

絹의 酵素 精練에 관한 研究

李龍雨 · 宋基彥 · 鄭仁模

農村振興廳 蠶業試驗場

A Study on Enzymatic Degummings of Raw Silk and Silk Fabric

Yong Woo Lee Ki Eon Song and In Mo Chung

Sericultural Experiment Station, Rural Development Administration

Summary

The studies were carried out to screen the optimum conditions for enzymatic degumming of raw silk yarn and silk fabric by use of Alkalase, a protease produced by Bacteria, comparing with Papain and Trypsin representing natural proteolytic enzymes.

1. The optimum temperature and acidity of degumming solution were 70°C, pH 5-6 for Papain degumming, 40°C, pH 8 for Trypsin and 50~60°C pH 8-9 for Alkalase.

2. By increasing the Alkalase concentration in the range of 0.6 to 1.0 gram per liter, the time for enzymatic degumming of silk yarn could be reduced by 40 minutes.

3. In degumming of silk yarn by Alkalase, the pretreatment of 95°C, 10 minutes at 0.1% sodium bicarbonate solution or posttreatment of 80°C, 20 minutes at 2% (o.w.f.) sodium silicate solution improved the efficiency of enzymatic degumming, as compared to that of nontreatment.

4. The breaking strength, elongation and Lousiness results of enzymatically degummed silk yarn were apt to be improved more than those of soap-degummed one.

5. When the pretreatment of alkaline solution was done with over 20% of degumming ratio, the enzymatic degumming efficiency of both Havutae and Crepe de chine could be reached to the same level with those of soap-soda degummed.

6. As the pretreated silk fabric with 20% of degumming ratio was under action of three proteases, respectively, the degumming efficiency of Havutae and Crepe de chine were completed by Alkalase more than by Papain or Trypsin.

7. The stiffness of enzymatically degummed Crepe de chine was not only reduced by 17% more than that of soap-soda degummed one but also the Drape coefficient was decreased in enzymatically degummed fabrics, which was closely related with the soft touch of degummed fabrics.

緒 言

絹纖維의 主體인 피브로인을 皮覆하고 있는 세리신과 其他 不純物을 除去함으로써 絹特有의 觸感과 光澤을 賦與하기 위한 生絲 및 絹織物의 精練過程은 主로 비누와 소오다 등의 알카리성 溶液에서 高溫(95°C 以上) 下에서 行하여지고 있다. 따라서 純蛋白質인 絹纖維는

精練過程에서 品質에 어느 程度 損傷을 피할 수 없는 것으로 알려져 왔다. 이러한 理由에서 오래 前부터 天然蛋白質分解酵素인 papain과 trypsin을 利用하여 보다 溫和한 條件에서 精練이 可能한 酵素精練方法에 관한 研究(猪又等 1970, 1971)가 進行되어왔지만, 酵素가 高價이며 精練效率이 낮아 特殊한 用途의 絹織物 以外에는 거의 實用化되지 못하였다. 最近 biotechnology를 應用하여 細菌蛋白質分解酵素의 多量 生産 供給이

可能하게 됨에 따라 絹에 대한 酵素精練의 實用化 研究가 다시 시작되었다. 小松(1978)는 細菌蛋白分解酵素인 protease A-120를 利用한 絹과 acetate 交織物에 대한 精練條件에 관하여 報告하였으며, 皆川(1981)는 各種 protease의 基質 特異성이 精練效果에 미치는 影響에서 알칼리性 細菌 protease 및 中性放線菌 protease 는 비교적 短時間에 급격히 精練效率를 높이는 것이 認定되고, 精練速度는 이 protease의 作用力의 差異와 基質特異性 및 pH 特性 等에 깊이 左右된다고 하였다.

또한 酵素精練의 實用化 研究를 하고 있는 野崎織維(1984)에 의하면, 酵素精練은 慣行 비누소오다 法에 比하여 알칼리性 및 熱處理에 의한 損傷을 減少시키므로서 絹織物의 柔軟性과 品質向上에 效果의 일 뿐 아니라, 精練廢水 再利用도 可能하여 環境汚染 防止側面에서도 有利함이 提示되었다. 이와같이, 酵素精練이 絹의 品質向上이나 低溫精練에 의한 에너지 節減 및 環境汚染防止側面에서 비누 소오다精練法에 比하여 有利하다고 하지만, 精練條件에 따라 酵素의 活性도가 예민하게 影響을 받고 酵素精練方法이 一般化되지 못하여서 아직 널리 實用化되지는 못하고 있는 實情이다. 따라서 筆者等은, 一次的으로 酵素精練의 實用化可能性을 檢討할 目的으로 世界的인 醫藥品메이커인 덴마크 Novo社가 開發한 細菌蛋白質分解酵素(Alkalase 2.5L)를 가지고 既存 天然蛋白質分解酵素(Papain과 Trypsin)와 比較檢討한 바 Alkalase 2.5L의 精練效果가 既存 天然酵素에 比하여 優秀하고 精練絹織物의 品質도 비누소오다 精練絹織物보다 多少 向上되는 傾向이므로, 本 研究結果가 酵素精練의 實用化에 도움을 줄 것으로 생각되어 이에 報告하는 바입니다.

材料 및 方法

1. 供試 材料 : 蛋白質分解酵素는 papain과 trypsin(試藥) 및 Alkalase 2.5L(덴마크 Novo社製)를 使用하였고, 生絲는 21데니어 200回 織度絲로 하였으며, 生絹織物은 羽二重(20目付)과 Crepe de chine(16目付)을 使用하였다. 其他 藥劑로서 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 및 규산나트륨(sodium silicate)는 試藥一級을, 非이온界面活性劑는 Monopol Nx(東南合成製)를 各各 使用하였다.

2. 試驗方法

가) 生絲의 酵素精練 : 酵素精練條件이 生絲의 精練效率에 미치는 影響에 관한 試驗에서 精練溫度는 30~80°C로 하였고, 精練浴의 酸度는 McIlvaine緩衝液, 인산緩衝液 및 0.05M 炭酸·重炭酸 鹽緩衝液(藤本等)으

로 pH 5-10.으로 調整하였으며 精練浴比는 1:30으로 하였다. 精練助劑로 papain은 0.25% NaHSO_3 , trypsin과 alkase는 0.5% NaHCO_3 로 하였고, 界面活性劑는 0.1% Monopol Nx를 使用하였다. 酵素精練 前處理試驗에서는 蒸溜水 또는 NaHCO_3 (1g/l) 溶液에 各各 95°C, 10分間씩 前處理한 後, Alkalase 0.6g/l에서 酵素精練하였다. 酵素精練 後處理에서는 80°C에서 시작하여 溫度를 점차 낮추어 40分間 水洗하는 것을 慣行으로 하고 後處理 I 은 95°C에서 5分間 處理後, 점차 溫度를 낮추는 方法이고, 後處理 II 는 규산나트륨(2% o.w.f.) 溶液, 80°C에서 20分間處理後, 20分間 水洗하는 方法으로 하였다. 酵素精練絹絲에 대한 強力(g/d) 및 伸度는 Serigraph를 利用하여 調査하였고, 라우지네스檢査는 5個蠶品種 絹絲에 대하여 라우지네스點數 標準板과 比較하여 探點하였다.

나) 生絹織物의 酵素精練 : 生絹織物에 대한 Alkalase 酵素精練은 生絲精練에서와 같은 條件에서 하였으나, 酵素精練時間은 2~48時間 범위로 하였고, 酵素精練前에 行하는 粗練은 규산나트륨 2g/l, 95°C에서 粗練時間을 調整(5~60分)하여 粗練程度가 14~22% 범위가 되도록 하였으며, 粗練後 酵素精練에서 酵素종류별 處理內容을 보면 酵素處理濃度는 모두 0.8g/l, 助劑로, papain의 경우는 0.2% NaHSO_3 , trypsin 및 alkase는 0.1% NaHCO_3 를 使用하였고, 界面活性劑로는 Monopol Nx(0.1%)을 各各 添加하였다. 精練溫度는 papain 75°C, trypsin 40°C 및 alkase 55°C로 하였으며, 精練時間에서 papain 및 trypsin 180分, alkase 60~120分으로 하였다. 精練效率 算出은 미리 完全 精練한 경우의 練減率(D_0)를 求하여 놓고, 各 處理의 練減率을 D_1 으로 하여, 精練效率 D_2 를 $D_2 = D_1/D_0 \times 100$ 으로 계산하였다. 精練絹布의 剛軟度는 Heart-loop法(金魯洙等 1977)에 의하였고, Drape係數는 KSK 0815E法에 의거 測定하였다.

結果 및 考察

1. 生絲의 酵素 精練

가) 酵素 精練條件이 精練效率에 미치는 影響

精練의 基本條件中 精練溫度가 酵素精練效率에 미치는 影響은 그림 1에서와 같이 trypsin은 40°C 부근에서 精練效率이 가장 높고 溫度가 높아질수록 점차 低下되었다. papain은 精練溫度가 30°C에서 높아질수록 精練效率이 向上되다가 70°C 부근에서 最高點에 達하였다. alkase는 50~60°C에서 精練效率이 가장 높았고, 溫度가 이 부근에서 올라가거나 내려가면 精練效

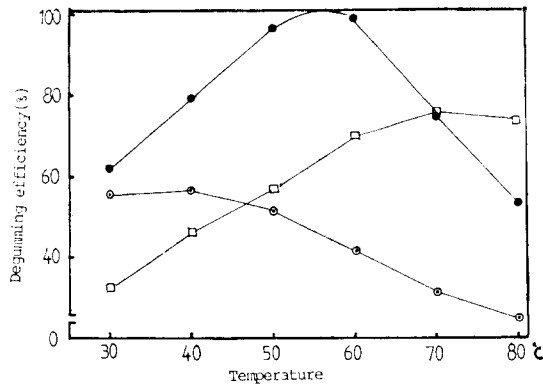


Fig. 1. Effect of degumming temperature on Enzymatic degumming.

□ : Papain ○ : Trypsin ● : Alkalase

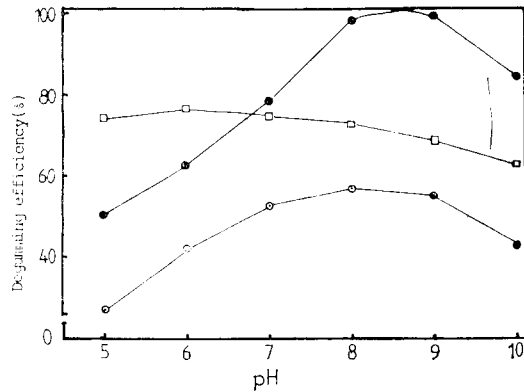


Fig. 2. Effect of pH value of degumming solution on Enzymatic degumming

□ : Papain ○ : Trypsin ● : Alkalase

率は低下되었다. 이와같은 精練溫度의 差異에 따른 精練效率의 差異는, 酵素의 作用이 一般的으로 溫度에 대하여 特異性を 보이기 때문이다.

精練浴의 酸度가 生絲의 酵素精練效率에 미치는 影響은 그림 2에서와같이 trypsin은 pH 8부근에서 가장 높고 papain은 pH5~6에서 비교적 높지만, pH 5~10 범위에서 精練效率差異가 비교적 완만한 傾向을 보였다. alkalase는 pH8~9에서 가장 精練效率이 優秀하였으며, 이보다 pH가 낮아지거나 높아지면, 精練效率이 현저히 低下되므로서 精練作用에 대한 pH가의 影響이 큼을 보여주었다. 따라서 alkalase 精練時에는 papain 精練에 비하여 pH 調整을 精確히 해줄 必要가 있는 것으로 생각된다. 以上の 結果에서 酵素精練의 適正溫度 및 pH는 papain 70°C, pH 5~6 Trypsin 40°C pH 8 내의 및 Alkalase 50~60°C, pH 8~9 이었으나, 各最

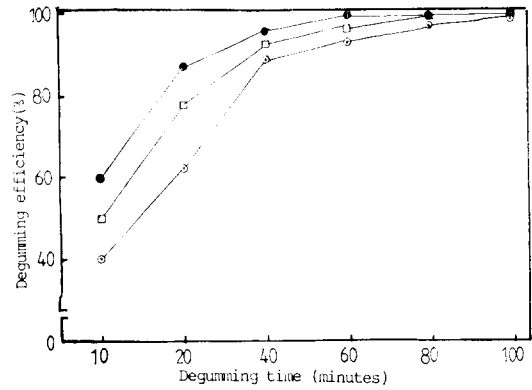


Fig. 3. Effect of Alkalase concentrations on degumming efficiency.

○ : 0.6g/l □ : 0.8g/l ● : 1.0g/l

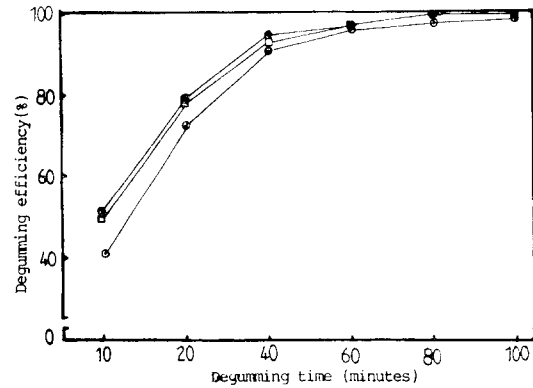


Fig. 4. Effect of surfactant concentration on Alkalase degumming efficiency

○ : Monopol nx 0.5g/l

□ : Monopol nx 1.0g/l

● : Monopol nx 1.5g/l

適條件에서의 精練效率을 보면 Trypsin 精練區가 가장 낮았고, papain 精練區가 多少 向上되었지만, 80% 내의 이었으며 alkalase 精練區만이 100%에 가까운 完全한 精練이 可能하였다. 따라서 alkalase 精練區에 대하여 酵素濃度(0.6~1.0g/l) 및 精練時間(10~100分)別 精練效率을 調査한 結果, 그림 3에서와같이 酵素濃도가 높을수록 精練時間別 精練效率이 向上되어 0.6g/l에서는 100分, 0.8g/l에서는 80分, 1.0g/l에서는 60분에 各 精練效率이 100%에 가깝게 되었다. 即 酵素處理濃度와 精練時間은 密接한 關係가 있음을 보여주고 있다. 한편 Alkalase 精練時 添加되는 界面活性劑(Monopol nx)의 濃도가 精練效率에 미치는 影響은, 그림 4에서와 같이 0.5g/l에 비하여 1.0g/l 또는 1.5g/l區가 多少 精練效率이 높은 傾向이었으나, 1.0g/l와 1.5g/l 사이

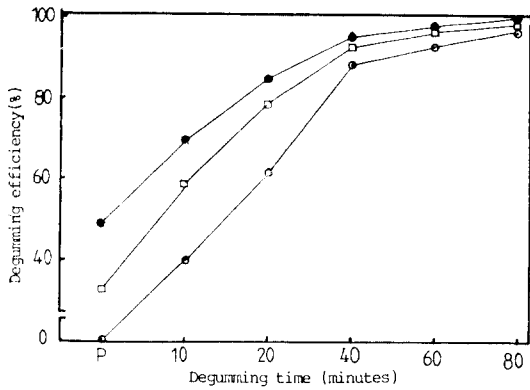


Fig. 5. Effect of pre-degumming on Alkalase degumming efficiency

- : Control
- : Pre-degumming of 10 min's boiling at 95°C with distilled water.
- : Pre-degumming of 10 min's boiling at 95°C with NaHCO₃ 1g/l added water.

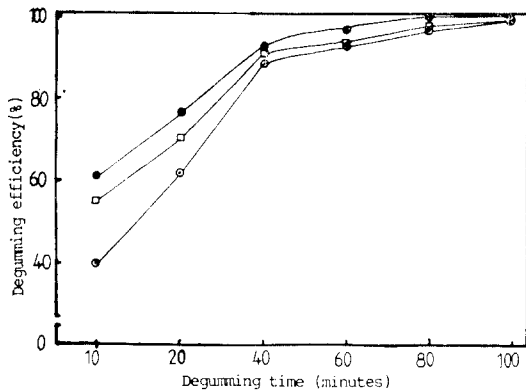


Fig. 6. Effect of post-degumming on Alkalase degumming efficiency.

- : Control (Washing at the initial temp. of 80°C to cool water for 40 mins.)
- : Post-degumming of boiling at 95°C for 5mins. and then washing at gradually decreased temp.
- : Post-degumming of sod. silicate sol. (2% O.W.F.) at 80°C for 20mins, and then washing for 20mins.

에는 差異가 없었다.

나) 酵素精練 前後處理가 精練效率에 미치는 影響

alkalase 精練時 前處理를 行하여 生絲 sericin을 膨潤시킨후 酵素精練을 하면 그림 5에서와 같이 生絲를 물 또는 NaHCO₃ 1g/l 溶液에 95°C에서 10分間씩 前處理를 하면, 精練效率을 對照(無處理)에 比하여 向上

시킬 수 있으며, 酵素濃度 0.6g/l에서도 80分에 精練效率을 100%까지 向上시킬 수 있었다. 前處理는 물에 하는것보다 弱알카리性인 NaHCO₃ 1g/l 溶液에하는 편이 精練效率이 높았다.

또한 Alkalase 精練時 後處理를 하면 그림 6에서와 같이 95°C 5分間 煮沸하든가 또는 苛山나트륨(2% o. w.f.)에 80°C, 20分間 處理를 하면 精練效率이 對照에 比하여 向上되었는데, 물에 95°C, 5分間處理하는 것보다는 苛山나트륨溶液 80°C, 20分 處理하는 편이 效果的이었다. 以上の 結果에서 酵素精練時 前處理 또는 後處理를 하면, 酵素使用量을 어느程度 節約할 수 있으며, 精練時間을 多少 短縮할 수 있을 것으로 생각 된다.

다) 酵素精練 絹絲의 物性 및 라우지네스

Alkalase 精練絹絲의 強力(g/d) 및 伸度를 비누精練絹絲와 比較하여보면 表 1에서와 같이, 精練時間 1時間에서는 비누精練絲와 큰 差異가 없으나, 精練時間이 길어질수록 Alkalase 精練絹絲가 비누精練絲에 比하여 強力(g/d) 및 伸度の 低下程度가 적은 것을 알 수 있다. 따라서 酵素精練은 低溫(55°C) 및 弱알카리浴에서 行하여지므로 高溫(95°C) 및 알카리浴에서 行하여지는 비누精練에 比하여 精練過程中 絹纖維質에 損傷을 적

Table 1. Breaking strength and elongation of degummed silk fibre.

Treatments	Degumming degree	Breaking strength	Elongation
Soap degumming	%	Grams per denier	%
degumming time 1hr	21.66	3.81	18.0
degumming time 2hrs	21.69	3.64	17.0
degumming time 3hrs	21.20	3.55	16.5
Enzymatic degumming			
degumming time 1hr	21.64	3.88	18.5
degumming time 2hrs	21.70	3.72	17.5
degumming time 3hrs	21.74	3.70	17.5

Table 2. Lousiness result of degummed silk fibre.

Silkworm Varieties	Control(Soap)	Enzymatic (Alkalase)
Baegok Jam	88.0%	89.0%
Chilbo Jam	85.0	87.0
JS 71×CS 72	87.0	88.0
JS 73×CS 74	87.0	88.0
JS 75×CS 76	88.0	89.0
Mean	87.0	88.2

게 주는 것이 아닌가 思料된다. alkalase 精練絹絲의 라우지네스 成績을 보면, 表 2에서와같이 慣行비누精練絲의 87.0點에 비하여 88.2點으로 若干向上되었는데, 이것은 生絲에 대한 酵素의 精練作用이 비교적 溫和한 (低溫 및 弱알카리)過程에서 進行되므로서 라우지네스 素인인 微細纖維의 發生을 적게 하기때문인 것으로 생각된다.

2. 絹織布의 酵素精練

가) 粗練程度가 精練效率에 미치는 影響

生絹織布의 Alkalase에 의한 酵素精練에 있어서 精練本過程前에 알카리前處理인 粗練을 하지 않고 직접 精練을 하면 그림 7에서와 같이 精練時間을 48時間까지 연장하여도 精練效率이 Habutae 및 Crepe de chine 모두 80% 内外에 불과하였다. 이것은 生絲의 精練에서

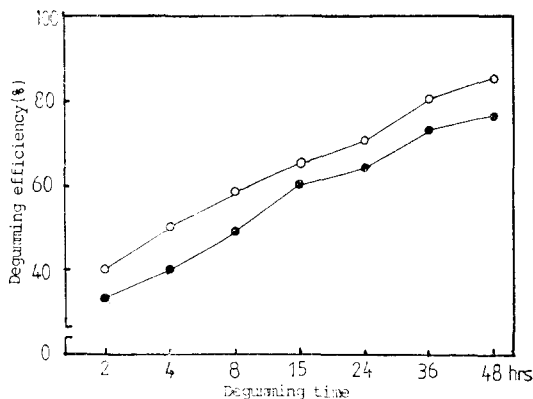


Fig. 7. Degumming efficiency of silk fabric by Alkalase

○ : Habutae ● : Crepe de chine

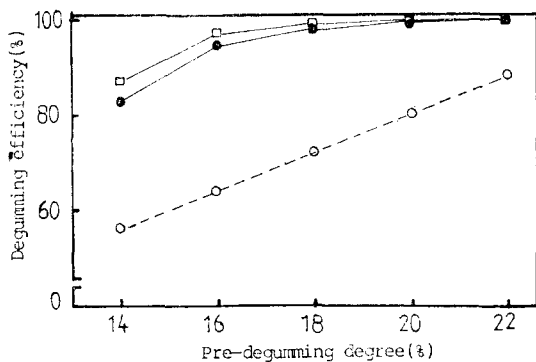


Fig. 8. Degumming efficiency of silk fabric by Alkalase at different levels of pre-degumming degree.

□ : Habutae ● : Crepe de chine

○ : Degumming efficiency obtained by pre-degumming.

와달리 絹織布에는 製織時 糊劑 및 油劑 등의 不純物이 부착되어 있고, 織布의 치밀한 組織 등으로 인하여 酵素가 織絲内部까지 침투하여 sericin을 分解溶解하는 것이 生絲에 비하여 어렵기 때문이다. 따라서 絹織布의 酵素精練을 容易하게 하기 위하여는, 酵素精練前에 絹織布에 부착된 不純物의 除去와 織物組織에 酵素의 浸透作用이 容易하도록, 어느정도 絹布 sericin의 溶解除去가 必要하였다. 絹織布의 粗練에 있어서 어느 정도의 sericin 溶解除去가 酵素精練效率面에서 有利한 가를 檢討하기 위하여 粗練程度를 14%에서 22%까지 달리한 絹布에 대하여 alkalase 酵素精練을 한 결과, 그림 8에서와같이 Habutae 및 Crepe de chine 모두 粗練程度 18~20% 범위에서 充分한 精練效率을 얻을 수 있었고, 強撚絲織物인 Crepe de chine은 粗練 練減率 20%에서 보다 完전한 精練效率을 얻을 수 있었다.

粗練程度 22%에서 酵素精練效率을 더 높일수있지만 絹布의 品質向上面에서 特別 알카리에 의한 損傷防止라는 酵素精練의 長點을 살리기 위하여는 過度한 粗練程度는 避하는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

나) 酵素精練絹布의 物性

粗練程度를 20%로한 Habutae와 Crepe de chine에 대하여 3種 酵素精練을 한 結果 表 3에서와 같이 慣行 비누소오다精練絹布에 비하여 papain 및 trypsin 精練絹布는 練減率이 1.5%程度 낮았으나 Alkalase 精練絹布는 25.54%로서 비누소오다精練絹布의 練減率과 같은 水準이었다.

3種의 酵素精練絹布에 대한 剛軟度를 調査한 결과 papain 및 trypsin 精練絹布는 1.79 및 1.77cm로서 비누소오다精練絹布의 1.61cm에 비하여 增加되었으나, Alkalase 精練絹布는 1.43cm로 오히려 減少되었다. 이것은 papain 및 trypsin 精練絹布의 練減이 充分하지 못하여 粗硬한 感을 주기 때문이며 Alkalase 精練絹布의 경우 練減率은 비누소오다精練絹布와 같은 水準이

Table 3. Degumming degree of silk fabric in enzymatic degumming

Methods of degumming	Habutae (72.0g/yd ²)		Crepe de chine (57.6g/yd ²)	
	Dequ-mming %	Index	Degu-mming %	Index
Control (Soap & Soda)	25.68	100.0	25.24	100.0
Papain	24.16	94.1	23.22	92.0
Trypsin	24.13	94.0	22.73	90.1
Alkalase	25.54	99.5	25.20	99.8

* Pre-degumming was carried out to obtain a weight loss of 20% before enzymatic degumming.

Table 4. Stiffness of silk fabric degummed by enzymatic scouring.

Method of degumming	Havutae (72.0g/yd ²)		Crepe de chine (57.6g/yd ²)	
	Stiffness	Index	Stiffness	Index
Control (Soap & Soda)	cm 1.61	100	cm 1.53	100
Papain	1.79	111	1.64	107
Trypsin	1.77	110	1.69	110
Alkalase	1.43	89	1.27	83

Table 5. Drape coefficient of silk fabric degummed by enzymatic scouring.

Method of degumming	Havutae (72.0g/yd ²)		Crepe de chine (57.6g/yd ²)	
	Drape Coefficient	Index	Drape Coefficient	Index
Control (Soap & Soda)	0.432	100	0.321	100
Papain	0.447	103	0.358	111
Trypsin	0.445	103	0.365	114
Alkalase	0.411	95	0.297	93

지만, 剛軟도가 낮은것은 비누소오다精練에 비하여 低溫 및 弱알카리 精練에 의하여 精練絹布의 柔軟성이 向上되는데 起因하는 것으로 推察되지만 酵素의 精練機構가 비누소오다의 그것과 다른만큼 이에 대한 問題는 今後 계속 檢討되어져야 할 것이다. 한편 酵素精練絹布의 Drape係數를 보면 表 5에서와같이 papain 및 trypsin 精練絹布는 0.447 및 0.445로서 慣行비누소오다精練絹布의 0.432에 비하여 높았지만 Alkalase 精練絹布는 0.411로서 減少되었다. 이와같은 현상은 剛軟도와 같은 경향으로서 Alkalase 酵素精練絹布가 비누소오다精練絹布에 비하여 柔軟하기 때문에 絹布의 着衣성이 좋아지기 때문인 것으로 생각된다.

以上에서와 같이 Alkalase 酵素精練 絹布의 剛軟도와 Drape 係數가 비누소오다 精練絹布에 비하여 낮아지는것은 酵素精練絹의 特性中 하나로 생각되며 이와 관련하여 酵素精練絹의 基礎性狀 即 表面微細構造特性, 라우지네스 및 染色성에 관한 研究는 酵素精練의 一般의 實用化를 위하여 계속되어져야 할 것이다.

摘 要

生絲 및 絹織物에 대한 酵素精練方法을 究明하기 위한 試驗 結果

1. 各種 酵素精練條件이 精練效率에 미치는 影響에 있어서 精練溫度 및 精練浴의 酸도는 Papain 70°C, pH 5~6, Trypsin 40°C pH 8, Alkalase 50~60°C, pH 8~9에서 各各 精練效率이 가장 높았다.

2. Alkalase 處理濃도가 生絲의 精練效率에 미치는 影響에 있어서 處理濃도를 0.6~1.0g/l 범위에서 높이면 精練時間을 短縮시킬 수 있다.

3. 生絲의 Alkalase 精練에 있어서 精練前處理(95°C, 10分 1g/l NaHCO₃) 또는 精練後處理(2% o.w.f. sodium silicate, 80°C, 20分)를 行하면 精練效率을 向上시킬 수 있었다.

4. 酵素精練絹絲의 強力(g/d), 伸度 및 라우지네스 成績은 비누 精練絹絲에 比하여 向上되는 傾向이었다.

5. Alkalase에 의한 酵素精練에 있어서 生絹織物의 粗練程度가 精練效率에 미치는 影響은 粗練減率이 높을수록 酵素精練效率이 높았으며 20% 以上에서는 하루다에 및 크렌데신 모두 完전한 精練이 可能하였다.

6. 粗練減率을 20%로한 絹布에 대하여 3種의 酵素精練을 實施한 경우 Papain 및 Trypsin 精練區는 Alkalase 精練區에 比하여 精練效率이 低下되었다.

7. 酵素精練絹布의 剛軟도는 크렌데신의 경우 1.27cm 로서 對照인 비누소오다 精練絹布 1.53cm에 比하여 17% 低下되었고 Drape 係數는 0.297로서 비누소오다 精練絹布의 0.321에 比하여 7% 減少됨으로서 柔軟한 觸感이 向上되었다.

引 用 文 獻

武內忠男·小川和朗(1982) 新酵素組織化學, 朝倉書店, 571-577.
 猪又正雄(1970) 蛋白分解酵素パパイニンによる生絲の噴射式精練について. 絲絹研集 20, 80-82.
 猪又正雄·松下ツジ(1971) 蛋白質分解酵素パパイニンによる生絲の蒸熱精練について, 絲絹研集 21, 115-118.
 金魯洙·金相溶(1977), 纖維工業試驗, 文運堂, 139-149.
 小松計一(1978) 蛋白分解酵素による絹・アセテトの精練, 日蠶雜 47(1), 21-26.
 野崎纖維(1984) 絹織物精練に新技術, 日本纖維新聞 6月 11日.
 皆川 基(1981) 絹の科學, 關西衣生活研究會 84-103.
 土屋幾雄(1967) 絹の酵素に関する研究 (I) 파파인酵素による精練作用について, 日蠶雜 36(2), 120-14.