

Cellulase 구성 요소별 처리에 의한 펄프 섬유의 특성 변화*¹

김 병 현*² · 전 양*³

Change of Chemical Pulp Fiber Properties with Cellulase Component(C₁, C_x) Treatment*¹

Byong-Hyon Kim*¹ and Yang Jeon*²

ABSTRACT

Two major cellulase components purified with sephadex G-75 and DEAE sepharose were applied to bleached kraft pulp to investigate the change of fiber properties.

Cellulose viscosity was very sensitive to C_x component treatment (more than 15% drop was observed) while being little influenced by C₁ component (only 2% drop).

Fiber fraction longer than 2mm was reduced by C_x treatment while short fiber fraction was increased greatly by more than 15%. There was little change in fiber length distribution by combined treatment of C₁ and C_x at equal. In this case, fine contents increased by more than 2.5% at equivalent refining time.

WRV and Density were increased as the amount of C₁ or C_x treatment was increased. C_x was main cause for increasing them. But the effect fell as enzyme dosage.

1. 서 론

최근들어 제지 산업에서의 효소의 이용에 관한 관심이 높아지고 있다. 제지원료인 펄프는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성된 물질로서 제품의 특성에 따라 이들 구성성분 비율은 차이를 나타내고 있으나 셀룰로오스 함량 비율이 가장 높은 화학 펄프의 경우에도 소량의 리그닌과 헤미셀룰로오스가 함유된 물질이다. 이로 인해 제지산업에서 이용 가능한 효소는 셀룰라아제,

헤미셀룰라아제, 리그닌 분해효소로 한정되며 이중 특히 관심을 갖는 효소는 펄프 성분의 대부분을 차지하는 섬유소 분해효소이다.

셀룰라아제는 일정한 크기를 갖는 단백질 혼합체로서 혼합체를 구성하는 특징적인 구성요소 간 조합효과에 의해 섬유소를 분해한다. 그러나 이러한 조합효과는 구성요소 간 구성비율을 조정함으로써 조절될 수 있을 것으로 예측되며, 또한 섬유소가 갖는 물리적인 특성과 기질 특성의 변화에 의해 조절이 가능할 것으로 사료된다. 즉, 셀룰라아제에 의해 섬유소를 가수분해하지 않고 특정한

*¹ 본 연구는 충남대학교 학술진흥재단 연구과제(1996) 연구비지원에 의해 수행되었음.

*² 중부대학교 공과대학 인쇄공학과 (Dept. of Graphic Art Technology, College of Engineering, Joong Bu University, Chungnam 312-940, Korea).

*³ 충남대학교 농과대학 임산공학과 (Dept. of Forest Product Technology, College of Agriculture, Chung Nam National University, Taegion 305-764, Korea).

형태의 개질을 유도한다면 제지공정중 효과적인 적용이 가능한 것으로 판단된다. 이와 같은 이유로 최근들어 많은 상품효소들이 개발되어 판매되고 일부 제지공정에 적용되고 있는 실정이다. 상품효소의 대부분은 외국으로부터 수입된 것으로서 효소를 구성하는 구성요소 조합 형태를 예측할 수 없을 뿐 아니라 이로 인해 적용시 부정적으로 수반되는 문제점에 효과적으로 대처할 수 없는 실정이다.

예를 들어 대표적인 상품효소인 Liftase A-40의 경우 탈수축진제로서 적용되며 헤드박스에서의 농도를 저하시키며 여수도를 증가시키고 초지속도를 증가시키나 섬유내부로의 침투는 일어나지 않고 섬유장 분포에도 영향을 미치지 않는 것으로 알려졌다.

그러나 Pommier 등¹⁾은 Liftase A-40을 재생펄프에서 리파이닝 전과 후에 처리한 결과 리파이닝 전 처리에 의해서는 여수도의 저하현상과 종이의 강도 증가를 확인하였고 리파이닝 후 처리에 의해서는 여수도 증가 현상을 확인하였다. 이와 같은 원인은 셀룰라아제를 구성하는 구성요소간 섬유소 내부침투 및 이로 인한 내부 및 표면에서의 조합효과의 차이에 의해서 발생한 현상으로 사료된다.

본 연구에서는 이와 같은 셀룰라아제의 섬유개질 특성을 정량적으로 관찰함으로써 각 구성요소간 섬유 개질에 미치는 영향을 검토하고 셀룰라아제를 제지공정에 이용할 경우 균일한 적용 가능성을 제시하며, 결과의 예측을 용이하게 함으로써 향후 제지공정에 응용범위를 확대하는 데 기여코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 효소

본 실험에 사용한 효소는 chromatograph법에 의해 정제된 시약급 효소를 DEAE-Sephrose CL-6B를 사용 재정제한 후, 단백질이 주 피크를 갖는 fraction No. 9와 fraction No. 109에

Table 1. Activity of cellulase component

Substrates	Activity(U/mL)	
	C ₁	C _X
Carboxymethyl cellulose (CMC)	5	120
Avicel (Crystalline cellulose fiber)	18	-
Xylan (Hemicellulose)	4	0.2

서 분리한 시료를 기질을 달리한 역가 측정 결과를 기초로 기질 분해능력에 따라 C₁ 구성요소와 C_X 구성요소로 칭하여 사용하였으며 기질에 따른 역가는 Table 1과 같다.

(가) C₁ Component

Sephadex G-75에 의해 정제된 효소 C₁+C_X + β -glucosidase를 DEAE-Sephrose를 이용 단백질 표면특성을 이용 재정제하여 분리된 시료를 기질을 변화한 역가 측정 결과 fraction No. 109에서 분리된 시료가 C₁ 기질 분해특성과 가장 유사함을 확인하고 C₁ 구성요소로 칭하여 acetate buffer solution pH 4.5을 이용 100배 희석하여 사용하였으며 이 시료에는 Table 1에서 보는 바와 같이 미량의 C_X 구성요소 activity와 헤미셀룰라아제 activity를 함유한 상태로 광범위한 의미에서의 C₁ 구성요소로서의 순수성이 인정되는 상태였다.

(나) C_X Component

Sephadex G-75에 의해 fraction No. 9에서 정제된 저분자량 C_X 구성요소로서 DEAE-Sephrose에 의한 재정제에서도 단백질의 순수성을 확인할 수 있었으며 기질 분해 특성 또한 C_X의 특성을 갖는 구성요소로 확인되며 이 효소를 acetate buffer solution pH 4.5에 100배 희석한 후 사용하였다.

2.1.2 펄프

캐나다의 Western Pulp Co.에서 제조한 침엽수 표백 크라프트 펄프 Sw-BKP를 사용했으며 펄프에 대한 일반적인 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of pulp samples

Species	Western hemlock Western red cedar White spruce	
Weighted average fiber length(mm)	2.16	
Brightness (% ISO)	90	
Alcohol-benzen	0.2	
Acid lignin	2.1	
Ash	0.7	
cellulose (%)	α	77.6
	β	15.8
	γ	6.6

2.2 실험 방법

2.2.1 효소처리

리파이닝 전 펄프를 해리한후 40℃ 온도를 유지케하여 효소를 처리하여 펄프의 농도가 10%가 되도록 물을 첨가하여 밀폐된 비닐 봉지에 담아 40±1℃ 물중탕에서 1시간 동안 반응시키고 리파이닝을 실시하였으며 시료는 5℃ 냉장보관하였다.

2.2.2 고해

TAPPI Standard T 248 hm-85에 준하여 PFI mill 방식을 채택하였다.

2.2.3 섬유 점도 측정

효소처리된 섬유의 리파이닝에 의한 중합도 변화를 관찰하기 위해 TAPPI Standard T 230 om-82에 준하여 실험하였다.

2.2.4 섬유장 분포 측정

효소처리후 55°SR로 고해된 시료를 Kajaani FS-100을 이용 섬유장 분포를 측정하였다. 섬유장 분포변화를 용이하게 확인하기 위해 1mm 이하, 1-2mm, 2mm 이상으로 구간을 설정하여

구간내의 값을 합산하여 무게비로 환산하였다.

2.2.5 미세섬유 함량 측정

각 처리에 대한 동일 고해도 55°SR에서의 미세섬유함량을 dynamic drainage & retention jar(Britt jar)를 이용 TAPPI Standard T 261 pm-79에 의거 측정하였다.

2.2.6 섬유의 WRV 측정

각 처리 조건에 따른 섬유의 보수성 변화를 관찰하기 위해 효소 C₁ 구성요소 및 C_X 구성요소의 농도를 달리 처리한 시료를 동일 고해도 55°SR를 유지케 한후 채취하여 각 시료를 원심 분리기에서 3000g, 온도 20±1℃로 15분간 탈수시킨 후 원심 분리한 후의 섬유 무게와 전건된 후의 섬유 무게를 이용하여 보수성값을 계산하였다.

(가) 구성요소 처리 농도에 따른 WRV 변화

C₁ 및 C_X 구성요소의 처리농도에 따른 섬유의 보수성 변화를 관찰하기 위해 각 구성요소를 처리 농도를 달리하여 고해전에 처리한 후 동일한 고해도 55°SR 조건하에서 WRV를 측정하였다.

(나) 리파이닝에 따른 WRV의 변화

고해전 C₁ 및 C_X 구성요소를 각 0.05% 처리한 후 리파이닝중 각각의 고해도 조건하에서 시료를 채취하여 WRV를 측정하였다.

2.2.7 여수도 변화 관찰

동일한 고해조건에서 각 구성요소가 여수에 미치는 영향을 관찰하기 위해 구간을 설정하여 (5,000 Revolution, 10,000 Revolution, 15,000 Revolution) 각 구간별 여수도 값의 변화를 관찰하였다.

2.2.8 주사 전자 현미경 촬영

각 처리 조건에 따른 시료를 에탄올 시리즈 방식에 의해 탈수시킨 후 400mmHg, 60℃의 조건으로 진공 건조한 다음 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유유의 점도 변화에 미치는 영향

Garcia 등²⁾은 정제된 endo-, exo-cellulase를 적용하여 원료 및 결정화도가 다른 섬유유에 처리후 특성변화를 관찰한 결과 endo-cellulase 처리에 의해서 섬유유의 비결정 영역과 carboxymethyl 셀룰로오스, 인산에 팽윤된 셀룰로오스에 작용하여 중합도를 급격히 저하시키는 반면에 exo-cellulase 처리에 의해서는 중합도의 변화가 미미하게 관찰되는 결과를 확인하였다.

Jaakko 등³⁾은 *Trichoderma reesei*에서 정제한 exo-cellulase(CBH)와 endo-cellulase(EG)를 크라프트 펄프에 처리한 결과 endo-cellulase 처리의 경우 처리농도에 비례해서 급격한 점도변화(2.5% 처리시 1200dm³/kg 에서 600dm³/kg 으로 저하)를 확인하였으나 CBH 처리의 경우는 점도 변화가 거의 확인되지 않았다.

제지 공정중에 셀룰라아제를 적용할 경우 수반되는 섬유유의 중합도 저하 현상은 섬유 자체강도를 저하시킬 뿐 아니라 단섬유의 발생 등으로 종이의 강도를 저하시키는 직접적인 원인이 된다.

본 실험에서는 정제된 셀룰라아제의 구성요소를 고해전 처리할 경우 각 구성요소들이 고해중에 섬유유의 점도 변화에 어떻게 작용하는지를 관찰하기 위해 구성요소의 처리 농도에 따른 변화와 일정한 처리농도에서 고해도에 따른 변화를 관찰했다.

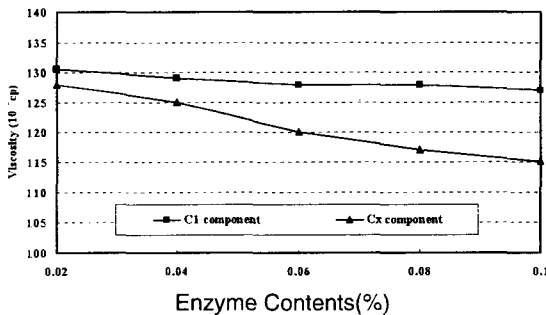


Fig. 1. Change in viscosity at different enzyme contents.

3.1.1 셀룰라아제의 구성요소 처리농도에 따른 점도 변화

고해전 효소처리 농도를 변화시켜 처리한 후 같은 고해조건을 거친 후의 섬유유 점도변화를 관찰한 결과 C_x 구성요소 처리의 경우 처리농도가 증가할수록 점도가 저하하는 경향을 나타내고 있다.

특히 C_x 구성요소 처리 시 0.1%처리의 경우는 무처리 시료에 비해 15%의 점도저하를 확인할 수 있었다. 이와 같은 경향은 C_x 구성요소에 의한 섬유유의 비결정영역의 가수분해 현상에 의한 것으로 판단되며 셀룰로오스 중합도의 저하 및 이로 인한 섬유자체 강도의 저하를 예측할 수 있다. 반면에 C₁ 구성요소 처리의 경우에는 점도저하가 미미하게 관찰되며 과량처리의 경우에도 2% 이하의 점도 저하만을 확인할 수 있었다.

Wood 등⁴⁾은 C₁ 구성요소 단독처리의 경우 섬유유의 점도 변화가 거의 나타나지 않는다고 하였으나 Mendel 등⁵⁾은 C₁ 구성요소에 의해서도 결정형 셀룰로오스 비환원성 말단기로부터 cellobiose 및 glucose단위의 가수분해가 진행된다고 하였다. 이와 같은 근거로 판단할 때 C₁ 구성요소에 의한 미미한 점도저하 현상은 본 실험에 사용된 구성요소의 순수성 저하 및 Mendel 등이 주장한 C₁ 구성요소의 특성에 따른 것으로 판단된다.

3.1.2 리파이닝

고해에 따른 점도 변화를 관찰하기 위해 고해전 각 셀룰라아제의 구성요소를 같은 조건인 0.06%

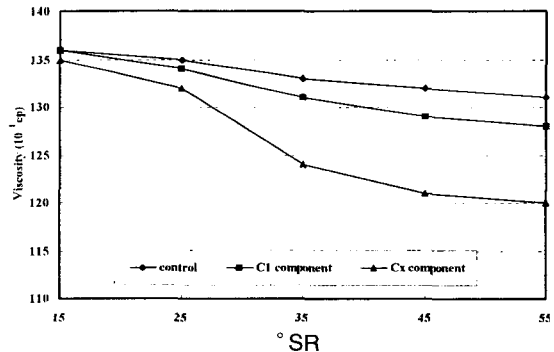


Fig. 2 Change in viscosity at different degree of beating.

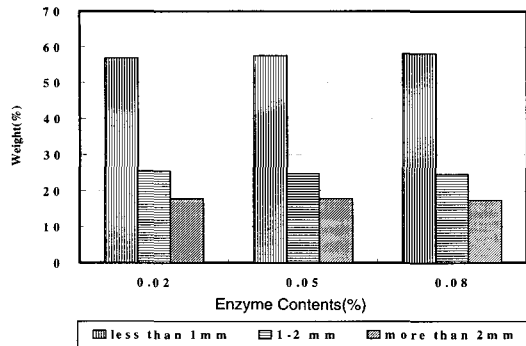


Fig. 3. A. Fiber length distribution at different C₁ contents.

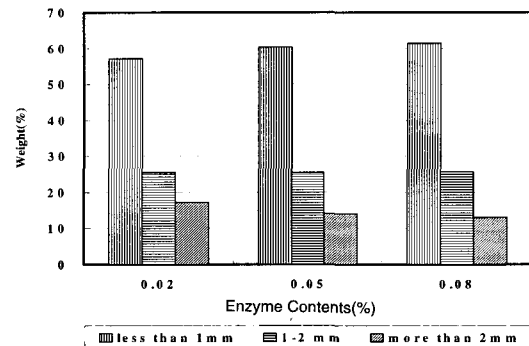


Fig. 3. B. Fiber length distribution at different C_X contents.

처리후 고해도 변화에 따라 시료를 채취후 점도를 측정하고 고해가 진행됨에 따라 C_X 구성요소의 점도 저하폭이 크게 나타났으나 C₁ 구성요소에 의해서는 저하폭이 크지 않았다.

특히 고해초반에 점도 저하폭이 크게 관찰되었으며 고해 중반 점도 저하폭이 둔화되는 현상은 고해 초반에는 효소반응이 섬유 내에서 진행되지만 고해 중반에는 효소 친화성이 높은 섬유표면 및 미세섬유에서 진행된 결과로 판단된다⁶⁾.

3.2. 섬유장 분포 변화

고해가 진행될수록 섬유는 단섬유화하게 되며 이로 인해 단섬유비율은 증가하는 반면에 장섬유비율은 저하하게 되는 특성을 갖는다.

본 실험에서는 각 구성요소의 처리량을 변화시킨 동일 고해도 조건 55°SR까지 고해하여 섬유장 분포 변화 현상을 쉽게 관찰하기 위해 세구간 1mm 이하, 1-2mm, 2mm 이상으로 분류한 각 구간에서의 합산된 무게비로 구간별 섬유장 분포변화를 관찰하였다.

이때에 고해도 55°SR까지 이르는데 소요된 PFI mill revolution은 무처리 시료의 경우 18,000 revolution, C₁ 구성요소 처리 시료의 경우 16,500 revolution, C_X 구성요소 처리 시료의 경우 18,500 revolution이 소요되었다.

C_X 구성요소 처리 시료의 경우 1mm이하 섬유 함량이 무처리 시료에 비해 증가하는 경향이며 처리량을 증가할 경우 단섬유 함량 증가폭이 더욱 크게 나타난다. 반면에 2mm 이상 섬유 함량은

저하하는 경향이며 과량처리의 경우 저하폭이 증가하여 무처리 시료에 비해 4.9%까지 저하한다. 그러나 1-2mm 섬유 경우에는 오히려 약간 증가하는 경향을 나타낸다.

이와 같은 결과는 전반적인 섬유장 분포도가 단섬유쪽으로 전이하는 추세를 확인할 수 있었고 이 구성요소가 섬유의 peeling 현상을 주도하는 요인으로 작용한 것으로 예견된다. 특히 미세섬유함량의 증가폭을 감안하면 이와 같은 결과는 이 효소의 부정적인 결과로 판단된다.

C₁ 구성요소 처리의 경우는 장섬유 함량이 미미하게 저하하는 반면에 중간 섬유함량은 미세한 증가 경향을 확인할 수 있었다.

3.3 WRV에 미치는 영향

WRV는 고해가 진행될수록 섬유의 팽윤성과 유연성이 증가되기 때문에 섬유의 고해된 정도와 종이 제조 시 강도를 예측할 수 있는 좋은 지표가 된다.

3.3.1 구성요소 처리 농도에 따른 WRV의 변화

각 구성요소의 처리 농도를 변화시켰을 때의 WRV 값의 변화를 관찰하기 위해 고해전 각 셀룰라아제의 구성요소를 처리한 후 같은 고해도 50°SR에서 채취한 시료의 WRV는 Fig. 4와 같다.

효소의 처리농도를 증가시킬수록 C₁ 및 C_X 구

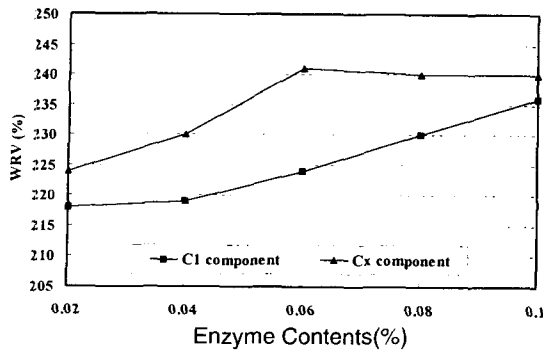


Fig. 4 Change in WRV at different enzyme contents.

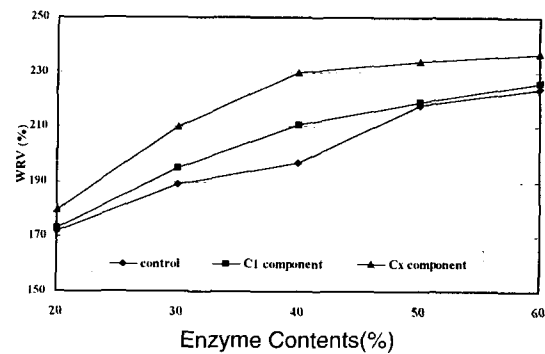


Fig. 5. Change of WRV for the pulp treated with cellulase.

성요소 처리 시료의 WRV가 증가하는 경향을 나타내는데 C_x 구성요소 처리의 경우에 C₁ 구성요소 처리에 비해 증가폭이 크게 나타나지만 일정한 농도 이상에서는 둔화되는 경향을 보인다. 그러나 C₁ 구성요소의 경우는 처리량이 증가될수록 값이 증가되며 특히 과량처리 에서는 C_x 구성요소와 거의 비슷한 값을 보여준다.

이와 같이 C_x 구성요소 처리에 의한 WRV의 증가 현상은 Kirk 등⁸⁾이 C_x 구성요소 처리에 의한 WRV 증가 현상을 결정형 표면의 손상에 의한 물의 함유 능력증가 효과와 미세섬유의 생성량이 증가된 현상과 섬유내의 microfibril간 결합을 제거함으로써 섬유의 bulk화 및 유연성 증대 현상이 복합된 결과로 판단된다.

3.3.2 고해중 WRV의 변화

고해중 WRV 변화를 관찰하기 위해 고해전 각 구성요소를 같은 처리농도인 0.05% 처리에서 효소처리후 제시된 고해도에서 시료를 채취하여 값의 변화를 관찰하였다.

고해도가 증가할수록 WRV가 증가하는 경향을 확인할 수 있으며 효소처리가 무처리 시료에 비해 값이 높게 나타나며 특히 C_x 구성요소 처리에 의한 증가폭이 높게 관찰된다. 그러나 고해 중반에는 증가폭이 둔화되는 경향을 보이는데 이것은 고해 초기에는 C_x 구성요소 처리에 의한 섬유표면 fibril의 증가 및 섬유내 침투에 의해 섬유의 유연성이 증가되는 반면에 고해중반으로 갈수록 효소 반응된 섬유내부 다발의 외부노출 및 이로 인하여 섬유내부 형태의 변화에 따른 것으로 판단된다.¹⁴⁾

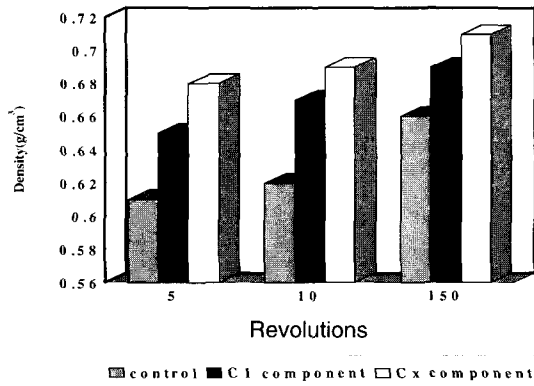


Fig. 6. Change of density for the pulp treated with cellulase.

3.4 밀도변화

종이의 밀도 변화에 영향을 주는 인자는 섬유의 유연성, 고해 및 wet pressing의 정도 및 섬유 중 헤미셀룰로우스 함량에 따르는 섬유간 결합의 정도와 종이의 공간을 충전하는 물질의 정도 및 카렌더링에 의해 영향을 미치며⁹⁾ 밀도의 증가에 의해 인열강도를 제외한 종이 강도의 증가와 물리적 특성의 변화를 일으키는 종이의 특성을 평가하기 위한 좋은 지표로 활용된다.

같은 양의 셀룰라아제의 구성요소를 고해전에 각각 처리한 후 고해중 밀도 변화를 관찰한 결과는 Fig. 6과 같다.

C_x 구성요소 처리의 경우는 고해초반인 5,000 revolution에서 밀도가 급격하게 증가되며 고해 중반으로 갈수록 증가폭이 둔화되는 경향이며 C₁

구성요소의 경우는 소폭의 밀도 증가를 확인할 수 있었는데, 이와 같은 경향은 C_X 구성요소 처리에 의한 여수도의 저하현상, WRV의 증가현상과도 관련될 것으로 판단되며 이 구성요소의 처리에 의해 섬유내의 개질 및 이로 인한 섬유의 유연성이 증가된 것으로 예견된다. 반면에 C_1 구성요소에 의해서는 섬유내의 변화보다는 섬유표면에서의 변화가 기대되기 때문에 밀도변화에는 크게 관계하지 못한 것으로 판단된다.

이와 같은 결과는 Ramos 등¹⁰⁾ C_X 구성요소의 섬유내 침투가능성 및 이로 인한 내부개질을 기대하였으며, 특히 Jaakko 등³⁾이 정제된 C_X 구성요소 처리에 의해 고해초반 급격한 밀도상승을 확인하였으나 섬유의 점도는 저하하는 현상과도 유사하였다.

3.5 미세섬유 함량변화

효소처리에 의한 섬유표면의 peeling 현상 및 이로 인한 미세섬유의 함량이 증가하는 현상은 Pommier 등¹⁾을 비롯한 많은 사람들이 일관되게 주장하는 주지의 사실이다. 그러나 이와 같은 현상이 셀룰라아제 중 어떤 구성요소에 의해서 지배되는지를 확인한 결과에 대한 보고는 많지 않다. 본 실험에서는 C_1 및 C_X 구성요소의 처리량을 달리한 후 같은 고해조건인 15,000 revolution에서의 미세섬유 함량 변화를 관찰하기 위하여 실시하였으며 실험 결과 C_X 구성요소의 처리에 의해서 함량변화가 크게 증가하는 경향을 확인하였다. 즉, 무처리 시료의 경우 15%의 미세섬유 함량을

나타내지만 C_X 구성요소 과량처리에 의해서는 21.5%로 증가하는 결과를 얻었다. C_1 구성요소 처리에 의해서도 미세한 증가 현상을 확인할 수 있었는데 이것은 C_1 구성요소가 갖는 정제 특성의 결과로 예측된다.

이와 같이 C_X 구성요소 처리에 의해 미세섬유 함량이 증가하는 현상은 섬유내에 결합된 셀룰로스 다발간 결합부위를 이 효소가 분해함으로써 고해에 의해 섬유의 peeling 현상을 촉진한 결과로 판단되며 섬유분해효소에 의해 특징적으로 관찰되는 섬유표면 박리현상이 C_X 구성요소의 반응에 의해 지배되는 것으로 예견된다.

3.6 여수도 변화

여수도값은 일정량의 섬유가 퇴적되면서 섬유에 의한 물의 유출을 방해하는 정도에 따라 변화되는 빠른 속도로 유출되는 물의 양을 표기한 값으로 고해가 진행될수록 발생하는 섬유의 fibrillation, 유연성, 비표면적의 증가 현상과 미세섬유 함량의 증가 현상들은 빠른 속도로 유출되는 물의 유출을 방해하는 요인으로 여수도의 저하요인이 된다.⁹⁾

이와 같은 여수도 변화에 영향을 미치는 인자들은 다양하게 분포하기 때문에 여수도 변화 요인을 정량적으로 분석하기에는 어려움이 있다. 그러나 본 실험에서는 각 구성요소의 처리에 의한 여수도 변화 경향만을 관찰하기 위해 실시하였으며 변화 경향을 자세하게 관찰하기 위해 PFI mill revolution 구간을 세 구간으로 분류하였다.

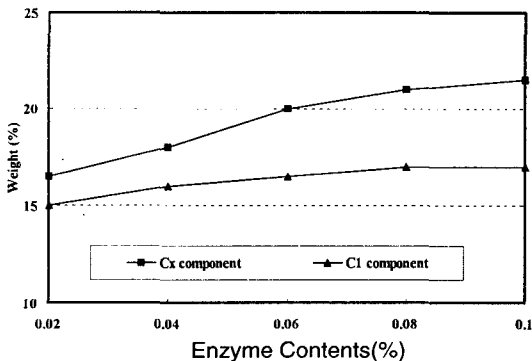


Fig. 7. Change in fines at different enzyme contents.

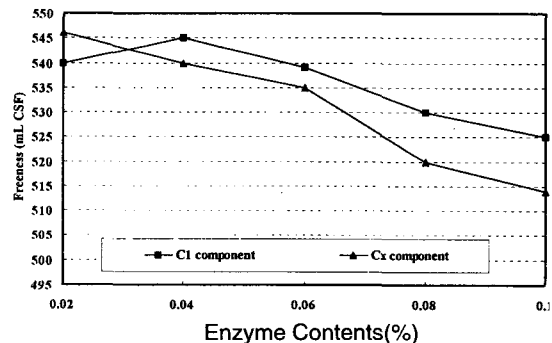


Fig. 8. Change in freeness at PFI mill 5,000 revolutions.

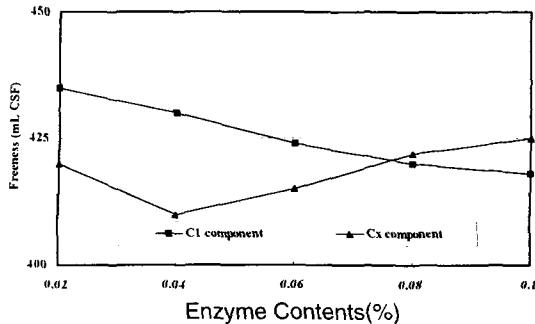


Fig. 9. Change in freeness at PFI mill 10,000 revolutions.

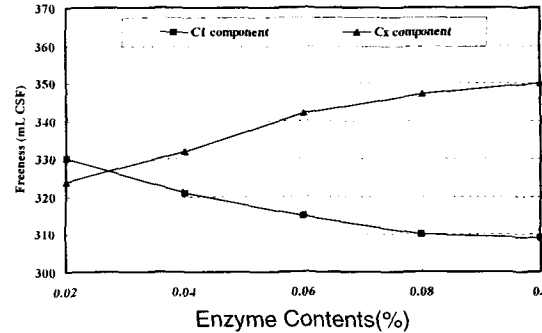


Fig. 10. Change in freeness at PFI mill 15,000 revolutions.

먼저 고해초반인 5,000 revolution 에는 C_1 및 C_X 구성요소를 처리한 경우 무처리 시료에 비해 효소처리량을 증가시킬수록 여수도 값이 저하하는 경향을 나타냈다. 특히 C_X 구성요소 처리 시료의 경우 여수도 값 증가폭이 크게 관찰되었다.

고해중반에는 C_X 구성요소 처리의 경우는 0.04% 처리시 약간 저하하는 경향을 보이다 처리량을 더욱 증가시킬 경우 값이 반전되어 증가하는 경향을 보이며 과량처리 시는 소량처리 시 보다 오히려 값이 증가하는 경향을 나타낸다.

반면에 C_1 구성요소 처리 시는 여전히 저하하는 경향을 보여준다. 그러나 고해초반에 비해서 저하폭은 감소하는 추세이다.

고해중반에는 C_X 구성요소 처리의 경우 처리량이 증가할수록 여수도 값이 증가하는 경향이나 과량처리시는 증가폭이 둔화한다. 반면에 C_1 구성요소 처리의 경우는 처리량이 증가할수록 값이 저하하는 경향을 나타낸다.

이와 같은 경향들은 고해가 진행됨에 따라 섬유가 효소의 친화성에 변화한 것으로 판단되며 고해초반에는 섬유의 팽윤 등에 주로 작용되며 고해중반에는 섬유표면의 peeling 현상 및 이로 인해 생성된 미세섬유와 효소와의 친화성 증대로 효소반응이 미세섬유에서의 반응으로 전환된 결과로 예측된다. 반면에 C_1 구성요소의 경우는 분해특성이 주로 섬유의 fibril화를 유도한 것으로 예견할 수 있다.

3.7 섬유표면 변화관찰

효소처리에 의한 섬유의 표면변화 및 미세섬유

의 형태변화를 관찰한 결과 C_1 구성요소 처리에 의한 섬유의 변화는 Photo. 4에서와 같이 형태 및 표면변화가 무처리 시료 Photo. 1와 비교 시 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 단지 미세한 fibril의 노출로 인해 섬유표면이 거칠은 형태를 확인할 수 있으며 섬유간 점액상의 물질의 생성이 증가된 특성만을 확인할 수 있었다. 또한 미세섬유만을 분류하여 섬유표면을 관찰한 결과도 Photo. 3에서와 같이 무처리 시료의 미세섬유 Photo. 2형태와 비교시 특별한 차이점을 발견할 수가 없었다.

C_X 구성요소 처리에 의한 섬유변화는 Photo. 5의 상단에서와 같이 섬유의 수축 또는 curl 현상이 특징적으로 관찰되었는데 이와 같은 현상은 섬유의 세포벽이 얇아진 특성이거나 또는 섬유내의 개질 특성으로 인하여 셀룰로오스 다발간 결합력이 저하됨으로서 섬유가 벌크하거나 유연해진 특성이 시료를 제조하기 위한 건조과정에서 수축 또는 curl 현상이 발생된 것으로 추론된다.

Allan 등¹¹⁾은 셀룰로오스 다발로 구성된 xylinum cell에 정제된 cellobiohydrolase (C_1)과 endo glucanase(C_X)를 처리한 후 전자현미경을 이용하여 microfibril 간 표면형태 변화를 관찰한 결과 C_1 구성요소 처리에 의해서는 형태의 변화가 관찰되지 않았으나 C_X 구성요소 처리에 의해서는 microfibril의 glucosidic bond가 제거되면서 섬유소다발간 수소결합이 제거되어 microfibril간 간격이 넓어지면서 벌크해진 결과를 확인하였다.

이와 같은 결과로 유추컨대 C_X 구성요소 처리에 의해 섬유내부의 셀룰로오스 다발간 결합력이 완화되면서 이로 인해 섬유의 유연성이 증가된 것

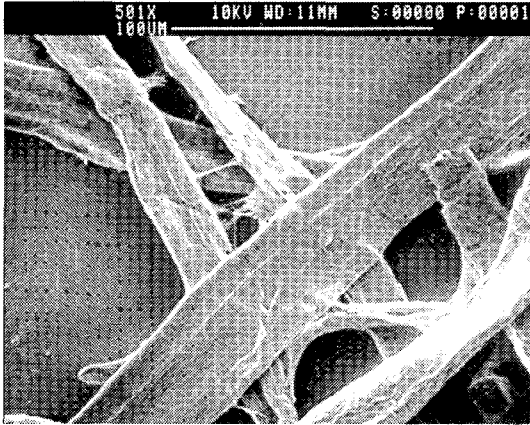


Photo. 1. Scanning electron micrographs of control fibers(PFI mill 15,000 revolutions).

과로 판단된다. 이와 같은 판단은 Photo. 5의 하단에서도 확인할 수 있었는데 섬유내의 셀룰로오스 다발이 갈라진 상태의 변화가 특징적으로 관찰되었다.

미세섬유의 형태변화는 Photo. 6에서와 같이 셀룰로오스 다발이 해섬된 상태의 미세섬유류가 시료 전체에 걸쳐 특징적으로 관찰되었다. 이와 같은 현상으로 미루어 C_x 구성요소가 셀룰로오스 간 결합력을 완화시키면서 고해기에 의해 섬유의 peeling off 작용을 촉진시킨 결과로 추론된다. 아울러 셀룰로오스 다발 사이에 미세한 점모양의 결집체가 확인되었는데, 이와 같은 결집체는 C_1 및 C_x 구성요소를 조합하여 처리할 경우, 크기 및 빈도가 증가되는 것이 관찰되었다.

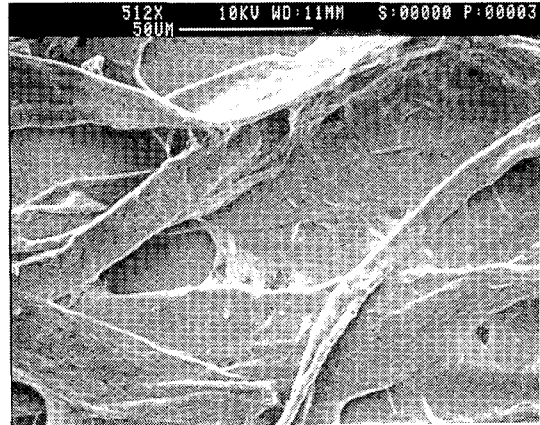


Photo. 2. Scanning electron micrographs of control fines(passed 150mesh Sieve).

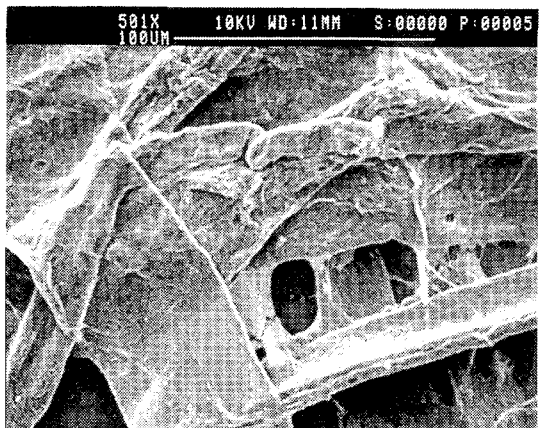


Photo. 3. Scanning electron micrographs of the fines treated with 0.04% C_1 component(passed 150mesh sieve).

4. 결론

각 구성요소 처리 농도에 따른 섬유 점도변화를 관찰한 결과 C_x 구성요소 처리 시 점도 저하가 크게 나타났으며 특히 과량의 효소처리 0.1%의 경우는 무처리 시료에 비해 15%의 점도저하는 것으로 나타났다. 반면에 C_1 구성요소 처리의 경우에는 점도저하가 미미하게 확인하였다. 0.1% 처리시 2% 저하. 이와 같은 현상은 Jaakko³⁾, Wood²⁾ 등이 관찰한 결과와 유사하였다.

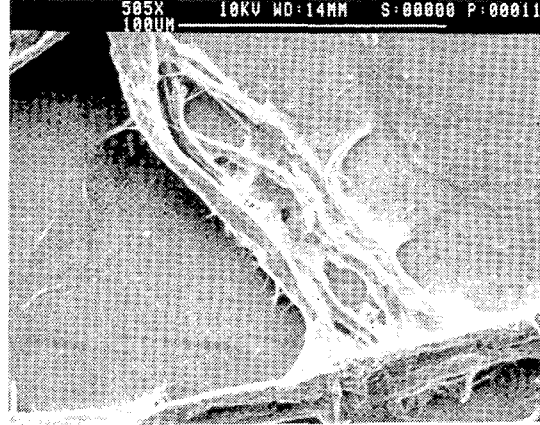
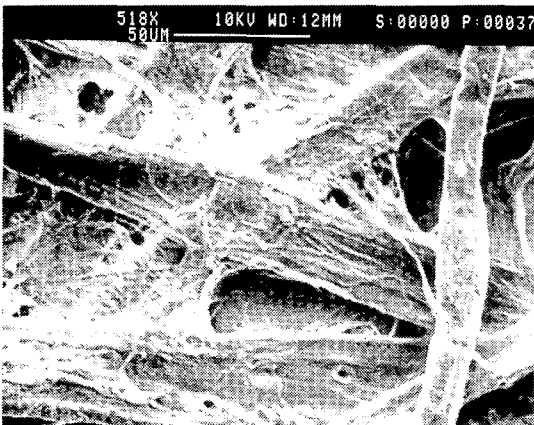
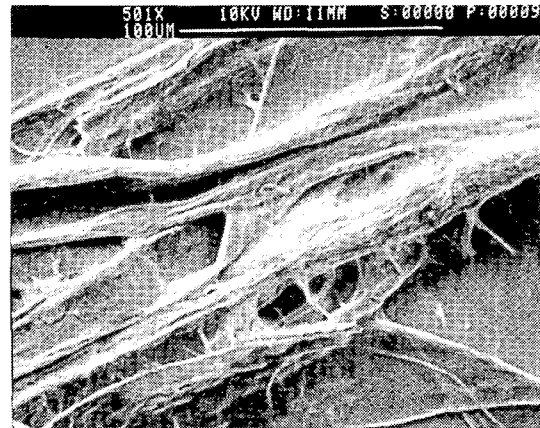
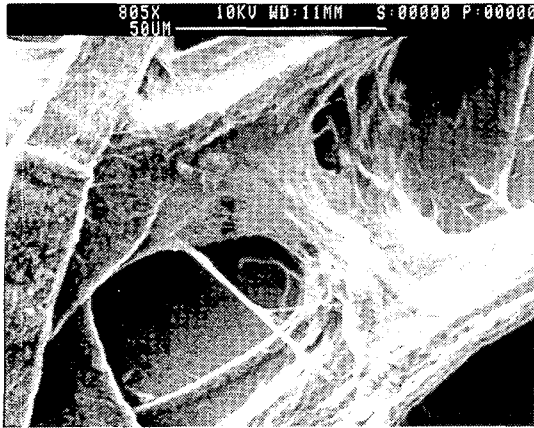


Photo. 4. Scanning electron micrographs of the fibers treated with 0.04% C_1 component(PFI mill 15,000 revolutions).

Photo. 5. Scanning electron micrographs of the fibers treated with 0.04% C_x component(PFI mill 15,000 revolutions).

고해도에 따른 점도 변화를 관찰한 결과 고해조 반에 점도 저하폭이 크게 나타났으며 고해조반에는 점도저하가 둔화되는 것으로 나타났다.

섬유장 분포변화를 관찰한 결과 C_x 구성요소 처리의 경우 장섬유 2mm 이상 분포도가 저하하면서 단섬유 1mm 이하 분포도가 크게 증가하는 경향을 확인하였는데 이와 같은 경향은 Otlus 등¹²⁾이 효소 셀룰로오스처리량을 증가시킬 경우 단섬유 함량이 증가하는 경향과 Jackson 등¹³⁾이 셀룰로오스에 의해 평균 섬유장이 저하하는 경향 및 Ramos 등¹⁰⁾이 C_x 구성요소 단독 처리에 의해서도 섬유장 분포가 저하하는 경향과 유사함을 확인하였다.

섬유장 분포 변화를 관찰한 결과 C_x 구성요소 처리의 경우는 장섬유 함량이 크게 저하한 반면에 단섬유 함량이 증가하는 경향을 확인하였다. 특히 미세섬유 함량이 15% 정도 증가하는 결과로 미루워 볼 때 이 효소가 섬유의 단섬유화에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

반면에 C_1 구성요소 처리의 경우에는 장섬유 함량이 미세하게 감소하면서 중간섬유 함량의 미세한 증가만이 확인될 뿐 커다란 변화는 관찰되지 않았다.

WRV 변화를 관찰한 결과 C_1 및 C_x 구성요소 처리에 의해 효소처리량의 증가에 따라서 값이 증가하는 결과를 얻었으며, 특히 C_x 구성요소 처리

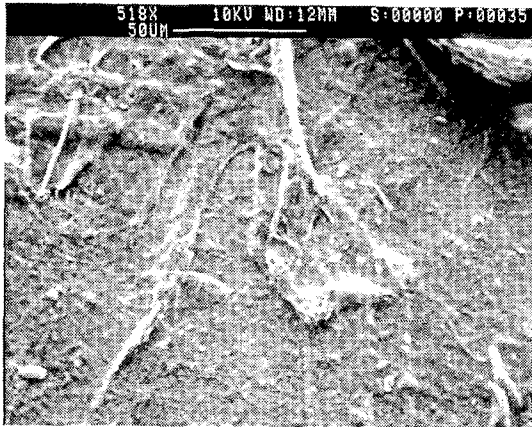
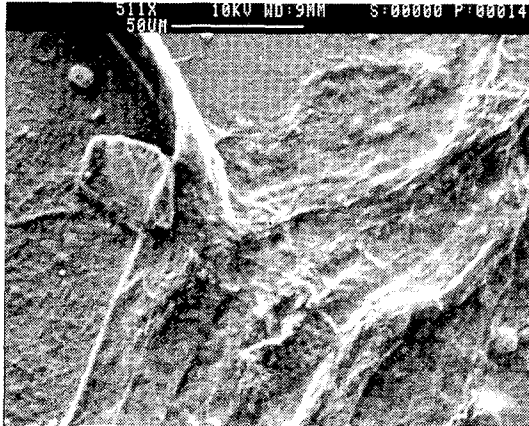


Photo. 6. Scanning electron micrographs of the fines treated with 0.04% C_x component(passed 150mesh sieve).

에 의해 증가폭이 크게 나타나는 경향을 확인하였다. 이와 같은 현상은 C_x 구성요소 처리에 의해 섬유내 개질 및 미세 섬유분의 증가에 따른 것으로 판단되며 이런 판단의 근거는 고해 중 WRV 변화를 관찰한 결과 C_x 구성요소 처리시 고해 초반에 급격한 WRV 상승 경향에서도 찾을 수 있다.

여수도는 C_1 구성요소 처리의 경우 고해가 진행됨에 따라 처리량의 증가에 따라 비슷한 추세로 저하하는 경향을 하였으나 C_x 구성요소 처리의 경우에는 고해초반에는 처리량이 증가할수록 여수도 값이 저하하나 고해중반 이후부터는 역전되어 서서히 증가하는 경향을 보여 과량처리 시는 무처리 시료와 비슷한 여수도 값을 보여주었다.

이와 같은 현상은 효소의 과량처리 시에 의해

섬유장 분포의 단섬유화 및 미세섬유 함량 증가, WRV의 증가 현상으로 미루어 일반적인 경우에는 여수도 값이 저하하는 결과를 나타내는 현상과 상이한 현상으로 이것은 전자현미경에 의한 섬유 표면 관찰에서 확인할 수 있었던 바와 같이 섬유 표면의 개질이 진행된 결과로 판단된다.

인용문헌

1. Pommier, J.C., Fuentes, J.L. and Goma, G. *Tappi J*, 72:6, 187(1989).
2. Garcia-campayo. Wood, T.M. and V. *Biodegradation*, 1:2-3, 147(1990).
3. Jaakko., Pere. and Matti siika-aho., Johnna., Buchert., Liisa. and Viikari, *Tappi J*, 78:6 (1995).
4. Wood, T.M. *Biotechnol. and Bio. Eng. Symp*, 5 (1975).
5. Mandels, M. and Andreotti, R. and Roche, C. *Biotechnol. and Bioeng. Symp*, 6:21 (1976).
6. Paguot, M., Thonart, P., Jacguemin, P. and Rassel, A. *Holzforchung*, 35:2, 87(1981).
7. Higgins, H.G. and Yong, J.D. *Formation and structure of paper*, Technical Section British Paper Board Makers' Association, London England, 651(1962).
8. Kirk, T.K. and Chang, H. *Holzforchung*, 29:56(1975).
9. Clark, J. d'A. *Tappi*, 37(3):140A (1954).
10. Ramos, L., Nazhad, M. and Saddler. J. *Enzyme Microbial. Technol*, 15:821(1993).
11. Allan, G.G. *Modification of fiber surface, Composite Systems from Natural and Synthetic polymers*, Elsevier Science publishers B · V, Amsterdam, P47(1986).
12. Oltus, E., Mato, J., Bauer, S. and Farkas, V., *Cellulose Chem. Technol*, 21:663(1987).
13. Jackson, L.S., Heitmann, J.A., and Joyce, T.W., *Tappi J*, 76:3(1993).
14. S., Schamhart, Montencourt, B.D. H. J. and Eveleigh, D.E. *Microbial Polysaccharides and Polysaccharases*, Academic Press, (1979).