효소처리에 의한 제지적성 개선

김 형 진 · 조 병 묵
강원대학교 산림과학대학 제지공학과

ABSTRACT

In pulp and papermaking process, enzymatic treatment of pulp fibres has been a topic of increasing interest in last decade. Lots of patents, papers and research reports were published on the application of enzymes in the fields of enzymatic bleaching, deinking, slime control, pitch control, waste water treatment and fibre modification.
Cellulase and hemicellulase are the principal enzymes used for the modification of fibre property. This study was carried out for determinating the behaviors of enzyme to pulp fibres. A commercial enzyme, Denimax BT which is consisted with cellulase and hemicellulase, was treated to the kraft pulp produced from domestic hardwood mixtures. Results were mainly concentrated on the behaviors of freeness, drainability and fines content of fibres, and physical properties of paper with enzyme treatment. The freeness levels and dewatering ability were developed, and the fines contents were decreased. The creation of fines were controlled by the method of pre-enzyme treatment prior to fibre beating. The mechanical strength of paper, like tensile, burst, tear strength and folding endurance, were remarkably improved by the pre-enzyme treatment.

KEYWORDS : enzyme, cellulase, xylanase, kraft pulp, drainage, water retention value, fines, paper strength, surface area, fibre bonding

1. 서론

펄프·제지 산업에서 효소의 적용은 지난 10년 간 급속한 발전을 이루어왔고 이용 기술의 범위도 크게 확대되어지고 있는 추세이다. 폐수처리 분야에서의 효소의 이용은 이미 오랜 기술 축척에 의해 활발하게 적용되고 있으며 표백공정, 탈묵공정, 슬라임 처리 등의 공정에도 확대 적용되어지고 있다. 효소는 생물이 생성한 생체 촉매의 하나로서 펄프·제지공정에서 사용하는 무기촉매나 화학약품 처리에 비해 사용 목적에 따라 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 기질에 특이성을 가지며 상온, 상압 또는 pH의 변화에 따라서도 효소 활성을 나타낸다는 장점을 가지고 있다. 이러한 특성에 따라 최근에는 효소를 이용한 제지적성 개선에 관한 연구가 적극적으로 이루어지고 있으며, 특히 효소처리에 의한 고해 에너지 절감 및, 여수도 및 탈수성 개선, 섬유간 결합력 증대 등의 연구에 초점이 모아지고 있다. 따라서 본 연구에서는 국내산 크라프트 펄프를 이용하여 cellulase와 hemicellulase가 혼합된 효소를 선택하여 적정 효소 투입량 및 펄프의 여수도 개선, 탈수성 향상, 섬유 미세분 발생 억제를 유도한 최적 조건 등을 모색하고, 효소의 처리 조건에 따른 종이의 물성 변화를 평가·분석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 펄프

본 실험에 사용한 펄프는 미표백 크라프트 펄프로서 동해펄프로부터 분양 받았으며 혼합된 활엽수로 제조되었다. 초기 펄프의 Kappa number는 27.4였고 여수도는 630 ml-CSF 였다. 분양 받은 펄프는 잔존된 여분의 알칼리를 제거하기 위하여 완전히 세척되었으며, 이 과정에서 세척액을 반복 탈수시켜 섬유 미세분이 유출되지 않도록 조절하였다. 세척된 펄프는 건조되지 않은 채로 냉장고에 보관하였다.

2.2 효소 및 효소처리

펄프의 효소처리에 사용한 enzyme은 Denimax BT로서 Novo Nodisk사로부터 구입하였다. Denimax BT는 cellulase 및 xylanase가 혼합된 형태로서 비전염성 곰팡이류를 침출배양하여 생산한 endo-gluconase로서 분말상으로서 고형분 농도는 100%였으며 그 특징은 Table 1과 같다.

펄프의 효소처리에는 그림 1에 나타낸 바와 같이 저속 교반 장치가 부착된 2L 용량의 반응 플라스크에서 행하였으며 효소처리 시 정확한 온도조절을 위하여 water bath를 이용하였다. Denimax BT의 효소처리에는 전건중량 15g에 해당되는 펄프를 지료농도 3%, pH 7.0으로 조절한 후 50℃에서 효소의 투입량 조건(0.1~1.0 IU/ml)에 따라 효소 반응장치에서 1시간 동안 처리하였다. 효소 처리 후 반응을 정지시키기 위하여 90℃로 10분간 가열한 후 증류수를 이용하여 완전히 세척하였다.

Table 1. Specifications of enzyme

	Activity (Catalogue value)	Optimum pH	Optimum Temp. (℃)	Solid content (%)	Remarks
Denimax BT	170 EGU/g	6~8	50~60	100	Mixtures in cellulase and xylanese

2.3 펄프섬유의 미세분 함량 측정

펄프섬유의 미세분 함량은 Tappi Standard Method T 261 cm-94에 따라 Dynamic Drainage Retention Jar를 이용하였다. DDR Jar의 하부 탈수구를 막은 다음 0.1% 농도의 펄프지료 500ml를 넣고 1500 rpm에서 5초 동안 교반 한 다음 750 rpm으로 교반 속도를 줄였다. 다시 5초 후 DDR Jar의 하부 탈수구를 열어 지료를 탈수 시켰다. 동일한 작용은 최종 탈수된 물이 미세분을 함유하지 않은 맑은 물이 얻어질 때까지 반복되었고 미세분 함량은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

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

여기서

F : Fines content, %
A : weight of original sample, g
B : weight of fibre pad, O.D., g
C : Consistency, g/g

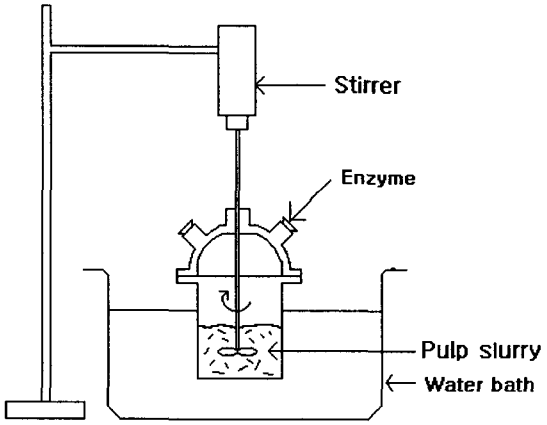


Figure 1. Apparatus for enzyme treatment

2.4 종이의 물성 측정

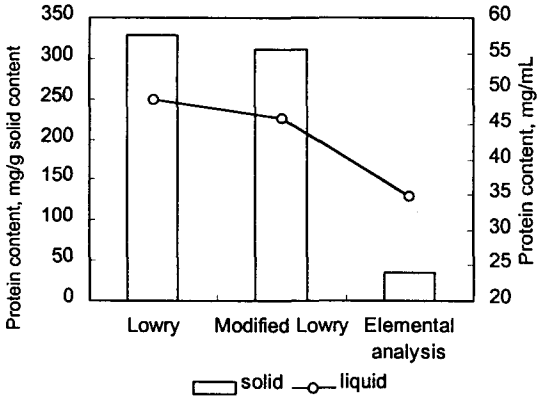
효소처리 및 미처리 펄프섬유를 이용하여 Tappi 표준법에 따라 평량 60g/m^{2}의 수초지를 제조한 다음 수초지의 인장강도(T 494 om-88), 인열강도(T414 om-88), 파열강도(T403 om-91), 내절도(T 511 om-96)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH에 따른 효소의 특성

본 연구에서 선택한 효소의 최적 적성을 평가하기 위하여 Denimax BT의 단백질 함량 및 각 pH 정도에 따른 효소의 활성도를 평가하였다. 그림 2는 효소의 고형분 및 효소용액을 기준으로 한 단백질 함량을 세 종류의 분석 방법을 통하여 측정한 것으로서 효소의 단백질 함량이 높은 것으로 나타나고 있다. 그림 3은 효소처리 시 최적 pH를 확인하기 위하여 pH를 각각 5, 7, 9로 조절하여 효소의 활성도를 비교한 것으로서 pH 7의 조건에서 가장 양

호한 결과를 보이고 있다. Denimax BT는 cellulase 및 hemicellulase로 구성되어 있으며 특히 CMCase 및 xylanase 활성을 높게 보이고 있다. 이러한 결과를 바탕으로 효소의 처리 조건을 중성 영역인 pH 7을 기준으로 실험을 행하였다.



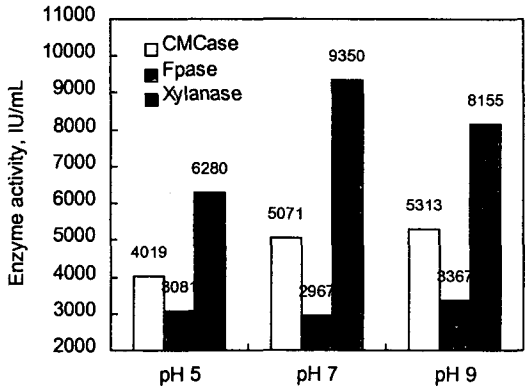


Figure 2. Protein contents in enzyme[2)].

Figure 3. Enzyme activities according to pH condition[2)].

※ 주 : 그림 2, 3의 결과는 생산기술연구원 청정생산기술과제의 공동 연구원이신 경북대 엄태진 교수님께서 수행한 내용의 일부로서 본 연구에서 선택한 효소 특성을 평가하기 위해 연구보고서 중에서 일부의 결과를 인용하여 재편집하였음을 밝힙니다.

3.2 효소처리에 의한 펄프의 특성 변화

효소처리에 의한 펄프의 특성 변화를 조사하기 위하여 효소처리 조건에 따른 여수도 및 탈수 성능의 변화를 그림 4 및 5에 나타내었다.

그림 4는 실험실용 valley beater를 사용하여 펄프의 고해정도를 각각 전혀 고해하지 않은 상태(A), 여수도 500ml-CSF(B) 및 300ml-CSF(C)로 조절한 후, 효소처리 농도를 각각 무처리, 0, 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 IU/ml로 첨가하였을 때의 여수도의 변화를 측정하였다. 첨가 효소의 농도를 증가시킴으로서 여수도 특성은 개선되는 것으로 나타났으며, 펄프의 고해 정도를 높임에 따라 효소 첨가에 의한 여수도 개선 효과도 높게 나타났다. 이는 고해 작용에 의해 형성된 섬유 미세분 및 섬유표면의 micro-fibrilla material이 cellulase 및 hemicellulase로 구성된 효소에 의해 dissolving되어 제거된 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 펄프의 고해 정도를 높임에 따라 섬유 미세분의 함량도 증가하기 때문에 효소의 투입량을 높일수록 미세분의 dissolving 정도도 함께 상승하여 여수도의 개선 정도도 크게 나타나는 결과와 일치한다. 또한 이러한 여수도 개선정도는 3종류의 고해 정도 모두에서 효소를 0.3 IU/ml의 농도로 처리했을 때 가장 높은 개선 효과를 보였다. 따라서 탈수성 및 미세분 함량 검토 등의 평가에는 효소 농도 0.3 IU/ml를 처리한 후 평가하였다.

그림 4의 효소처리에 의한 여수도 개선효과에서 살펴본 바와 마찬가지로 실험실용 valley beater를 이용하여 펄프의 고해 정도를 3단계로 조절하여 먼저 고해를 실시한 다음 Denimax BT를 0.3 IU/ml 농도로 첨가하여 1시간 동안 효소처리를 행한 다음 펄프 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Canadian Standard Freeness Tester를 이용 탈수 시 야기되는 지료의 탈수 곡선을 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 펄프섬유의 고해는 초기의 탈수에 대한 탈수량 및 탈수시간을 저해하는 것으로 나타나고 있다. 즉, 전혀 고해를 실시하지 않은 펄프의 경우 일정한 탈수 시점에서의 탈수시간과 탈수량을 비교했을 때 탈수 곡선의 기울기는 매우 크게 나타났으며, 이를 여수도 500 ml-CSF 및 300 ml-CSF로 고해 정도를 높임에 따라 탈수 곡선의 기울기는 점점 완만해 지는 것을 알 수 있다.

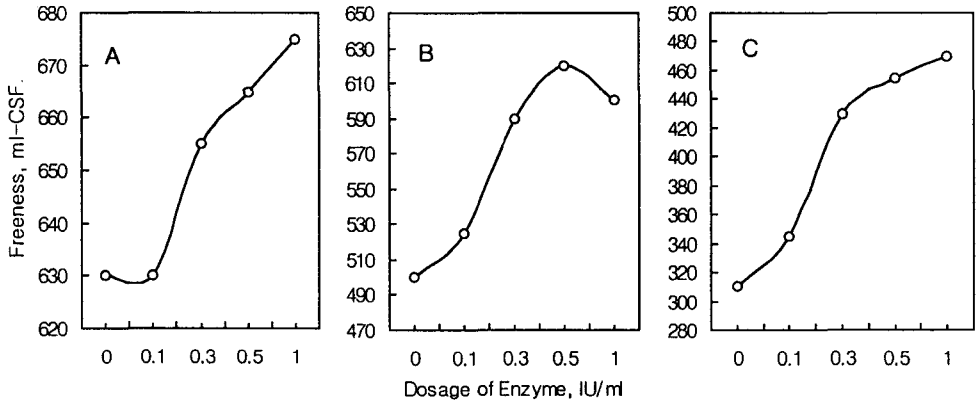


Figure 4. Freeness changes according to the addition amounts of enzyme.

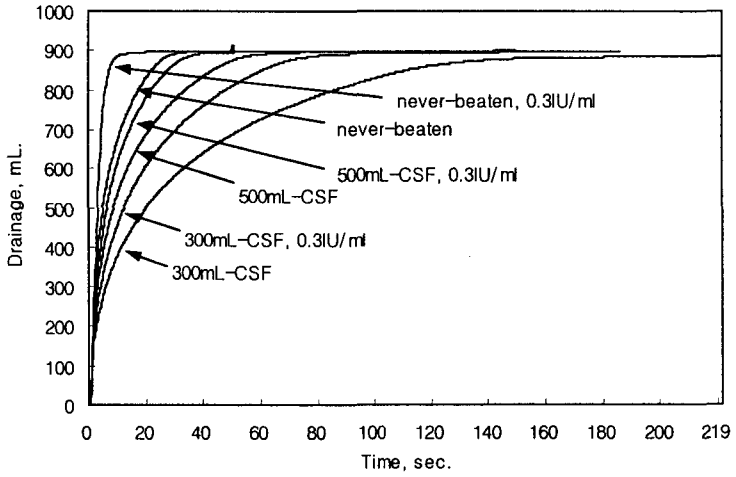


Figure 5. Changes of drainage curves of pulp fibres according to beating and enzyme treatment.

또한 3종류의 펄프를 각각 0.3 IU/ml 농도로 효소 처리를 행한 다음 동일한 탈수 곡선을 비교해 보면 효소처리가 펄프의 탈수율을 증가시켰음을 알 수 있다. 즉, 미고해 펄프의 경우 효소처리 전에 비해 효소 처리한 펄프의 탈수곡선 기울기는 거의 직각에 이르도록 일정 탈수 시점에서의 탈수량이 급격히 증가되었음을 나타내고 있다. 이러한 경향은 펄프의 고해 정도를 500 ml-CSF 및 300 ml-CSF로 증가시켰을 경우에도 효소처리에 의한 탈수 성능의 상당한 개선을 가져옴을 나타내고 있다.

3.3 효소처리에 따른 섬유 미세분 함량 변화

효소처리가 섬유 미세분 함량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전혀 고해처리 되지 않은 섬유, 500 ml-CSF 까지 고해 처리한 섬유, 고해한 후 효소 처리한 섬유(500 ml-CSF로 고해, 효소 후처리 : 0.3 IU/ml) 및 미고해 섬유를 효소 전처리 후 고해한 섬유(효소 전처리 : 0.3 IU/ml, 500 ml-CSF까지 고해) 등 4 종류의 펄프를 이용하여 미세분 함량을 측정하였으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

본 실험에 사용한 펄프는 활엽수 펄프로서 전혀 고해하지 않은 상태에서 섬유 미세분 함량은 13.23%이었으나 이를 실험실용 valley beater로 500 ml-CSF까지 고해하였을 경우 미세분 함량은 15.75%로 증가하였다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 500 ml-CSF로 고해한 펄프를 효소 처리하였을 경우(Post-treatment) 미세분 함량은 15.3%로 감소하였다. 이와 반대로 본 실험에 사용한 미고해 펄프에 0.3 IU/ml의 농도로 동일 조건에서 효소 처리(Pre-treatment)한 다음 valley beater를 이용하여 500 ml-CSF 까지 고해하였을 경우 미세분 함량은 12.39%로 크게 낮은 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 분석해 볼 때 펄프를 효소 전처리 후 고해를 실시할 경우 탈수에 영향을 미치는 미세분의 발생은 억제시키고 섬유 세포벽의 내부 구조를 변화시켜 종이의 물성 개선에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

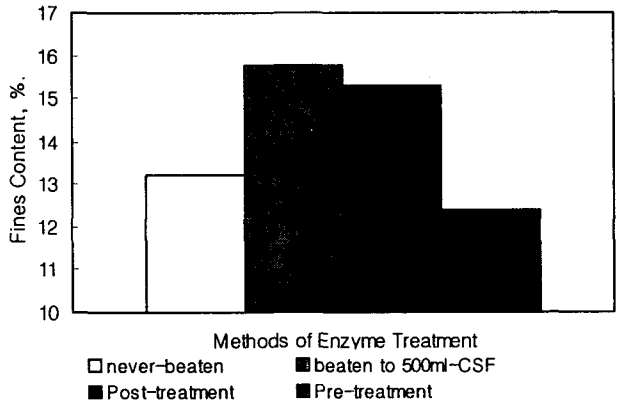


Figure 6. Changes of fines content according to the procedure of enzyme treatment

3.4 효소처리에 의한 종이의 물성 변화

효소처리 효과가 종이의 물성에 영향을 미치는 특성을 조사하기 위하여 전 항에서 고려하였던 효소처리 조건을 이용하여 효소처리를 행한 다음 수초지를 제조, 그 물리적 특성을 평가하였으며 그 결과를 그림 7에서 10까지 각각 나타내었다. 3.3 항의 고해공정과 효소처리 공정의 적용 방법에 의한 섬유 미세분의 거동 및 섬유 세포벽의 구조적 변화가 종이의 물성에 영향하는 인자를 평가하기 위하여 펄프의 고해도를 490 ml-CSF로 고해하고 효소 처리하지 않은 시료를 control로 했다. 동일 고해도 펄프에 Denimax BT를 효소 농도 별로 조절하여 효소 처리한 펄프를 수초지로 제조한 다음 물리적 강도를 측정하였으며, 또한 0.3 IU/ml의 농도로 효소처리를 행한 펄프 시료를 실험실용 valley beater를 이용하여 고해도 470 ml-CSF 까지 고해한 펄프를 이용하여 수초지를 제조하여 물리적 강도를 측정한 후 두 조건의 물리적 특성을 비교하고자 하였다.

그림 7의 인장강도 특성의 경우, 효소를 처리하지 않고 고해처리만 실시한 control 시료의 열단장 값에 비해 효소 처리한 시료가 효소의 투입량을 증가함에 따라 강도적 특성은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 효소처리에 의해 본 실험에서 사용한 펄프의 1차 미세분(primary fines)이 dissolving 되어 유실됨으로서 종이의 섬유간 결합력을 약화시킨 것으로 사료된다. 이와 달리 효소를 전처리 한 후 고해를 470 ml-CSF 까지 고해한 펄프 시료의 수초지 인장강도는 크게 개선된 것으로 나타났다. 이러한 결과는 효소 전처리에 의해 섬유의 구조적 특성이 변화하여 고해처리 시 섬유의 절단보다는 피브릴 구조가 형성되었기 때문으로 사료된다. 이러한 결과는 그림 8의 파열강도, 그림 9의 인열강도, 그림 10의 내절도 등의 물리적 특성에 있어서도 그 효과는 동일하게 나타났다.

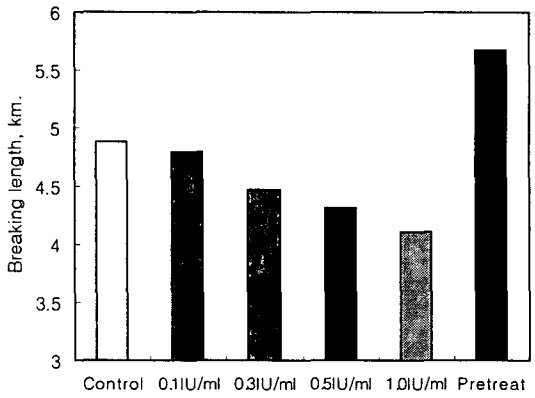


Figure 7. Effects on enzyme treatment on tensile strength of paper.

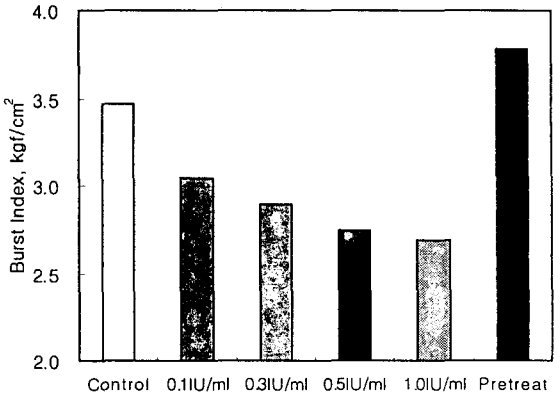


Figure 8. Effects on enzyme treatment on burst strength of paper.

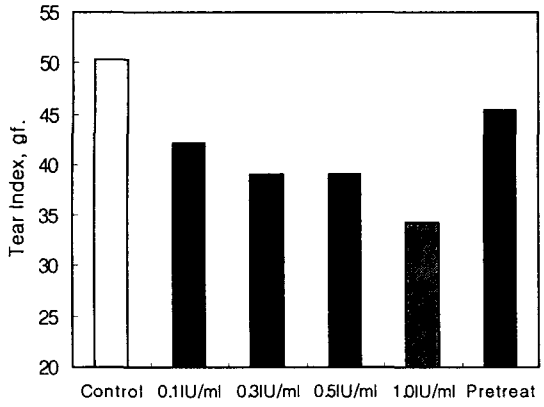


Figure 9. Effects on enzyme treatment on tear strength of paper.

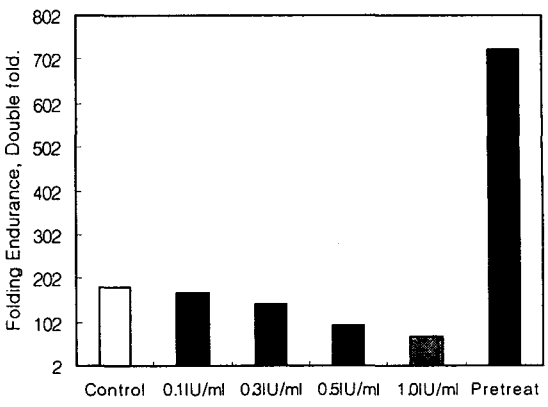


Figure 10. Effects on enzyme treatment on folding endurance of paper.

4. 결 론

국내산 미표백 크라프트 펄프를 이용하여 효소처리가 제지적성 개선 효과에 영향을 미치는 섬유의 특성 및 종이의 물리적 성질을 평가하였다. 본 연구에서 선택한 Denimax BT는 cellulase 및 hemicellulase가 혼합된 형태로서 효소의 단백질 함량이 높았으며 특히 pH 7의 중성 또는 약알칼리성에서 높은 활성을 나타냈다. 효소처리에 의해 펄프의 여수도 특성은 개선되었으며 첨가 농도를 증가시킴으로서 개선 효과도 높게 나타났다. 또한 여수도 개선정도는 0.3 IU/ml에서 효과적으로 나타났으며, 동일한 농도의 효소처리에 의해 탈수 성능에도 개선 효과를 가져왔다. 섬유 미세분은 효소를 펄프에 전처리 후 고해를 실시하였을 경우 탈수에 영향을 미치는 미세분의 발생이 낮게 나타났으며 인장강도 및 파열강도, 내절도 특성을 크게 향상 시켰다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 및 생산기술연구원 국가 청정기술사업지원센터에서 지원하는 청정생산기술 과제의 연구비에 의해 수행된 결과의 일부이다. 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Kim, H. J, and Jo, B. M., *Proceedings of 2nd International Bioscience Symposium*, Chungbuk Univ., Korea, 188-196, 2000
2. 생물학적 기법을 이용한 제지기술 개발, 청정생산기술사업 1차년도 진도보고서
3. Wood, T. M. and Garcia-Canipayo, V., Biodegradation, 1; 147, 1990
4. Pommier, J. C., Fuentes, J. L. and Goma, G., Tappi J., 72(6) 182, 1989
5. Bhat, G. R., Heitmann, J. A. and Joyee, T. W., Tappi J., 74(9) 151, 1991
6. Jawed, M. S., David, R. C. and Edward, J. H., Tappi J., 78(2) 89, 1995
7. Stork, G., Pereira, H., Wood, T. M., Dusterhoft, E. M., Toft, A. and Puls, J., Tappi J., 78(2) 79, 1995
8. Paquot, M., Thonart, P., Jacquemin, P. and Rassel, A., Holzforschung, 35(2) 87, 1981
9. Jackson, S. L, Heitmann, J. A. and Joyce, W. T., Tappi J., 76(3) 147, 1993
10. Oltus, E., Mato, J., Bauer, S. and Farkas, V., Cellulose Chem. Technol., 21: 663, 1987