효소혼합제제를 이용한 청정 탈묵 공정 기술 개발(Ⅰ)

-생화학 탈묵제와 화학제제의 호환성-

박성배[1] · 김철현[1] · 김영직[2] · 김용복[2] · 엄태진[1]

1) 경북대학교 임산공학과, 2) 청산화학주식회사

1. 서 론

지구환경의 보존이라는 관점에서 폐지류의 재활용 및 자원화 노력이 절대적으로 필요한 시기이다. 이것은 폐지류의 재생 이용이 산림자원보존(세계적으로 벌채 목재의 13%가 종이 생산에 사용되고 종이 1톤 생산에 수령 30년생 수목 20그루가 소요된다), 에너지절감(표백 크라프트 펄프의 생산에 소요되는 에너지의 30%이면 폐지로부터 재생화학펄프를 생산할 수 있다), CO_2 발생억제 및 도시 쓰레기 대책 등과 직·간접적으로 밀접한 관계가 있어 지구생태계의 유지에 있어 대단히 중요한 수단이 되기 때문이다. 특히, 우리나라의 경우는 2000년대에 들어서 지류생산량이 1,000만 톤을 넘고 있으며 그 원료의 약 70%가 폐지로부터 유래한다는 점을 미루어 보면 폐지의 효율적 재활용은 국가적 과제임에 틀림이 없다.

폐지의 재활용은 크게 두 가지의 방법이 있다. 하나는 폐지를 pulper로 해리하고 펄프화하여 그대로 판지 등의 원료로 사용하는 방법과 펄프화한 후에 인쇄잉크를 중심으로 이물질을 제거(DIP의 생산)하여 사용하는 방법이다. 후자의 경우 특히 인쇄된 잉크의 제거를 탈묵이라고 하며 이때 탈묵 처리의 목적으로 특화된 계면활성제를 사용하게 되는데 이를 탈묵제라 한다.

탈묵 처리 방법에는 펄프 slurry 중에 기포를 연속적으로 주입하여 잉크입자를 기포입자에 흡착시켜 그 응집체를 액면에 부상 농축시킨 후 흡착시켜 그 응집제를 액면에 부상 농축시킨 후 외부로 제거하는 flotation법과 펄프 slurry를 대량의 물로 희석하여 여과탈수 하는 조작을 반복하여 탈리된 잉크 입자를 씻어내는 방법이 세척법이 있다. 펄프의 보류도가 높고, 용수사용량이 적으며, 설비면적이 적을 뿐 아니라 전체적인 사용약품 비용이 적은 장점이 있어 세계적으로 flotation법이 주를 이루고 있는 실정이

다.

제지원료로서 DIP의 사용이 비약적으로 증가할 수밖에 없는 작금의 추세를 미루어 볼 때 DIP의 생산 공정에 관련하여, DIP의 이화학적 성질의 up-grade와 저급폐지의 이용확대 및 폐지회수 시스템을 효율적으로 정비와 같은 상황변화가 요구된다.

이상에서 폐지의 재활용 의의와 DIP 생산 시의 요구사항에 대하여 간략히 설명하였다. 본 연구자들은 DIP제조에 폭넓게 사용되고 있는 탈묵제의 성능향상을 위하여 화학탈묵제와 생화학 제제로 상업용 효소를 혼합 사용하는 방안에 대하여 연구 중에 있다. 이에 본 논문에서는 화학제제와 생화학제제의 혼합사용 가능성을 검정하기 위하여 화학제제가 생화학제제인 효소 활성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 탈묵제

화학탈묵제로는 A, B, C사의 탈묵제를 사용하였으며 이들의 고형분 농도는 99% 이상, pH는 6~8인 비이온성 탈묵제를 사용하였다.

생화학제제로는 상업용 효소를 사용하였으며 그 일반적 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1. 상업용 효소의 일반적 특성

상품명		최적 pH	최적 온도(℃)	활성 (catalogue)	비고
Xylanase + Cellulase	Pulpzyme HC	9	50	1,000AXU/g	액체, Novo
	Novozyme 342	7	65	90EGU/g	〃
	Denimax 992L	4.5~5.5	50~60	170EGU/g	〃
	Denimax BT	6~8	50~60	750EGU/g	분말상, Novo
	Pergalase	4.8~6.8	30~65	3,300IU/g	액체,Genencor
	Cellusoft	4.5~5.5	40~55	750EGU/g	액체, Novo

2.2 실험방법

2.2.1 상업용 효소의 단백질 정량 및 효소 활성 측정

상업용 효소의 단백질은 Lowry method의 단점인 alkaline copper 시약의 불안정성과 상업용 효소 조제에 사용되는 보조제 등에 의한 영향을 줄이기 위하여 modified lowry method를 적용하여 단백질을 정량하였다.

상업용 효소의 FPase와 CMCase 활성을 측정하여 탈묵제 혼합 생화학제제로 최적의 상업용 효소를 선발하고자 하였다. 활성측정은 pH 5, 7, 9에서 측정하였으며 온도는 표 1을 참고하여 50℃에서 실시하였다.

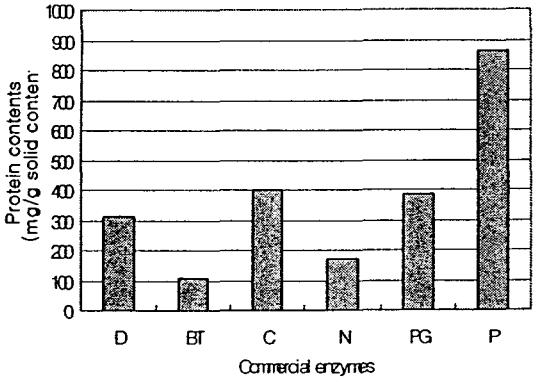
2.2.2 화학탈묵제가 생화학 탈묵제의 활성에 미치는 영향

생화학 탈묵제인 효소의 적용성을 검토하기 위하여 화학탈묵제에 일정량의 효소를 첨가하여 효소활성의 변화를 측정하였다. 실험 조건은 펄프 지료 농도 0.5%일 때 여기에 투입되는 탈묵제의 농도를 0.5%로 가정한 상태에서 실시하였으며 이때의 계 내 조건은 온도 50℃, pH 7로 하여 미리 준비된 각각의 화학 탈묵제에 의한 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

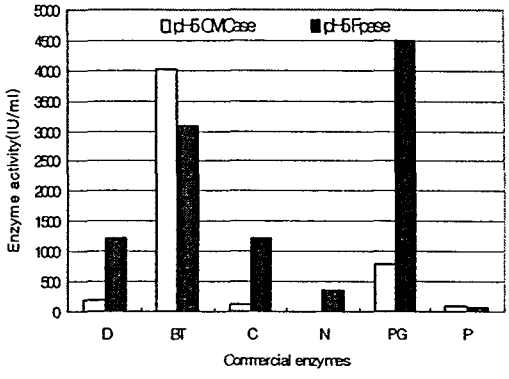
3.1 상업용 효소의 단백질 정량 및 효소 활성 측정

그림 1에 modified rowry method에 의한 상업용 효소 단백질 정량 효소의 고형분을 기준으로 그 결과를 나타내었다. pulpzume의 단백질 함량이 가장 높게 나타났으며 반대로 denilite의 단백질 함량은 가장 낮게 나타났다. 이러한 결과는 통상적으로 행하는 rowry method 보다 낮은 단백질 함량을 나타내게 되는데 이들 정량법은 polypeptide의 Cu^{++} 이온과의 착체에 의한 발색과 방향족 아미노산에 있어서 phenol 반응에 기초하며, 상업용 효소의 안정제로 사용되는 다양한 계면활성제 및 무기이온들에 의한 영향으로 생각된다. 다른 한편으로 단백질 정량을 효소용액을 기준으로 하였을 경우는 Cellusoft나 Pergalase의 단백질 함량이 가장 높게 나타는 것을 알 수 있었다.



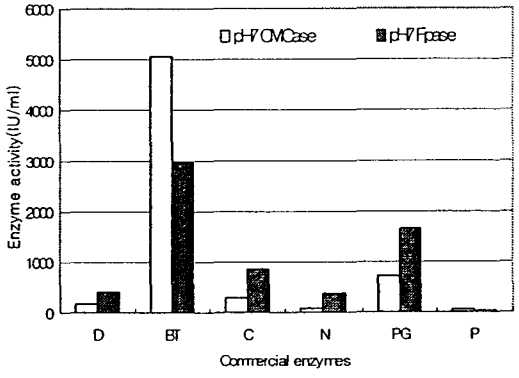
DDenimax 999L, BT:Denimax BT, Ccellusoft, N:Novozym342, PG:Pergalase, P:Pulpzyme HC

Fig. 1. 상업용 효소의 단백질 함량



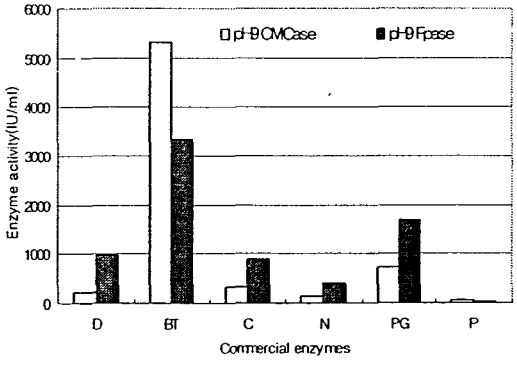
DDenimax 999L, BT:Denimax BT, Ccellusoft, N:Novozym342, PG:Pergalase, P:Pulpzyme HC

Fig. 2. pH 5에서 enzyme assay.



DDenimax 999L, BT:Denimax BT, Ccellusoft, N:Novozym342, PG:Pergalase, P:Pulpzyme HC

Fig. 3. pH 7에서 enzyme assay.



DDenimax 999L, BT:Denimax BT, Ccellusoft, N:Novozym342, PG:Pergalase, P:Pulpzyme HC

Fig. 4. pH 9에서 enzyme assay.

그림 2, 3, 4에 각각의 pH별 효소활성을 나타내었다. 동일한 효소단백질에서 Denimax BT의 FPase와 CMCase의 활성이 가장 높게 나타났으며 각각의 pH에서 유사한 활성값을 나타내었으며 모든 pH 영역에서 CMCase의 활성이 FPase보다 높은 것을 알 수 있었다. 이에 비하여 Pergalase는 pH가 높아짐에 따라 효소 활성이 저하되며 CMCase의 활성이 FPase의 활성보다 낮은 특성을 보였다. 또한 전체적으로 FPase의 활성이 높은 것으로 나타났는데 이는 FPase 활성은 C_1, C_x 등의 시너지 효

과에 의해 동시에 작용하는 기질 특이성이 있기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 화학탈묵제가 생화학 탈묵제의 활성에 미치는 영향

화학탈묵제와 생화학 탈묵제의 혼합사용에 있어 가장 중요한 사안 중의 하나가 생화학 탈묵제인 효소가 어느 정도 활성을 유지하여야 한다. 그림 5, 6, 7에 활성의 변화를 나타내었다.

먼저 화학 탈묵제에 함유된 계면 활성제에 의한 UV흡광도의 변화는 모든 농도에서 아주 낮은 정도의 흡광도가 일정하게 증가되었기 때문에 본 결과에서는 흡광도가 낮음에도 불구하고 고려하지 않았다.

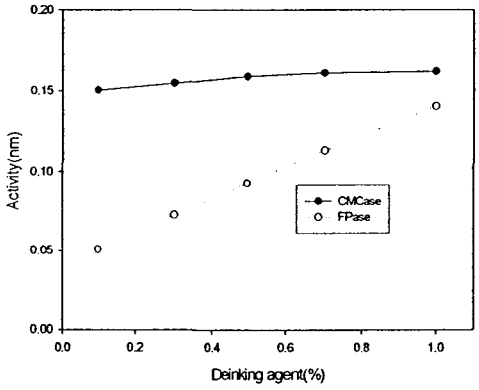


Fig.5. A사 탈묵제가 효소활성에 미치는 영향.

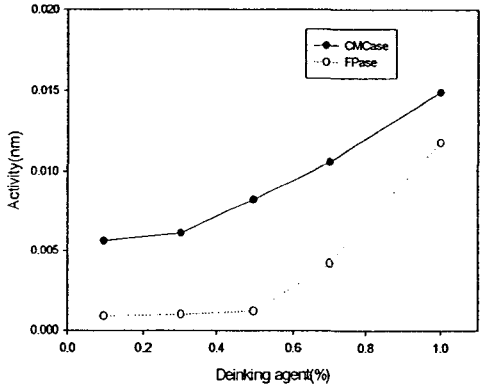


Fig.6. B사 탈묵제가 효소활성에 미치는 영향.

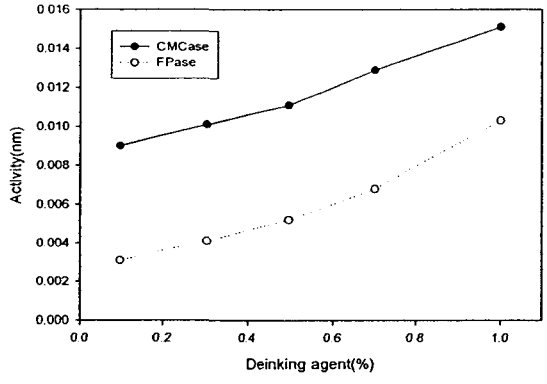


Fig. 7. C사 탈묵제가 효소활성에 미치는 영향.

그림 5와 6, 7을 비교해 보면 그림 5의 A사의 탈묵제에서 가장 높은 흡광도를 보이는 반면 B사와 C사의 그것에 비하여 10배 정도 높은 것으로 보아 A사 탈묵제에 의한 효소활성 저해효과가 가장 낮은 것을 알수 있었다. 그리고 모든 경우에 탈묵제의 농도가 증가 할수록 효소의 활성이 증가되는 경향을 보이는데 이는 상업용 효소 제조 시에 부가적으로 첨가된 계면활성제에 의한 영향으로 효소활성이 높아졌다 보여 진다.

4. 결 론

화학탈묵제의 사용을 억제하고 생화학 탈묵제인 효소를 혼합사용하기 위한 실험에서 효소 단백질 당 효소의 활성은 Denimax BT가 가장 높은 것을 알 수 있었으며, Denimax BT의 경우에만 CMCase의 활성이 높게 나타나 본 연구에서는 Denimax BT를 사용하였다. 탈묵제에 의한 효소활성은 탈묵제에 함유된 계면활성제의 영향으로 탈묵제 첨가율이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며 A사의 탈묵제가 효소활성에 증가에 가장 효과적임을 확인할 수 있었다.