

부들의 전처리를 통한 당의 추출과 소다펄프화에 관한 연구 (2) 펄프화 특성

김완중¹ · 이성은² · 서영범^{1†}
(2010년 7월 26일 접수: 2010년 9월 2일 채택)

Sugar Extraction by Pretreatment and Soda Pulping from Cattail (*Typhaceae*) (2) Pulping Characteristics

Wan-Jung Kim¹, Sung-Eun Lee², Yung-Bum Seo^{1†}

(Received July 26, 2010: Accepted Sep. 2, 2010)

ABSTRACT

Three different species of cattails (*Typha orientalis*, *Typha angustata*, *Typha latifolia*) cultivated in South Korea were examined as raw materials for the production of pulp and paper. Soda pulping with anthraquinone was used for the stems and the leaves of cattail, separately. Addition of anthraquinone in soda pulping improved the yield greatly. Chemical components between three cattail species and within each species (leaves and stem) gave little differences. Average fiber length of the bleached cattail fibers was a little shorter than that of the HwBKP of Eucalyptus. Average fiber width of the cattail fibers was a half of that of the HwBKP. Compared to the HwBKP, cattail pulp gave higher breaking length, higher opacity, and better smoothness at equivalent freeness.

Key words : Cattail, Pulp, Paper, Physical property, Optical property.

¹ Dept. of Bio-materials, College of Life Science and Agriculture, Chungnam National University, Daejun, Yousung-Gu, Gung-Dong, Republic of Korea

² Nanotoxtec Co. Kyunggi Techno-park, Advanced Technology Center Room 906, Kyunggi-do, Ahnsan City, Sangrok-Go, Sa-Dong 1271-11

† 주저자(Corresponding Author): E-mail: ybseo@cnu.kr

1. 서 론

인류문명의 발달과 함께 정보사회화 되어감에 따라 정보전달의 매개체인 종이의 원료로서 펄프의 소비량은 해마다 증가되고 있다. 2008년도 기준으로 세계 펄프 생산량은 연간 1억3천만 톤에 이르고 있으며, 우리나라의 경우에는 칩 및 펄프 등의 목질 가공품의 95%를 수입에 의존하고 있는 실정이다.¹⁾ 또한 매년 증가되고 있는 종이 소비량을 충족시키기 위해 원자재인 목질 가공품의 수입 또한 증가되어지고 있어 이에 대한 해외 의존성이 지극히 높은 실정이다. 예를 들면 최근에 있었던 지구 온난화의 의한 기후 변화와 주요 펄프수입국인 칠레에서의 지진으로 의한 펄프 값의 상승과 같은 경우를 보아도 국내 제지업체들의 해외의존도에 대한 부담이 가중되어지고 있는 실정이다. 따라서 그 대책의 하나인 목질자원부족의 해소와 환경훼손의 경감에 효과가 클 뿐만 아니라 종이의 제조원가절감 효과 등의 이점이 있는 비목질계 식물을 이용하는 방안이 제시되어 왔다.²⁻¹⁰⁾ 이와 같은 비목질계 섬유자원은 단기간에 재생산이 가능하며, 생산성이 높고, 대부분 농업 부산물로서 발생되므로 값이 싸다는 이점을 가지고 있다. 그래서 그 동안 양마, 대마, 면, 짚, 옥수수대, 갈대, 억새, 오일팜, 해조류 등 여러 비 목재 작물들을 대상으로 활발히 연구되어왔다.¹¹⁻¹³⁾

부들은 전 세계적으로 자라는 수생식물이며, 습지에 자라는 추수식물에 속하고, 또 환경을 정화하는 식물로 알려져 있다. 부들은 단위면적당 많은 양의 바이오매스를 생산하는 것으로 알려져 있으며, 줄기부분이 혼타당 연간 전건량 기준으로 13-26톤의 바이오매스를 생산하고, 뿌리부분은 연간 전건량 기준 8톤의 바이오매스를 생산하여 총 혼타당 전건량 기준으로 20-34톤의 바이오매스를 생산한다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 특히 부들의 꽃가루는 포획이라 하며, 지혈제, 자궁출혈, 토혈, 출혈성하리, 탈항, 염성 이뇨약, 치질, 대하증, 월경불순, 방광염 등에 약재로 사용되어지고 있고, 부들의 싹은 이를 든든하게 하며 입안이 헐면서 냄새나는 것과 눈과 귀를 밝게 하는 용도로서 식용으로 이용되어지고 있는 식물이다. 이와 같이 부들의 화분과 싹은 각각의 용도에 맞게 이용되어지고 있으나, 성숙한 줄기와 잎은 현재까지 크게 이용되지 못하고 있는 실정이다. 부들의 제지용 펄프로서의 이용에 대해서는 사실상 현재까지 알려진 바는 없다.

부들(*Typha L. Cattail*)의 화학적 성분 분석과 묽은 산전처리법과, 알칼리 전처리를 통한 목질계 바이오매스인 부들의 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 당화에 미치는 영향과 전처리에 의한 당화에 관하여 본 연구자들이 발표한 바 있다.

본 연구는 국내산 부들을 원료로 연구하였으며, 특히 국내산 자생종인 좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 세 종을 활용하여 소다펄프화법을 이용하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 사용된 부들(*Genus Typha L.*)은 국내산으로서 충남대학교 원예학과에서 실험 재배하고 있는 부들들을 채취하여 이용하였다. 부들은 부들과 (*Typhaceae*)에 속하는 다년생 초본으로 전 세계에 30여종이 분포하며, 한국에는 좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 세 가지 종류가 자생하고 있는 것으로 알려져 있다.(13-14) 본 연구에서는 좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 세 가지 종의 뿌리와 포획을 제거한 줄기와 잎을 이용하여 연구하였다. 부들의 줄기와 잎의 구성은 전체 전건 중량의 약 3:7의 비율로 각각 차지하고 있었다.¹⁵⁾

실험에 사용된 부들의 화학적 성분 분석은 온수추출 및 알콜벤젠추출에 의한 추출 특성을 평가하기 위하여 잎과 줄기로 분리한 각 종의 줄기와 잎을 구별하여 40-60 mesh 크기로 분말 시료를 준비하였다. 온수추출은 환류냉각기를 부착시켜 4시간 동안 가열 추출하였고, 알코올-벤젠추출(1:2)은 혼합용매로 4시간동안 Soxhlet 추출을 실시하였다.(TAPPI T204 cm-97). 시료 내의 무기성분은 연소로에서 $525\pm25^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 연소시킨 후 잔류 ash의 함량을 평가하여 측정하였다, (TAPPI T211-om-02). 리그닌은 Klason 리그닌 제법을 사용하였다 (TAPPI T222-om-98). 시료 내의 셀룰로오스를 분석하기 위해 온수추출 및 알콜-벤젠추출이 이루어진 시료를 이용하여 빙초산과 아염소산나트륨을 이용하여 리그닌을 제거하여 측정하였고, 알파 셀룰로오스는 위의 시료를 이용하여 17.5% 수산화나트륨 용액을 이용하여 측정하였다.(TAPPI T203

Table 1. Pulping conditions of the cattails

Soda pulping	
Active alkali(%)	16
Heating time to cooking temperature (min)	45
Cooking time at maximum temperature (min)	120
Maximum temperature (°C)	165
Liquid ratio	5:1
H-factor	1000

cm-99).

부들 펄프로서 유용성을 알기 위하여 비목재원료에 많이 사용되어지고 있는 Soda pulping 방법을 이용하였고, 수율, Kappa 값 등을 측정하였다(TAPPI T 236 om-99). Table 1 은 펄프화 조건을 나타내고 있다.¹⁷⁻¹⁸⁾

각 부들의 시료를 1차 이산화염소표백과 2차 과산화수소표백으로 표백하여 수초지를 제작하였으며, 수초지의 제작은 TAPPI Standard 원형수초기를 이용하여 평량 60 g/m² 으로 수초하였다. 각각의 수초지의 물성

은 RH 50±2%, 23°C±1에서 조습 처리한 시편을 사용하여 물성을 측정하였다. 각각의 물리적 물성측정방법은 Table 2에 나타내었다.¹⁹⁻²⁰⁾

리적 성질 확인하기 위해 PFI mill을 이용하여 고해하였으며, 각각의 시료에 맞도록 반복시도하여 여수도 600, 400 csf에 각각 맞추었다. 부들펄프와 물리적 특성을 비교하기 위하여 활엽수표백펄프(HwBKP)를 사용하였으며, CMPC사의 Eucalyptus를 100% 사용한 Bleached Hardwood Kraft Pulp를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 좀부들, 애기부들, 큰부들의 화학적 성분 분석

좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 화학적 성분 분석은 잎(leaf)과 줄기(stem)로 나누었으며 그 결과는 Table 2, 3, 4와

Table 2. Testing methods used

Properties	Methods	Description
Freeness	ISO 5267-2:2001(Ed.2)	Canadian Standard freeness method
Breaking Length	ISO 1924-3:2008(Ed.1)	Constant rate of elongation method (100 mm/min)
Burst strength	ISO 2758:2001(Ed.3)	Determination of bursting strength
Folding endurance	ISO 5626:1993(Ed.2)	Determination of folding endurance
Drainage	T 221 cm - 99	Drainage time of pulp, Tappi method
Stiffness	ISO 5628:1990(Ed.1)	Taber method
Bekk smoothness	ISO 5627:1995(Ed.2)	Bekk method
Ash	ISO 1762:2001(Ed.2)	Determination of residue (ash) on ignition at 525 degrees Celsius
Brightness	ISO 2470-1:2009(Ed.1)	ISO brightness
Opacity	ISO 2471:2009	Opacity of paper backing

Table 3. The chemical components of *Typha orientalis*.

	Leaf	Stem
Hot water extractive(%)	10.46	10.64
Alcohol Benzene extractive(%)	1.56	1.42
Ash(%)	5.56	6.87
Klason Lignin(%)	20.98	18.45
Holocellulose(%)	62.03	63.48
α -cellulose(%)	(54.31)	(59.57)
β , γ -cellulose(%)	(45.69)	(40.43)

Table 4. The chemical components of *Typha angustata*.

	Leaf	Stem
Hot water extractive(%)	10.02	10.36
Alcohol Benzene extractive(%)	1.52	2.48
Ash(%)	6.28	5.02
Klason Lignin(%)	19.16	20.98
Holocellulose(%)	63.68	61.21
α -cellulose(%)	(56.56)	(53.94)
β , γ -cellulose(%)	(43.44)	(46.06)

Table 5. The chemical components of *Typha latifolia*

	Leaf	Stem
Hot water extractive(%)	7.43	9.36
Alcohol Benzene extractive(%)	1.75	1.23
Ash(%)	6.10	7.53
Klason Lignin(%)	19.62	17.75
Holocellulose(%)	67.17	64.43
α -cellulose(%)	(52.63)	(50.97)
β , γ -cellulose(%)	(47.37)	(49.03)

같다.

좁부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 화학적 성분 분석 결과 각 종의 잎 및 줄기에서 많은 양의 열수추출물이 존재하는 것을 알 수 있었다. 잎과 줄리간이나 좁부들, 애기부들, 큰부들과 같은 종의 차이에서도 화학성분은 크게 차이가 없음을 알 수 있었다. 다만 큰부들의 경우 열수추출물이 적고 holocellulose 가 다소 많은 것이 차이로 드러났다.

3.3 좁부들, 애기부들, 큰부들의 소다펄프화

좁부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 줄기와 잎을 이용한 Soda

pulping 의 수율 및 Kappa 값의 결과를 Table 6에서 나타냈고, Soda pulping의 수율적인 측면을 보완하고자 Anthraquinone을 첨가하여 펄핑한 결과는 Table 7에 나타냈다. 그 결과 Table 6에서는 세 종의 부들의 미표백 펄프의 수율은 초기 전건량의 약 32-34%가 되는 것으로 측정되었으며, 동일한 조건에서의 1차 이산화염소와, 2차 과산화수소을 이용한 표백 결과 21-22%의 수율이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. Table 7에서, Soda pulping 결과에 비하여 Anthraquinone 첨가시, 2-6% 정도의 수율상승을 보였고, 특히 표백펄프의 수율이 5-6% 증가되는 것을 확인 할 수 있었다. 즉 부들 소다펄프화에 있어서 anthraquinone의 역할이 매우 중요함을 알 수 있었다. 이후로 본 부들연구의 물리적 성질 비교는 모두 anthraquinone을 첨가한 펄프화를 중심으로 연구가 실시되었다.

3.4 좁부들, 애기부들, 큰부들의 섬유분석 및 물성측정

좁부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 표백섬유들에 대한 섬유장, 섬유폭, 및 Coarseness를 분석하여 Table 8에 표기하였다.

Table 6. The soda pulping results of three different cattails

Soda pulping	Unbleached pulp yield (%)	Kappa (#)	Bleached pulp yield (%)
<i>Typha.orientalis</i>	32.66	24.29	21.63
<i>Typha.angustata</i>	34.32	25.75	22.13
<i>Typha.latifolia</i>	33.55	23.30	22.80

Table 7. The soda pulping with anthraquinone results of three different cattails

Soda pulping + AQ	Unbleached pulp yield (%)	Kappa (#)	Bleached pulp yield (%)
<i>Typha.orientalis</i>	34.29	24.36	27.04
<i>Typha.angustata</i>	36.04	25.08	27.66
<i>Typha.latifolia</i>	39.27	23.54	28.42

Table 8. The average fiber lengths of the bleached cattail fibers

	HwBKP	<i>Typha. orientalis</i>	<i>Typha. angustata</i>	<i>Typha. latifolia</i>
Average length weighted in length (μm)	657	591	544	593
Average Width (μm)	20.40	12.60	15.00	12.80
Fiber coarseness (mg/m)	0.13	0.05	0.05	0.09

Table 8과 같이 세 종의 부들 펄프가 HwBKP의 섬유장에 비하여 약간 짧은 섬유장을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 섬유폭은 부들 펄프가 HwBKP에 비해 약 50% 정도의 짧은 섬유폭을 가지는 것을 측정 결과를 통해 알 수 있었으며, Fiber coarseness (섬유 조도)를 보면, 부들 섬유가 HwBKP보다 더 얇은 섬유벽을 가지고 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 더 적은 고해에너지로 원하는 고해도로 쉽게 조절이 가능하다는 것을 의미할 수 있다. Eucalyptus 활엽수로 만든 수초지와 큰 부들로 만든 수초지의 표면사진을 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다.

수초지의 열단장측정 결과는 Figure 3과 4에 나타냈으며, 각 수종의 부분별 섬유 특성을 연구하기 위해 잎과 줄기의 섬유를 분리하여 수초지를 제조하였고, 각각의 열단장을 측정하였다. 그 결과 HwBKP를 이용한 수초지에 비하여 세 종의 부들의 수초지가 높은 열단장을

가지고 있다는 것을 확인 할 수 있었으며, 특히 고해시 고해에너지의 사용량을 PFI mill의 회전수로 비교해 보았을 때, HwBKP의 고해시 보다 약 10%의 고해에너지로 목표 여수도를 얻을 수 있었다. Bekk 타입의 평활도 측정기를 이용하여 평활도를 측정하였고, 그 결과는 Figure 5와 6에 각각 나타내었다. HwBKP를 이용한 수초지에 비하여 세 종의 부들의 수초지가 높은 수치를 가지고 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 잎과 줄기 부분의 섬유를 구별한 펄프의 표백결과 모든 수초지의 백색도가 고해전 83-84%에서 고해후 81-82%정도의 감소를 나타냈으며 HwBKP의 경우도 같았다.

Figure 7과 8은 세 종의 시료의 수초지의 불투명도에 대한 그래프이다. 그 결과 세 종의 부들을 이용한 모든 수초지가 HwBKP를 이용한 수초지에 비하여 높은 불

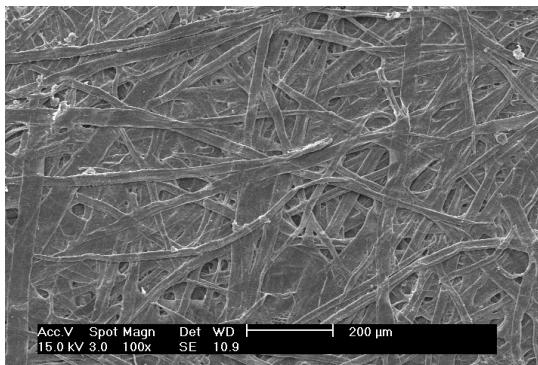


Fig. 1. The surface of handsheet made of HwBKP. SEM (x100)

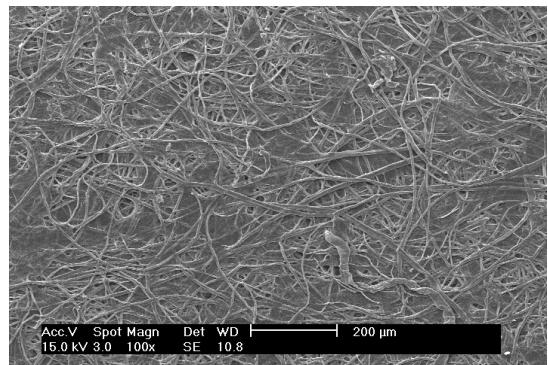


Fig. 2. The surface of handsheet made of cattail. SEM (x100)

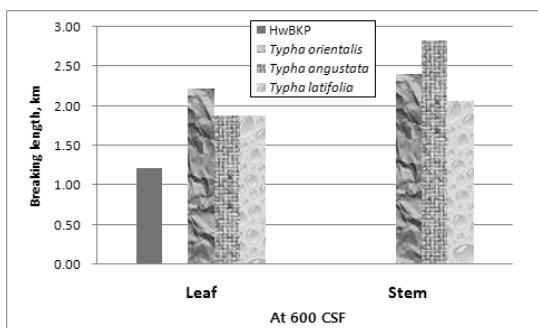


Fig. 3. The breaking lengths of the handsheets made of cattails

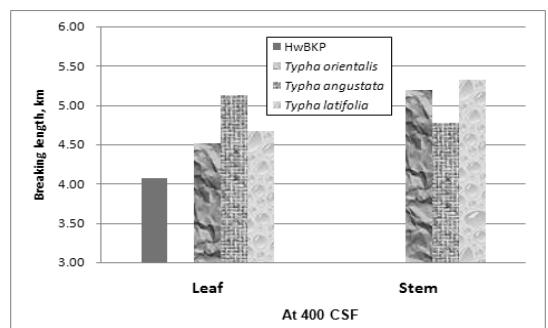


Fig. 4. The breaking lengths of the handsheets made of cattails

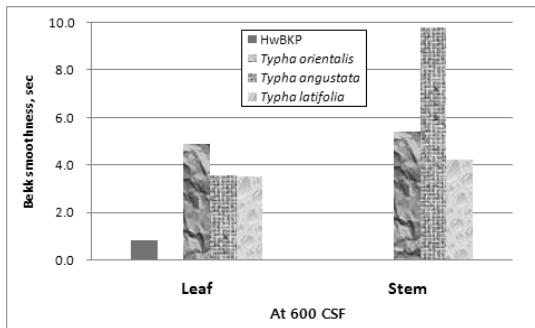


Fig. 5. The Bekk's smoothness of the handsheets made of cattails

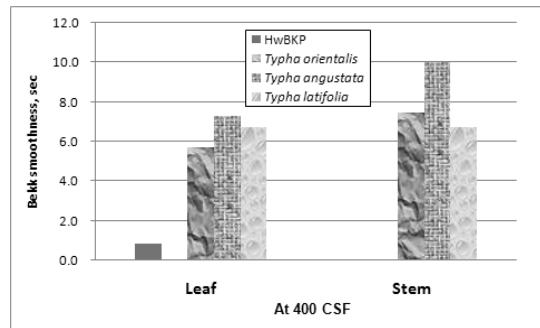


Fig. 6. The Bekk's smoothness of the handsheets made of cattails

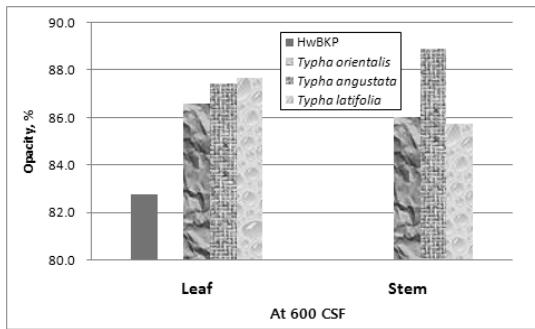


Fig. 7. Opacities of the handsheets made of cattails

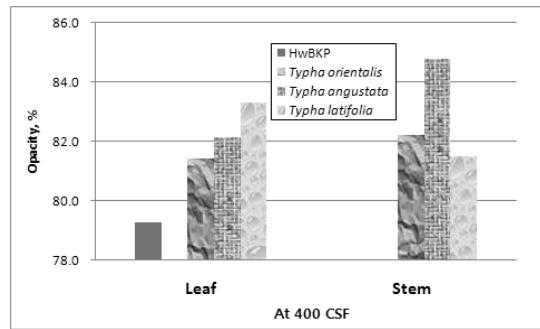


Fig. 8. Opacities of the handsheets made of cattails

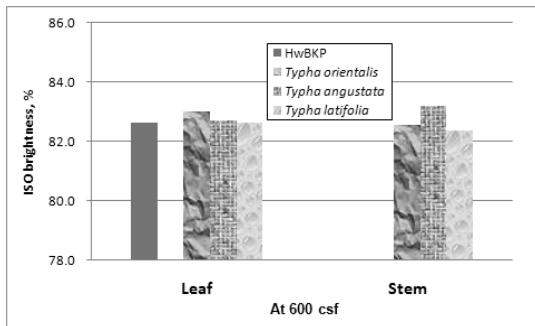


Fig. 9. ISO brightness of the handsheets made of cattails

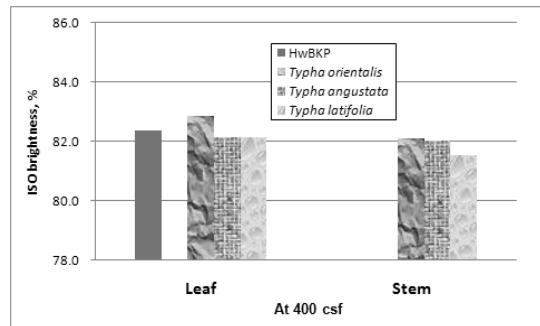


Fig. 10. ISO brightness of the handsheets made of cattails

투명도를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. Figure 9 와 10은 세 종의 수초지의 백색도에 대한 그래프이다. HwBKP의 백색도와 1% 이하의 범위에서 부들펄프의 백색도를 보이고 있다. 따라서 HwBKP와 부들섬유의 불투명도 차이는 백색도와 관계가 없는 섬유의 구조적인 차이인 것으로 판단된다.

특히 Figure 11은 부들펄프의 특성을 잘 나타내고 있는데, Eucalyptus로 이루어진 HwBKP보다 동일 여수도에서 더 높은 열단장을 나타낼 뿐만 아니라, 동일 열단장에서 월등한 불투명도(2-6%)를 나타냄을 보여주었다.

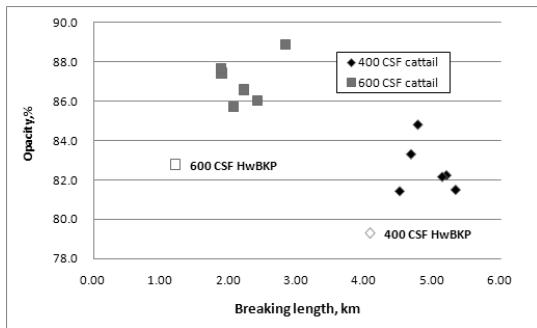


Fig. 11. The handsheet's opacity made of cattails and HwBKP vs. breaking length

4. 결 론

본 연구에서는 국내산 자생종인 좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 잎과 줄기의 제지용 섬유자원으로 활용 여부에 대하여 연구하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 화학적 성분 분석은 약 10-12%의 수용성 추출물과 약 1-2%의 유용성 추출물로 이루어져 있고, ash는 약 6-7%가 존재하며, Lignin은 18-20%, Holocellulose는 65-70%의 구성을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 잎과 줄기간에 또 부들의 종간 화학성분 차이는 매우 적었다.

2. 좀부들(*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들(*Typha latifolia*)의 동일한 조건의 AQ+Soda pulping 결과는 미표백펄프 약 36-39%로 측정되었으며, 이산화염소와 과산화수소를 이용한 표백펄프는 27-28%로 측정되었다. 큰 부들의 경우 다소 수율이 높은 것으로 측정되었다.

3. 부들 세 가지 종의 평균섬유장은 큰 차이가 없었으며, 전체적으로 Eucalyptus 섬유보다 약간 짧은 편이였다. 섬유폭은 부들펄프가 Eucalyptus에 비해 50% 정도 좁았다.

4. 부들펄프는 동일여수도 (600 CSF 와 400 CSF) 하에서 Eucalyptus 펄프에 비해 열단장, 평활도가 우수하였으며, 동일 열단장에서도 2-6% 높은 불투명도를 보였다.

이 연구결과를 통해 국내에 자생하는 세 종 좀부들 (*Typha orientalis*), 애기부들(*Typha angustata*), 큰부들

(*Typha latifolia*)의 기본적인 화학적 구성과 섬유의 물리적 성질과 광학적 성질을 확인함으로써, 부들을 제지용 섬유자원으로 활용할 수 있다는 가능성을 확인 할 수 있었다.

인용문헌

- Lee, S.E., Kim, W.J. Son, M.K., Seo, Y.B., Sugar Extraction by Hot-water and Soda Pulping From Cattail (*Typha L.*). Journal of Korea TAPPI vol.42 No.2(135): 88-94 (2010)
- Watson, P., Garner, A., The opportunities for producing pulp from agriculture residues in Alberta. In: A Review of Non wood Pulping Technologies, Pulp and Paper Research Institute of Canada, Miscellaneous report, MR 355. (1997)
- Chute, W., Refining response of wheat straw pulp and wood blends. In: Tappi Engineering, Pulping, and Environmental Conference, Atlanta, GA, pp. 1 - 12. (2006)
- Feng, Z., Al'en, R., Soda-AQ pulping of reed canary grass. Ind. Crops Prod. 14 (1), 31 - 39. (2001.)
- Mirshokraie, S.A., Abdulkhani, A., Enayati, A.A., Latibari, A.J., Evaluation of mechanical and optical properties of modified bagasse chemi-mechanical pulp through acetylation in liquid phase. Iran. Polym. J. 14 (11), 982 - 988. (2005)
- Petit-Conil, M., Brochier, B., Labalette, F., Combette, P., Potential of wheat straw to produce chemimechanical pulps suited to corrugating papers manufacture. In: TAPPI Pulping Conference, Seattle, WA, pp. 929 - 939. (2001)
- Schmidt, A.S., Mallon, S., Thomsen, A.B., Hvilsted, S., Lawther, J.M., Comparison of the chemical properties of wheat straw and beech fibers following alkaline wet oxidation and laccase treatments. Wood Sci. Technol. 22 (1), 39 - 53. (2002)
- Sefidgaran, R., Resalati, H., Kazemi, N.S., A study of potentials for producing soda pulps from canola straw for making fluting paper. Iran. J. Nat. Resour. 2, 433 - 446 (2005)
- Sun, R.C., Sun, X.F., Wen, J.L., Fractional and structural characterization of lignins isolated by alkali and

- alkaline peroxide from barely straw. *J. Agric. Food Chem.* 49, 5322 - 5330. (2001)
10. Radiotis, T., Li, J., Goel, K., Eisner, R., Fiber characteristics, pulpability, and bleachability of switchgrass. *Tappi J.* 82 (7), 100 - 105. (1999)
11. Ghatak, H.R., Papermaking potential of congress grass: pulpability and fiber characteristics. *Tappi J.* 1 (1), 24 - 27. (2002)
12. Hammett, A.L., Youngs, R.L., Sun, X., Chandra, M., Non-wood fiber as an alternative to wood fiber in China's pulp and paper industry. *Holzforschung* 55, 219 - 224. (2001)
13. Serrano, L. Rodriguez, A. Jimenez, L., Soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulp, *Bioresource technology*, v.100 no.3, pp.1262-1267 (2009)
14. Kim, Y.J., Ku, J.H., Effect of Sodium Hypochlorite Pretreatment, Light Intensity and Depth of Soil Covering on Germination of Cattail(*Typha spp.*) Seeds, *Korean journal of turfgrass science* v.19 no.2: p.115-123 (2005)
15. Kim, Y.J., Ku, J.H., Studies on Seed Germination and Cultural Characteristics of Cattails (*Typha spp.*) Chungnam National University, Press (2005)
16. Jahan, M.S., Islam, M.K., Chowdhury, D.A.N., Moeiz, S.M.I., Arman, U., Pulping and papermaking properties of pati (*Typha*). *Ind. Crops Prod.* 26, 259 - 264. (2007)
17. Gonzalez-Garcia, S., Teresa Moreira, M., Artal, G., Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda-anthraquinone pulping process *Journal of cleaner production* ,v.18 no.2, pp.137-145 (2010)
18. Martinez, J.M., Reguant, J., Salvado, J., Soda-anthraquinone pulping of a softwood mixture: applying a pseudo-kinetic severity parameter *Bioresource technology*, v.60 no.2,pp.161-167 (1997)
19. Suchy, M., Hakala, T., Kangas, H., Effects of commercial cellobiohydrolase treatment on fiber strength and morphology of bleached hardwood pulp, *Lignocellulosics and pulp,(EWPL)* pp.731 (2007)
20. Laine, C., Wang, X., Tenkanen, M., Changes in the fiber wall during refining of bleached pine kraft pulp, *Holzforschung* ,v.58 no.3,pp.233-240 (2004)