

# 백색부후균 생물 전처리에 의한 Kraft Pulph화 특성\*1

강규영\*2 · 조병목\*3 · 오정수\*2

## Kraft Pulping Characteristics by Bio-pretreatment with White-rot Fungus\*1

Kyu-Young Kang\*2 · Byoung-Muk Jo\*3 · Jung-Soo Oh\*2

### 요 약

목재 내 리그닌의 선택적 분해 특성을 지닌 백색부후균 중, *Phanerochaete chrysosporium* KCCM 34740 균주를 현사시나무 목재 칩에 전처리하여 bio-kraft pulping 적용 가능성을 실험적으로 평가하였다. 전처리 결과, 무처리 대조구에 비해 펄프의 정선수율은 전처리 10일에서 최고 약 2%의 증가를 보였으며, 전처리 기간의 증가에 따라 여수도의 감소, WRV의 증가 경향을 나타냈다. 또한 수초지의 물성 개선에도 효과가 있었으며, 주사전자현미경 관찰을 통하여 이러한 효과가 백색부후균의 생물고해 작용, 즉 펄프 섬유미세섬유화 및 다공질화에 기인한 것임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로써 향후 kraft 증해 약액 및 제지공정상의 고해 동력에너지를 소비를 절감할 수 있을 것으로 기대한다.

### ABSTRACT

Bio-kraft pulping of *Populus alba* × *glandulosa* pretreated with white-rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* KCCM 34740, was investigated. The biopulping efficiency was evaluated based on fungal pretreatment time and properties of bio-kraft pulp (pulp yield, freeness, WRV, kappa number and brightness) in comparison to the controls. Pretreatment of poplar wood chips with *Phanerochaete chrysosporium* KCCM 34740 for 10days resulted in a some increase in screened yield (by 2%). According to increase of fungal incubation time, decrease in freeness (CSF) and increase in WRV were observed. And

\* 1 접수 2001년 11월 12일, 채택 2001년 12월 6일

본 연구는 동국대학교 논문게재연구비 지원으로 이루어졌음.

\* 2 동국대학교 산림자원학과, Department of Forest Resources, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea.

\* 3 강원대학교 제지공학과, Department of Paper Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

bio-kraft pulping also led to improvement of physical properties of handsheet. As a result of bio-beating effect, we expect the saving of chemicals in kraft cooking process and energy consumption in beating process.

**Keywords:** Bio-kraft pulping, white-rot fungus, fungal pretreatment, bio-beating, pulp, handsheet, physical property

## 1. 서 론

목재의 펄프화에 리그닌 분해균을 이용하는 생물 펄프화 기술의 원리는 리그닌을 선택적으로 분해하는 미생물을 펄프화 전처리 단계에 투입, 목재 세포벽을 구성하는 고분자 복합물질인 리그닌을 선택적으로 생분해함으로써 목재 칩을 연화, 미생물에 의한 미세 섬유화(micro-fibrillation)를 유도하는 것이다(Messner *et al.*, 1998). 백색부후균의 생물학적 작용은 목재 세포벽 내에 침착되어 있는 리그닌의 구조 변화 및 저분자화를 유도함으로써 목재 세포벽의 팽윤 및 연화를 야기할 수 있다. 즉, 이러한 작용을 기계 펄프화(mechanical pulping) 공정에 적용한다면 그만큼 투입되는 공정 에너지의 양을 줄일 수 있고(Akhtar *et al.*, 1997), 화학 펄프화(chemical pulping) 공정 적용의 경우, 약액 침투성의 향상을 통한 화학약품 투입량의 절감을 도모하여 보다 환경친화적인 공정을 개발할 수 있다는 원리이다(Messner *et al.*, 1998). 특히 화학 펄프화 공정 적용의 경우, 리그닌의 선택적 분해를 통하여 기존의 강한 화학적 처리에 의한 펄프 수율의 손실도 어느 정도 막을 수 있다는 이점도 가지고 있다. 또한 미생물에 의한 목재의 분해과정에서 일어날 수 있는 생물 고해(bio-beating) 효과는 종이의 제조공정 중, 고해공정에 소요되는 동력에너지를 어느 정도 절감시킬 수 있을 것으로 기대되며, 미생물에 의해 부여되는 목질 섬유 세포벽의 다공질화 및 미세 섬유화는 펄프 섬유간의 높은 결합력을 보장하여 제조된 종이의 강도적 품질 향상을 도모할 수 있는 등 많은 파급효과를 유도해 낼 수 있다(Trotter, 1990).

그러나, 이러한 분야의 연구가 비교적 많이 이루어지고 있는 선진 외국의 경우도 실용화에 대한 경제성 문제에 부딪혀 생물 펄프화 기술에 관한 연구의 대부

분이 기계 펄프화 공정 개선에 집중되어 공정 에너지 절감 및 종이의 물성 개선에 그 초점이 맞추어지고 있으며(Akhtar, 1993; Leatham *et al.*, 1990; Scott *et al.*, 1998; Sykes, 1993; Trotter, 1990), 상대적으로 화학 펄프화 공정, 특히 kraft pulping 공정에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다(Messner *et al.*, 1998).

따라서, 본 연구에서는 현재 세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 화학 펄프화법인 크라프트 펄프화법(kraft pulping)을 대상으로 백색부후균 전처리에 의한 "bio-kraft pulping" 기술을 실험적으로 평가하고, 특히 생물고해 작용을 통한 펄프 및 종이의 물성 개선 효과를 다각적인 방법을 이용해 검증하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 공시균주 및 접종원

본 실험에 사용된 공시균주는 백색부후균 중 담자균류에 속하는 *Phanerochaete chrysosporium* KCCM 34740 으로 한국미생물보존센터(KCCM)에서 분양받아 사용하였다. 공시균주는 무균장치 내에서 공시배지에 접종하고, 29±1℃ 및 상대습도 70±1% 조건 하의 배양기에서 7일간 진탕배양한 후, homogenizer로 균질화시켜 목재 칩 전처리의 접종원으로 사용하였다.

#### 2.1.2 공시배지

공시균주의 배양에 사용한 공시배지는 YM broth

**Table 1. Medium composition**

Medium	Composition		
YM broth (DIFCO 271120)	Yeast extract	3.0 g	Distilled water 1.0 l
	Malt extract	3.0 g	
	Peptone	5.0 g	
	Dextrose	10.0 g	

액체배지로 그 조성은 Table 1과 같다.

2.1.3 목재 칩

본 실험에서는 고수를 펄프를 획득하고 증해액의 침투성, 생물고해 작용 및 리그닌 분해 효율 분석의 용이성을 위하여 활엽수 목재 칩을 공시재료로 선정하였으며, 수종은 화학펄프 적합수종 중 현재 국내 산림 식재율이 비교적 높은 현사시나무(*Populus alba* × *glandulosa*)를 사용하였다. 목재 칩은 크기 20×15×3 mm(W×L×T) 이내의 표면상태가 양호한 것만을 선별하여 사용하였다. 보관 중 부후균의 침해를 막기 위해 온도 4±1℃, 상대습도 20±1℃로 유지되는 항온항습기에서 사용 전까지 보관하였으며, 생물반응기(bioreactor)에 투입하기 전에 실온에서 48시간 동안 방치한 후 ethylene oxide gas 멸균기에서 24시간 동안 멸균하여 사용하였다.

2.1.4 생물반응기(bioreactor)

목재 칩의 전처리에 이용한 생물반응기는 항온·항습설비가 장착된 용기 내에 별도의 용량 10 l의 정치식 및 회전식 생물반응기 각 3개씩을 설치하여 배양 조건의 다양성을 부여할 수 있도록 고안, 제작하였다(강규영 등, 2000). 각 생물반응기는 한외여과장치를 통하여 멸균된 일정 유량의 습윤공기가 공급될 수 있도록 하여 배양기간 중 항온 및 항습이 유지될 수 있도록 조절하였으며, 투입 전에 깨끗이 세척하고 120℃, 1.2기압에서 30분간 가압멸균한 후 사용하였다.

2.2 목재 칩의 전처리

멸균 처리한 목재 칩에 *P. chrysosporium* 균사가

함유된 균질 배양액을 접종원으로 하여 일정량(0.005 g/mL : 목재 칩 1 g(O.D)당 균사체 0.005 g에 해당)을 무균장치 내에서 접종함으로써 목재 칩을 전처리하였다. 이 때 백색부후균이 목재 칩에 균일하게 접종될 수 있도록 목재 칩을 생물반응기에 일정량씩 투입하면서 멸균 분무장치를 통하여 균질 배양액을 분무 처리하였다. 접종된 목재 칩은 각 생물반응기(정치식 및 회전식)에서 온도 29±1℃, 상대습도 70±1% 유지하에 최대 60일까지 배양하였으며, 배양 10일 간격으로 전처리 효과를 평가하였다.

2.3 Kraft pulping

전처리가 완료된 목재 칩은 Table 2의 증해조건에 따라 크라프트 증해를 실시하였으며, 증해가 끝난 각 처리조건별(처리기간 및 배양조건) 목재 칩은 물로 완전히 세척한 후, flat screen(Toyoseiki, Japan)으로 정선하였다. 또한 무처리 목재 칩을 대조구로서 비교하기 위하여 동일조건으로 크라프트 증해를 실시하였다.

2.4 펄프 섬유의 특성 평가

제조된 크라프트 펄프(UKP)는 곧바로 정선수율을 측정하였으며, 이어 여수도(CSF), WRV, 카파값(kappa number) 및 백색도를 측정하였다. WRV는 Jayme 등이 제안한 초원심분리법을 이용하여 정량 측정하였고, 나머지 물성은 TAPPI Test Methods에 의거 측정하였다.

**Table 2. Conditions of kraft cooking**

Parameters	Conditions
Active alkali	17%
Sulfidity	20%
Liquor-to-wood ratio	5:1
Max. cooking temp.	170℃
Time to max. temp.	1 hr.
Time at max. temp.	2 hr.

## 2.5 수초지 제작 및 물성 평가

각 처리조건별로 제조된 펄프는 종이의 물성에 미치는 전처리 효과를 검증하기 위하여 TAPPI T 205 om-88에 따라 물성 측정용 수초지로 제작하였다. 이때, 생물고해 작용의 객관적 확인을 위하여 별도의 물리적 고해는 실시하지 않았다. 제작된 각 조건별 수초지는 TAPPI Test Methods에 따라 인장강도, 인열강도, 내절도 및 파열강도를 측정하고, 그 물성을 비교·평가하였다.

## 2.6 미세구조적 변화 관찰

백색부후균 전처리에 의한 목재 칩의 생물 펄프화 및 생물고해 작용을 육안적으로 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM : Hitachi S-300N, Japan)을 이용하여 전처리 기간에 따른 목재 칩, 펄프 및 수초지의 미세구조적 변화를 관찰하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 펄프의 수율 및 특성 변화

동일 증해조건 하에서 전처리 10일까지는 무처리 대조구에 비해 최대 약 2%까지의 수율 증가를 나타냈으며, 이후로는 수율이 계속 감소하는 경향을 보이면서 전처리 60일에는 최대 약 6%까지 수율이 감소됨을 확인하였다. 정치식 및 회전식 배양조건에 있어서는 전처리 기간 모두에서 회전식 배양이 정치식 배양보다 다소 높은 수율을 나타냈으며, 그 차이는 0.5~1.4%로 회전식 배양이 정치식 배양보다 펄프의 수율 측면에서 효과적인 것으로 나타났다(Fig. 1). 이러한 결과는 배양 초기 백색부후균의 목재 내 리그닌에 대한 고도의 선택적 분해 특성 및 이로 인한 목재 세포벽 내의 다공질화에 기인하는 것으로 사료되며, 전처리 기간이 길어짐에 따라 후기 탄수화물 분해가 수반되어 펄프 수율의 감소를 초래하는 것으로 고찰되었다(Oriaran *et al.*, 1990). 또한 회전식 배양이 정

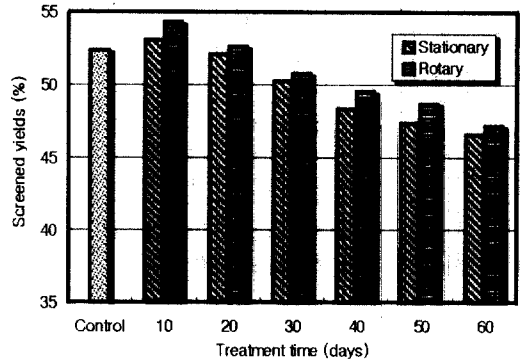


Fig. 1. Changes in screened yields of pulps by pretreated with *P. chrysosporium*.

치식 배양보다 백색부후균의 목재 내 침투를 용이하게 함으로써 생물 펄프화 및 고해 작용을 촉진, 증해 약액의 확산 및 반응성을 보장하여 리프렉트올을 감소 시킴으로써 다소 높은 정선수율을 산출하는 것으로 사료된다.

여수도(CSF)는 전처리 기간이 증가할수록 감소하는 경향을 보이면서, 전처리 10일에서 그 감소폭이 최고 29 mL(회전식 배양)로 가장 컸다. 또한 모든 전처리 기간에서 회전식 배양이 정치식보다 낮은 여수도를 나타냈는데 그 차이는 6~12 mL에 이르며, 그 중 전처리 10일에서 최고치를 보였다(Fig. 2). WRV는 전처리 기간의 증가에 따라 전체적으로 미세한 증가 경향을 보였다. 전처리 10일에서 그 증가폭이 가장 높았으며, 정치식 배양보다는 회전식 배양에서 높은 값을 나타냈다(Fig. 3). 이러한 결과는 백색부후균 전처리가 증해약액의 침투 및 확산을 도와 펄프섬유의 외부 및 내부의 미세섬유화와 다공질화를 유도하고 결과적으로 여수도를 떨어뜨리며, WRV를 증가시킨 것으로 고찰된다.

카파값의 경우, 전처리 기간의 증가에 따라 지속적인 감소 경향을 보였으며, 전처리 10일에서 가장 큰 감소폭을 나타냈다(Fig. 4). 백색도는 전처리 10일의 경우, 무처리에 비해 정치식 배양에서 0.1%, 회전식 배양에서 약 0.5%의 초기 증가를 나타냈으나 그 이후로는 계속 감소하는 경향을 나타내면서 전처리 60일에는 최고 1.3%(회전식 배양)의 감소율을 보였다

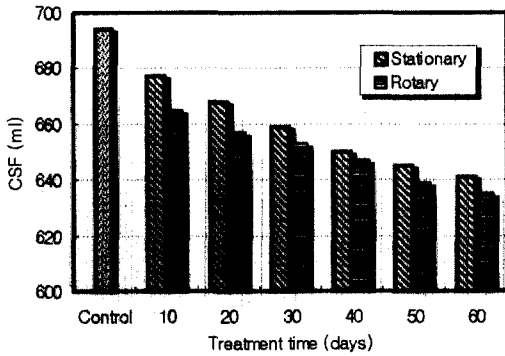


Fig. 2. Changes in freeness of pulps by pre-treated with *P. chrysosporium*.

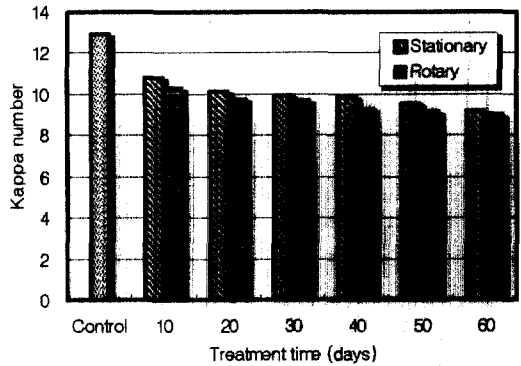


Fig. 4. Changes in kappa number of pulps by pretreated with *P. chrysosporium*.

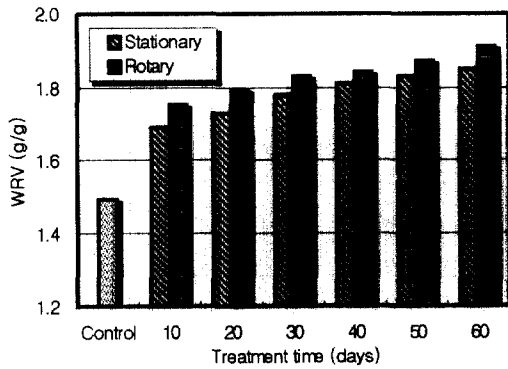


Fig. 3. Changes in WRV of pulps by pretreated with *P. chrysosporium*.

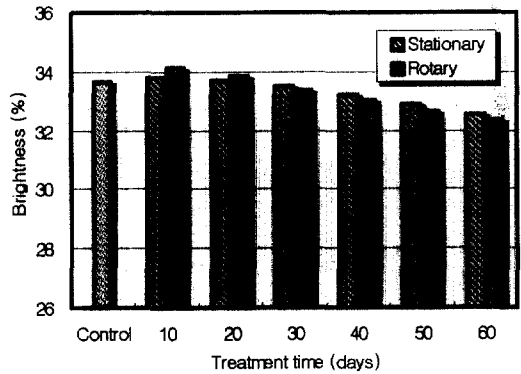


Fig. 5. Changes in brightness of pulps by pre-treated with *P. chrysosporium*.

(Fig. 5). 이는 백색부후균의 전처리에 의한 리그닌의 초기 생분해에 기인하는 결과로 사료된다.

### 3.2 수초지의 물성 변화

백색부후균 전처리 수초지는 무처리 대조구에 비해 인장강도(Fig. 6), 내절도(Fig. 8) 및 파열강도(Fig. 9)에 있어서 다소간의 강도적 개선 효과를 나타냈으나, 인열강도(Fig. 7)는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 전처리에 의한 목재 세포벽의 다공질화와 그에 따른 크라프트 증해 약액의 침투 및 확산력의 강화에 기인하는 펄프섬유의 내부 및 외부 미세 섬유화에 기인하는 것으로 사료된다.

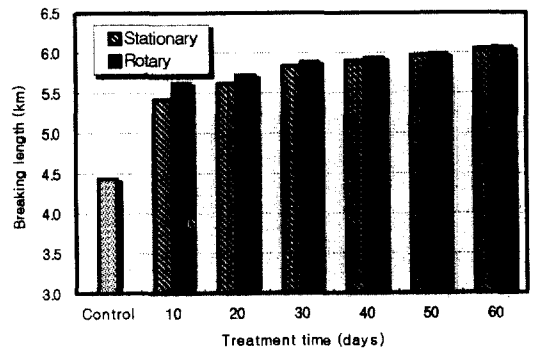


Fig. 6. Changes in breaking length of handsheets by pretreated with *P. chrysosporium*.

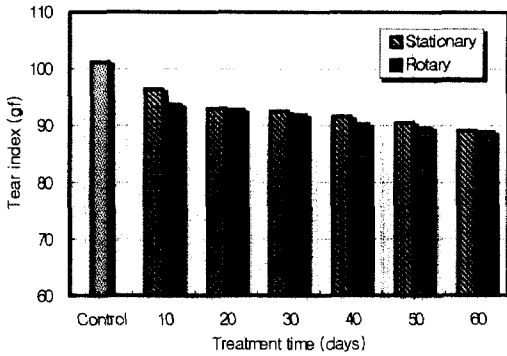


Fig. 7. Changes in tear index of handsheets by pretreated with *P. chrysosporium*.

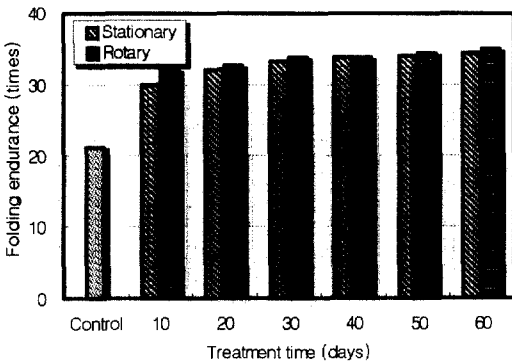


Fig. 8. Changes in folding endurance of hand-sheets by pretreated with *P. chrysosporium*.

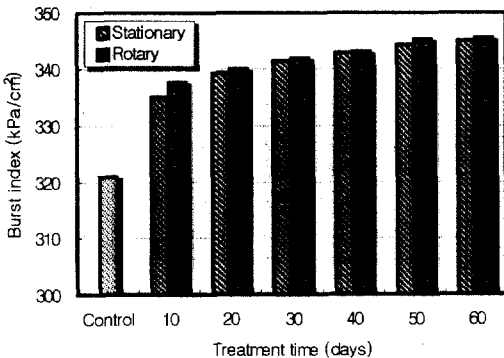


Fig. 9. Changes in burst index of handsheets by pretreated with *P. chrysosporium*.

### 3.3 미세구조적 변화

전처리 기간에 따른 목재 칩의 미세구조적 변화를 관찰한 결과, 시간 경과에 따라 세포벽이 점차 얇아지고, 세포간층의 분해에 따른 인근 세포벽들의 분리를 확인할 수 있었다(Photo 1). 펄프 섬유유의 경우, 전처리 목재 칩으로 제조한 펄프 섬유유의 팽윤과 함께 미세 섬유화 및 탈층현상을 관찰할 수 있었으며(Photo 2), 수초지의 표면 관찰에서는 전처리에 따른 미세 섬유화로 펄프 섬유간의 미세 결합 증가를 확인할 수 있었다(Photo 3). 이러한 결과로써 백색부후균 전처리가 펄프 섬유유의 탈층 및 미세 섬유화는 물론 다공질화에 따른 섬유유의 유연성 증대 효과를 유발하여 최종적으로는 수초지의 강도 개선에 기여했음을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

목재 내 리그닌의 선택적 분해 특성을 지닌 백색부후균 *Phanerochaete chrysosporium* KCCM 34740 균주를 현사시나무 목재 칩에 전처리하여 bio-kraft pulping 적용 가능성 및 생물고해 효과를 실험적으로 평가하였다. 전처리 결과, 무처리 대조구에 비해 펄프 수율은 전처리 10일에서 최고 약 2%의 증가를 보였으며, 전처리 기간의 증가에 따라 여수도의 감소, WRV의 증가 경향을 나타냈다. 이는 백색부후균에 의한 리그닌의 선택적 분해에 따라 목질 세포벽 내부의 미세공극 형성 및 목질 섬유소의 팽윤에 기인한 것으로 사료되며, 결과적으로 수초지의 물성 개선에 영향을 준 것으로 판단된다. 이러한 결과는 카파값 및 백색도의 초기 변화 관찰로도 확인할 수 있었으며, 특히 주사전자현미경 관찰을 통하여 이러한 효과가 생물고해 작용, 즉 펄프섬유유의 미세 섬유화 및 다공질화에 기인하는 것임을 확인할 수 있었다.

결론적으로 kraft pulping 전에 백색부후균으로 목재 칩을 전처리한 결과, 무처리와 동등 이상 수율의 펄프를 얻을 수 있었으며, 펄프 및 수초지의 물성 개선에 다소간의 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 이는

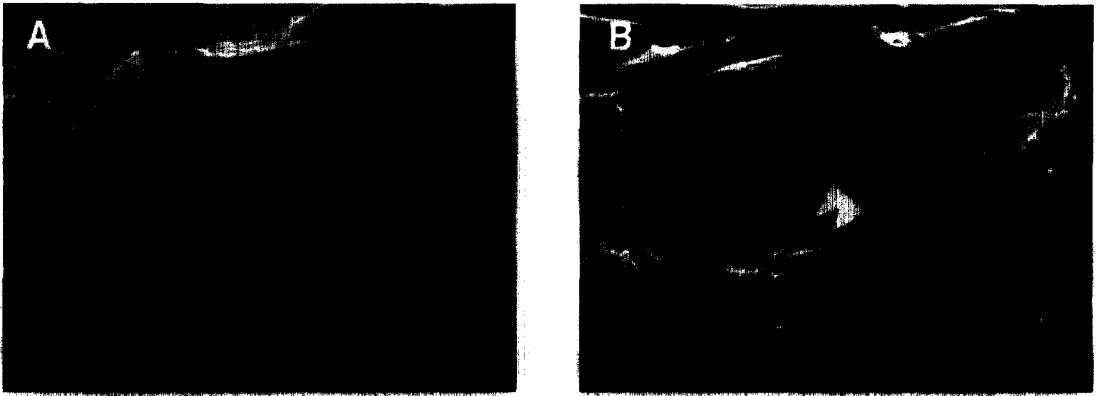


Photo. 1. Scanning electron micrograph of the cross section of wood chip (A : untreated, B : treated).

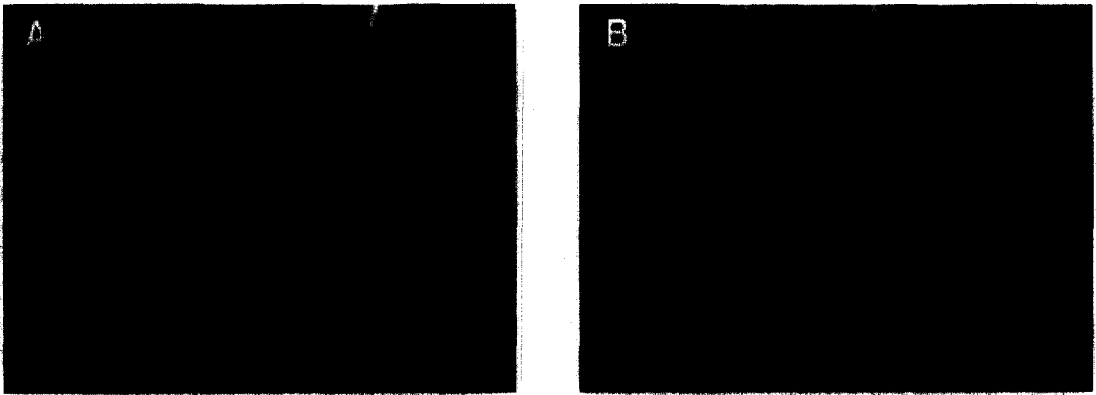


Photo. 2. Scanning electron micrograph of pulp fiber( $\times 4000$ ) (A : untreated, B : treated).

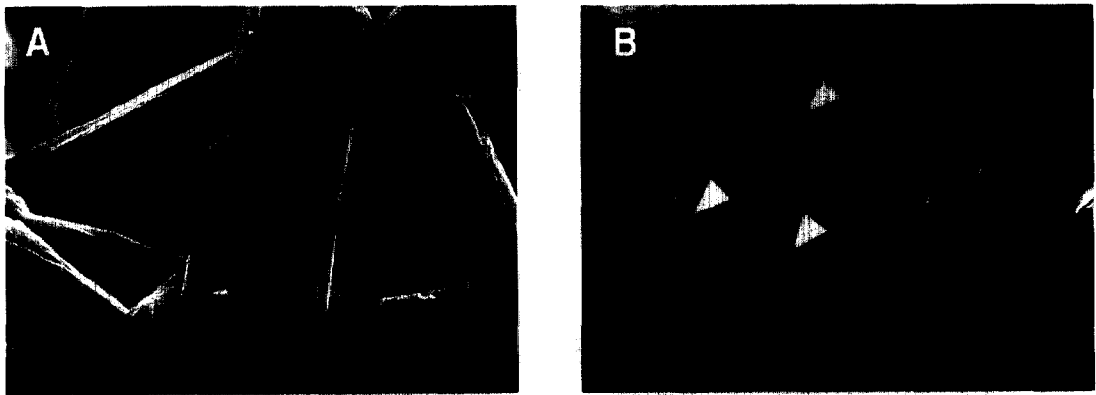


Photo. 3. Scanning electron micrograph of handsheet( $\times 1500$ ) (A : untreated, B : treated).

백색부후균에 의한 생물고해 효과에 기인하는 결과로서 향후 다각적인 추가 연구를 통하여 크라프트 증해 약액 및 제지공정상의 고해 동력에너지 소비 절감 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 백색부후균에 대한 분자생물학적 연구를 통하여 백색부후균의 선택적 리그닌 분해 특성 개선에 관한 연구가 요구된다.

## 참 고 문 헌

1. Akhtar, M., M. C. Attridge, G. C. Myers and R. A. Blanchette. 1993. Biomechanical pulping of loblolly pine chips with selected white-rot fungi. *Holz-forschung* 47: 36~40.
2. Akhtar, M., R. A. Blanchette and T. K. Kirk. 1997. Fungal delignification and biomechanical pulping of wood. In: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol. 57. Springer-Verlag, Berlin. pp. 159~195.
3. Leatham, G. F., G. C. Myers and T. H. Wegner. 1990a. Biomechanical pulping of aspen chips: paper strength and optical properties resulting from different fungal treatments. *TAPPI J.* 73(3): 249~255.
4. Leatham, G. F., G. C. Myers and T. H. Wegner. 1990b. Biomechanical pulping of aspen chips: energy savings resulting from different fungal treatments. *TAPPI J.* 73(5): 197~200.
5. Messner, K., K. Koller, M. B. Wall, M. Akhtar and G. M. Scott. 1998. Fungal treatment of wood chips for chemical pulping. In: *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. John Wiley & Sons, Inc. New York. pp385~419.
6. Oriaran, T. P., P. Labosky Jr. and P. R. Blankenhorn. 1990. Kraft pulp and papermaking properties of *Phanerochaete chrysosporium*-degraded aspen. *TAPPI J.* 73(7): 147~152.
7. Scott, G. M., M. Akhtar, M. J. Lentz, T. K. Kirk and R. E. Swaney. 1998. New technology for papermaking: commercializing biopulping. *TAPPI J.* 81(11): 220~225.
8. Scott, G. M. and R. Swaney. 1998. New technology for papermaking: biopulping economics. *TAPPI J.* 81(12): 153~157.
9. Sykes, M. 1993. Bleaching and brightness stability of aspen biomechanical pulps. *TAPPI J.* 76(11): 121~126.
10. Trotter, P. C. 1990. Biotechnology in the pulp and paper industry: a review. - Part 2. upgrading pulp properties, papermaking, effluent treatment, and converting biomass to fuels and chemicals -. *TAPPI J.* 73(3): 201~205.
11. 강규영, 김형진, 양봉숙, 조병목, 오정수. 2000. 백색부후균 전처리에 의한 목재 칩의 Biopulping. *동국대학교 연습 논문집* 6: 99~108.