

Hemicellulase 처리에 의한 목재 펄프의 고해 효과 변화

김병현[†], 신광철

[†]중부대학교 인쇄미디어학과, 중부대학교 대학원 인쇄공학과

(2008년 1월 11일 접수, 2008년 2월 15일 최종 수정본 접수)

Advanced Refining Effects of Wood Pulp Treated Hemicellulase

Byong-Hyun Klm[†], Kwang-Chul Shin

[†]Department of Graphic Art and Media, Joongbu University.

Department of Printing Art Engineering, Graduate School, Joongbu University.

(Received 11 January 2008, in final from 15 February 2008)

Abstract

Viscosity of cellulose pulp was greatly decreased with endo-xylanase treatment but tiny decreased with exo-xylanase treatment. Change of freeness was greatly influenced with exo-xylanase treatment. The first stage of refining(5,000 revolution), freeness was greatly decreased with exo-xylanase treatment. After middle stage of refining(10,000 revolution) change of freeness was similar to endo-xylanase treatment.

WRV(water retention value) was more effective exo-xylanase than endo-xylanase treatment. Interfiber bonding of cellulose fiber was disintegrated with exo-xylanase treatment.

1. 서 론

일반적으로 크라프트의 표백 공정은 높은 백색도, 펄프의 질 및 경제적인 이유 등으로 다단표백으로 행하여진다. 그런데 CEDED와 같은 기존 다단 표백 방법에서는 다량의 물

이 소비된다. 이렇게 소비된 표백 폐수는 BOD, COD, TOCl과 같은 막대한 공해물질을 내포하고 있으므로, 크라프트 공장에서 물의 과다 소비는 공해물질 배출과 직접 관계가 있다. 기존 표백 방법의 CEDED 표백에서 배출되는 BOD, Color는 주로 C 단계와 E 단계에서 초래된다. COD의 80%, Total Color의 95%, 또한 이 CE 단계가 TOCl과 표백 폐수의 독성을 좌우한다.¹⁾ 표백 펄프 톤당 약 70kg의 유기물이 제거되는데, 그 중 70%에 해당하는 50kg은 리그닌 분해물이며, 19kg은 탄수화물, 1kg은 추출물에서 나온다. 용출 유기물 등에 결합된 염소 계통의 화합물이 공해 물질의 주종을 이루고 있다.

현재 펄프, 제지 산업에서 효소 사용에 대하여 많은 관심을 보이고 있다.^{2~5)} 표백 펄프에 잔존하는 리그닌의 제거를 효소로 처리하면 Hemicellulose 내부 결합이 파괴되어 리그닌 추출량이 증가되며, 표백 단계에서 Cl₂의 소비를 현저히 감소시킨다. 표백시 효소를 사용하면 펄프의 xylan이 xylanase에 의해 부분적으로 분해된다. 펄프에 재흡착된 xylan은 잔사리그닌 추출시 장해 인자로 작용하는데, xylanase를 첨가하면 재침적된 xylan은 효소에 친화성이 크므로 쉽게 반응하여 분해되며, Lahtinen et al.도 *Teichoderma Lonibrachiatem*에서 분획된 xylanase로 XC/DEDED 표백하면 동일 백색도, 강도, 점도를 유지시키는 범위 내에서도 활성 염소와 AOX를 각각 15%, 25%로 감소시킬 수 있다고 발표하였다.⁶⁾

따라서 최근 펄프에 대하여 효소를 적용하고자 하는 경향이 매우 증가하였으므로 본 연구에서는 효소를 사용하여 펄프의 기계적 특성 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 공시 재료

본 연구에 사용된 효소는 sigma 사로부터 분리 정제된 시약급 효소를 사용하였으며, 효소의 특성은 Table 1에 나타내었다. 또한 펄프는 캐나다 Western Pulp사에서 제조된 SW-BKP를 공시 펄프를 사용하였으며, 그 특성을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Hemicellulose

Enzyme Characteristics	Endo-xylanase	Exo-xylanase	Acetyl-esterase
Micro Organism	<i>Trichoderma Viride</i>	<i>Aspergillus Niger</i>	Orange Peel
Component Properties	1,4- β -D-Xylanxylanohydrolase	1,4- β -D-Xylanxylanohydrolase	Acetic-ester Hydrolase
Impurities	Cellulose < 0.5% β -glucosidase < 0.01%	β -galactosidase α -galactosidase less than 3%	Free

Table 2. Characteristics of Chemical Pulp

Species	Western Hemlock Western Red Cedar
Average Fiber Length (mm)	2.54
Brightness (%), ISO	92
Alcohol-benzen (%)	0.18
Acid Lignin (%)	2.32
Ash (%)	1.2
Cellulose (%)	a 75.1
	b 17.9
	v 7.0

2-2. 실험 방법

2-2-1. 효소 처리

Refining 전 펠프를 해리한 후 40°C 물중탕에 1시간 방치하여 펠프의 농도를 10%로 조절한 후 효소를 처리하였고, 밀폐된 비닐봉지에 담아 40±1°C 물중탕에서 일정 시간 효소를 반응시킨 후 refining을 실시하였다. 또한 refining 후 시료는 5°C 냉장 보관하였다.

2-2-2. Refining

스웨덴에서 TAPPI TM 기준에 의거 제조된 PFI mill을 사용했으며, 본 논문의 refining 방법은 TAPPI TM을 준수하여 실시하였다.

2-2-3. 여수도 측정

Canadian Standard Freeness Tester를 사용하여 TAPPI Standard T227 Om-92에 의거하여 측정하였으며, 측정된 CSF 값은 보정표를 사용하여 농도 0.3% 온도 20°C로 보정하였다.

2-2-4. 미세 섬유 함량 측정

Dynamic Drainage Jar(DDJ)를 사용하여 TAPPI Standard T261 Om-94에 의거하여 실시하였으며, 아래 식(1)을 이용하여 미세 섬유 함량을 산출하였다.

$$F(\%) = \frac{(A \times C) - B}{A \times C} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 F = 미세 섬유 함량, A = 총 시료량(g)
 B = pad 전건중량(g), C = 지료 농도(g/g)

2-2-4. Water Retention Value 측정

지료의 보수도 측정은 Jayme 방식에 근거하여 실시하였으며, 항온 원심 분리기를 이용 g-force 3000 rpm에서 온도 $20\pm1^{\circ}\text{C}$ 로 15분간 탈수시킨 후 아래와 같이 식(2)로 환산된 값을 WRV로 채택하였다.

$$\text{WRV}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W} \times 100 \quad (2)$$

여기에서 W_1 = oven-dry pulp weight after centrifuging, g
 W_2 = wet-pulp weight after centrifuging, g

2-2-5. 섬유의 점도 측정

TAPPI Standard T230 Om-82 Capillary Viscometer 방식에 준하여 실시하였으며, 실험 조건은 Table 3과 같았다.

Table 3. Experimental Condition of Pulp Viscosity Measurement

Beating Degree(SR)		50
Viscometer	Type	Cannon-Fenske Capillary
	Size Number	150
Temperature		$25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Reagent		Cupriethylene Diamine Solution

3. 결과 및 고찰

3-1. 고해 시간에 따른 펠프의 점도 변화

Hemicellulose(endo-xylanase, exo-xylanase, acetyl-esterase) 처리된 펠프가 고해 시간에 따른 cellulose fiber의 분해 정도를 예측하기 위해 PFI mill 고해 구간별 채취한 시

료의 점도를 측정하였다.

Endo-xylanase 처리 후 고해 시간에 따른 펄프의 점도 변화 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 본 자료에 의하면, 무처리 시료(control)의 경우 고해가 진행됨에 따라 점도 변화가 5,000에서 15,000 revolution일 때 13.5cp에서 13.2cp로 미미하게 나타났지만, 효소를 처리한 경우 2unit 처리시 13.0cp에서 12.5cp, 6unit 처리시는 12.5cp에서 12.0cp로 각각 점도 저하 폭이 크게 나타났다.

또한 무처리 시료에 비해 효소 처리 시료가 같은 고해 시간 구간에서 점도 저하 폭이 효소 처리량에 비례해서 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 특히 5,000 revolution 구간에서는 2unit 처리시 0.5cp 감소 4unit 처리시는 0.6cp 감소, 6unit 1.0cp가 감소하는 결과를 보였다. 이와 같은 감소폭은 10,000 revolution 구간에서 더욱 크게 나타났는데 2unit 처리시 무처리 시료에 비해 0.6cp 감소, 4unit 처리시는 0.8cp 감소, 6unit 처리시는 1.3cp 감소하는 결과를 보였거나 15,000 revolution 구간에서는 감소폭이 증가하지 않았다. 이러한 결과는 endo-xylanase 처리에 의해 고해 중 노출된 cellulose fibril의 표면적 증가로 인해 효소의 기질 분해력이 증가한 결과라 사료되며, 또한 효소에 의한 cellulose fibril의 비결정 영역의 Hemicellulose 분해가 cellulose fibril chain의 감소 현상으로 진행된 결과라 예측된다.

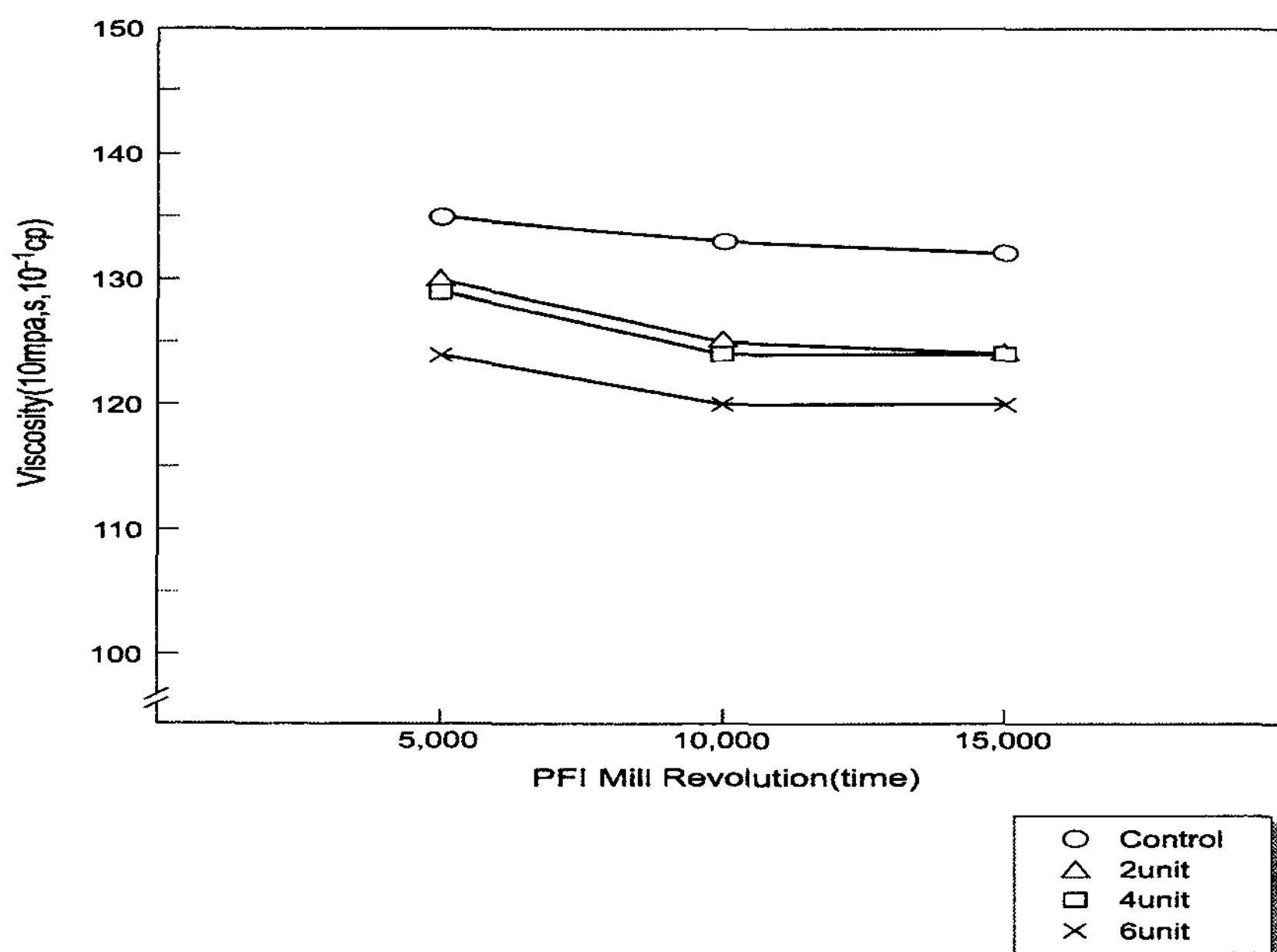


Fig. 1. Change of viscosity according to PFI mill revolution at different contents of enzyme treatment.

또한 exo-xylanase 처리에 의한 고해 효과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2와 같이 고해 초기(5,000 revolution)에는 4unit 이상 처리시 점도 저하 현상이 관찰되었으며, 6unit 처리시는 점도 저하 폭이 더욱 두드러짐으로써 무처리 시료에 비해 0.08cp의 점도 저하가 확인되었다.

그러나 동일 구간에서 endo-xylanase의 0.1cp 점도 저하와 비교하면 점도 저하 폭이 endo-xylanase에 비해 감소하였다. 고해 중반(10,000 revolution) 구간에서는 2unit 처리시 무처리 시료에 비해 0.03cp, 4unit 처리시는 0.06cp, 6unit 처리시는 0.08cp 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 동일 구간에서 endo-xylanase의 경우 6unit 처리시 무처리 시료에 비해 0.13cp의 점도 감소 현상에 비교하여 점도 감소폭이 크게 둔화되는 결과를 보였다. 이와 같은 결과는 표백 공정에서 확인된 결과와 일치하는 것으로써 exo-xylanase의 효소 반응 특성 및 효소의 구조적 특성에 기인한 것으로 판단된다. 고해 후반(15,000 revolution)에는 고해 중반 점도 저하 값과 동일한 값을 나타내었는데 이것은 효소 처리에 의한 섬유 개질 현상이 거의 발생되지 않은 결과라 사료된다.

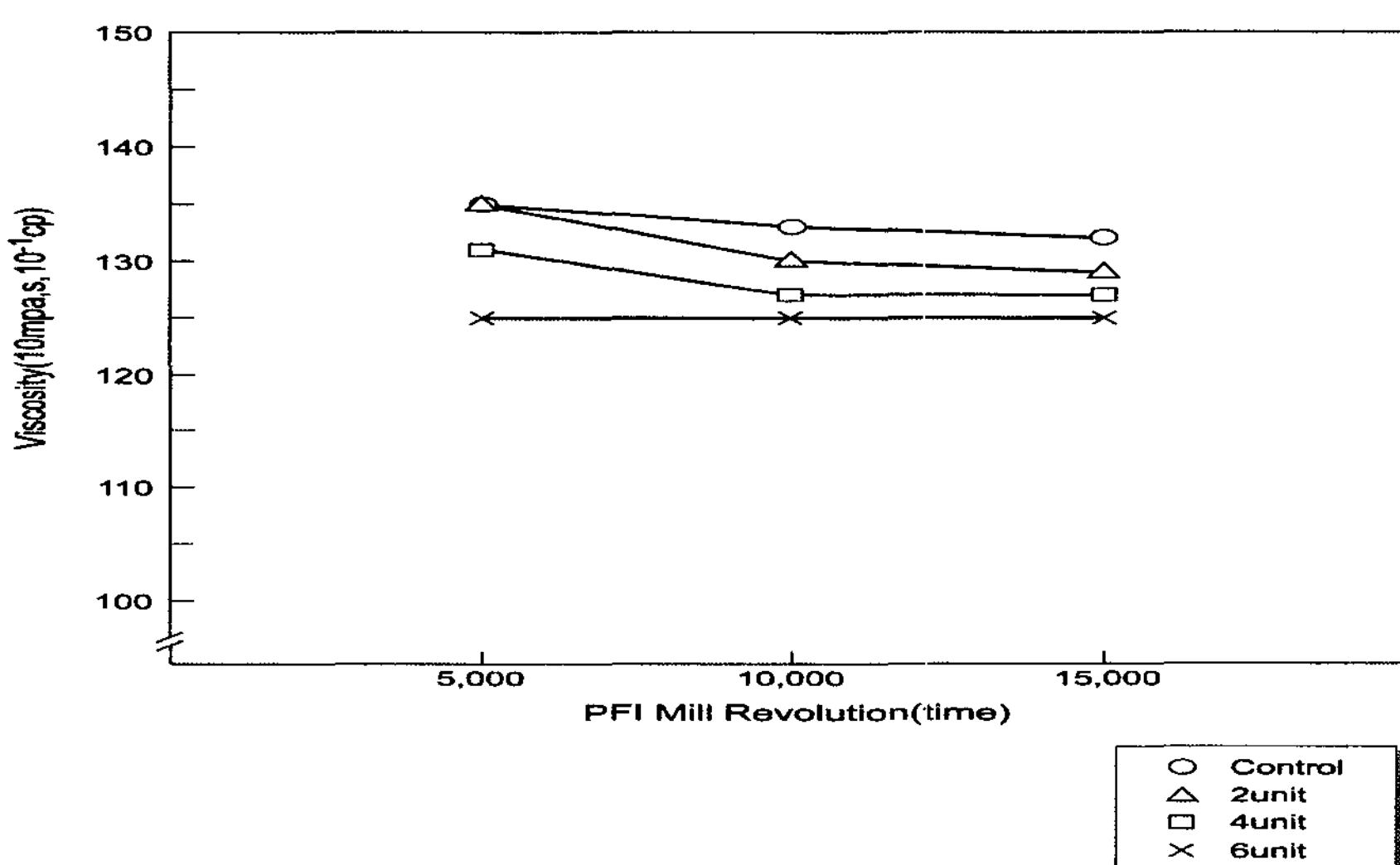


Fig. 2. Change of viscosity according to PFI mill revolution at different contents of enzyme treatment.

2-2. 고해 시간에 따른 여수도 변화

여수도 값은 일정량의 섬유가 퇴적되면서 물의 유출을 저해하는 정도에 따라 변화하는 물빠짐의 속도에 따른 일정값 이상의 속도로 유출되는 물의 양을 표기한 값이다. 이 값은 고해가 진행될수록 발생되는 섬유의 fibrillation, 유연성, 비표면적의 증가 정도, 섬

유장의 균일성, 미세 섬유 함량의 정도에 따라 결정된다. 이와 같은 여수도 값을 변화시키는 요인은 다양하게 분포하기 때문에 변화 요인을 정량적으로 분석하는 데는 한계가 있다. 따라서 본 실험에서는 고해 구간을 초반(PFI mill 5,000 revolution 이하), 중반(PFI mill 5,000~10,000 revolution 이하), 종반(PFI mill 10,000~15,000 revolution 이하) 구간으로 세분화한 후, 각 구간별 효소 처리 농도에 따른 여수도 변화 값을 관찰함으로서 효소에 의한 섬유 특성 개질 효과를 예측할 수 있었다.

Fig. 3은 고해 초반(PFI mill 5,000 revolution 이하)에서 고해 시간에 따른 여수도 변화에 대한 실험 결과를 나타내었다. 또한 Fig. 4는 중반(PFI mill 5,000~10,000 revolution 이하), 종반(PFI mill 10,000~15,000 revolution 이하)의 경우, 그리고 Fig. 5는 종반(PFI mill 10,000~15,000 revolution 이하)을 나타내었다.

Fig. 3과 같이 endo-xylanase 처리 시료의 경우 고해 초반(PFI mill 5,000 revolution) 구간에서 효소 처리 농도의 증가에 따라 여수도가 비례하여 감소하는 경향을 보였으나, 6unit 처리 이상에서는 감소폭이 둔화되는 결과를 나타내었다. 또한 exo-xylanase 처리 시료의 경우는 endo-xylanase 처리에 비하여 여수도 감소폭이 크지 않지만, 효소 처리 농도에 비례해서 2unit 처리에서부터 8unit 처리까지 비례하여 감소하는 경향을 확인하였다. 특히 endo-xylanase 처리의 경우, 6unit 처리시 효소 무처리 시료의 여수도 값 550ml, CSF에 비해 25ml, CSF 감소한 525ml, CSF를 나타낸 것으로 고해 초반에도 효소 처리에 의한 섬유 개질에 일정한 영향이 있는 것으로 판단된다.

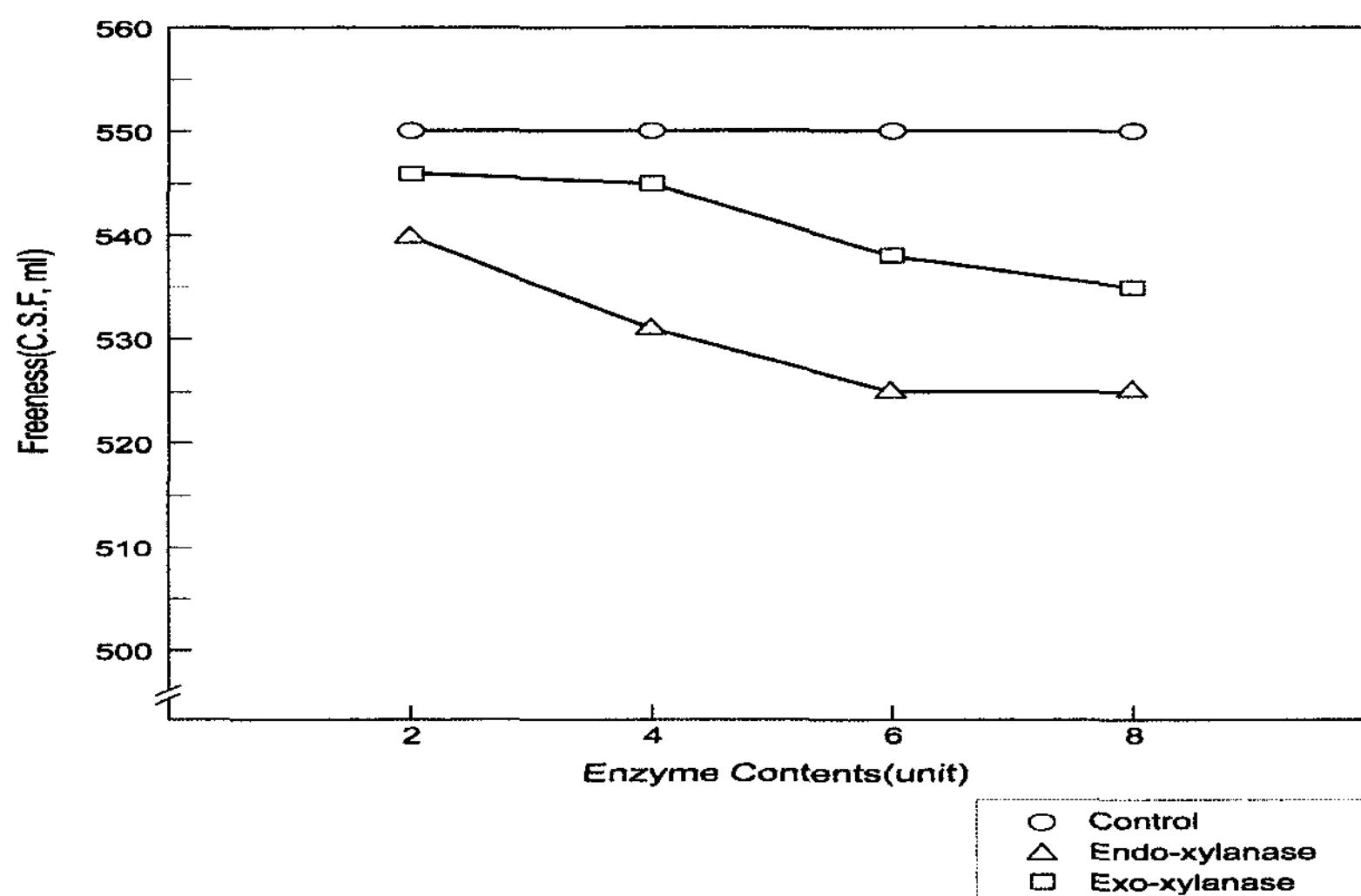


Fig. 3. Change of freeness at PFI mill 5,000 revolution with Hemicellulase treatment.

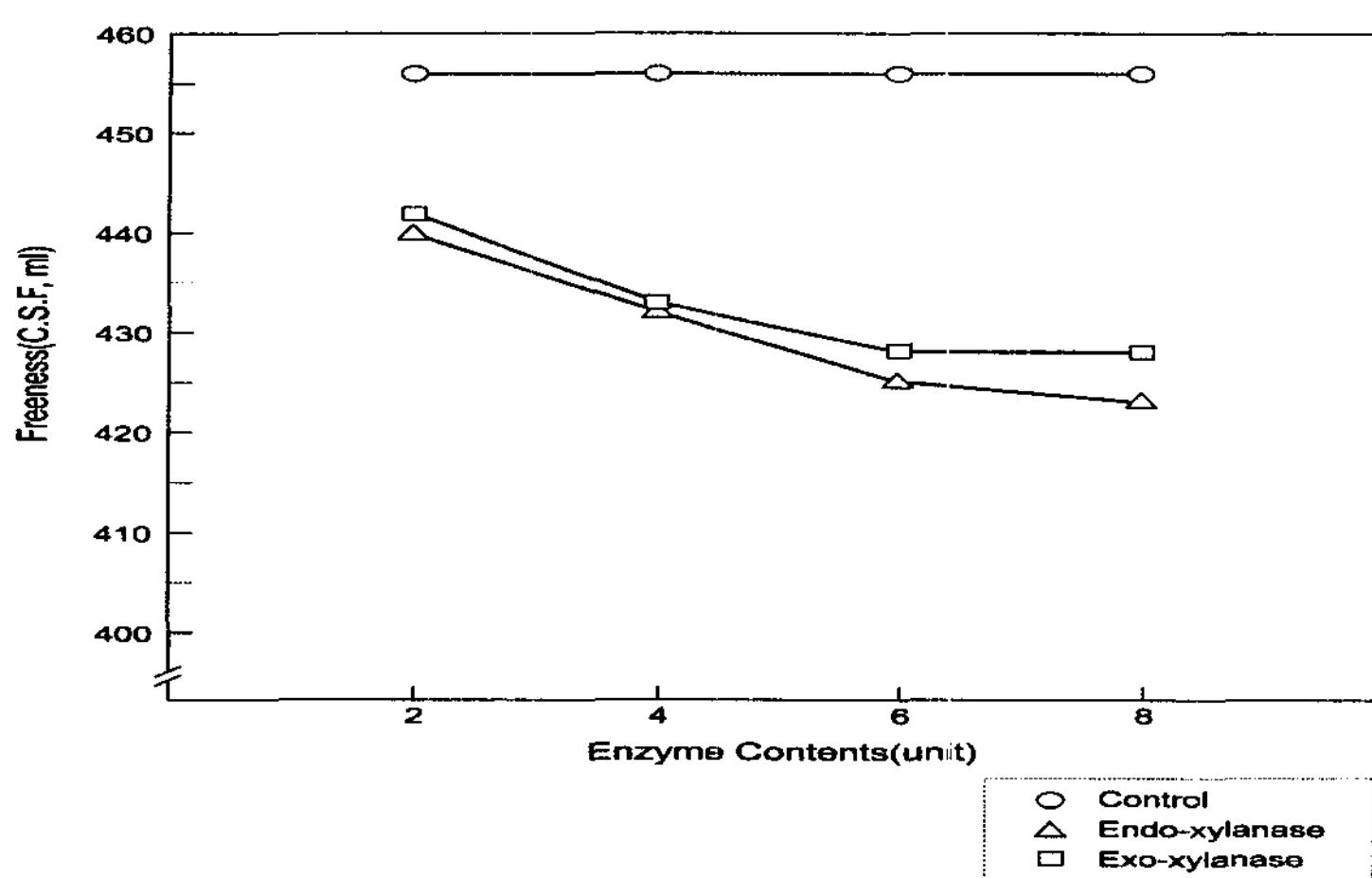


Fig. 4. Change of freeness at PFI mill 10,000 revolution with Hemicellulase treatment.

Fig. 4에 나타낸 것과 같이 고해 중반(PFI mill 10,000 renovation)에서 exo-xylanase 처리한 경우, 고해 효과가 특히 두드러지게 확인되었는데, 고해 초반 endo-xylanase 처리 시료와 비교하여 각 효소 처리 농도에 따라 10ml, CSF 이상의 여수도 값 차이를 보였다. 그러나 고해 중반에서 endo-xylanase 처리 시료와 거의 대등한 여수도 값을 나타내었으며, 이와 같은 경향은 효소 처리 농도에 관계없이 유사한 경향을 보였다.

또한 무처리 시료와 비교하여 효소 처리량이 8unit인 경우, 효소 처리 시료(endo, exo)의 여수도 값이 30ml, CSF 이상 감소하는 것으로 미루어 고해 초반에서와 같이 효소 처리 시료가 고해 중반에도 일정하게 섬유의 특성 개질에 영향을 주었기 때문이라 사료된다.

고해 중반에 exo-xylanase 처리에 의한 효과가 두드러지는 현상은 고해 중반의 경우 cellulose fiber가 고해에 의해 microfibril이 비교적 많이 노출되는 구간으로 효소의 반응이 가능한 기질 표면적이 확대됨으로서 효소 반응 효과가 촉진된 결과라 생각된다.

Fig. 5와 같이 고해 종반(PFI mill 15,000 renovation)에는 endo-xylanase 처리의 경우, 여수도 감소가 가장 두드러지게 나타났으며, exo-xylanase 처리 시료의 경우는 여수도 감소폭이 크게 둔화되는 결과를 보였다. 특히 exo-xylanase 처리 시료의 경우는 효소 처리 농도가 증가되더라도 감소폭 둔화 현상에는 변화가 없는 것으로 미루어 효소 반응에 의한 여수도 변화에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 반면에 endo-xylanase 처리 시료의 경우는 효소 6unit 처리시 무처리 시료에 비해 여수도 값이 35ml, CSF 감소하는 결과를 보임으로써 효소 반응에 의하여 여수도 변화에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다.

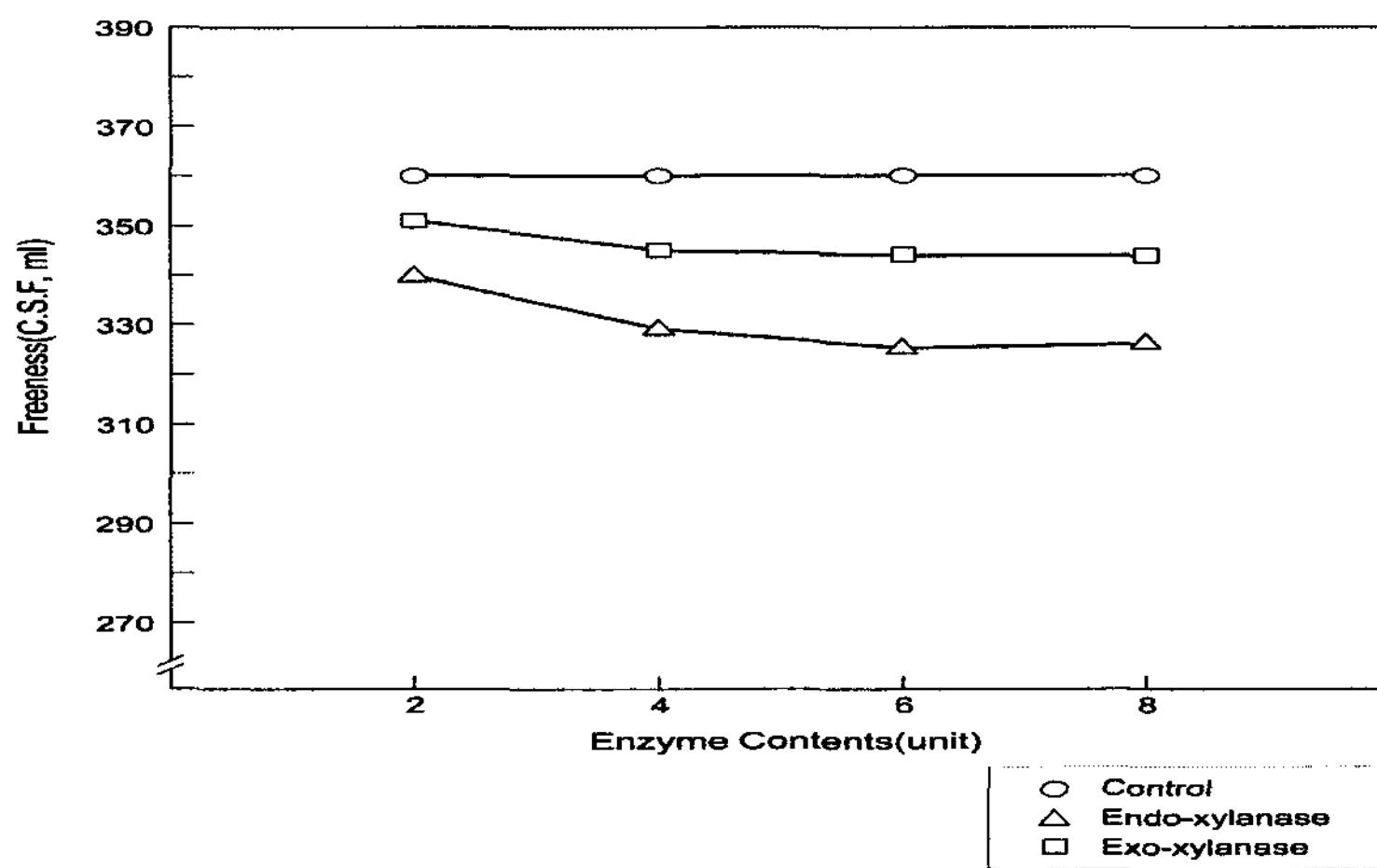


Fig. 5. Change of freeness at PFI mill 15,000 revolution with Hemicellulase treatment.

2-3. WRV 변화

WRV는 건조된 섬유 100g이 함유할 수 있는 물의 양을 측정한 값으로 섬유의 팽윤된 정도를 측정하는 실험으로 고해가 진행될수록 섬유의 유연성이 증가하고, 미세 섬유 (Fiber Fine) 함량이 증가하게 되는 현상에 의해 WRV가 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 효소 처리에 의해 섬유의 개질 효과를 예측하고, 섬유 개질을 통한 종이의 강도적 특성 변화를 예측하기 위하여 고해 구간별 시료를 채취하여 실험한 WRV 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6과 같이 효소 비처리 시료(control)의 경우 PFI mill 5,000 revolution에서 151%, 10,000 revolution에서 160%, 15,000 revolution에서 165%로 WRV 값이 완만하게 증가하였다. Exo-xylanase 4unit 처리 시료의 경우는 5,000 revolution에서 160%, 10,000 revolution에서 180%, 15,000 revolution에서 192%로 급격하게 WRV가 상승하는 경향을 나타냈다. 반면에 endo-xylanase 처리 시료의 경우는 5,000 revolution 169%, 10,000 revolution에서 180%, 15,000 revolution 185%로 상승 폭이 둔화되는 결과를 나타내었다. 이와 같이 효소 처리에 의해 WRV의 증가 현상은 효소와 반응된 섬유 내부 다발 (fibrills)의 외부 노출촉진 및 이로 인한 섬유 내부의 형태 변화와 fiber fine의 생성량 변화에 기인된 현상이라 사료된다.

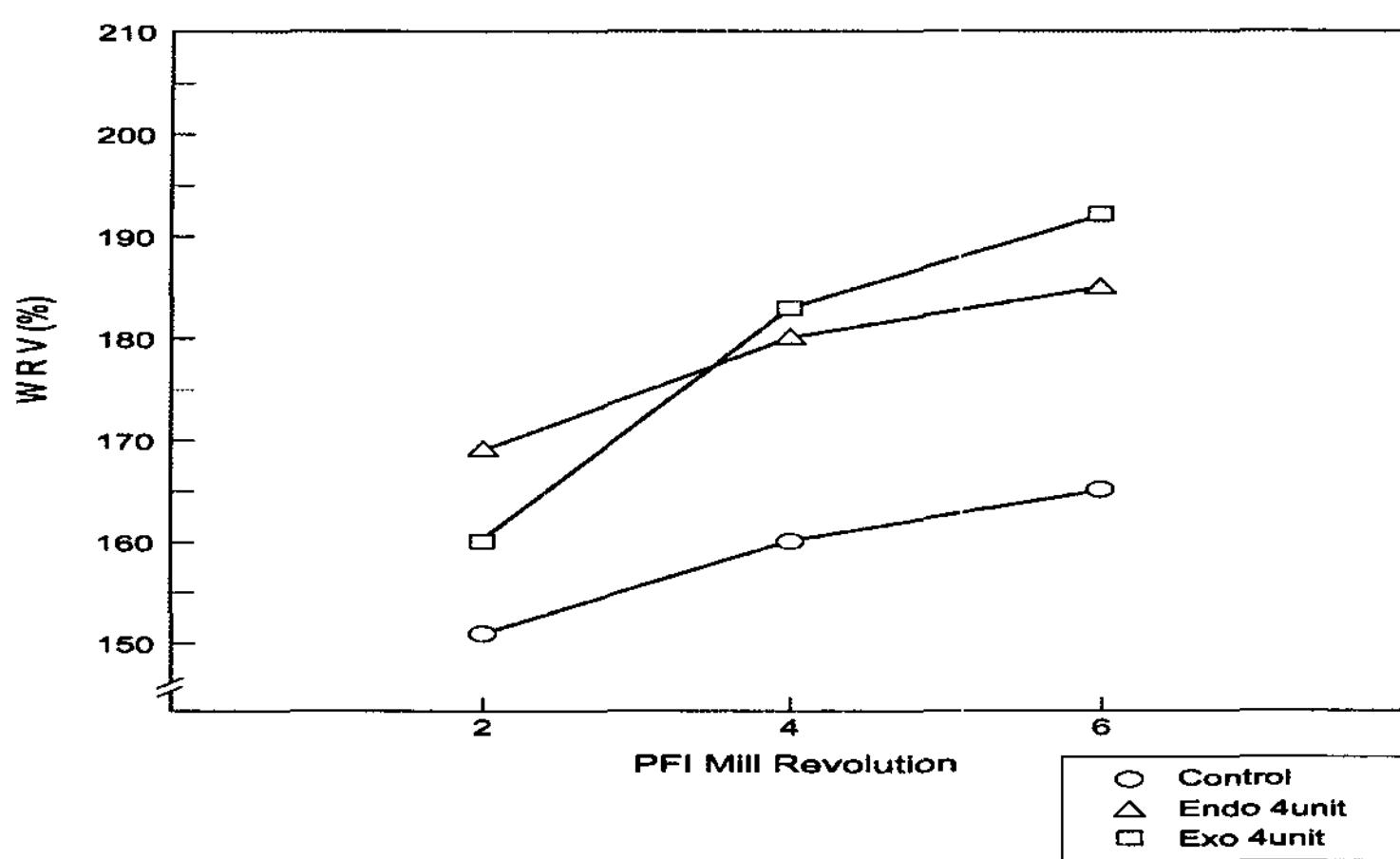


Fig. 6. Change of WRV of Hemicellulase treated in refining process.

3-4. Fiber Fine 함량 변화

Cellulose 및 Hemicellulose 처리에 의해 섬유 표면의 peeling 현상 및 이로 인해 미세 섬유 함량이 증가하는 것으로 보고되고 있다. 효소 처리 농도에 따라 fiber fine의 함량 변화를 관찰하기 위해 효소 처리된 시료를 PFI mill을 이용 15,000 revolution으로 refining한 후 fiber fine 함량을 관찰한 결과 Fig. 7과 같았다.

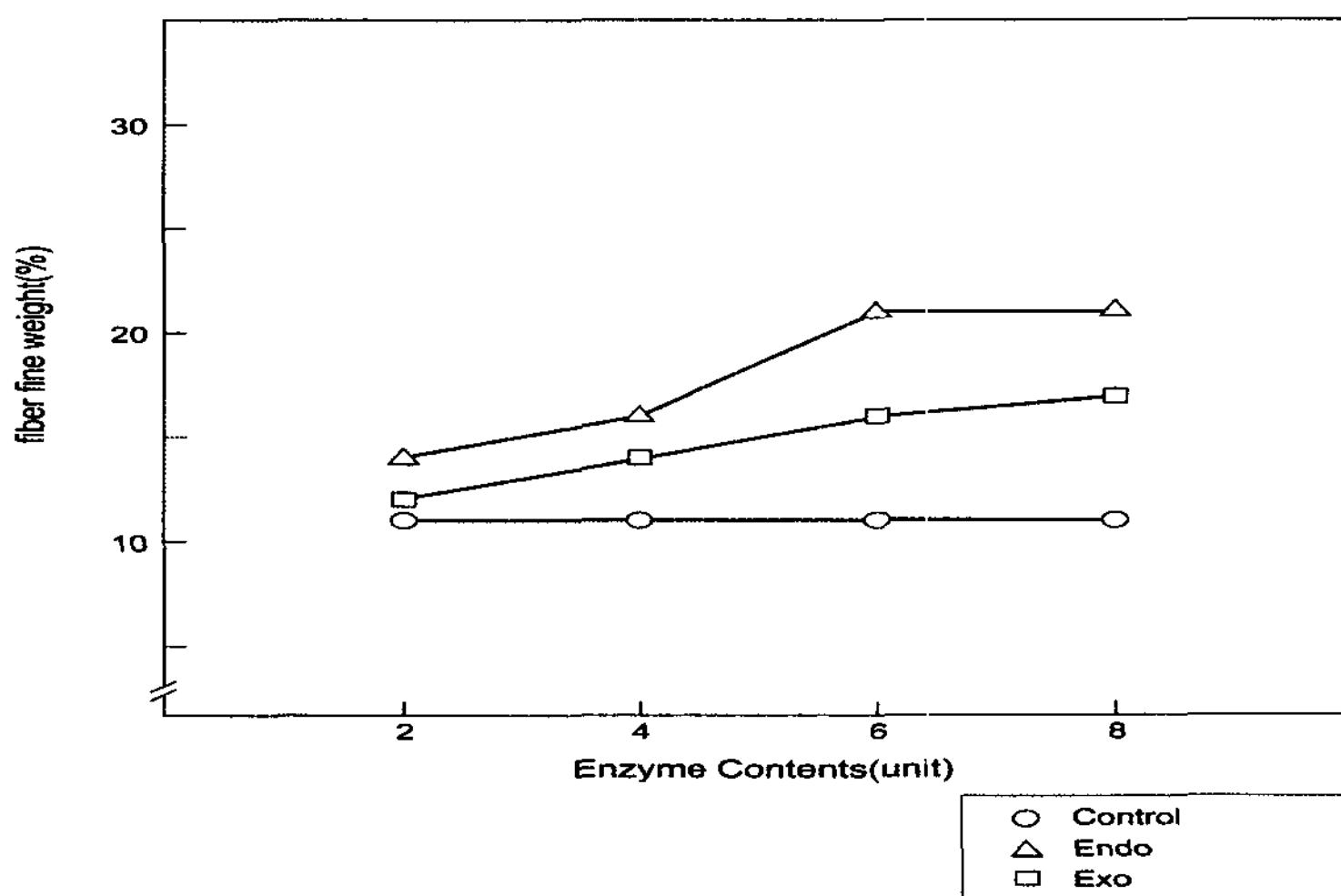


Fig. 7. Change of fiber fine contents with micellulase treatment at 15,000 PFI mill revolution.

Endo-xylanase 처리 시료의 경우 6unit 처리시 fiber fine 함량이 22%로 무처리 시료의 11%에 비해 두 배의 함량 증가 현상을 확인할 수 있었다. 따라서 섬유 표면의 섬유 구성 요소간 결합력이 효소 반응에 의해 약화된 상태에서 refining에 의한 전단력의 작용으로 peeling 현상이 급격하게 증가한 결과라 판단된다. 또한 endo-xylanase 처리 시료의 경우 급격한 peeling 유도로 섬유 결합력이 크게 감소한 것으로 생각되며, 이와 같은 결과는 고해 중 섬유 점도 변화 결과에서 확인된 결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

그러나 exo-xylanase 처리 시료의 경우는 효소 처리량이 소량(4unit 이하) 구간에서는 fiber fine 함량 변화가 무처리 시료에 비해 3% 증가하였는데 이것은 endo-xylanase 처리에 비해 과도한 peeling 현상이 억제된 결과라 판단된다.

4. 결 론

효소를 사용하여 펄프의 기계적 특성 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) endo-xylanase 처리에 의해 펄프의 점도 저하가 급격히 진행되는 현상을 확인 할 수 있었으며 이와 같은 점도 저하는 효소처리 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었지만, exo-xylanase 처리에 의한 점도 변화는 극히 미미하였다.
- (2) endo 및 exo-xylanase 처리에 의한 고해도 변화는 고해초기(5,000 revolution)인 경우 exo-xylanase 처리에 의한 고해도 변화가 급격히 감소하는 결과를 나타내었고, 고해중기(10,000 revolution)에는 exo, endo-xylanase 처리에 의한 고해도 변화가 유사한 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 exo-xylanase 처리에 의해 고해 시간을 단축시킬 수 있는 보조제로 사용 가능성을 확인 할 수 있었다.
- (3) WRV는 exo-xylanase 처리에 의해 효과가 가장 양호하였으며, endo-xylanase 처리에 의해서도 무처리 시료에 비해 값이 상승하는 경향을 나타내었는데 이와 같은 결과는 효소 처리에 의해 섬유 내부의 결합 산소분해 및 이를 통한 섬유 팽윤 효과가 증가된 결과라 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) Alfred Dexter French, The crystal structure of native ramie cellulose, carbohydrate research, 61 : 67 (Alfthan et al., 1976) (1978).
- 2) Kirk, T. K. Advances in biotechnology in pulp and paper manufacture : Overview

- of the 1989 International conference, *TAPPI J*, May : 33 (1989).
- 3) Ander P In: Advances in Biological Treatment of Lignocellulosic Materials (Coughlan MP, Amaral Collaco MT, eds), Elsevier, New York, pp. 287 (1990).
 - 4) Enzyme exhibiting cellulase activeity at endo-glucanase from *Bacillus Sp.*, parent WO 9110732 (1991).
 - 5) Bajpai P, Bajpai PK Advances in Biochemi/Biotechnology, **56**, pp. 1 (1996).
 - 6) Leatham, Gary, F., Mayers, gary. C., Weguer, Theodore, H. and Blanchette, Robet. A. Biomechanical pulping of aspen chips : Paper strenth and optical properties resulting from different fungal treatments, *TAPPI J*, March : 249 (1990).