

# Cellulase의 분자량과 섬유소의 표면공극 상이성이 여수도 및 종이의 강도적 특성에 미치는 영향

김병현<sup>\*1)</sup> · 신종순<sup>\*1)</sup> · 강영립<sup>\*1)</sup> · 어영호<sup>\*1)</sup>

중부대학교 인쇄공학과

(2000년 1월 20일 접수, 2000년 2월 20일 최종수정본 받음)

## The effect of freeness and paper physical properties treated with high and low molecular weight cellulase in the different surface pore sized fibers

*Byong-hyon Kim<sup>\*1)</sup>, Jong-sun Shin<sup>\*1)</sup>, Young-Reep Kang<sup>\*1)</sup>,  
Young-Ho Uh<sup>\*1)</sup>*

(Received 20, Jan. 2000, in final form 20, Feb. 2000)

### Abstract

To examine how the difference of molecular weight distribution of cellulase influenced the beating process according to surface pore size of the fibers, high molecular weight enzyme and low one were applied to soft wood pulp, hard wood pulp, cotton linter pulp. Some enzymes with the distribution of low molecular weight penetrated into cellulose in the proportion of surface pore size and the results were negative as like : the low viscosity, decrease of refining Yield, decrease of fine fibers content and so on. But in cotton linter pulp in the small surface area, the fiber softness was increased and it had a positive result that the paper intensity was high.

Other enzymes with the distribution of high molecular weight had an enzyme reaction on the most surfaces of cellulose. They were effective in eliminating the fuzz of hydrophile fine fibers and the freeness was increased.

---

<sup>\*1)</sup> Dept. of Graphic Arts Engineering, Division of Technological Engineering, Joongbu Univ.

## 1. 서 론

Cellulase는 기질 분해특성이 상이한 몇 개의 Enzyme Components로 구성돼 있으며 이들간 상승작용 효과(Synergism Effect)에 의해 Cellulose Fiber를 분해하는 특성을 갖는다. Whithaker에 따르면 Cellulase를 구성하는 단백질의 입자크기 및 분자량 분포도는 생산된 미생물에 따라 상이하게 분포하여 평균 분자량의 경우 2,500~80,000 입자 크기 또한 15Å~80Å로 다양한 분포를 갖는 것으로 알려진다. 이와 같이 다양한 입자크기를 갖는 Cellulase를 제지공정에 적용할 경우 펄프 섬유가 갖는 표면공극의 크기에 따라 섬유 내부로 침투가 예측되어지며 만약 Cellulase를 구성하는 입자크기의 다양성 및 섬유소 표면 공극크기의 다양성으로 인하여 섬유소 내부로 침투하는 효소의 양이 상이할 경우에는 섬유소 내부와 외부에서의 개질 특성이 다르게 나타날 것으로 예측되어진다. Cowling에 따르면 섬유소 표면에 존재하는 공극의 크기는 펄프를 구성하는 섬유소의 종류 및 펄프화 정도에 따라 10Å에서 수 $\mu$ m까지 다양하게 분포하는 것으로 알려지며 침엽수 섬유소는 표면에 존재하는 벽공부위 및 Lumen 등 상대적으로 큰 공극을 가지며 Cotton 섬유소의 경우에는 10Å에서 40Å크기의 상대적으로 크기가 작은 세포벽 모세관 공극을 갖는 것으로 알려진다.

지금까지 제지공정에서 Cellulase를 적용하는 연구는 Cellulase에 의한 섬유소 세포벽의 표면 Peeling 반응에 의한 Freeness의 변화 및 종이의 물리적 특성 변화를 기대로 이루어지고 있는 실정이다. 그런데 이와 같은 Peeling 반응 또한 처리한 효소의 입자크기 및 처리된 섬유소의 표면공극에 따라 상이하게 일어날 것으로 예측되며 이로 인한 Fine 함량의 변화 및 수율 변화 현상이 다르게 나타날 것으로 판단되며 그 결과 종이 제조공정 및 종이 제품의 특성에도 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Jaakko는 분자량 분포도 및 기질 분해특성이 다른 Cellulase인 CBHI과 EG-II를 UKP에 처리한 결과 분자량이 작은 EG-II의 경우 섬유의 Viscosity를 급격히 저하시키며 이로 인해 Fine 함량의 증가 및 종이의 강도를 저하시키는 현상을 확인하였으나 이와 같은 변화가 기질분해특성의 차이에 의해서 생긴 현상인지 효소의 분자량에 의한 영향인지에 관한 고찰은 제시하지 않았다.

Jackson은 Cellulase의 Activity가 다른 P-I 효소와 P-II 효소를 Soft Wood Kraft Pulp에 처리한 결과 역가가 낮은 P-I 효소가 Freeness를 증가시키는 데는 효과적이었으나 종이의 강도 증가 효과는 P-III 효소가 효과적이었음을 보고하였다. 이와 같은 결과들은 Cellulase를 제지공정중에 처리할 경우에는 효소의 Activity 보다는 효소의 입자크기 특성이 더욱더 영향을 미치는 결과로 예측되어진다.

본 연구는 효소의 분자량과 Activity가 상이한 Low Molecular Weight Cellulase (MW 20,000 이하, CMC Activity 400 unit)와 High Molecular Weight Cellulase (MW 20,000~80,000, CMC Activity 90,000 unit)를 섬유소 표면공극 특성이 다른 침엽수와 활엽수 및 Cotton Linter Pulp에 Refining 전과 후에 처리하여 섬유소 개질에 의한 특성변화를 관찰하여 효소의 입자크기에 따른 섬유소 내·외부개질 효과를 확인하고자 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 효소

(주) 태평양에서 제조된 청바지 호발제(Textile Cleaning Agent)인 Trichoderma Viride로부터 생산된 효소중 Gel-filtration 방식에 의해 분리된 High Molecular Weight Cellulase(MW 20,000~80,000 CMC Activity 90,000unit)와 Low Molecular Weight Cellulase(MW 20,000이하, CMC Activity 400)를 Acetic Buffer 용액(pH4.8)으로 각각 100배와 10배로 희석한 후 사용하였다.

#### 2.1.2 Pulp

Western Pulp Co.에서 제조된 Bleached Soft Wood Kraft Pulp와 Bleached Hard Wood Kraft Pulp를 사용하였으며 Cotton Linter Pulp의 경우는 Alkaline Pulp화 방식으로 제조된 후 표백된 Sheet 상의 펄프를 사용하였다.

### 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 0.5%농도의 효소를 처리하여 1시간 동안 효소반응을 시킨 후 고해하였으며, 고해 후 효소처리는 200ml, CSF로 고해된 지료를 300mesh 체를 이용하여 물을 제거시킨 후 Acetic Buffer 용액(pH4.8)을 이용 10%농도로 희석시킨 후 50℃ 물 중탕에서 효소를 처리한 후 1시간 반응을 시켰다.

#### 2.2.2 Refining

Valley Beater를 이용 TAPPI Standard T200 방식에 따라 실시하였다.

#### 2.2.3 수율 변화 측정

수율 변화의 측정은 동일 농도로 고해하여 Freeness 200ml, CSF에서 고해를 중단한 후 지료 1ℓ를 채취하여 150mesh 체에 보류된 섬유소의 건조무게를 측정하여 효소를 처리하지 않은 시료와 무게 비로 수율 감소율을 환산하였다. 그리고 고해 후 수율 변화 측정은 고해 전의 수율 변화 측정에서와 같은 방법으로 시료를 채취 후 효소반응을 시킨 후 150mesh 체에 보류된 섬유소의 건조무게를 측정 무처리 시료와의 무게 비로 수율 감소율을 환산하였다.

#### 2.2.4 WRV측정

원심분리기를 이용 시료를 원심 분리력 3000g, 온도  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 15분간 원심분리 시킨 후 원심 분리후의 시료의 무게와 전건된 후의 섬유무게를 측정하여 보수성 값을 계산하였다.

### 2.2.5 전자현미경 관찰

고해된 시료에 분자량이 다른 효소를 처리후 시편을 채취하여 SEM(Hitachi 3200, 가속전압 15kV, WD 15mm)에 의하여 섬유 표면의 관찰하였다.

### 2.2.6 섬유 점도 저하율 측정

TAPPI Standard T230 om-82의 Capillary Viscometer 방식에 준하여 실험하였으며 효소를 처리하지 않은 시료와의 점도값 차이를 백분율로 환산하여 점도 저하율 값을 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Low Molecular Weight(LMw) 및 High Molecular Weight(HMw) Cellulase 처리에 의한 펄프별 고해효과

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 SwKP에 대하여 분자량이 큰 HMw Cellulase와 분자량이 작은 LMw Cellulase를 처리한 후 고해시간별 고해도 변화를 측정된 결과를 나타낸 자료이다. 이들 자료에서 보는 바와 같이 LMw Cellulase처리에서는 여수도 값이 크게 저하되는 결과를 관찰할 수 있었으며, HMw Cellulase처리의 경우는 고해초반에 여수도 값이 저하한 후 고해시간 20분 이후에는 여수도 값 저하현상이 둔화되는 결과를 확인할 수 있었다. 한편 LMw Cellulase 처리의 경우는 고해중반에 급격하게 여수도 값이 저하하는 결과를 나타내는데 이런 결과들로 미루어 섬유표면 공극이 큰 벽공, Lumen이 포함된 침엽수재의 경우 처리 효소의 입자크기에 크게 영향을 받는 것으로 판단되어진다. 즉 입자크기가 큰 HMw Cellulase처리의 경우에는 고해중반이후에 여수도 저하율이 둔화되는 결과는 효소에 의한 섬유소 세포벽의 Peeling 작용이 주로 섬유표층에서 이루어진 결과 섬유표층의 친수성기인 미세 섬유 잔기를 효과적으로 제거시킴으로서 여수도 저하율이 둔화된 것으로 예측되어진다. 반면에 입자크기가 작은 LMw Cellulase 처리의 경우는 Peeling 작용이 섬유내부까지 진행된 결과로 예측되며 이로 인해 미세섬유(Fine)의 생성을 증가시켜 여수도의 급격한 저하현상을 초래한 것으로 예측된다. HwKP에 효소를 처리한 결과는 고해시간별 여수도 변화 폭이 SwKP에 비해 크지 않는 결과를 확인할 수 있었으며 특히 200ml, CSF를 유지하는데 소요된 시간도 Control 시료의 경우 42분, LMw Cellulase 처리 시료의 경우 40분, HMw Cellulase 처리시료의 경우 53분으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 고해시간별 여수도 저하율은 변화를 나타내고 있는데 효소처리 시료의 경우는 고해초반에 큰 폭의 여수도 저하현상을 보이다 중반이후에는 여수도 저하율이 둔화되는 경향이며 특히 HMw Cellulase 처리의 경우 둔화 폭이 크게 나타내는 특징을 보여준다. 이와 같은 결과도 역시 효소의 섬유소 침투 여부 및 섬유소 세포벽 Peeling 작용의 상이성에 의한 결과로 판단되며 고해초반에는 효소처리에 의해 섬유소 팽윤현상 등이 촉진되면서 여수도 저하율이 크게 나타나지만 고해 중반이후에는 Peeling 작용의 상이성에 의해 처리효소의 입자크기에 따라 박리된 세포벽의 두께 차이에 의해서 나타난 결과로 판단된다.

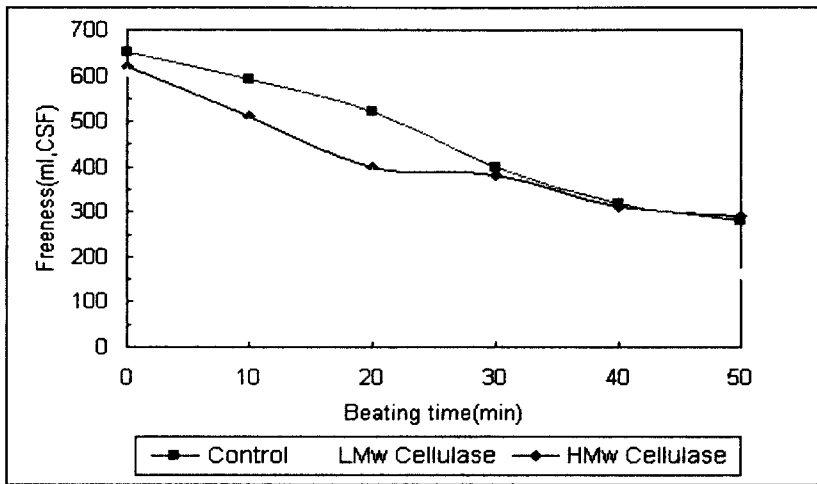


Fig. 1 Change of the freeness of cellulase treated Soft wood pulp during beating process

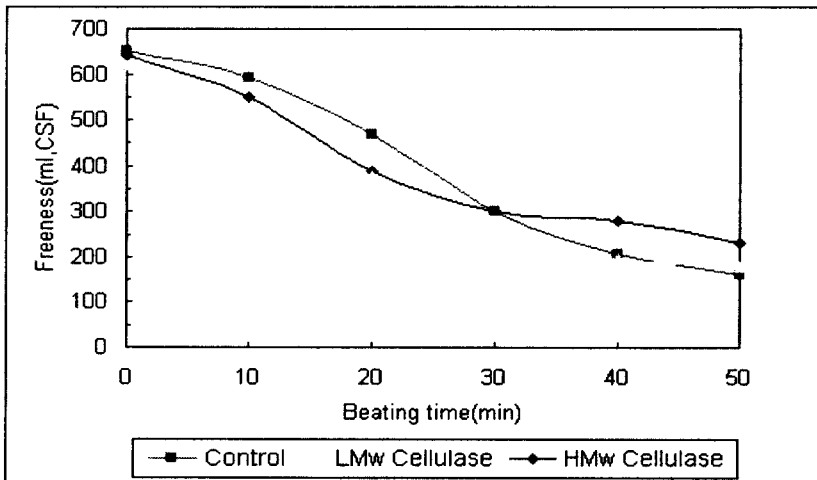


Fig. 2 Change of the freeness of cellulase treated Hard wood pulp during beating process

Fig. 3에 나타난 Cotton Linter Pulp의 고해 시간별 여수도 값 변화는 처리한 효소의 입자 크기에 따라 입자가 큰 경우는 여수도를 증가시키며 반대로 입자가 작은 경우는 여수도를 증가 시킴으로써 여수도 값의 변화 폭이 크게 나타나는데 이와 같은 변화 폭은 고해가 진행됨에 따라 점차적으로 커지는 경향을 확인할 수 있었다. LMw Cellulase의 경우는 고해가 진행됨에 따라 섬유내부 팽윤에 주로 작용함으로써 여수도를 저하시킨 HMw Cellulase의 경우는 고해가 진행되면서 섬유소 표층에

노출되는 Fibril의 제거에 주로 관여함으로써 여수도를 증가시킨 것으로 예측되어진다. 또한 Cotton Linter Pulp의 경우는 SwKP에 비해 섬유표층 공극의 크기가 작고 세포벽이 두꺼우며 섬유소의 중합도가 크기 때문에 효소가 섬유소 내부로 침투한 경우에도 고해에 의한 Fine의 생성율이 적을 것으로 예측되며 이로 인해 LMw Cellulase 처리의 경우 Internal Fibrillation 증대에 효과적으로 작용하여 고해를 촉진시킨 결과로 판단되며 HMw Cellulase 처리의 경우는 효소 입자크기로 인해 주로 섬유표면 분해반응에 의한 External Fibrillation의 제거에 관여함으로써 여수도를 증가시킨 요인으로 작용한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과들은 Fine 함량변화 및 전자현미경을 이용한 섬유표면 관찰 결과에서도 확인할 수 있었다.

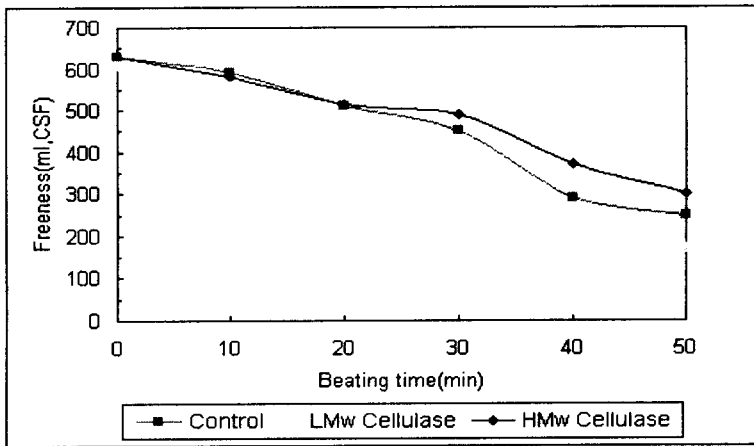


Fig. 3 Change of the freeness of cellulase treated Cotton linter pulp during beating process

### 3.2 효소 분자량이 섬유소 개질에 미치는 영향

고해후 효소처리에 의한 여수도 변화를 관찰하기 위해 동일조건으로 200ml, CSF까지 고해 시킨 후의 시료를 채취하여 각각의 시료에 효소 0.5%를 처리하여 1시간동안 온도 50℃에서 반응시킨 후의 여수도를 관찰한 결과 SwKP, HwKP, Cotton Linter Pulp 모두 효소처리에 의해 여수도가 큰 폭으로 증가하는 결과를 얻었다. 이와 같은 여수도 상승 결과는 Pommier가 확인한 효소에 의한 섬유소 표층의 Peeling 작용에 의해 친수성 기들이 제거된 결과로 판단되며 고해 전에 효소 처리한 경우는 고해중 기계적 힘의 작용으로 효소의 섬유 내부 침투를 촉진시킴으로서 내부 개질이 병행해서 일어난 결과로 판단된다. 그리고 판단의 근거는 고해된 시료에 효소를 처리한 경우 효소 입자의 섬유소 내부 침투가 불리할 것으로 이로 인해 대부분의 효소는 섬유표면에서 반응이 이루어지게 됨으로 여수도의 증가현상은 효소의 Activity에 크게 영향받을 것으로 판단되어지며 Fig. 4에서와 같이 효소의 Activity가 10배 가량 우수한 HMw Cellulase 처리의 경우에 여수도 증가폭이 크게 나타나는 결과를 확인할 수 있었다.

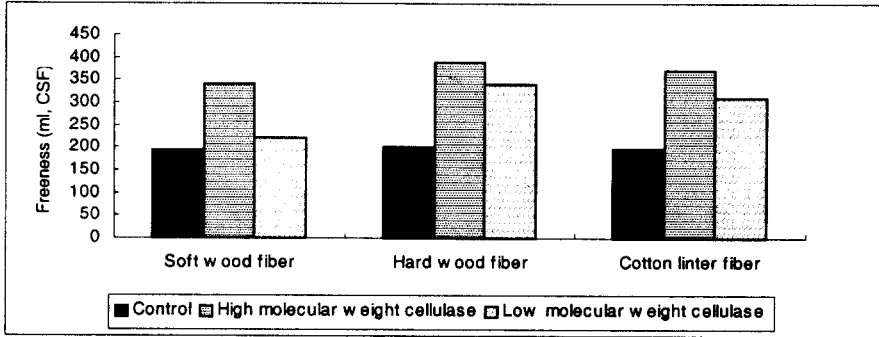


Fig. 4 Change of freeness at different pulp fibers treated with low and high molecular weight cellulase

처리효소에 따른 여수도 증가 값의 차이는 SwKP에서 가장 크게 나타나며 Cotton Linter Pulp에서 가장 적게 나타나는 경향도 펄프 섬유가 갖는 공극 크기의 차이에 의한 효소 입자의 섬유소 내부 침투 효과의 상이성에 의한 결과로 예측되어진다. 즉 표면 공극 크기가 비교적 큰 Soft Wood Fiber의 경우는 효소입자크기의 차이에 따라 섬유소 내부로 침투정도의 차이가 클 것으로 판단되며 이로 인해 입자 크기가 작은 LMw Cellulase의 경우 섬유소 내부로 침투된 효소의 내부개질에 의한 여수도 저하요인으로 작용한 것으로 판단되어진다. 반면에 표면공극이 작은 Cotton Linter Pulp의 경우는 섬유소 내부로 침투된 효소의 양이 최소화함으로써 대부분 섬유표면 개질 효과에 의한 결과로 효소의 Activity에 따른 표면 분해 능력의 차이에 의한 결과로 판단된다. Cellulase의 입자 크기와 Cellulose Fiber의 표면공극 특성에 따른 섬유 특성 변화를 관찰하기 위해 고해 전 효소 처리한 시료와 효소를 처리하지 않은 시료의 고해시간별 Cellulose Fiber의 점도저하율을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. Soft Wood Pulp, Hard Wood Pulp, Cotton Linter Pulp 모두 분자량이 작은 LMw Cellulase 처리시 점도 저하율이 증가하는 경향을 나타내며 섬유소 표면공극 특성이 효소의 내부침투가 용이한 순서대로 점도 저하율이 증가하는 결과를 나타내고 있다. 특히 Soft Wood Pulp의 경우는 LMw Cellulase 처리시 고해중반 구간이 20~30분 고해구간에서 급격한 점도 저하현상을 나타내는데 이는 고해초반 섬유소 외층이 제거된 후 효소가 섬유소 내부로 침투가 용이한 환경이 조성되면서 Peeling 작용이 섬유소 내부로부터 진행된 결과로 판단되며 그 결과 Fig. 6에서와 같이 수율을 급격하게 저하시킨 결과로 작용된 것으로 판단된다. 반면에 Cotton Linter Pulp의 경우는 효소처리에 의한 점도 저하율이 가장 적게 나타나는데 이는 Cotton Fiber가 갖는 표면 특성으로 판단할 때 효소의 섬유소 내부 침투가 용이하지 못한 결과로 판단되며 이로 인해 효소에 의한 Peeling 작용이 주로 섬유소 표층에서 진행된 결과로 판단되며 이로 인해 효소처리에 의한 수율 변화도 미미하게 관찰되는 경향을 확인할 수 있었다.

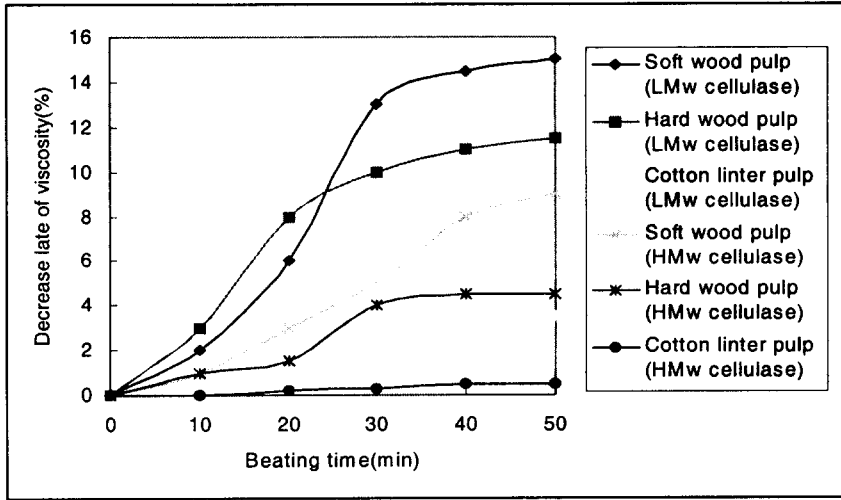


Fig. 5 Decrease of cellulose fiber viscosity with cellulase treatment before beating process

효소 단백질의 섬유소 내부 침투 여부 및 이로 인한 Peeling 작용의 상이성을 분석하기 위해 고해 전에 효소를 처리한 후 고해를 한 시료와 효소를 처리하지 않고 일정 여수도(200ml, CSF)값을 얻을 때까지 고해한 후 고해진 시료에 효소를 처리한 시료의 수율 변화를 무처리 시료의 수율 값과 상대 비교하여 저하율을 환산한 결과는 Fig. 6과 같다. 고해 전에 효소를 처리한 후 고해한 시료의 경우는 고해중 기계적 전단력의 작용으로 효소단백질의 섬유소 내부 침투가 용이할 것으로 예측되며 이로 인해 섬유소 내부로 부터의 Peeling 작용의 진행으로 미세섬유의 생성 양을 증가시켜 수율을 저하시킬 것으로 판단되며 실험 결과도 고해 전에 효소를 처리한 시료가 고해 후에 효소를 처리한 시료에 비해 수율 저하율이 높게 나타났다. 또한 분자량이 작은 Cellulase가 큰 Cellulase에 비해 수율저하율이 높게 나타났으며 침엽수 펄프가 가장 큰 폭으로 수율이 저하하였고 Cotton Linter Pulp의 경우는 수율 저하율이 1%이하로 미미하게 나타났다. 특히 고해 전 효소를 처리한 경우는 HMw Cellulase와 LMw Cellulase처리간 수율저하율의 차이가 크게 나타나는 반면에 고해 후에 효소를 처리한 경우에는 수율저하율의 차이가 적게 나타나는 결과를 확인하였다. 이와 같은 결과는 고해중 기계적 전단력의 작용으로 효소 단백질의 크기에 따라 섬유소 내부 침투 효과가 상이한 결과로 판단되며 이로 인해 효소에 의한 Peeling 작용의 상이성이 크게 나타난 결과로 판단된다.



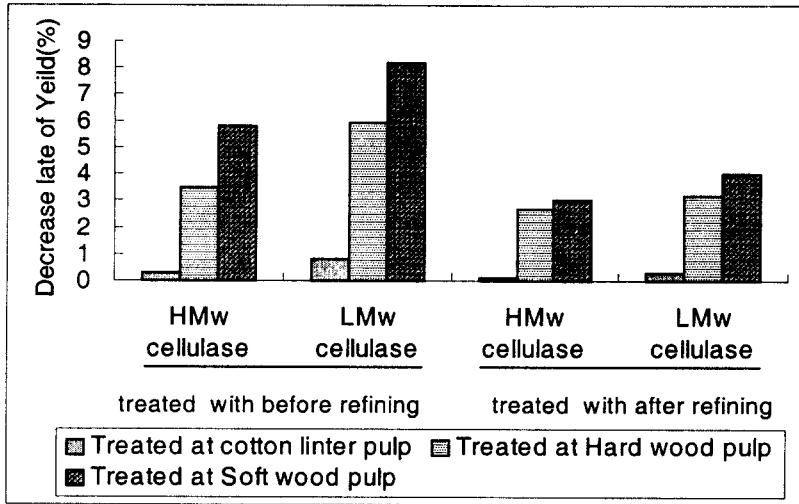


Fig. 6 Change of the Yield with cellulase treatment

Table 1은 효소 처리에 의한 섬유소의 WRV변화에 대한 자료로서 Cotton Linter Pulp에서 가장 크게 관찰되었는데 고해 전 LMw Cellulase를 처리한 경우 높은 WRV증가 값을 보여주고 있다.

Table 1 Change of Water Retention Value(WRV) with High and Low molecular weight cellulase treatment

Pulp	treatment cellulase	WRV(%)	
		before beating	after beating
Soft Wood Kraft Pulp	Control	180	185
	HMw	186	198
	LMw	150	188
Hard Wood Kraft Pulp	Control	160	162
	HMw	158	165
	LMw	172	186
Cotton Linter Pulp	Control	188	201
	HMw	198	210
	LMw	240	235

이와 같은 결과는 Cotton Linter Pulp의 경우 Cellulose Fiber의 중합도가 높기 때문에 고해에 의한 Internal Fibrillation이 효과적으로 이루어지지 않고 External Fibrillation에 의한 Bonding Strength를 증대시키는 특성으로 미루어 효소 처리에 의해 Internal Fibrillation을 촉진시켜 섬유 유연성을 증가시킨 결과로 판단된다. 반면에 Soft Wood Pulp의 경우에는 LMw Cellulase를 고

해 전에 처리한 경우 WRV 값이 크게 저하하는 결과를 나타내는데 이 경우에는 효소 단백질의 섬유소 내부 침투 촉진 및 이로 인한 세포벽의 Peeling 작용으로 세포벽이 크게 얇아진데 따른 것으로 판단된다. 고해된 시료에 Cellulase를 처리한 경우에는 펄프의 종류에 관계없이 전반적으로 WRV 값이 약간씩 증가하는 경향을 나타내며 LMw Cellulase 처리의 경우 WRV 증가 효과가 우수한 것으로 확인되었는데 이런 현상은 효소에 의한 섬유소 내부 팽윤이 증대된 결과로 판단된다. 종이의 물리적 특성을 검토한 결과도 Table 2에서와 같이 Cotton Linter Pulp에 처리한 경우 전반적인 특성이 증가된 결과를 확인할 수 있었으며 특히 고해 전에 LMw Cellulase를 처리한 경우에 증가폭이 크게 나타났다. 이런 특성으로 미루어 Cotton Linter Pulp의 경우는 효소의 섬유소 내부 침투 조건이 유리한 경우에 효과가 증가하는 것으로 판단되며 효소에 의한 섬유소 유연성 증대 효과에 의한 것으로 판단된다.

Table 2 Effect of paper physical properties with High and Low molecular weight cellulase treatment

Pulp	Cellulase	Treatment					
		Before Beating			After Beating		
		Physical properties			Physical properties		
		Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile strength (kg/15mm)	Folding Endurance (MIT · 회/kg)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile strength (kg/15mm)	Folding Endurance (MIT · 회/kg)
Soft Wood Kraft Pulp	Control	0.67	7.5	1200	0.67	7.5	1200
	HMw	0.68	6.8	1100	0.68	7.7	1800
	LMw	0.68	6.5	950	0.70	7.9	2200
Hard Wood Kraft Pulp	Control	0.65	6.7	750	0.65	6.7	750
	HMw	0.68	6.9	1050	0.65	6.7	800
	LMw	0.69	6.8	980	0.67	6.8	1000
Cotton Linter Pulp	Control	0.61	7.8	900	0.61	7.8	900
	HMw	0.61	8.0	2000	0.61	7.9	1000
	LMw	0.66	8.4	2800	0.63	8.2	2100

또한 고해 후에 효소를 처리한 경우에는 펄프의 종류에 관계없이 전반적으로 종이의 물리적 특성이 향상되는 결과를 확인하였는데 이 또한 효소에 의한 섬유소의 유연성 증대에 따른 것으로 판단된다. 특히 Soft Wood Pulp의 경우는 고해 전에 효소를 처리한 경우와 고해 후에 효소를 처리한 경

우는 LMw Cellulase 처리에 의해 Tensile Strength 및 Folding Endurance 값이 저하하는 경향이거나 고해 후에 처리한 경우에는 큰 폭으로 상승하는 결과로 미루어 효소 단백질의 섬유소 내부 침투 정도의 차이에 따라 Peeling작용의 상이성에 따른 결과로 판단된다.

### 3.3 효소의 분자량 및 펄프섬유의 표면공극 상이성에 따른 Peeling Effect 변화

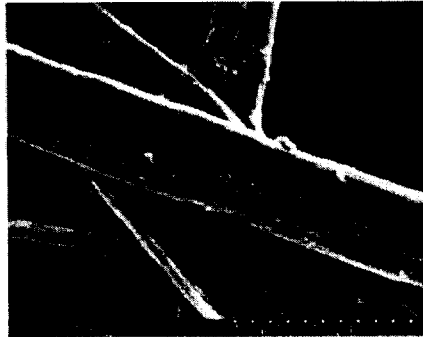
분자량이 다른 효소를 표면공극이 상이한 펄프에 처리할 경우 고해시 효소의 섬유소 침투정도에 따른 Peeling Effect의 상이성 및 이로 인한 Cellulose Fiber의 중합도 저하현상과 Fine 생성량 변화원인을 관찰하기 위해 효소처리후 고해된 시료의 표면을 촬영한 그림은 Photo 1, Photo 2와 같다.

Photo 1의 경우는 SwKP에 HMw Cellulase와 LMw Cellulase를 처리한 후 고해하여 동일 여수도 값을 갖는 시료의 표면사진으로 LMw Cellulase의 경우 섬유소 내부에서의 Peeling 작용을 진행시킨 결과 세포벽의 두께가 현저하게 저하되어 벽공 부위가 섬유표면 부위 보다 높게 돌출된 형태를 취하고 있다.

이와 같은 섬유표면 상태로 미루어 침엽수 섬유소의 경우 표면에 노출된 비교적 큰 공극을 통해 입자가 작은 효소의 섬유소 내부 침투정도가 증가된 결과로 예측되며 이로 인해 고해중 섬유 세포벽 내부의 Peeling 작용을 유도하여 미세섬유의 함량을 증대시키고 섬유의 점도를 저하시킨 결과를 초래한 것으로 판단된다.

반면에 HMw Cellulase를 처리한 시료의 경우는 섬유소 표층에 존재하는 Cellulase 잔기들(fuzz)이 제거된 상태의 매끄러운 형태를 나타내고 있으며 섬유의 비표면적 또한 크게 증가한 결과를 확인할 수 있었는데 효소의 입자크기가 비교적 큰 HMw Cellulase의 경우는 효소의 섬유소 내부 침투는 극히 제한적이고 대부분의 효소는 섬유소 표층에 존재하는 Cellulase의 비결정부위의 Cellulose 잔기류의 제거에 관여한 것으로 판단되어진다.

Photo 2의 HwKP에 효소를 처리한 경우에도 유사한 결과를 확인할 수 있었는데 LMw Cellulase 처리의 경우에는 효소에 의한 세포벽 박리현상이 섬유소 내층으로부터 진행되는 현상을 관찰할 수 있었고 반면에 HMw Cellulase 처리 시에는 섬유소 표층으로부터의 Peeling 작용이 진행된 결과를 확인할 수 있었다.



A



B



C

Photo 1 Scanning electron micrographs of refined Soft wood fibers treated with cellulase before refining

A : Control, B : LMw cellulase, C : HMw cellulase

Cellulase의 분자량과 섬유소의 표면공극 상이성이 여수도 및 종이의 강도적 특성에 미치는 영향



A



B



C

Photo 2 Scanning electron micrographs of refined Hard wood fibers treated with cellulase before refining

A : Control, B : LMw cellulase, C : HMw cellulase

## 4. 결 론

고해 전에 효소를 처리하여 고해효과를 확인한 결과 처리 효소의 분자량 및 처리된 펄프의 섬유소 공극 특성에 따라 상이한 결과를 확인할 수 있었는데 표면 공극의 크기가 비교적 큰 침엽수 펄프에 저분자량의 LMw Cellulase를 처리한 경우에는 효소의 섬유소 침투에 의한 Peeling 작용이 섬유소 내부로부터 진행된 결과 fine 함량의 증가 및 수율 감소 현상과 Cellulose Fiber의 점도 저하 현상을 확인할 수 있었다.

반면에 고분자량의 HMw Cellulase를 처리한 경우에는 Peeling 작용이 섬유표층에서 진행되어 섬유표면의 Cellulose 비결정영역 미세 잔기의 제거로 매끄러운 섬유 표면상태를 확인할 수 있었고 이로 인해 여수도 증가효과가 크게 관찰되었다.

표면공극의 크기가 작은 Cotton Linter Pulp의 경우에는 LMw Cellulase 처리에 의해 Internal Fibrillation 효과를 확인할 수 있었으며 이로 인해 WRV 및 종이 강도의 향상 효과를 확인할 수 있었다.

고해 후에 고해된 섬유소에 효소를 처리한 결과는 고해 전에 효소를 처리한 경우에 비해 수율 저하현상이 크게 감소하는 결과를 확인하였는데 수율 저하율 감소효과가 섬유소 표면공극의 크기에 비례하는 것으로 미루어 고해에 의해 효소가 섬유소 내부로의 침투를 촉진하는 것으로 확인되었다.

또한 효소처리에 의해 여수도가 종이밀도와 강도가 증가하는 결과를 확인할 수 있었으며 특히 LMw Cellulase 처리가 종이 밀도 증가에 가장 효과적인 것으로 미루어 Cellulose의 반응이 대부분 섬유표면에서 진행되었으며 Peeling현상 또한 표면에서 주로 발생한 것으로 판단되며 입자크기가 작은 일부의 효소류는 섬유소 침투에 의한 Internal Fibrillation의 증대로 섬유의 유연성을 향상시키는데 효과적인 것으로 판단되었다.

## 참고문헌

1. 김병현, 전양 : 화학펄프 고해시 셀룰로오스 분해효소의 조효소별 농도조합에 의한 펄프섬유 표면 개질효과 분석, 펄프 종이기술, 28권 3호, 1996
2. 김병현, 전양 : 제지공정 적용을 위한 Cellulase 정제특성 및 처리조건 선정에 관한 연구, 펄프 종이 기술, 30권 1호, 1998
3. 김병현, 전양 : Cellulase 구성 요소별 처리에 의한 펄프섬유의 특성변화, 펄프종이 특성변화, 펄프종이 기술, 30권 2호, 1998
4. Bengt RÅNBY, Recent progress on the structure and Morphology of Cellulose, Cellulases and thir Applications, Chapter 9 p.139, 1968
5. D.R.Whithaker, J.R.Colvin, and W. H. Cook, The Molecular Weight and shape of Myrothecium Verrucaria Cellulase, Arch.Biochem.Biophys, 49 : 257, 1954

6. Ellis B. Cowing, and Wynford Brown, Structural Features of Cellulosic Materials in Relation to Enzymatic Hydrolysis, Cellulases and thir Application, Chapter 10 p.152, 1969
7. Ellis B. Cowing, Physical and Chemical Constraints in the Hydrolysis of Cellulose and Lignocellulosic Materials, Biotechnol and Bioeng Symposium No.5 P.163, 1975
8. Ganapati R.Bhat, John A. Heitmann, and Thomas W. Joyce, Novel technigues for enhancing the strength of secondary fiber, TAPPI J., September p.151, 1991
9. Jaakko pere, Matti Siika-aho, Johanna Buchert, and Liisa Viikari, Effects of Purified Trichoderma reesei cellulases on the fiber properties of kraft pulp, TAPPI J., 78(6) : 71, 1994
10. Jean-Claude pommier, Gerard Goma, Jean-Luc Fuentes, Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry part 2, TAPPI J., Dcember p.197, 1990
11. Jean-claude pommier, Jean-Luc Fuentes, and Gerard Goma, using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry part 1, TAPPI J., June p.87, 1989
12. J. E. Stone, A. M. Xcallan, E.Donefer, and E.Ahlgren, Digestibility as a Simple Function of a Molecule if similar Size to a Cellulase Enzyme, Cellulases and thir Applications, Chapter 13 p.219, 1968
13. L. Scott Jackson, John A. Heitmann, Thomas W.Soyce, Enzymatic modifications of secondary fiber, TAPPI J., 76(3) : 147, 1993
14. R. Paul kibble white, and Thomas A.clak, Enzymatic modification of radiata pine kraft fiber and hand sheet properties, Appita J., 49(6) : 390, 1996
15. T. M. Wood, and Sheila I. Mc Crae, Synergism Between Enzymes Involved in the solubilization of Native Cellulose, Hydrolysis of Cellulose, Chapter 10 p.181, 1979