

실크의 非衣類用 이용

배도규

경북대학교 농과대학

서론

현재까지 가장 효율이 좋은 단백질 합성장치는 견사선을 가진 누에라고 할 수 있다. 다시 말해서 약 1개월간에 1마리의 누에가 약 20g의 상엽을 먹고 체적의 7,500배, 체중의 10,000배로 성장한다. 여기서 약 0.5g의 견사를 토사한다. 종전까지는 이 견사를 이용해서 주로 고급의류용 소재로 활용하는 것만이 주 관심의 대상이 되어왔다. 그러나 현재에는 견을 전혀 새로운 관점에서 취급하여 그 활용에 있어서 다방면으로 이용하려는 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 견은 원료가 매우 고가이므로, 원료의 100%이용으로 실크제품의 원가를 최대한 낮추어야만 경쟁력을 높일 수 있다. 그러나 실제로는 100%활용은 여러 공정상의 문제점을 생각할 때 매우 어려운 실정이다. 예를들면, 제사공장에서 필연적으로 생산되는 비수라든지, 제직공장에서 발생하는 과사 등은 완전히는 제거할 수 없다. 따라서 이러한 값싼 부산물들은 실크제품의 원가에 그대로 반영되어 실크제품의 경쟁력을 떨어뜨리는 한가지 요인이 되고 있다. 이에 이러한 부산물들을 잘 활용한다면 고가의 상품으로 변환시킬 수 있을 뿐만 아니라, 그 만큼 실크제품의 가격 경쟁력도 높아질 것이라는 데 착안하여 그러한 부산물들을 대상으로 견의 비의류용 이용에 관한 연구가 시작되었다.

고대에 있어서는 남녀를 불문하고 민족, 부족의 상징적 의미로 화장을 많이 하였다. 현대에 있어서는 특히 여성의 미를 추구하는 한가지 방편으로서 화장이 실시되고 있다. 최근 화장품업계의 연구는 단순히 아름답게 보이는 소재의 개발에서, 온도, 습도, 자외선등의 외부자극에서 피부를 보호하는 기능성을 가진 소재의 개발이 주류를 이루고 있다. 그 한 예로서, 최근 프레온가스등의 원인에 의한 오존층의 파괴에 의해 지표에 도달하는 자외선량이 증가하고 있다고 한다. 과도한 자외선은 피부암이나 피부의 노화를 유발시키는 원인이 되기도 한다. 이 대책으로서 일조를 할 수 있는 것이 견이다. 견단백질은 각종 아

미노산으로 구성되어 있고 이 아미노산 중에는 자외선을 흡수하는 것이 있어 자외선을 차단하는 기능을 보유하고 있다. 이 특징을 이용해서 견을 화장품에 첨가하므로써 기능성 화장품을 제조할 수 있다.

의료분야에 있어서, 견은 생체적합성이나 안정성으로 인하여 수술용봉합사로서 오래전부터 사용되어 왔다. 최근에는 어떤 조건에서 효소등의 기능을 가진 물질을 실크에 혼입해서 이것을 병의 진단에 이용하는 시험이 되고 있다. 그 외에 항원, 항체를 실크 피브로인막에 고정화해서 면역 센서용으로서 사용되기도 한다. 또, 실크 피브로인막의 생체적합성이 양호한 것이나 흡수상태의 산소투과성이 높은 것에서 콘택트렌즈의 개발도 연구되고 있다.

견의 식품화, 기능성에 대해서는 아미노산 중의 알라닌은 알콜대사를 촉진하는 작용을 하고, 글리신, 세린은 혈중 콜레스테롤 농도를 저하시킨다. 또, 글리신은 치매증을 예방하는 등 그 효과에 대해 다방면으로 반응을 일으켜 견분말을 혼입한 견식품이 제품화되고 있다. 견의 비의류용 용도를 적극 연구 개발한다면 제사, 제직공장의 원가를 낮추어 줄 수 있어 그만큼 실크제품의 경쟁력을 부여해 줄 수 있을 뿐만 아니라, 실크의 새로운 분야에로의 용도 확대도 도모할 수 있을 것이다.

내 용

1. 견의 비의류용 이용 분류

1) 형태별 분류

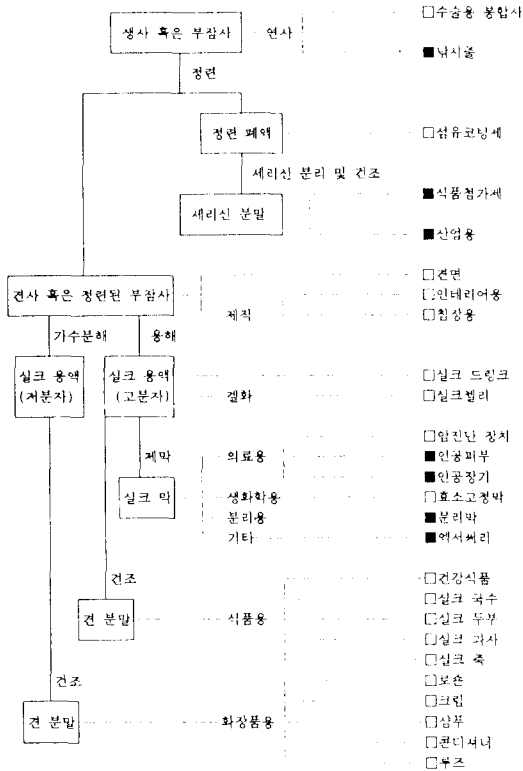
(1) Powder 상

- 화장품 첨가제(중국, 일본에서 상품화 됨)
- 건강식품(캡슐에 넣어서, 국내에서 상품화된 상품명; 잠백)
- 식품첨가제(일본에서 상품화됨. 과자, 죽, 우동, 두부, 국수)

(2) Solution 상

- 실크 드링크(일본에서 상품화 됨)
- 섬유가공제(세리신을 폴리에스테르에 코팅가공

2) 제조공정별 분류



(■ : 현재 연구 개발 중 □ : 연구개발이 완료되어 상업화가 이루어 짐)

함으로서 습한 속건성 가공으로 이용됨)

- 섬유가공제(피브로인 수용액을 견사에 코팅함으로써 형상기억견사를 제조) 견방사의 표면코팅으로 실의 광택, 백도, 염색성, 내후성, 항필링성 증가시킴.

(3) membrane상

skin care sheet

(4) 겔상

- 실크 젤리(일본에서 상품화 됨)
- 세리신에 아크릴계 모노머로 그래프트시켜 산업용으로 이용하려는 연구가 진행 중. 효과로서는 흡습성이 아주 크다. 자기 무게의 약 200배 정도의 물을 보지함

(5) fiber상

- 님시줄(공해방지용으로 연구되고 있음)
- 수술용 봉합사(국내, 일본에서 상품화 됨. 국내에서는 3군데 정도에서 생산됨)

2. Silk solution, silk powder 및 silk membrane 제조방법

1) 누에 체내의 액상견을 이용

누에 체내의 액상견을 취해 물에 용해시켜 미변성의 견피브로인 용액을 얻는 방법이 최고로 바람직하지만 이 방법으로는 필요한 양의 견 피브로인 용액을 얻기가 어렵다.

2) 금속염을 이용한 silk solution의 제조

각종 금속염에 의해 견이 수용액으로 될 수 있다는 것이 발견되어 금속염으로 용해 시킨 후 투석에 의하여 탈염하면 수용액을 얻을 수 있다. 많은 금속염 중에서 분자채의 절단이 적고, 투석 후에 천연물에 가까운 수용액이 얻어지는 LiBr이 가장 적합하다고 보여지지만 LiBr이 고가라는 점이 사용하는데 있어서 제약 요소로 되고 있다. 따라서 silk 수용액을 얻는데는 저가이고 취급이 쉬운 CaCl₂ 를 많이 이용한다.

특히 온화한 조건에서 견을 용해시키는데는 CaCl₂ 수용액에 ethanol을 첨가하는 방법이 효과적이다. 또 보다 빨리 다량의 견을 용해시키는데는 자비의 CaCl₂ 수용액이 이용될 수도 있다. 이때 CaCl₂ 수용액의 농도는 40~50%일때 최고로 잘 용해된다. 50℃ 이하가 되면 투석막에 넣어 유수에서 2~3일간 투석하면 무색, 무취, 무미한 견 피브로인 수용액이 얻어진다. 견 피브로인 수용액의 농도를 높이려면 견 피브로인을 투석한 그대로(투석막에 용액이 들어 있는 상태) 투석막을 매달아서 송풍에 의해 수분을 증발시키면 된다. 이 수용액은 그대로 음료로 이용될 수 있다. 농도가 계속해서 증가되면 견 피브로인 분자채가 물을 포함하면서 분자간 회합에 의해 부분적으로 응집된다.

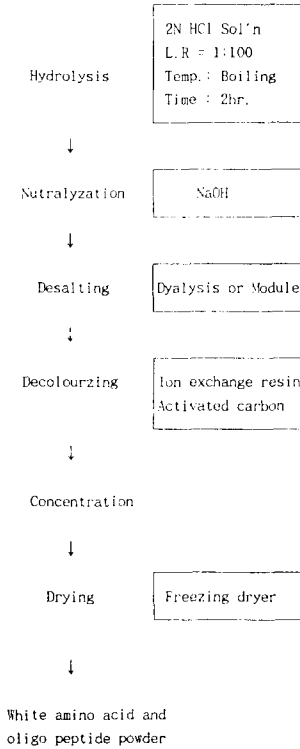
3) gelation

구연산과 염산으로 pH를 조정하여(3% 견 fibroin solution W/V%) pH변화에 따른 겔화를 보면 pH 3.4 부근에서 가장 겔화가 빠르고, pH 1.5-5.0 범위에서는 1일 이내에 겔화가 완전하게 진행된다. (겔화점은 용기를 기울여서 용액이 흘러내리지 않을 때를 기준으로 판별)겔의 강도는 pH 4.0(등전점 부근)에서 가장 크다. 피브로인 수용액에 시판 주스를 가하여 겔화시키면 silk 젤리가 얻어진다. 견피브로인의 겔화는 이외에도 수용액에 alcohol이나 acetone등의 극성 유기용매를 첨가하고 교반해서 동결 혹은 장기간 방치하면 일어난다.

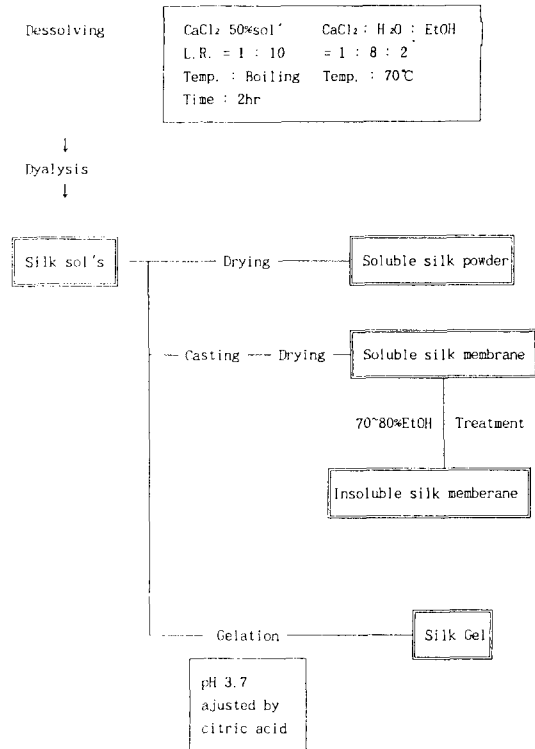
4) powder

견 분말을 얻는 가장 간단한 방법은 염산으로 가수분해하고 알칼리로 중화, 수세, 여과한 후 건조한다. 미분화하려면 염산농도를 높인다. 이 방법은 비결정 영역에서 가수분해되어 결정영역이 남기 때문에 공극율이 작고, 견의 보습성능은 떨어지게 된다. 또한

(1) 저분자량의 견피브로인 제조



(2) 고분자량 견피브로인 제조



아미노산이나 올리고 펩타이드로 분해될 수 있기 때문에 수율은 극히 나쁘다. 다공성 견분말을 얻기 위해서는 CaCO₃ 를 가해 교반한 후 석출한 응고물을 다시 물에 현탁시키고 염산을 가해 CO₂를 발생시키는 방법이 있다. 이 견분말은 보습성과 자외선 흡수 성능이 높아서 기초화장품 속에 넣고 이겨서 사용되고 있다. 재생견 피브로인 수용액을 겔화시킨 후 동결건조해서도 분말을 얻을 수 있다. 백도가 높은 견분말을 얻기 위해서는 탈염후의 용액을 이온교환수지나 분말활성탄으로 처리하면 백도가 월등한 분말이 얻어진다. 그대로는 노란색을 띤 분말이 얻어진다. 이때 수율은 이온교환수지처리가 40%, 분말활성탄 처리가 60% 정도 얻어진다. 견 분말의 고휘화에 의해, 열 press가공에 의해, 투명한 龜甲色의 박판이 될 수 있다. 견 분말 내부에 효소를 포함시켜 bioreactor로 사용할 수 있다.

5) Silk membrane

막의 제법은 재생견 피브로인 수용액을 아크릴계나 폴리올레핀계 필름에 흘려 건조시키면 피브로인 막이 얻어진다. 막 두께는 피브로인 수용액의 농도로서 조절될 수 있다. 이렇게 형성된 막은 random coil 상

태로 되어 있기 때문에 물에 넣으면 다시 용해한다. 이것을 불용화하는 데는 70~80%의 alcohol로 수분간 침지하던가, 압축하던지, 습도가 높은 곳에서 오랜동안 방치하면 된다. 제막시 자연적으로 형성된 막의 불균일성을 이용해서 효소와 같은 기능성 촉매를 내부에 함침시켜 막외로 용출되는 것을 방지함과 동시에 양호한 기질 투과성, 효소의 높은 자유도를 제공한다. 견막은 우수한 흡습성, 산소나 수증기의 투과성이 양호하기 때문에 건조면에는 혈액의 응고가 일어나기 어렵다.

3. 식품으로서 견의 약리학적 효능

식품으로서 견을 이용할 때 가장 의문시 되는 것은 소화능력이라고 할 수 있다. 취실험의 결과를 보면 분말로는 27%, 용액으로는 47%, 아미노산까지 분해된 것은 90% 이상이 소화되었다. 이 결과는 소화능력만으로 볼때 식품으로 사용되어도 문제가 없는 것으로 보여진다. 다음으로 의문시 되는 점은 식품으로서 견은 어떤 효과가 있을까 라는 점이다. 견피브로인의 구성 아미노산을 보면 필수아미노산은 6%이고, 영양학적인 측면을 고려할때, 이 정도라면 견을

식품으로 이용할 가치는 없다. 그러나 견피브로인을 구성하는 아미노산의 약리학적 효능이 속속 밝혀지면서 식품으로서의 가치가 인정되어 현재에는 연구 개발 결과로 견식품이 시판되고 있으며 지금까지 규명된 견피브로인의 약리학적 효능을 보면 다음과 같다.

- ** 식품용으로서의 silk powder의 효능
- * Inhibiting cholesterol level in blood(Glycine)
- * Accelerating alcoholic metabolism(Alanine)
- * Promoting secretion of insulin and controlling blood sugar
- * Preventing sensile dementia(Tyrosine)(노령 백치, 치매증)
- * Adjusting the physiological action and the immunity systems(the various degrees of peptide chains in size made of many kinds of amino acids)

요 약

전통적인 고급 의류로서 견이 사용되기 시작한 이래, 섬유여왕으로서 실크는 지속적인 사랑을 받아왔다. 그러나 최근 실크에 가까운 합성섬유가 만들어져 견섬유의 위치를 위협하고 있는 현실이다. 이에 섬유재료로서 실크가 갖는 경쟁력은 어려운 위치에 처하게 되었고, 보다 경쟁력을 높이기 위해서는 실크제품의 제조공정에서 필연적으로 발생하는 부산물의 활용에 관심이 고조되기에 이르렀다. 부산물의 활용 분야로서는 화장용품, 의료용, 식품용, 산업용 등으로 그 응용분야가 광범위하게 확대되었고 지금도 속속 새로운 분야에의 응용이 시도되고 있다. 앞으로의 연구에서 견의 기능성 발현의 기구가 보다 자세히 규명된다면 실크분야에서 완전히 새로운 장이 열릴 것으로 기대된다. 그렇게 된다면 지금의 부산물 이용만으로는 수요를 감당할 수 없을지도 모를 것이

다. 그때에는 직접 누에의 체내에서 견을 채취하게 될 것이다. 그렇게 된다면 과거의 풍요로운 뽕나무밭도 되살아 나고 잠사 견업의 활성화에도 연관된다.

引用 文 獻

中山博, 織學誌 (1989) 45, 258
Jidan Luo, Kaili Chen, Qing Xu and Kiyishi Hirabayashi (1989) [Study on Foodization of Fibroin and Its Functionality] The Second international silk conference, China 73-87.
 北原義孝・佐木完隆・荒井三雄・平林 潔 (1988) 日本蠶絲學會 關東支部 第 29回 學術講演要旨集, p59.
 平林 潔 (1989) 日織學誌, 45, 263.
K. Sugiyama, Y. Kushima and K. Muramatsu (1985) [Effects of sulfur containing amino acids and plasma cholesterol level in rats fed on a high cholesterol diet] Agric. Biol. Chem., 49, 3455-3461.
M. Demura and T. Asakura (1989) Biotechnol. Bioeng., 33, 598.
M. Demura, T. Asakura, E. Nakamura and H. Tamura (1989) J. Biotech., 10, 113.
T. Asakura, M. Demura and M. Tsutsumi (1988) Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 835.
T. Asakura, M. Demura and Sen-i Gakkaishi (1988) 535.
T. Asakura (1986) Makromol. Chem. Rapid Commun., 7, 755.
T. Asakura, Y. Watanabe and A. Uchida (1984) H. Minagawa, Macromolecules, 17, 1075. 鐘紡・特開昭, 61-276825
Y. Bun. (1987) Mechanism of restraining acute alcoholic poisoning of rats by feeding alanine and ornithine. Journal of Philanthropic Medical College, 102, 1231-1241.
 平林 潔・陳開利・勢旗 毅 (1991) New Food Industry Vol. 33, 11, 1.
 平林 潔・平岩 陽一 (1993) New Food Industry Vol. 35, 1, 17.
 平林 潔・平岩 陽一 (1994) New Food Industry Vol. 36, 1, 20.