Journal of the Korean Society of
Tobacco Science Vol. 27, No. 1, 75~82 (2005)
Printed in Republic of Korea

필터소재에 따른 담배필터의 생분해성 비교

고동균 · 김수호 · 신창호 · 이영택 · 김정열 · 김종열*
KT&G 중앙연구원
(2005년 5월 31일 접수)

Study on bio-degradation of cigarette filter rods with filter materials

Dongkyun Ko, Soo-Ho Kim, Chang-Ho Shin, Chung-Ryul Kim, Young-Taek Lee and Jong-Yeol Kim*
KT&G Central Research Institute
(*Received May 31, 2005*)

ABSTRACT : This work investigated biodegradability for the cellulose acetate, carbon dual, paper and web used to cigarette filter materials by soil test. Also, because of demanded a lot of the time and effort in case of soil test, the possibility of biodegradation by enzyme was studied. The evaluation of degradation for the filter materials by soil test was examined with the naked eye, electron microscopy and weight loss. The biodegradability according to the filter materials was represented in the order of paper > web > carbon dual > cellulose acetate without relating to the evaluation methods. Experiment of biodegradability by the cellulase(E C 3.2.1.4, Trichoderma viride) among the several biodegradability enzymes was demanded reaction time of the 5~10 hours and represented the same result with that of soil test.

Key words : **cigarette filter, biodegradation, soil test, enzyme**

전 세계적인 Green Round 운동의 확산으로 자연환경을 보존하려는 규제가 날로 강화되고 있는 추세에 있다. 이중 담배꽁초는 환경단체 및 정부로부터 자연환경 미관 저해 물질로써 뿐만 아니라 쓰레기로서 주목의 대상이 되고 있다. 담배를 다 피우고 난 후 버려지는 담배꽁초(필터)는 소각, 매립 혹은 자연환경인 강, 하수구 혹은 거리 등에 존재하여 꽁초 상태로 있거나 분해되어 사라지게 된다.

담배 필터에 사용되는 주 소재로는 셀룰로오스 아세테이트와 종이, 부직포, 폴리프로필렌, 레이온 등을 들 수 있다(권 등, 1987). 이들 중 셀룰로오스 아세테이트는 자연 환경에 버려졌을 때 광분해 및 생분해 과정을 통하여 분해되는 것으로 알려져 있다. 종이는 자연림의 목재펄프를 이용하기 때문에 환경에 큰문제가 없고, 폴리프로필렌과 레이온은 분해될 때 장시간이 요구되지만 셀룰로오스 아세테이트와 같은 메카니즘으로 분해되는 것

*연락저자 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원
*Corresponding author : *KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea*

으로 알려져 있으며, 부직포는 소재 조성에 따라 분해 속도가 다른 것으로 알려져 있다(Buchanan *et al*., 1995; Buchanan *et al*., 1993; Hon, 1977; Ranby, 1975). 분해 메카니즘은 광분해보다 생분해 작용이 크게 작용하여 자연 상태인 토양으로 되돌아가게 된다(Teufel and Willmund, 1991).

본 연구에서는 우리나라에서 현재 담배필터 소재로 사용하고 있거나 또는 검토되고 있는 셀룰로오스 아세테이트와 탄소복합, 종이, 부직포 필터 등의 필터 소재에 따른 생분해성을 매립법에 의하여 관찰하고자 하였다. 또한 매립에 의하여 실험할 경우 많은 시간과 노력이 요구되기 때문에 이를 개선하기 위한 방법의 일환으로 효소의 적용 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

필터제조

셀룰로오스 아세테이트(CA)와 탄소복합(CA+AC) 필터는 토우(mono denier : 3.3, total denier : 35,000 d)를 이용하였고, 탄소복합 필터의 활성탄 입도와 충진량은 30~80 mesh, 24 ㎎/tip으로 제조하였다. 종이필터(paper)는 현재 사용되고 있는 종이를 이용하여 제조하였으며, 부직포(web) 필터는 부직포 조성이 중량비로 펄프 55%와 바인더 섬유 25%, 활성탄 20%(30~80 mesh)가 되게 원지를 제조한 후 그 원지를 이용하여 필터를 제조하였다. 이들 모든 소재 필터 플럭(96 ㎜)의 흡인저항은 270 ㎜H_2O, 원주는 23.6 ㎜가 되게 제조하여 필터의 분해성 평가에 이용하였다.

매립법에 의한 무게 변화 조사

셀룰로오스 아세테이트, 탄소복합, 종이 및 부직포 소재로 필터를 제조하여 필터 길이가 24 ㎜가 되도록 절단 한 후 건조하여 무게를 기록하였다. 이들 4 종의 건조한 필터를 이용하여 연구원 배양토에 깊이 5 cm로 매립한 후 배양실(KT&G 중앙연구원, 25℃, RH 58%)에서 3 일에 1 회씩 약 1 ℓ의 물을 가해 주었으며, 1 개월 단위 간격으로 5 개월 동안 관찰하였다. 채취한 필터 시료의 분해정도는 육안과 digital camera를 이용하여 관찰하였으며, 시료의 무게 변화를 분석하기 위해 실온에서 3 회 물로 세척하여 시료에 부착된 토양 입자와 이물질을 제거하고, 80℃에서 5 시간 건조시킨 후 실온으로 냉각시켜 무게를 측정하였다(김 등, 1999).

효소법에 의한 무게 변화 조사

필터분해에 대한 빠른 평가 방법을 모색하기 위해 특허 및 논문 자료를 조사 한 후 이를 근거로 cellulase(*E C 3.2.1.4, Trichoderma viride*)효소를 선택하였고, 적용가능성을 2 가지 방법으로 진행하였다(Buchanan *et al*., 1995; Tanemi *et al*, 1999; Collazo *et al*, 1995; Toyama, 1976; Gross *et al*, 1993).

첫 번째는 시료 전처리를 한 후 생분해성을 실험하는 방법으로 담배필터에 활성탄이 첨가되어 있어 인위적 변형이 아닌 필터 그대로 실험에 사용하기 위해 필터 5 g을 1*N* KOH 완충용액 100 ㎖에 침지 한 후 12 시간동안 반응시키고 나서 glass-filter를 이용하여 여과 한 후 완충용액(멸균수)으로 2~3 차례 세척하였다. KOH를 완전히 제거하기 위해 시료를 1 시간 동안 10,000 rpm, 10℃에서 원심분리 한 후 100 ㎖의 멸균수를 넣고 30 분 동안 shaking 후 다시 한 번 원심분리를 하고 여과하였다. 그리고 0.5 *M* citrate 완충용액(*pH* 4.8) 40 ㎖에 cellulase 10 ㎖[citrate 완충용액(*pH* 4.8)에 750 units 첨가]를 넣고 incubator로 50℃에서 24 시간 반응시킨 후, 시료를 얼음으로 냉각하여 반응을 불활성화 시키고 glass- filter를 사용하여 여과하였다. 여과 잔유물은 80℃에서 5 시간 건조한 후 무게를 측정하고 시료의 반응 전후 건조무게를 측정하여 무게차이를 구하였다.

두 번째는 시료를 전처리하지 않는 생분해성 실험 방법으로 필터에 활성탄이 첨가되어 있으므로 인위적인 변형을 시키지 않고 담배필터를 그대로 절단하여 약 100 ㎎의 필터를 비이커에 넣고, cellulase 20 ㎖[citrate 완충용액(*pH* 4.8)에 750 units 첨가]를 첨가한 후 incubator로 45℃에서 시간별(5, 10, 15 hr)로 반응시킨 후 시료를 얼음으로 냉각하여 반응을 불활성화 시킨 후 G4-glass filter를 사용하여 여과하였다. 여과 후 고체

시료를 80℃에서 5 시간 건조하여 반응 전, 후의 건조무게 차이를 구하였다(Kasulke *et al*, 1993; Surinder and Gupta, 1997; Lowe and White, 1991; Stutzenberger and Kahler, 1986).

전자현미경 관찰

전자현미경 관찰을 위해서 시료를 0.1~1.0 mm 되게 절편으로 만들고 sputter coator(SC-502, Polaron)에서 gold 증착한 후 전자현미경(DSM-960A, Zeiss)으로 분해 정도를 2 개월 간격으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

육안관찰

지표면에서 5 cm 깊이의 토양에 매립하였을 때 가장 활발한 분해특성을 나타내었다는 연구결과(김 등, 1999)에 따라 필터 소재별로 연구원 배양토에 5 cm 깊이로 매립한 후 3 일 간격으로 약 1 ℓ의 물을 가해주면서 1 개월 단위로 필터의 생분해 정도를 육안으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

육안관측 결과 아세테이트 및 탄소복합필터는 3 개월부터 섬유 돌출현상이 일어나고, 5 개월에서는 그 정도가 심하게 일어났으며, 점차적으로 배양토 색으로 변해 가는 것을 관측할 수 있었다. 그리고 활성탄이 첨가된 부직포 필터는 1 개월에서 필터 크기가 증가하면서 부직포 돌출현상이 두드러지게 일어남을 볼 수 있었고, 5 개월에서는

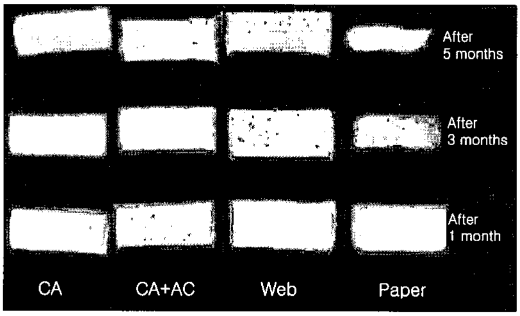

Fig. 1. Photo of filter rods for five months by soil test.

활성탄 색깔로 변하는 것으로 보아 부직포 함량이 줄어들고 있는 것으로 볼 수 있다. 따라서 부직포 필터는 아세테이트나 탄소 복합 필터보다 생분해가 활발히 일어나는 것으로 사료된다. 마지막으로 종이 필터는 1 개월에서 필터의 형태가 유지되다가 3 개월에서부터 필터의 형태가 많이 손상되는 것을 볼 수 있었고, 5 개월부터는 필터로서의 형태를 분간하기 힘들 정도로 손상되었으며, 부피 또한 상당히 축소됨을 볼 수 있었다. 또한 5 개월 후 종이 필터의 색깔은 배양토의 색깔과 유사하게 변하여 가장 활발하게 생분해가 일어나는 것으로 나타났다.

따라서 육안관찰에 의한 필터의 생분해 속도는 종이 > 부직포 > 탄소복합 > 셀룰로오스 아세테이트 순으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

전자현미경 관찰

필터 소재별 분해 정도를 육안으로 외관의 형태를 조사한 후 그 분해정도를 자세히 조사하기 위해 초기 상태와 5 개월이 경과된 후의 상태를 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다.

셀룰로오스 아세테이트 필터는 초기에 섬유 단면의 Y 형태가 선명하게 나타나 있음을 볼 수 있었으나 5 개월이 경과한 후에는 고분자가 손상되어 단사되는 현상이 나타났다. 탄소 복합필터에서는 셀룰로오스 아세테이트 필터와 같은 경향의 분해 현상이 나타났으며 그 손상 정도가 더 심하였다. 이는 필터에 활성탄이 첨가됨으로 인해 생긴 공간으로 산소의 유입이 자유로워 미생물 활동이 활발해졌기 때문인 것으로 생각되어진다. 부직포 필터에서는 원형의 형태를 갖는 섬유가 5 개월이 경과하면서 그 손상 정도가 셀룰로오스 아세테이트나 탄소복합보다 더 심하였다. 이는 부직포 원료조성에 펄프 소재가 포함되어 있기 때문으로 여겨진다. 종이 필터는 천연 목재 펄프의 주성분인 셀룰로오스에 다른 유도체가 가미되지 않으면 더 빨리 분해된다는 연구 결과(Buchanan *et al*, 1995)에서도 알 수 있듯이 섬유를 구분할 수 없을 정도로 그 분해 정도가 매우 심하였다. 이러한 결과들은 육안관측 결과와 동일함을 확인할 수 있었다.

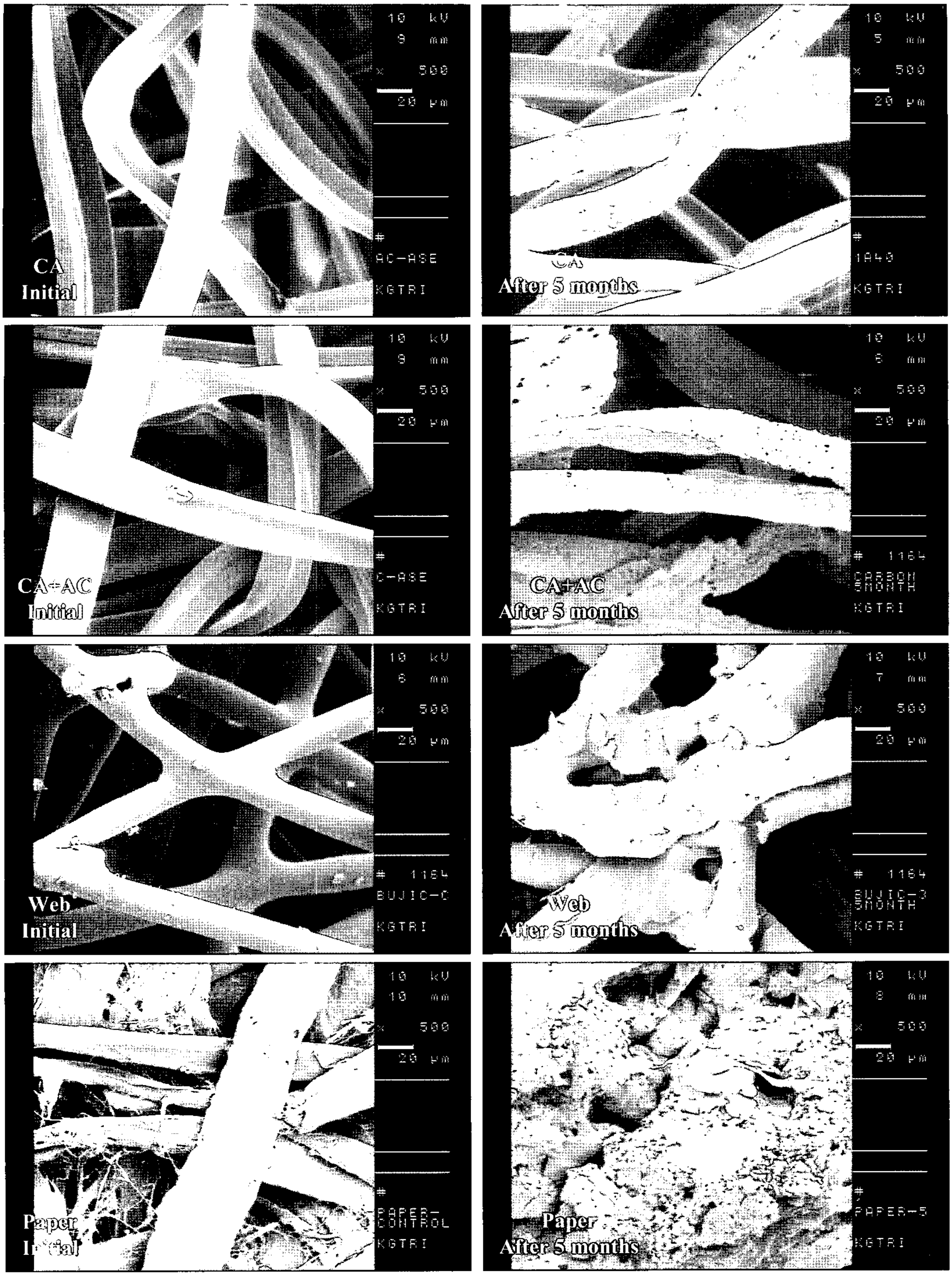

Fig. 2. Scanning electron microscopy of fresh and decomposed filter materials in soil test for five months.

매립법에 의한 무게변화

소재별 필터를 사용하여 온도 25℃, 상대습도 58 %에서 연구원 배양토에 매립 후 1 개월 간격으로 5 개월 동안 필터의 무게 감소를 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 배양토의 매립 깊이를 5 cm로 실험하였는데 그 이유는 5 cm의 매립깊이에서 무게 변화 및 물성 변화가 가장 크고, 미생물에서도 생균수와 분해 균수가 가장 활발하였다는 연구결과(김 등, 1999)를 바탕으로 매립깊이를 고정하여 수행하였다.

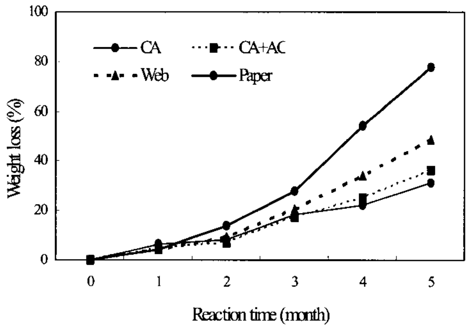

Fig. 3. Weight loss during biodegradation with different filter materials from soil test for five months.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 무게 변화는 가소제가 함유된 셀룰로오스 아세테이트와 탄소복합 필터에서 1 개월이 지난후의 무게변화가 각각 4.8 %, 6.8%였으나, 가소제가 함유되지 않은 부직포와 종이 필터는 각각 4.5%, 4.3%로 무게 변화 폭이 작게 나타났다. 이는 셀룰로오스 아세테이트 재질의 분해에 기인되었다기보다는 매립 후에 먼지등의 제거를 위해 물로 세척하게 되는데 이때 가소제가 함유되어 있는 필터에서 가소제가 물에 의해 추출되는 요인과 필터 권지의 접합 시 이용되는 접착제가 물에 의해 추출되는 두 요인으로 볼 수 있다. 그러나 가소제가 포함되어 있지 않은 부직포와 종이 필터는 물에 의해 추출될 수 있는 요인으로는 접착제 뿐이기 때문에 1 개월에서는 접착제에 의한 영향으로 볼 수 있지만, 2 개월부터는 접착제에 의한 영향이라기보다는 일부 소재의 분해에 의해 감소된 것으로 볼 수 있다.

3 개월 후 셀룰로오스 아세테이트와 탄소복합 필터에서 무게 감소 변화율은 각각 18.2%와 17.5%로 분해가 시작되고 있음을 볼 수 있었으며, 무게 변화가 탄소복합 필터에서 적은 이유는 분해되지 않는 활성탄으로 근소한 차이의 값을 나타낸 것으로 생각된다. 또한 부직포는 활성탄이 중량대비 20%가 포함되어 있었으나 무게 감소율이 9.6%에서 20.5%로 10.9%의 무게 변화율이 관측되었고, 종이 필터는 13.9%에서 28.2%로 14.3 %의 무게 변화율이 관측되어 생분해가 촉진됨을 알 수 있었다.

4, 5 개월 후 셀룰로오스 아세테이트와 탄소 복합필터에서 무게 변화율은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 무게 변화율이 더 컸는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 활성탄에 의한 산소유입의 효과로 미생물이 활성화되기 때문에 생분해가 촉진되어 무게변화율이 큰 것으로 생각된다. 그리고 부직포는 무게 변화율 폭이 34.0%와 48.7%로 셀룰로오스 아세테이트보다는 변화율 폭이 크게 나타났고, 종이 필터 역시 변화율 폭이 상대적으로 급격하게 변화됨을 알 수 있었다. 따라서 필터의 생분해 평가에 사용한 셀룰로오스 아세테이트, 탄소 복합 필터, 부직포와 종이필터의 생분해는 모두 일어나고 있었으며, 생분해 속도는 소재에 따라 다르게 나타났다. 무게 감소율에의한 생분해 속도를 비교하여 보면 종이 > 부직포 > 탄소복합 > 셀룰로오스 아세테이트 순 이었다.

효소법에 의한 무게변화

시료의 빠른 생분해성 평가를 위해 문헌들을 조사한 결과 enzyme을 이용한 2 가지 방법(Bernard et al, 1981; Tanemi et al, 1999; Collazo et al; 1995, Toyama, 1976)을 수집하였으며, 그 첫 번째 방법은 셀룰로오스 아세테이트 필터의 아세틸기를 제거하기위해 KOH 용액으로 24 시간 반응시킨 후 무게 감소에 대한 생분해성 평가 결과를 Table 1에 나타냈다.

이 방법은 시료 자체의 성상을 변형시키므로 토양 매립법과는 다른 결과를 얻었으며, 이 방법은 자연 중 토양에 매립하는 방법과 차이가 있으므로 필터 분해성을 평가하기에는 타당하지 않은

Table 1. Weight loss after KOH treatment for 24 hr.

Filter material	Weight before reaction(mg)	Weight after reaction(mg)	Weight loss(mg)	Weight loss(%)
CA	5005.47	4051.37	954.10	19.06
CA+AC	5019.16	4458.91	560.25	11.16
Web*	5009.47	5007.29	2.18	0.04
Paper	5014.07	4049.72	964.35	19.23

* 시료는 활성탄을 포함하여 계산한 결과.

실험 방법으로 판단되었다.

두 번째 방법으로 전처리하지 않은 필터 자체를 이용하여 시간별 반응 후의 무게 감량을 조사하여 그 결과를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다.

효소에 의한 분해 정도를 확인하기 위해 5, 10, 15 시간 경과후의 실험결과, 10 시간 경과 전에는 소재에 따라 무게 감소(%)가 차이가 나타났으나, 10 시간과 15 시간 경과 후에는 유사한 결과를 얻었다. 필터의 생분해성을 평가할 때 매립법으로 수개월이 소요되었는데, 효소를 이용한 방법을 사용하면 짧은 시간 내에 상대적인 생분해성을 평가할 수 있을 것으로 기대된다.

효소를 이용하여 10 시간 후의 무게감소를 분석한 결과 종이 > 부직포 > 탄소복합 > 셀룰로오스 아세테이트 순으로 나타났으며, 이는 매립법과 동일한 경향이었다. 그러므로 앞으로 필터 소재인 셀룰로오스 아세테이트와 탄소복합필터, 종이 및 부직포의 생분해성을 효소 반응을 이용하여 분석한다면 짧은 시간 내에 평가 할 수 있을 것으로 기대된다.

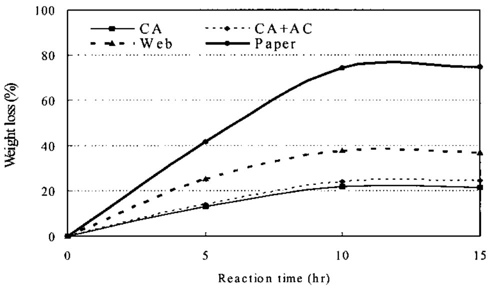

Fig. 4. Weight loss according to reaction time by the enzyme(cellulase).

결 론

필터 분해정도를 분석하기 위한 방법 중 하나인 생분해성인 매립법을 이용하여 필터 소재에 따라 분해정도를 육안 및 전자현미경 관찰 그리고 무게변화를 분석하였다. 위 방법으로 실험에 이용한 필터 소재인 셀룰로오스 아세테이트, 탄소복합, 종이 및 부직포 필터의 생분해성은 소재에 따라 다소 분해정도의 차이는 있었지만 분해되는

Table 2. Weight loss after enzyme reaction for 10 hr

Filter material	Weight before reaction (mg)	Weight after reaction(mg)	Weight loss(mg)	Weight loss(%)
CA	101.47	79.63	21.84	21.52
CA+AC	101.08	76.82	24.26	24.00
Web	101.77	63.46	38.31	37.64
Paper	101.08	25.91	75.17	74.36

것을 확인할 수 있었다. 필터 소재에 따른 필터의 생분해성을 매립법으로 실험하여 육안관찰과, 전자현미경 그리고 무게 변화율로 평가한 결과 생분해성 정도는 종이 > 부직포 > 탄소복합 > 셀룰로오스 아세테이트 순이었다. 이러한 결과로부터 부직포 필터는 셀룰로오스 아세테이트 필터보다 생분해성이 양호하지만 종이필터보다는 다소 미흡한 것으로 평가되었다.

매립법에 의한 생분해성 실험은 평가 기간이 길고 많은 노력이 요구되는 단점이 있다. 이에 반해 효소를 이용하여 동일한 경향의 연구결과를 얻는다면 시간과 노력이 획기적으로 감소될 수 있을 것으로 생각되어 효소에 대한 평가를 실시하여 보았다. 생분해성 효소 중 cellulase(*E C 3.2.1.4, Trichoderma viride*)가 효과적이었고, 반응시간은 5~10 시간이 요구되었으며 매립법에 의한 평가 결과와 일치하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

Bernard, A. S., Daniel, M. T. and Gus, D. K. (1981) Method for recycling cellulosic waster materials from tobacco product manufacture. *USP* Patent No 4,298,013.

Buchanan, C., Dorschel M. D., Gardner, R. M., Komarek R. J., Matosky, A. J., and White, A. W. (1995) Biodegradation of Cellulose Esters: Composting of Cellulose Ester-Diluent Mixture. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A32(4): 683-697.

Buchanan, C. M., Gardner R. M., Komarek R. J., Gedon, S. C. and White, A. W (1993) Aerobic Biodegradation of Cellulose Acetates. *J. Appl. Polym. Sci.* 47: 133-140.

Collazo, H., Haynes, S. K. and Renfro, L. W. (1995) An Accelerated Method for Assessing the Non-Biological Degradation of Cigarette Filters. CORESTA Meeting. Smoke-Techno Groups.

Gross, R. A., Gu J.D., Eberiel D., Nelson, M. and McCarthy, S. P. (1993) In Fundamentals of Biodegradable Materials and Packing (D.Kaplan, E.Thomas, and C. Ching, Eds.), Technomic Publishing Co., Lancaster, Pennsylvania.

Hon, N. S. (1977) Photodegradation of Cellulose Acetate Fibers. *J. of Polym. Sci.* 15: 725-744.

Kasulke, U., Dautzenberg, H., Polter, E. and Philipp, B. (1993) Enzymatic Degradation of Some Cellulose Derivatives. *Cellul. Chem. Technol.* 17: 423-432.

Lowe, H. M. and White, J. N. T. (1991) Degradation of Cellulose Acetate Filters in the Environment CORESTA Meeting. Smoke-Techno Groups.

Manny Coulon *et al*(1994) Increasing the degradation rate of cellulose acetate fibers. *TJI.* (June) p 48-51.

Ranby, B. G. (1975) Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymer. John Wiley & Sons Ltd., p 247-251.

Stutzenberger, F. and Kahler, G. (1986) Cellulase Biosynthesis during Degradation of Cellulose Derivatives by Thermomonospora curvata. *J. Appl. Bacteriology* 61: 225-233.

Surinder, D., and Gupta, J. K. (1977) Enzymic Hydrolysis of Common Cellulosic Wastes by Cellulase. *J. Gen. Appl. Microbiol.* 23: 155-161.

Tanemi, A., Syu, S., Hiroyuki, M. and Tobru, S. (1999) Tobacco filter material and a method for producing the same. USP Patent No 5,856,006.

Teufel, E. and Willmund, R. (1991) Degradation of Cellulose Acetate Filters in Aqueous Systems. CORESTA Meeting. Smoke-Techno Groups.

Toyama, N. (1976) Feasibility of Sugar Production from Agricultural and Urban Cellulosic Wasters with *Trichoderma viride* Cellulase. *Biotechnol. & Bioeng. Symp.* No.

6, 207-219.
권오술, 배성국, 석영선 (1987) 담배과학총설. 한국연초학회.
김주학, 윤오섭, 이문수 (1999) 실외에서 발생되는 폐 담배필터의 분해특성. *한국연초학회지* 21(2) : 136-143.