

Hemicellulase 처리에 의한 목재 펠프의 고해 효과 변화

김 병 현

중부대학교 인쇄미디어학과

(2008년 1월 11일 접수, 2008년 2월 15일 최종 수정본 접수)

Advanced Effects of Pulp Bleaching Treated Hemicellulase

Byong-Hyun Kim

Department of Graphic Art and Media, Joongbu University.

(Received 11 January 2008, in final from 15 February 2008)

Abstract

Kappa number and brightness were more increased with treatment of endo-xylanase than hydrogen-peroxide. In pulp bleaching process, endo-xylanase was most effective in the other enzyme treatment. Exo-xylanase was effective more than 4 unit treatment. Kappa number was tiny increased with enzyme ratio, but less than 4 unit treatment, increased with hydrogen peroxide treatment ratio.

In more than 4 unit acetyl-esterase treatment, Kappa number and brightness were not influenced with enzyme treatment ratio, but concentration of hydrogen-peroxide.

1. 서 론

실제로 산소 표백에 의해 Kappa number 30~35를 17~21로 감소시킬 수 있다. C 단계에서 염소 약품은 Kappa number에 따라 소비되는데, 산소 표백을 도입함으로써 염소 량을 감소시킬 수 있다. 이 결과로 표백 공장으로부터의 오염 물질의 배출을 감소시킬 수 있다. 산소 표백 단계의 표백 폐수 BOD, COD, Color, TOC은 종래의 CEDED 단계와 비교했을 때 40~70%가 감소되었다.¹⁾ NaClO₃와 H₂O₂ 같은 산화 시약이 표백 단계의

효과를 증가시키기 위해 첫 번째 추출 단계에 이용되어졌다.²⁾ 최근에는 첫 추출 단계에서 산소가 종래 추출 단계를 개선시켜 펄프의 Kappa number를 감소시키게 되었다.³⁾ C/DEoD 단계로 표백된 활엽수 펄프 백색도는 C/DEDDED 표백 단계의 백색도와 유사하다. 이 3단계 표백 단계는 폐수의 BOD, COD, Color을 감소시킨다. 그러나 침엽수 펄프에서 C/DEoD 단계가 C/DEDDED 단계 보다 낮은 백색도 펄프를 생산한다. 같은 백색도의 펄프를 생산하기 위한 3단계인 표백 단계는 화학 약품의 절감, 그리고 오염 물질의 감소에 대해 어떠한 이점을 주지 못하지만, 에너지 소비는 감소된다. 산소 표백 단계를 이용한 3단계 표백은 운영비가 적고 종래 표백 방법 보다는 환경적인 피해가 적고,⁴⁾ 또한 Cl들이 소비되어서 폐수 중에 TOCl가 형성된다는 것은 일반적으로 받아들여지고 있다.⁵⁾ 산소 표백 펄프를 CED 표백과 비교하였을 때, 낮은 TOCl 량을 얻을 수 있고, 표백 폐수의 저분자량 TOCl 화합물은 Kappa number에 비례함으로 산소 표백 펄프는 non-oxygen 표백 펄프의 TOCl 보다 낮다. 분자량의 차이는 산소의 사용유무에 영향을 받지 않고,⁶⁾ 산소로 표백된 펄프는 Cl 단계 표백과 대체된 ClO₂ 약품 증가와 비례해서 TOCl이 감소된다.⁷⁾ 염소화된 phenolics의 발생은 ClO₂가 Cl 대신에 사용될 때 50%에서 level Off된다. 그러나 대체비가 증가함으로써 염소화된 폐놀릭 화합물을 감소시키므로 O 단계 표백 후 Cl 약품을 ClO₂로 50% 대체함으로써 종래의 CELED와 비교했을 때, 독성이 덜한 표백 폐수를 발생시킬 수 있다. 미표백 펄프에 잔존하는 리그닌의 제거는 효소인 xylanase로 처리하면 증가된다. Hemicellulose 내부 결합이 붕괴되어 펄프 구조가 느슨해지고, 리그닌 추출량이 증가되어 그 결과 표백 단계에서 Cl₂의 소비를 현저히 감소시킨다.⁸⁾

따라서 본 논문에서는 과산화수소를 사용하는 표백 공정을 추가하여 표백 효과를 개선하는 방법에 대하여 연구함으로서 높은 효율을 거두는데 기여하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 펄프 제조

본 실험에 사용된 목재 칩은 Beechwood를 약 2~3cm 크기의 상태로 절단한 후 사용하였다. 목재 칩의 크기는 펄프화를 하는데 특별한 화학적 영향에 관계하지 않으므로 단지 본 실험에서 사용하기에 불편하지 않는 물리적 형태로 사용하였다. 또한 10ℓ 용량의 Rotary Diegester에 1000g의 칩과 활성 알칼리 20%와 황화도 25%의 약품을 액비 6:1로 조절한 후 180℃에서 60분간 증해 후 세척하여 공시 펄프로 사용하였다.

2-2. 공시 효소

본 논문의 실험을 위하여 사용된 효소의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Hemicellulose

Enzyme Characteristics	Endo-xylanase	Exo-xylanase	Acetyl-esterase
Micro Organism	Trichoderma Viride	Aspergillus Niger	Orange Peel
Component Properties	1,4- β -D -xylanxylohydrolase	1,4- β -D -xylanxylohydrolase	Acetic-ester Hydrolase
Impurities	Cellulose <0.5% β -glucosidase <0.01% Less Than 3%	β -galatosidase α -galatosidase	Free

2-3. 표백

각각의 시료 펄프를 표백 방법에 따라 밀봉된 비닐 팩에 넣고 순도 99% 시약급인 과산화수소(H_2O_2) 표백 약품을 첨가한 후 온도, 반응 시간을 조절하여 표백을 실시하였으며, 표백된 펄프는 백색도, Kappa number, 수율, 점도 등을 측정하여 표백정도를 평가하였다. 여기서 Kappa number는 TAPPI T236 os-76에 의하여 실시하였으며, 펄프의 점도 측정은 TAPPI T230 su-66에 의거 CED 용액을 측정한 후 오스발트 점도계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표백 공정 중 효소 처리 효과

3-1-1. 과산화수소 표백시 효소 전처리 효과

과산화수소를 사용한 hemicellulose 표백 처리에 의한 펄프의 특성 변화를 관찰하기 위해 과산화수소의 농도를 2%, 4%, 6%로 변화시키면서 표백 처리를 한 후 세척 공정을 거친 펄프 시료에 대한 물성을 측정하여 나타낸 결과 Table 2와 같았다.

Table 2. Pulp Properties with H_2O_2 Bleaching

	H_2O_2 (%)	Kappa Number	Yield (%)	Brightness (% ISO)
Bleaching Pulp	2	17.0	99.8	47.2
	4	16.6	99.6	47.8
	6	16.0	99.5	48.4

3-1-2. Endo-xylanase 처리에 의한 효과

과산화수소 표백에서 효소의 전처리 효과를 확인하기 위해 과산화수소의 처리량에 따른 endo-xylanase 처리 효과는 Table 3에 나타내었다.

효소 처리에 따른 Kappa number 값의 변화는 크게 나타나는 반면에 과산화수소의 처리량의 변화에 따른 Kappa number 값의 변화는 미미하게 나타나는 현상을 확인할 수 있었다. 즉 과산화수소 처리 농도 2%에서는 무처리 효소 시료(control)의 경우 Kappa number 17.0에서 endo-xylanase 2unit 처리시 Kappa number 14.9로 값의 저하가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었으나 4unit 처리에서 14.0, 6unit 처리시 13.8, 8unit 처리시 13.0으로 효소 처리량의 증가에 따른 Kappa number의 변화는 크지 않았다. 또한 2unit 처리의 경우 과산화수소 2% 농도에서 14.9, 4% 농도에서는 14.0, 6% 농도에서는 13.5로 Kappa 값의 변화가 크게 나타나지 않았다. 이와 같은 경향은 효소 처리량의 변화와 상관 없이 일정하게 나타나는 것으로 효소 처리에 의해 전처리 효과에는 크게 영향을 미치지만 효소 처리 농도, 과산화수소의 처리 농도에는 크게 관계하지 않은 결과라 사료된다.

Table 3. Effect of Pulp Properties with Endo-xylanase Treatment after H₂O₂ Bleaching

Sequence (Enzyme)	Chem. control (H ₂ O ₂ , %)	Kappa Number	Yield (%)	Brightness (%, ISO)
Endo-xylanase 2 Unit	2	14.9	99.0	50.2
	4	14.0	98.4	52.4
	6	13.5	98.0	54.0
Endo-xylanase 4 Unit	2	14.0	98.2	52.6
	4	13.8	98.0	52.8
	6	13.3	97.8	54.3
Endo-xylanase 6 Unit	2	13.8	98.0	53.4
	4	13.4	97.5	54.2
	6	13.1	97.4	54.8
Endo-xylanase 8 Unit	2	13.0	97.2	55.1
	4	12.5	96.6	55.9
	6	12.1	95.0	57.0

Endo-xylanase 전처리에 의한 백색도의 변화 효과를 검토한 결과 Kappa number 변화에서와 유사한 결과를 확인할 수 있었는데 이와 같은 현상은 표백 공정에서 효소 전처리에 의한 lignin 제거 효과를 확인할 수 있는 결과로 판단된다. 효소의 처리량을 2unit, 4unit, 6unit, 8unit로 변화시킨 결과 과산화수소 2% 처리시 brightness 값이 50.2%, 52.6%, 53.4%, 55.1%로 비례하여 변화하는 것으로 확인되었다. 그러나 같은 양의 효소 처리시 과산화수소 농도 변화에 따른 brightness 변화 값은 효소 2unit 처리의 경

우를 제외하고는 큰 변화가 없었다. 이와 같은 결과는 과산화수소 값에 의한 표백 효과보다 효소 전처리에 의한 표백 효과가 더 크게 나타난 결과라 생각된다. 또한 효소 처리 농도의 변화에 따른 수율의 변화 폭이 과산화수소 처리 농도의 변화에 따른 변화폭 보다 큰 경향을 확인할 수 있었으며, 특히 효소 8unit 처리의 경우 과산화수소 6% 처리시 수율 변화가 95%로 미처리 시료의 99.5%에 비해 큰 폭으로 변화하였다. 이 결과는 Kappa 값 및 brightness의 변화에서는 확인되지 않던 것으로써 endo-xylanase 처리에 의한 cellulose fiber의 분해 현상에서 비롯된 결과라 사료된다.

3-1-3. Exo-xylanase 처리에 의한 효과

Exo-xylanase 처리에 의한 과산화수소 표백시 전처리 효과를 확인해 보기 위해 과산화수소 처리 농도를 2~6%까지 조절시킨 상태에서 효소 처리량을 2unit, 4unit, 6unit, 8unit로 변화시킬 경우의 Kappa 값 변화를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Effect of Pulp Properties with Exo-xylanase Treatment after H₂O₂ Bleaching

Sequence (Enzyme)	Chem. control (H ₂ O ₂ , %)	Kappa Number	Yield (%)	Brightness (%, ISO)
Exo-xylanase 2 Unit	2	16.2	99.5	49.4
	4	15.8	99.2	50.1
	6	15.0	98.4	51.6
Exo-xylanase 4 Unit	2	15.7	99.2	50.3
	4	15.2	98.4	51.8
	6	14.8	98.0	52.2
Exo-xylanase 6 Unit	2	15.6	99.1	50.0
	4	15.2	98.3	51.5
	6	14.7	98.1	51.8
Exo-xylanase 8 Unit	2	15.6	99.1	50.1
	4	15.0	98.3	52.5
	6	14.7	98.1	52.8

Table 4와 같이 endo-xylanase 처리 결과와 다르게 효소 처리량이 4unit 이하에서 과산화수소 처리량에 비례하여 Kappa 값이 변화하는 결과를 나타내었으며, 4unit 이상 처리할 경우 평형 상태를 유지하였다. 또한 이 범위에서는 효소 처리량에 비례하여 Kappa 값의 변화가 일정하게 나타났다. 즉 과산화수소 2% 처리시 exo-xylanase 2unit 인 경우 Kappa 값은 16.2로 무처리 시료 17.0에 비해 큰 폭의 Kappa 값 저하 현상을 확인할 수 있었고, 4unit 처리시 15.7로 Kappa 값 변화 폭이 크게 나타났다. 그러나 6unit, 8unit 처리시 각각 15.7, 15.7로서 그 값의 변화율은 상당히 소폭인 결과를 보였다. 또한 exo-

xylanase 처리의 경우 endo-xylanase 처리 시의 변화율보다는 미소하지만 일정 부분 전처리 효과가 있음을 확인할 수 있었다. Brightness의 변화도 효소의 처리 농도 및 과산화수소의 처리 농도에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 즉 효소 미처리 시료의 경우는 과산화수소 처리량을 2%에서 6%까지 증가시킬 경우 brightness 값이 47.2%에서 48.4%로 1.2% 증가한 반면에 exo-xylanase에 의한 전처리 시료의 경우는 2unit 처리시 49.4%에서 8unit 처리시 51.6%로 2.2% 증가하는 경향을 나타냈으며 이와 같은 증가 폭은 효소 처리량의 증가에 관계없이 거의 유사하였으나, 8unit 처리시에는 50.1%에서 52.8%로 증가폭이 2.7%로 증가한 것을 알 수 있었다. 또한 효소 미처리 시료와 비교시 효소 전처리 효과는 과산화수소 6% 처리에서 brightness가 가장 큰 폭으로 증가된 현상을 확인하였다. 특히 효소 미처리 시료의 경우 효소 8unit 처리시 48.4%에서 52.8%로 brightness가 4.4% 증가하는 경향을 확인하였다.

따라서 과산화수소의 처리량이 증가할수록, 효소 처리량이 증가할수록 표백 효과가 증대됨을 알 수 있었다. Exo-xylanase의 경우와 endo-xylanase 처리의 경우를 비교하면 수율 변화값의 폭은 그다지 크지 않았는데 이것은 cellulose fiber의 화학 성분 변화를 크게 유도시키지 않은 상태에서 표백 효과를 개선시킨 결과 때문이라 예측된다.

3-1-4. Acetyl-esterase 처리에 의한 효과

Acetyl-esterase 처리에 의한 표백 공정 중 전처리 효과를 확인하기 위해 과산화수소의 농도를 변화시킨 상태에서 효소 처리 농도 변화에 따른 Kappa number 변화를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 결과를 Table 3, 4의 결과와 비교할 경우 매우 유사한 경향을 보였다. 즉 효소 처리량이 4unit 이상일 경우 Kappa 값은 거의 변화하지 않았고, 과산화수소의 처리 농도에 비례하여 Kappa 값이 저하하는 결과를 나타내었다. Acetyl-esterase의 전처리 효과를 확인하기 위한 효소 처리 농도 및 과산화수소 표백 농도 변화에 따른 brightness 변화는 2unit 처리시 미처리 시료에 비하여 brightness 변화가 47.2%에서 50.0%로 2.0% 상승하였고, 과산화수소 농도 변화 및 효소 처리 농도 변화에는 거의 영향이 없었다.

따라서 이 효소의 경우 섬유 표면에 노출된 페르화 공정 중 발생된 lignin의 잔기 제거에 관여하는 것이라 예측되며, 이에 따른 초기 brightness 증가를 가져온 것이라 생각된다.

또한 과산화수소 처리 농도 변화 및 acetyl-esterase 처리 농도 변화에 따른 수율의 변화에서도 과산화수소 2%에서 효소 8unit 처리시 효소 미처리 시료에 비교하여 0.8%의 수율 변화만이 확인되었다. 따라서 이와 같은 수율 감소 현상은 과산화수소 농도의 증가에 따른 영향보다 페르화 후 노출된 lignin 잔기의 미세한 제거에만 관여하는 것이라 판단된다.

Table 5. Effect of Pulp Properties with Acetyl-esterase Treatment after H₂O₂ Bleaching

Sequence (Enzyme)	Chem. Control (H ₂ O ₂ , %)	Kappa Number	Yield (%)	Brightness (%, ISO)
Acetyl-esterase 2 Unit	2	16.3	99.6	50.0
	4	16.0	99.3	50.1
	6	15.4	98.9	50.9
Acetyl-esterase 4 Unit	2	16.1	99.4	50.4
	4	15.9	99.0	50.8
	6	15.4	98.9	51.1
Acetyl-esterase 6 Unit	2	16.0	99.4	50.4
	4	15.9	99.0	50.8
	6	15.3	98.8	51.1
Acetyl-esterase 8 Unit	2	15.9	99.0	50.6
	4	15.8	98.9	50.8
	6	15.3	98.7	51.2

4. 결 론

과산화수소를 사용하는 표백 공정에 효소 처리 공정을 첨가하여 표백 효과를 개선하는 방법에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 전반적으로 과산화수소를 사용한 단일 펄프 표백 공정에 비하여 효소에 의한 펄프 표백 처리 과정을 첨가한 공정에서 Kappa number 값의 변화가 크게 나타났으며, 표백의 효과도 상당히 증가하였다.
- (2) Endo-xylanase 효소에 의한 효과에서 Kappa number의 변화는 크게 나타났으나 효소의 농도, 과산화수소의 농도에는 크게 관계하지 않았고, brightness의 변화도 이와 유사한 경향을 보였다.
- (3) Exo-xylanase 효소 처리에 의한 효과는 효소 처리량이 4unit 이하일 경우 과산화수소 처리량에 비례해서 Kappa 값이 변화하였으며, 4unit 이상일 경우 효소량에 비례해서 Kappa 값의 변화가 나타났다. Brightness의 변화도 효소의 처리 농도와 과산화수소 처리 농도에 영향을 받는 것으로 확인되었다.
- (4) Acetyl-esterase 처리에 의한 효과는 효소 처리량이 4unit 이상일 경우 Kappa 값이 거의 변화하지 않았고, 과산화수소 처리 농도에 따라 Kappa 값이 저하하였다. 또한 brightness 변화는 상승하였으나, 과산화수소 농도 변화 및 효소처리 농도 변화에는 거의 영향을 받지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) Alfred Dexter French, The crystal structure of native ramie cellulose, carbohydrate research, 61 : 67 (1978).
- 2) Chanzy, H, Henrissat, Bernard, Vuong, Roger. and Schulein, Martin. The action of 1,4-B-D-glucan cellobiohydrolase on valonia cellulose microcrystals : An electron microscopic Study, FEBS LETTERS 153(1) : 113 (1983).
- 3) Lachenal D. Bourson, Pulping Conf Proc, Tappi Press, Atlanta, pp. 439 (1985).
- 4) Kirk, T. K. Advances in biotechnology in pulp and paper manufacture : Overview of the 1989 International conference, *TAPPI J*, May : 33 (1989).
- 5) Cowling, E. B. Properties of cellulose and lignocellulosic Materrials as substrates for enzymatic conbersion processes, Biotechmol. and Bioeng.symp. (6) : 95 (1976).
- 6) Ni Y, Kubas GJ, Van Heiningen ARP, *J Pulp and Paper Sci*, 16(1) : J13 (1990).
- 7) Enzymatic treatment of paper pulp using cellulase patent Ep 262040 (1988).
- 8) Caulfield, D. F, Wayne. and Moore E. Effect of varying crystallinity of cellulose on enzymic hydrolysis, Wood Science 6(4) : 375 (1974).