

호발폐액으로부터 과산화수소의 생성

김주혜, 최은경, 신영섭*, 안익성*

생산기술연구원 섬유환경분석실, *연세대 학교 화학공학과

Generation of Hydrogen Peroxide from Desizing bath

Juhea Kim, Eun Kyung Choe, Yong-Seob Shin*, Ik-Sung Ahn*

Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, Korea

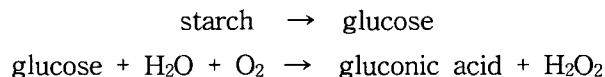
*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea

1. 서론

면섬유는 천연적으로 지방, 왁스, 펙틴, 단백질 등 비섬유소 물질과 천연색소를 지니고 있는데다가, 제직 시 제직성 향상을 위해 가호를 하게 된다. 그러므로, 면섬유의 염색·가공을 효과적으로 하기 위해서 발호, 정련, 표백의 전처리 과정을 거치게 된다. 이 전처리 공정은 용수를 다량 소비하고 BOD/COD 등의 폐수부하가 크므로 환경부하 감소의 차원에서 용수 재사용 기술개발과 환경친화적인 조제의 사용이 바람직하다.

근래에 화학약품을 써서 수행되던 이 공정들을 친환경적인 효소로 대체 하고자 하는 Bio-preparation의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이들 중 발호공정에서의 효소 이용은 가장 먼저 실용화되어 amylases가 이미 산업체에서 널리 사용되어지고 있다. 정련 공정에는 pectinase, cellulase, lipase 등이 효과가 있다는 연구 사례가 발표되고 있으며, 계속적인 연구가 진행 중에 있다. 표백에의 효소 이용에 관한 연구는 아직 초기단계에 있으며, 기존의 과산화수소와 알칼리를 이용하여 표백한 결과에 미치지 못하고 있다.

본 연구의 목적은 호발폐수의 재사용으로 용수사용을 줄이고, 폐수량도 절감시키면서 표백에 사용되는 과산화수소를 생성하여 표백에 사용되어질 수 있도록 하는 것이다. 호발폐수에는 전분이 분해되어 생성된 포도당이 다량 함유되어 있으며, glucose oxidase라는 효소를 이용하여 아래 식에 의해 과산화수소를 생성한다.



2. 실험

실험은 각 단계의 반응조건을 확립하기 위해서 전분에서 포도당으로 분해하는 과

정과, 포도당을 이용하여 과산화수소를 생성하는 과정으로 나누어 진행하였다. 실험에 사용된 amylase, amyloglucosidase, glucose oxidase 등의 효소, 포도당, 포도당의 양을 측정하는 glucose assay kit는 Sigma로부터 구입하였다.

2-1. glucose의 생성

전분 분해 반응에 적합한 효소를 선정하기 위하여 0.1% 전분용액을 다음과 같은 조제를 이용하여 반응시켰다: amylase (400 units/ml), amyloglucosidase (400 units/ml), amylase (200 units/ml) + amyloglucosidase (200 units/ml). 반응 pH는 0.05M sodium acetate buffer를 이용하여 4.5로 맞추었고, 60°C에서 1시간 반응시켰다. 또한 최적 pH를 찾기 위해 pH 3부터 7까지 변화시켜가며 실험하였다

2-2. 과산화수소의 생성

먼저, 효소의 최적 활성조건을 찾기 위해 pH 5.0, 5.5, 5.7, 6.0에서, 그리고 30°C 부터 45°C의 온도 범위에서 반응을 진행시켰다. 반응온도와 pH 결정 후에는, 산소 공급원에 따른 결과의 차이를 보기 위해 공기와 산소가스의 양을 변화시켜가며 발생하는 과산화수소의 양을 측정하였다. 마지막으로, 반응도중 떨어지는 pH의 보정을 위해 가해지는 수산화나트륨이 과산화수소의 생성에 미치는 영향을 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전분 가수분해의 최적 반응조건

효소의 종류에 따른 전분의 분해량은 Figure 1에서 볼 수 있듯이 amylase와 amyloglucosidase를 혼합하여 사용하였을 경우 생성되는 포도당의 양 (8.7g/l)이 amylase (1.1g/l)나 amyloglucosidase (7.0g/l)를 단독으로 사용했을 때보다 많은 것으로 나타났다. 일반적으로 호발에 많이 쓰여지고 있는 amylase는 endo형의 효소로서 전분분자의 사슬을 무작위로 공격하여 급속히 저분자로 분해하며, exo형의 효소인 amyloglucosidase는 전분의 비환원성 말단기를 공격하여 포도당을 생성한다. 두 효소를 혼합하여 사용할 경우가 amyloglucosidase를 단독으로 사용하였을 때보다 더 많은 포도당을 생성하는 것은 amylase의 급속한 반응에 의해 생성된 다수의 말단기가 amyloglucosidase의 반응을 가속화시킨 것으로 추정된다. 통상적으로 전분을 포도당으로 분해 시 amyloglucosidase만을 사용하는데, 실험결과에서와 같이 amylase의 혼합 사용은 포도당의 생성량을 증가시킬 뿐 만 아니라, amylase의 가격이 amyloglucosidase에 비해 월등히 저렴하므로 경제적인 측면에서도 의의가 있다 하겠다. 이 반응은 pH 5.5에서 가장 좋은 반응성을 보였다 (Figure 2).

3-2. 과산화수소의 생성

Glucose oxidase는 pH 5.7, 반응온도 32°C에서 가장 좋은 반응성을 보였다 (Figure 3과 4). 과산화수소의 생성반응 시 요구되는 산소는 공기로부터 제공될 수도 있으나, 주입되는 공기의 속도가 한계가 있어서 산소를 공급하는 것이 훨씬 효율적임을 볼 수

있다(Figure 5). 또한, 같은 양의 산소가 주입될 경우, 단시간내에 주입하는 것이 장시간에 걸쳐 천천히 주입하는 것보다 효과적으로 나타났다. 생성되는 과산화수소의 양은 효소의 농도가 높을수록, 산소의 주입량이 많을수록 증가하기는 하나 정량적으로 비례하지는 않았다. 이는 반응이 진행됨에 따라 과산화수소가 생성되기는 하나, 불안정하여 분해되는 것으로 추정된다.

반응 시 생성되는 gluconic acid는 강산으로서 반응용액을 buffer를 사용하여도 곧 pH를 강하시킨다. 효소는 pH에 민감한 물질로 그 활성도가 pH에 지대한 영향을 받으므로 이를 보정하기 위해 수산화나트륨용액을 사용하였다. 그러나 과산화수소는 수산화나트륨 용액에 불안정하여 생성된 과산화수소가 분해될 수 있으므로 수산화나트륨용액을 사용하지 않고 반응을 진행시킨 결과 놀랍게도 생성된 과산화수소의 양에 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 이는 효소의 활성은 감소했으나 gluconic acid가 금속이온의 킬레이트로 작용하여 과산화수소의 안정제로 작용했을 가능성을 시사한다.

4. 참고문헌

- 1) T. Tzanov, S. Costa, G. Guebitz, A. Cavaco-Paulo, *Journal of Biotechnology*, **31**, 87(2002).
- 2) J. N. Eppers, P.A. Husain, N. K. Lange, *Textile Asia*, **5**, 83(1999).
- 3) Y. L. Hsieh, J. Thompson, A. Miller, *Textile Research J.*, **66**, 456(1996).
- 4) G. Buschle-Diller, X. Yang, *Textile Research J.*, **71**, 388(2001).
- 5) T. Tzanov, M. Calafell, G. Guebitz, A. Cavaco-Paulo, *Enzyme and Microbial Technology*, **29**, 357(2001)

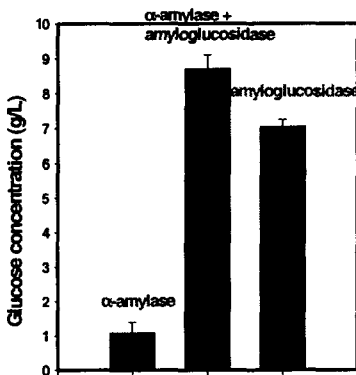


Figure 1. Generation of Glucose

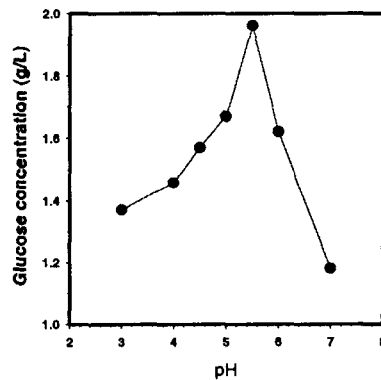


Figure 2. Effect of pH on hydrolysis of starch

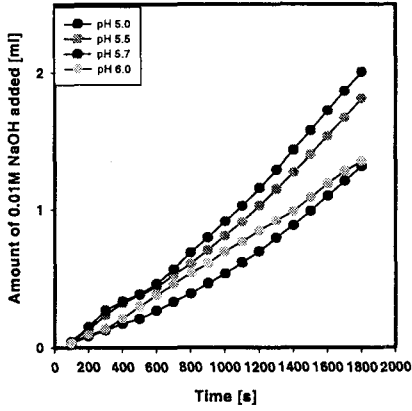


Figure 3. Optimum pH for glucose oxidation at 37 °C

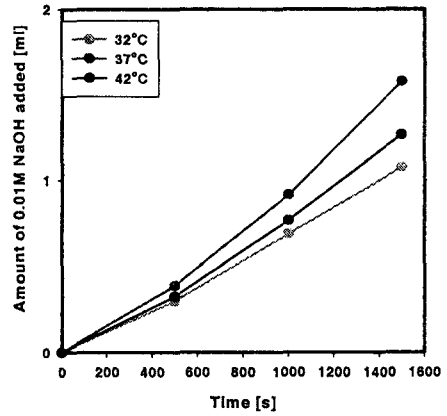


Figure 4. Optimum temperature for glucose oxidation at pH 5.7

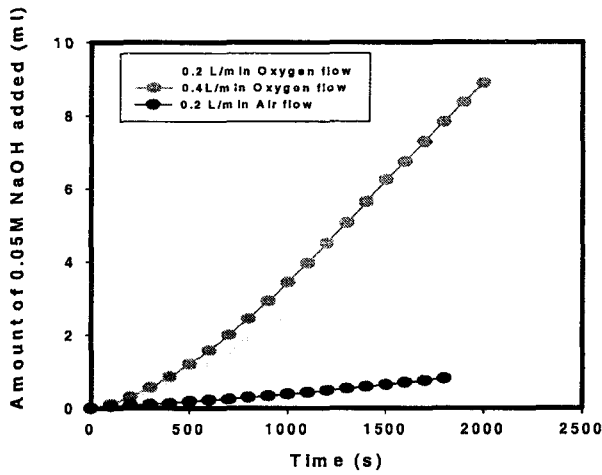


Figure 5. Glucose oxidation with 4000 unit GOD, variable O₂ concentration at pH 5.7, 37 °C