

C/D, P 및 Z단계 표백시 Xylanase처리에 의한 펄프성질의 변화*1

김 동 호*2 · 백 기 현*2

Variation of Oak Kraft Pulp Properties by Xylanase Treatment in C/D, P and Z Stage*1

Dong-Ho Kim*2 · Ki-Hyon Paik*2

ABSTRACT

The objectives of this study was to decrease pollutions of bleaching effluent and was to enhanced brightness of non-chlorine bleached pulps by xylanase treatments.

Xylanase cloned *Eshericha coli* (*E. coli*) capable of each of endo, exo-xylanase and acetyl-esterase were obtained from *Bacillus stearothermophilus*. These xylanase was maintained high activity in alkali and high temperature. Especially endo-xylanase would be more active in 60℃ and pH 11.

Xylanase pretreatment(X) of unbleached pulp increased brightness, and decreased the degree of delignification. The degree of increase in brightness of pulp due to xylanase pretreatment was similar to non-enzyme treated pulp, regardless of the amount of enzyme added. Therefore, the addition of xylanase of 2 unit was recommended when considering costs of enzyme.

The pulp bleached XO sequence had higher brightness and lower Kappa no. than O bleached pulp, while pulp bleached XP sequence had similar brightness and Kappa no. with P bleached pulp.

In XOC/D, XOZ and XOP bleaching sequences, brightness and degree of delignification were improved. The C/D and Z stage bleached pulp was good effect on rate of raise in brightness and Kappa no. , but P stage bleached pulp had similar level in non-enzyme treated bleaching sequence.

Keywords : Endo-xylanase, exo-xylanase, acetyl-esterase, xylanase pretreatment, activity, kraft pulps, brightness, kappa no.

1. 서 론

펄프표백에 효소처리(xylanase)는 표백 효율을 증가시킬 뿐만이 아니라 표백약품 투입량을 감소시켜 표백폐수의 오염도를 줄일 수 있다. 그러므로 효소 처리는 환경

오염 문제 특히 폐수의 오염도를 감소시킬 수 있는 대체 방법으로 부각되고 있다.

크라프트펄프화 말기에 증해액의 pH가 13이하로 낮아지면 폐수 중에 용해되어 있는 xylan의 10~20%가 섬유에 재 흡착되어 섬유유 잔사리그넨과 표백 약품과의 반

*1 접수 1997년 5월 1일 Received May 1, 1997

본 연구는 1994년도 과학재단 연구비 지원(941-0600-018-2)에 의하여 수행된 연구과제의 일부임.

*2 고려대학교 자연자원대학 College of Natural Resources Korea University, Seoul 136-701, Korea

을 어렵게 한다. 표백시 xylanase의 이용은 섬유 표면에 재 축착된 xylan을 분해시켜 이어지는 표백단계에서 표백약품과 리그닌이 보다 용이하게 반응할 수 있도록 도움을 준다(Reid *et al.*, 1990, Mora *et al.*, 1986). 염소계 약품을 이용하는 elementary chlorine free(ECF)표백단계에 앞서서 xylanase로 전 처리하면 폐수 중의 염소량과 AOX를 현저히 감소시킬 수 있다. 또한 totally chlorine free(TCF)표백단계에서는 표백약품의 사용을 줄이면서도 펄프의 백색도를 증가시킬 수 있다(Stork *et al.*, 1995; Mehta *et al.*, 1992).

표백효율을 증가시키는 xylanase전처리는 여러가지 인자들에 의해 영향을 받는다. Xylanase의 활성과 순도가 첫째로 중요한 인자이다. 특히 cellulose분해 효소가 없으면서 hemicellulose만을 선택적으로 분해할 수 있는 유전적으로 조작된 효소가 요구된다(Tujiyama *et al.*, 1993). 한편 효소 처리 효율에 영향을 주는 인자로서 pH, 온도, 효소량, 펄프농도, 반응시간, 효소화 펄프의 혼합방법, 펄프에 잔존하는 리그닌과 헤미셀룰로오스량 등이 있다(Kumar *et al.*, 1994, Senior *et al.*, 1991, Sykes *et al.*, 1995). 또한 다단표백에서 표백단계의 조합에 따라 펄프의 특성과 폐수의 오염도에 차이가 생긴다.

본 연구에서는 첫째, 유전자가 조작된 균주의 최적 활성 pH, 온도, 시간 등을 파악하여 표백 최적조건 즉, 효소종류, pH, 온도, 시간, 펄프농도 및 약품첨가량을 결정하며, 둘째, 효소전처리가 조합된 2~3단 표백에서 표백효율을 비교하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용된 재료는 신갈나무(*Quercus mongolica*)크라프트 펄프로서 백색도는 27.8% ISO, Kappa no.는 20.7이었다.

2.2 표백약품

2.2.1 효소

본 연구에 사용된 효소는 본 대학 유전공학과 실험실에서 *Bacillus stearothermophilus*부터 효소생산 유전자를 분리하여 *E. coli*에 유전자 조작을 한 것을 사용하였다. 각각의 효소를 액상 배지에서 최적 조건으로 배양한 후 8,000rpm에서 30분간 원심 분리하였다. 세포외 효소인 endo-xylanase는 상등액을 얻어 사용했으며 세포내 효소인 exo-xylanase와 acetyl-esterase는 침전물을 초음파 처리한 후에 다시 원심 분리하여 상등액을 분리해

표백에 이용하였다.

2.2.2 C, D, H, O, 및 Z단계 표백약품

염소 가스는 냉수에 용해시켜 냉수에 보관하다 사용 직전에 농도를 측정한 후 표백에 사용하였다. 이산화염소는 아염소산칼륨(KClO₃)과 옥살산(COOH)₂에 농황산을 첨가하여 암실에서 제조하여 사용하였다(Merck 1957). 오존은 연속적인 발생이 가능한 ozone generator를 이용하여 시판 산소가스로부터 오존을 발생시켜 사용하였다. 그 외의 표백 시약은 일급 시약을 구입하여 표백에 사용하였다.

2.3 표백방법

산소표백(O)은 산소를 첨가한 추출단계는 3l 용 autoclave에서 실시하였으며, 오존표백은 감압 농축기(vacuum evaporator)를 이용하였다. 일정량의 펄프에 초산과 증류수를 첨가하여 펄프 농도를 조절한 후 균일한 반응을 위해 후라스크에 분산시킨 후 소정의 표백조건으로 오존발생기를 조작하여 표백을 실시하였다. 그 외의 표백단계인 이산화염소치환(C/D), 이산화염소(D), 과산화수소(P)표백 및 알칼리추출(E)은 이중 비닐백에 넣어서 각 표백 조건에 따라서 처리하였다.

Xylanase에 의한 펄프 처리는 비닐백에 펄프를 넣고 10%의 일정한 펄프농도가 되도록 조절한 다음 각 각의 효소를 표백조건에 따라서 2unit 내지는 5unit 첨가하여 반응시켰다. endo-xylanase와 exo-xylanase는 70대 30의 비율로 혼합하였으며, endo-xylanase와 acetyl-esterase는 90대 10의 비율로 혼합하여 이용하였다. 효소 처리는 펄프농도, 온도 및 시간은 10%, 50℃와 60분이었으며, 효소처리 농도는 2unit와 5unit로 각각 처리하였다.

2.4 표백조건

O단계 표백은 펄프농도 10%, 온도 80, 100℃, 시간 80, 90분간이었으며, 산소압력은 7kgf, 알칼리농도는 3%였다. 표백시 안정제로서 MgSO₄를 0.5% 첨가하였다. P단계 표백은 펄프농도 10%, 온도 70℃, 시간은 120분간이었으며, 약품농도는 0.5~3% 범위였다. C/D단계 표백은 펄프농도 10%, 온도 40℃, 반응시간 30분이었으며, 황철염소량은 0.1~0.2% 범위로 투여하였다. Z단계 표백은 펄프농도 40%, 온도 40℃, 시간은 30분이었으며, 오존 투여량은 0.75, 1.2 및 1.6% 이었다.

2.5 표백필프분석

백색도, Kappa no.와 펄프의 물리적 성질은 Tappi

standard방법에 따라서 측정하였다. 환원당은 3,5-dinitrosalicylic acid(DNS)방법에 따라 비색정량하였다(Miller, 1959).

3. 결과 및 고찰

3.1 Xylanases의 특성

효소를 펄프표백에 이용하기 위해서는 높은 온도와 pH에서도 활성을 유지하는 것이 바람직하다. Fig. 1은 30℃에서 60℃까지 온도를 변화시켰을 경우 효소활성의 변화를 나타내고 있다. Endo-xylanase의 경우 50℃에서 최적의 활성을 나타내었으며, 60℃에서도 90% 이상의 비교적 높은 활성을 지니고 있었다. 반면에 exo-xylanase와 acetyl-esterase의 경우는 40℃에서 최고의 활성을 나타내었으며, 그 외의 온도에서는 활성이 70% 이하로 급격히 감소되었다(Daneault *et al.*, 1994). 박테리아로부터 분리된 xylanase는 높은 내열성을 지닌다고 알려져 있다. 박테리아로부터 분리되어 표백에 이용되고 있는 일부 내열성 효소는 표백단계에서 주로 이용되는 온도인 60-80℃에서도 내열성을 발휘하는 것도 보고되고 있으나 본 연구에 사용된 endo-xylanase는 이 보다는 낮은 50℃가 최적이었다.

Endo-xylanase의 경우 Fig. 2에서와 같이 pH 5-11의 넓은 영역에서 활성을 유지하는 내알칼리성을 나타내고 있다. 이는 Viikari 등(1991)이 *Bacillus circulans* VTT-E-87305로 부터 분리된 내알칼리성의 효소를 표백에 이용하였다고 보고한 바 있는데, 본 실험에 이용한 효소도 이와 못지 않게 높은 pH에서도 내성을 지니고 있었다.

Exo-xylanase와 acetyl-esterase는 endo-xylanase

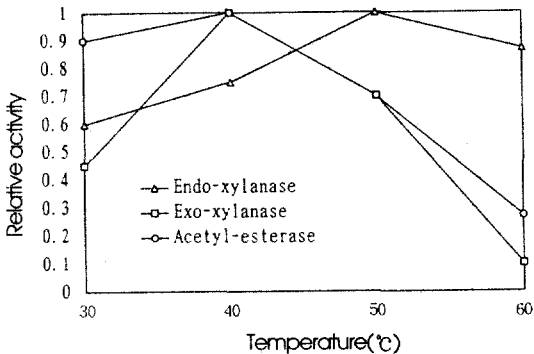


Fig. 1. Effects of temperature on activity xylanase and acetyl-esterase.

보다는 높은 활성을 유지할 수 있는 pH 영역이 적었으며, exo-xylanase는 세가지 효소 중 가장 낮은 활성을 보이고 있다. endo-xylanase 등 다른 어떠한 균주에 비해서도 중성과 알칼리 영역에서 안정된 효소의 활성을 보여 주고 있다. 한편 acetyl-esterase의 경우는 exo-xylanase에 비해서는 안정된 활성을 유지하나, endo-xylanase 보다는 낮은 활성을 보이고 있다.

이상과 같은 결과를 통해서 xylan분해에 주요 역할을 하는 것으로 알려진 endo-xylanase의 경우는 Zimmermann 등(1992)이 표백에 이용했던 내열성의 *Thermomonospora fusca* KW3 균주를 비롯한 어떠한 다른 균주에 비해서도 뒤떨어지지 않는 높은 내열성, 내알칼리성 그리고 안정성을 지니고 있고, 유전자 조작으로 대량 생산이 가능하기 때문에, 산업적으로 표백에 이용할 경우 많은 이점이 있으리라고 사료된다.

3.2 효소전처리에 의한 펄프 성질의 변화

미표백 펄프(농도 10%)를 2unit와 5unit의 효소(pH 6.5)로 50℃에서 60분간 전 처리한 펄프의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1에서와 같이 Kappa no.는 미표백펄프의 20.7에서 2 unit 효소처리로서 endo-와 exo-xylanase를 70 : 30의 비율로 처리하였을 경우 가장 낮은 17.9를 나타내고 있으나, 효소의 종류 및 그 조합에 따른 Kappa no.의 차이는 매우 적었다. 가장 높은 Kappa no.는 exo-xylanase로 처리하였을 때의 18.8이지만 70 : 30의 비율로 혼합된 endo-와 exo-xylanase 2unit 처리된 펄프의 Kappa no. 차이는 1.0포인트에 불과했다. 5 unit 효소 처리에서도 효소 2unit 처리시와 마찬가지로 Kappa no.는 endo와 exo-xylanase 혼합처리할 경우

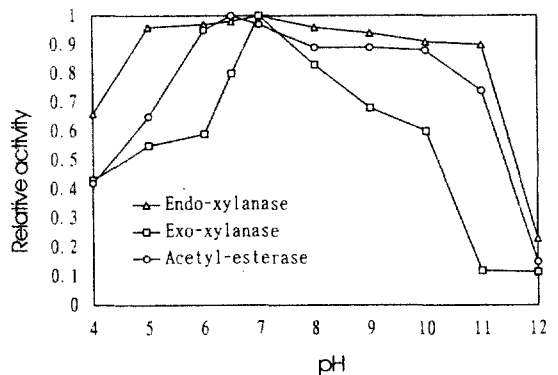


Fig. 2. Effects of pH on activity xylanase and acetyl-esterase.

Table 1. Effect of xylanase pretreatment on Kappa no., brightness and reducing sugars.

	Xylanase type	Enzyme dosage (Unit)	
		2	5
Kappa number	Endo	18.2	17.8
	Exo	18.8	18.4
	Endo-Exo (70:30)	17.9	17.3
	Endo-Acetyl(90:10)	18.4	18.2
Brightness(% ISO)	Endo	33.1	33.3
	Exo	32.1	33.0
	Endo-Exo (70:30)	33.4	34.4
	Endo-Acetyl(90:10)	33.8	32.7
Reducing sugars(mg)	Endo	0.095	0.155
	Exo	0.101	0.120
	Endo-Exo (70:30)	0.103	0.230
	Endo-Acetyl(90:10)	0.093	0.181

Notes: Pulp consistency : 10%, Time : 60min., pH : 6.5, Temperature : 50℃.

가장 낮은 17.3을 나타내고 있으며, exo-xylanase 처리 시에는 탈리그닌올이 다소 떨어져 Kappa no. 18.4를 나타내고 있다. 이러한 이유는 endo-xylanase의 경우 비결정영역의 다당류를 무작위적으로 분해하는데 반해서, exo-xylanase는 결정지역의 다당류의 환원성 말단기를 주로 분해하기 때문이다. 잔존하는 xylan을 여러 형태로 분해시킬 수 있는 endo와 exo-xylanase 처리에 의하여 펄프에 재 흡착된 xylan이 보다 효율적으로 제거되므로 탈리그닌올도 향상됐다고 사료된다.

백색도는 효소 첨가량에 관계없이 endo-와 exo-xylanase를 70 : 30 비율로 조합하여 전 처리한 경우에 가장 많이 증가되었다. 즉, 2 unit 첨가시에는 무처리 펄프 27.8% ISO에 비하여 5.6% ISO, 그리고 5unit 첨가시에는 6.6% ISO가 향상되어 Paice 등(1988)이 보고한 xylanase 처리에 의한 일반적인 백색도 증가치 4.5% ISO보다 높은 수준이었다. 반면에 exo-xylanase 처리시에 백색도의 증가치가 가장 낮았다.

환원당은 효소 2unit 처리시 0.093mg에서 0.102mg 범위인데 반해 5unit 처리시에는 0.12mg 0.23mg의 범위를 나타내고 있는데, endo-와 exo-xylanase를 혼합해서 처리할 때 환원당의 양이 가장 많았다. Yang과 Eriksson(1992)은 효소 첨가량이 증가할수록 환원당량이 증가한다고 보고한 바 있는데, 본 실험에서도 5unit 처리할 경우가 2unit처리할 경우 보다 높은 환원당량을 나타내고 있다.

3.3 효소 전처리가 과산화수소 및 산소표백에 미치는 영향

3.3.1 효소 전처리가 과산화수소 표백에 미치는 영향

효소 전처리의 효과를 구명하기 위하여 과산화수소 표백단계에 앞서서 효소로 전처리한 후 농도 1, 2 및 3%의 과산화수소로 펄프를 표백한 결과는 Figure 3과 같다.

Fig. 3은 효소 처리와 미처리시 과산화수소의 첨가량에 따른 Kappa no.의 감소 정도를 나타내고 있다. 효소를 처리하지 않은 대조구 펄프의 경우 과산화수소 1, 2 및 3%의 과산화수소를 첨가하여 표백한 펄프의 Kappa no.는 17.8, 17.4 및 16.3을 나타내고 있는데 반해, 효소 전처리를 할 경우에는 최대 3.3에서 최저 0.5 포인트까지 Kappa no.가 감소되었다.

Endo-xylanase를 단독으로 처리할 경우와 endo-xylanase와 acetyl-esterase를 혼합하여 처리할 경우에 Kappa no.가 보다 많이 감소하는 반면에, endo-와 exo-xylanase를 혼합하여 처리할 경우에는 Kappa no.의 감소 폭이 가장 적은 15.8 16.5를 나타내고 있다.

Endo-xylanase 2 unit 처리시 보다는 5 unit처리시 Kappa no.는 보다 많이 감소되었는데, 이 경우에 3% 처리시 보다 12%의 과산화수소 처리시 Kappa no.가 보다 많이 감소되었다. 효소 조합 중에서는 기질을 무작위적으로 분해하는 endo-xylanase 처리시에 탈리그닌올이 증가된다고 보고되고 있다(Buchert, 1993).

Fig. 4는 효소 전처리에 따른 백색도의 변화를 나타내

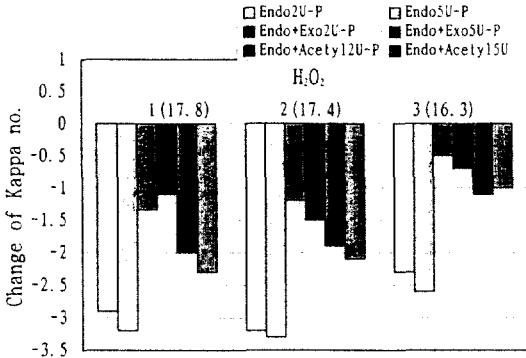


Fig. 3. Effects of the concentration of hydrogen peroxide on Kappa no. of pulp with xylanase(in XP stage bleaching).

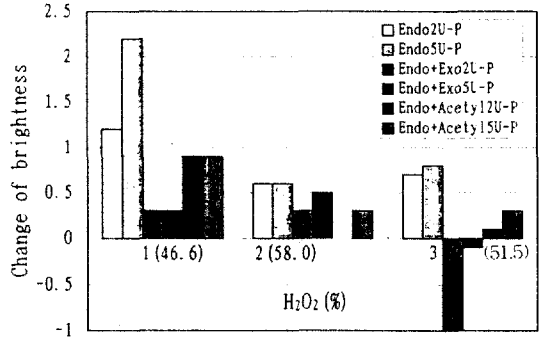


Fig. 4. Effects of the concentration of hydrogen peroxide on brightness of pulp with xylanase(in XP stage bleaching).

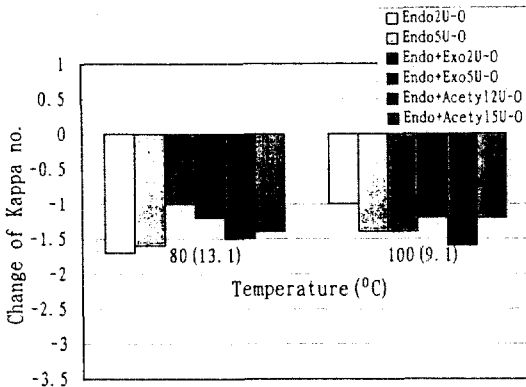


Fig. 5. Effects of temperature on Kappa no. of pretreated pulp with xylanase(in XO stage bleaching).

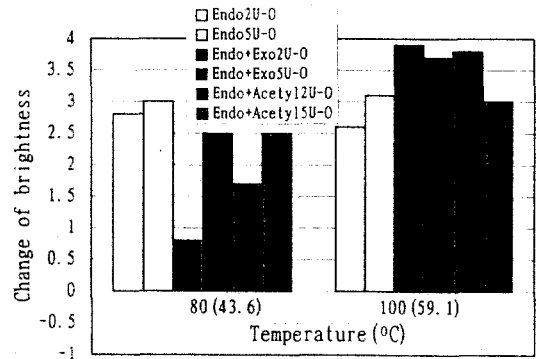


Fig. 6. Effects of temperature on brightness of pretreated pulp with xylanase(in XO stage bleaching).

고 있다. Kappa no.와 마찬가지로 endo-xylanase로 단독 처리하는 것이 다른 효소를 혼합하여 처리하는 것보다 효과적이었는데, 효소 전처리 후 과산화수소 표백을 실시하여 백색도가 2% ISO 가량 향상되었다. 효소 첨가량 2 unit보다는 5 unit로 처리할 경우 유사하거나 다소 높은 백색도를 나타내고 있다. Endo-xylanase 2 unit로 처리할 경우 과산화수소 1, 2 및 3%에서 백색도 47.8, 50.6 및 52.2% ISO인 펄프가 5 unit 처리에 의해 48.8, 50.6 및 53.2% ISO로 1% ISO 가량 증가하였다. Endo와 exo-xylanase를 혼합, 처리할 경우는 다른 처리구보다 백색도의 증가폭이 적었는데, 특히 과산화수소 3% 처리할 경우에는 오히려 백색도가 1% ISO 가량 감소되었다. 이러한 현상은 Nelson 등(1995)도 지적한 바와 같이 일정 한계 이상의 높은 백색도에서는 과

산화수소에 의한 백색도의 상승율이 떨어지기 때문이다.

3.3.2 산소표백시 효소 전처리의 영향

산소표백시 효소처리에 의한 Kappa no.의 변화는 Fig. 5와 같다. Kappa no.에 있어서 효소를 처리하지 않은 대조구에 비해서 100°C와 80°C에서 각각 산소표백을 할 경우 모두 낮은 수준을 보이고 있다. 효소 종류와 처리 방법에 따라서 100°C에서 산소표백을 할 경우는 7.5~8.1의 Kappa no.를 나타내고 있으며, 80°C에서는 12.0~12.2의 범위를 나타내고 있다. 100°C에서 산소표백후에 효소처리를 한 경우 Kappa no. 8.5~9.5의 범위를 나타내고 있어 탈리그닌율이 효소 전처리 후 산소표백시 보다 적었다. 이는 산소표백을 통해서 가용성의 발색성분이 대부분 제거되기 때문에 산소표백 후의 효소처리는 효과가 감소하였다.

표백온도가 80℃인 경우는 100℃표백에 비하여 Kappa no.는 4포인트까지 증가되었다. 100℃ 처리시와 마찬가지로 각 효소처리구간에는 큰 차이는 없었다. 100℃에서 효소를 처리하지 않은 대조구의 Kappa no. 9.1이 효소 처리를 하므로서 11.6포인트까지 감소되나, 과산화수소 표백을 할 경우보다는 약 1포인트 정도 감소치가 둔화된 정도이다.

효소처리 후 산소표백시 백색도의 변화는 Fig. 6과 같다. 대조구 표백 단계에서 100℃로 산소표백을 할 경우에 59.1%(ISO)인 백색도가 효소처리를 할 경우에는 최대 3.9% ISO 높은 63% ISO를 나타내며 80℃에서 처리할 경우에도 최대 2.9% ISO 높은 46.5% ISO 백색도를 보이고 있다. 반면에 산소처리 후 효소처리는 Kappa no.와 마찬가지로 효소 전처리보다는 낮은 백색도를 나타내나 효소를 처리하지 않은 펄프보다는 다소 높은 백색도를 나타내고 있다.

효소처리 방법에 있어서 endo-xylanase만을 처리한 경우보다는 endo-와 exo-xylanase 그리고 endo-xylanase와 acetyl-esterase를 혼합하여 처리할 경우 다소 높은 백색도를 나타내고 있다. 효소 전처리 후 산소 표백을 할 경우 Kappa no.의 감소치는 1~1.6포인트 내외로 과산화수소 표백시의 2~3 포인트보다는 적었지만 백색도는 과산화수소 표백시의 증가치 1~2% ISO에 비해 1~2% ISO 높았다.

Ljunggren(1986)은 산소표백시 pH가 높을수록 백색도 증가가 효과적이라고 보고한 바 있는데, 본 실험에서도 이와 마찬가지로 100℃에서 온도를 20℃ 낮추고, 산소와 알칼리 농도를 3.0%에서 2.0%로 줄임으로써 백색도가 15% ISO 이상 감소하였다. 효소 처리를 하지 않은 대조구 펄프보다 백색도는 80℃에서 1~3% ISO 가량 증가되었고, 100℃에서는 endo-xylanase를 5 unit 첨가한 경우를 제외하고 2~3% ISO 증가하였는데, 효소 처리 방법과 효소처리 농도에 따른 처리구간에는 큰 차이는 없었다.

3.4 산소표백 펄프의 과산화수소, C/D 및 오존 표백시 효소 전처리의 영향

3.4.1 OP 표백시 효소 전처리의 영향

효소처리 후 산소 및 과산화수소 표백시 과산화수소 첨가량의 변화에 따른 표백 결과는 Fig. 7 및 8과 같다. 효소 처리를 하지 않은 대조구 즉 산소 및 과산화수소 2단 표백펄프의 백색도는 65~70% ISO였다. 효소 처리를 한 처리구는 대조구보다 다소 높은 수준의 백색도를 보이고 있다. 0.5% 처리시 대조구와의 차이가 약간 있었으나,

그 이상의 농도에서는 대조구와의 차이가 거의 없었다.

대부분의 연구는 효소처리의 장점으로 적은 약품투여량으로도 효소 미처리 단계와 동일한 백색도를 얻을 수 있다고 알려져 있다. 본 연구에서도 과산화수소 2.0% 첨가시의 백색도인 70.5% ISO를 효소처리를 할 경우에는 과산화수소를 1.5%만 투여하여도 얻을 수 있으므로 수치상으로 약품의 사용량을 약 25%까지 감소시킬 수 있었다.

OP단계표백에서 O단계 전후에 효소처리를 할 경우 Kappa no.의 변화는 Fig. 7과 같다. Kappa no.는 효소의 각 처리구간에서 유사한 수준으로 증가하고 있다. 2단계 과산화수소 표백시 Kappa no.는 2~3포인트 감소되는데 반해서 산소 표백 후 3단계에서 과산화수소 표백을 행할 경우는 오히려 Kappa no.가 0.5포인트 이하로 증가되는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 리그닌을 제거하기보다는 발색 구조를 변형시켜 표백작용을 진행하는 과산화수소의 표백 특성에 기인된 것으로 사료된다.

과산화수소 0.5%와 1.0%로 처리할 경우는 효소 각 처리구간에 비슷한 수준을 나타내고 있으나 1.5%와 2.0%로 처리할 경우에는 다소 차이가 있다. 특히 효소 전 처리보다는 2번째 단계에서 효소를 처리할 때 Kappa no.가 적게 증가하고 있다. Nelson 등(1995)은 침엽수 크라프트 펄프를 xylanase처리한 후 킬레이팅 처리에 이어 과산화수소 처리를 했을 때 Kappa no.의 감소치는 수중에 따라 0에서 1을 나타낸다고 보고한 바 있는데, 본 실험 결과는 이와는 달리 오히려 Kappa no.가 증가되고 있다. 그러나 증가치는 0.5 이하였다.

Fig. 8은 과산화수소 첨가량에 따른 백색도의 변화를 나타내고 있다. OC/D와 OZ단계와는 달리 효소 처리에 의한 적은 백색도의 증가는 높지 않고 오히려 일부 처리구에서는 감소하고 있다. 효소처리에 따라서 다소 차이가 있으나, 과산화수소 0.5%와 1.0%, 그리고 endo-xylanase 2unit 처리할 경우에는 백색도의 증가 없이 대조구와 같은 수준을 유지하는 반면에 효소를 5unit 처리할 경우에는 OXP 단계를 제외하고는 모든 효소 처리 단계에서 백색도는 증가되었다.

효소 2unit 첨가 할 경우에는 과산화수소 첨가량이 적은 0.5% 1% 에서는 증가되지 않다가, 1.5% 2% 첨가하므로 0.5% ISO 정도의 증가치를 나타내는데 효소 활성의 변화에서 살펴 본 바와 마찬가지로, 효소 전처리한 단계보다는 산소표백 후 효소처리한 단계에서 다소 높은 백색도의 증가치를 보이고 있다. Endo-와 exo-xylanase를 동시에 첨가하였을 경우 0.5% ISO 이하의 증가치를 나타내고 있다.

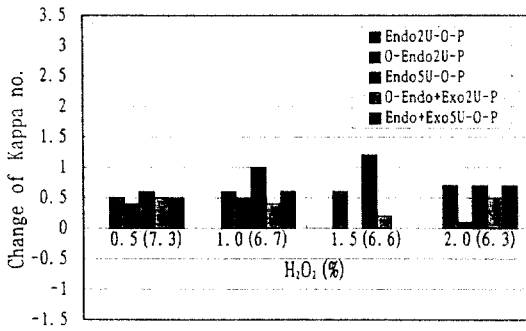


Fig. 7. Effects of temperature on Kappa no. of pretreated pulp with xylanase(in OP stage bleaching).

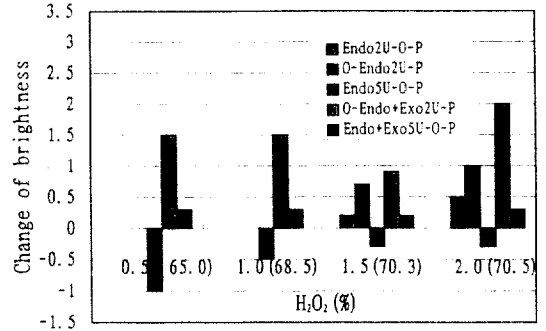


Fig. 8. Effects of temperature on brightness of pretreated pulp with xylanase(in OP stage bleaching).

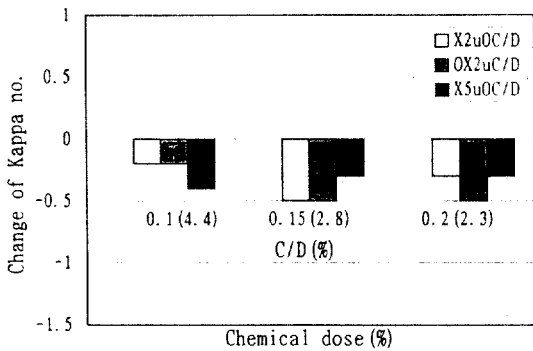


Fig. 9. Effects of temperature on Kappa no. of pretreated pulp with xylanase(in OC/D stage bleaching).

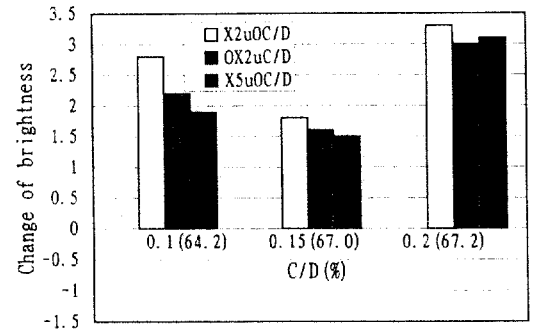


Fig. 10. Effects of temperature on brightness of pretreated pulp with xylanase(in OC/D stage bleaching).

산소 전처리 후 endo-와 exo-xylanase를 70 : 30으로 혼합하여 처리했을 경우 백색도가 오히려 감소되었다. 이러한 감소치는 xylan을 주로 분해시키는 endo-xylanase의 첨가량이 줄었기 때문이고, 또한 산소표백 후에 처리하므로써 xylanase의 분해 효과가 감소되었기 때문이다.

3.4.2 OC/D표백시 효소 전처리의 영향

Fig. 9와 10은 C/D단계 표백시 약품 농도를 변화시켰을 경우 효소 전처리에 의한 표백필프의 Kappa no.와 백색도의 변화를 나타내고 있다.

약품첨가량을 0.1%에서 0.2%로 높이면 Kappa no.가 약 50% 정도 감소되었다. C/D 0.1% 처리 시에는 Kappa no.가 단지 0.2~0.4 포인트 감소되는데 반

해 0.15% 처리 시에는 0.3~0.5포인트, 0.2% 처리 시에는 0.3~0.6 포인트 감소되었다. 이러한 결과는 Munk와 Hidesatto(1992)가 xylanase를 처리하여 얻은 0.17포인트의 감소와 유사한 수준이다. 백색도에서는 endo-와 exo-xylanase 5unit 처리시 가장 큰 증가치를 나타낸다. Kappa no.에서는 다른 처리구와 비슷한 감소폭을 나타내고 있다.

효소처리된 산소표백 필프와 효소를 미처리산소표백필프를 이산화염소 30% 치환된 C/D단계 표백을 실시하였다. 유효염소량은 0.1%, 0.15% 그리고 0.2%로 변화를 주었다. 효소를 첨가함으로써 미처리시에 비하여 백색도가 2.2에서 최고 3.3까지 증가하였다. 또한 효소처리를 하면 0.1% C/D를 첨가하여도, C/D만 1.5% 처

리한 백색도 67%보다 높은 수치를 나타냄으로써 수치적으로는 0.5% 만큼의 염소투여량을 절약할 수 있었다. 본 실험결과는 XC/DE단계표백으로 백색도가 3% 증가한다는 Munk와 Hidesatto(1992)의 결과와 xylanase 처리 후 D/CEDED단계 다단계표백을 했을 경우 백색도가 2.1% ISO 증가한다는 Senior와 Hamilton(1992)의 결과와 유사하다.

3.4.3 OZ 표백시 효소처리의 영향

오존표백에서 효소처리가 펄프성질에 따른 Kappa no.와 백색도의 변화는 Fig. 11 및 12와 같다. 오존표백시 약품농도는 0.75%, 1.2% 그리고 1.6% 이었으며, 효소 처리시에는 효소량과 첨가순서 등을 변화시켜 처리하였다. 효소처리한 모든 단계에서 비슷한 수준의 백색도와 Kappa no.를 나타내고 있다. 백색도의 경우 효소를 처리하지 않은 대조구 펄프와 비교할 경우 표백단계에서 0.6~2% ISO까지 증가하였으며, Kappa no.의 경우는 0.1~0.2 포인트 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 11은 오존 첨가량에 따른 Kappa no.의 변화를 나타내고 있다. 효소 전처리후 OZ단계에서의 Kappa no.는 오존농도 0.75%, 1.2% 및 1.6%에서 3.5, 3.3 및 3.1을 나타내고 있으며, 산소표백 후 2 unit의 xylanase를 처리한 단계에서는 3.5, 3.2 및 2.9를, 그리고 산소표백 전에 5 unit의 xylanase를 처리한 단계에서는 3.5, 3.3 및 3.0을 나타내고 있다. 효소처리 단계 모두 비슷한 수준을 보이고 있는데, 약품에 따른 Kappa no.의 감소폭은 0.2로 매우 적었다. 효소와 산소를 동시에 처리한 단계를 제외하고는 오존투여량 0.75%와 1.2%일 때 0.2 포인트씩 감소되었으나, 오존투여량 1.6%에서는 대조구와 비슷한 수준을 나타내고 있다. 산소표백 후 효소 처리한 단계에서는 효소 미처리시와 같은 Kappa no.를 나타내고 있음은 물론 각 처리구간에서도 비슷한 감소치를 나타내고 있다.

Kappa no.에 있어서 대조구 보다 약간씩 낮은 수치를 나타내는데, 약품첨가량이 적을수록 증가폭이 다소 크다. 오존 0.75% 첨가시에 0.75%와 1.6% 사이에는 Kappa no.의 변화가 거의 없이 일정하다. Allison과 Clark(1994)도 ZED단계로 표백할 경우 효소처리에 의한 Kappa no. 감소치 0.8보다는 약간 낮은 수준이나, 표백 단계를 고려한다면 본 실험과 큰 차이는 없다.

Fig. 12는 오존 첨가량에 따른 백색도의 변화를 나타내고 있다. 오존농도 0.75%, 1.2%와 1.6% 첨가에 따라 70.2%, 72.5% 와 79.5%를 나타내었던 백색도가 효소처리를 함으로써 81.5%까지 증가되었다. 모두 처리구에서 약품 첨가량에 따라서 0.75~2% ISO 정도 백색

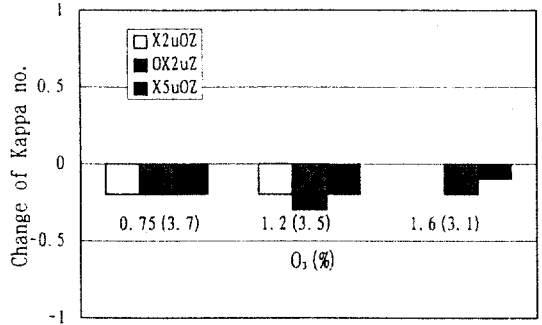


Fig. 11. Effects of temperature on Kappa no. of pretreated pulp with xylanase(in OZ stage bleaching).

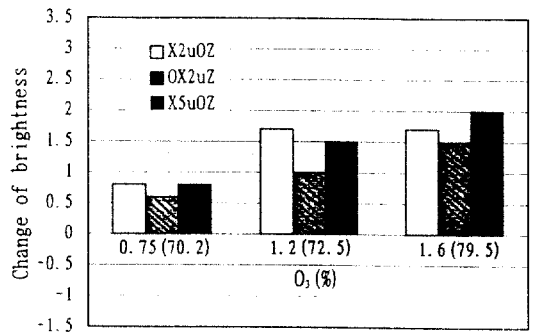


Fig. 12. Effects of temperature on brightness of pretreated pulp with xylanase(in OZ stage bleaching).

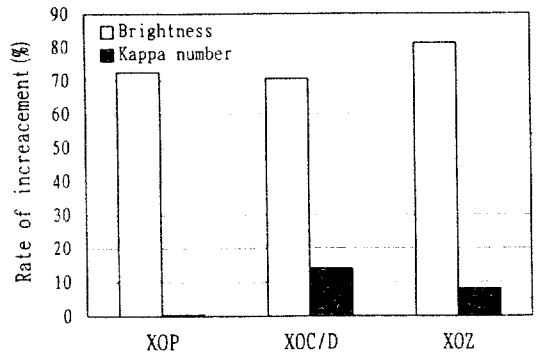


Fig. 13. Comparison of brightness and Kappa no. in XOP, XOZ stage.

도가 상승되었는데 0.75% 보다는 1.2%, 1.6% 첨가할 경우에 다소 높은 증가치를 나타내고 있으며, 1.2%와 1.6%간에는 비슷한 수준을 나타내고 있다.

각각의 효소처리구간에는 백색도의 차이가 거의 없었으며, 약품량에 따라라도 백색도의 증가폭은 거의 일정한 수준을 나타내고 있다. Kappa no.의 경우 오존처리 농도가 낮을 때 다소 높은 증가율은 보인 것과는 달리 백색도에 있어서는 1.2%와 1.6% 처리시에 0.75% 처리 시 보다 다소 높은 백색도를 나타내고 있었다. 각 처리구 중에서는 O 표백 후 효소처리한 단계가 다른 처리구보다 다소 많이 증가되는 것을 볼 수 있었다.

Yang과 Eriksson(1992)은 환엽수를 OZP와 XOZP를 비교하였을 경우 백색도가 4% ISO까지 증가되었다고 보고한 바 있는데, 위의 실험 결과는 약 2% ISO 증가하여 증가치가 2% ISO 낮았지만, Allison과 Clark(1994)가 보고한 증가치 1.2 1.4% ISO 보다는 다소 높은 수준이다.

3.4.4 효소처리에 의한 OP, OC/D 및 OZ의 표백효과 비교

P, C/D 및 Z단계를 이용하여 3단계 표백을 하였을 경우 효소 처리로 각 약품간의 백색도와 Kappa no.를 비교하면 Fig. 13과 같다. XO표백 후 P, C/D 그리고 Z단계 표백을 할 경우 탈리그닌에 있어서는 염소표백이 가장 효과적이었고, 그 다음으로 오존과 과산화수소 순이었다. C/D단계 표백시 탈리그닌에 가장 좋은 효과를 나타내어 Kappa no.가 15%까지 향상된 반면 과산화수소는 거의 변화가 없었다. 오존의 경우도 10%의 감소율을 보이고 있다. 과산화수소 처리시 Kappa no.는 전 단계에 비해 약 30%정도 감소되는데 반해서 가장 좋은 효과를 나타낸 염소의 경우는 최고 80%정도까지 감소되었다. Allison 과 Clark(1994)는 C/D와 Z단계에 앞서 효소 전처리를 하였을 경우 두 약품 모두 비슷한 효과를 가진다고 보고하고 있는데, 이와 마찬가지로 본 실험의 Z단계 표백과 C/D단계 표백에서도 비슷한 감소율을 나타내고 있다.

백색도에 있어서는 Z단계 표백을 이용할 경우 최고 81.2%로 상승하며, 그 다음이 과산화수소로 72.5%까지 상승하였으나, C/D단계 표백을 할 경우에는 백색도가 70.5%까지 밖에 증가하지 못하였다. 백색도의 증가치는 C/D단계가 가장 크고 그 다음으로 P단계 및 Z단계의 순이었다. 한편 수율에 있어서는 C/D단계와 P단계는 98 99% 수준이었으나, 표백시 선택성이 떨어진다고 알려진 Z단계의 경우는 97% 98% 수준으로 다소 감소되는 것을 볼 수 있었다. 과산화수소와 오존처리를 할 경우

에는 endo-xylanase를 5 unit 첨가할 경우 가장 높은 백색도를 얻을 수 있는 반면에 C/D단계 표백을 할 경우에는 endo-xylanase 2 unit로 전처리한 OC/D단계에서 가장 높은 백색도를 얻을 수 있었다.

세가지 약품의 표백성의 비교에서 P, Z 및 C/D단계 표백 각각의 차이를 나타내고는 있지만 경제적인 면이나 환경적인 면에서 차이를 보일 수 있으므로 다단계표백시 최종 백색도를 고려하여 적정 약품을 투여해야 한다. 동일한 가격의 과산화수소와 오존을 효소처리 후 각각 1.5%와 1.6% 처리하였을 경우 오존이 과산화수소보다 10.7% ISO 높은 백색도를 나타내고 있다. 이는 오존의 표백성이 과산화수소보다 높음은 물론 Z단계 표백이 P단계 표백보다 효소처리 효과도 더욱 큰 것을 알 수 있었다. 효소처리 후 C/D 표백의 경우 적은 약품 첨가율에서도 과산화수소와 같은 백색도인 70.5% ISO를 나타내고 있다. 그리고 Kappa no.의 감소폭도 가장 컸지만 각종 오염도 특히 염소화된 유기물질의 생성을 고려할 경우에는 탈리그닌율은 다소 떨어지더라도 오존과 과산화수소의 이용이 더욱 바람직하다고 사료된다.

4. 결론

효소종류중 endo-xylanase가 가장 높은 내열성과 내알칼리성을 지니고 있었다. Endo-xylanase로 펄프를 전 처리하므로 미표백 펄프의 백색도를 최고 6% ISO 이상 그리고 Kappa no.를 최고 3포인트까지 감소시킬 수 있었다.

효소처리구 간에는 endo-xylanase으로 전처리 할 경우 처리 효과가 가장 높았으며 효소 첨가량 2unit와 5unit간에는 표백성의 차이가 거의 없었다.

OP, OC/D 및 OZ표백시 효소처리에 따른 펄프성질의 변화에서 OP단계에서는 효소처리에 의해 Kappa no.는 유사하였으나, 백색도는 다소 향상되었다. 반면에 OC/D단계와 OZ단계에서는 백색도와 Kappa no.가 효소처리를 함으로 모두 증가하였다. 백색도의 증가율에 있어서는 C/D단계, Z단계 및 P단계 순이었다. 그러나 오염물질의 생성 즉 염소화된 유기물질을 고려할 경우 Z단계와 P 단계 표백의 이용이 보다 유리하다.

참고 문헌

1. Allison, R. W., and T. A. Clark. 1994. Effect of enzyme pretreatment on ozone bleaching. *Tappi* 77(7) : 127~134

2. Buchert, J., J. Salminen, M. Siika-aho, M. Rauna, and L. Viikari. 1993a. The role of *Trichoderma reesi* xylanases and mannanase in the treatment of softwood kraft pulp prior to bleaching. *Holzforschung* 47(6) : 473~478
3. Daneault, C., C. Leduc, and J.L. Valade. 1994. The use of xylanase in kraft pulp bleaching: a review. *Tappi* 77(6) : 125~131
4. Kumar, A., C. Purtell, and M. Lepola. 1994. Enzymatic treatment of man-made cellulosic fabrics. *Textile Chem. & Colorist* 26(10) : 25~28
5. Ljunggren, S. 1986. Kinetic aspects of some lignin reactions on oxygen bleaching. *Pulp & Paper Sci.* 12(2) : J54~J57
6. Mehta, V., J.K. Gupta, and M.B. Jauhari. 1992. Biobleaching eucalyptus kraft pulp with *Phanerochaete chrysosporium* and its effect on paper properties. *Tappi* 75(8) : 151~152
7. Merk, E. AG. 1957. Chemisch-technische untersuchung modern f r die zell staff und papier fabrikation. Verlag Chemie Weinheim. : 100~104
8. Miller, G. L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anul. Chem.* 31 : 426~428
9. Mora, F., J. Comtat, F. Barnoud, F. Pla, and P. Noe. 1986. Action of xylanase on chemical pulp fibers -Investigation on cell-wall modifications- *Wood Chemistry & Tech.* 6(2) : 147~165
10. Nelson, S.L., K.K. Y. Wong, J.N. Saddler, and R.P. Beatson. 1995. The use of xylanase for peroxide bleaching of kraft pulps derived from different softwood species. *Pulp & Paper Can.* 96(7) : T258~T261
11. Paice, M.G., R. Bernier Jr., and L. Jurasek. 1988. Viscosity-enhancing bleaching of hardwood kraft pulp with xylanase from a cloned gene. *Biotech. & Bioen.* 32 : 235~239
12. Reid, D., M.G. Paice, C. Ho, and L. Jurasek. 1990. Biological bleaching of softwood kraft pulp with the fungus *Trametes(Coriolus) versicolor*. *Tappi* 73(5) : 149~153
13. Senior, D. J., and J. Hamilton. 1992. Use of xylanases to decrease the formation of AOX in kraft pulp bleaching. *Pulp & Paper Sci.* 18(5) : J165~J169
14. Senior, D. J., and P.R. Mayers, and J. N. Saddler. 1991. The interaction of xylanases with commercial pulps. *Biotech. & Bioen.* 37 : 204~279
15. Stork, G., H. Pereira, T.M. Wood, E.M. Düsterhöft, A. Toft and J. Puls. 1995. Upgrading recycled pulps using enzymatic treatment. *Tappi* 78(2) : 79~88
16. Sykes, M., J. Klungress, T. Jeffries, K. Cropsey, and S. Abubakr. 1995. Enzymatic deinking of sorted mixed office waste: Recommendation for scale-up. Recycling Symposium. Atlanta, GA : 61~64
17. Tujiyama, S., J. Azuma, and K. Okamura. 1993. Degradation of lignin-carbohydrate complex(LCC) by wood-rotting fungi Ⅲ. *Mokuzai Gakkaishi* 39(7) : 807~813
18. Viikari, L., A. Kantelinen, M. Rätto, and J. Sundquist. 1991. Enzymes in pulp and paper processing. In: Enzymes in Biomass Conversion(Leatham, G. F. and Himmel, M.E., Eds), ACS Symp. Ser. 460, 12~22.
19. Yang, J.L. and K. L. Eriksson. 1992. Use of hemicellulolytic enzyme as one stage in bleaching of kraft pulps. *Holzforschung.* 46(6) : 481~488
20. Zimmerman, W., J. Casmir, S. Davis, B. Gysm, B. Wintec, and W. Zhou. 1992. Actinomycetes and their enzymes for applications in pulp and paper industry. 5th. Int. Confer. on Biotech. in the Pulp and Paper Industry, Kyoto, Japan. 20~21
21. ムン-ク, 下戸秀聰. 1992. アルカリ性キシラナゼによる ヌ-カリ クラフト パルプの 漂白促進効果. 紙パルプ技術タイムス 5 : 20~25