

섬유소 분해효소의 단백질 분자량이 다른 조합처리가 펄프의 고해도 변화 및 습지 보수도에 미치는 영향

김병헌, 양이석*

중부대학교 기술공학부, *중부대학교 산업대학원

(2001년 1월 20일 접수, 2001년 2월 27일 최종 수정본 접수)

The effect of Several Pulp properties and freeness treated with different sized cellulase

*Boung-Hun Kim, Lee-Suck Yung**

Division of Technological Engineering, Joongbu University.

*Graduate School of Industry, Joongbu University.

(Received 20 January 2001, in final form 27 February 2001)

Abstract

This study is to find the effect of the molecular weight distribution of components on the freeness and physical properties of paper by observing the change of properties according the modification of fibers by using production technology and process technology together to develop additives which can effectively control according to the purpose of paper-making process and by combining low molecular weight cellulase(below MW 20,000; CMC activity 400 unit) with different enzyme's molecular weight and activity and high molecular weight cellulase(MW 20,000~80,000;CMC activity 90,000 unit) and then process them in Sw-BKP(Softwood Bleached Kraft Pulp) and Hw-BKP(Hardwood Bleached Kraft Pulp) and Cotton Linter Pulp and OCC(Old Corrugated Container) with different properties of pore of surface of fibers respectively, since it is judged that making the appropriate composition ratio

of components is necessary in consideration of the properties of fibers and paper-making process.

I. 서론

셀룰라이스(Cellulase)는 목재의 리그노셀룰로오스성 물질을 당화(saccharinification) 시키기 위하여 공업적으로 사용되어온 생체촉매로서 그 이용이 역사적으로 가장 오래된 효소에 속한다. 목재-셀룰로오스를 효소-가수분해시키는데 있어서 가장 큰 장애는 셀룰로오스 섬유질의 결합 물질인 리그닌의 존재와 셀룰로오스 자체의 결정 구조에 기인하기 때문에 특별한 전처리 과정을 통해 섬유질을 분리시키거나 노출시킴으로써 효소의 작용을 용이하게 한다. 혹은 특수하게 고안된 생물반응기(attrition bio-reactor)를 사용하여 원료인 심문고지나 톱밥내 섬유소 물질의 결정화도를 감소시키고 공극률과 섬유-표면적을 증가시킴으로써 셀룰라이스를 글리코시드 결합부위에 용이하게 접근시켜 반응할 수 있도록 한다. 이와 같은 섬유소의 효소-당화 기술을 종이 제조 원리에 적용시킴으로써 섬유소의 물성을 부분적으로 변화시키고 초지특성을 양호하게 하여 품질 개선과 에너지 절감을 도모하는 것이 제지산업에 셀룰라이스-생촉매를 응용하고자 하는 목적에 해당한다¹⁾. 셀룰라이스 효소의 종이제조기술에 대한 응용연구는 현재까지 대부분 고지 탈묵 공정이나 섬유소의 변성 및 종이 물성에 대한 정성적 효과에만 제한되어 수행되어 왔을 뿐 제지 현장에서의 실질적 응용을 위해 효소 처리를 최적화할 수 있는 연구는 거의 전무한 실정이다. 본 연구는 제지공정 적용목적에 따른 효과적인 제어가 가능한 첨가제의 개발을 위해서는 효소의 생산기술과 가공기술을 병행하여 실시함으로써 섬유소의 특성과 제지공정이 감안된 상태에서 구성성분의 적절한 구성비를 유도하는 것이 필요할 것으로 판단되며, 효소의 분자량과 활성도(activity)가 상이한 저분자량 셀룰라이스(Low molecular weight cellulase; Mw 20,000이하, CMC activity 400 unit)와 고분자량(High molecular weight cellulase; Mw 20,000~80,000, CMC activity 90,000 unit)를 조합하여 섬유소 표면공극 특성이 다른 침엽수와 활엽수 및 Cotton Linter Pulp 및 고지(OCC)에 처리하여 섬유소 개질에 의한 특성변화를 관찰하여 혼합 분자량 분포도가 펄프별 고해도 효과 및 습지보수도(Water retention value)의 변화에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

II. 재료 및 실험

2-1. 실험재료

2-1-1. Pulp

실험에 사용된 공시펄프는 2가지의 천연펄프(Sw-BKP, Hw-BKP)와 2가지의 재생펄프(OCC, White ledger)를 사용하였으며, 면섬유 중 종자 부위에서 생성된 비교적 단섬유장을 갖는 섬유소를 펄프화하여 sheet 상으로 제조된 Cotton Linter Pulp를 원료로 사용하였으며 각각의 특징은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of pulps

Pulp	Note
OCC (Old Corrugated Container)	OCC was liner base paper manufactured by 100% Korean recycled paper
White ledger	Recycled fine paper
Sw-BKP	Softwood Bleached Kraft Pulp (maker : Arauco Co.)
Cotton Linter Pulp	Alkaline Pulping(Bleached)
Hw-BKP	Hardwood Bleached Kraft Pulp (maker : Cenzbra Co.)

2-1-2. 효소

(주)태평양에서 제조된 청바지 호발제 (Textile Cleaning Agent)인 Trichoderma Viride로부터 생산된 효소중 Gel-filtration 방식에 의해 분리된 고분자량 셀룰라이스와 저분자량 셀룰라이스를 아세트 완충용액(Acetic Buffer; pH4.8)으로 회석한 후 Table 2와 같이 조합하여 사용하였다.

Table 2. Coditions of cellulase treatment

High molecular weight cellulase	Low molecular weight cellulase
Control	
100%	0%
60%	40%
40%	60%
0	100%

2-2. 실험방법

2-2-1. 효소처리

고해전 효소처리는 Sheet상의 펄프를 잘게 잘게 찢어 Acetic Buffer 용액(pH4.8)을 이용 10%농도로 해리후 50℃ 물 중탕에서 0.3% 농도의 효소를 처리하여 1시간 동안 효소 반응 시킨 후 고해하였다.

2-2-2. 섬유 고해 및 여수도 측정

전처리된 섬유는 valley beater를 이용하여 하중을 가하지 않은 상태에서 농도 1.57%로 희석하여 해리한 후, 하중을 가하여 각각 CSF 200ml에 도달할때까지 고해를 실시하고 Canadian Freeness Tester를 이용하여 TAPPI Standard T227 om-88방법에 의거 여수도를 측정하였다^{7,8)}.

2-2-3. 보수도 (WRV, Water Retention Value) 측정

고해처리한 후의 펄프의 보수도 측정은 무게를 알고있는 filtering crucible을 이용하여 펄프 슬러리를 21±3℃에서 중력가속도 3000G로 15분간 원심분리 시키고 원심분리 직후의 무게와 이것의 전건무게를 측정하여 다음의 식을 이용하여 보수도를 구하였다.

$$WRV = \frac{W_2 - W_4}{W_4 - W_1} = \frac{W_5 - W_3}{W_3}$$

여기서 W_1 = filtering crucible의 무게 (g)

W_2 = 원심분리 후 펄프의 filtering crucible의 무게 (g)

W_3 = 원심분리 후 건조된 펄프의 무게 (g)

W_4 = 원심분리 후 건조된 펄프와 filtering crucible의 무게 (g)

W_5 = 원심분리 직후 펄프의 무게 (g)

III. 결과 및 고찰

3-1. 저분자량(LMw) 및 고분자량(HMw) 셀룰라이스 조합 처리에 의한 펄프별 고해도의 변화

제지공정에서의 고해의 효과는 섬유의 피브릴화(fibrillation)와 섬유절단(fiber shortening)효과를 들수 있으며 피브릴화는 섬유의 일차벽과 인접한 외부 2차벽의 일부

를 여과시킴으로써 피브릴과 마이크로피브릴, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 성분이 표면으로 노출되는 현상을 말한다. 50℃의 일정한 온도에서 1hr동안 LMw와 HMw 효소를 농도비에 따라 조합 한 후 펄프의 종류에 따라 효소 전처리한 지료를 효소활성을 유지시킨 채 실험실용 Valley beater에서 CSF 200ml에 도달할 때 까지 고해시키면서 지료의 여수도 변화율을 측정하여 Fig.1-4까지 나타내었다.

Fig. 1의 Sw-BKP의 경우 고해초기에는 효소조합비에 의해 크나큰 편차를 보이지 않았으나, 고해 중반부터 여수도값에 있어 contro에 비해 효소조합비에 의한 처리는 HMw cellulase 처리보다 LMw cellulase 처리에서 고해 20분 이후부터 여수도 값 저하현상이 둔화되는 결과를 확인할 수 있었으며, 효소농도별 조합비에 의해 더욱 더 여수도 값이 저하되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, H-100:L-0>H-0:L-100>H-40:L-60>H-60:L-40순으로 나타났는데 이는 Sw-BKP의 경우 섬유표면공극이 큰 벽공, Lumen이 포함되어 있어서 입자크기에 영향을 받는 것으로 판단된다. Fig. 2의 Hw-BKP의 경우 효소조합비에 의해 크나큰 편차를 보이지 않았으며, Fig. 3의 cotton linter의 경우 control에 비해 여수도 값이 H-0:L-100>H-40:L-60>H-100:L-0>H-60:L-40순으로 나타났다. 또한, Fig. 4의 OCC의 경우 control에 비해 효소조합비에 동일한 고해수준에서 고해지료의 여수성을 향상시켰는데 이는 고해가 진행됨에 따라 섬유 내부 팽윤에 주로 작용하였거나 또는 고해가 진행되면서 섬유소표층에 노출되는 fibril의 제거에 주로 관여함으로써 여수도의 증가를 가져온 것으로 판단된다. 여기에서는 지료의 고해속도는 시간에 대한 여수도의 변화율로서 표현된 것이며 여수도는 초지용 펄프지료를 표준화된 규격의 와이어상(30 mesh)에서 습지를 형성시킬 때 중력에 의한 자연탈수성을 평가하는 지표이며 측정 결과는 CSF(Canadian Standard Freeness) ml의 단위로 나타낸다. 예상된 바와 같이 지료의 여수도는 모든 시료에 대해 고해시간이 증가함에 따라 감소하고 있다. 효소 전처리된 지료는 처리되지 않은 지료에 비해 고해속도가 증가하는 것을 보여주고 있는데 이는 효소 전처리 지료의 경우 섬유의 유연성과 표면활성이 증가되며 동일한 기계적 처리 과정에서 반응이 효소 미처리 지료보다 빨라진다는 것을 의미하고 있다. 이러한 점으로 미루어 효소반응에 의한 고 결정화된 섬유소 내부의 형태변화가 유도된 후 고해를 함으로써 고해효과가 증대된 것으로 사료되며, 또한 조합비에 따른 여수도의 변화에 있어서 펄프의 표면공극에 따라 차이가 있음을 관찰할 수 있었는데 이는 섬유의 종류에 따라 차이가 있음을 관찰할 수 있었다.

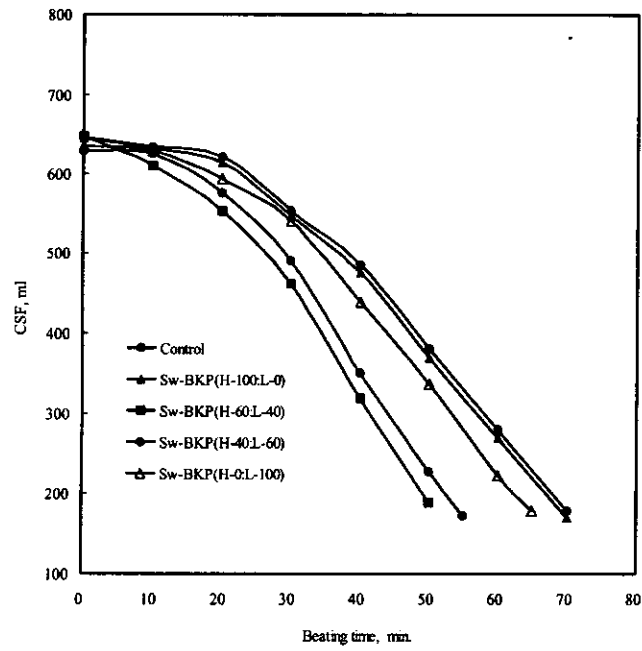


Fig. 1. Change of the freeness of cellulase treated Sw-BKP during beating process

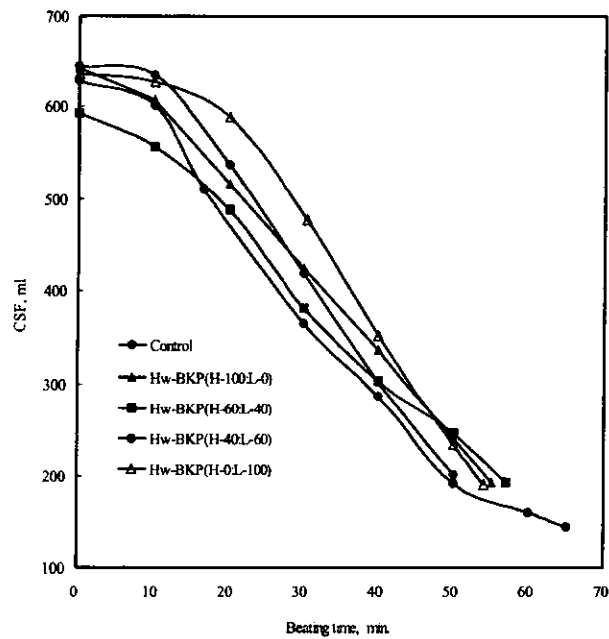


Fig. 2. Change of the freeness of cellulase treated Hw-BKP during beating process

섬유소 분해효소의 단백질 분자량이 다른 조합처리가 펄프의 고해도 변화 및 습지 보수도에 미치는 영향

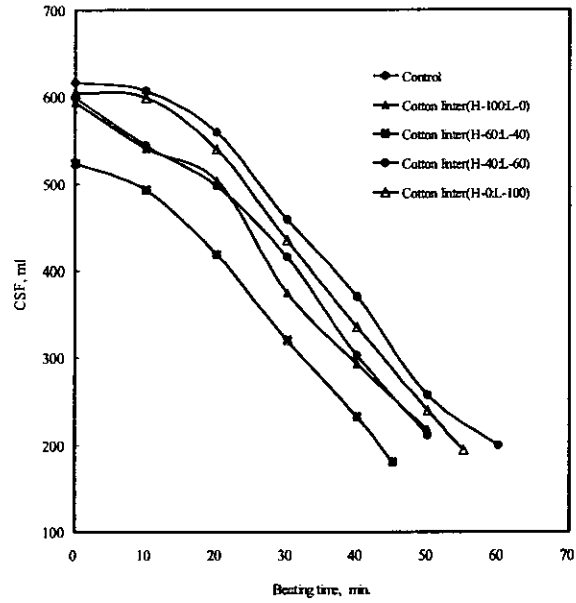


Fig. 3. Change of the freeness of cellulase treated cotton linter during beating process.

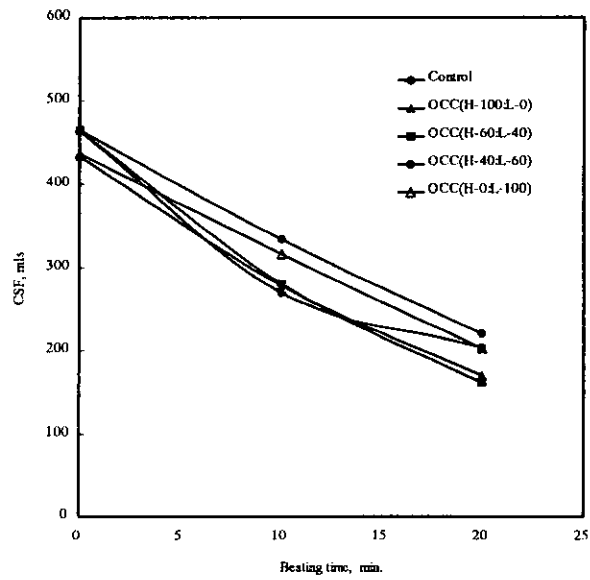


Fig. 4. Change of the freeness of cellulase treated OCC during beating process.

3-2. 저분자량(LMw) 및 고분자량(HMw) 셀룰라이스 조합 처리에 의한 습지 보수도 (Water retention value)의 변화

효소처리된 지료의 습지 보수도는 Tappi method에 의거하여 측정하였으며, 습지 보수도는 팽윤도를 측정하는 것으로서 일정한 시간동안 섬유가 물과 접촉했을때의 수분 친화도에 대한 척도로서 평가할 수 있으며 지료를 표준화된 조건하에서 원심분리시킨 후 전건섬유 100g당 보유된 수분의 양으로써 실험적 측정을 하게된다. 섬유는 고해됨에 따라 수분흡습을 위한 표면적과 섬유팽윤성이 증가하게 된다. 이러한 이유로 WRV의 측정은 효소 전처리 지료의 고해특성에 있어서 섬유의 공극을 혹은 팽윤상태에 대한 정량화된 정보를 제공해 줄 수 있는 것이다. Fig.5-8은 효소 전처리 지료의 습지 보수도(WRV)를 여수도(CSF)에 대한 기준으로 도시한 것으로서 효소 무처리 지료에 대해 효소 조합비에 따른 전처리 지료가 높은 고해 의존도를 보이고 있는 것이며, 조합농도간에는 비슷한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 5의 Sw-Bkp의 경우에는 control에 비해 효소조합비처리가 비교적 높은 WRV를 보이고 있는데 이는 효소처리에 의해 섬유소 개질이 효과적으로 진행된 것으로 사료된다. Fig. 6의 Hw-BKP의 경우에는 고해초기에는 control에 비해 효소조합비처리가 크나 큰 효과를 보이지 않았지만 고해 중반부터는 H-0:L-100>H-40:L-60>H-100:L-0>H-40:L-60순으로 현격한 차이를 보이고 있었다. Fig. 7의 cotton linter의 경우에는 고해 초기부터 control에 비해 효소조합비처리가 크나 큰 효과를 보이고 있으며, 고해 중반부터는 H-40:L-60>H-100:L-0>H-40:L-60>H-0:L-100순으로 현격한 차이를 보이고 있었다. Fig. 8의 OCC의 경우에는 고해초기부터 control에 비해 효소조합비처리가 크나 큰 효과를 보이고 있었으며 H-0:L-100>H-40:L-60>H-40:L-60>H-100:L-0>순으로 현격한 차이를 보이고 있었다.

이는 미처리 지료의 경우 각각의 지료내부의 고결정화로 인해 효과적인 고해가 야기되지 않았으며 섬유의 유연성 증대가 유발되지 않았기 때문이라 사료되며, 효소처리의 경우의 WRV의 상승은 각각의 지료에 대해 내부개질이 효과적으로 일어나 유연성의 향상으로 인해 증가되었다 사료된다.

섬유소 분해효소의 단백질 분자량이 다른 조합처리가 펄프의 고해도 변화 및 습지 보수도에 미치는 영향

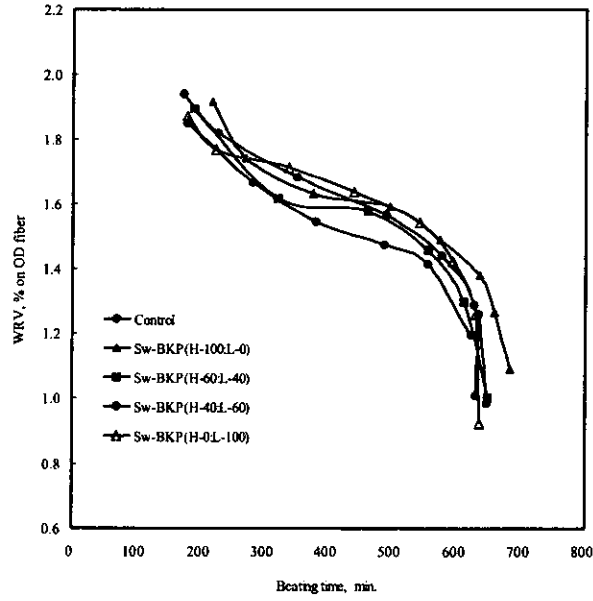


Fig. 5. Effect of cellulase treated on freshness vs. water retention value(Sw-BKP).

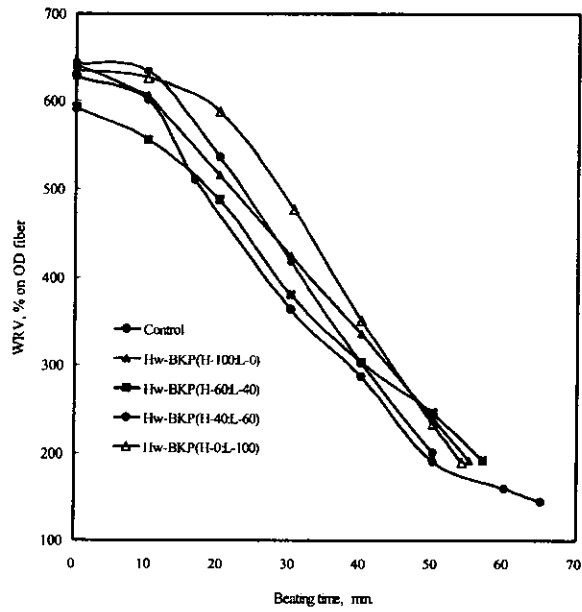


Fig. 6. Effect of cellulase treated on freshness vs. water retention value(Hw-BKP).

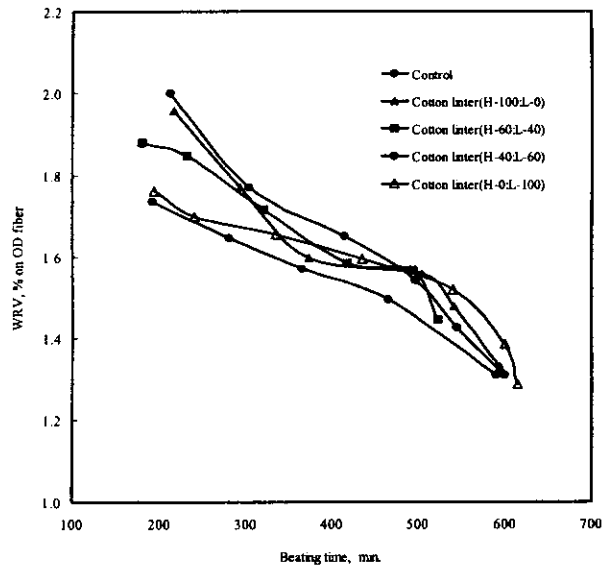


Fig. 7. Effect of cellulase treated on fressness vs. water retention value(Cotton linter)

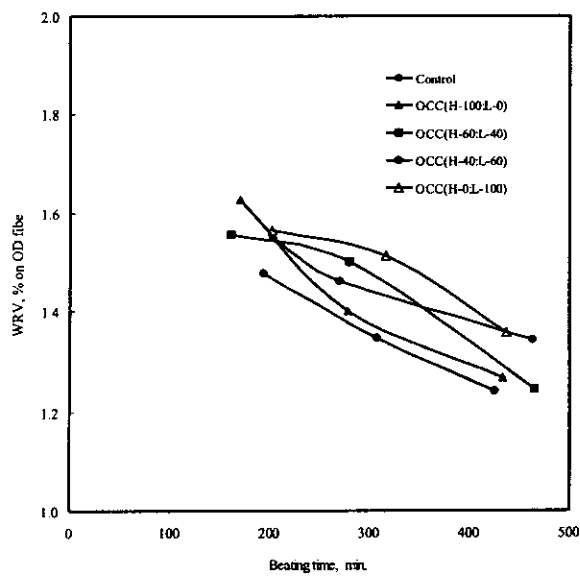


Fig. 8. Effect of cellulase treated on fressness vs. water retention value(OCC).

IV. 결 론

고해 전에 효소를 처리하여 고해효과를 확인한 결과 처리 효소의 분자량 및 처리된 펄프의 섬유소 공극 특성에 따라 상이한 결과를 확인할 수 있었는데, 효소 전처리된 지료는 처리되지 않은 지료에 비해 고해속도가 증가하는 것을 보여주고 있으며, 이는 효소 전처리 지료의 경우 섬유소의 유연성과 표면활성이 증가되며 동일한 기계적 처리 과정에서 반응이 효소 미처리 지료보다 빨라진다는 것을 의미하고 있다. 또한 조합비에 따른 여수도의 변화에 있어서 펄프의 표면공극에 따라 차이가 있음을 관찰할 수 있었는데 이는 섬유소의 종류에 따라 차이가 있음을 관찰할 수 있었다.

미처리 지료의 경우 각각의 지료내부의 고결정화로 인해 효과적인 고해가 야기되지 않았으며 섬유소의 유연성 증대가 유발되지 않았기 때문이라 사료되며, 효소처리의 경우의 WRV의 상승은 각각의 지료에 대해 내부개질이 효과적으로 일어나 유연성의 향상으로 인해 증가되었음을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

- (1) 김병현, 전양 : 화학펄프 고해시 셀룰로오스 분해효소의 조효소별 농도조합에 의한 펄프섬유 표면 개질효과 분석, 펄프종이기술, 28권 3호, 1996.
- (2) 김병현, 전양 : 제지공정 적용을 위한 Cellulase 정제특성 및 처리조건 선정에 관한 연구, 펄프종이기술, 30권 1호, 1998.
- (3) 김병현, 전양 : Cellulase 구성 요소별 처리에 의한 펄프섬유의 특성변화, 펄프종이기술, 30권 2호, 1998.
- (4) 김병현, 전양 : 화학펄프 고해시 셀룰로오스 분해효소의 조효소별 농도조합에 의한 펄프섬유 표면 개질효과 분석, 펄프 종이기술, 28권 3호, 1996.
- (5) 김병현, 전양 : 제지공정 적용을 위한 Cellulase 정제특성 및 처리조건 선정에 관한 연구, 펄프 종이 기술, 30권 1호, 1998.
- (6) 김병현, 전양 : Cellulase 구성 요소별 처리에 의한 펄프섬유의 특성변화, 펄프종이 기술, 30권 2호, 1998.
- (7) E·B·Cowling, properties of cellulose and lignocellulosic Materials as substrated for Enzymatic Conversion processes, Biotechnol and Bioeng·symp·(6) : 95, 1976.
- (8) Ganapati, R·Bhat, John, A·Heltmann, and Thomas, W·Joyce, Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber, TAPPI 74(12), 1991.