

효소 당화율을 높이기 위한 폐 신문지의 전처리

문 남 규 · *김 성 배
경상대학교 응용화학공학부 및 생산기술연구소
(접수 : 2001. 8. 8., 게재승인 : 2001. 10. 18.)

Pretreatment of Used Newspaper to Increase Enzymatic Digestibility

Nam Kyu Moon and Sung Bae Kim*
Division of Applied Chemical Engineering and ERI, Gyeongsang National University
Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea
(Received : 2001. 8. 8., Accepted : 2001. 10. 18.)

A pretreatment method to increase enzymatic digestibility for waste paper such as newspaper was investigated. Ash content, substrate size and printed ink were considered to be factors that affect on enzymatic hydrolysis. The effect on enzymatic digestibility of varying these factors were measured. Printed ink had the highest effect of the three factors, so a method was developed to remove the ink during pretreatment. First, a pretreatment process using a percolation reactor was tried. The digestibility of the substrate pretreated at 170°C, however, was less than that of the untreated substrate because only small portion of ink was removed. Therefore, a batch type process operated at less than 100°C was devised. Of several schemes, a method using ammonia-hydrogen peroxide mixture on a shaking bath proved most effective. The digestibility obtained from this method was about 85% -- approximately 20% greater than the untreated substrate. This proves the pretreatment method was very effective in treating waste paper. The high digestibility obtained from this pretreatment is probably due to the effects of the hydrogen peroxide that can enhance ink removal and substrate swelling.

Key Words : pretreatment, newspaper, ammonia, hydrogen peroxide, enzymatic digestibility

서 론

최근 원유 가격의 급등으로 인한 에너지 위기가 다시 고조되고 있어 석유와 같은 화석에너지를 대신할 대체에너지 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오 에타놀이 그 중의 한 분야인데 이것은 지구상에 방대하게 존재하는 재생 가능한 입산 및 농산 폐기물, 폐지 등과 같은 리그닌이 포함된 섬유질 자원으로부터 수송연료인 에타놀을 생산하는 것이다. 바이오 에타놀의 최대 장점은 사용 후 대기중 이산화탄소의 증가를 최소화할 수 있다는 점이다. 미국은 국립재생에너지연구소(NREL)을 중심으로 대학과 연구조합을 결성하여 상업화 단계에서 경제적으로 가장 문제가 되고 있는 전처리 및 가수분해 공정의 연구를 집중적으로 진행하고 있으며 5년 이내 바이오 에타놀의 상업화를 공언하고 있다.

현재 바이오 에너지 자원으로 고려되고 있는 기질은 corn stover, hybrid poplars, sugarcane bagasse, straws, switch grass, 폐나무 조각 그리고 폐지 등이 있는데 우리나라에서는 폐지를 제외한 어떤 것도 에너지 자원화할 만큼 충분하지 않다. 폐지와 같은 도시고형물은 자원의 재활용과 환경문제 해결 측면에서 에타놀 생산의 좋은 원료가 되고 있다(1). 폐지는 전체 도시고형물중 48%를 차지하며 이중 매일 발간되는 신문지는 전체의 14%를 차지하고, 다른 도시고형물에 비해 비교적 잘 회수되는 폐기물 중의 하나이다(2). 현재 잉크를 제거한 다음 긴 섬유질만 재생용지로 다시 활용되고 있을 뿐 재활용 후 남은 짧은 섬유를 이용할 수 있는 분야는 거의 없다(3). 신문지에 사용된 필프는 주로 침엽수를 사용해 만들어 지는데 이 침엽수는 리그닌 함량이 높고 셀룰로오스 섬유와 리그닌 사이 조직이 치밀해 효소에 의해 쉽게 가수분해되지 않는다(4). 신문지는 이미 기계적, 화학적 처리과정을 거친 상태이므로 섬유질 기질과 같은 강력한 전처리 과정을 필요하지 않는다. 그래서 기존의 섬유질 기질을 전처리할 때와 같이 리그닌이나 헤미셀룰로오스를 제거하여 효소 당화율을 상승시키는 것은 기대하기 어렵다.

현재 사용하고 있는 대부분의 전처리 방법은 섬유질 기질

*Corresponding Author : Division of Applied Chemical Engineering and ERI, Gyeongsang National University, Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea
Tel : +82-55-751-5383, Fax : +82-55-753-1806
E-mail : sb_kim@nongae.gsnu.ac.kr

을 처리할 때 사용하고 있는 방법을 그대로 사용하고 있으며 이러한 연구도 극히 제한되어 있다. 사용된 방법들은 electron beam(5), carbon dioxide explosion(6) 그리고 망간혼합물(7)을 사용한 전처리법이 있는데 이들 방법은 대체로 당화율이 낮고 경제적이거나 환경적인 문제점을 내포하고 있다. 또한 과산화수소를 사용하는 방법도 발표되었는데 Holtzaple 등(4)은 12%의 과산화수소용액에 가성소오다를 첨가하는 방법을 사용하였고, Kim 등(8)은 170℃에서 percolation 반응을 사용하여 과산화수소와 암모니아용액으로 2단계 처리하는 방법을 발표하였다. 이들 방법은 과량의 과산화수소를 사용하므로 인한 비용과 170℃의 고온을 유지하는데 필요한 에너지 비용이 높아 경제적인 관점에서 문제가 많은 것으로 생각된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 이 연구에서는 과산화수소와 암모니아 사용량을 최대한 줄이고 100℃이하의 낮은 온도에서 전처리하는 방법을 개발하고자 하였다. 이를 위해서 먼저 신문지의 효소 가수분해에 영향을 미칠 수 있는 인자를 고찰하고 신문지에 적합한 전처리 방법을 개발하였다. 전처리용액으로는 잉크의 제거가 용이한 염기성인 암모니아용액에 과산화수소를 첨가하여 사용하였다. 그리고 전처리한 기질의 효소 당화율을 측정하여 전처리 방법의 효과를 비교하였다.

재료 및 방법

기질

신문지는 중앙일보, 동아일보, 매일경제, 신경남일보를 10×10 mm의 크기로 잘라 혼합하여 사용하였다. 이 혼합 기질의 수분함량은 7.9%이었으며, 수분을 제외한 초기조성은 glucan 61.3%, xmg(xylose+mannose+galactose) 9.7%, klason lignin 12.0%, ash 5.7%이었다. 효소 가수분해에 사용한 효소는 한국에너지기술연구소에서 제공받은 cellulase (80 IFPU/mL)와 β-glucosidase (792 CBU/mL) (Novo Nodick, Bagvard Denmark)이었다.

전처리 방법

Percolation 반응을 이용한 전처리 방법은 이미 논문에 발표된 장치와 조작방법을 사용하였다(9-11). 반응 조건으로는 온도가 170℃, 시간이 60분 그리고 유량은 1 mL/min이었다. 진탕교반기를 이용한 전처리 방법은 10 g의 기질과 200 g의 암모니아 또는 암모니아에 과산화수소를 첨가한 반응액을 1 L의 autoclave용 병에 넣고 40℃로 유지된 왕복식 진탕수조에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 회수된 폐지는 증류수로 충분히 씻은 다음 두 부분으로 나누었다. 한 부분은 105℃에서 하루 밤 동안 건조시켜 반응하고 남은 고체 비율을 측정하고, 그리고 cutting mill로 분쇄하여 고체 성분분석을 하였다. 다른 부분은 효소 당화율 측정에 사용하였다.

효소 당화율 측정

효소 당화율 측정은 NREL Standard Procedure #009(12)에 따라 실험하였다. 가수분해 반응중 생성된 cellobiose의 저해작용을 최소화하기 위해서 cellulase와 β-glucosidase의 부피비율 4:1로 하여 첨가하였다. 건조기준으로 셀룰로오스 0.5 g에 상응하는 기질을 측정하여 250 mL 플라스크에 담고 완충

용액 (citrate buffer, pH=4.8) 25 mL와 3차 증류수를 넣어 50 mL로 만들었다. 효소는 첨가량이 60 IFPU/g cellulose에 해당하는 양을 사용하였다. 그리고 미리 예열해둔 50℃ 진탕항온조에서 72시간 동안 반응시켰다. 같은 방법으로 전처리하지 않은 기질을 함께 넣어 전처리한 기질의 효소반응에 대한 기준 반응으로 활용하였다. 항온조내 교반속도는 90 stroke이었으며 24시간마다 1 mL의 시료를 채취하여 HPLC로 분석하고 효소 당화율을 계산하였다.

분석

고체 시료는 NREL Standard Procedure(#001-005)에 따라 수분, 당, 리그닌과 회분을 분석하였다. 당은 Bio-Rad HPX-87C (사용조건: 0.6 mL/min, 85℃, deionized water) 칼럼이 장착된 HPLC (Thermo Separation Products)를 사용하였다. 이 칼럼은 xylose, mannose와 galactose를 분리할 수 없기 때문에 이들 세성분을 합쳐 xmg로 표기하여 사용하였다. 이 세 성분이 헤미셀룰로오스의 대부분을 구성하기 때문에 본문에는 xmg대신 헤미셀룰로오스라는 용어를 사용하였다.

결과 및 고찰

효소 가수분해에 영향을 미치는 인자

신문지의 초기조성에서 밝혀진 것처럼 신문지의 초기성분은 나무와 같은 섬유성 기질의 초기성분과는 상당히 다르다(9). 그러므로 신문지의 전처리 방법은 기존의 섬유질 기질을 전처리 하기 위한 방법과는 달라야 된다. 신문지 펄프에 사용된 침엽수는 리그닌 함량이 높고 셀룰로오스 섬유와 리그닌사이 조직이 치밀해 효소에 의해 쉽게 가수분해되지 않는다(4). 또한 신문지에는 잉크가 표면에 인쇄되는데 이 잉크는 중량비로 신문지의 1-2% 정도 차지하며, 잉크의 많은 종류의 화학물질이나 충전제가 종이의 질을 향상시키기 위해 첨가된다. 이와 같은 화학물질들은 신문지의 효소 가수분해를 방해한다. 그래서 신문지에 적합한 전처리 방법을 개발하기 위해 먼저 신문지의 효소 가수분해에 영향을 미치는 인자들을 살펴해보았다.

회분

신문지에 포함된 회분의 양은 5.7%로 침엽수에 포함된 원래의 회분 양(0.5-0.7%)보다 많은 양의 회분이 포함되어 있다(13). 이것은 종이를 만드는 과정에서 많은 양의 충전제가 사용되었음을 의미한다. 이런 충전제의 성분들이 알려지지 않았기 때문에 NREL Standard Procedure의 회분 측정법에 의거 575℃에서 신문지를 태워 남아있는 무기물의 충전제를 회수하여 사용하였다. 효소 가수분해 중 기질 입자가 작아지면서 회분이 기질로부터 유리되어 효소를 흡착할 수 있다고 생각되었기 때문이다. Figure 1은 α-셀룰로오스를 사용했을 때 회분이 기질의 효소 가수분해에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 신문지대신 α-셀룰로오스를 사용한 것은 신문지에는 이미 회분이 포함되어 있어 회분의 영향을 알기 어렵기 때문이었다. 회분은 신문지 초기성분에 포함된 5.7%에 가까운 6.0%까지 첨가하였는데 효소 당화율은 첨가한 회분 양에 관계없었다. 그래서 회분 그 자체는 α-셀룰로오스의 효소 가수

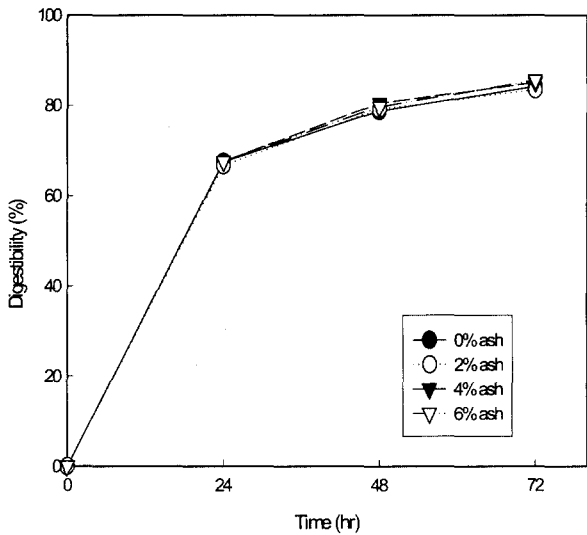


Figure 1. Effect of newspaper ash on enzymatic digestibility of α -cellulose.

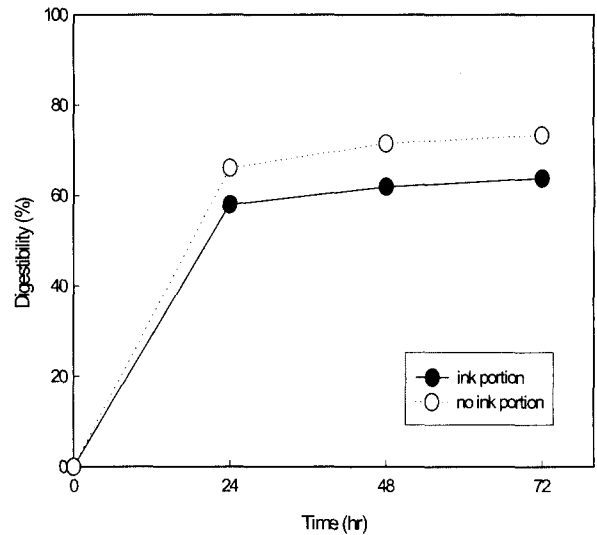


Figure 3. Effect of print ink on enzymatic digestibility of newspaper.

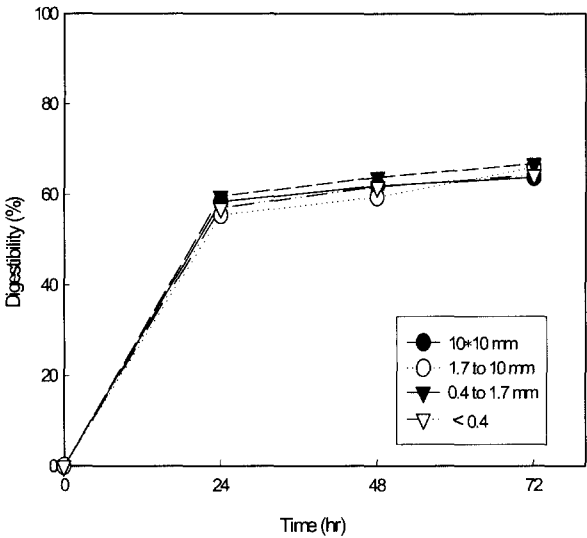


Figure 2. Effect of substrate size on enzymatic digestibility of newspaper.

분해에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

크기

기질 크기에 따른 영향을 살펴보기 위해 기질을 1×1 cm, 0.17-1 cm, 0.04-0.17 cm 그리고 0.04 cm 이하로 나누었다. 필요하다면 기질을 IKA MF10 cutting mill을 사용하여 기질을 분쇄하였다. 그리고 이 기질들을 전처리하지 않고 3시간 동안 증류수에 침지시켜 효소 가수분해하였다. 일반적으로는 기질 크기가 작아지면 효소가 작용할 표면적이 많아 효소 당화율이 증가한다. 그러나 Figure 2에 보여지는 바와 같이 기질의 크기가 효소 가수분해에 미치는 영향은 아주 작았다. 이와 같은 원인 중의 하나로 신문지는 잉크가 덮여있는 부분의 크기는 달라도 두께는 다같이 아주 얇으며 효소 가수분해 중 기질의 크기가 계속 줄어들기 때문에 기질 크기의 영향이 없는 것으로 생각된다.

잉크

잉크는 유화제없이 직접 완충용액에 첨가할 수 없기 때문에 신문지 중에 잉크가 묻은 부분과 묻지 않은 부분을 분류하여 당화율 측정에 이용하였다. Figure 3에 나타난 바와 같이 잉크가 묻지 않은 부분의 당화율은 묻은 부분에 비해 24 시간만에 약 10%가 높았으며 이 차이가 72시간 동안 유지되었다. 그러므로 신문지위에 묻은 잉크는 효소로부터 셀룰로오스를 보호하는 보호막 역할을 하는 것으로 생각될 수 있다. 이것은 잉크를 제거하지 않고는 효소 당화율을 올리기 어렵지 않음을 뜻한다.

전처리 방법

앞에서 신문지를 전처리하여 신문지속에 포함된 셀룰로오스가 효소 가수분해되기 쉽게 만들어 주기 위해서는 전처리 과정에서 잉크가 제거되어야 한다는 사실을 알았다. 그래서 기존의 나무와 같은 섬유성 기질을 처리하는 방법과는 다른 전처리 방법을 고안해야 한다. 잉크를 제거하기 위해서는 먼저 잉크를 셀룰로오스 섬유표면으로부터 떼어내고 (잉크의 박리), 그 다음 섬유 표면으로부터 떨어진 잉크 입자를 신문지 슬러리로부터 분리 (잉크의 분리) 하여야 한다(14). 일반적으로 잉크는 염기성 물질에 의한 검화, 계면활성제의 침투, 세정작용, 기계적 작용 등에 의해 섬유로부터 박리된다. 쉽게 박리될 수 없는 불량고지에 대해서는 염기성 교반, 용제, 효소, 초음파 사용 등의 방법으로 처리될 수 있다. 일단 박리된 잉크는 세정법과 부유부상법에 의해 분리된다. 부유부상법은 개체입자를 물에 현탁시킨 후 여기에 기포를 주입하여 소수성 입자만을 기포와 함께 부상시켜 분리하는 방법이고, 세정법은 신문지 슬러리를 희석 탈수하여 슬러리에 분산된 잉크입자를 제거하는 방법이다. 잉크제거에 사용되는 화학물질은 주로 염기성 물질인데 이 염기성 물질은 잉크의 접착력을 약하게 하는 역할을 하여 잉크의 박리를 도와준다. 그러므로 황산을 사용하는 전처리 방법보다 암모니아를 사용하는 방법이 폐지의 전처리 공정으로 더 가능성이 있음을 알 수 있다.

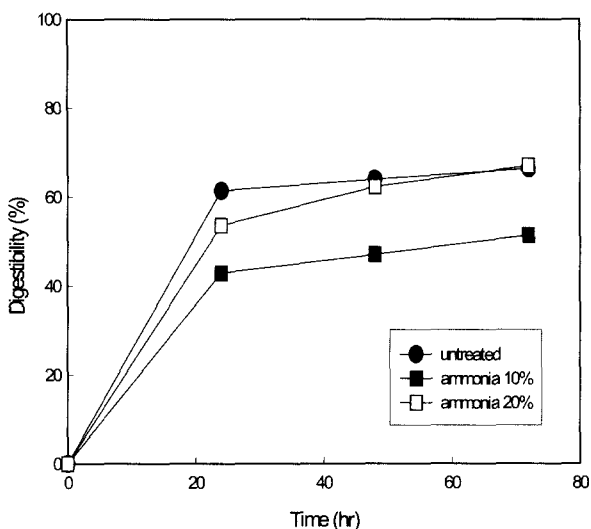


Figure 4. Enzymatic digestibility of newspaper pretreated in percolation reactor.

Percolation 공정에 의한 전처리

먼저 참나무의 전처리 연구에서 확립된 조작방법과 반응조건으로 폐지를 전처리하였는데 반응용액은 10% (pH=약 11.5)와 20% 암모니아용액을 사용하였다. Percolation 반응기는 먼저 고체상인 신문지를 튜브형 반응기에 충전시키고 액상인 반응액을 흘리면서 반응시키는 장치로 나무, 옥수수 등과 같은 섬유성 기질의 전처리에서 이미 반응기의 성능이 입증되었다(9-11). Table 1은 전처리 결과인데 참나무의 전처리 결과와는 전혀 다르게 나타났다. 반응 후 남아있는 고체의 비율이 참나무의 경우 70%이었던 반면 신문지의 경우는 약 90%이었다(9). 또한 10% 암모니아 용액을 사용한 경우 섬유성 기질의 3대 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌이 참나무의 경우 각각 약 5%, 33%, 45% 제거되었지만, 신문지의 경우 약 1%, 10%, 23% 제거되었다. 이와 같이 신문지의 경우 참나무보다 3대 성분의 제거율이 낮은 이유는 나무로부터 펄프를 만들 때 이미 물리화학적 처리과정을 거쳐 쉽게 제거될 수 있는 부분들이 거의 제거 되었기 때문으로 생각된다. Figure 4는 Table 1의 조건에서 전처리한 신문지의 효소 당화율을 나타낸 그림이다. 여기서 untreated 기질은 실온에서 증류수에 기질을 침지시켜 둔 것의와 다른 처리는 하지 않은 기질이다. 암모니아농도의 증가에 따라 당화율이 증가하였으나 전처리하지 않은 기질보다 10% 암모니아농도의 경우 당화율이 15% 정도 낮아 전처리의 효과가 전혀 없었다고 할 수 있다.

Percolation 공정으로 전처리한 기질을 건조시켰을 때 기질이 매우 딱딱해지는데 이런 현상은 참나무를 사용했을 때는 관찰되지 않았다. 이것은 고온에서 신문에 붙은 잉크에 포함된 접합제 성분이 암모니아용액에 용해되어 기질에 분산되었기 때문인 것으로 생각된다. 잉크에는 잉크의 고착성을 좋게 하기 위해 천연수지와 건성유 등의 물질이 포함되고, 잉크가 떨어지지 않게 잡아주는 접합제가 포함되며, 그 외 15-35%의 wood resin과 20-50%의 지방산 알칼리 금속염이 존재한다(15). 이러한 성분들은 염기성용액에 의해 용해된다. 특히 wood resin과 지방산 알칼리 금속염은 pH=6 이상이면 지방산과 resin acid에 의해 알칼리금속염을 형성하고, pH=8.5-9.0에서는 알루미늄 알칼리금속염을 형성한다. 이런 금속염들은 물에 잘 녹지 않고 아교나 풀과 같은 기능을 한다. 이런 물질들이 섬유질 표면으로 먼저 나오면서 섬유상에 일종의 막을 형성하여 효소 가수분해를 방해하는 것으로 판단된다. 암모니아 처리 후 기질이 딱딱해지는 현상도 이 맥락에서 설명이 가능하다.

반응기에서 반응용액이 연속적으로 공급되기 때문에 종이 섬유로부터 잉크가 박리되고 분리된 잉크가 반응용액과 함께 반응기로부터 빠져 나올 줄 알았는데 결과적으로 반응기로부터 제거되지 못하고 기질에 피막을 형성하여 효소가 기질에 접근하는 것을 방해하여 당화율이 전처리하지 않은 기질보다 더 낮은 것으로 나타났다. 그래서 percolation 반응기는 잉크 제거 효과가 별로 없고 또한 반응기에 신문지를 충전시키는 것도 쉽지 않아 폐지의 전처리 공정으로는 적합하지 않다고 판단되었다.

회분식 반응기에 의한 전처리

고온에서 신문지를 전처리하면 종이를 제조할 때 첨가된 물질과 화학적으로 반응하여 효소당화를 방해하는 물질이 생길 수 있다는 사실을 고려할 때 100℃ 이하에서 전처리하는 방법이 더 나은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되어 신문지의 충전이 쉬운 회분식 반응 방법을 택하였다. 그래서 신문지를 실온에서 10%와 20% 암모니아용액에 3시간 침지시켜 분석한 결과 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 그리고 리그닌 양은 전처리 전과 후 거의 변함이 없었다. 이 전처리 기질들을 효소 가수분해하여 당화율을 측정한 결과 당화율은 전처리하지 않은 기질보다 더 낮아 전처리의 의미가 전혀 없었다. 즉 잉크 성분이 암모니아용액에 용해는 되었지만 신문지 슬러리로부터 분리가 되지 않고 기질 표면에 피막을 형성하여 더 좋지 않은 결과가 얻어진 것 같았다.

그래서 용해된 잉크성분을 신문지 슬러리로부터 분리하기

Table 1. The composition of hydrolyzate and solid residue* of newspaper pretreated in percolation reactor

ammonia conc. wt%	% solid remaining	% glucan		% xmg		% klason lignin
		liquid	solid	liquid	solid	
untreated biomass	100.0	—	61.3	—	9.8	12.0
10	92.9	0.1	60.6	0.7	8.8	9.2
20	87.2	0.5	58.4	0.9	8.6	8.7

reaction condition : 170℃, 60 min, 1 mL/min.

*all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

Table 2. The composition of solid residue* of newspaper pretreated in shaking batch reactor

pretreatment	% solid remaining	% glucan	% xmg	% kason lignin	% ash
untreated	100.0	61.3	9.8	12.0	5.7
4% ammonia	97.5	57.3	8.3	12.2	5.0
4% ammonia +2% H ₂ O ₂	94.7	55.5	8.1	12.2	4.9
6% ammonia +2% H ₂ O ₂	93.2	54.4	7.9	11.9	5.0
8% ammonia +2% H ₂ O ₂	94.7	55.0	8.0	11.5	5.0
10% ammonia +2% H ₂ O ₂	93.3	55.3	8.1	11.5	5.1

pretreatment condition : 3 hour, 40°C, 130 strokes, S/L=1/20

*all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

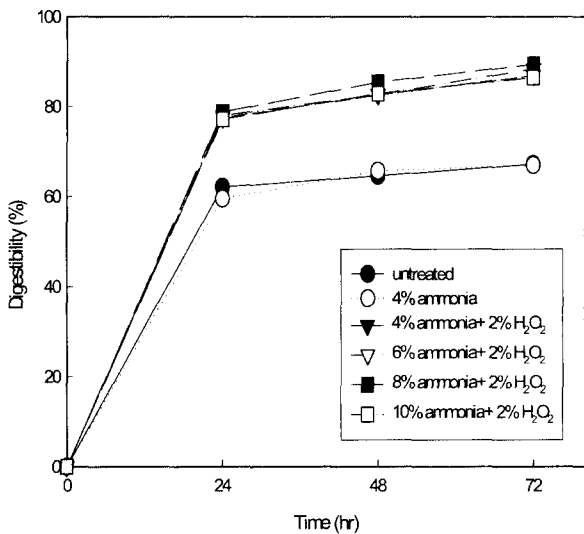


Figure 5. Enzymatic digestibility of newspaper pretreated in shaking batch reactor.

위하여 진탕교반기를 사용하였는데 진탕교반기를 사용하면 섬유 표면으로부터 박리된 잉크 성분이 반응기 상층부로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 진탕교반기의 물리적인 충격이 잉크를 부유부상시키는 효과를 주는 것으로 생각된다. 또한 잉크의 박리를 촉진하기 위해 과산화수소를 사용하였는데 이 과산화수소는 섬유와 토너의 표백역할과 첨가된 고분자 수지성분을 파괴하여 잉크의 박리를 촉진하는 것으로 알려져 있다.

Table 2는 암모니아 농도를 4에서 10%까지 변화시켰을 때의 결과인데 과산화수소의 농도는 2%로 고정시켰다. Table 1의 결과와 비교하면 반응온도가 40°C이었는데도 glucan이 더 많이 분해되었다. 이것은 과산화수소의 영향으로 해석할 수 있다(11). 리그닌은 percolation 반응기에서 170°C의 높은 온도를 사용하였기 때문에 많이 제거되었고 반응 후 남아있는 고체의 비율을 보면 4% 암모니아만을 사용한 경우를 제외하

고는 두 경우 별 차이가 없었다.

Figure 5는 진탕교반기를 사용했을 때 암모니아농도와 과산화수소가 효소당화율에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 4% 암모니아만을 사용했을 때는 untreated 기질과 효소 당화율이 거의 같았다. 그러나 2% 과산화수소를 첨가한 경우는 같은 농도의 암모니아만 사용한 경우보다 효소 당화율이 약 20% 정도 더 높아 약 85%에 도달하였다. 과산화수소가 2% 첨기했을 때 암모니아농도를 10%까지 올려도 효소 당화율은 별 차이가 없었다. 이런 사실로부터 암모니아 농도보다 과산화수소의 존재 여부가 효소 당화율에 미치는 영향이 훨씬 더 큰 것으로 생각할 수 있다. 이런 현상을 암모니아만 사용한 경우와 암모니아에 과산화수소를 첨가한 경우의 외형변화에서 설명할 수 있다. 암모니아만으로 전처리 한 것은 반응 용기 일부에서만 잉크 조각을 관찰할 수 있을 뿐 기름성분은 관찰할 수 없었다. 그러나 과산화수소를 첨가한 경우는 용기 벽과 기질의 상층부 거의 모든 부분에서 잉크와 기름성분을 확인할 수 있었다. 또한 처리된 기질의 부피는 암모니아만 사용한 경우보다 약 1.5배 증가하였다. 즉 과산화수소가 잉크 제거와 기질을 팽윤시키는데 상당한 효과가 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 기질이 팽윤되면 효소가 접근할 수 있는 표면적이 증가하는 것으로 알려져 있다.

요 약

신문지와 같은 폐지의 적합한 전처리 방법을 조사하였다. 조사방법은 전처리 후 기질의 효소 가수분해에 영향을 미칠 수 있는 인자, 즉 회분의 양, 기질 크기와 잉크의 유무에 따른 효소 당화율을 측정하였다. 이 세 인자 중 잉크가 효소 당화율에 미치는 영향이 가장 커서 잉크를 제거하는 방향으로 전처리 방법을 고안하였다. 먼저 섬유성 기질에서 성능이 입증된 percolation 반응기에 의한 전처리 방법을 사용하였다. 그러나 170°C에서 전처리된 기질은 잉크가 거의 제거되지 않았고 효소 당화율도 전처리하지 않은 기질보다 더 낮았다.

그래서 100℃ 이하의 낮은 온도에서 회분식 반응기를 사용하는 방법을 연구했는데 암모니아에 과산화수소를 첨가하여 진탕교반시키는 방법이 가장 효과적이었다. 이 방법의 효소 당화율은 전처리하지 않은 기질보다 약 20% 증가한 85%이어서 신문지와 같은 폐지의 전처리에 아주 효과적이었음을 알 수 있었다. 이와 같은 높은 당화율은 암모니아에 첨가한 과산화수소가 잉크제거와 기질을 팽윤시키는 작용을 하기 때문이라고 생각된다.

감 사

이 연구는 산업자원부의 산하기관인 에너지관리공단 부설 에너지자원기술개발센터의 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Wyman, C. E. (1994), Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Technology, Economics and Opportunities, *Bioresour. Technol.* **50**, 3-16.
- Scott, C. D., B. H. Davison, T. C. Scott, J. Woodward, C. Dees, and D. S. Rothrock (1994), An Advanced Bioprocessing Concept for the Conversion of Waste Paper to Ethanol, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **45/46**, 641-653.
- Kwon, J., H. Moon, J. Kim, S. Kim, and S. Hong (1999), Fed-Batch Simultaneous Saccharification and Fermentation of Waste Paper to Ethanol, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **14**(1), 24-30.
- Holtzapple, M. T., J. E. Lundeen, R. Sturgis, J. E. Lewis, and B. E. Dale (1992), Pretreatment of Lignocellulosic Municipal Solid Waste by Ammonia Fiber Explosion (AFEX), *Appl. Biochem. Biotechnol.* **34/35**, 5-21.
- Khan, A. W., J. Labrie, and J. McKeown (1987), Electron Beam Irradiation Pretreatment and Enzymatic Saccharification of Used Newsprint and Paper Mill Wastes, *Radiat. Phys. Chem.* **29**(2), 117-120.
- Zeng, Y., H. Lin, and G. T. Tsao (1998), Pretreatment for Cellulose Hydrolysis by Carbon Dioxide Explosion, *Biotechnol. Prog.* **14**, 890-896.
- Takagi, M. (1987), Pretreatment of Lignocellulosic Materials with Hydrogen Peroxide in Presence of Manganese Compounds, *Biotechnol. Bioeng.* **24**, 165-170.
- Kim, J. S., Y. Y. Lee, and S. C. Park (2000), Pretreatment of Wastepaper and Paper Mill Sludge by Aqueous Ammonia and Hydrogen Peroxide, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **84-86**, 129-139.
- Huh, S. J., S. B. Kim, and S. C. Park (1999), Effect of Hydrogen Peroxide on Pretreatment of Oakwood in a Percolation Process, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **14**(3), 358-364.
- Kim, S. B., D. M. Yum, and S. C. Park (2000), Step-Change Variation of Acid Concentration in Percolation Reactor for Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose, *Bioresour. Technol.* **72**, 289-294.
- Kim, S. B., B. H. Um, and S. C. Park (2001), Effect of Pretreatment Reagent and Hydrogen Peroxide on Enzymatic Hydrolysis of Oak in Percolation Process, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **91-93**, 81-94.
- Chemical Analysis and Testing Standard Procedures* (1996), National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- Grohmann, K., C. E. Wyman, and M. E. Himmel (1992), Potential for Fuels from Biomass and Wastes, In *Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, R. M. Rowell, T. P. Schultz and R. Narayan, Eds. p.354, American Chemical Society.
- Felton, A. J. (1980), Secondary Fiber Pulping, In *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology*, J. P. Casey, Ed., p.568, Wiley.
- Allen, L. H., B. B. Sithole, C. L. Lapointe, and R. Truitt (1997), Press Roll Pitch Deposition Problems Associated with the Use of Certain Clay Product in Newsprint Manufacture, *J. Pulp and Paper Science*, **23**, 157-160.