

고지 재생 연구(제1보):

- 배합효소처리에 의한 라이너지의 탈수성 및 강도 개선 -

김정은*¹ · 류정용*¹ · 신종호*¹ · 오세균*¹

Recycling of Wastepapers (I) :

- Improvement of Drainage and Strength Properties of Testliner Through the Blended Enzyme Treatment -

Jeong-Eun Kim,*¹ Jeong-Yong Ryu,*¹ Jong-Ho Shin*¹ and Say-Kyoun Ow*¹

ABSTRACT

The blended enzymes were applied for OCC recycling system to use the selective activities of various enzymes. Cellulase and hemicellulase were very effective in terms of the strength of recycled paper. The effect of the addition of amylase on the drainage improvement indicates that the starch, which was used as an adhesive of corrugated container, deteriorates the drainage property in OCC recycling system. From the result of Scheffe's analysis, the combination of cellulase and amylase (50/50, w/w) were the most effective in improving the drainage properties with increased strength.

1. 서론

최근 제지산업에서는 재생섬유 사용량의 증가로 인한 품질저하 및 탈수부하 등의 공정트러블 개선을 위해 고지의 재생처리에 효소를 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 효소는 아미노산이 긴 사슬모양으로 펩타이드 결합을 한 단백질로서, 주로 fungi나 bacteria 등에 의해 만들어지며 높은 생분해성과 기질 특이성을 지니고 있어 각종 화학반응의 촉매와도 같은 역할을 한다. 이러한 효소의 특성을 활용하여 거둬들인 건조 및 재습윤 처리로 인해 각질화된 고지에 효소를 처리함으로써 섬유 표면의 팽윤성 및 유연성을 개선함에 따라 각질화

에 의한 여러 문제점을 극복할 수 있다. Pommier,¹⁾ Kantelinen²⁾ 등은 OCC 고지에 cellulase 및 hemicellulase 효소를 각각 처리함으로써 여수도 개선효과가 있음을 보고하였으며, 이러한 여수도의 상승은 효소가 비표면적이 큰 미세섬유와 섬유 표면의 외부 피브릴을 선택적으로 가수분해시킴으로써³⁾ peeling effect를 얻기 때문이라고 설명하였다.^{4,5)} 또한 이러한 반응기작을 통해 효소가 작용하게 되면 강도적 성질의 손실 없이 탈수성이 향상될 수 있을 뿐만 아니라, 효소 전처리로 섬유의 표면개질을 유도한 후 고해함으로써 재생지의 강도개선효과를 얻을 수 있다고 하였다. 따라서 Jackson⁶⁾ 등은 적절한 투입위치를 선정, 효소를 투입한 후 고해하는 것이 섬유 유연성 및

*¹ 한국화학연구소 펄프제지연구센터 (Pulp and Paper Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Taejŏn 305-606, Korea).

해리 촉진작용을 통한 재생펄프의 탈수 및 강도적 성질 개선에 효과적임을 보고하였다.

그러나, 골판지 원지의 제조시 원료로 사용되는 골판지 고지는 다량의 무기물과 각질화된 미세섬유 등을 포함하고 있을 뿐만 아니라, 최근 Lascaris 등^{7,8)}이 보고한 바와 같이, 골판지 고지 내에 존재하는 전분계 접착제가 재생시 물에 팽윤되어 심각한 탈수부하를 유발하기 때문에 기존에 사용하는 cellulase 또는 hemicellulase계 효소만으로는 효소의 적용효과를 충분히 발현하지 못하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 고지 전건 중량당 2%의 전분이 접착제로 사용된 골판지를 재생함에 있어, 재생펄프의 탈수성 및 강도적 성질을 개선하기 위해, 효소가 고도의 기질 특이성을 갖기 때문에 효소별 작용기작이 서로 다르다는 점에 착안하여 기존의 단독효소 처리를 개선한 3종의 효소배합 처리를 실시하였으며, 이에 따른 재생 펄프 물성개선의 상승효과를 관찰하고자 하였다. 효소는 탄수화물 분해효소들인 cellulase와 hemicellulase, 그리고 amylase의 효소 3종을 배합하여 사용하였으며, 3성분 디자인 방법⁹⁾을 적용하여 상기 효소들의 최적 배합비율을 선정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

안산소재 태림포장(주)에서 제조된 양면 골판지

제품을 고지로서 사용하였다. 단독 효소를 사용할 때와 비교하여 배합효소의 처리시 재생 골판지 원지의 강도 및 탈수변화를 관찰하는 목적으로 다음의 효소 3종을 배합, 골판지 고지 펄프에 처리한 후, 각각의 탈수속도 및 물성변화를 분석하여 효소의 최적 배합비율을 확립하고자 하였다. 효소로는 endo-cellulase가 주를 이루는 cellulase (Pergalase A-40, 2500 IU/ml as CMCase, *Trichoderma Longibrachiatum*, Ciba-Geigy사)와 xylanase가 주를 이루는 hemicellulase (Irgazyme 10A-X4, *Trichoderma Longibrachiatum*, Ciba-Geigy사) 및 endoamylase가 주를 이루는 amylase(Termamyl LS, 120KNU/g, *Bacillus Licheniformis*, NOVO Nordisk사)의 3종을 사용하였으며, 최적 배합비를 결정하기 위해서 Table 1과 같이 3종의 효소들을 배합하여 시험하였다. 효소배합에 따른 재생지의 물성변화 및 탈수속도는 공식 [1]에 나타난 Scheffe의 분석법⁹⁾을 이용하여 평가하였다. 이를 위해서 먼저 Table 1에 나타난 바와 같이 10종류의 배합비에 따른 배합효소를 첨가한 재생지의 물성을 측정하고, 이 가운데 7가지, 즉 배합비 1~7번의 측정치를 식 [1]에 대입하여 세 가지 효소의 분율에 따른 물성 계산에 필요한 계수 b1~b7을 구하였다. 이는 삼각선도에서 꼭지점 3개와 각각의 꼭지점의 중간점 3개, 그리고 가운데 점 1개에 해당되는 계수를 의미한다. 이러한 방법으로 얻어진 공식 [1]의 계수를 이용하여 임의 배합상태에서의 물성을 계산하고, 그 결과를 삼각좌표 상에 등고선으로 도시하였다. 또 직접

Table 1. Blend compositions of enzymes for three-components simplex design

Blend No.	Fraction of components			Response (Y)
	Cellulase (A)	Hemicellulase (B)	Amylase (C)	
1	1	0	0	Y ₁
2	0	1	0	Y ₂
3	0	0	1	Y ₃
4	1/2	1/2	0	Y ₁₂
5	1/2	0	1/2	Y ₁₃
6	0	1/2	1/2	Y ₂₃
7	1/3	1/3	1/3	Y ₁₂₃
8	2/3	1/6	1/6	Y ₁₁₂₃
9	1/6	2/3	1/6	Y ₁₂₂₃
10	1/6	1/6	2/3	Y ₁₂₃₃

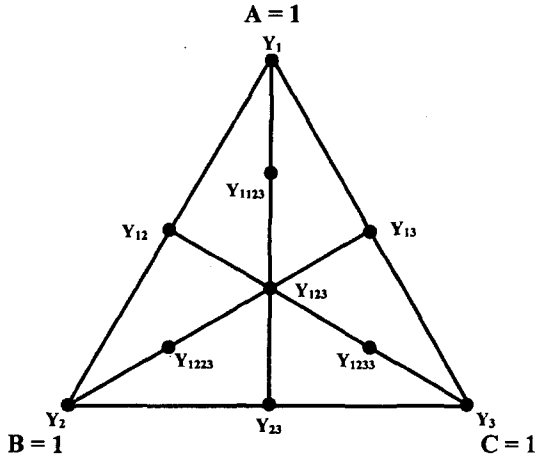


Fig. 1. Positions of the blend components at triangular coordinate.

측정한 3가지 효소 배합물의 배합비에 따른 배합비 8~10번의 실제 측정치와 계산치를 비교하여 본 분석법의 신뢰성을 평가하였다. 실험에 사용된 효소 배합물 10가지의 삼각선도 내 위치를 Fig. 1에 나타내었다.

$$Y = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6BC + b_7ABC \quad (1)$$

$$b_1 = Y_2$$

$$b_2 = Y_2$$

$$b_3 = Y_3$$

$$b_4 = 4Y_{12} - 2(Y_1 + Y_2)$$

$$b_5 = 4Y_{13} - 2(Y_1 + Y_3)$$

$$b_6 = 4Y_{23} - 2(Y_2 + Y_3)$$

$$b_7 = 27Y_{123} - 12(Y_{12} + Y_{13} + Y_{23}) + 3(Y_1 + Y_2 + Y_3)$$

2.2 실험방법

저농도 펄퍼를 이용하여 골판지 고지 200g에 효소 0.05%를 첨가하여 농도 3%, 온도 45℃, pH 6.5의 조건으로 15분간 해리하였다. 효소의 반응시간을 주기 위하여 해리된 고지는 50rpm의 저속 교반기를 사용하여 온도 45℃를 유지하여 30분간 숙성시켰다. 충분한 효소의 반응이 이루어진 지료를 325메쉬 와이어를 이용하여 10% 농도로 농축시킨 후 PFI-mill (NORAM G3-45, H. E. Messmer, Ltd., Canada)을 이용하여

온도 20℃에서 2700회전시키는 조건으로 고해하였다. 효소 배합비를 달리하여 처리한 각각의 지료를 평량 150g/m²로 초지하였고, 이때 소요되는 탈수시간을 측정하여 비교하였다. TAPPI 표준시험법 T 403 om-85와 T 818 om-87에 의거하여 수초지의 파열강도와 압축강도를 각각 측정하였으며, 효소처리에 따른 섬유장 및 미세섬유 함량의 변화를 Fiber Quality Analyzer (FQA, OpTest Equipment사, Canada)를 사용하여 분석하였다. 또한, amylase의 전분 분해능을 확인하기 위해 amylase로 처리, 숙성시킨 지료를 원심분리하여 상등액을 취한 후, 요오드 지시약 (Iodine indicator (KI+I₂))을 사용하여 정색반응을 시킨 다음, 잔류 전분량을 자외선 분광분석기 (UV spectrophotometer, UV-160A, Shimadzu, Japan)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 배합효소처리에 따른 섬유장 변화

효소 배합비에 따른 골판지 고지의 장섬유 및 미세섬유의 함량을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 효소 종류 및 배합비에 따른 미세분 변화는 무시할 만한 정도로서 처리조건에 따른 유의성이 나타나지 않았다. 그러나, 지료에 효소를 처리함으로써 효소를 첨가하지 않은 경우보다 0.2mm 이하의 미세섬유분은 감소하였으며 0.2-0.8mm의 장섬유분은 오히려 증가함을 알 수 있었다. 이는 섬유장이 0.2mm 이하인 미세섬유의 경우, 효소의 분해작용에 의해 FQA에서 검출되지 않는 75μm 이하로 작아진 반면, 0.2mm 이상의 장섬유분의 경우는 섬유자체의 절단보다는 fibrillation이 주로 발생하며, 형성된 fibril이 peeling off현상에 의해 절단될지라도 다시 효소에 의해 쉽게 분해되기 때문인 것으로 생각된다. 결과적으로, 효소처리로 인하여 고지의 장섬유분이 증가하고, 탈수저해성분인 미세섬유의 함량이 상대적으로 감소함을 확인하였다. 이는 탄수화물 분해 효소가 비표면적이 큰 미세섬유와 섬유표면의 외부 피브릴을 선택적으로 가수분해한다는 Lee 등³⁾의 결과로도 입증할 수 있다.

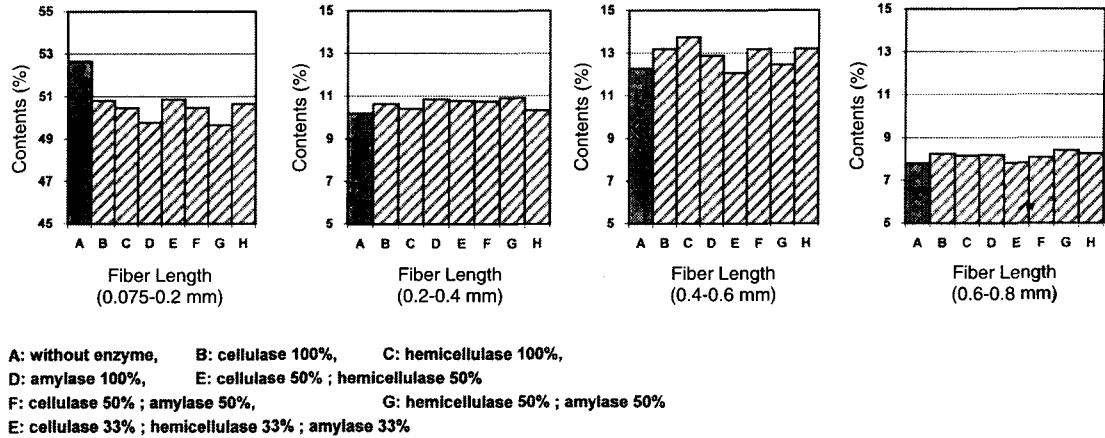


Fig. 2. Arithmetic fines contents according to the blending ratios of enzymes.

3. 2 미세분 함량과 탈수시간과의 관계

효소처리에 따른 지료의 미세분 함량과 탈수시간과의 상관관계를 Fig. 3에 나타내었다. Cellulase와 hemicellulase를 배합한 경우 첨가량에 따라 탈수속도는 전체 배합비 영역에서 큰 변화를 나타내지 않은 반면, cellulase 또는 hemicellulase에 각각 amylase를 배합하였을 때에는 amylase의 배합비가 증가할수록 탈수속도가 향상됨을 확인할 수 있었다. 특히, amylase의 배합비가 50%이상으로 증가하면 미세분 함량이 크게 변화하지 않음에도 불구하고 탈수속도가 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 미세분 이외에 FQA로 측정되지 않는 또 다른 탈수저해물이 존재하여 고지의 탈수속도를 저해하고 있음을 의미한다. 골판지의 접착에 사용되는 전분 접착제는 건조되어 경화된 후, 고지의 해리과정에서 분쇄되며 편광을 복굴절시키지 않는 이유로 FQA로 측정할 수 없는 특징이 있다. 선택적으로 가수분해시킬 수 있는 amylase의 첨가에 의해 탈수성이 향상되는 Fig. 3의 결과는 골판지 고지 내에 접착제로 사용된 전분을 amylase가 분해함에 따라 비롯된 결과로 판단된다. 이러한 amylase의 전분 분해능을 확인하기 위해 자외선 분광분석기 (UV spectrophotometer, UV-160A, Shimadzu, Japan)로 잔류 전분량을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 예상한 바와 같이, amylase를 첨가함으로써 지료 내의 잔류 전분량이 현격히 감소함을 알 수 있었다. 이로써 골판지의 접착제로 사용되어 고지 재생시 해리·팽윤된

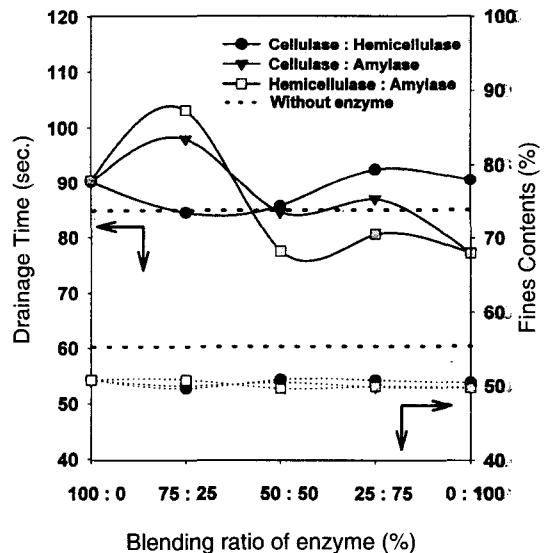


Fig. 3. Change of drainage time and fines contents as a function of blended enzymes.

상태로 지료 내에 잔존함으로써 심각한 탈수부하를 유발하는 전분을 amylase로 분해시키는 것이 골판지 고지의 재생시 탈수성 향상에 대단히 효과적임을 알 수 있었다.¹⁰⁾

3. 4 종이의 물성 변화

종이의 밀도는 펄프의 유연성, 고해조건 및 고

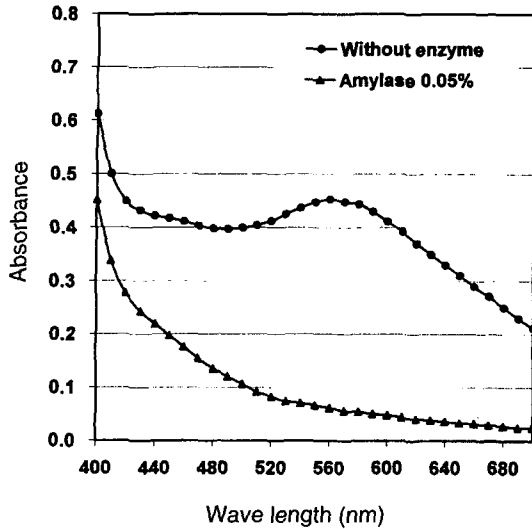


Fig. 4. The effect of amylase on starch content in KOCC stock.

해도 등에 의해 결정되며 섬유간 결합과 밀접한 관계가 있기 때문에 강도적 성질에 중요한 영향을 미친다. Fig. 5는 효소 배합비에 따른 종이의 밀도를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, 효소를 처리함으로써 효소의 종류에 관계없이 종이 조밀해지는 것을 알 수 있었으며, 이러한 경향은 효소처리를 실시함으로써 고지의 해리가 촉진되고 각질화된 섬유의 유연성이 회복되었기 때문으로 판단된다. 이때 cellulase 및 hemicellulase와 amylase의 작용기구에 대하여 cellulase와 hemicellulase는 각질화된 섬유의 팽윤

을 유도하여 섬유 자체의 유연성을 회복시킨 반면, amylase는 섬유표면을 도포하고 있던 딱딱한 전분필름을 분해시킴으로써 재생섬유의 유연성을 증가시켰다고 추측된다.

효소 배합비에 따른 재생 수초지의 과열강도를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서와 같이 cellulase와 hemicellulase를 배합처리한 경우 전반적인 강도향상 효과를 볼 수 있었으며, cellulase와 hemicellulase 모두 amylase의 배합비가 증가함에 따라 점차적으로 강도가 저하되어 그 배합비가 50%이상일 경우에 급격한 강도저하 현상을 나타내었다. Fig. 5에 언급한 바와 같이, 해리시 효소를 투입함에 따라 효소의 종류에 관계없이 재생지의 밀도가 모두 증가하였으나, Fig. 6의 종이 과열강도 변화는 효소간에 다른 양상을 나타내는 점에 대하여 다음과 같은 설명이 가능하다. Cellulase나 hemicellulase가 각질화된 섬유의 팽윤을 유도하여 재생지의 강도를 향상시킨 반면, amylase는 섬유표면의 전분 필름을 분해하여 재생지의 밀도를 증가시켰으나 이와 함께 섬유간 결합을 촉진시키는 전분이 제거됨에 따라 amylase의 배합비가 지나치게 높아지면서 종이의 강도가 다소 저하되었기 때문에 유사한 밀도의 재생지 강도가 효소의 종류에 따라 차이를 보였다고 판단된다. 이로써 cellulase와 hemicellulase를 단독 또는 배합 처리시 강도향상에 효과적이었으며, 이 효소들 각각에 강도향상 효과를 나타내지 못하는 amylase를 배합하여도 일정 비율까지는 강도향상 효과가 유지됨을 알 수 있었다.

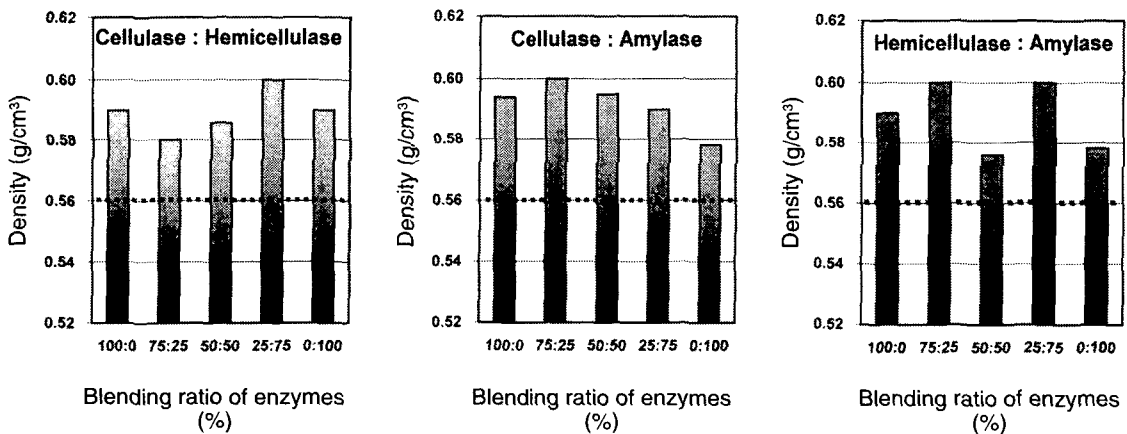


Fig. 5. The density of test liner as a function of blended enzymes.

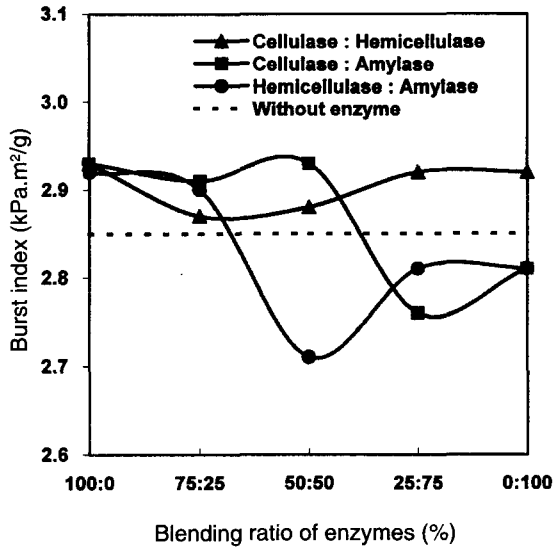


Fig. 6. The effect of blended enzyme on the burst index of test liner.

3.5 효소 3종의 최적 배합비 선정

Fig. 7은 효소 배합처리에 따른 지료의 탈수성 및 재생 수초지의 강도변이를 삼각선도로 나타낸 그래프이다. 실선은 파열강도를 나타낸 것으로, cellulase와 hemicellulase의 배합비가 증가할수록 향상되었으며, 특히 cellulase를 amylase와 배합 적용할 때 가장 우수한 파열강도를 보였다. 점선은 탈수시간을 나타낸 것으로, cellulase 또는 hemicellulase의 배합비가 증가할수록 탈수속도가 저하되는 양상을 확인하였다. 특히 hemicellulase의 배합비가 증가할수록 탈수속도가 급격히 감소하다가, amylase의 배합비가 50%이상 첨가됨에 따라 다시 증가함을 알 수 있었다. 이로써 골판지 고지 재생시 가장 문제시되고 있는 탈수부하 및 강도저하를 효과적으로 개선시킬 수 있는 효소의 최적 배합비는 cellulase와 amylase를 50:50으로 배합하였을 경우임을 알 수 있었다.

4. 결론

골판지 고지 재생시 탈수 및 강도 개선을 목적으로 단일 효소를 적용하는 기존의 일반적인 처리법과는 달리, 효소의 선택적인 기질특이성에 기초

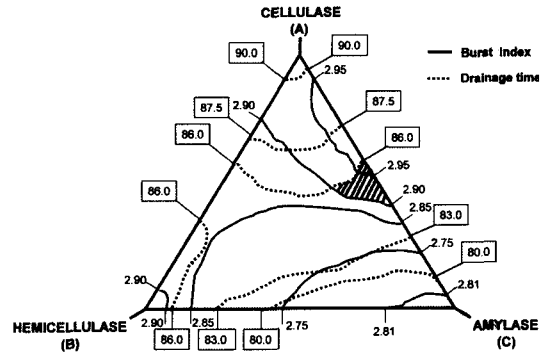


Fig. 7. Contour plot of the burst index of test liner and drainage time of KOC pulp at triangular coordinate.

하여 효소배합을 통한 골판지 고지펄프의 강도 및 탈수성 개선의 상승효과를 탐색하는 목적으로 cellulase계와 hemicellulase계, 그리고 amylase계의 3종의 탄수화물 분해효소를 배합비를 달리하여 적용하였다. 그 결과 효소를 처리한 경우가 효소를 처리하지 않은 경우보다 효소의 종류 및 배합비에 관계없이 전체적인 미세섬유 함량이 감소됨을 알 수 있었다. 골판지 고지에 amylase를 첨가함에 따라 고지 펄프의 탈수성이 크게 향상되는 사실로부터 전분 분해능을 갖는 효소처리가 골판지 고지의 재생시 탈수성 향상에 효과적임을 알 수 있었을 뿐만 아니라, 단섬유와 무기물로 구성된 미세분 이외에 골판지 제조시 접착제로 사용된 전분이 탈수저해의 또 다른 심각한 요인임을 확인하였다. 강도적 성질은 cellulase와 hemicellulase의 배합비가 증가함에 따라 향상됨을 보였다. 배합효소 처리에 의한 탈수 및 강도적 성질 변화를 바탕으로 삼각선도를 통한 Scheffe의 분석법을 이용한 결과 cellulase와 amylase를 50 : 50으로 배합하였을 경우 탈수성 및 강도개선에 가장 효과적임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구의 일부는 청정생산기술개발사업(TS-9706)과 환경부 G7 연구사업(HG-9706)의 연구비지원으로 수행되었습니다. 연구비의 일부를 지급하여 주신 동일제지(주)에 감사드립니다.

인용문헌

1. Pommier, J. C., Fuentes, J. L., and Goma, G., Tappi J., 72(6):187(1989).
2. Kantelinen, A., Jokinen, O., and Pere, J., Biological Sciences Symposium, 267(1997).
3. Lee, S. B. and Kim, I. H., Biotechnol. Bioeng., 25(1):33(1983).
4. Chanzy, H. and Henrissat, B., Federation of European Biochemical Societies letters, 184(2):285(1985).
5. Paquot, M., Thonart, P., Jacquemin, P., and Rassel, A., Holzforschung, 35(2):87(1981).
6. Jackson, L. S., Heitmann, J. A., and Joyce, T. W., Tappi J., 76(3):147(1993).
7. Lascaris, E., Forbes, L., and Lonergan, G., Biological Sciences Symposium, 271(1997).
8. Lascaris, E., Mew, L., Forbes, L., Mainwaring, D., and Lonergan, G., Appita J., 50(1):51(1997).
9. Cutrone, L., Computer Techinques in "Principles of Paint Formulation," Ed. Woodbridge, R., p. 110, Blackie & Son Ltd., London(1991).
10. Ow, S.-K., Han, S. H., Shin, J.-H., Ryu, J.-Y., Kim, J.-E., Kim, J.-D., and Jeon, H.-K., Korean pat. Appl. No. 98-10044(1998).