*, **260/261**, 335-338 (1993)
- Angel P, Karin M. The role of Jun Fos and the AP-1 complex in cell-proliferation and transformation. *Biochim Biophys Acta*. 1991;1072:129-157.
- Armisen, R., Galatas, F. Production, properties and uses of agar. In Production and utilization of products from commercial seaweeds. In: Fisheries technical paper (ed. McHugh D.J.) 288, 1-57. FAO, Rome. (1987)
- Athukorala Y, Kim KN, Jeon YJ. Antiproliferative and antioxidant properties of an enzymatic hydrolysate from brown alga, *Ecklonia cava*. *Food Chem Toxicol*. 2006;44(7):1065-1074.
- Bachelor MA, Bowden GT. UVA-mediated activation of signaling pathways involved in skin tumor promotion and progression. *Semin Cancer Biol* 2004;14:131-138.
- Balogun E, Hoque M, Gong P, Killeen E, Green CJ, Foresti R, Alam J, Motterlini R. Curcumin activates the haem oxygenase-1 gene via regulation of Nrf2 and the antioxidant-responsive element. *Biochem J*. 2003;371:887-895.
- Beress, A., Wassermann, O., Bruhn, T., Beress, L., Kraiselburd, E.N., Gonzalez, L.V., Demotta, Bird, K.T., Chynoweth, D.P., Jerger D.E., *J. Appl. Physicol.* **2**, 207-213 (1990)
- Bocanegra A, Benedi J, Sanchez-Muniz FJ. Differential effects of konbu and nori seaweed dietary supplementation on liver glutathione status in normo- and hypercholesterolaemic growing rats. *Br J Nutr*. 2006;95(4):696-702.
- Brinkhuis, B.H., Levine, H.G., Schlenk, C.G., Tobin S. *Laminaria* cultivation in the far east and north America. In: Seaweed cultivation for renewable resources (eds. Bird, K.T., Benson, P.H.), 107-146. Elsevier, Amsterdam. (1987)
- Caswell, R.C., Gacesa, P., Lutrell, K.E., Weightman, A.J., *Gene.*, **75**, 127-134, 1989.
- Chang,H., Oehrl,W., Elsner,P. and Thiele,J.J. The role of H₂O₂ as a mediator of UVB-induced apoptosis in keratinocytes. *Free Radic. Res.*, 2003;37:655-663.
- Chen C, Kong AN. Dietary chemopreventive compounds and ARE/EpRE signaling. *Free Radic Biol Med*. 2004;36:1505-1516.
- Chen H, Yan X, Zhu P, Lin J. Antioxidant activity and hepatoprotective potential of agaro-oligosaccharides in vitro and in vivo. *J. Nutr*. 2006;2;5:31.
- Chynoweth, D.P., Fanning, K.T., Srivastava V.J., Biological gasification of marine algae. In: Bird, T., Benson, P.H. (eds), *Seaweed Cultivation for Renewable Resources*. Elsevier Press, Amsterdam, 285-304 (1987)
- Cleaver JE, Crowley E. UV damage, DNA repair and skin carcinogenesis. *Front Biosci* 2002;7:1024-1043.
- Cui Y, Kim DS, Park SH, Yoon JA, Kim SK, Kwon SB, Park KC. Involvement of ERK AND p38 MAP kinase in AAPH-induced COX-2 expression in HaCaT cells. *Chem Phys Lipids*. 2004;129:43-52.
- Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., *Water Res.*, **37**, 4311-4330 (2003)
- de Gruijl FR. Photocarcinogenesis: UVA vs. UVB radiation. *Skin Pharmacol Appl Skin Physiol* 2002;15:316-320.

- Druehl, L.D. Cultivated edible kelp. In: Algae and human affairs (eds. Lembi C.A., Waaland, J.R.), 119-134. Cambridge Univ. Press, New York. (1988)
- Favorov, V.V., *Int. J. Biochem.*, **4**, 107-110 (1973)
- Fujiyama, K., Maki, H., Kinoshita, S., Yoshida, T., *FEMS Microbiol. Lett.*, **126**, 19-23 (1995)
- Gailani MR, Leffell DJ, Ziegler A, et al. Relationship between sunlight exposure and a key genetic alteration in basal cell carcinoma. *J Natl Cancer Inst* 1996;20:349–354.
- Gavino, T. The seaweed resources of the Philippines. In: Seaweed resources of the world (eds. Critchley, T., Masao, O.). JICA, 47-61pp. (1998)
- G.E., Chavez, P.I., *J. Nat. Prod.*, **56**, 478-488 (1993)
- Granda, C.B., Holtzapple, M.T., Luce, G., Searcy, K., Mamrosh, D.L.. *Appl Biochem Biotechnol.* 2009 Jan 28 [Epub ahead of print]
- Guibet, M., Colin, S., Barbeyron, T., Genicot, S., Kloareg, B., Michel, G., Helbert, W., *Biochem. J.*, **404**, 105-114 (2007)
- Hahnenberger, R., Jakobson, A.M., *Glycoconjugate J.*, **8**, 350-353 (1991)
- Hashimoto, W., Miyake, O., Momma, K., Kawai, S., Murata, K., *J. Bacteriol.*, **182**, 4572-4577 (2000)
- Hanisak, M.D. Cultivation of *Gracilaria* and other macroalgae in Florida for energy production. In: Seaweed cultivation for renewable resources (eds. Bird, K.T., Benson, P.H.), 191-218. Elsevier, Amsterdam. (1987)
- Harman D. Free radical theory of aging: the free radical disease. *AGE* 1984;7: 111-131.
- Heck DE, Vetrano AM, Mariano TM, Laskin JD. UVB light stimulates production of reactive oxygen species: unexpected role for catalase. *J Biol Chem* 2003;278:22432–22436.
- Holtzapple, M.T., Davidson, R.R., Lowery, L.L., Granda, C.B., US Patent Application 2008/0121359 A1
- Hoshino, T., Hayashi, T., Hayashi, K., Hamada, J., Lee, J.B., Sankawa, U., *Biol. Pharmacol. Bull.*, **21**, 730-734 (1998)
- Huang MT, Newmark HL, Frenkel K. Inhibitory effects of curcumin on tumorigenesis in mice. *J Cell Biochem Suppl.* 1997;27:26-34.
- Infect. Immun.*, **68**, 3153-3157 (2000)
- Istini, S., Zatinika, A., Sujatmiko, W. The seaweed resources of Indonesia. In: Seaweed resources of the world (eds. Critchley, T., Masao, O.). JICA, 92-98pp. (1998)
- Joe MJ, Kim SN, Choi HY, Shin WS, Park GM, Kang DW, Kim YK. The inhibitory effects of eckol and dieckol from *Ecklonia stolonifera* on the expression of matrix metalloproteinase-1 in human dermal fibroblasts. *Biol Pharm Bull.* 2006;29(8):1735-1739.
- Jones, J.M., Holt, T.J. The cultivation of large brown algae as an energy crop. Report EUR9990EN. Commission of the European communities, Brussels. (1985)
- Kain, J.M. Cultivation of attached seaweeds. In: Seaweed resources in Europe: Uses and potential (eds. Guiry, M.D., Blunden, G.), 309-377. John Wiley and Sons, Chichester. (1991)
- Kain, J.M. Seaweed cultivation in the west is retarded. (ed. Norton, T.A.) Out of the past. British

- Phycol. Soc., 163-180 (2003)
- Kain, J.M., Dawes, C.P. Useful European seaweeds: past hopes and present cultivation. *Hydrobiologia*, **151/152**, 173-181 (1987)
- Kang KA, Zhang R, Lee KH, Chae S, Kim BJ, Kwak YS, Park JW, Lee NH, Hyun JW. Protective effect of triphlorethol-A from *Ecklonia cava* against ionizing radiation in vitro. *J Radiat Res (Tokyo)*. 2006;47(1):61-68.
- Kang, K., Park, Y., Hwang, H. J., Kim, S. H., Lee, J. G., and Shin, H.-C., Antioxidative properties of brown algae polyphenolics and their perspectives as chemopreventive agents against vascular risk factors. *Arch. Pharm. Res.*, 2003;26:286–293 .
- Kim MM, Ta QV, Mendis E, Rajapakse N, Jung WK, Byun HG, Jeon YJ, Kim SK. Phlorotannins in *Ecklonia cava* extract inhibit matrix metalloproteinase activity. *Life Sci*. 2006;5:79(15):1436-1443. Epub 2006 May 7. Links.
- Kim YC, An RB, Yoon NA, Nam TJ, Choi JS. Hepatoprotective constituents of the edible brown alga *Ecklonia stolonifera* on tacrine-induced cytotoxicity in Hep G2 cells. *Arch. Phar. Res*. 2005;28:1376-1380.
- Kundu JK, Surh YJ. Breaking the relay in deregulated cellular signal transduction as a rationale for chemoprevention with anti-inflammatory phytochemicals. *Mutat Res*. 2005;591(1-2):123-146.
- Kyriakis, J.M. and Avruch, J. Mammalian mitogen-activated protein kinase signal transduction pathways activated by stress and inflammation. *Physiol. Rev.*, 2001;81:807–869.
- Leone, J.E. Marine biomass energy project. *Mar. Technol. Soc. J.*, **14**, 12-30 (1980)
- Madgwick, J., Haug, A., Larsen, B., *Acta Chem. Scand.*, **27**, 711-712 (1973)
- Madgwick, J., Haug, A., Larsen, B., *Bot. Marina.*, **21**, 1-3 (1978)
- Matsui, T., Amano, T., Koike, Y., Saiganji, A., Saito, H., "Methane Fermentation of Seaweed Biomass," AICHE Annual Meeting Proceedings, San Francisco, 2006.
- Matsumura, Y. and Ananthaswamy, H.N. Short-term and long-term cellular and molecular events following UV irradiation of skin: implications for molecular medicine. *Expert. Rev. Mol. Med.*, 2002:1–22..
- Matsumura, Y. and Ananthaswamy, H.N. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2004;195:298–308.
- McClure, M.O., Moore, J.P., Blanc, D.F., Scotting, P., Cook, G.M.W., Keynes, R.J., Weber, J.N., Davies, D., Weiss, R.A., *Aids Res. Hum. Retrovir.*, **8**, 19-26 (1992)
- McArdle F, Rhodes LE, Parslew R, Jack CI, Friedmann PS, Jackson MJ. UVR-induced oxidative stress in human skin in vivo: effects of oral vitamin C supplementation. *Free Radic Biol Med* 2002;33:1355–1362.
- Merrill, J.E. Development of nori markets in the western world. *J. Appl. Phycol.*, **5**, 149-154 (1993)
- Merrill, J.E., Waaland, J.R. The seaweed resources of the United States of America. In: *Seaweed resources of the world* (eds. Critchley, T., Masao, O.). JICA, 303-323pp. (1998)
- Miyake, O., Hashimoto, W., Murata, K., *Protein Expr. Purif.*, **29**, 33-41 (2003)
- Mourao, P.A.S., Pereira, M.S., *Trends Cardiovasc. Med.*, **9**, 225-232 (1999)
- Muramatsu, T., Hirose, S., Katayose, M., *Agricultural and Biological Chemistry.*, **41**, 1939-1946 (1977)
- Nagayama, K., Iwamura, Y., Shibata, T., Hirayama, I., and Nakamura, T., Bactericidal activity of phlorotannins from the brown alga *Ecklonia kurome*. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2002;50:889

-893.

- Nagle DG, Ferreira D, Zhou YD. Epigallocatechin-3-gallate (EGCG): chemical and biomedical perspectives. *Phytochemistry*. 2006; 67(17):1849-1855.
- Nishino, T., Nagumo, T., *Carbohydr. Res.*, **214**, 193-197 (1991)
- Nisizawa, K., Fujibaya, S., Kashiwab, Y., *J. Biochem.*, **64**, 25-& (1968)
- North, W.J. Oceanic farming of *Macrocystis*, the problems and non-problems. In: *Seaweed cultivation for renewable resources* (eds. Bird, K.T., Benson, P.H.), 39-67. Elsevier, Amsterdam. (1987)
- Norton, T.A., Melkonian M. and Anderson R.A. Algal biodiversity. *Phycologia*, **35**: 308-326 (1996)
- Obluchinskaya, E.D., *Appl. Biochem. Microbiol.*, **44**, 305-309 (2008.)
- Okada, Y., Ishimaru, A., Suzuki, R., and Okuyama, T., A new phloroglucinol derivative from the brown alga *Eisenia bicyclis*: potential for the effective treatment of diabetic complications. *J. Nat. Prod.*, 2004;67:103-105.
- Ostergaard, C., Yieng-Kow, R.V., Benfield, T., Frimodt-Moller, N., Espersen, F., Lundgren, J.D., Pesentseva, M.S., Kusaykin, M.I., Anastyuk, S.D., Sova, V.V., Zvyagintseva, T.N., *Carbohydr. Res.*, **343**, 2393-2400 (2008)
- Park EJ, Pezzuto JM. Botanicals in cancer chemoprevention. *Cancer Metastasis Rev* 2002;21:231-255.
- Polte T, Tyrrell RM. Involvement of lipid peroxidation and organic peroxides in UVA-induced matrix metalloproteinase-1 expression. *Free Radic Biol Med* 2004;36:1566-1574.
- Raghavendran HB, Sathivel A, Yogeeta RS, Devaki T. Efficacy of *Sargassum polycystum* (Phaeophyceae) sulphated polysaccharide against paracetamol -induced DNA fragmentation and modulation of membrane-bound phosphatases during toxic hepatitis. *Clin Exp Pharmacol Physiol*. 2007; 34(3):142-147.
- Riou, D., CollicJouault, S., DuSel, D.P., Bosch, S., Siavoshian, S., LeBert, V., Tomasoni, C., Sinquin, C., Durand, P., Roussakis, C., *Anticancer Res.*, **16**, 1213-1218 (1996)
- Saegusa J, Kawano S, Koshiha M, Hayashi N, Kosaka H, Funasaka Y, Kumagai S. Oxidative stress mediates cell surface expression of SS-A/Ro antigen on keratinocytes. *Free Radic Biol Med* 2002;32:1006-1016.
- Sakoda, H., Gotoh, Y., Katagiri, H. et al. Differing roles of Akt and serum and glucocorticoid-regulated kinase in glucose metabolism, DNA synthesis, and oncogenic activity. *J. Biol. Chem.*, 2003;278:25802-25807.
- Sander CS, Chang H, Hamm F, Elsner P, Thiele JJ. Role of oxidative stress and the antioxidant network in cutaneous carcinogenesis. *Int J Dermatol* 2004;43:326-335.
- Sarasin A. The molecular pathways of ultraviolet-induced carcinogenesis. *Mutat Res* 1999;428:5-10.[Medline]
- Sawabe, T., Takahashi, H., Ezura, Y., Gacesa, P., *Carbohydr. Res.*, **335**, 11-21 (2001)
- Scheer M, Kuebler AC, Zoller JE. Chemoprevention of oral squamous cell carcinomas. *Onkologie* 2004;27:187-193.
- Shyong EQ, Lu Y, Goldstein A, Lebwohl A, Wei H. Synergistic enhancement of H₂O₂ production in human epidermoid carcinoma cells by Benzo[a]pyrene and ultraviolet A radiation. *Toxicol Appl Pharmacol* 2003;188:104-109.
- Sohn, C.H. *Porphyra*, *Undaria* and *Hizikia* cultivation in Korea. *Korean J. Phycol.*, **8**(2), 207-216

(1993)

Surh YJ. Cancer chemoprevention with dietary phytochemicals. *Nat Rev Cancer* 2003;3:768-780.

Surh YJ, Kundu JK, Na HK, Lee JS. Redox-sensitive transcription factors as prime targets for chemoprevention with anti-inflammatory and antioxidant phytochemicals. *J. Nutr.* 2006;135:2993S-3001S.

Verser D.V., Eggeman T.J., US Patent 7,351,559 (2008)

Watanabe, T., Nisizawa, K., *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries.*, **48**, 243-249 (1982)

Watanabe, T., Nisizawa, K., *Hydrobiologia.*, **116**, 106-111 (1984)

Wei H, Zhang X, Wang Y, Leibold M. Inhibition of ultraviolet light-induced oxidative events in the skin and internal organs of hairless mice by isoflavone genistein. *Cancer Lett* 2002;185:21-29.

Woo-Jung, K., Kim, S.M., Lee, Y.H., Kim, H.G., Kim, H.K., Moon, S.H., Suh, H.H., Jang, K.H., Park, Y.I., *J. Microbiol. Biotechnol.*, **18**, 616-623 (2008)

Yokoyama, S., Jonouchi, K., Imou, K., *Proc. World Acad. Sci. Eng. Technol.*, **22**, 320-323 (2007)

Yu R, V. Hebbar, D.W. Kim, S. Mandlekar, J.M. Pezzuto and A.N. Kong, Resveratrol inhibits phorbol ester and UV-induced activator protein 1 activation by interfering with mitogen-activated protein kinase pathways, *Mol. Pharmacol.* 2001;60:217-224.

Yuan YV, Walsh NA. Antioxidant and antiproliferative activities of extracts from a variety of edible seaweeds. *Food Chem Toxicol.* 2006;44(7):1144-1150.

Zhuang, C., Itoh, H., Mizuno, T., Ito, H., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **59**, 563-567 (1995)

<http://badarosi.momaf.go.kr>

<http://www.customs.go.kr/kcsweb/user.tdf?a=user.tradestatistics>.

<http://www.fao.org>

<http://www.hinsyu.maf.go.jp>

<http://www.kipris.or.kr/kor/main/main.jsp>

연안어장기본조사: 국립수산진흥원 (1988)

한국산 해조류의 목록: 제주대학교 출판부

중국어업연감: 중국농업부어업국. 중국농업출판사