

## 섬유의 손상이 적은 한지 제조(제4보)

### - 펙틴 분해효소의 닥나무 백피 처리효과 -

임금태 · 문성필

전북대학교 임산공학과

#### 1. 서론

닥나무 인피섬유의 섬유간 결합물질은 리그닌도 일부 관여하겠지만, 대부분 펙틴으로 알려져 있다. 따라서, 한지제조시 증자의 주목적은 펙틴 제거에 의한 섬유의 해리에 있다. 이를 위하여 현재 대부분의 한지 제조공장에서는 NaOH를 주로 사용하고 있다. 그러나, 섬유 해리를 위하여 강알칼리성 약품의 사용은 섬유 자체의 손상과 탄수화물의 과다한 용출을 수반하며, 또한 강알칼리성 폐액의 방출에 의한 환경오염의 문제점을 발생시키고 있다. 본 연구는 펙틴을 선택적으로 분해시킬 수 있는 시판 펙틴 분해효소의 처리 또는 이들 효소와 약품처리등을 조합하여 1) 섬유손상억제 및 펄프수율 향상, 2) 섬유의 강도 및 내구성 향상, 3) 고해동력의 절감과 환경오염물질 배출 감소, 4) 효소 도입에 따른 증자약품 절감 등의 효과가 얻어지는지를 검토하고자 하였다.

#### 2. 재료 및 실험방법

##### 2.1 공시재료 및 효소

닥나무 백피는 국산 1년생으로서 전주시 소재 고려특수한지 공업사로부터 구입하였다. 구입한 백피는 소용량 검토를 위하여 4~5cm 간격으로 절단하여 사용하였으며, 대용량 검토에는 25~30cm 간격으로 절단하여 사용하였다.

펙틴분해 효소는 현재 시판되고있는 제품으로서 Rapidase LIQ plus(RLP, 액상), Rapidase press(RP, 액상), Rapidase C80L Max(RCM, 액상), Pectinase SS Kyowa(PSK, 분발상)를 사용하였다.

##### 2.2 효소의 활성

상술한 시판 효소의 pectinase<sup>1)</sup>, cellulase<sup>2)</sup>, laccase<sup>3)</sup> 활성을 검토하였다. 각각의 활성은 효소 1kg당 1초에 생성되는 표준당 mol수인 kat/kg단위로 나타내었다.

##### 2.3 효소처리

###### 2.3.1 효소 단독처리

50ml 용량의 삼각플라스크에 약 4~5cm길이의 닥나무 백피 20.0g(o.d)과 증류이온교환수를 첨가하여 액비 20으로 조절한 후, 50℃ 항온수조에서 효소 0.12%, 0.16%를 첨가하여 24시간 처리하였다. 처리후의 펄프는 면보자기에 넣어 여과·세정후에 펄프수율을 측정하였다.

### 2.3.2 Ammonium oxalate(AO) 전처리

500ml 용량의 삼각플라스크에 백피 20.0g(o.d)과 0.1% AO용액을 첨가하여 액비 20으로 조절한 후, 상온(20℃)에서 10일간 처리하였다. 처리펄프는 세정 후에 500ml의 용량 삼각플라스크에 옮겼다. 여기에 물을 넣어 액비 20으로 조절 후, 효소 0.04%를 첨가하여 50℃ 항온 수조에서 24시간 처리하였다. 처리펄프는 면보자기에 넣고 여과·세정 후에 50℃ 송풍건조하고, 펄프수율과 Kappa가를 측정하였다.

### 2.3.3 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전처리

백피 200.0g(o.d)를 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 17.3%(on 백피), 액비 15로 조절하여 1시간 증자하였다. 증자후 펄프는 면보자기에 넣고 여과·세정 후 50℃에서 송풍건조하였다(펄프수율: 75.8%). 건조 펄프 5.00g(o.d)을 250ml 용량의 삼각플라스크에 넣은 후 액비 10 또는 20, pH 4~5로 조절하고, 항온 진탕수조(50℃, 100회 좌우왕복/분)에서 효소의 첨가량과 처리시간의 조건에 따라 처리하였다. 처리후 펄프는 면보자기에 넣고 여과·세정후 50℃ 송풍건조하였다. 이후 수율과 Kappa가 및 펙탄<sup>4)</sup>을 측정하였다.

## 2.4 대량 증자 및 효소처리

100 l 용량의 스테레스 스틸제 용기에 닳나무 백피 3002.3g(o.d), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 17.3%, 액비 15로 조절한 후 비등시부터 1시간 증자하였다. 증자펄프의 티를 제거하여 정선펄프를 제조하였다. 대형 비닐봉투에 정선펄프 600.0g(o.d)과 펙틴분해효소인 RP 0.16%(on 정선펄프)을 넣고, 액비 20, pH 4~6, 50℃, 75rpm 조건으로 48시간 처리하였다. 처리 후 펄프는 면보자기에 넣고 여과·세정후에 고해 및 수초지 하였다.

## 2.5 고해, 수초지 및 물성측정

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전처리후 RP처리 펄프와 효소미처리 펄프는 칼비터(237l)를 사용하여 섬유가 완전하게 해리 될 때까지 해섬하였다. 해섬된 섬유는 200 l 물에 넣은후 분산제로 폴리아크릴아마이드를 0.015%가 되도록 한 후, 고려특수한지 공업사의 초지기술자가 직접 소형초지발로 평량 약 20g/m<sup>2</sup>이 되도록 초지하였다. 제조된 한지는 흡습지로 하루동안 가압·탈수한 후, 표면온도 55℃의 스테레스 스틸재 열판상에서 건조하였다. 건조된 한지는 각각 신문지에 말아서 상온에 24시간동안 보관 후 40×25cm의 크기로 제단하였다. 이들 한지는 20℃, 65% RH 조건에서 2~4일 조습처리 후 백색도, 인장강도 및 내절강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 효소 활성

그림 1은 현재 과일쥬스 등의 청정화에 주로 사용되고 있는 시판 펙틴분해효소의 pectinase와 cellulase 활성을 검토한 것이다. Pectinase 활성은 PSK가 가장 높고, RP, RLP,

RCM순이었다. cellulase 활성은 RLP가 가장 높았으나, 기타 효소에서는 PSK가 아주 작은 값을 나타내었을 뿐 RP, RCM에는 이들 활성이 거의 없는 것으로 확인되었다. 또한, laccase 활성은 거의 검출되지 않았다. 따라서 이들 효소들 중 PSK, RP는 다펜 섬유 손상이 없이 결속물질인 펙틴의 제거에 효과적이라고 생각되었으며, 이들은 이후의 효소처리 조건 검토실험에 사용되었다.

### 3.2 펙틴분해효소의 적용

#### 3.2.1 효소 단독처리

본 실험에 도입한 펙틴분해효소는 일반적으로 약 40~50℃의 처리온도와 pH 4~5의 약산성 영역에서 최대의 활성을 나타낸다. 따라서 다펜 백피의 효소처리를 위하여 염산으로 pH를 4~5로 조절하였다. Pectinase 활성이 높은 RP와 PSK를 백피에 대하여 0.12, 0.16% 처리하고, 24시간 방치한 결과, 표 1에 나타낸 것처럼 수율은 93.4~94.7%로서 약 5~6%의 수율저하가 있었으나, 해섬은 이루어지지 않았다. 이러한 효소처리량은 과즙의 청정화에 사용되는 양에 비하여 매우 많은 양이나, 백피의 경우는 과즙의 경우처럼 펙틴이 노출되어 있거나 침투가 용이한 형태로 되어있지 않아 해섬이 어려운 것으로 생각되었다. 따라서, 다펜 백피의 효소처리 효과를 얻기 위해서는 적절한 전처리가 필요한 것으로 생각되었다.

한편, AO는 인피섬유등에 존재하는 펙틴을 정량하는데 사용된다. 따라서, 백피에 펙틴분해효소의 반응성을 향상시키기 위하여 소량의 AO를 백피에 처리하고, 이후에 효소처리를 하였다. 상온에서 AO첨가후 10일동안 방치한 것(control A)은 87.5%의 수율을 나타내었다. AO로 전처리하고 효소처리한 결과, RP처리의 것은 수율 82.6%, Kappa가 22.7이었으며, PSK의 경우 수율 76.7%, Kappa가 23.1로 나타났다. PSK처리의 경우 Kappa가 감소가 있었지만, 수율이 많이 감소하여, RP처리보다 불리할 것으로 생각되었다. 따라서 이후의 실험부터는 RP를 사용하였다.

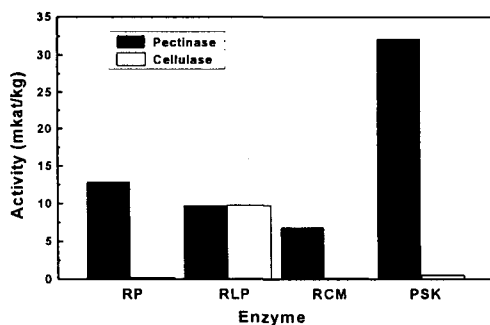


그림 1. 효소의 pectinase와 cellulase 활성.

RP: Rapidase press, RLP: Rapidase Liq plus, RCM: Rapidase C80L Max, PSK: Pectinase SS Kyowa.

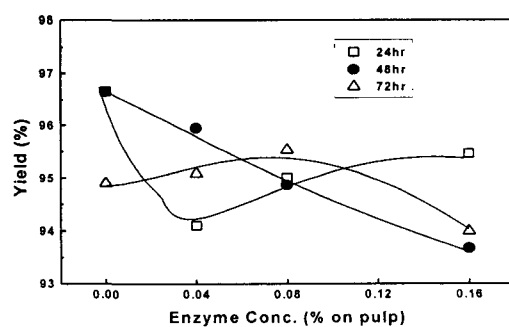


그림 2. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 증자펄프 수율의 효소 첨가량에 따른 변화.

조건: 건조증자펄프 5.0g(o.d), 액비 20, 50℃, 100회 좌우왕복/분, 효소 RP.

표 1. 닥나무 인피섬유의 효소단독처리 및 AO전처리 후 효소처리결과

효소적용	효소 (% on 전건백피)	펄프수율(%)	Kappa가
단독처리*1	RP	0.12	94.7
		0.16	94.6
	PSK	0.12	93.4
		0.16	94.2
AO전처리 + 효소처리	Control A*2	-	87.5
		B*3	0
	RP	0.04	82.6
		PSK	0.04

\*1. 단독처리 : 백피 20.0g(o.d), 액비 20, 50℃, 24hr,

\*2. Control A : AO전처리(20℃, 0.1% AO처리 10일),

\*3. Control B : AO전처리후 세정하고 효소 첨가없이 50℃, 24시간처리.

표 2. 액비10과 20에서의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전처리 후 RP처리\*1결과

RP (% on 전건백피)	액비 10				액비 20		
	펄프수율 (%)	백색도 (ISO)	Kappa 가	펙틴*3 (%)	펄프수율 (%)	백색도 (ISO)	Kappa 가
Control*2	100.0	27.7	21.2	1.15	100.0	27.7	21.2
0	95.8	38.2	22.0	0.80	96.7	35.3	21.9
0.04	94.8	34.7	22.7	0.40	96.0	35.9	21.5
0.08	94.0	30.5	20.6	0.37	94.9	33.3	19.0
0.16	94.9	30.5	21.3	-	93.7	31.3	19.5
0.32	93.8	33.3	21.1	-	94.4	34.7	20.6
0.48	93.4	34.8	20.2	-	94.1	26.7	19.9

\*1. RP처리 : 건조 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 증자펄프 5.0g(o.d), 50℃, 48hr, pH 4~5, 50℃, 100회좌우왕복/분

\*2. Control : 백피 200g(o.d), 액비 15, 1hr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 250mmol 증자 펄프 5g(o.d)

\*3. 닥나무 백피의 펙틴함량(%) = 8.80, 칼슘염침전법.

### 3.2.2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전처리후 RP처리

닥나무 백피를 저농도의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 전처리하여 얻어진 펄프에 대하여 RP 처리하였다. 펄프 수율은 75.8%였으며, 이하 본 펄프를 기준으로 하여 효소처리 효과를 검토하였다. 그림 2는 처리시간별, RP 첨가량에 따른 펄프수율을 나타낸 것이다. 기본적으로 시간과 RP 첨가량의 증가에 따라 수율이 감소할 것으로 예상하였다. 그러나, 24시간의 것은 RP 0.04%의 첨가에서 가장 낮은 수율을 나타내었지만, 이후 첨가량이 증가할수록 수율이 상승하였다. 72시간 처리에서는 RP 첨가량 증가에 따른 뚜렷한 수율 저하는 없었다. 48시간 처리에서는 RP 첨

가량 증가에 따른 규칙적인 펄프수율의 저하를 확인할 수 있었다. 따라서, 48시간의 RP처리가 가장 적합한 것으로 판단되었다. 48시간의 조건에서 액비와 RP 첨가량을 달리 하였을 때의 수율, 백색도, Kappa가 및 팩틴을 표 2에 나타내었다. 펄프수율은 전체적으로 액비 10의 것이 20의 것보다 낮게 나타났으나, Kappa가는 약간 높았다.

효소처리의 팩틴제거 효능을 확인하기 위하여 닥나무 백피,  $K_2CO_3$  전처리 펄프 그리고 전처리후 효소처리 펄프의 팩틴함량을 측정하였다. 닥나무 백피는 8.8%,  $K_2CO_3$  증자후 펄프는 1.15%로서 많은 양의 팩틴이  $K_2CO_3$  증자에 의해 제거되었다. 액비 10에서의  $K_2CO_3$  증자후 효소 무처리 펄프의 팩틴함량은 0.8%, 효소 0.04%첨가 처리는 0.4%, 효소 0.08% 첨가 처리는 0.37%로 나타났다. 효소 0.4% 첨가처리에 의해 잔존하는 팩틴의 양이 절반으로 줄어들어 RP의 팩틴에 대한 효소활성을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 미측정한 액비 20에서도 유사할 것으로 생각되었다. 이처럼 효소처리에 의한 잔존 팩틴의 제거 효과는 섬유 결합력을 높여주어 한지의 강도향상으로 나타날 것으로 생각되었다. 따라서, 대량의 닥나무 백피를 상술한  $K_2CO_3$  전처리 후 효소처리의 최적조건으로 처리하고, 초지하여 효소처리에 의한 한지의 강도적 변화를 확인하고자 하였다.

### 3.3 백피의 대량처리와 제조된 한지의 물성

대량의 닥나무 백피를  $K_2CO_3$ 로 증자하고 얻어진 펄프는 소용량 실험으로 확인된 조건에서 팩틴분해효소인 RP 0.16%로 처리하였다. 그 결과 처리후의 수율은 92.2%(on 정선펄프)를 나타내었다. 한편, 효소처리 펄프는 미처리의 경우에 비하여 해섬이 용이하였다. 이들 해리된 펄프를 이용하여 평량 20g/m<sup>2</sup>, 40×25cm 크기의 한지를 제조하였다. 효소처리하여 제조한 한지는 미처리에 비하여 백색도가 약간 낮았으나, 열단장 및 내절강도와 같은 물성은

표 3. 효소처리 및 미처리 한지의 백색도 및 강도적 특성

	효소 미처리	효소처리
백색도 (ISO)	51.8	49.2
열단장 (km)	5.5	7.1
내절도 (회)	2,210	4,439

\* 평량 : 20g/m<sup>2</sup>

뛰어났다. 특히 내절강도는 효소 미처리의 2배에 달하였다. 이러한 뛰어난 강도적 특성은 상술한 것처럼 효소처리에 의하여 수율 및 Kappa가의 감소는 적으나, 섬유의 결합에 불리한 부분이 제거되어 지합이 향상된 것에 그 원인이 있다고 생각되었다.

#### 4. 결론

시판 펙틴분해효소를 닥나무 백피에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 펙틴분해효소 단독으로는 닥나무 인피섬유의 처리가 거의 불가능하였다.
- 2) AO전처리 후 효소처리시, 펙틴분해효소 RP는 펄프수율의 저하없이 Kappa가와 펙틴을 저하시킬 수 있었다.
- 3)  $K_2CO_3$  전처리 펄프에 대한 RP처리의 적정조건은 액비 20, 48시간, 효소 사용량 0.16%으로 생각되었다.
- 4) 효소처리된 펄프는 미처리 펄프보다 고해가 용이하였으며, 강도적 특성이 뛰어났다.

#### 참 고 문 헌

1. 윤병호외 10명 공저, 임산화학실험서, 향문사, p.101(1998).
2. 박상진외 3명 공역, 목재화학실험서, 광일문화사, p.650~651(1993).
3. \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, p.653(1993).
4. 三井哲夫外 3名 共編, 農藝化學實驗書(第3卷), 産業圖書, p.1357~1358(1987).