

# Xylanase 처리가 재생섬유의 특성에 미치는 영향

최윤성<sup>\*1</sup>·원종명<sup>\*1</sup>

## Effects of Xylanase Treatment on Recycled Pulp Properties

Yun-Sung Choi<sup>\*1</sup> and Jong-Myoung Won<sup>\*1</sup>

### ABSTRACT

It is well known that the recycling of pulp generates a lot of fines, and cause the hornification of fiber. Both phenomena have been contributed to a limited use of recycled fiber. Among several means which can improve the properties of recycled fiber, enzymatic treatments are considered as an effective means. Thus the effects of xylanase on the properties of recycled pulp were investigated in this study. Xylanase treatment showed some refining effect at a small dosage while the fines and fibrils were reduced at higher dosage as shown in the treatment with cellulase-hemicellulase. The interesting finding is that the WRV of recycled fiber treated with xylanase was higher than that treated with the mixture of cellulase and hemicellulase. Breaking length and tear index of recycled fiber treated with xylanase were also higher.

### 1. 서론

산업혁명 이후 문화 및 산업이 비약적으로 발전하여 인류에게 풍족하고 편리한 생활을 가져다 주었으나 산업발전에 따른 필연적인 결과인 환경 파괴와 오염을 초래하게 되었다. 인간의 삶을 풍족하게 해준 문명의 이기들이 이제는 자연환경을 파괴하게 만들었고 이에 대한 대비책을 전세계적으로 논의하게 되었다. 국제적인 각종 환경 규제와 그린라운드, 바젤협약 등은 환경보호를 위한 인류의 지구책이라 할 수 있다.

폐지로부터 회수한 재생섬유는 종이 제조되는 공정중의 압착<sup>1)</sup> 및 건조 과정<sup>2-4)</sup>에서 각질화(hornification)되어 습윤 및 팽창 특성이 저하되고 섬유의 유연성이 현저히 감소되어 섬유간 결

합특성이 매우 불량해진다.<sup>5)</sup> 또한 섬유 자체가 손상되어 천연 펄프에 비하여 강도적 성질이 열등하며, 연속되는 재활용에 의하여 미세분이 증가되고 이는 초지시의 탈수시간 증가, 와이어 및 felt의 막힘 등 초지 공정상의 각종 문제를 야기시켜 재생섬유의 사용량을 제한하는 인자로 작용한다.

최근 효소를 이용한 재생섬유의 개질을 통하여 제지적성을 개선하는데 대한 관심이 크게 고조되고 있다. 재생섬유의 섬유간 결합 특성을 회복시키기 위한 목적으로 효소를 적용시키려면 펄프를 가능한 한 손상시키지 않으면서 소섬유화를 시켜 주는 것이 중요하다. 또한 효소는 천연펄프에 비하여 미세섬유 및 미세분의 함량이 높아 초지시 탈수성을 저하시켜 생산성을 현저히 떨어뜨리는 재생섬유 사용 공정에서 배수 개선을 위하여 사용하기도 한다.<sup>6)</sup> 그 외에도 열대 활엽수 펄프에 많

\*1 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, 200-701 Korea).

이 포함되어 있는 도관에 의하여 발생하는 vessel picking 문제를 감소시키기 위한 용도로도 사용되고 있다.<sup>7)</sup>

제지공정에 사용되고 있는 효소는 cellulases, hemicellulases, xylanases, lipases, peroxidases 등이 있으며, 단독으로 사용되거나 최적의 효과를 나타내기 위하여 두 가지 또는 그 이상의 효소를 배합하여 사용되기도 한다. 지금까지는 cellulase 또는 cellulase-hemicellulase의 혼합물을 이용하여 초지 공정에서 탈수 개선 및 강도적 성질의 개선을 위한 연구가 이루어졌고,<sup>8-14)</sup> 이미 국내의 일부 제지회사에서 현장에 적용하고 있다. 이들 효소를 사용할 경우 WRV 증가, 배수시간 감소 등의 효과를 얻을 수 있으나 펄프 점도의 감소 및 열단장의 감소와 같은 바람직하지 않은 부작용도 보고된 바 있다.<sup>15,16)</sup> 따라서 본 연구에서는 펄프를 크게 손상시키지 않으면서 재생 섬유성의 제지적성을 개선할 수 있는 수단을 강구하기 위한 일환으로 xylanase의 효과를 조사하였으며, cellulase-hemicellulase 혼합 효소의 효과와 비교하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 공시펄프

본 연구를 수행하기 위한 천연 펄프로서 침엽

수 표백 크라프트 펄프와 활엽수 표백 크라프트 펄프를 사용하였다. 또한 침엽수 표백 크라프트 펄프 및 활엽수 표백 크라프트 펄프를 각각 400 ml CSF로 고해하여 수초지하고 열풍건조기(100~105℃)로 건조시킨후, 이것을 다시 해리하여 초지하는 과정을 3회 반복하여 재생펄프로 사용하였다.

#### 2.1.2 효소

본 실험에 사용된 효소는 CIBA-GEIGY社에서 시판하고 있는 Pergalase FL-60, Pergalase A-40, Irgazyme 10A-X4이며, 그 특성은 Table 1과 같다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 효소처리

천연 펄프 및 재생 펄프를 해리한 후 3% 농도로 조절하여 Table 2의 조건으로 효소 처리하였다.

### 2.2.2 펄프 특성 조사

미처리 및 효소처리 펄프에 대하여 여수도, 탈수시간, WRV, 섬유 형상 변화를 조사하였다. 탈수시간은 실험실용 초지기에서 탈수에 걸리는 시간을 측정하여 초로 표시하였다.

Table 1. Properties of enzymes

Enzyme	Activity	Optimum pH range	Sp. Gr. (g/mL)	Remark
Pergalase FL-60	3,600~4,600(U/mL, CMC)	4.8~5.2	1.1	cellulase+ hemicellulase
Pergalase A-40	2,500~3,000(U/mL, CMC)	4.2~4.8	1.11	cellulase+hemicellulase
Irgazyme 10A-X4	20000(U/mL, xylan)	4.5~5.0	1.01~1.15	xylanase

Table 2. Conditions of enzyme treatment

Pulp consistency(%)	Temperature(℃)	Dosage(%)	Enzyme	Time(min.)
3	45~50	0.01~2	Pergalase FL-60 Pergalase A-40 Irgazyme 10A-X4	30

### 2.3 종이 물성 측정

효소처리가 종이물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험실용 수초지기로 평량 60g/m<sup>2</sup>의 시이트를 제조하여 TAPPI Standard에 의거하여 인장강도(T494 om-88)와 인열강도(T414 om-88)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 여수도

CIBA-GEIGY사에서 분양 받은 세 가지 효소로 시판 펄프를 단지 해리하여 처리한 결과 Fig. 1과 같이 0.01%의 효소로 처리할 경우 여수도가 780mL CSF에서 570~630mL CSF로 급격히 떨어졌으나, 효소의 첨가량이 증가함에 따라 오히려 여수도가 증가하였다. 효소의 종류에 따른 변화를 비교해 보면 cellulase와 hemicellulase 혼합물(FL-60, A-40)의 경우 효소 첨가량에 따른 변화가 현저하였다. 그러나 xylanase의 경우에는 FL-60 및 A-40에 비하여 여수도 감소가 적게 나타났을 뿐만 아니라 효소 첨가량의 증가에 따른 여수도 증가가 매우 미미하였다.

재생섬유의 경우에도 유사한 결과가 얻어질 수 있는지를 조사하기 위하여 침엽수 및 활엽수 재생섬유에 대하여 세 가지 효소로 처리한 결과 활엽

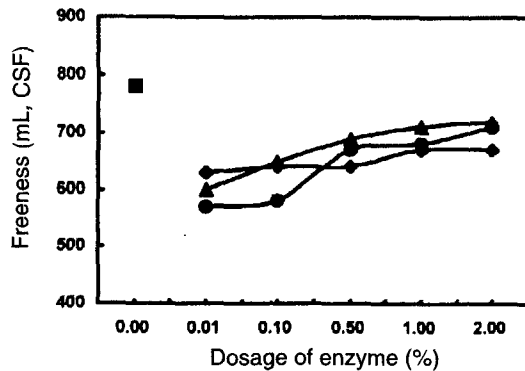


Fig. 1. Effect of enzyme treatment on the freeness of HwBKP (■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

수 재생섬유의 경우 Fig. 2에서 보는 바와 같이 0.01%의 효소 첨가 시에는 여수도가 크게 감소되었다가 효소의 첨가량이 증가함에 따라 셀룰라아제-헤미셀룰라아제 혼합물의 경우 급격히 여수도를 증가시켜주었으나, xylanase인 Irgazyme에 의한 여수도의 증가가 매우 완만하게 나타나 시판펄프와 유사한 경향을 보여주었다. 이러한 경향은 다소 정도의 차이는 있으나 침엽수 재생섬유 (Fig. 3)에서도 관찰되었다. 이와 같이 소량의 효소 첨가시 여수도가 급격히 떨어졌다가 효소의 첨가량이 증가됨에 따라 여수도가 다시 증가되는 현상은 Fig. 4~Fig. 9로 설명될 수 있다. Fig. 4 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 소량의 효소를 첨가할 경우에는 소섬유화 및 섬유표면의 변형이

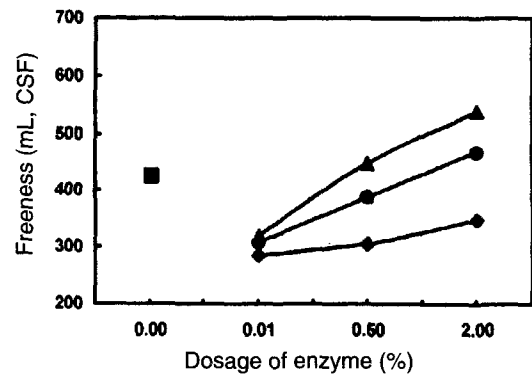


Fig. 2. Effect of enzyme treatment on the freeness of recycled HwBKP (■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

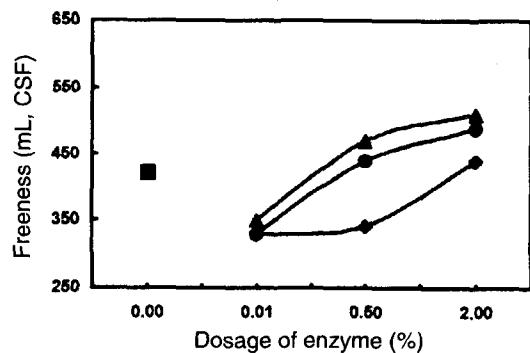
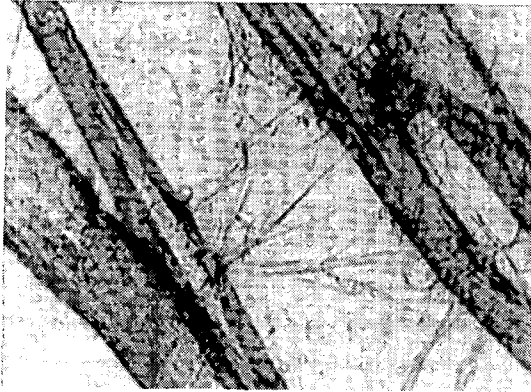
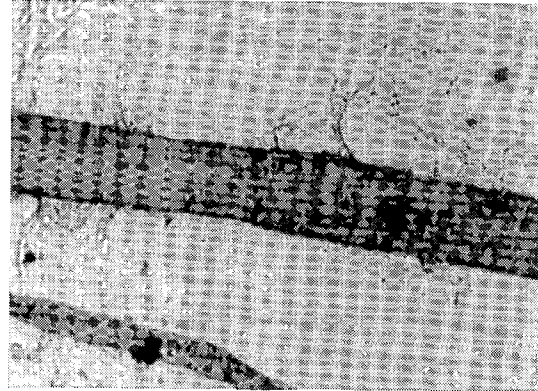


Fig. 3. Effect of enzyme treatment on the freeness of recycled SwBKP (■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).



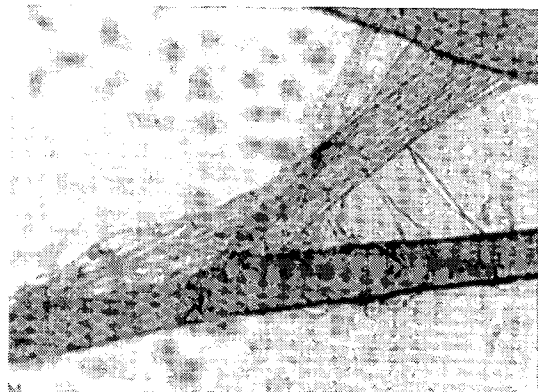
**Fig. 4. Micrograph of SwBKP treated with 0.01% FL-60(450×).**



**Fig. 5. Micrograph of SwBKP treated with 0.5% FL-60(450×).**



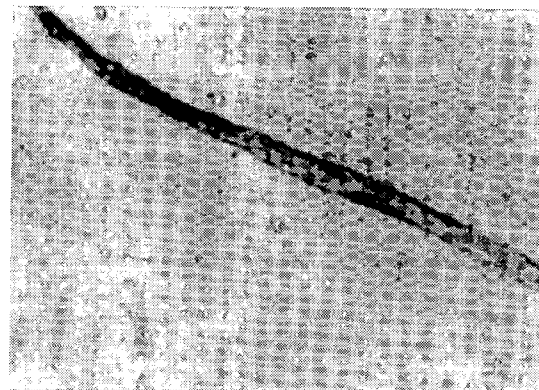
**Fig. 6. Micrograph of SwBKP treated with 2% FL-60(450×).**



**Fig. 7. Micrograph of SwBKP treated with 0.01% Irgazyme(450×).**



**Fig. 8. Micrograph of SwBKP treated with 0.5% Irgazyme(450×).**



**Fig. 9. Micrograph of SwBKP treated with 2% Irgazyme(450×).**

일어나서 고해와 유사한 효과를 나타내었지만, 효소 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 8 및 Fig. 9와 같이 점차적으로 섬유 표면의 microfibril 및 미세분이 제거되었기 때문인 것으로 사료된다. 이는 Henri 등<sup>17)</sup>이 C<sub>1</sub> 성분의 CBH(cellobiohydrolase)로 결정형 microfibril을 처리한 결과 microfibril 표면에 작은 미세 섬유소들이 노출되어 여수도가 감소하였다는 결과와 유사하였으며, Howard 등<sup>18)</sup>과 Noe 등<sup>19)</sup>이 과량의 효소를 첨가할 경우 섬유 표면에 노출된 fibril 및 미세분이 제거되어 여수도가 증가되었음을 보고한 내용과 일치함을 알 수 있다.

또한 Fig. 4 및 Fig. 7을 비교해보면 섬유 표면 특성에 미치는 영향은 cellulase-hemicellulase의 혼합물이 xylanase에 비하여 현저함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상이 나타난 것은 본 연구에서 시료로 사용한 화학펄프의 주성분이 셀룰로오스이기 때문에 특히 cellulase-hemicellulase 혼합물이 xylanase보다 섬유의 파괴를 많이 일으킬 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 이상의 결과를 비교해 볼 때 섬유의 손상을 최소화하면서 여수도를 조절하는 목적으로 xylanase를 사용할 경우 섬유의 손상을 최소화할 수 있기 때문에 여수도 조절 뿐만 아니라 종이의 강도적 성질 측면에서도 유리할 것으로 예상된다.

### 3.2 탈수 시간

Fig. 10은 고해에 따른 천연펄프의 탈수시간

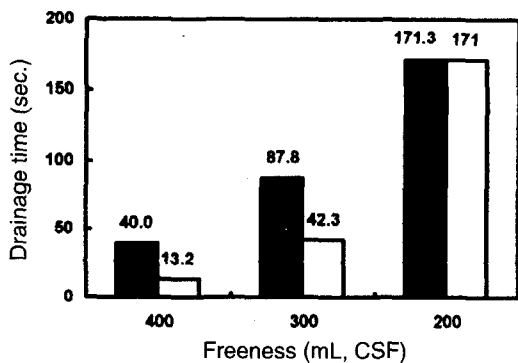


Fig. 10. Effect of beating on the drainage time of virgin pulp(■ HwBKP, □ SwBKP).

변화를 나타낸 것으로 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 여수도가 감소될수록 탈수시간은 급격히 증가하고 있다. 이와 같이 고해된 펄프를 효소로 처리할 경우 Fig. 11과 같이 본 연구에서 사용된 모든 효소에 의하여 침엽수 및 활엽수 펄프의 탈수 시간이 모두 크게 감소되었으며, 일정한 경향을 나타내기보다는 펄프 및 효소 자체의 특성에 따라 다른 탈수 개선 효과를 나타내었다. 즉, 활엽수 펄프의 경우에는 A-40에 의한 탈수시간 개선 효과(84.5%)가 가장 높게 나왔으나, 침엽수 펄프의 경우에는 정반대의 경향을 나타내었으며, 탈수시간의 개선 효과도 41.5~48.4%로 활엽수 펄프보다 낮은 수준을 나타내었다. 이와 같이 효소 처리에 의한 활엽수 펄프의 탈수 개선 효과가 침엽수 펄프보다 높게 나온 원인에 대하여 아직 밝혀진 바는 없으며, 단지 침·활엽수 펄프 섬유의 섬유장의 차이에서 비롯된 비표면적의 차이와 그에 따른 효소에 대한 accessibility의 변화를 하나의 원인으로 고려할 수는 있으나 이에 대한 보다 집중적인 연구가 요구된다. 또한 예상과는 달리 Irgazyme이 활엽수 펄프 섬유보다는 침엽수 펄프 섬유에서 다소 높은 탈수 개선 효과를 나타낸 원인을 밝히기 위한 연구도 계속할 예정이다. 침엽수 재생섬유를 효소로 처리할 경우에는 Fig. 12와 같이 효소의 종류에 따라 다소 효과의 차이는 있으나, 소량(0.01%) 첨가시 탈수시간이 크게 증가되었다가 효소 첨가량이 증가됨에 따라 다시 감소되어 효소처리를 하지 않은 수준 이하로 떨어졌다.

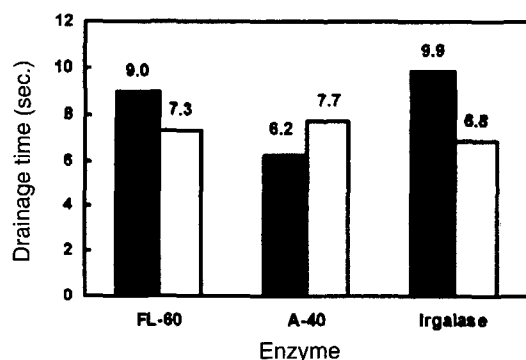


Fig. 11. Effect of enzyme(2% FL-60) on the drainage time of beaten pulp(400mL CSF, ■ HwBKP, □ SwBKP).

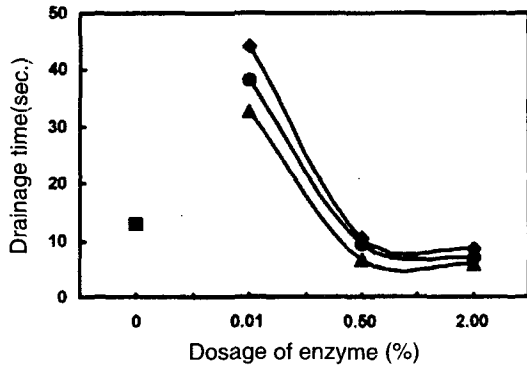


Fig. 12. Effect of enzyme treatment on the drainage time of recycled SwBKP(■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

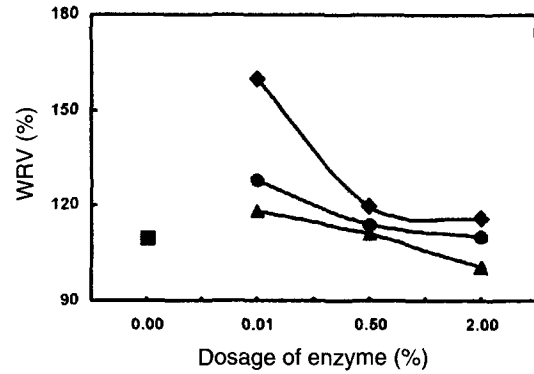


Fig. 13. Effect of enzyme on WRV of recycled HwBKP(■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

### 3.3 WRV

효소의 처리가 재생섬유의 섬유간 결합특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 그 간접적인 지표로 자주 사용되는 WRV를 측정된 결과 Fig. 13과 같이 활엽수 재생섬유의 경우 0.01%의 효소 처리시에는 효소의 종류에 관계없이 WRV의 개선 효과가 관찰되었는데, 특히 xylanase인 Irgazyme의 경우 가장 현저한 개선 효과를 나타내었다. 그러나 효소 첨가량이 증가함에 따라 WRV 값이 다시 감소되어 FL-60의 경우 미처리 펄프의 수준보다 낮아지는 결과를 초래하였다. 따라서 배수시간에 대한 자료와 WRV 개선 효과를 검토해보면 재생섬유를 원료로 사용하는 제지공장에서 섬유의 개질 또는 제지적성 개선 목적으로 효소를 사용하고자 할 경우 현재 공정 개선제로 큰 관심을 끌고 있고, 이미 일부 국내 제지회사에서도 현장에 적용하고 있는 cellulase-hemicellulase 혼합물을 사용하는 것 보다는 배수성뿐만 아니라 WRV의 개선이 가능한 xylanase를 소량 사용하는 것이 더욱 바람직할 것으로 사료된다.

침엽수 재생섬유는 Fig. 14에서 보는 바와 같이 Irgazyme과 FL-60을 0.01% 처리하였을 경우에는 WRV가 개선되었으나, A-40 처리시에는 오히려 감소되는 결과를 초래하였다. 여기에서도 WRV의 개선 효과는 Irgazyme이 가장 우수하였으며, FL-60의 경우 첨가량 0.5% 이상에서 WRV를 현저히 감소시켜 주었다. 비록 펄프의 종류에 따라 다소 다른 경향을 나타내기는 하였지

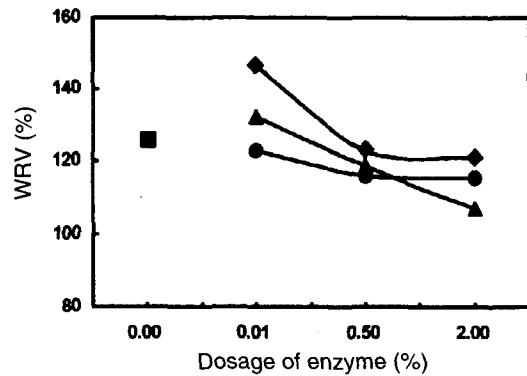


Fig. 14. Effect of enzyme on WRV of recycled SwBKP(■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

만 대체로 소량의 효소처리시에는 대부분의 경우 WRV 값이 개선되나 효소 첨가량의 증가는 오히려 WRV를 낮추어 주는 결과를 가져왔다. 이러한 결과는 이미 Fig. 4~Fig. 9에서 관찰한 바와 같이 소량의 효소는 고해 효과를 제공해주나 효소 첨가량을 증가시켜줌으로서 오히려 섬유 표면의 휘브릴 뿐만 아니라 미세분을 상당히 제거시켜주었기 때문인 것으로 사료된다. 특히, 본 연구 결과에서 중요한 사실은 이미 앞에서 언급한 활엽수 재생섬유 뿐만 아니라 침엽수 재생섬유의 경우에도 단지 0.01%의 xylanase 처리로 현재 제지업계에서 공정 개선제로 이미 사용되고 있는 cellulase-hemicellulase 혼합물 사용시에 비하여 월등한 WRV의 개선 효과를 얻을 수 있음이 밝혀

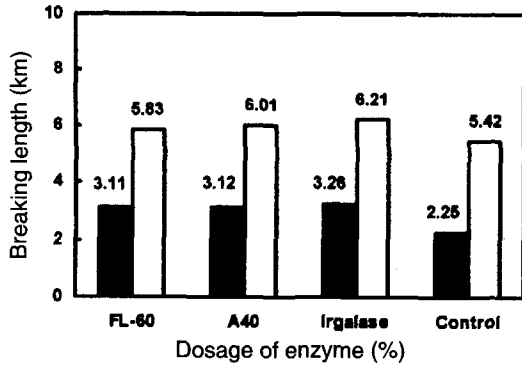


Fig. 15. Effect of enzyme treatment on the breaking length of recycled pulp( ■ HwBKP, □ SwBKP, dosage : 0.01%).

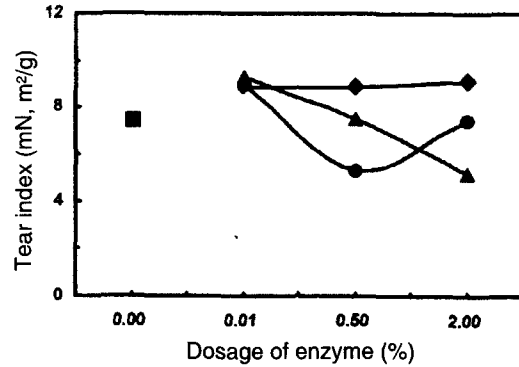


Fig. 16. Effect of enzyme treatment on the tear index of recycled HwBKP( ■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

진 것이다.

### 3.4 강도적 성질

재생섬유를 0.01%의 효소로 처리하여 종이의 물성을 측정한 결과 Fig. 15에서 보는 바와 같이 열단장은 침·활엽수 재생섬유 모두 효소의 종류에 관계없이 개선되었으며, 특히 xylanase 처리시 가장 우수한 결과를 나타내었다. 인열지수는 Fig. 16 및 Fig. 17에 나타낸 바와 같이 활엽수 재생섬유의 경우 0.01% 첨가시 효소의 종류에 관계없이 인열지수가 개선되었다. 그러나 효소 처리량의 증가는 FL-60이 인열지수를 현저히 감소시켰으며, A-40의 경우에는 첨가량이 0.5%일 때 크게 감소되었다가 2.0% 첨가시 다시 미처리와 같은 수준으로 올라갔고, xylanase의 경우에는 첨가량에 관계없이 개선 효과를 나타내었다. 이러한 현상은 지금까지 일반적으로 알려져 있는 종이 물성간의 관계를 벗어나는 매우 흥미로운 현상이다. 즉, 종이의 열단장이 증가되는 것은 섬유 자체의 강도도 중요한 기여를 하지만 주로 섬유간 결합에 의하여 영향을 받게 된다. 그러나 인열강도의 경우에는 약간의 섬유간 결합은 강도 개선에 도움이 되나 일정 수준 이상에서는 인열강도 고유의 특성에 의하여 오히려 역효과를 나타내게 된다. 불행하게도 본 연구에서는 아직 이러한 현상이 발생된 원인을 밝히지 못하였으며, 추후 이 부분에 대하여 연구를 진행하고자 한다. 이와 달리

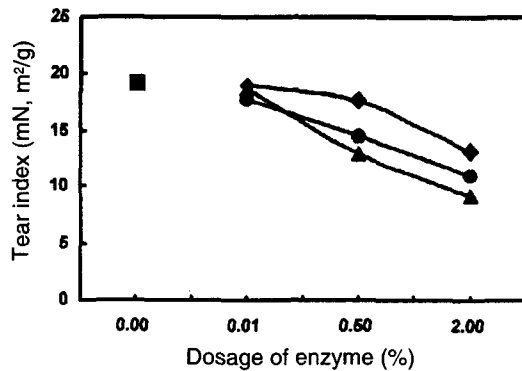


Fig. 17. Effect of enzyme treatment on the tear index of recycled SwBKP( ■ control, ▲ FL-60, ● A-40, ◆ Irgazyme).

침엽수 재생섬유는 0.01% 효소 처리시에는 그 변화가 크지 않았으나 효소 처리량이 증가함에 따라 효소의 종류에 관계없이 인열지수가 모두 감소하였는데, 그중 xylanase에 의한 인열지수의 감소가 적게 나타났다. 따라서 종이의 강도적인 측면에서 볼 때 xylanase를 이용한 재생섬유 처리가 가장 좋은 것으로 사료된다.

## 4. 결론

재생섬유의 품질을 개선함으로써 그 사용량의 증대를 꾀할 수 있는 방안을 강구하기 위한 일환으로 xylanase(Irgazyme) 및 cellulase-

hemicellulase(FL-60, A-40) 혼합 효소로 천연펄프 및 재생섬유를 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 미고해 천연펄프 및 재생펄프를 소량 (0.01%)의 효소로 처리할 경우 여수도가 20~25% 감소되었으며, 효소 특성상 xylanase는 첨가량을 증가시켜도 완만한 여수도 증가를 나타내었으나, cellulase-hemicellulase 혼합물의 첨가량 증가는 여수도를 급격히 증가시켰다.
2. 침엽수 재생펄프의 효소 처리는 효소 종류에 관계없이 0.01% 첨가에 의하여 탈수시간이 크게 증가되었다가 효소의 첨가량이 증가됨에 따라 다시 감소되어 효소를 처리하지 않은 수준 이하로 떨어졌다.
3. WRV는 0.01%의 효소 처리 시 침엽수 펄프 및 활엽수 펄프에서 모두 증가하였고, 첨가량이 증가하면서 처리하지 않은 시료와 유사한 수준을 나타내거나 감소되는 경향을 나타내었으며, WRV 개선 측면에서 볼 때 xylanase가 cellulase-hemicellulase 혼합물보다 효과적인 것으로 평가되었다.
4. 강도적 성질에 대한 효소 종류의 영향은 미미했으나 cellulase-hemicellulase 혼합물과는 달리 xylanase를 0.01% 사용함으로써 열단장 뿐만 아니라 인열지수도 개선시키는 것이 가능하다.
5. 이상의 결과를 고찰한 결과 재생섬유를 제지용 원료로 사용할 경우 cellulase-hemicellulase 혼합물을 사용하는 것보다 xylanase를 사용하는 것이 재생섬유의 제지적성 및 종이의 품질개선에 더 효과적인 것으로 사료된다.

## 인용문헌

1. Carlsson, G. and Lidström, T., Svensk

- Papperstidning 87(15):R119(1984).
2. Roffael, Von. E., *Holzforschung* 33(2): 33(1979).
  3. Lyne, L.M. and Gallay, W., *Tappi J.* 33(9): 429(1950).
  4. Laivins, G.V. and Scallan, A.M., *JPPS* 22(5): J178(1996).
  5. Scott, G.M. and Abubakr, S., 1994 TAPPI Recycling Symposium p. 127.
  6. 원종명, *제지기술* 9:20(1997).
  7. Shimoto, H., Sharyo, M., Kiriya, T. and Sakaguchi, H., *Japan Tappi* 45(12): 20(1991).
  8. Pommier, J.-C., Fuentes, J.-L. and Goma, G., *Tappi J.* 72(6):187(1989).
  9. Pommier, J.-C., Goma, G., Fuentes, J.-L. and Rousset, C., *Tappi J.* 73(12):197(1990).
  10. Jackson, L.S., Heitmann, J.A. and Joyce, T.W., *Tappi J.* 76(3):147(1993).
  11. Sarkar, J.M., Cosper, D.R. and Hartig, E.J., 1994 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, p. 475.
  12. Kibblewhite, R.P. and Clark, T.A., *Appita J.* 49(6):390(1996).
  13. Lascaris, E., Mew, L., Forbes, L., Mainwaring, D. and Lonergan, G., *Appita J.* 50(1): 51(1997).
  14. Sarkar, J.M., *Appita J.* 50(1):57(1997).
  15. Gadd, O. and Williamson, H., *Paperi ja Puu* 44(8):405(1962).
  16. Gadd, O., Hästbacka, K. and Williamson, H., *Paperi ja Puu* 45(11):575(1963).
  17. Chanzy, H., Henrissat, B., Vuong, R., *FEBS LETTERS* 153:1(1983).
  18. Howard, R.C. and Bichard, W., 1st Reserach Forum on Recycling, CPPA p. 81(1991).
  19. Noe, P., Chevalier, J., Mora, F. and Comtat, J., *J. Wood Chem. Technol.* 6(2):167(1986).