

고지재생연구(제7보)

- 지료조성이 효소 활성에 미치는 영향 -

여 성 국 · 류 정 용 · 신 중 호[†] · 송 봉 근 · 오 세 균

Recycling of Wastepaper (VII)

- The Effect of Stock Composition on Enzyme Activity -

Sung-Kook Yeo, Jeong-Yong Ryu, Jong-Ho Shin[†],
Bong-Keun Song, and Say-Kyoun Ow

ABSTRACT

Effect of furnish on enzyme activity was investigated by using the three components (cellulose, enzyme, and cationic polyelectrolyte) model papermaking system. Avicel was used as a cellulose model compound to observe the effect of adsorption and desorption of enzyme with other component and the resultant change of particle size. As an experimental result, the enzyme loses considerably its apparent activity due to the adsorption onto cellulose and cationic polyelectrolyte.

Activities of enzyme applied to the actual papermaking stocks having controlled fiber length showed different behavior in terms of pulp species, UKP and KOCC stocks. That is, the enzyme activity in UKP was increased as fines content increased, however, vice versa in KOCC stock. This result can be considered to be the existence of various contaminants included in the fines of KOCC. The effect of possible contaminants such as inorganic materials, calcium ion, surfactant, and conductivity on enzyme activity were also investigated.

1. 서 론

효소는 주로 균이나 박테리아 등에 의해 만들어지는 약 20종의 아미노산들이 펩타이드 결합에 의해 중합된 단백질로서, 기질 특이성과 분해·합성

및 변성 등의 능력을 지니고 있어 각종 반응의 촉매 역할을 한다. 이러한 효소의 특성을 이용하여 종이 원료인 각종 지료에 cellulase를 중심으로 하는 목질 섬유소 분해 효소를 처리함으로써 최종 지제품의 물성향상 및 문제점 극복을 도모할 수

• 한국화학연구소 펄프제지연구센터(Pulp and Paper Research Center (PPRC), Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), P.O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-606, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: jhshin@pado.kRICT.re.kr

있다.

Pommier¹⁾와 Kantelinen 등²⁾은 골판지 고지(Old Corrugated Container, OCC)에 셀룰라아제 및 헤미셀룰라아제를 각각 처리함으로써 여수도 개선효과가 있음을 보고하였으며, Sohn 등³⁾도 백상지 제조시 셀룰라아제를 사용함으로써 종이 내 충전물의 함량을 높이면서도 내부결합강도를 증가시키는 방법에 대해 발표한 바 있다. 이러한 효과는 비표면적이 큰 미세섬유와 섬유표면에 존재하는 외부 피브릴을 효소가 선택적으로 가수분해시키는 필링효과(peeling effect)⁴⁻⁶⁾를 얻기 때문이라고 설명하였다.

또한 전분계 접착제를 포함하고 있는 골판지 고지의 재생시 고지 중량대비 2% 이하의 구성비를 갖는 Stein-Hall 제조방식의 전분 중 미호화 전분이 물에 팽윤되어 30% 이상의 탈수부하를 추가로 유발하기 때문에 셀룰라아제 또는 헤미셀룰라아제 계 효소 이외에 전분 분해효소인 아밀라아제를 사용함으로써 탈수성을 향상시키는 연구들이 보고되고 있다.⁷⁻¹¹⁾ 이처럼 최근 제지산업에서는 고지 사용량의 증가로 인한 품질저하 및 탈수부하 등과 같은 공정상의 문제점들을 개선하기 위해 효소를 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

효소가 일정조건에서 일정시간 동안에 기질을 분해시키는 능력을 역가라 하며 이는 효소의 활성 정도를 나타낸다. 효소가 작용하는 동안 초기의 효소역가를 그대로 유지시킴으로써 반응속도를 지속하는 것이 중요하지만, 크게 2가지 이유로 인해 효소는 활성을 상실해 간다. 즉, 첫째는 열에 의한 실패이고, 둘째는 효소가 기질 또는 반응계 내의 불순물에 강하게 흡착함으로써 결과적으로 역가를 상실하는 것이다.¹²⁾ 따라서 기질에 대한 효소의 흡·탈착을 용이하게 함으로서 효소의 작용속도를 유지시키기 위한 연구들이 발표되고 있는 바, 효소와 계면활성제를 혼합하여 함께 사용하는 방법¹³⁻¹⁴⁾이 가장 일반적이며, 합성고분자에 효소를 고정화하거나,¹⁵⁻¹⁷⁾ 효소와 계면활성제를 공유결합시키는 방법¹⁸⁾ 등이 있다.

효소를 적용하는 지료 내에는 기질인 펄프 이외에도 무기 충전제류와 합성고분자류, 그리고 청수와 백수 중에 다양한 용존물질이 존재하게 되며 이러한 불순물들이 결과적으로 효소의 역가를 저하시킬 수 있으므로 기대한 만큼의 효과를 거둘 수 없는 경우가 많다.

본 연구에서 검토한 국산 골판지 고지(Korean

Old Corrugated Container, KOCC) 재생공정에는 원료물질 이외에도 잡종 고지들로부터 유래된 다양한 불순물들이 다량 함유되어 있기 때문에⁷⁾ 효소의 역가에 미치는 영향은 더욱 크다고 볼 수 있으며, 이러한 지료조성의 차이점이 효소적용 결과의 재현성을 감소시키는 원인 중의 한 가지로 판단된다.

본 연구에서는, 지료조성에 따른 효소의 적용효과를 예측하기 위한 기초자료를 얻기 위해 지료 조성 중 각각의 성분들이 효소역가에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 효소와 양이온성 고분자 및 셀룰로오스의 3성분간에 존재할 수 있는 상호작용의 효과를 우선적으로 검토하였으며, 섬유장이 다른 지료에 효소를 적용하였을 때의 역가변화를 조사하였다. 그 외에도 충전제와 계면활성제의 종류 및 함량, 그리고 백수의 전기전도도 및 칼슘경도가 효소의 역가에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

펄프로서는 미표백 크라프트 펄프(Unbleached Kraft Pulp, UKP)를, 고지원료로는 동일제지(주)의 국산 골판지 고지를 100% 사용하여 제조된 testliner를 각각 사용하였으며, 흡착 실험을 위한 셀룰로오스 모델로서 평균입경 32 μm 의 아비셀(Avicel[®], microcrystalline cellulose, Merck, Germany)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 효소(Ciba-Geigy, Swiss)는 endo-cellulase가 주를 이루며 exo-cellulase와 xylanase가 배합된 것이었으며 그 물성을 Table 1에 나타내었다. 양이온성 고분자 전해질로는 보류향상제로 사용되고 있는 DR-3000[®] (유니코(주), 한국)을 사용하였으며, 무기 충전제로는 클레이, 탈크, 중질탄산칼슘, 이산화티탄, 제올라이트, 그리고 실리카의 6종을 사용하였다. Na_2SO_4 를 사용하여 전기전도도를 조절하였으며, 경도조질에는 CaCl_2 를, 그리고 계면활성제는 Tween series로서 Tween[®] 20, 40, 60, 80 (Aldrich Chem. Co., Ltd., USA)을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of enzyme used in this work

pH	4.8
Activity	2500 IU/mL as CMCase
Appearance	Amber liquid

2.2 실험방법

효소와 양이온성 고분자가 단독 또는 동시에 존재할 때 섬유에 대한 흡착과 그로 인한 효소의 역가변화를 검토하기 위해 셀룰로오스 섬유의 모델로서의 아비셀과 효소인 셀룰라아제, 그리고 양이온성 고분자 전해질의 3성분 시스템을 우선적으로 고려하였다. 입도 측정기(Mastersizer X, Malvern, UK)를 사용하여 흡착 유·무와 흡착의 정도를 아비셀의 입도변화로써 관찰하였다. 효소와 양이온성 고분자의 투입량을 변화시켰으며, 효소와 양이온성 고분자의 투입량을 각각 1%와 0.04%로 고정시킨 조건하에서 아비셀 현탁액에 대한 효소와 고분자의 투입순서를 변화시켰다. 각각의 조건마다 반응액의 환원당과 원심분리한 여액의 잔류효소역가를 Avicelase로서 dinitrosalicylic acid (DNS) method¹⁹⁾에 의거하여 자외선 분광분석기(UV Spectrophotometer, UV-160A, Shimadzu, Japan)로 측정하였다.

섬유장이 효소 활성화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 미표백 크라프트 펄프(UKP)를 300 mL CSF를 갖도록 고해한 후 미세분 제거기(KRICT Fines Removal Apparatus, Model F-101, Korea)를 사용하여 3종류의 섬유장에 따른 지료를 조성하였다. 분리된 섬유장은 80 mesh 이상과

80-200 mesh, 그리고 200-325 mesh이었다. 섬유장별 지료 각각에 대하여 아비셀의 경우와 동일한 실험을 행한 후 효소의 역가를 측정하였다. 또한 UKP와 KOCC를 200 mesh 이상의 장섬유분과 200 mesh 이하의 미세분으로 분리한 후 장섬유에 미세분을 10, 20, 30%의 함량으로 혼합하고 효소와 반응시켜 효소의 역가를 측정하였다.

펄프와 고분자 전해질이 효소의 역가에 미치는 영향 이외에, 무기물과 지료의 경도 및 전기전도도, 그리고 계면활성제 등의 영향을 측정하였다. 즉, 6종의 무기충전물 각각을 UKP 전건중량대비 0, 5, 10, 15, 20 및 100%의 함량으로, 지료의 경도는 0, 100, 200, 400, 600, 800 및 1000 ppm으로, 전기전도도는 0, 500, 1000, 1500, 2000, 4000, 6000, 8000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로, 그리고 계면활성제는 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0%의 함량으로 각각 첨가, 또는 조절하여 반응시킨 후 효소의 역가를 측정하였다.

아비셀과 효소, 그리고 양이온성 고분자 전해질로 구성된 3성분 시스템 내에서의 상호작용을 살펴보기 위해 효소와 양이온성 고분자 전해질의 투입순서를 Table 2에 나타낸 바와 같이 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착의 영향

효소와 양이온성 고분자 전해질이 지료 내에 동시에 존재할 때 셀룰로오스 섬유/효소/고분자의 3 성분간에 발생할 수 있는 흡착을 셀룰로오스의 모

Table 2. Addition procedures of enzyme and CPAM

Procedure	1st Addition ^{*4}	2nd Addition ^{*4}
A	Enzyme ^{*1}	-
B	CPAM ^{*2}	-
C	CPAM ^{*2}	Enzyme ^{*1}
D	Enzyme ^{*1}	CPAM ^{*2}
E	(Enzyme-CPAM) ^{*3}	-

*1: FL-60®, Ciba-Geige, Swiss.

*2: DR-3000®(Cationic polyacrylamide, CPAM), Unico Corp., Korea

*3: Pre-mixed solution of enzyme and CPAM.

*4: The second addition was followed by the first addition at 5 min interval.

텔로 사용한 아비셀의 입도변화로서 측정하였으며, 그 결과를 Figs. 1과 2에 각각 도시하였다.

본 실험에서 사용한 양이온성 고분자 전해질은 중량평균 분자량이 약 800만의 4급 암모늄기를 갖고 있는 고분자 전해질로서 보류항상용 고분자 첨가제로 널리 쓰이고 있는 상업화된 제품이었다. 따라서 Fig. 1. (A)에서 알 수 있는 바와 같이, 평균입경이 약 $32 \mu\text{m}$ 정도인 아비셀 입자들을 용이하게 응집시킬 수 있을 뿐만 아니라, 고분자 전해질의 양이 증가함에 따라 응집체의 입도 또한

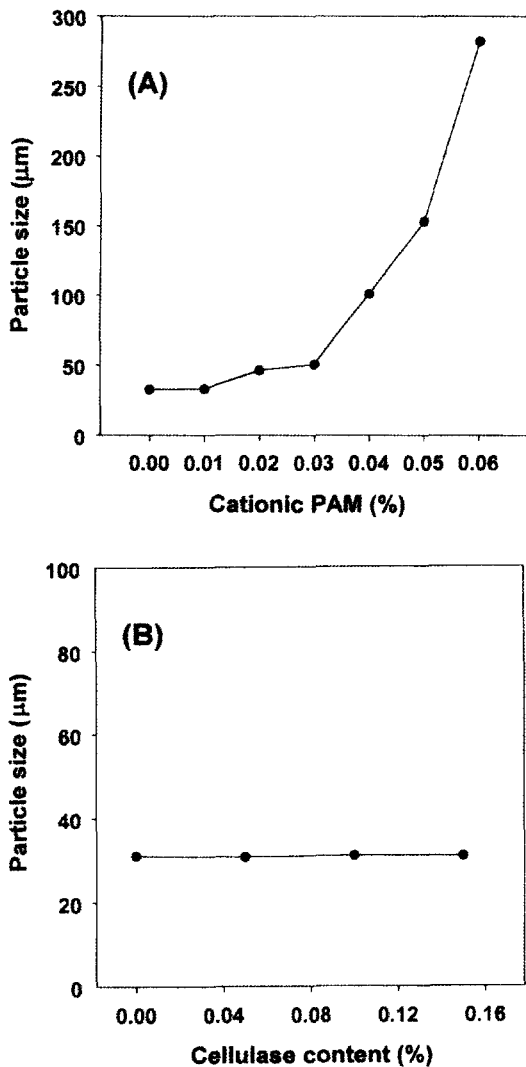


Figure 1. Dependence of particle size of avicel on the amount of (A) cationic polyelectrolyte and of (B) enzyme.

증가하고 있다. 즉, 응집현상 중 bridge model²⁰⁾에 의한 전형적인 응집거동을 보여주고 있는 Fig. 1. (A)는 셀룰로오스 표면에 양이온기를 갖는 거대 고분자가 상당량 흡착되어 있는 것을 의미하며, 이와 같이 흡착된 표면에 효소가 작용한다고 가정하면, 셀룰로오스만을 선택적으로 공격하는 셀룰라아제의 반응효과는 필연적으로 감소할 것으로 생각된다.

셀룰라아제가 갖는 흡착능력을 조사하기 위해 셀룰라아제 투입량에 따른 아비셀의 입도변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1. (B)에 나타내었다. 일반적으로 셀룰라아제는 양이온과 음이온을 동시에 갖고 있는 양쪽성 고분자이므로²¹⁾ 흡착과 그로 인한 아비셀의 응집을 어느 정도 예상하였으나 응집으로 인한 아비셀의 입도증가는 전혀 관측되지 않았다. 이는 셀룰라아제가 셀룰로오스 표면에 흡착하는지 여부는 Fig. 1. (B)의 결과로는 알 수 없으나, $32 \mu\text{m}$ 정도의 평균입경을 갖는 아비셀을 응집시킬 능력이 없음을 보여 주는 것이다.

전술한 Fig. 1의 결과는 효소와 양이온성 고분자 전해질이 각각 개별적으로 아비셀에 흡착함으로써 발생하는 입도변화를 관측한 것이나, 셀룰로오스/효소/고분자의 3성분이 동시에 존재할 경우 이들 각 성분간의 상호작용을 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 상호작용을 살펴보기 위해 효소와 양이온성 고분자 전해질의 투입방법을 Table 2에 나타낸 바와 같이 5가지로 변화시켰다.

Table 2. (A)와 같이 아비셀 현탁액(1%)에 효소만을 투입한 경우는 효소가 미세분 응집에 미치는 영향이 없다는 것을 Fig. 2의 결과로부터 다시 한 번 확인할 수 있었으며, 양이온성 고분자 전해질만을 첨가하면 응집이 발생하여 아비셀의 평균입도가 약 $100 \mu\text{m}$ 전후로 증가한다(Table 2. (B)).

고분자를 먼저 투입하여 5분 간 충분히 교반한 후 효소를 첨가한 (C)의 경우를 살펴보면 고분자만을 첨가한 경우와 응집된 아비셀의 입도가 거의 동일하였다. 이는 양이온성 고분자 전해질이 셀룰로오스 표면에 일단 흡착하여 입자간 가교를 이룬 후에는 효소가 첨가되어도 응집에 영향이 없음을 보여 주는 것이다. 그러나, (C)와는 반대의 순서로 첨가한 (D)의 경우, 즉 효소를 먼저 투입하여 5분 간 교반한 후 고분자를 첨가하면 아비셀의 응집 정도가 저하되는 것을 알 수 있다. 이러한 현

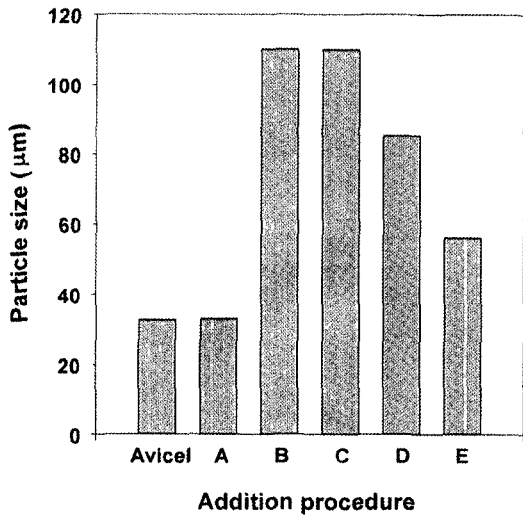


Figure 2. Effect of addition procedures of cationic polyelectrolyte and enzyme on the particle size of avicel: Addition procedures were listed in Table 2.

상은 크게 2가지 이유로 설명할 수 있다. 우선 첨가된 효소는 기질인 셀룰로오스를 가수분해하기 위해 아비셀 표면에 흡착되어 분포하고 있기 때문에 나중에 첨가된 고분자가 흡착할 수 있는 면적은 그만큼 감소할 것으로 생각된다. 둘째, 셀룰로오스 표면을 공격하여 가수분해 반응을 종료한 효소는 또 다른 반응을 위해 일단 표면에서 탈착된다. 즉, 효소는 기질의 표면에서 흡·탈착을 반복하게 되는데 탈착된 상태에서 양이온성 고분자 전해질과 접촉하게 되면 고분자에 의해 효소가 흡착되고 결과적으로 아비셀의 응집에 사용되어야 할 고분자는 아비셀 대신 효소에 의해 소모될 가능성이 있다.

전술한 2번째 가능성을 검토하기 위해 효소와 고분자를 투입하기 전에 미리 혼합한 후 5분 간 교반한 혼합액을 아비셀 현탁액에 첨가하였다. Fig. 2, (E)의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 효소를 기질인 셀룰로오스와 반응시키기 전에 고분자와 혼합하게 되면 응집효과가 현저히 감소하고 있다. 이는 고분자가 효소와 흡착하여 아비셀에 대한 응집력을 상당 부분 잃어버리는 것으로 볼 수 있다.

전술한 결과들로부터 셀룰로오스/효소/고분자의 3성분은 주로 흡착으로 이루어지는 상호작용을 하

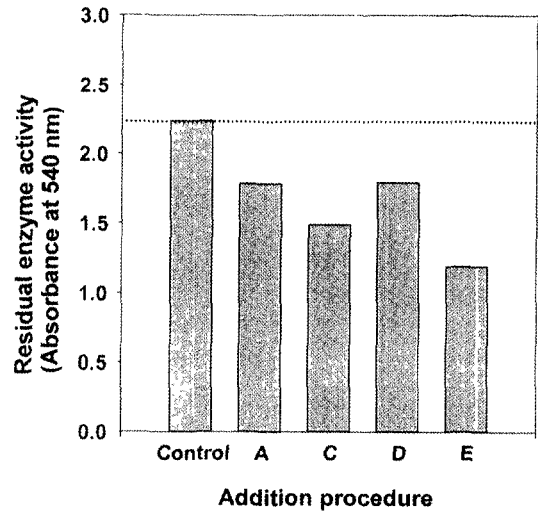


Figure 3. Effect of addition procedures of cationic polyelectrolyte and enzyme on residual enzyme activities: Addition procedures were the same as listed in Table 2.

고 있기 때문에 투입된 고분자의 일부가 미세분의 응집에 사용되지 못하고 손실됨을 알 수 있었으나, 이러한 상호흡착으로 인한 효소의 역가변화는 아직 판단할 수 없었다. 따라서 Table 2 및 Fig. 2와 동일한 투입방법으로 효소와 고분자 전해질을 첨가하고 일정시간 반응시킨 후 효소의 잔류역가를 측정함으로써 흡착으로 인한 역가변화의 정도를 규명하고자 하였다. Fig. 3에 그 결과를 도시하였으며 효소의 잔류역가를 DNS법에 의한 흡광도로서 표시하였다. 아비셀과 반응시킨 효소의 활성도(Fig. 3, (A))는 순수한 효소의 활성(Control)에 비하여 약 20% 정도 감소하였음을 알 수 있는 바, 이는 아비셀에 흡착된 후 탈착되지 못하는 효소의 양이 약 20% 정도인 것으로 생각된다. Fig. 3, (C)의 경우와 같이, 양이온성 고분자 전해질을 아비셀에 먼저 흡착시킨 후 효소를 투입하게 되면 효소의 잔류역가는 더욱 감소하여 초기 역가로부터 약 35%가 감소되었음을 알 수 있다. 이러한 현상은 고분자량의 전해질이 아비셀에 흡착시 bridge model에 의해 흡착거동을 함으로써 loop나 tail을 갖고 있으며 이 부분에 잔존하고 있는 양이온기에 효소 중의 음이온이 전기적으로 결속되기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 2, (E)에 설명한 바 있는 흡착의 효과가

역가변화에 미치는 영향을 알아보기 위해, 효소와 양이온성 고분자를 미리 혼합하고 5분 간 충분히 교반한 후 아비셀과 반응시켜 잔류효소의 역가를 측정하면, Fig. 3, (E)와 같이 초기 역가의 약 50%가 감소하였음을 알 수 있다. 이는 효소와 양이온성 고분자 전해질간에 충분한 접촉의 기회를 부여한다면 약 50%의 효소가 고분자에 흡착되어 역가를 상실할 수 있음을 보여 주는 결과로서, 고분자 전해질에 의한 흡착이 효소역가에 미치는 영향은 대단히 큰 것을 알 수 있다.

3.2 미세분의 영향

Fig. 4는 UKP의 섬유장이 잔류효소역가(B) 및 효소작용의 결과인 당 생성량(A)에 미치는 영향을 효소와 고분자 전해질의 투입방법에 따라 관찰한 결과이다. 효소 및 고분자의 투입방법은 Table 2와 동일하였으며, 섬유장은 80 mesh 이상과 80-200 mesh, 그리고 200-325 mesh의 3가지로 분리하여 사용하였다. Table 2에 설명한 모든 투입방법에 있어서 섬유장이 짧으면 짧아질수록 당 생성 및 효소역가의 잔류량이 증가하는 결과로부터, 효소가 섬유에 흡착하여 가수분해 작용을 행한 후 섬유로부터 탈착하는 공정은 단섬유의 경우가 장섬유에 비해 상대적으로 용이함을 알 수 있었을 뿐만 아니라, 단섬유화에 의한 비표면적의 증가로 효소의 기질에 대한 접촉 면적이 증가하기 때문에 가수분해 반응이 보다 적극적으로 이루어지는 것으로 생각된다.

그러나 Fig. 5에서와 같이 국산 골판지 고지용 기질로 사용한 경우는 Fig. 4에 나타난 UKP의 경우와는 정반대의 결과를 보이고 있다. 즉, 200 mesh 와이어를 사용하여 분리한 골판지 고지 미세분을 장섬유분에 인위적으로 혼합한 후 효소 처리하면 미세분 함량이 증가할수록 잔류 효소의 활성은 점차 감소하고 미세분 함량이 20%에 도달하면 미세분 무첨가 경우에 비해 45%의 역가만이 잔존하게 된다. 이는 기질로 사용된 UKP와 KOCC의 구성성분에 기인하는 결과로서, KOCC가 UKP보다 훨씬 더 많은 불순물을 함유하고 있기 때문인 것으로 사료된다.⁷⁾ 따라서 KOCC 지료 중에 포함된 다양한 불순물들에 효소가 강하게 흡착하거나 또는 효소의 역가를 실행 시키는 저해제로 작용함으로써 Figs. 4와 5에서 볼 수 있는

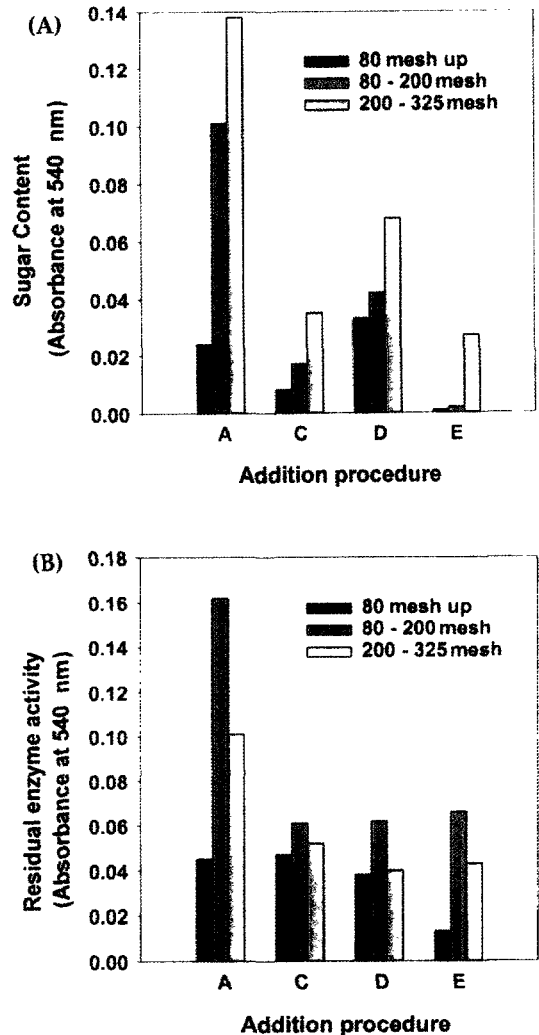


Figure 4. Effect of addition procedures of cationic polyelectrolyte and enzyme on (A) sugar content and (B) residual activities as a function of UKP fiber length: Addition procedures were the same as listed in Table 2.

상반된 결과가 발생되었다고 가정할 수 있다. 이러한 가정을 확인하기 위해 골판지 고지 재생공정 내에 존재할 수 있는 특징적인 저해요인들을 인위적으로 조성하였으며 그 결과들을 잔류효소 역가로서 측정하여 Figs. 6-9에 도시하였다.

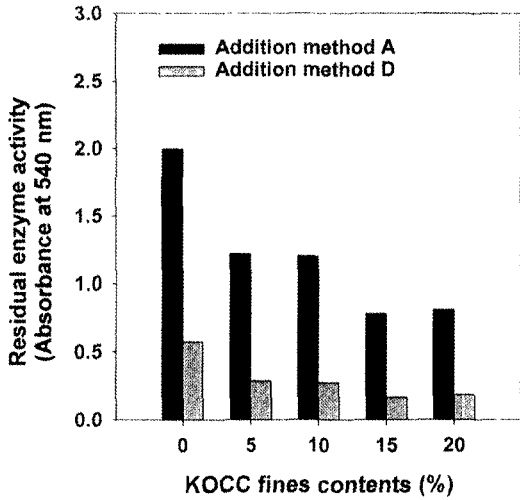


Figure 5. Effect of KOCC fines contents on residual enzyme activities as a function of addition procedures: Addition procedures A and B were the same as listed in Table 2.

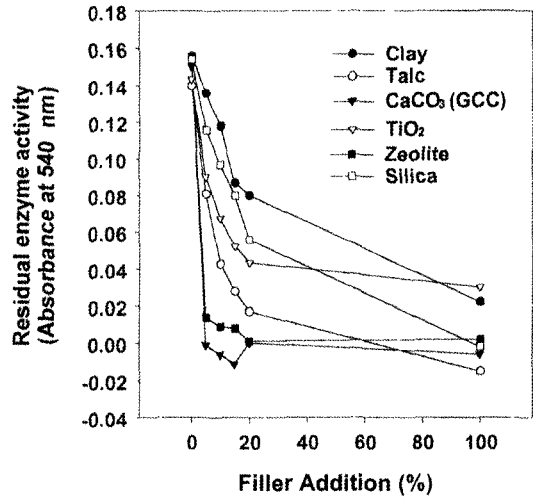


Figure 6. Effect of filler contents in UKP furnish on residual enzyme activities as a function of filler species.

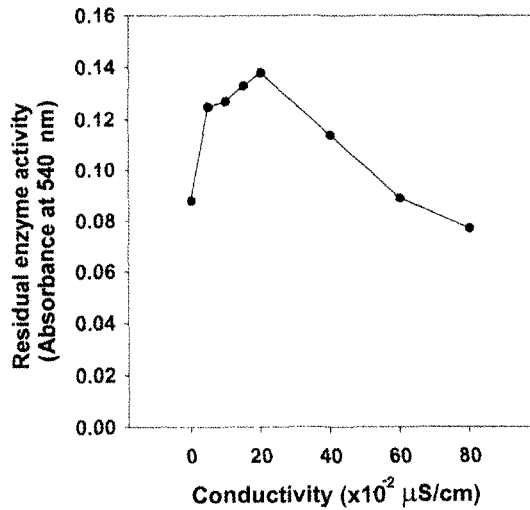


Figure 7. Effect of UKP stock conductivity on residual enzyme activity.

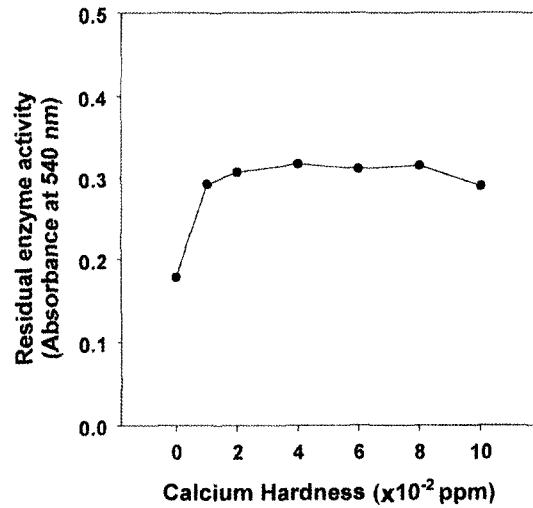


Figure 8. Effect of calcium hardness of UKP furnish on residual enzyme activity.

3.3 불순물의 영향

KOCC 지료 내에는 의도하지 않은 다양한 무기물들이 다량으로 존재하고 있는 바, 이는 KOCC 고지에 혼입된 백상지나 코팅지 등과 같은 잡고지들에 함유되어 있는 충전물 또는 코팅층으

로부터 유래되는 것으로서 골판지용 라이너지나 중심지의 회분함량은 보통 10~20%의 범위 내에 있다.⁷⁾ 이러한 무기물들이 효소역가에 미치는 영향을 조사하기 위해 클레이, 탈크, 중질탄산칼슘, 이산화티타늄, Linde 4A type의 제올라이트,

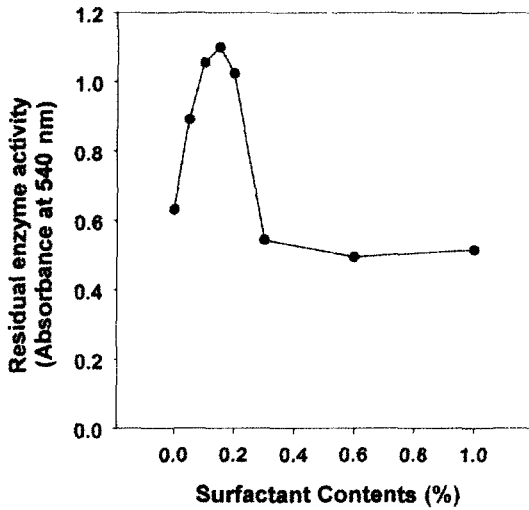


Figure 9. Effect of surfactant contents in UKP furnish on residual enzyme activity.

그리고 실리카 등 6종의 제지용 충전물들을 UKP 치료 함량대비 0~100%까지 투입하여 잔류 효소 역가를 측정하였다. Fig. 6의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 실험에 사용한 6종의 충전제 모두 충전제 함량이 증가함에 따라 효소역가는 급격히 감소하고 있으며, 특히 탄산칼슘과 제올라이트의 경우는 치료대비 5%만 투입해도 거의 대부분의 효소 역가가 상실됨을 알 수 있었다.

전술한 Fig. 6의 결과로부터 무기물에 의한 효소의 역가 감소가 단순한 흡착에 의한 효과인지는 보다 상세한 연구가 필요하지만, 무기물에 의한 효소 활성의 감소효과가 대단히 큰 것만은 뚜렷이 알 수 있었다.

KOCC 재생 공정 내에서 효소역가에 영향을 미칠 수 있는 또 다른 인자들로서 백수의 전기전도도와 칼슘경도, 그리고 계면활성제의 영향을 측정하였으며, 그 결과를 Figs. 7-9에 각각 도시하였다. 먼저 백수 중의 전기전도도가 효소역가에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 전기전도도가 증가함에 따라 효소의 잔류역가는 65% 정도 증가하나 전도도가 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상에서는 급격히 감소하고 있다. 일반적으로 초지계 내에 특정 이온들이 다량으로 축적되면 전하를 보유한 고분자 물질들은 분자자체의 안정한 형태(stable conformation)를 유지하지 못하고 분자형태가

축소(coil up 또는 balling up)되며, 이러한 현상을 유발시키는 주된 이온류로는 나트륨, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 염소, 설페이트, 포스페이트 이온 등이 있다.²²⁾ Fig. 7에 도시한 바와 같이, 전기전도도가 높은 상태에서 효소의 역가가 급격히 감소하는 것은 효소분자가 축적된 이온의 영향으로 인해 역가를 나타낼 수 있는 분자형태를 유지하지 못하기 때문으로 사료된다.

Fig. 8의 칼슘경도의 영향을 살펴보면, 경도가 증가함에 따라 효소역가는 초기에 증가하고 곧 평형상태에 도달하는 것을 알 수 있는 바, 본 실험의 0~1000 ppm 범위에서는 칼슘경도가 효소역가에 악영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

계면활성제가 효소역가에 미치는 영향을 관찰하기 위해 Tween 20의 사용량을 변화시켰으며 자료 내에 계면 활성제가 투입되면 치료대비 0.2%까지는 효소역가가 약 60% 정도 상승하지만(Fig. 9), 그 이상에서는 급격히 감소하여 효소 자체의 활성보다 감소하는 이유는 과량의 계면활성제에 의해 효소단백질 구조의 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 이는, 전술한 흡착실험의 결과에서 언급한 바와 같이, 효소가 기질 또는 불순물에 강하게 흡착되면 다시 탈착되기 어렵기 때문에 전체 효소의 활성도가 감소하게 되지만, 계 내에 존재하는 계면활성제가 효소의 흡·탈착을 용이하게 해 주기 때문에 흡착으로 인한 효소의 실활을 방지하는 것에 기인한다고 사료된다.¹⁸⁾

4. 결론

본 연구에서는 치료의 특성이 효소의 역가에 미치는 영향을 주로 효소의 흡·탈착의 관점에서 조사함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

즉, 치료의 주된 구성성분인 셀룰로오스의 모델로서 아비셀을 사용하고, 효소와 양이온성 고분자 전해질이 투입되는 3성분 치료시스템에서 행한 흡착실험 결과, 효소가 기질인 셀룰로오스에 흡착되는 것보다는 양이온성 고분자에 포획되어 실활되는 양이 훨씬 많은 사실로부터 효소의 실제 적용 시 투입순서나 치료의 조성상태가 중요함을 알 수 있었다. 반면에 양쪽성 전하를 지닌 고분자인 셀룰라아제계 효소 역시 아비셀에 대해 흡착으로 인한 응집능력을 관찰한 실험에서는 아비셀의 입도

변화가 전혀 관측되지 않음으로서, 평균입경 32 μm 정도의 아비셀을 응집하기에는 효소의 분자량이 너무 작은 것으로 생각되었다.

실제 지료에 효소를 적용한 결과, 비교적 순수한 지료인 UKP의 경우는 섬유장이 짧을수록 효소의 역가가 높게 나타났으나, KOCC의 경우는 미세분이 증가할수록 역가가 낮아지는 정반대의 결과로부터, KOCC 미세분에 포함되어 있는 불순물들이 효소를 흡착하거나 역가를 저해하는 또 다른 요인이라고 판단되었다. KOCC 지료 중에 포함될 수 있는 역가 저해 요인 중에는 무기물에 의해 발생하는 역가 감소가 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 청정생산기술개발사업(과제번호: TS-9811, 산업자원부)의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 원료제공과 토론에 참여하여 주신 동일제지(주)의 김진두 부장에게 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 Proceedings*, p. 267 (1997).
3. Ow, S. K., Sohn, C. M., Han, S. H., and Shin, J. H., *Japan Patent* 2841328 (1998)
4. Lee, S. B., and Kim, I. H., *Biotechnol. Bioeng.* 25(1):33 (1983)
5. Chanzy, H., and Henrissat, B., *Federation of European Biochemical Societies Letters* 184(2):285 (1985).
6. Paquot, M., Thonart, P., Jacquemin, P., and Russel, A., *Holzforchung* 35(2):87 (1981).
7. Ryu, J. Y., Shin, J. H., and Ow, S. K., 1999 *TAPPI Recycling Symposium Proceedings*, TAPPI Press, Atlanta, p. 177 (1999)
8. Kim, J.E., Ryu, J.Y., Shin, J.H., and Ow, S.K., *J. Korea TAPPI* 30(3):22 (1998).
9. Ow, S.K., Han, S.H., Shin, J.H., Ryu, J.Y., Kim, J.E., Kim, J.D., and Jeon, H.K., *Korea Pat., Appl. No.*, 98-10044 (1998).
10. Lascaris, E., Mew, L., Forbes, L., Mainwaring, D., and Lonergan, G., *Appita J.* 50(1):51 (1997).
11. Lascaris, E., Forbes, L., and Lonergan, G., *Biological Sciences Symposium Proceedings*, p. 271 (1997).
12. Gusakov, A. V., Sinitsyn, A. P., and Klyosov, A. A., *Enzyme Microbiol. Technol.* 7:383 (1985).
13. Castanon, M., and Wilke, C. R., *Biotechnol. Bioeng.* 23:1365 (1981).
14. Ooshima, H., Sakata, M., and Harono, Y., *Biotechnol.* 28:1727 (1986).
15. Inada, Y., *Trends Biotechnol.* 4:190 (1986).
16. Nishio, L., *Trends Biotechnol.* 9:187 (1987).
17. Kajiuchi, T., and Park, J. W., *J. Chem. Eng. Japan* 25(2):202 (1992).
18. Shin, J. H., Han, S. H., and Ow, S. K., *J. Korea TAPPI* 28(1):29 (1996).
19. Miller, G. L., *Anal. Chem.* 31:426 (1959).
20. William, E., *Principle of Wet End Chemistry*, TAPPI Press, Atlanta, p. 26 (1996).
21. Trevor, PP., *Understanding Enzymes*, 4th Ed., Prentice Hall/Ellis Horwood, Hertfordshire, p. 4-14 (1995).
22. Barnett, D. J., and Grier, L., *Pulp and Paper*, p. 89 (1996).