

섬유소분해효소에 의한 중규모 고급폐지재생 탈묵공정

이상목 · 류근갑* · 구윤모†

인하대학교 공과대학 생물공학과

*울산대학교 공과대학 화학공학과

(2000년 2월 18일 접수, 2000년 3월 14일 채택)

Mid-Scale Deinking Process for Office Waste Paper Recycling using Cellulase

Sang-Mok Lee, Keun-Garp Ryu* and Yoon-Mo Koo†

Department of Biological Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Chemical Engineering, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea

(Received 18 February 2000; accepted 14 March 2000)

요 약

Trichoderma reesei Rut C-30에서 생산된 crude cellulase와 이를 다시 단백질 분해효소의 일종인 papain으로 부분 가수 분해한 cellulase를 이용하여 고급폐지의 중규모 탈묵공정을 수행하였다. 이 탈묵공정의 결과를 상업용 탈묵효소인 Novozym 342를 이용하는 효소적 탈묵공정과, 가성소다를 사용하는 전통 화학적 탈묵공정과 비교하였다. 중규모 탈묵공정에서 crude cellulase 농도에 따른 탈묵효율은 CMCase activity 기준 3 units/g Oven Dry Paper에서 백색도(brightness)와 여수도(freeness)가 최대값을 보였다. 소규모에 비해 물리적 강도와 백색도가 높았으나 여수도와 수율은 낮았다. 중규모의 경우 3 units에서 백색도와 여수도에서 최적인 반면, 소규모의 경우는 2 units의 경우가 최적임을 보였다. Papain 처리된 효소에 의한 탈묵은 Novozym 342와 비슷한 결과를 보였고, 가성소다를 사용하는 기존의 탈묵공정에 비해서는 백색도와 여수도는 우수하였으나 물리적 강도에서는 다소 낮았고, 수율면에서도 낮은 결과를 나타냈다. 본 실험에서 *Trichoderma reesei* RUT C-30에 의해 생산된 crude cellulase를 papain으로 처리한 효소의 endo 성분과 exo 성분의 조합비율이 상업적으로 생산되는 탈묵효소(Novozym 342)와 비슷하게 나타났으며, 이는 경제성있는 탈묵용 효소로서의 가능성을 보여주었다.

Abstract – Enzymatic deinking of office-waste paper was studied using crude cellulase and papain-hydrolyzed cellulase from *Trichoderma reesei* Rut C-30 in small-scale and mid-scale. The results were compared with deinkings using commercial enzyme(Novozym 342) and conventional chemical methods. Maximum brightness and freeness were obtained at 3 units/g Oven Dry Paper(ODP) of CMCase activity using crude cellulase in mid-scale deinking experiments. The deinked pulp had higher physical strength and brightness, and lower freeness and yield than the pulp deinked in small scale. In small scale deinking, maximum brightness and freeness were obtained at 2 unit/gODP. Deinking by papain-hydrolyzed cellulase showed similar results with those by Novozym 342. It was better in brightness and freeness, but showed lower physical strength and yield, than the conventional deinking by sodium hydroxide. The ratio of endo-1,4-glucanase and exo-1,4-glucanase components in papain-hydrolyzed cellulase from *Trichoderma reesei* Rut C-30 was similar to that of commercial enzyme, Novozym 342, implicating a successful application as a deinking enzyme.

Key words: Cellulase, Enzymatic Deinking, Papain, Brightness, Freeness, Physical Strength

1. 서 론

인류가 직면한 가장 큰 문제는 자원의 고갈과 환경오염문제라고 할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 연구의 주된 중심과제는 환경친화적인 공정기술의 개발과 자원의 효율적인 재활용이다. 폐지의 재활용에 대한 연구는 지구 산림자원의 보전과 환경친화적 측면에서 이미 여러 국가에서 이루어지고 있다. 펄프 및 제지산업에서 효소의 이용은

이미 오래전부터 활발한 연구가 진행되고 있으며, 효소의 기능으로는 펄프의 표백, 폐지재생시의 탈묵, 리그닌 제거, pitch control 등이 있고, 사용되는 효소는 cellulase, hemicellulase, xylanase, lipase, peroxidase 등이 보고되고 있다[1, 2]. 이러한 효소의 기능으로 인하여 일부 선진국에서는 효소의 상업적 이용이 보고되고 있으며, 특히 환경친화적인 기술개발의 필요성이 대두되고 있는 펄프 및 제지산업에서 효소의 이용은 더욱 늘어날 것으로 사료된다. 최근 들어, 사무기기의 사용증가로 인한 고급폐지의 양은 해마다 증가하고 있으며, 이러한 사무용 고급폐지는 수거 및 분류가 용이하고, 무엇보다도 양질의 천연펄프로 제조되었기

†E-mail: ymkoo@inha.ac.kr

때문에 재생 후에도 양질의 재생펄프를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이에 사무용 고급폐지의 재생 방법에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으나, 향상된 인쇄기술의 보급과 인쇄시 높은 열을 이용하여 종이의 표면에 잉크입자를 정착시키는 toner의 사용으로 인하여 가성소다를 주로 이용하는 기존의 탈묵방법으로는 잉크의 효율적인 제거가 용이하지 않으며, 이러한 문제를 해결하기 위해서 고급폐지의 탈묵공정에 효소를 사용하는 연구결과가 보고되고 있다[3-5]. 이들 보고에 의하면 탈묵공정시 효소의 사용으로 얻을 수 있는 장점은 재생펄프의 강도와 백색도가 기존의 가성소다를 이용하는 탈묵방법에 비해서 우수하다는 것이다[3]. 특히 효소에 의한 탈묵방법은 기존의 가성소다를 사용하는 탈묵방법의 문제점인 재생펄프의 황변 현상을 해결하기 위한 표백제의 과다 사용으로 인한 수질오염 감소효과와 백색도 증가를 기대할 수 있다[7].

폐지의 탈묵에 사용되는 효소로 주로 cellulase 및 xylanase가 보고되고 있으며[1, 2], 특히 cellulase에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. Cellulase는 여러 bacteria 및 곰팡이류에서 생산되고 있으며, soft rot fungus의 일종인 *Trichoderma* sp.에서 생산되는 cellulase가 활성이 높은 것으로 보고되고 있다. Cellulase는 일반적으로, cellulose chain을 무작위적으로 가수분해하여 cellobiose와 glucose를 생성하는 endo- β -1,4-glucanase(CMCase), cellulose chain의 비환원성 말단기에 작용하여 cellobiose를 생성하는 exo- β -1,4-glucanase(Avicelase), 그리고 cellobiose를 분해하여 glucose를 생성하는 β -glucosidase(Cellobiase)로 분류하고 있다[9, 10]. Jeffries 등[3]은 cellulase에 의한 탈묵효과는 섬유소 가수분해시 섬유소 표면에 강하게 흡착되어 있는 잉크 입자가 제거되는 peeling effect로 설명하고, cellulase는 섬유소의 표면에 흡착하기 때문에 제거된 잉크 입자의 재부착을 방해하여 부유 및 세척법에 의한 잉크입자의 배출을 용이하게 한다고 보고하고 있다. 그러나, *Trichoderma viride*에서 분리한 endo- β -1,4-glucanase와 exo- β -1,4-glucanase를 사용한 고지 탈묵시 endo- β -1,4-glucanase와 exo- β -1,4-glucanase의 synergism에 의한 가수분해 효과를 보고하고 있다[11]. 폐지재생공정에 사용하고 있는 cellulase들은 조효소 형태로 되어 있으며, exoglucanase와 endoglucanase 사이의 synergism 효과에 의해서 결정형 cellulose인 펄프가 분해되는 것으로 알려져 있다. 따라서 cellulase에 의한 펄프의 손상을 줄이면서 탈묵의 효과를 높이기 위해서는 펄프 cellulase의 말단에 작용하여 cellobiose를 생산하는 exoglucanase를 억제할 필요성이 있다. *Trichoderma reesei*가 생산한 exoglucanase의 구조는 cellulose 흡착 domain과 catalytic domain으로 이루어져 있고, 단백질분해효소의 일종인 papain이 이들 연결부위를 절단할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 papain에 의해 처리된 cellulase는 exoglucanase의 Avicel 분해활성은 줄었으나, endoglucanase의 분해활성은 감소하지 않았다고 보고되었다[11, 14, 15].

본 연구에서는, cellulase 활성이 우수한 *Trichoderma reesei* Rut C-30에서 분리한 crude cellulase와 papain으로 가수분해하여 endo 비율을 높인 cellulase를 이용하여, 소규모와 중규모에서 고급폐지의 탈묵공정 및 폐지의 물리적 강도와 백색도 및 여수도에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 또한 기존의 가성소다를 이용하는 탈묵방법 및 상업적으로 시판되고 있는 효소를 사용하는 방법과 탈묵 특성을 비교하였다.

2. 실험

2-1. 사용효소

본 연구에 사용한 cellulase는 *Trichoderma reesei* Rut C-30을 fermenter(2.5L, Korea Fermenter Co.)에서 배양하여 얻은 crude cellulase를 투석을 이용하여 정제한 enzyme과, 단백질 분해효소인 papain을 처리하여 endo-cellulase의 비율을 증가시킨 enzyme을 사용하였다. Cellulase activity 측정을 위하여 CMCase activity 측정방법을 이용하였으며[16, 17], 탈묵공정에 이용되는 효소의 기준량은 CMCase activity unit을 기준으로 하였다. 효소의 unit은 1분 동안 1 μ mole의 환원당(포도당)을 생산할 수 있는 효소의 양으로 정의하였다. CMCase activity가 최대가 되는 조건인 pH 5.0과 온도 50°C에서 각각의 효소능을 측정하였다. 또한, 생산된 효소의 탈묵효율을 비교하기 위해서 상업적으로 생산되고 있는 Novozym 342(Novo Nordisk Co.)를 사용하였다.

2-2. 탈묵공정

본 연구에 사용된 지료는 white ledger 재질의 복사 용지(Hansol Co.)를 사용하였으며, Laser printer(Hewlett Packard Co.)를 이용하여 균일하게 양면 복사하였다. 재생공정 중에서 일차적으로 지료의 표면에 점착된 toner를 기계적인 마찰력으로 제거하는 공정으로, 해리도를 높이기 위해서 해리공정 전에 presoaking 공정을 첨가하였다. 효소 탈묵공정의 조건을 Table 1에 나타내었다. Presoaking에서는 50°C의 sodium acetate buffer(pH 5.0)에서 지료를 2시간 가량 충분히 적셔주었다. Dry oven에서 건조된 건조지료(Oven Dry Paper; ODP) 30g을 0.1 M sodium acetate buffer(pH 5.0) 용액 1L에 침적하여 펄프농도(consistency)가 3% (W/V)가 되도록 한 후 표준헤리기(TAPPI standard)에 넣어 pulping하였다.

Pulping시 건조지료 기준으로 0.2%/gODP(V/W)의 계면활성제를 넣어 기계적 pulping에 의한 잉크의 박리가 용이하도록 하고, pulping 후 균일한 교반이 이루어질 수 있도록 제작된 반응기(0.5 L, 3 L)에 넣고 50°C에서 효소를 첨가하여 40분 동안 반응하였다. 효소반응을 거친 펄프는 0.8%(W/V)의 농도가 되도록 희석한 후 실험실에서 제작된 부유기(flotation cell, 0.85 L, 8.5 L)에 넣어 분리된 toner 입자를 제거하였다. 생산된 효소의 사용량은 CMCase activity를 기준으로 1-5 unit/gODP이 되도록 첨가하여 각 사용량에 따른 탈묵 효율 및 물리적 강도의 변화를 살펴보았다. Novozym 342를 이용한 탈묵시 모든 조건은 생산 효소의 탈묵공정과 동일하게 유지하였으며, 효소 사용량은 제품사양서에서 요구하는 0.1%/gODP(V/W)으로 하였다. 대조군(control) 실험의 경우 모든 조건은 효소를 이용하는 탈묵공정의 조건과 동일하게 유지하되 단지 효소를 첨가하지 않고 탈묵공정을 수행하였으며, 가성소다를 이용하는 기존의 탈묵공정은 가성소다 1%/gODP, sodium silicate 3%/gODP, hydrogen peroxide 1%/gODP를 첨가하여 탈묵하였다[17].

2-3. 수초지의 제조

각각의 공정을 거친 펄프는 TAPPI standard T 205 sp-95에 준하여 목표 평량 100 g/m²가 되도록 수초지를 제조하고, 백색도 및 물리적

Table 1. Pulping, enzyme reaction and flotation conditions in enzymatic deinking process

Process	Consistency*(%)	Temperature(°C)	Time(min)	Air flow rate(L/min)
Pulping	3	50	15	-
Enzyme reaction	3	50	50	-
Flotation(0.85 L)	0.8	40	5	1.5
Flotation(8.5 L)	0.8	40	5	3

*Pulp concentration in buffer solution(w/v %)

강도를 측정하였다. Blank는 pulping과정을 거친 펄프를 부유기에서 탈묵을 거치지 않고 수초지로 제조된 것으로 하였고, 대조군은 효소 탈묵공정과 동일한 탈묵조건을 유지하고 효소를 첨가하지 않은 것으로 수초지를 제조하였다.

2.4. 여수도(CSF), 백색도(Brightness) 및 물리적 강도(Physical strength)의 측정

수초지의 백색도는 Hunter Brightness meter(Doseki Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 여수도의 측정은 Canadian Standard Freeness meter(Doseki Co., Japan)를 이용하여 측정하였으며, 물리적 강도의 경우 파열지수(Burst Index), 인장지수(Tensile Index) 및 인열지수(Tear Index)를 각각 TAPPI standard T 403 om-91, T om-88 및 T om-88의 방법에 의해서 각각의 강도를 측정 한 후, 수초지의 평량으로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Papain 처리된 cellulase와 정제된 cellulase에 의한 백색도 및 물리적 강도의 비교

탈묵공정이 수행되는 온도 및 수소이온농도 등 공정조건은 탈묵을 위한 섬유소 분해효소의 활성에 큰 영향을 미친다. CMCase activity를 기준으로 하는 crude cellulase의 활성은 pH 5와 50 °C에서 최대를 보이고 있다[17]. *Trichoderma* sp.가 생성하는 crude cellulase는 일정한 endo, exo의 혼합비를 유지하며, endo, exo의 혼합비에 따라서 재생펄프의 물리적인 강도가 변화하며 탈묵공정시 물리적 강도를 향상시키기 위하여 exo- β -1,4-glucanase의 활성을 억제할 필요가 있다. CMCase와 avicelase activity의 비율로 나타낸 endo, exo 성분비는 투석에 의해 정제된 cellulase의 경우 18.7:1이었으며, papain으로 처리된 cellulase의 경우 38.5:1이었다. 두 가지의 endo, exo 성분비가 서로 다른 효소의 비교실험은 소규모 부유기(0.85 L)에서 측정하였다. 한 등[17]에 의하면 물리적 강도와 백색도의 지수가 효소농도 2 units/gODP에서 최대를 보임으로 2 unit/gODP에서 물리적 강도를 비교 측정하였다. 탈묵처리 효소에 대한 물리적 강도의 비교는 Fig. 1에 나타내었다. Dialyzed cellulase(Prep 2)보다 endo의 비율을 높이기 위해 papain 처리된 cellulase(Prep 1)가 더 높은 물리적 강도를 보이고 있다. 이것은 endo- β -1,4-glucanase는 비결정성 부위의 분해에 의한 미세섬유량의 증가와 이에 따른 장섬유량의 감소를 유도하며, 미세섬유의 증가는 인장강도의 증가를 유도하기 때문이다. Exo- β -1,4-glucanase의 주 생성물은 cellobiose로서 endo- β -1,4-glucanase보다 많은 환원당을 생성한다. Papain처리된 효소에 의한 탈묵공정에서 펄프의 물리적 강도 증가 요인은 섬유상의

Table 2. Yield, freeness and brightness of deinked pulp using either papain-hydrolyzed cellulase(Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2)

	Prep 1	Prep 2
Yield(%)	89.41	91.45
Freeness(mL)	695	698
Brightness difference(%)	8.4	7.8

비결정성 영역과 결정성 영역의 상관 관계로 설명된다. 즉, 비결정성 영역을 가수분해하여 미세섬유를 생성하는 endo- β -1,4-glucanase가 특정 농도 이상인 경우 미세섬유의 양은 증가되나 상대적으로 쉽게 가수분해되지 않은 결정성 영역의 증가를 가져오기 때문에 부유시 펄프의 물리적 강도가 감소하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 endo- β -1,4-glucanase와 exo- β -1,4-glucanase의 적절한 조합이 펄프 강도 증가에 영향을 준다는 이전의 연구 보고와 일치한다[9, 10]. 두 실험군에 대한 수율과 백색도, 여수도의 비교 실험결과는 Table 2에 나타내었다. 여수도의 측면에서는 비슷한 결과를 나타내고 있으나, 수율은 정제된 효소로 탈묵한 결과가 높고, 백색도에서는 낮은 결과를 나타내고 있다. 이 결과는 부상부유시 미세섬유의 방출과 보다 많은 양의 잉크입자가 빠져나가기 때문인 것으로 해석한다. 여기서 수율이란 탈묵과정에서 들어가는 지료의 총량에 대한 탈묵 후의 지료량의 비를 나타내며, 백색도의 차이(brightness difference)는 100%의 백색도를 기준으로 하여 부상부유전 백색도와 부상부유 후 백색도의 차를 나타낸다. 또한, 여수도는 1,000 mL를 기준으로 하여 지료액 내 미세섬유의 농도에 따라 변하는 여과액의 부피를 말한다.

3-2. 효소를 사용하는 소규모와 중규모 탈묵공정의 비교

백색도는 환경적 측면에서 탈묵공정 중 가장 중요한 인자라 할 수 있는데, 이는 백색도의 증가가 고지 재생시 표백제의 사용량을 줄임으로써 수질오염의 감소 효과를 기대할 수 있기 때문이다. 또한, 여수도는 펄프 및 제지 산업에서 공업 용수의 흐름에 대한 저항 정도를 나타내기 때문에 공정상에서 중요한 요소로 여겨지고 있다. 공정상에서 여수도의 감소는 미세섬유, 오염물과 색소 등의 적체 현상을 가져오며 이는 펄프의 강도를 감소시키는 요인으로 보고되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 cellulase를 이용한 Sarkar 등[13]은 여수도의 증가에 cellulase가 기여를 하나, 효소의 과다한 사용과 장시간의 효소 반응은 오히려 펄프의 강도를 감소시키는 것으로 보고하고 있다. 본 실험에서는 중규모 탈묵공정에서의 최적 효소농도를 얻기 위해 백색도와 여수도를 기준으로 하여 1-5 units/gODP의 다양한 효소농도에서 탈묵공정을 수행하였다. 실험결과에 의하면 효소농도가 증가함에 따라서 여수도

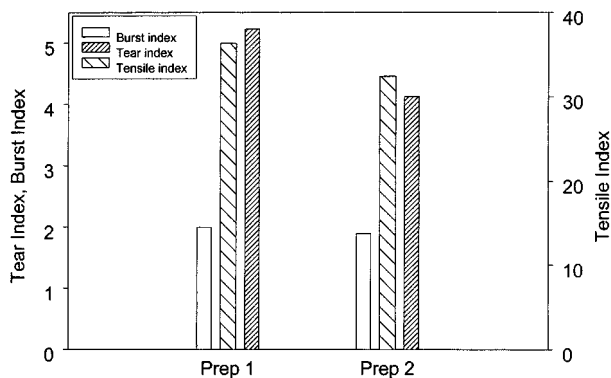


Fig. 1. Physical properties of deinked pulp using either papain hydrolyzed cellulase(Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2).

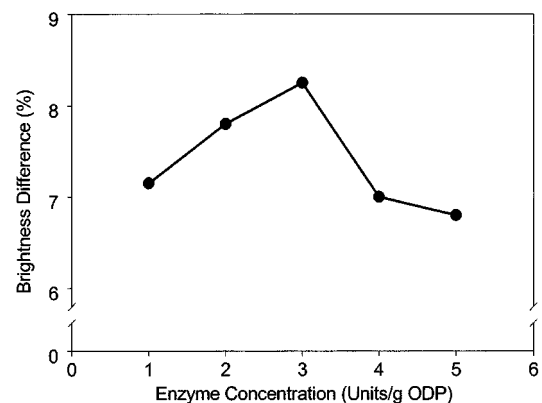


Fig. 2. Brightness with varying enzyme concentrations.

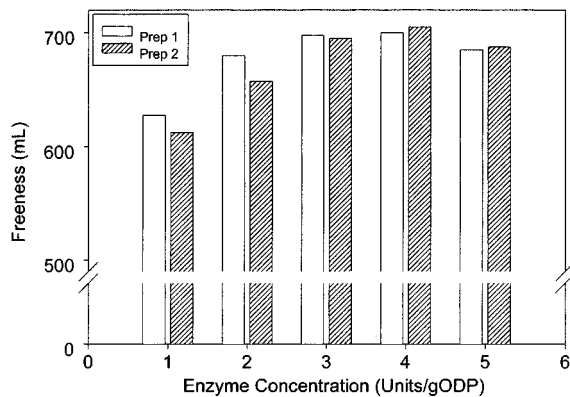


Fig. 3. Freeness with varying enzyme concentrations using either papain-hydrolyzed cellulase(Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2).

와 백색도가 함께 증가하나, CMCase activity를 기준으로한 cellulase 3 unit/gODP 이상에서는 점차 감소함을 Fig. 2와 3에서 나타내었다. 이러한 결과는 cellulase를 이용하여 탈묵을 수행하였던 기존의 연구 결과와 일치하며[11, 17], 효소의 농도가 증가함에 따른 효소, 분리된 잉크입자, 미세섬유간의 hydrophobic interaction의 증가에 의해서 부상부유시 잉크입자가 효율적으로 제거되지 못하기 때문인 것으로 해석한다. 중규모 탈묵공정에서 여수도와 백색도의 최적의 값은 3 unit/gODP, 물리적 강도는 2 unit/gODP의 효소농도에서 나타났다. 소규모에서 2 unit/gODP를 사용한 한 등[17]의 연구 결과와의 차이는 반응기의 구조와 규모, 교반 속도 등에 기인한 것으로 보인다. 중규모와 소규모 부유에 있어서 백

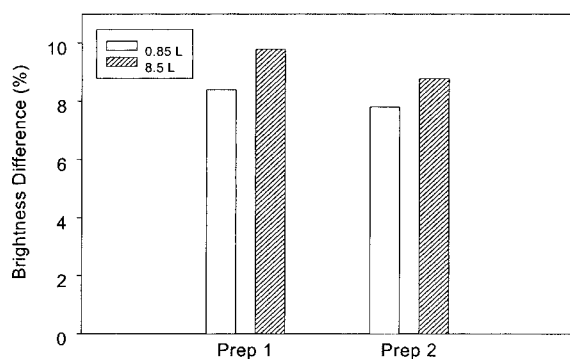


Fig. 4. Brightness of deinking pulp using either papain-hydrolyzed cellulase(Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2) in flotation cells of different size.

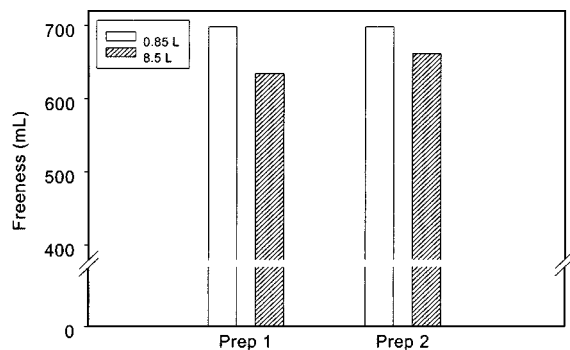


Fig. 5. Freeness of deinking pulp using either papain-hydrolyzed cellulase (Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2) in flotation cells of different size.

Table 3. Yield and physical properties of deinked pulp using either papain-hydrolyzed cellulase(Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2) in flotation cells of different size

		Prep 1		Prep 2	
Vol. of flotation cells(L)		0.85	8.5	0.85	8.5
Yield(%)		89.41	87.32	91.45	87.63
Physical properties	Tensile index	36.32	41.05	32.43	38.14
	(N · m/g)				
	Burst index	1.99	2.30	1.89	2.04
	(kPa · m ² /g)				
Tear index		5.23	5.41	4.13	4.90
(mN · m ² /g)					

색도와 여수도의 비교를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 부유기의 구조와 통기에 의한 기포 크기의 변화로 인한 백색도의 값이 소규모의 경우보다 높게 나왔다. 중규모의 경우, 부상부유시 통기속도의 증가로 인하여 기포의 크기가 일반적으로 커지는 것을 관찰하였고, 이러한 현상은 일정한 범위에서 기포의 크기가 클수록 잉크미립자들이 제거되는 효율이 높아진다는 연구 보고와 일치한다[8]. 탈묵공정에서 백색도와 밀접한 경향을 보이는 수율 실험에서는 소규모의 경우가 높게 나타났는데(Table 3), 이는 효소반응에 의한 미세 섬유량의 증가는 소규모가 높게 나타났으나, 부상부유공정에서는 부유기의 구조상 통기 속도와 기포의 크기가 작아 섬유가 유출되는 양이 감소했기 때문이다. 여수도에 대한 소규모와 중규모의 비교실험의 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 중규모에서는 낮은 여수도를 보였으며, 이와 같이 효소량의 증가에도 불구하고 효소반응이 활발하지 않은 것은 반응기내에서 교반상태가 좋지 않았던 것으로 판단되어, 효율적인 교반을 위한 임펠러 구조, 교반속도, 반응기의 구조개선이 필요한 것으로 사료된다. 물리적인 강도의 면에서는 일반적으로 소규모보다 높은 값을 나타내었으며(Table 3), 이는 효소반응속도가 소규모에서 높았던 것으로 보여진다. 이상의 결과, 백색도와 여수도의 측면에서는 효소의 양을 3 unit/gODP로 정하는 것이 유리하나, 물리적 강도의 면에서는 3 unit/gODP보다 낮은 양을 설정하여 탈묵공정에 적용하는 것이 유리하였다.

3.3. 효소 및 가성소다를 사용하는 중규모 탈묵공정의 비교

Trichoderma reesei Rut C-30에서 생산된 crude cellulase를 이용하는 고급폐지의 중규모 재생실험으로서, 백색도와 여수도를 최대로 유지하는 효소농도인 3 units/gODP로 고정시킨 후 상업용 탈묵효소인 Novozym 342 또는 가성소다를 사용하는 기존의 탈묵공정과 비교하였다. 이는 상업적으로 생산되고 있는 탈묵효소와의 탈묵효율 및 물리적 강도에 미치는 영향을 중규모 공정에서 비교 연구하여 폐지재생공정의 대규모화 가능성을 평가하기 위한 노력이다. Novozyme 342의 경우 endo:exo의 비율은 32.2:1, 투석에 의해서 정제된 cellulase는 18.7:1이며, 단백질분해효소인 papain으로 처리된 효소는 38.5:1로 나타났다.

각각의 탈묵방법에 따른 백색도를 Fig. 6에 나타내었으며, 상업용 효소와 papain 처리된 효소가 가장 높은 것으로 나타났다. 가성소다를 사용하는 기존 탈묵 공정의 경우, 문제점으로 지적되어 오던 섬유상의 황변현상이, 높은 백색도를 요구하는 고급폐지의 탈묵시 백색도 면에서 큰 영향을 주는 것으로 보였[17]. 여수도에서도(Fig. 7), 효소 탈묵방법이 화학적 탈묵방법에 비해 높은 결과를 보이며, 이는 효소반응에 의하여 미세섬유가 많이 생성되었기 때문으로 판단된다. 그러나 수율면에서는 Table 4에 나타나는 것과 같이 효소를 사용하는 탈묵방법이 전반적으로 가성소다를 사용하는 탈묵방법에 비해서 떨어지는 결과를 보이고 있다. Cellulase에 의한 섬유소 가수분해에 의해서 미세섬유량이

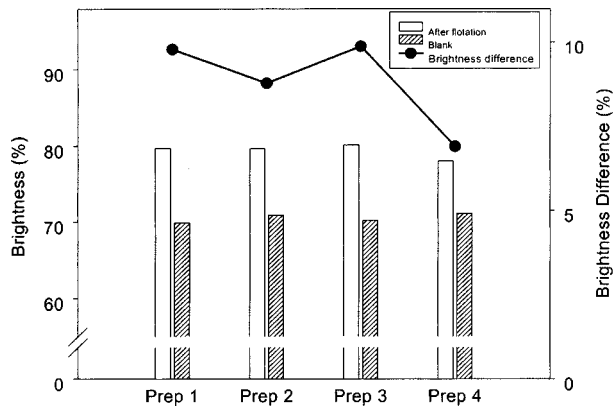


Fig. 6. Brightness of deinked pulp with different deinking methods (Prep 1: papain-hydrolyzed Rut C-30 cellulase, Prep 2: dialyzed Rut C-30 cellulase, Prep 3: Novozym 342, Prep 4: chemicals).

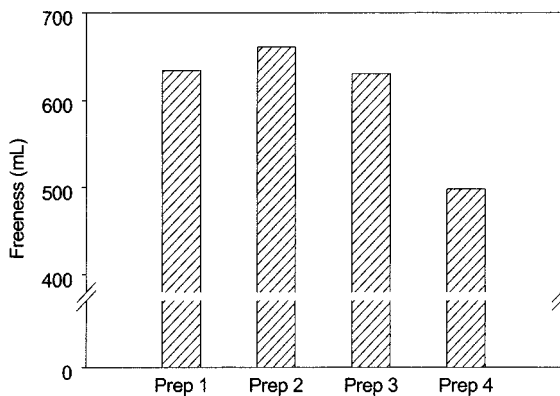


Fig. 7. Brightness of deinked pulp with different deinking methods (Prep 1: papain-hydrolyzed Rut C-30 cellulase, Prep 2: dialyzed Rut C-30 cellulase, Prep 3: Novozym 342, Prep 4: chemicals).

증가하고, 생성된 미세 섬유는 부유공정시 잉크 입자와 함께 쉽게 제거되기 때문에 수율이 감소하는 것으로 생각된다.

또한, 부상부유시 화학적 탈묵공정의 방법은 가성소다의 첨가로 인한 계면활성제와의 반응으로 인해 공기입자의 크기가 줄어들기 때문에 수율이 높아진다고 짐작한다. 미세섬유는 펄프의 강도 증가에 기여하지만 탈묵공정의 부상부유시나 세척시 쉽게 제거되는 단점이 있다. 탈묵공정에 따른 펄프의 물리적 강도를 Table 4에 나타내었다. 파열강도와 인장강도면에서 Novozym 342와 papain처리된 cellulase가 비슷한 결과를 보였으며, crude cellulase의 경우는 모든 물리적 강도가 낮게 나타났다. 이러한 결과는 전술한 바와 같이 각각의 효소 용액내에 존재하는 endo 성분과 exo 성분의 조합 비율이 서로 다르기 때문인 것으로 생각된다. 이상의 결과로, 효소에 의한 고급폐지의 탈묵의 경우 여수도, 백색도의 측면에서 가성소다를 사용하는 탈묵에 비해서 우수하나, 물리적 강도의 경우에는 다소 낮은 결과를 보였다. 이는 효소탈묵방법인 경우 미세섬유가 부상부유시 다량으로 빠져나가기 때문인 것으로 보여진다. Papain 처리된 cellulase의 경우에는 crude cellulase보다 높은 물리적 강도를 보이고 있으므로, endoglucanase의 비율을 높임으로써 보다 높은 물리적 강도를 얻을 수 있을 것이다. 또한 상업적으로 생산되고 있는 탈묵효소인 Novozym 342에 비해서 papain처리된 효소가 여수도면에서 우수한 것을 보이고 있으며, papain처리된 cellulase의 경우는 물리적 강도면에서 비슷한 결과를 보이고 있다. *Trichoderma reesei* Rut C-30에서 생산된 crude cellulase를 papain으로 처리할 경우, endo 성분과 exo 성분

Table 4. Yield and physical properties of deinked pulp with different deinking methods (Prep 1: papain hydrolyzed Rut C-30 cellulase, Prep 2: dialyzed Rut C-30 cellulase, Prep 3: Novozym 342, Prep 4: chemicals)

	Prep 1	Prep 2	Prep 3	Prep 4
Yield (%)	87.32	87.63	84.99	93.81
Tensile index (N · m/g)	41.05	38.14	38.37	45.58
Burst index (kPa · m ² /g)	2.30	2.04	2.07	2.47
Tear index (mN · m ² /g)	5.41	4.90	6.06	4.91

의 비율면에서 상업용 탈묵 효소와 비슷한 결과를 보이고 있으며, 이는 crude cellulase에 의한 탈묵시 exo 성분의 활성을 억제시킴으로써 상업용 탈묵효소와 비교할 수 있는 높은 탈묵 효율을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

Trichoderma reesei Rut C-30에서 생산된 crude cellulase와 papain으로 처리된 cellulase를 사용하여 사무용 고급폐지 재생을 위한 탈묵특성을 연구하였다. Cellulase의 endo, exo비율에 따른 여수도, 백색도, 수율 및 물리적 강도를 소규모 및 중규모에서 측정하였고, 상업적으로 생산되고 있는 탈묵효소 Novozym 342와 가성소다를 사용하는 기존의 탈묵방법과 중규모에서 비교 연구하였다. 중규모 탈묵에서는 효소농도에 따른 여수도와 백색도는 효소농도 3 units/gODP에서 최대를 보였으며, 소규모에 비하여 백색도와 물리적 강도는 증가하였으나 여수도와 수율은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 *Trichoderma reesei* Rut C-30에서 생산된 crude cellulase의 농도를 3 unit/gODP로 고정시킨 후, 상업용 탈묵효소인 Novozym 342 또는 가성소다를 사용하는 기존의 탈묵공정과 비교하여 실험한 결과, 가성소다를 이용하는 기존의 탈묵공정에 비해서는 여수도, 백색도는 우수하나 물리적 강도 측면에서는 낮은 결과를 보였다. 수율면에서 효소를 사용하는 탈묵공정이 전반적으로 낮은 결과를 보였다. Papain 처리하여 펄프의 물리적 강도에 영향을 미치는 cellulase 중의 endo성분의 비율을 높인 결과, 여수도와 백색도면에서는 상업용 탈묵효소(Novozym 342)보다 높은 효율을 보이고 있으며, 물리적 강도에서도 endo와 exo의 성분비의 개선으로 경제성 있는 탈묵용 효소의 생산을 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부 청정생산기술개발사업 및 1999년도 두뇌 한국 21 사업에 의하여 지원되었으며, 특히 자료의 물리적 특성 측정 등 본 연구의 수행에 직접적으로 협조해 준 (주)대한펄프의 성의에 감사드립니다.

참고문헌

- Kirk, T. K. and Jeffries, T. W.: "Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing," ACS Symp. Ser. 655, ACS, Washington DC, 2(1996).
- Bajpai P. and Bajpai P. K.: *Tappi J.*, **81**(12), 111(1998).
- Jeffries, T. W., Klunness, J. H., Sykes, M. S. and Rutledge-Cropey,

- K. R.: *Tappi J.*, **77**(4), 173(1994).
4. Kim, T. J., Ow, S. S. K. and Eom, T. J.: "Tappi Pulping Conference Proceedings," TAPPI PRESS, Atlanta, 1023(1991).
5. Heise, O. U., Uniwin, J. P., Klungness, J. H., Fineran, W. G., Sykes, M. and Abubakr, S.: *Tappi J.*, **79**(3), 207(1996).
6. Tomme, P. H. Van Tilbeurgh, G., Pettersson, Van Damme, J., Vande-kerckhove, J., Knowles, J., Teeri, T. and Claeysens, M.: *Eur. J. Biochem.*, **170**, 57(1998).
7. Putz, H. J., Renner, K., Götsching, L. and Jokinen, O.: "Tappi Pulping Conference Proceedings," TAPPI PRESS, Atlanta, 877(1994).
8. Heindel, T. J.: *Tappi J.*, **82**(31), 115(1998).
9. Fan, L. T., Gharpuray, M. M. and Lee, Y. H.: "Cellulose Hydrolysis," Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 21(1987).
10. Klyosov, A. A.: *Biochem.*, **29**(47), 10577(1990).
11. Kim, D. W., Chung, Y. K., Jang, Y. H. and Shon, K. H.: *Korean J. of Biotech. Bioeng.*, **11**(6), 718(1996).
12. Kim, B. H. and Jun, Y.: *J. of Korea Tappi*, **26**(2), 23(1994).
13. Sarkar, J. M., Cosper, D. R. and Hartig E. J.: *Tappi J.*, **78**(2), 89(1995).
14. Ryu, K. G., Bae, J. S., Lee, S. M. and Koo, Y. M.: *Theores and Applications of Chem. Eng.*, **5**(2), 3165(1999).
15. Stork, G., Pereira, H., Wood, T. M., Düsterhöft, E. M., Toft, A. and Puls, J.: *Tappi J.*, **78**(2), 79(1995).
16. Wood, T. M. and Bhat, K. M.: "Methods for Measuring Cellulase Activities," Methods of Enzymology 160, Academic Press Inc., New York, 87(1988).
17. Han, W. S. and Koo, Y. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 759(1998).