

고분자 가공 셀룰라아제에 의한 고지의 탈묵에 관한 연구

†박진원·박귀남·이주한·이병준
연세대학교 화학공학과, ¹신무림제지(주)
(접수 : 1998. 7. 10., 게재승인 : 1998. 9. 28.)

Deinking of Used Paper by Modified Cellulase with Polymer

Jin Won Park†, Kwi Nam Park, Ju Han Lee, and Byoung Jun Lee¹
Dept. of Chemical Engineering Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
¹Shunmoorum Paper Mfg Co, Ltd., Chinju, Kyungnam 660-340, Korea
(Received : 1998. 7. 10., Accepted 1998. 9. 28.)

Biological deinking process of used papers was studied by the polymer modified cellulase. Cellulase was modified with copolymers which consist of polyoxyethylene derivative and maleic anhydride(MA). The MA functional groups of copolymer can react with amino acids groups of the cellulase without much loss of activity. Modified degree of amino acids was controlled by the added copolymer. The maximum modified degree was about 60% and it was obtained when the weight ratio of copolymer and cellulase was 4. The remained activity of the maximum modified cellulase(MMC) was higher than 80% of native cellulase. The MMC's concentration was 0.05-2.0 wt% relative to the dry paper. In mechanical pulping process, cellulase enhanced the detachment of the ink particle from the used paper by partial hydrolysis of the fiber. The polyoxyethylene of modified cellulase produced the forms which can float the separated ink particle. Compared to the convention deinking method with NaOH or organic chemicals, the new biological deinking process improved the physical properties such as freeness, tearing strength and whiteness.

Key Words : Deinking, Modified cellulase

서론

현재 전세계적으로 문제가 되고 있는 산림보호 및 환경오염을 위하여 고지의 재생 및 재활용에 대한 인식이 고조되고 있다. 따라서 신문용지나 white ledge 등의 사무용 폐지의 인쇄되어 있는 잉크의 효율적인 처리에 대한 기술적 해결이 필요하다. 특히 Non-impact 인쇄방식의 xerography, lazer 프린트 등의 인쇄기술의 발달로 인하여 고품질의 섬유를 함유한 컴퓨터 용지, 사무 용지에 대한 재활용이 어려워지고 있으며 이에 따라 새로운 탈묵 기술의 개발이 절실한 실정이다(1). 기존의 탈묵법에는 세척법과 부유부상법이 있다. 두 가지 방법 모두 섬유상으로부터 잉크를 떼어내기 위해 섬유질 처리용 탈묵약품의 첨가 및 교반의 펄핑공정과 섬유 슬러지로부터 분산된 잉크입자의 제거공정으로 이루어져 있다. 세척법은 잉크입자를 분산, 세척, 제거하며, 부유부상법은 치료내의 분산된 잉크입자를 물리화학적 방법에 의해 기포표면에 부착시켜 부상 제거한다(2). 우리 나라 고지

재생 설비는 대부분 부유부상법을 사용하고 있으며 펄핑공정중 NaOH와 기타 화학탈묵제를 첨가하여 섬유의 해리를 촉진시키나, 섬유의 황변현상을 일으키며 생성물의 물성을 떨어뜨린다. 한편 기존의 펄핑공정에 반하여 효소를 이용한 생물학적 방법이 연구되기 시작하였다(3, 4). 필프는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있으며 주성분은 셀룰로오스인 바 사용되는 대표적인 효소는 셀룰라아제이다. 이 효소는 셀룰로오스계 물질의 가수분해반응과 고분자 섬유질의 이원에 폭넓게 응용되고 있다(5, 6) 고지의 펄핑공정에서 셀룰라아제는 섬유질을 해리시킴으로써 부착 잉크의 박리를 기대할 수 있다.

그러나 셀룰라아제는 생리 활성 물질이므로 다른 효소와 마찬가지로 반응 조건에 따라 급격히 효소 활성의 실활이 진행된다. 본 연구자들은 효소의 성능을 향상시키기 위해 셀룰라아제를 기능성 공중합고분자와 화학결합시킨 고분자 가공 셀룰라아제에 관한 연구를 행하였다(7-9). 셀룰라아제를 폴리옥시알킬렌 공중합고분자로 개질한 수식셀룰라아제의 초기 잔존 활성도는 고분자 미가공 셀룰라아제보다 조금 감소하나, 내pH성, 내열성, 유기용제에 대한 내성 등은 향상된다고 보고하였으며, 수식고분자를 효율적으로 선택함으로써 고분자의 기능성을 부여할 수 있는 셀룰라아제의 개질 가능성을 보였다. 따라서 고분자 가공 셀룰라아제를 고지 탈묵제로 사용할 경우 셀룰라아제는 펄핑공정에서

† Corresponding author · Dept. of Chemical Engineering
Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
Tel : 02-361-2763, Fax : 02-312-6401
e-mail : jwpark@bubble.yonsei.ac.kr

고지로부터 잉크 입자의 박리를 일으킬 수 있으며 비이온성 계면활성제의 성질을 가진 고분자는 부상공정에서 거품을 생성함으로써 해리 섬유질로부터 박리 잉크 입자의 부상제거가 기대된다.

본 연구에서는 폴리옥시에틸렌 유도체와 셀룰라아제를 화학결합시켜 고분자 가공 셀룰라아제를 제조하였다. 고지펄프 탈묵공정에 있어서 재생지의 강도 저하, 황변화 현상, 그리고 폐수처리 문제 등을 유발시키는 기존의 알카리법 대신에 약산성에서부터 중성 조건에서 조작 가능한 고분자 가공 셀룰라아제의 탈묵공정적용 타당성을 검토하였다. 이와 같은 생물학적 탈묵제의 개발은 환경친화적 제지공정을 기대할 수 있다.

재료 및 방법

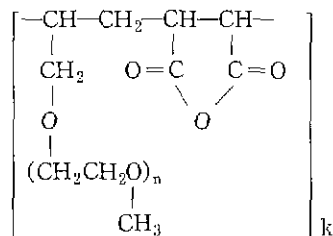
효소와 가공 고분자

본 실험에 사용한 셀룰라아제는 일본 Yakult사의 상품명 onozuka cellulase Y-NC를 사용하였다. 셀룰라아제의 활성의 단위는 FPase 활성도로 나타내었다. 표준 당화기질로서는 여과지 FP-5C (Toyo Roshi Ltd. Japan)를 사용하였으며 50℃, pH 5.0에서 1분간 1.0 μmol의 환원당을 생산하는 효소량을 1 unit로 정의하였다. 환원당농도 측정은 dinitro salicylc(DNS) acid 발색법을 사용하였다(10).

효소 가공을 위한 고분자는 효소의 아미노기와 말레일화 반응(11)하는 무수 말레인산기를 가지는 폴리옥시에틸렌 공중합체로서 일본 유지에서 수입하여 사용하였다. Table 1에 공중합 고분자의 화학적 구조를 나타내었으며, 중합도 n값에 따라 에틸렌 옥사이드 사슬길이가 변하며, 무수 말레인산과 폴리옥시에틸렌 유도체와의 공중합도 k값에 따라 말레일화 반응 수율이 변한다. 즉 무수 말레인산 반응기 수에 해당하는 k값이 증가할수록 높은 말레일화 반응 수율이 기대된다

Table 1. Characteristics of synthetic copolymers

	AKM-0531	AKM-1015	AKM-1511	AKM-2010
n	9	13	30	44
k	30	14	10	10
MW	18,000	14,500	16,000	21,500



효소의 고분자 가공반응

공중합 고분자 내의 무수 말레인산기와 셀룰라아제의 아미노기 사이에 말레일화 반응(11)이 기대된다 이 반응은 pH 8.0 이상과 4℃ 이하의 낮은 온도에서 효과적으로 일어나며 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소하므로 열기에 의한 pH 조절이 필요하다 효소 가공반응은 4℃ 효소용액에 가공용 고분자를 첨가, 교

반하여 실시하였으며 pH조절용 0.2 M NaOH 첨가하에서 2 시간동안 행하였다. 고분자 가공효소의 가공율은 미가공효소의 아미노산 농도에 대한 가공효소의 잔유 아미노산 농도의 비로 정의하였으며 효소의 아미노기 농도는 TNBS법으로 분석하였다 (12). 가공효소의 가공율은 효소와 가공 고분자의 중량비로 조절하였다.

탈묵실험

탈묵실험에 사용한 고지는 xerography, lazer 프린트된 컴퓨터 용지와 사무 용지이다. 탈묵실험은 고지 섬유 해리를 통해 부착 잉크 입자를 박리시키는 펄핑과정과 해리된 섬유 슬러리에 분산되어 있는 박리 잉크 입자를 제거하는 부상분리과정으로 나눈다. 고지 펄프용 교반기는 용적 1.5 L 직경 18 cm의 SUS제 질이며 하부에 파쇄 blade가 장착되어 있다. 펄프실험중 고지의 농도는 5 wt%이며 고분자 가공 효소 첨가량은 고지 건조 질량당 0.05-2.0 wt%이다. 펄핑 시간은 2-10 분이며 HCl와 NaOH를 사용하여 펄핑 pH를 조절하였다 부상조는 용적 6.5 L 직경 25 cm 의 아크릴 재질이며 부상조내의 펄핑 슬러리는 0.83 wt%로 희석하였다. 분산조내에 회전자를 1500 rpm으로 교반시키며 동시에 4 L/min의 공기를 하부에서 분산 포기시키면서 3 분간 잉크입자의 부상분리실험을 행하였다. 잉크 입자 분포를 측정하기 위하여 부상 전과 후 각각의 슬러리를 직경 12.5 cm 여과지 (Whatman No.42)에 걸러 건조농도 65-70g/m²의 샘플 종이를 제조하였다. 40 배 확대 광학 현미경으로 샘플 종이의 여러 지점을 촬영하여 잉크입자의 크기 및 개수를 측정하였다. 잉크 입자의 개수로 부터 잉크 입자 제거율을 구하였으며, 제거율은 부상전의 샘플 종이 잉크입자수에 대한 부상분리후의 잉크 입자수의 비로 정의하였다. 탈묵처리 재생지의 물성측정을 위한 샘플은 hand sheet machine 을 사용하여 목표평량 80 g/m²으로 수초지를 제조하였다. 백감도와 백색도는 Hunter Lab. Tester, 인장강도 및 열단장은 Chatillon Tensile Tester, 여수도는 Canadian Standard Freeness Tester를 각각 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 가공 효소의 활성 특성

공중합고분자에 의한 셀룰라아제의 가공 가능성과 가공셀룰라아제의 잔존 활성을 고찰하였다. 셀룰라아제 개질반응에 있어서 셀룰라아제에 대한 공중합고분자의 중량비 변화에 따른 가공셀룰라아제의 가공율과 상대 FPase활성을 Figure 1에 나타내었다. 상대활성도는 미가공효소에 대한 가공효소의 활성비로 정의하였으며 가공효소의 잔존활성 정도를 나타낸다. 질량비가 증가할수록 효소 아미노기의 가공율은 증가하였으며 상대활성도는 완만히 감소하였다. 동일한 중량비에서 비교할 경우 무수말레인산의 반응기가 풍부한, 즉 공중합도 k값이 높은 AKM-0531 가공효소의 가공율이 가장 높았다. 그러나 파잉의 고분자가 존재하여도 최대가공율은 약 60%를 나타내었다. 효소는 입체구조로 이루어져 있기에 분자량 15,000-21,000 의 고분자로 효소와 화학결합시킬 때 입체장애에 의한 아미노기의 한계 가공율이 존재하는 것으로 사료된다. 한편 가공 고분자에 따라 개질효소의 잔존 활성도는 약간씩 차이가 있으나 최대가공율을 나타내는 개질

효소도 80% 이상의 높은 잔존활성을 나타내었다. 고분자 개질 효소가 일반적인 효소 고정화보다 매우 높은 잔존활성을 나타내는 이유는 기존 고정화와 제조방법이 다른 점도 있지만 효소가 공제인 폴리옥시에틸렌의 친수성과 효소친화성 등의 특성이 크게 작용한 것으로 판단된다.

개질효소의 최적 반응 조건을 구하기 위하여 활성 시험조건인 pH 변화에 따른 활성을 측정하였으며 미가공 셀룰라아제와 고분자 가공 셀룰라아제의 pH에 대한 비활성을 Figure 2에 나타내었다. 비활성은 최대활성에 대한 상대값으로 정의하였다. 미가공 셀룰라아제와 고분자 가공 셀룰라아제의 최적 pH는 모두 5.0-5.2 부근으로 고분자 가공에 의한 최적 pH 조건의 변화는 나타나지 않았다. 중성이후 알카리 영역으로 갈수록 효소 활성의 저하를 나타내었지만 고분자 가공 셀룰라아제의 비활성이 미가공 셀룰라아제보다 높은 값을 나타내었다. 효소 표면에 결합

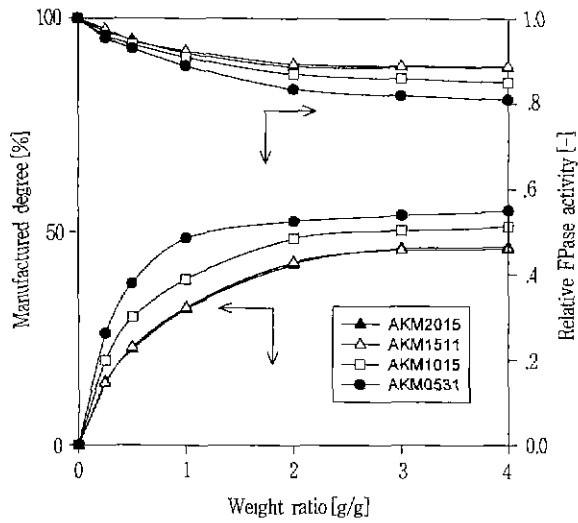


Figure 1. Relative FPase activity and manufactured degree achieved using copolymer versus weight ratio of copolymer and cellulase.

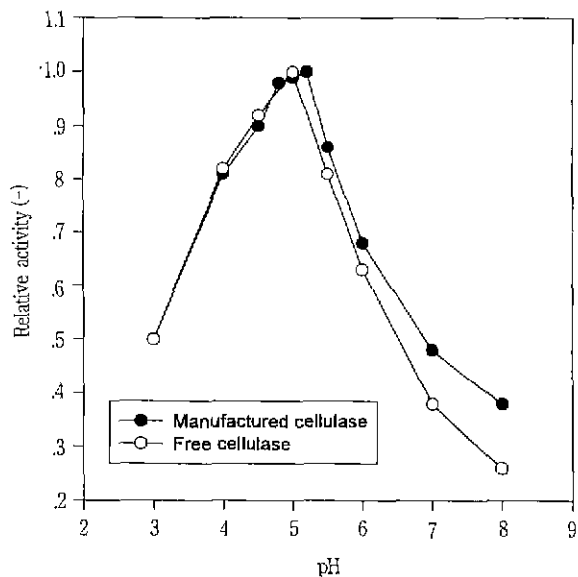


Figure 2. Relative activity of free cellulase and manufactured cellulase vs. pH

된 폴리옥시에틸렌 고분자가 pH에 관련된 이온들이 효소활성 부위에서 접근하여 일으키는 악영향을 방지한 효과로 사료된다.

고분자 가공 셀룰라아제에 의한 탈묵

본 탈묵실험에 사용한 고분자 가공효소는 고분자와 효소의 중량비가 4:1인 개질효소를 사용하였다. 탈묵성능은 펄핑과정의 고지 섬유질로부터 잉크입자 박리정도와 부상과정에서 거품에 의한 잉크입자 제거 정도에 좌우된다. 펄핑에 의한 잉크입자 박리는 펄핑기 교반에 의한 기계적인 응력뿐만 아니라 셀룰라아제의 섬유질 이완 성질에 따라서 달라질 것이다. 셀룰라아제의 활성과 효소 가공 고분자의 거품생성 능력은 pH에 따라 크게 영향을 받는다. 따라서 고분자 가공 셀룰라아제에 의한 펄핑과 부상 공정에서 pH는 중요한 탈묵인자이다. 펄핑 초기 pH조건에 대한 잉크입자 제거율을 Figure 3에 나타내었다. pH 조절을 하지 않은 펄핑의 경우 펄핑 시간이 경과할수록 슬러리의 pH는 상승하며 pH 7.7에서 평형상태를 유지한다. 펄핑 과정중 고지에 내포되어 있는 화학물질 즉 대표적으로 카보네이트의 생성으로 pH가 상승하는 것으로 판단된다. pH 변화 결과, 최적 탈묵 조건은 pH 7.7이었다. 효소의 최적활성 pH는 5.0부근이므로 섬유질의 해리효과는 가장 클 것으로 예상되나 pH 조절시 첨가 약품이 거품 발생을 현저히 저하시켜 기포에 의한 잉크입자 제거율이 낮아졌다.

한편 탈묵 실험온도에 따른 잉크입자 제거율을 Figure 4에 나타내었다. 50-55℃에서 가장 높은 잉크입자 제거율을 나타내었으며 더 높은 온도 범위에서는 제거율이 감소하였다. 온도가 증가할수록 기계적 펄핑에 의한 고지의 해리효과가 증가할 것으로 예상되었으나 셀룰라아제의 최적온도조건인 50-55℃에서 최고의 잉크입자 제거율을 나타내었다. 이상의 탈묵실험 결과로부터 셀룰라아제의 고지 펄핑효과와 효소결합 고분자의 기포 부상 효과를 확인할 수 있었으며 고분자 가공 셀룰라아제에 의한 새로운 고지 탈묵 가능성이 있음을 알 수 있었다. 한편 중합도 및 공중합도가 다른 공중합고분자에 의한 가공 셀룰라아제도 유사한 최적조건에서 거의 일정한 잉크입자 제거율을 보였다. 이하의 탈묵실험은 pH 7.7 온도 50-55℃에서 시행하였다

셀룰라아제의 펄핑효과를 구체적으로 검토하기 위하여 효소 가공 고분자만을 이용한 탈묵실험을 행하였다. 일정량의 효소 가공 고분자에 대한 셀룰라아제 농도를 변화시킨 고분자 가공 효소의 탈묵 실험결과를 Figure 5에 나타내었다. 효소/고분자 중량비가 0 인 경우는 효소 가공 고분자만을 탈묵실험에 적용한 결과이며 72%의 잉크입자 제거율을 나타내었다. 비이온 계면활성제인 폴리옥시에틸렌 유도체는 고지의 기계적 펄핑과정에서 잉크입자의 박리 효과가 일부 있을 것이며 특히 부상과정에서 박리잉크입자를 부상분리시켰다. 고분자 가공 셀룰라아제를 이용한 경우 탈묵효과가 크게 증가하였으며 셀룰라아제의 중량비가 0.1 이상에서는 중량비가 증가할수록 즉 셀룰라아제량이 증가할수록 잉크입자 제거율이 완만히 증가하여 최고 제거율은 87%를 나타내었다. 본 결과로부터 셀룰라아제는 고지 해리과정에서 잉크입자의 박리효과를 가짐을 알 수 있었고 고분자 가공 효소의 탈묵 효과를 확인할 수 있었다. 한편 고분자량이 일정하므로 효소량이 증가하여 셀룰라아제와 고분자의 중량비가 0.5이상 높을 경우 고분자 가공 셀룰라아제는 부분적으로 가공된 상태이다. 탈묵실험에서 적절한 고분자 가공 셀룰라아제의 농도를

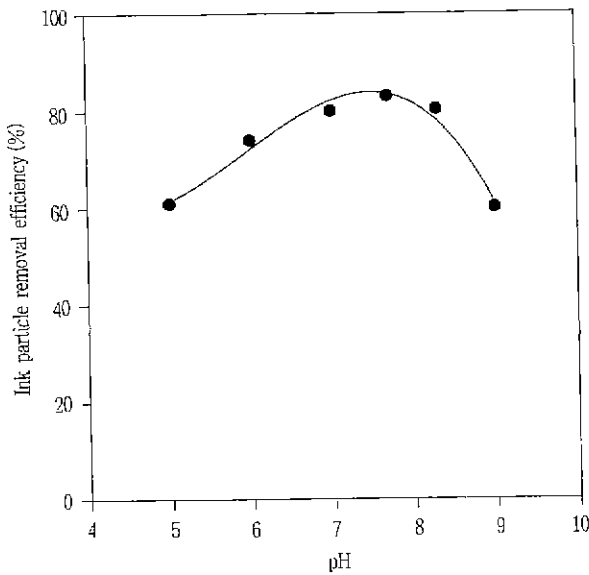


Figure 3. Effect of pH on ink particle removal efficiency with manufactured cellulase.

Reaction condition · Copolymer, AKM-0531, pulping time, 6 min; pulping temp., 55°C, floatation time, 3min, manufactured cellulase concentration, 1.0wt% of paper

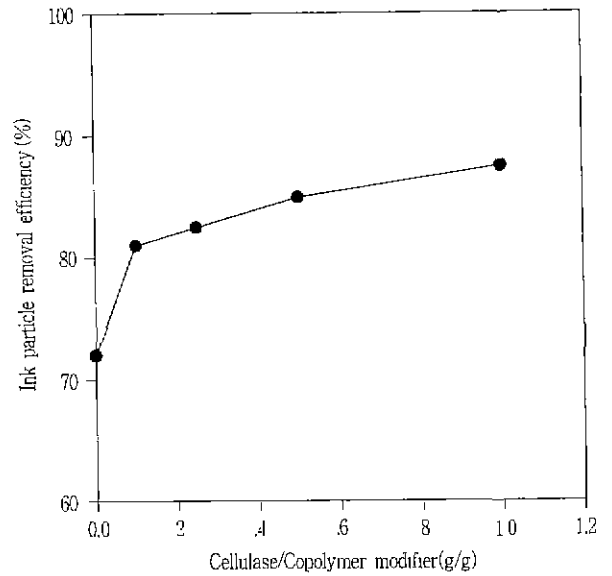


Figure 5. Effect of cellulase addition on ink particle removal efficiency (Copolymer modifier conc. = 0.8% of paper)

Reaction condition · Copolymer(AKM-0531) concentration, 0.8wt% of paper; pulping time, 6min, pulping temp., 55°C, floatation time, 3min

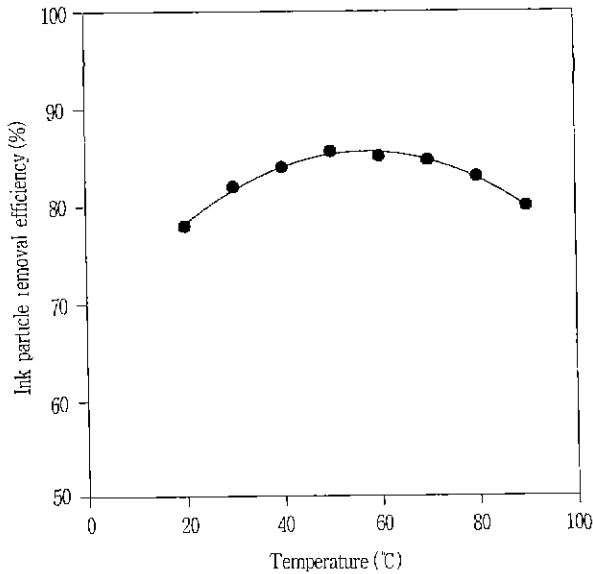


Figure 4. Effect of temperature on efficiency with manufactured cellulase.

Reaction condition : Copolymer, AKM-0531; pulping time, 6min; pulping pH, not controlled, floatation time, 3min; manufactured cellulase concentration, 1.0wt% of paper

파악하기 위하여 효소와 고분자의 증량비가 1:4인 최대 가공율을 가지는 고분자 가공 셀룰라아제를 사용하였다 고분자 가공 셀룰라아제의 농도 변화에 탈묵 효율을 Figure 6에 나타내었다. 가공효소의 농도는 고지량에 대한 질량비이다. 가공효소 무첨가의 경우 탈묵효과를 전혀 기대할 수 없으나 고분자 가공효소 농

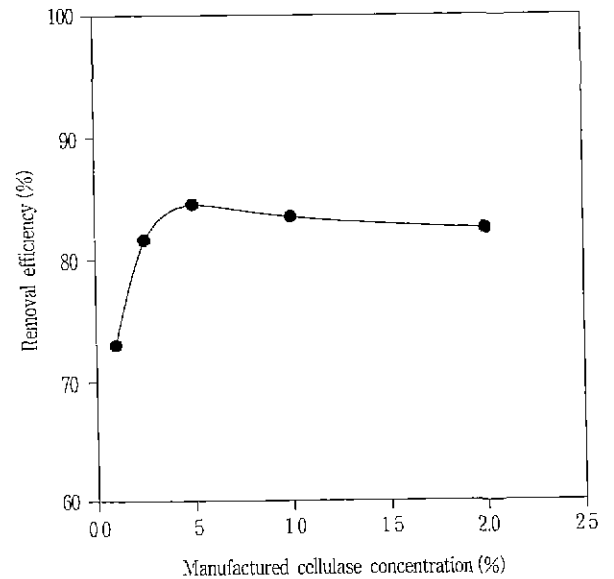


Figure 6 Effect of manufactured cellulase concentration on ink particle removal efficiency

도가 0.5 wt%까지 증가할수록 잉크입자의 제거율은 급격히 증가하였다. 그 이상의 농도에서는 기포가 깨어지는 현상이 나타나 잉크 입자 제거율이 계속적으로 증가하지 않았다. 과도한 고분자 가공 효소농도는 잉크입자의 부상효과에 악영향을 미치는 것으로 판단된다. 고지의 탈묵효과는 슬러지내 분산된 잉크입자 크기 분포에 큰 영향을 받는다 선택법은 잉크입자크기가 10-15 μm정도일 때 적절하며 부상법은 10-100 μm의 잉크입자 제거에 적절한 것으로 보고되어 있다(1). 고분자 가공효소의 탈묵

Table 2. Ratio of ink particle in the rejected and remained slurry after floatation.

(unit : %)

Ink Particle Size(μm)	Copolymer only			Manufactured cellulase		
	Product slurry(A)	Rejected slurry(B)	B/A	Product slurry(A')	Rejected slurry(B')	B'/A'
0~15	39.6	45.9	1.55	31.0	40.0	1.30
15~50	20.8	34.1	1.64	25.0	34.5	1.38
50~100	13.6	12.1	0.89	17.8	13.2	0.74
Above 100	36.0	7.9	0.22	26.2	12.3	0.47
Total	100.0	100.0		100.0	100.0	

Reaction condition : manufactured cellulase(AKM-0531) concentration, 1wt% of paper . pulping time, 6min ; floatation time 3min , pulping pH, not controlled ; pulping temperature, 55 $^{\circ}\text{C}$

실험에서 제거되는 잉크입자 크기분포를 검토하였다. 고분자 가공효소의 농도는 고지의 1.0 wt%이다. 한편 효소가공 고분자만을 사용한 경우의 잉크입자 크기분포도 함께 측정하여 효소가 잉크입자 크기에 미치는 영향을 분석하였다. 탈묵 재생지(product)와 부상 제거시 발생하는 상등 폐 슬러지(reject)층의 잉크입자 크기분포를 Table 2에 나타내었다. 탈묵 재생지에서 100 μm 이상의 잉크입자비율은 고분자의 경우 36.0%로서 고분자 가공효소 26.2%보다 매우 높았고 셀룰라아제는 잉크입자 크기를 보다 작게 박리시킴을 알 수 있었다 한편 Reject에서 100 μm 이상의 잉크입자비율은 고분자와 고분자 가공효소의 경우 각각 7.9%, 12.3% 였다 두 가지 방법에 있어서 100 μm 미만의 잉크입자 분포비율(B/A)은 유사한 값을 보였으나 100 μm 이상의 잉크입자 제거는 고분자 가공 셀룰라아제의 경우가 단순히 고분자만을 사용한 경우보다 우수한 것으로 판단된다. 두 가지 방법에 있어서 부상효과가 있는 고분자량은 동일하므로 셀룰라아제를 사용한 경우 생성된 100 μm 이상의 잉크입자는 고지의 섬유질로부터 효과적으로 박리된 상태이므로 부상과정에서 잉크입자의 제거가 향상된 것으로 사료된다

탈묵 재생지의 물리적 성질

고분자 가공 셀룰라아제에 의한 탈묵 재생지의 물리적 성질을 고찰하기 위하여 기존의 실제 탈묵공정의 제품과 비교하였다. 기존공정은 신부림 제지(주)의 경우이며 고지중량에 대해 0.5 wt% NaOH와 0.7 wt%의 계면활성제를 탈묵제로 첨가하였다. 펄핑조건과 부상조건이 동일하며 탈묵제가 서로 다른 경우의 재생지의 물성을 Table 3에 나타내었다. 생물공정을 적용한 새로운 탈묵방법이 기존의 방법보다 높은 물성치를 보였으며 특히 여수도와 강도의 향상을 동시에 성립시켰다 또한 고분자 가공 셀룰라아제는 고분자 미가공 셀룰라아제보다 높은 물성치를 보여주었는데, 이와 같은 결과는 내구성, 내열성 및 내pH성을 갖고 있기 때문이라 사료된다. 여수도의 증가는 제품의 탈수, 건조 에너지를 절약시킬 수 있다. 기존의 공정에서는 여수도의 증가는 강도 저하를 초래하는 것으로 인식되고 있다. 고분자 가공

Table 3 Properties of the deinking product by manufactured cellulase

	Conventional	Non-Manufactured cellulase	Manufactured cellulase	% Improvement
Freeness(ml)	452	456	591	31.4
Brightness(%)	75.8	75.6	76.5	1.0
Whiteness(%)	79	80.7	89.6	13.4
Tearing strength(g)	86	87	88	NS
Tensile strength(Kg/m)	3.96	4.01	4.91	23.9
Ink removal efficiency	87	86	86	NS

NS : Not significant

% Improvement : Compared Conventional and Manufactured cellulase

Reaction condition manufactured cellulase concentration, 1.0 wt% of paper : pulping time, 6min ; pulping temperature, 55 $^{\circ}\text{C}$; floatation time, 3min

셀룰라아제는 효소작용에 의하여 섬유표면의 미세섬유를 가수분해함으로써 여수도를 증가시킨 것으로 사료되며 강한 결합을 촉진시키는 섬유표면의 피블릴화에 의하여 강도가 동시에 향상된 것으로 사료된다. 기존의 알칼리성 탈묵공정은 과도한 섬유질의 해리에 의한 황변 현상을 일으키나 셀룰라아제에 의한 해리는 선택적이며 훨씬 온화한 조건이므로 재생지는 색도가 크게 변화하지 않고 높은 whiteness를 보였다. 이상의 결과로부터 고분자 가공 셀룰라아제의 탈묵공정은 탈묵제의 종류와 사용량을 줄일 수 있으며 또한 폐수 부하를 줄이는 환경친화적 생물공정으로 기대된다.

요 약

고분자 가공 셀룰라아제를 적용한 고지의 탈묵실험을 행하였다. 효소의 아미노기와 말레일화 반응하는 무수말레인산과 폴리옥시에틸렌 유도체로 이루어진 공중합고분자를 이용하여 셀룰라아제를 가공시켰다. 셀룰라아제에 대한 공중합고분자의 중량비를 조절하여 효소의 아미노기 가공율을 변화시킬 수 있었다. 고분자의 중량비가 증가할수록 가공율은 증가하여 최대가공율 60%에서 평형상태에 도달하였다. 효소의 최대가공에도 불구하고 80%이상 잔존활성도를 유지하였다 고분자 가공 셀룰라아제를 고지의 탈묵공정에 적용한 결과 펄핑과정에서 셀룰라아제는 고지 섬유질 해리를 통해 섬유질에 부착되어 있는 잉크입자를 효과적으로 박리시켰으며 부상과정에서 비이온계면활성제인 폴리옥시에틸렌은 거품을 발생시켜 박리된 잉크입자를 섬유질 슬러지로부터 부상제거시켰다. 또한 개질 효소에 의한 고지의 재생지는 기존의 탈묵공정 재생지보다 여수도, 강도, 백광도 등의 물리적 성질이 우수하였다 이상의 결과로부터 고분자 가공 셀

물리아제는 기존의 탈묵제의 종류와 사용량을 줄일 수 있는 새로운 생물화학공학적 탈묵제의 가능성을 보였으며 또한 폐수 부하를 줄이는 환경친화적 탈묵공정을 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 97년도 교육부 학술진흥재단의 학술연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Shrinath, A., J. T. Szewczak, and I. J., Bowen(1991), A review of ink-removal techniques in current deinking technology, *Tappi J.* 74(7), 85-93
2. 紙パルプ 技術使覽(1992), 紙パルプ 技術協會, p147
3. Paul, A(1993), Biopulping, bioleaching and the use of enzymes in the pulp and paper industry, *Jr Kor. Tappi*, 25(2), 70-76.
4. Zeyer, C., T. W. Joyce, J. A. Heitmann, and J. W. Rucker (1994), Factors influencing enzyme deinking of recycled fiber, *Tappi J.*, 77(10), 169-177
5. Castanon, M., and C R. Wilke(1981), Adsorption and recovery of cellulases during hydrolysis of newspaper, *Biotechnol Bioeng*, 23, 1981-1986.
6. Clanet, M., H. Durand and G. Tiraby(1988), Enzymatic saccharification of municipal wastes, *Biotechnol. Bioeng.*, 32, 930-935.
7. Park, J. W.(1996), Improvement of cellulase atability by the covalent modification of copolymer of polyalkylene derivative, *Biotechnology Techniques*, 10(6), 457-462
8. Kajiuchi, T. and J. W. Park(1992), Characteristics of cellulase modified with a copolymer of polyethylene glycol derivative and maleic acid anhydride, *Jr. Chem. Eng. Japan*, 25(2), 202-209.
9. Park, J. W. and T. Kajiuchi(1995), Development of effective modified cellulase for cellulose hydrolysis process, *Biotechnol. Bioeng*, 45, 366-373
- 9-1. Mandels, M., R Andreotti, and C.Roche(1976), Measurement of sacchrifying cellulase, *Biotechnol. Bioeng Symp.*, 6, 21-27.
10. Butler, P J. G., J. Harris and I Hartley(1969), The use of maleic anhydride for the reversible blocking of amino groups in polypeptide chains, *Biochem. J.*, 112, 679-684
11. Habceeb. A.F S.A.(1966), Determination of free amino groups in protein by trinitrobenzene sulfonic acid, *Anal Biochem.*, 14, 328-326.