

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

이상목, 류근갑*, 구윤모

인하대학교 공과대학 생물공학과, 울산대학교 공과대학 화학공학과*

전화 (032) 872-2679, FAX (032) 875-0827

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/g ODP. Deinking by papain-hydrolyzed cellulase showed similar results with one 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 *T. 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

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. 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]. 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[2].

탈묵을 위한 효소로는 cellulase가 주로 사용되고 있으며, cellulase는 여러 bacteria 및 곰팡이류에서 생산되고, 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, cellulose chain의 비

환원성 말단기에 작용하여 cellobiose를 생성하는 $\text{exo-}\beta\text{-1,4-glucanase}$, 그리고 cellobiose를 분해하여 glucose를 생성하는 $\beta\text{-glucosidase}$ 로 분류하고 있다[4]. *Trichoderma viride*에서 분리한 $\text{endo-}\beta\text{-1,4-glucanase}$ 와 $\text{exo-}\beta\text{-1,4-glucanase}$ 를 사용한 고지탈목시 $\text{endo-}\beta\text{-1,4-glucanase}$ 와 $\text{exo-}\beta\text{-1,4-glucanase}$ 의 synergism에 의한 가수분해 효과를 보고하고 있다[6]. *T. 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[5].

본 연구에서는, cellulase 활성이 우수한 *Trichoderma reesei*에서 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.

실험 재료 및 방법

본 연구에 사용한 cellulase는 *T. reesei*를 fermenter(2.5 L, 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[7], 탈묵공정에 이용되는 효소의 기준량은 CMCase activity unit를 기준으로 하였다. 또한, 생산된 효소의 탈묵효율을 비교하기 위해서 상업적으로 생산되는 Novozym 342(Novo Nordisk Co.)를 사용하였다.

본 연구에 사용된 지료는 white ledger 재질의 복사 용지(Hansol Co.)를 사용하였으며, Laser printer(Hewlett Packard Co.)를 이용하여 균일하게 양면 복사하였다.

각각의 공정을 거친 펄프는 TAPPI standard T 205 sp-95에 준하여 수초지를 제조하였다. 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 후, 수초지의 평량으로 나누어 계산하였다.

결과 및 고찰

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. 본 실험에서는 중규모 탈묵공정에서의 최적 효소농도를 얻기위해 백색도와 여수도를 기준으로 하여 1-5 units/g ODP의 다양한

효소농도에서 탈목공정을 수행하였다. 중규모 탈목공정에서 여수도와 백색도의 최적의 값은 3 unit/g ODP, 물리적 강도는 2 unit/g ODP의 효소농도에서 나타났다. 중규모와 소규모 부유에 있어서 백색도와 여수도의 비교를 Fig. 1와 2에 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[3]. 물리적인 강도의 면에서는 일반적으로 소규모보다 높은 값을 나타내었으며(Table 1), 이는 효소반응속도가 소규모에서 높았던 것으로 보여진다. 이상의 결과, 백색도와 여수도의 측면에서는 효소의 양을 3 unit/g ODP로 정하는 것이 유리하나, 물리적 강도의 면에서는 3 unit/g ODP보다 낮은 양을 설정하여 탈목공정에 적용하는 것이 유리함을 보였다.

효소 및 가성소다를 사용하는 중규모 탈목공정의 비교

*T. reesei*에서 생산된 crude cellulase를 이용하는 고급폐지의 중규모 재생실험으로서, 백색도와 여수도를 최대로 유지하는 효소농도인 3 units/g ODP로 고정시킨 후 상업용 탈목효소인 Novozym 342 또는 가성소다를 사용하는 기존의 탈목방법과 비교하였다. 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 탈목방법에 따른 백색도를 Fig. 6에 나타내었으며, 상업용 효소와 papain 처리된 효소가 가장 높은 것으로 나타났다. 탈목방법에 따른 펄프의 물리적 강도를 Table 2에 나타내었다. 파열강도와 인장강도면에서 Novozym 342와 papain처리된 cellulase가 비슷한 결과를 보였으며, crude cellulase의 경우는 모든 물리적 강도가 낮게 나타났다. 이러한 결과는 전술한 바와 같이 각각의 효소용액내에 존재하는 endo 성분과 exo 성분의 조합 비율이 서로 다르기 때문인 것으로 생각된다. 이상의 결과로, 효소에 의한 고급폐지의 탈목의 경우 여수도, 백색도의 측면에서 가성소다를 사용하는 탈목에 비해서 우수하나, 물리적 강도의 경우에는 다소 낮은 결과를 보였다. 이는 효소탈목방법인 경우 미세섬유가 부상부유시 다량으로 빠져나가기 때문인 것으로 보여진다. Papain처리된 cellulase의 경우에는 crude cellulase보다 높은 물리적 강도를 보이고 있으므로, endoglucanase의 비율을 높임으로써 보다 높은 물리적 강도를 얻을 수 있을 것이다. 또한 상업적으로 생산되고 있는 탈목효소인 Novozym 342에 비해서 papain처리된 효소가 여수도면에서 우수한 것을 보이고 있으며, papain처리된 cellulase의 경우는 물리적 강도면에서 비슷한 결과를 보이고 있다. *T. reesei*에서 생산된 crude cellulase를 papain으로 처리할 경우, endo 성분과 exo 성분의 비율면에서 상업용 탈목 효소와 비슷한 결과를 보이고 있으며, 이는 crude cellulase에 의한 탈목시 exo 성분의 활성을 억제시킴으로써 상업용 탈목효소와 비교할 수 있는 높은 탈목 효율을 기대할 수 있다.

참고 문헌

1. Kirk, T. K. and Jeffries, T. W., "Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing"(1996), ACS Symp. Ser. 655, ACS, Washington DC, 2.

- Putz, H. J., Renner, K., Götsching, L. and Jokinen, O., "Tappi Pulping Conference Proceedings"(1994), TAPPI PRESS, Atlanta, 877.
- Heindel, T. J., "Observation of the Bubble Dynamics in a Pulp Suspension using Flash X-ray Radiography"(1998), *Tappi J.*, **82**(11), 115.
- Fan, L. T., Gharpuray, M. M. and Lee, Y. H., "Cellulose Hydrolysis"(1987), Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, 21-52.
- Sarkar, J. M., Cosper, D. R. and Hartig E. J., "Application of Enzyme and Polymers to Enhance the Freeness of Recycled Fiber"(1995), *Tappi J.*, **78**(2), 89.
- Stork, G., Pereira, H., Wood, T. M., Düsterhöft, E. M., Toft, A. and Puls, J., "Upgrading Recycle Pulps using Enzymatic Treatment "(1995), *Tappi J.*, **78**(2), 79.
- Han, W. S. and Koo, Y. M., "Studies on Office-Waste Paper Recycling using Cellulase from *Trichoderma reesei* Rut C-30"(1998), *HWAHAK KONGHAK*, **36**(5), 759.

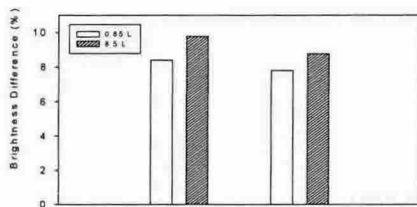


Fig. 1. Brightness of deinking pulp using either papain-hydrolyzed cellulase (Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2) in flotation cells of different size.

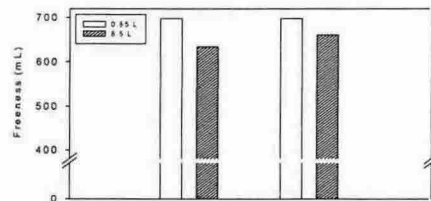


Fig. 2. Freeness of deinking pulp using either papain-hydrolyzed cellulase (Prep 1) or dialyzed cellulase(Prep 2) in flotation cells of different size.

Table 1. 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 (N · m/g)	36.32	41.05	32.43	38.14
	Burst Index (kPa · m ² /g)	1.99	2.30	1.89	2.04
	Tear Index (mN · m ² /g)	5.23	5.41	4.13	4.90

Table 2. Yield and physical properties of deinked pulp mid-scale flotation

		Prep 1	Prep 2	Prep 3	Prep 4
Yield (%)		87.32	87.63	84.99	93.81
Physical Properties	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