

## 효소처리가 KOCC의 특성에 미치는 영향

김 대 영 · 원 중 명†

## The Effects of Enzymatic Treatment on KOCC

Dae Young Kim and Jong Myoung Won†

### ABSTRACT

This study was carried out to evaluate the effects of enzymatic treatment on the characteristics of KOCC. Novozym 342 and Pulpzyme HC were used for this purpose. Enzymatic treatment greatly increased the freeness of KOCC and Novozym 342 was more effective. WRV was improved only when KOCC was treated with 0.1% Pulpzyme HC. Pulpzyme HC was more effective to improve the flexibility of fiber (conformability angle) than Novozym 342. Coarseness of fiber was decreased with the enzymatic treatment. Fines content greatly decreased with 0.01% addition of enzymes. Novozym 342 was more effective than Pulpzyme HC for this purpose.

Apparent density, tensile index and tear index decreased with enzymatic treatment, but stiffness increased. Especially the decrease of apparent density, tensile index and tear index by the treatment with Novozym 342 was significant than those of Pulpzyme HC. Therefore Novozym 342 will be suitable for the removal of fines and for bulky sheet, otherwise Pulpzyme HC will be good.

### 1. 서 론

우리 나라 펄프·제지산업은 이미 오래 전부터 판지, 박엽지 및 신문용지의 제조에 폐지를 많이 사용하여 왔다. 그러나 재생섬유의 사용 증대는 버린 펄프에 비하여 제지적성 및 종이 물성이 더욱 열등해지고<sup>1)</sup>, 백수 및 폐수처리에 부하를 주는 문제점 등을 지니고 있다. 이는 재생섬유의 반복된 사용으로 섬유의 각질화에 의한 강도의 저하, 미세 분 함량의 증가, 그리고 가공 공정 및 수집 과정에서 비롯된 각종 오염물에서 비롯된다. 특히 본 연구의 대상으로 삼고자 하는 KOCC의 경우에 이미

재사용을 여러 번 하였기 때문에 수입 OCC의 대부분을 차지하고 있으며, 현재 골판지 원지 및 골판지 제조회사에서 많이 사용되고 있는 AOCC에 비하여 매우 열등한 성질을 지니고 있다. 더욱이 수입 폐지 가격의 상승과 품질 저하를 감안할 때 KOCC의 재활용 비율을 높이기 위한 기술 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

재생섬유의 품질을 개선하기 위한 방법은 기계적인 방법, 화학적인 방법 및 생물학적인 방법이 고려될 수 있다. 본 연구에서는 최근 환경보호운동과 관련하여 환경친화형 접근 방법을 시도하고자 상기 방법 중 에너지 소비량이 적고, 백수 및 폐수 오염

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

†주저자 (Corresponding author): e-mail : wjm@cc.kangwon.ac.kr

을 최소화할 수 있는 생물학적인 접근 방법을 채택하였다. 생물학적인 방법으로서 특히 최근에 큰 관심을 끌고 있는 것은 효소처리를 이용한 재생섬유의 개질을 들 수 있다. 효소처리를 통한 재생섬유 개질의 대표적인 유형으로서는 미세분의 제거 또는 섬유 표면의 미세섬유의 제거 등을 통한 탈수성 개선,<sup>2-9)</sup> 펄프의 소섬유화<sup>10-13)</sup> 등 목적에 따라서 다양한 형태가 고려될 수 있다.

주로 미국에서 수입되는 AOCC와는 달리 KOCC는 기계펄프 뿐만 아니라 화학펄프도 함께 혼입된 상태이기 때문에 접근 방법을 AOCC와는 달리하여야 할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 cellulase와 hemicellulase의 혼합물뿐만 아니라 xylanase로 처리하여 펄프의 특성 및 중이의 물성 변화를 조사하여 KOCC의 품질 개선을 위한 기초자료를 얻고자 실시되었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

#### 2.1.1 폐지

KOCC는 시중에 유통되고 있는 골판지 상자를 구입하여 사용하였다.

#### 2.1.2 효소

본 실험에 사용된 효소는 Novo Nordisk사에서 제조된 Novozym<sup>®</sup> 342와 Pulpzyme<sup>®</sup> HC이

다. Novozym<sup>®</sup> 342는 *Humicola insolens*라는 균류에서 얻어진 것이며, Pulpzyme<sup>®</sup> HC는 잘 정제된 endo-1,4-D-xylanase(*E. C. 3. 2. 1. 8*)이다(Table 1).

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 효소 처리

KOCC와 AOCC는 TAPPI 표준 해리기에서 10분간 해리시킨 후 효소로 처리하였다. 효소처리 조건은 Table 2와 같다.

#### 2.2.2 펄프의 특성 변화 측정

효소처리 후 KOCC에 대하여 여수도, WRV, 미세분 함량 그리고 섬유의 조도(coarseness)를 측정하였다. 또한 결정화도, 유연성을 측정하여 이들의 상관관계도 조사하였다. 효소에 의한 표면 변화는 화상분석기를 통하여 관찰하였다.

상대 결정화도는 단결정 X-ray 회절분석기(Single Crystal X-ray Diffractometer, Enraf Nonius MACH3)를 이용하여 회절곡선을 얻은 다음, 이 곡선을 토대로 Segal법으로 상대 결정화도를 계산하였다.

섬유의 유연성은 Mohlin의 conformability 측정법<sup>14)</sup>을 응용하였다. 이 방법은 슬라이드 글라스에 금속선(metal wire)이나 유리섬유(glass fiber)를 접착시키고 그 위에 습윤된 섬유를 올려 놓은 뒤, 슬라이드 글라스 표면과 섬유와의 비(非)

Table 1. Properties of enzymes

Enzyme	Properties	Activity	pH	Temperature(°C)	Appearance	Remark
Novozym <sup>®</sup> 342		90(EGU/g)	5~9	40~65	Brown liquid	Cellulase + Hemicellulase
Pulpzyme <sup>®</sup> HC		500(EXU/g)	6~9.5	40~65	Brown liquid	Xylanase

Table 2. Conditions of enzyme treatment

Wastepaper	Consistency (%)	Temp. (°C)	Dosage (%)	Enzyme	pH	Treatment time (min)
KOCC	3	50±2	0.01, 0.1, 1	N <sup>1)</sup> , P <sup>2)</sup>	7±0.2	5, 10, 20, 30
AOCC	3	50±2	0.01, 0.1, 1	N, P	7±0.2	5, 10, 20, 30

N<sup>1)</sup>:Novozym<sup>®</sup> 342, P<sup>2)</sup>:Pulpzyme<sup>®</sup> HC.

접촉 길이(L)를 측정하는 것이다. 이때 유연성은 비접촉 길이에 반비례하므로 Mohlin은 1/L을 Conformability라고 정의하였다. 또한 접점 P에서의 접촉각을 구하는 방법도 제시되었다. 그러나 숙련도 및 측정의 정확성이 떨어질 경우 일관성 있는 결과를 얻을 수 없기 때문에 거리 L과 금속선의 높이 비(比)를 측정하고, 이 값을  $\tan\theta$ 로 하여  $\theta$ 를 산출하였다. 이 값은 L과 반비례하므로 유연성이 높을수록 크게 되며, 이 각을 유연성 각(conformability angle)이라 칭하였다.

미세분의 측정은 TAPPI standard T 261cm-00에 의거하여 실험되었으며 장치로는 DDJ를 그리고 장섬유에 미세분이 흡착되는 것을 방지하기 위한 회석수는 증류수에 각각 2.5%의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ , acryl계 분산제를 용해시켜 사용하였다.

### 2.2.3 종이의 물성 측정

종이의 물성을 측정하기 위하여 효소로 처리한 펄프를 TAPPI 표준 수초지기로 평량  $60 \text{ g/m}^2$ 의 수초지를 제조하여, 겉보기 밀도, 인장지수, 인열지수 및 stiffness를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 여수도

Novozym 342와 Pulpzyme HC로 KOCC를 처리한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 효소

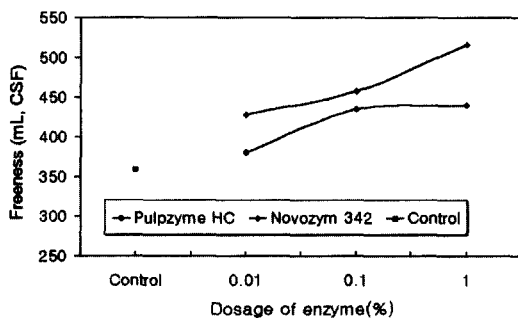


Fig. 1. Effect of enzymatic treatment on the freeness of KOCC.

에서 모두 여수도의 증가를 관찰할 수 있었다. 효소 첨가량에 따라서 증가된 양상을 보면 Novozym 342는 직선적인 증가 추세를 보여 주었으며, Pulpzyme HC에 의한 처리는 0.1%를 기점으로 증가폭이 줄어들었다. 처리시간에 따른 변화는 Fig. 2 및 3에서 알 수 있듯이 처리시간이 증가할수록 여수도 역시 향상되었지만 변화의 폭이 그리 크지 않았다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 처리시간 보다는 효소 첨가량이 여수도 변화에 더 큰 영향인자임을 알 수 있었다.

### 3.2 WRV

WRV는 섬유간 결합 특성을 평가하는 간접적인 방법으로 많이 이용되고 있다. 섬유가 각질화 되면 섬유 표면의 친수성이 떨어져서 낮은 WRV 값을 나타낸다. 이러한 재생섬유의 특성을 개선시키기 위하여 고해를 할 경우 소섬유화를 통하여 섬유간 결합을 개선시킬 수 있으나 미세분의 함량도 함께 증가되는 문제점을 지니고 있다.

효소처리한 섬유의 WRV는 Fig. 4에 나타난 것처럼 효소를 0.01%의 첨가시에는 별다른 변화를 보이지 않았고, 0.1% Pulpzyme HC 처리에서 증가된 것을 관찰할 수 있다. 하지만 첨가량이 증가됨에 따라 두 효소의 경우 모두 급격한 WRV의 감소가 관찰되었다. 따라서 WRV를 개선하고자 할 경우 xylanase인 Pulpzyme HC 0.1%로 처리하는 것이 바람직하다. Novozym 342의 경우 WRV의 개선에는 도움이 되지 않았으며, 첨가량이 1%일 때는 오히려 미처리보다 낮은 값을

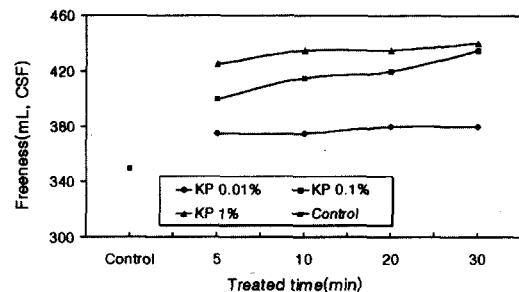


Fig. 2. Effect of Pulpzyme HC on the freeness of KOCC.

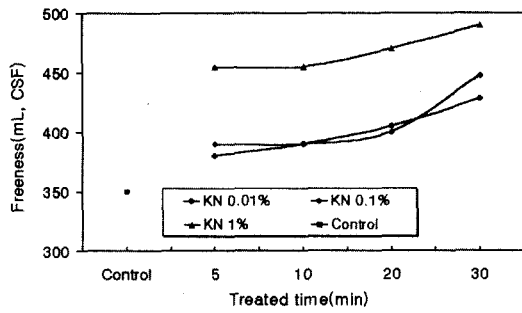


Fig. 3. Effect of Novozym on the freeness of KOCC.

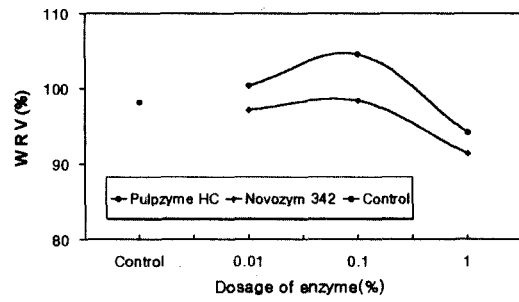


Fig. 4. Effect of enzymatic treatment on the WRV of KOCC.

나타내었다.

### 3.3 유연성

섬유의 유연성은 상대결합면적(RBA, relative bonded area)과 밀접한 관계를 지니고 있어서 유연성이 큰 섬유는 섬유간에 결합하는 면적을 증가시켜 종이에 보다 큰 강도적 특성을 부여할 수 있다. Fig. 5는 Mohlin의 측정법에 의해서 얻어진 유연성 각의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 가지 효소에서 모두 유연성의 증가가 관찰되었다. 증가 정도는 Novozym 342로 처리할 경우보다는 xylanase인 Pulpzyme HC로 처리할 때 조금 높은 각을 나타내었으며, 효소 첨가량의 증가와 더불어 유연성 각도 증가되었다.

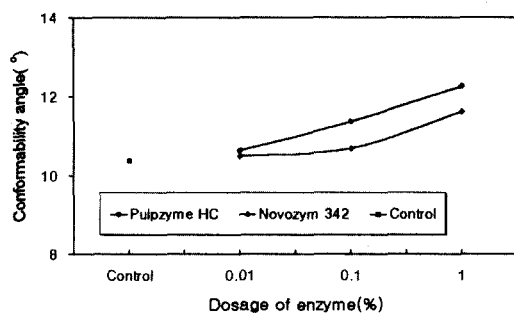


Fig. 5. Effect of enzymatic treatment on the conformability angle of KOCC.

### 3.4 조도

섬유의 조도가 크다는 것은 세포벽의 두께가 두 겹되는 것을 의미하므로 유연성과도 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 효소처리에 따른 조도의 변화를 조사함으로써 유연성의 변화 값을 설명하는 데 도움이 될 수 있다. 조도에 대한 효소처리의 영향은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 효소의 종류에 관계없이 감소 경향을 나타내고 있다. 특이할 만한 사항은 Pulpzyme HC 처리시 단지 0.01%의 소량 첨가에도 뚜렷한 감소 효과를 얻을 수 있었고, 첨가량에 따른 영향은 적었다. 그러나 Novozym 342는 소량 첨가시 영향이 적었고, 첨가량이 증가됨에 따라 조도의 감소가 계속 진행되었다. 이같은 현상은 Fig. 7로부터 직접적인 증거를 확인할 수 있는 바와 같이 Novozym 342는 미세분보다 선택적으로 작용하고 Pulpzyme HC는 섬유 표면에 보다 많은 공격을 하는 것으로 생각된다.

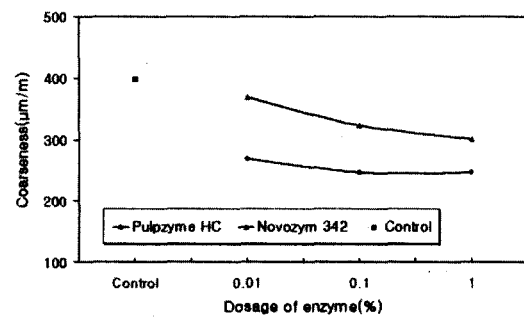


Fig. 6. Effect of enzymatic treatment on coarseness of KOCC.

### 3.5 미세분 함량

미세분 함량은 Fig. 7과 같이 두 가지 효소처리에 의하여 모두 감소되었다. Novozym 342는 첨가량이 증가할수록 미세분 함량이 계속적으로 감소하였으나, Pulpzyme HC 처리시 0.01% 첨가되었을 때 미세분의 함량이 크게 감소되었고, 그 이후에는 첨가량이 늘어나도 큰 변화가 없었다. 이것은 Novozym 342가 미세분에 보다 선택적으로 작용함을 확인시켜 주는 결과이다.

### 3.6 상대 결정화도

상대 결정화도는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 첨가량이 0.1%로 증가될 때까지 감소되다가 그 이후에는 다시 증가되었다. 비록 Pulpzyme HC와 Novozym 342가 각기 다른 영향을 미치기는 하였으나 어느 효소가 더 큰 영향을 미친다고 결론을 내리기는 어려웠다.

### 3.7 종이의 물리적 성질

효소처리에 따른 밀도 변화는 Fig. 9와 같이 두 효소 모두 첨가량이 증가됨에 따라 감소되었으며, Novozym 342의 경우 더 현저하였다. 이러한 현상은 Fig. 7과 같이 미세분이 효소에 의하여 제거되었기 때문인 것으로 사료된다.

효소처리한 종이의 인장지수는 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 고해를 통하여 인장지수가 개선될 수 있는 것과는 달리 두 가지 효소처리시 모두 다소

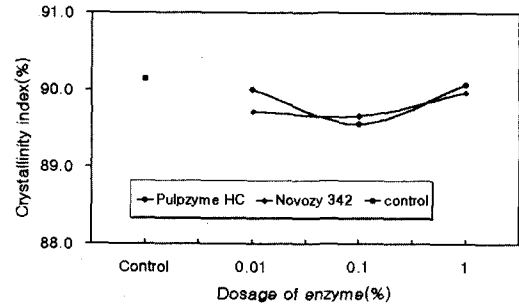


Fig. 8. Effect of enzymatic treatment on the cristallinity of KOCC.

감소되었다. 이와 같은 결과가 나온 것은 Fig. 7에서 나타낸 바와 같이 효소처리에 의하여 미세분의 함량이 감소되어 섬유간 결합을 감소되었기 때문인 것으로 사료된다. 인장지수의 경우 Pulpzyme HC가 Novozym 342에 비하여 감소 정도가 적은 것으로 확인되었다.

인열지수는 Fig. 11과 같이 두 효소 모두 첨가량이 증가될수록 감소되었으나, Pulpzyme HC의 경우 거의 무시될 수 있을 정도로 적게 감소되었다. 이와는 달리 고해시에는 처음에 다소 인열지수가 증가되다가 고해가 진행됨에 따라 급격히 감소되었다.

stiffness는 Fig. 12에서 보는 바와 같이 효소의 종류에 관계없이 증가되었으며, Novozym 342가 Pulpzyme HC보다 개선 효과가 우수한 것으로 확인되었다. 이와 같은 결과는 Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 Novozym 342로 처리할 경우 Pulpzyme HC로 처리한 경우보다 벌기한 구조를 형성함으로써 비롯된 것으로 사료된다.

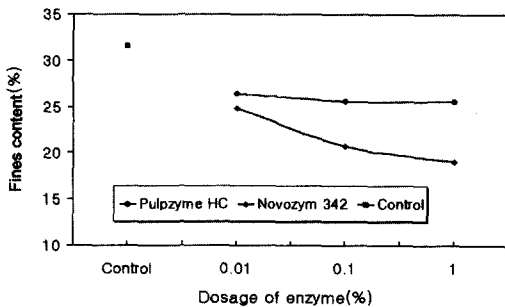


Fig. 7. Effect of enzymatic treatment on the fines content of KOCC.

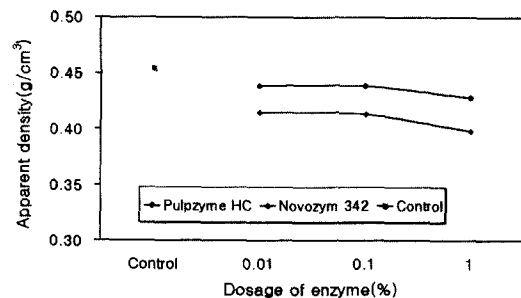


Fig. 9. Effect of enzymatic treatment on the apparent density of KOCC.

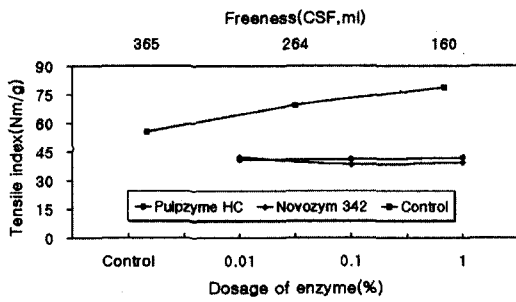


Fig. 10. Effect of enzymatic treatment on the tensile index of KOCC.

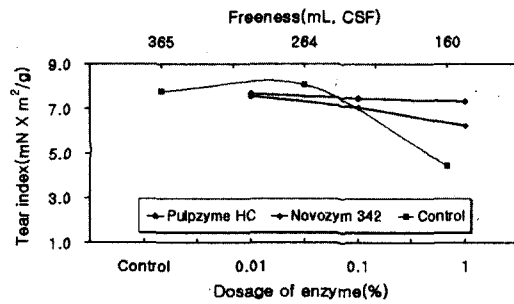


Fig. 11. Effect of enzymatic treatment on the tear index of KOCC.

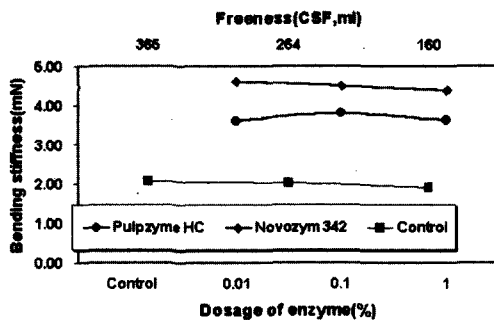


Fig. 12. Effect of enzymatic treatment on the bending stiffness of KOCC.

#### 4. 결론

KOCC의 효소처리에 의한 품질 개선 가능성을 검토하기 위하여 cellulase-hemicellulase 혼합 효소인 Novozym 342와 xylanase인 Pulpzyme HC 처리가 펄프 및 종이의 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

KOCC의 효소처리는 여수도의 증가에 매우 효과적이었으며, 효소처리시간보다 첨가량에 의하여 더 큰 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. KOCC의 WRV는 효소를 0.01%의 첨가시에는 별다른 변화를 보이지 않았으나, Pulpzyme HC 0.1% 처리시 증가되었다. 하지만 첨가량이 증가됨에 따라 두 효소의 경우 모두 급격한 WRV의 감소가 관찰되었다. Novozym 342의 경우에는 WRV의 개선에 도움이 되지 않았으며, 첨가량이 1%일 때는 오히려 미처리보다 낮은 값을 나타내었다. 유연성은 두 가지 효소에 의하여 모두 증가되었으나,

Pulpzyme HC가 Novozym 342보다 효과가 더 좋은 것으로 확인되었다. 조도는 Pulpzyme HC 처리시 단지 0.01%의 소량 첨가에도 뚜렷한 감소 효과를 얻을 수 있었고, 첨가량에 따른 영향이 적었다. 그러나 Novozym 342는 소량 첨가했을 때는 별 효과가 나타나지 않았고, 첨가량이 증가됨에 따라 조도의 감소가 계속 진행되었다. 미세분 함량은 효소 0.01% 첨가에 의하여 크게 감소되었으며, Novozym 342는 첨가량이 증가할수록 미세분 함량을 계속적으로 감소시켰으나, Pulpzyme HC는 첨가량 증가에 따른 변화가 거의 무시될 정도로 적었다. 상대 결정화도는 효소 첨가량이 0.1%로 증가될 때까지 감소되다가 그 이후에는 다시 증가되었으며, 어느 효소가 더 큰 영향을 미친다고 결론을 내리기는 어려웠다.

종이의 밀도, 인장지수 및 인열지수는 효소처리에 의하여 모두 감소되었고, stiffness는 증가되었다. 특히 Novozym 342에 의한 밀도, 인장지수 및 인열지수의 감소가 Pulpzyme HC에 의한 감소보다 현저하였으며, stiffness는 더 높은 값을 나타내었다. 이상의 결과들을 검토할 때 미세분 제거 및 벌키한 구조와 보다 우수한 stiffness를 지니는 종이를 제조하는 것이 목적이라면 Novozym 342를, 그 반대인 경우에는 Pulpzyme HC의 사용이 바람직하다.

## 인 용 문 헌

1. Laivins, G. V. and Scallan A. M., The mechanism of wood pulp, in "Products of Papermaking", pp. 1235-1260 (1993).
2. Pommier, J. C., J. L. Fuentes and G. Goma, Tappi J. 72(6): 187 (1989).
3. Eriksson, L. A., J. A. Heitmann Jr. and R. A. Venditti, Recycling Symposium, pp. 423-427 (1997).
4. Jackson, L. S., J. A. Heitmann Jr. and T. W. Joyce, Tappi J. 76(3): 147 (1993).
5. Mansfield, S. D., K. K. Y. Wong, T. Astle, J. N. Saddler, E. Srebotnik and K. Messner, Biotechnology in the pulp and paper industry, sixth international conference. pp. 173-176 (1995).
6. Gruber, E. and M., Gelbrich, Papier vol. 51 (4) :166 (1997).
7. Stork, G., H. Pereira, T. M. Wood, E. M. Düsterhöft, A. Toft and J. Puls, Tappi J. 78(2): 79 (1995).
8. Fuentes, J. L. and M. Robert, European patent 262040 (1988).
9. Sarkar, J. M., Appita 50(1):57 (1997).
10. Comtat, J., F. Mora and P. Noé, French patent 2,557, 894 (1984).
11. Mora, F., J. Comtat, F. Barnoul, F. Pla and P. Noé, J. Wood Chem. Technol. 6(2):147 (1986).
12. No , P., J. Chevalier, F. Mora and J. Comtat, J. Wood Chem. Technol. 6(2):167 (1986).
13. Barnoud, F., J. Comtat, J.P. Joseleau, F. Mora and K. Ruel, Third International Conf. Biotechnology, p. 70 (1986).
14. Steadman, R., Measuring the flexibility of papermaking fibers, STFI-meddelande D333 (1989).