

〈研究論文(學術)〉

## 프로테아제를 응용한 단백질과 지질 혼합오구의 제거

성혜영 · <sup>1</sup>이정숙

경상대학교 의류학과

(2001년 2월 17일 접수)

### The Removal of Mixed Soil of Protein and Fat by Protease

Hye Young Seong and <sup>1</sup>Jeong Sook Lee

Dept. of Clothing and Textiles, Gyeongsang National University, Chinju, Korea

(Received February 17, 2001)

**Abstract**—This study has examined the removal of mixed soil of protein and fat by protease. Cotton and PET fabrics were soiled by spotting of hemoglobin and triolein, respectively. The soiling order and soil concentration were changed in this procedure. The soiled fabrics were aged at 130°C for 20 minutes. Protease was added in the alcohol ethoxylate(AE) detergent solution. The removal efficiency was evaluated by analysis of protein and/or fat on the fabrics before and after washing, respectively.

The detergency of PET fabrics was higher than that of cotton fabrics. The removal efficiency of hemoglobin was improved by protease from cotton and PET fabrics. Especially the removal efficiency of hemoglobin was remarkably improved from cotton fabrics. With the increases of hemoglobin and triolein (1:1) mixed soil, the removal of mixed soil was increased in proportion to mixed soil content up to a certain point, but it began to decrease above the point from cotton fabrics, while it was generally increased from PET fabrics. The detergency of total mixed soil from cotton fabrics was higher in case of soiling order with triolein after hemoglobin than in case of soiling order with triolein before hemoglobin. But the soiling order was not greatly effected in the detergency of total mixed soil from PET fabrics.

### 1. 서 론

직물의 세척은 세척조건 뿐만 아니라 섬유의 화학적 특성 및 구조적인 특성, 착용자의 생활 환경과 개인차에 따른 오구의 종류에 따라 크게 좌우된다<sup>[1,2]</sup>. 이때, 직물 표면에 부착되는 오구는 대부분 혼합오구의 상태로 있으므로 혼합오구의 농도와 오염의 순서에 따라서도 세척성에 차이가 나타날 것으로 예상된다.

천연섬유 중에서 속옷류로 많이 사용되고 있는

면직물은 화학적으로 극성이며 흡습성이 크고 종공과 꼬임을 가지고 있으므로 신체로부터 배출된 오구가 쉽게 부착되는 장점이 있다. 반면, 합성섬유 중 의복재료로 널리 사용되는 PET 직물은 여러 가지 우수한 기계적 성질이 있어서 바람직하지만, 소수성이며 비극성이 높아서 지용성오염을 보유하는 경향이 있다<sup>[3]</sup>.

인체에서 직물에 부착되는 오구로는 단백질과 지질이 주를 이루고 있으므로 본 연구에서는 각각의 오구 모델로 헤모글로빈과 트리올레인을 선정하여 혼합오염포를 제작하였다. 헤모글로빈 수용액은 극성이 높고, 열에 의하여 일차 반응을 하며, 특히 수분에 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-55-751-5985 ; Fax : +82-55-753-9030 ; e-mail : jslee@nongae.gsnu.ac.kr

다<sup>4~6)</sup>. 또한 트리올레인은 비극성 성분의 트리글리세리드로 세척한 후에도 상당량이 잔존한다고 알려져 있어 세척시 문제가 되고 있다<sup>7~9)</sup>. 이러한 오구들은 세척시 계면활성제만으로는 제거하기 어려우므로 효소와 같은 보조제가 필요하다.

단백질 오구를 분해하는 프로테아제는 기질 특이성이 넓으며 다른 조제와 상호 적응성이 좋아서 세척력의 향상에 크게 기여한다고 보고되었다<sup>10~16)</sup>. 이에 비하여 지질오구를 분해하는 리파제는 프로테아제에 비해 세척력 향상에는 그 효율이 매우 적어서<sup>17~20)</sup>, 세척계에 활용하는데는 의견이 일치되고 있지 않다. 그런데 직물에 부착된 오구는 대부분 혼합오구의 상태인데 프로테아제를 세척계에 응용한 연구는 대부분 단백질 단독 성분이므로 혼합오구의 제거에 미치는 영향을 검토할 필요성이 크다. 단백질 오구에 효율성이 높은 프로테아제를 단백질과 지질의 혼합오구에 적용시키면 단백질 오구 뿐만 아니라 단백질 오구와 함께 부착된 지질 오구의 제거에도 영향을 미칠 것으로 기대된다.

한편, 최근 환경 오염에 관심이 많아지면서 생분해성이 높은 계면활성제가 요구되고 있다.

Alcohol ethoxylate(AE)는 그 원료가 석유화학 제품이 아니라 고급알코올을 사용한 것이므로 생분해성이 좋을 뿐만 아니라 비이온제이므로 효소와의 적응성이 높고 우수한 세척력을 갖고 있다<sup>17)</sup>.

따라서 본 연구의 목적은 세척시 환경 친화적인 비이온 계면활성제 AE에 프로테아제를 첨가했을 때, 단백질과 지질 혼합오구의 농도 변화와 오염순서 변화에 따라서 효소의 가수분해 작용과 계면활성 작용이 단백질과 지질 오구의 제거에 미치는 영향을 각각 알아보고자 하였다. 이때, 이화학적 성질이 크게 다른 면과 PET 직물을 대상으로 헤모글로빈과 트리올레인을 1:1 비율로 하되 혼합오구의 전체 농도를 변화시키고, 동시에 오염순서는 트리올레인 다음 헤모글로빈을 오염시키고 반대로 헤모글로빈 다음 트리올레인을 오염시켜서 세척성의 차이를 검토하였다. 본 실험에서는 일반적인 세탁조건과 효소의 활성이 유지되는 조건을 감안하여 세액의 온도는 40°C, 세척시간 15분, 세액의 pH는 9.5로 조절하여 세척하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

시험포는 한국 의류시험 검사소에서 제작한 섬

유류 제품인 염색 견뢰도 시험용 첨부백포(KS K 0905)를 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

**Table 1. Characteristics of fabrics**

Material	Cotton 100%	PET 100%
Weave	Plain	Plain
Fabric count (ends × picks/5cm)	141×140	210×191
Yarn number	36 Ne×36 Ne	75 D/36 fil 75 D/36 fil
Thickness (mm)	0.332	0.118

#### 2.1.2 시약

프로테아제는 *bacillus licheniformis*로부터 얻은 alkaline protease인 Alcalase 3.0 T(Novo 산업)을 사용하였다. 단백질 오구로는 human hemoglobin (Sigma, 생화학용), 지질오구로는 triolein(和光純藥工業株式會社)을 사용하였다. 헤모글로빈의 세척률을 평가하기 위하여, Folin-Ciocalteu's phenol reagent(Shinyo Pure Chemical. Co., Ltd, 생화학용), potassium sodium tartrate(Shinyo Pure Chemical. Co., Ltd), cupric sulfate anhydrous(Shinyo Pure Chemical. Co., Ltd), sodium hydroxide(Shinyo Pure Chemical. Co. Ltd, 시약특급) 등을 사용하였으며, 트리올레인의 세척률을 평가하기 위하여 지질오구에 glycerol tri(<sup>14</sup>C) oleate(specific activity 57 mCi/mmol, radioactive concentration 50 mCi/mmol, radio chemical purity 99%, T.L.C on silicagel, radio chemical center, Amersham) 방사선 동위원소를 표지시켰으며, toluene(Duksan Pure Chemical Co., Ltd)에 2, 5-diphenyl-oxazole(PPO, Sigma), 2, 2'-p-phenylenbis-5-phenyl-oxazole (POPOP, Riedel-de-Haen Ag Seelze-Hannover)를 녹여 scintillation 액을 만들어 사용하였다. 계면활성제는 alcohol ethoxylate(AE, RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, n=7, R=C<sub>12</sub>, LG 산업)를, 세액의 pH를 맞추기 위하여 sodium tripolyphosphate(STPP, 藥理化學工業株式會社), sodium sulfate anhydrous(Shinyo Pure Chemical. Co., Ltd)를, 모든 시약은 시약 일급 이상을, 물은 중류수를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 혼합오염포의 제조

면, PET 직물은 정련을 마친 다음, 3.5×7.5cm<sup>2</sup>로

자르고 가장자리의 실을 풀어낸 후, benzene : ethanol(2 : 1)의 공비 혼합물로 8시간 동안 속을 래 추출을 한 다음, 상온에서 건조하고 데시케이터에 보관하여 시료포로 사용하였다.

단백질 오구는 0.1N 암모니아수에 헤모글로빈을 용해하여 2% 오구액으로 만들고, 지질오구는 톨루엔에 트리올레인을 용해하여 5%(w/v) 용액을 만든 후 오염포 상의 cpm(count per minute)이 30,000 내외가 되도록 glycerol tri( $^{14}\text{C}$ ) oleate를 표지시켰다.

오염순서에 따라 마이크로 피펫을 이용하여 시료포에 각 오구액을 소정량 균일하게 오염시켜 자연 건조시키고, 건조된 미변성 혼합오염포를 130°C에서 20분간 숙성시킨 다음 세척실험에 사용하였다.

### 2.2.2 세액 및 세척

세액의 농도는 0.1%(w/v, pH : 9.5, AE 0.02%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.04%, STPP 0.04%)를 사용하였으며 용수로는 증류수를 사용하였다. Terg-O-Tometer(日本工業科學精機製作所)를 사용하여 40°C의 온도로 맞춘 500mL 세액에 프로테아제를 50mg/L의 농도로 첨가하고, 3.5×7.5cm<sup>2</sup> 오염포를 3매씩 넣고 40cpm으로 15분간 세척한 후, 같은 조건으로 증류수 500mL에서 2분간 2회 수세하였다.

### 2.2.3 세척률 평가

#### 2.2.3.1 단백질오구(헤모글로빈)의 세척률 평가

헤모글로빈 단백질 오구의 세척률은 세척 전·후 오구포상의 단백질을 다음과 같이 銅-Folin法에 의해 정량하였다. 즉, 250mL 삼각플라스크 안에 0.1N NaOH수용액 50mL를 넣은 다음 각각의 시험포를 1매씩 넣고 항온진탕기를 사용하여 90±5°C, 85±1cpm에서 120분간 열추출하였다. 추출액은 銅-Folin 시약에 의해 발색시킨 후, UV Spectrophotometer(Shimadzu, Model UV 2100)를 사용하여 750 nm에서 흡광도를 측정하고 다음 식에 의하여 세척률을 계산하였다.

$$\text{세척률}(\%) = \frac{A_S - A_w}{A_S - A_O} \times 100$$

A<sub>O</sub> : 원포에서 추출한 액의 흡광도

A<sub>S</sub> : 세척 전 오구포에서 추출한 액의 흡광도

A<sub>w</sub> : 세척 후 오구포에서 추출한 액의 흡광도

#### 2.2.3.2 지질오구(트리올레인)의 세척률 평가

톨루엔에 PPO 6g/L, POPOP 0.1g/L를 넣어서 scintillation액을 만든 후, 20mL scintillation vial에 세척 전·후의 시료포를 넣고, 각각에 scintillation

solution 17mL씩 넣어서 scintillation counter(Beckman 6500)에서 2분간 2회 counting한 cpm을 평균하여 다음 식에 의해서 세척률을 산출하였다.

$$\text{세척률}(\%) = \frac{D_1 - D_2}{D_1} \times 100$$

D<sub>1</sub> : 세척 전 시료의 cpm

D<sub>2</sub> : 세척 후 시료의 cpm

### 2.2.4 주사전자현미경(SEM)에 의한 표면 관찰

시료포의 중앙에서 0.5×0.5cm<sup>2</sup>로 자른 대상포에 금을 증착한 후, SEM(Philips, XL30SF)으로 가속 전압 5kV 하에 1000배로 확대하여 세척전·후 시료포의 표면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

세척성의 평가는 면과 PET 직물에 대하여 헤모글로빈과 트리올레인의 혼합오염포를 세척한 후 헤모글로빈의 세척성과 트리올레인의 세척성으로 각각 정량분석하여 평가하였고, 이를 바탕으로 헤모글로빈과 트리올레인의 전체 평균 세척률을 산출하여 혼합오구의 세척성을 최종적으로 검토하였다.

### 3.1 혼합오구 중 헤모글로빈의 세척성

#### 3.1.1 헤모글로빈 단독오구의 농도변화

혼합오구의 제거 메커니즘을 보다 명확하게 구명하기 위하여 헤모글로빈 단독 오구의 농도를 섭유 무게에 대하여 1~10%로 변화시켜 실험한 결과 헤모글로빈의 세척성은 Fig. 1과 같다.

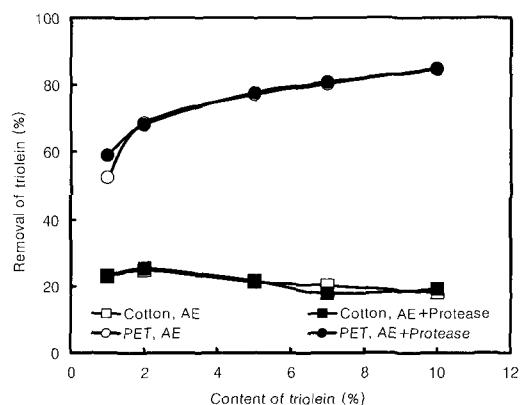


Fig. 1. Effects of hemoglobin content on the removal of hemoglobin from hemoglobin soiled fabrics.

Fig. 1을 보면 면과 PET 직물이 유사한 경향으

로 헤모글로빈의 농도가 증가할 수록 7% 까지는 세척률이 증가했지만, 그 이후의 농도에서 면직물은 약간의 감소를 나타냈고 PET 직물은 일정해지는 경향을 나타냈다. 이것은 면직물의 경우 헤모글로빈의 농도가 증가할 수록 섬유 내부 깊숙한 곳까지 침투한 헤모글로빈의 양이 증가되고 헤모글로빈 분자끼리 응집되며, 오염포의 숙성과정에서 열변성되기 때문에 AE와 프로테아제에 의한 세척으로는 한계가 있어서 약간 감소한다고 생각된다.

그리고 섬유간의 세척률을 비교해 보면, 면직물에 AE만 사용 < PET 직물에 AE만 사용 ≤ 면직물에 AE+Protease 침가 ≤ PET 직물에 AE+Protease 침가한 순서로 높았다. 효소첨가에 따른 세척률의 향상 정도는 면과 PET 직물에서 모두 뚜렷하게 나타나고 있지만, PET 직물 보다 면직물에서 AE에 프로테아제 침가에 따른 세척률의 향상이 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 여기에서 면직물 보다 PET 직물의 세척률이 더 높게 나타난 것은 두 직물간의 구조적인 차이에 기인한다고 생각된다. 즉 면섬유는 불규칙한 형태의 단면과 측면의 꼬임을 가지고 있기 때문에 섬유 내부 깊숙한 곳까지 오구로 오염되지만 PET 직물의 경우는 혼합오구가 상대적으로 섬유의 가장자리나 바깥쪽에 오염되어 있으므로 세척률이 높은 것으로 보인다. 또한 표면에너지가 낮은 PET 직물보다 면직물은 수성이 높으면서 표면에너지가 크기 때문에 빠이온 계면활성제의 세척 작용이 낮게 나타난 것이라고 볼 수도 있지만<sup>21)</sup> 직물의 구조적인 요인이 더 크게 작용한 것으로 생각된다.

그리고 면직물의 경우 전반적으로 PET 직물 보다 세척률이 크게 향상된 것은 상대적으로 세척률이 낮은 환경에서 효소의 가수분해 작용으로 단백질 오구가 조금만 분해되더라도 세척효과가 크게 증진되었기 때문이다.<sup>4)</sup>

### 3.1.2 헤모글로빈과 트리올레인의 오염순서와 농도의 영향

#### 3.1.2.1 트리올레인 다음 헤모글로빈을 오염시킨 경우( $\text{Tr} \rightarrow \text{Hb}$ )

시료포에 트리올레인을 먼저 오염시키고 난 후에 헤모글로빈을 오염시키고 동시에 오구의 농도를 2~20%로 변화시켜 세척 실험한 결과 헤모글로빈의 세척성은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 보면 섬유별 세척성은 앞에서와 마찬가지로 면보다 PET 직물의 경우에서 세척률이 현저하게 높게 나타났다. 또한 효소에 의한 세척

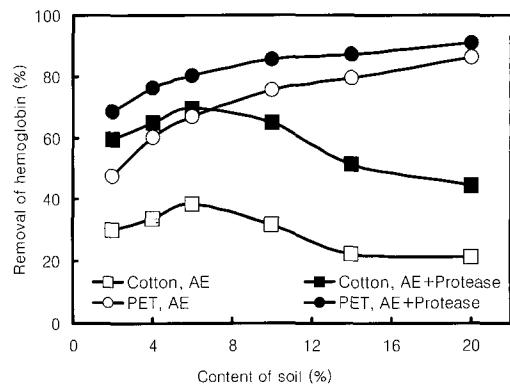


Fig. 2. Effects of soiling order( $\text{Tr} \rightarrow \text{Hb}$ ) and soil content on the removal of hemoglobin from mixed soiled fabrics.

률의 향상은 면직물에서 약 30% 이상으로 일정하게 증가하였지만, PET 직물에서는 혼합오구의 초기농도에 효소에 의한 세척성의 향상이 약 20% 내외이었으나 혼합오구의 농도가 증가함에 따라 약 10% 미만으로 감소하였다.

면직물의 경우에는 오구의 농도가 증가함에 따라 6%까지는 뚜렷하게 세척률이 증가하였으나, 그 이후의 농도에서 크게 감소하였고, PET 직물의 경우에는 계속적으로 증가하였다.

면직물은 혼합오구의 초기농도에는 Fig. 1과 유사하게 증가 경향을 나타내었지만, 일정한 농도 이후에는 세척성이 감소하는 경향이 나타났다<sup>[10,11]</sup>. 이것은 헤모글로빈과 트리올레인이 1:1 비로 결합한 혼합오구 초기농도에서는 트리올레인의 영향을 크게 받지 않았지만, 농도가 증가할 수록 트리올레인이 끈끈한 매트릭스 역할을 함에 따라 헤모글로빈의 세척률이 크게 방해하기 때문에, 헤모글로빈 세척의 감소율이 큰 것으로 생각된다. 그리고 PET 직물에서 세척성이 계속적인 증가 경향을 나타내는 것은 면직물과 PET 직물간의 구조적인 차이에 의한 것이라 할 수 있다.

#### 3.1.2.2 헤모글로빈 다음 트리올레인을 오염시킨 경우( $\text{Hb} \rightarrow \text{Tr}$ )

시료포에 헤모글로빈을 먼저 오염시키고 난 후 트리올레인을 오염시키고, 동시에 전체 오구의 농도(헤모글로빈 : 트리올레인=1:1)를 2~20%(o.w.f)로 변화시켜 세척 실험한 결과 헤모글로빈의 세척률은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3을 보면 섬유별로 세척성은 여기서도 면직물에 AE 세액을 사용한 경우 ≪ PET 직물에 AE 세액을 사용한 경우 ≤ 면직물에 AE 세액에

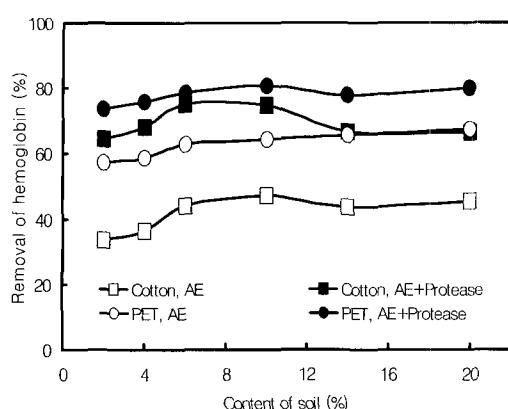


Fig. 3. Effects of soiling order( $Hb \rightarrow Tr$ ) and soil content on the removal of hemoglobin from mixed soiled fabrics.

프로테아제를 첨가한 경우 < PET 직물에 AE 세액에 프로테아제를 첨가한 경우의 순서이었다.

면직물의 경우는 세척률이 30~70% 범위로, 오구의 농도가 6%까지 완만하게 증가하다가 10% 전·후에서 일정해지고 다시 약간 감소하다가 14% 전·후로 일정해지는 경향을 나타내었고, PET 직물은 세척률이 55~80% 범위로 완만하게 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 2의 트리올레인을 먼저 오염시킨 경우의 면직물에서는 혼합오구의 농도가 6%까지 급격한 증가를 하다가, 그 이후에 크게 감소하다가 일정해지는 경향을 나타내었지만, Fig. 3의 헤모글로빈을 먼저 오염시킨 경우는 훨씬 더 완만한 세척률의 변화를 나타냈다.

오염순서에 따른 세척률은 면직물의 경우는  $Hb \rightarrow Tr$  오염시킨 경우가  $Tr \rightarrow Hb$  오염시킨 경우보다 전반적으로 세척률이 높게 나타났다. 이것은 면섬유의 내부와 외부의 축면에 다양으로 먼저 오염되어 있는 트리올레인은 끈끈한 매트릭스 역할을 하여 해모글로빈의 제거를 더 어렵게 했기 때문이다. 또한 PET 직물의 경우에는  $Tr \rightarrow Hb$ 로 오염시킨 것이  $Hb \rightarrow Tr$  경우 보다 세척률의 증가가 커서, 14% 이전에는  $Hb \rightarrow Tr$  경우가 높게 나타났지만 그 이후에는  $Tr \rightarrow Hb$ 로 오염시킨 것이 계속적인 증가로 약간 더 높게 나타났다. 이것은 PET 직물의 경우 면직물과 섬유의 물리화학적 요인이 크게 다르기 때문에 오염순서에 따라 두 직물간의 세척성의 차이가 나타난 것으로 생각된다.

오염 순서에 따른 세척성은 극성의 단백질 수용액과 비극성의 지질 용액간의 이질적인 성질로 극성의 면직물과 비극성의 PET 직물간에 혼합오구

의 오염 형태가 약간 다르기 때문에 세척성에도 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이것을 눈으로 확인하기 위하여 Fig. 9, 10에서 주사전자현미경으로 관찰하였다.

### 3.2 혼합오구 중 트리올레인의 세척성

#### 3.2.1 트리올레인 단독오구의 농도변화

혼합오구의 제거 메커니즘을 보다 명확히 구명하기 위해서 트리올레인 단독오구의 농도를 1~10%로 변화시켜 세척 실험한 후 트리올레인의 세척성을 살펴보면 Fig. 4와 같다.

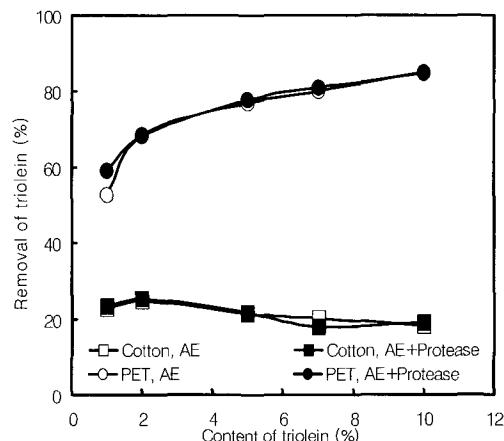


Fig. 4. Effects of triolein content on the removal of triolein from triolein soiled fabrics.

Fig. 4를 보면, 트리올레인 농도가 증가할 수록 면직물의 경우에는 20% 내외의 세척률로 큰 변화가 없었으나, PET 직물의 경우에는 세척률이 60~80% 내외의 범위로 오구농도 2%까지 급격한 증가를 보이다가 그 이후의 농도에서는 완만한 증가를 나타냈다. 이와 같이 두 직물간에 세척률의 차이가 뚜렷하게 나타나는 것은 낮은 표면에너지를 가진 PET 직물보다 높은 표면에너지를 가진 면직물에서 비극성이면서 액체상태의 트리올레인의 률영업이 더 잘 일어날 것으로 예상했었지만, 여기에서는 섬유의 화학적 성질보다는 구조적인 특성에 더 큰 영향을 받은 결과로서, 불규칙한 단면의 중공과 섬유와 섬유 사이의 꼬임이 많은 면직물보다는 섬유 표면이 규칙적이며 매끈하고 치밀한 PET 직물에서 세척이 용이하였기 때문이다.<sup>9,22)</sup>

프로테아제에 의한 작용은 예상대로 트리올레인만으로 이루어진 단독 오구인 경우는 프로테아제에 의한 세척력의 향상이 전혀 나타나고 있지 않다.

### 3.2.2 혜모글로빈과 트리올레인의 오염순서와 농도의 영향

#### 3.2.2.1 트리올레인 다음 혜모글로빈을 오염시킨 경우( $\text{Tr} \rightarrow \text{Hb}$ )

오염 순서를 트리올레인 다음 혜모글로빈을 오염시키고 동시에 전체 오구의 농도(혜모글로빈 : 트리올레인=1:1)를 2~20%(o.w.f)로 변화시켜서 세척 실험한 결과 트리올레인의 세척성은 Fig. 5와 같다.

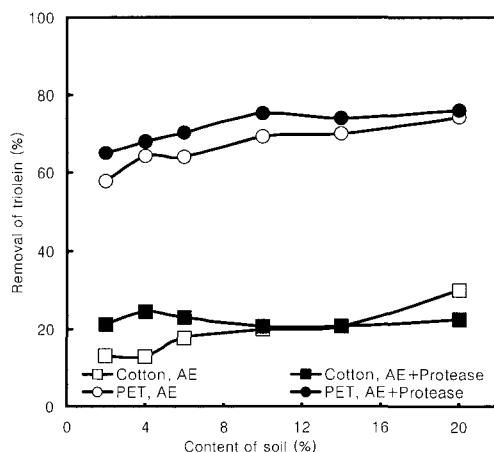


Fig. 5. Effects of soiling order( $\text{Tr} \rightarrow \text{Hb}$ ) and soil content on the removal of triolein from mixed soiled fabrics.

Fig. 5를 보면 섬유별 세척성은 오구의 농도가 증가함에 따라 면직물의 세척률은 20% 내외로 큰 변화가 없었으나 PET 직물에서는 전체적으로 60~70% 범위로 약간의 증가가 있었다.

Fig. 4의 트리올레인 단독오구의 경우와 비교해 봤을 때, 면직물의 경우는 거의 비슷한 세척률을 보이지만 PET 직물의 경우는 완만한 세척률의 증가를 나타내고 있다. 트리올레인을 먼저 오염시킨 경우에는 트리올레인의 세척성은 면, PET 직물 모두 혜모글로빈에 의하여 큰 영향을 받지 않았다. 또한 효소에 의한 작용은 오구의 초기 농도에서 약간 나타났다. 이것은 혜모글로빈이 트리올레인과 함께 결합되어 있는 상태에서 혜모글로빈이 프로테아제에 의해 가수분해되어 제거되면서 트리올레인이 부분적으로 함께 떨어져 나갔기 때문이다. 또한, 효소에 의한 세척률의 향상은 1:1 비율의 혼합오구의 농도가 증가함에 따라 프로테아제가 혜모글로빈 가수분해 작용이 트리올레인에 의해 상당 부분 방해를 받기 때문에 효소의 상승작

용이 점차적으로 줄어드는 것으로 생각된다.

#### 3.2.2.2 혜모글로빈 다음 트리올레인을 오염시킨 경우( $\text{Hb} \rightarrow \text{Tr}$ )

오염 순서를 혜모글로빈을 먼저 오염시킨 다음 트리올레인을 오염시키고, 동시에 전체 오구의 농도를 2~20%로 변화시켜서 세척 실험한 결과 트리올레인의 세척성은 Fig. 6과 같다.

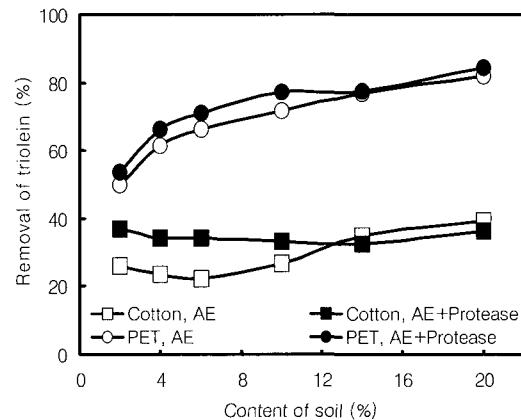


Fig. 6. Effects of soiling order( $\text{Hb} \rightarrow \text{Tr}$ ) and soil content on the removal of triolein from mixed soiled fabrics.

Fig. 6을 보면 섬유별 세척성은 여기서도 면직물의 세척률은 20~40%의 범위로 오구함량이 증가함에 따라 세척률에 큰 변화가 없었으나, PET 직물은 50~80%의 세척률로 오구 농도가 증가함에 따라 세척성이 점차 증가하였다.

프로테아제에 의한 세척률의 향상은 오구의 초기농도에서 약간 나타나고 있으며 오구의 함량이 증가함에 따라 프로테아제에 의한 세척률의 향상이 거의 나타나지 않았다.

그리고 Fig. 4의 트리올레인 단독 오구의 경우와 비교해 보면, 면직물의 경우는 트리올레인 단독 보다 세척률이 높게 나타나고 있지만 PET 직물의 경우는 거의 비슷한 경향이었다. 따라서 면직물의 경우는 혼합오구포 제작시(혜모글로빈 : 트리올레인=1:1), 혜모글로빈을 오염시키고 난 다음 트리올레인을 오염시킴으로 해서 트리올레인의 세척률이 향상되었으며, 프로테아제에 의한 세척률의 향상은 오구의 초기 농도에서 뚜렷하게 나타났다. PET 직물의 경우는 혼합오염포에서 혜모글로빈이 트리올레인의 세척률에 미치는 영향이 거의 없으나, 혜모글로빈이 존재함으로 해서 프로테아제에 의한 세척률의 향상이 초기 농도에서 약간

나타났다.

Fig. 5, 6의 오염순서에 따른 섬유별 세척성을 비교하면 면직물에서는 오염순서가 Hb→Tr인 경우가 Tr→Hb인 경우보다 세척률이 높게 나타났다. 다시 말해 Hb→Tr 경우의 AE 세액에 프로테아제를 첨가해 Hb→Tr 경우의 AE 단독 세액 ≥ Tr→Hb 경우의 AE 세액에 프로테아제를 첨가해 Tr→Hb 경우의 AE 단독 세액 순으로 세척률이 높았다.

PET 직물의 경우에도 오염순서에 따라 세척률의 증가정도에 차이를 보이는데, 오염순서가 Tr→Hb 경우가 Hb→Tr 경우 보다 완만한 증가를 보였다. 그래서 초기의 농도에서는 Hb→Tr가 Tr→Hb 경우 보다 세척률이 낮았지만, 14% 이후의 농도에서는 Hb→Tr가 Tr→Hb 경우보다 세척률이 약간 더 높게 나타나고 있다.

또한 Fig. 2, 3의 헤모글로빈 세척성과 Fig. 5, 6의 트리올레인 세척성과 비교하면, 면직물에 있어서는 Hb→Tr 순서로 오염시킨 것이 Tr→Hb 순서로 오염시킨 경우 보다 세척률이 높게 나타나고 있다. 이것은 극성의 헤모글로빈 보다 비극성 트리올레인의 제거가 더 어렵다는 것을 나타내며, 면섬유에 먼저 부착된 오구의 특성에 따라 혼합오구의 제거율이 다르게 나타남을 의미한다. PET 직물의 경우는 앞의 혼합오구 중 각 성분의 농도와 성분비 변화에도 세척성에 큰 영향을 받지 않았지만, 오염순서에도 그다지 크게 영향을 받지 않았음을 알 수 있다.

### 3.3 혼합오구의 세척성

#### 3.3.1 트리올레인 다음 헤모글로빈을 오염시킨 경우(Tr→Hb)

오염 순서를 트리올레인 다음 헤모글로빈을 오염시키고 동시에 전체 오구의 농도를 2~20%로 변화시켜서 세척 실험한 결과 혼합오구의 세척성은 Fig. 7과 같다.

Fig. 7을 보면 섬유별 세척성은 면 보다 PET 직물에서 세척성이 훨씬 더 높게 나타났다. 즉 면직물의 경우는 세척률의 범위가 20~45% 사이로 헤모글로빈과 트리올레인이 1:1 비율로 혼합오구의 농도 6%까지 증가하다가 그 이후에는 완만하게 감소하였으며, PET 직물의 경우는 50~80% 세척률의 범위로 혼합오구의 농도가 증가할 수록 전체적으로 증가하였다. Fig. 2의 헤모글로빈의 세척성과 Fig. 5의 트리올레인의 세척성을 비교해 보면, 혼합오구의 세척성은 면직물에서는 헤모글

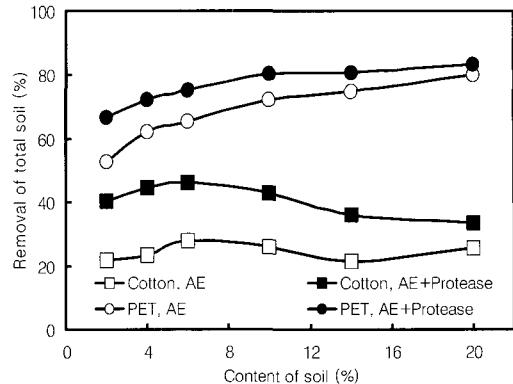


Fig. 7. Effects of soiling order (Tr→Hb) and soil content on the removal of total soil from mixed soiled fabrics.

로빈의 세척성 보다는 세척률이 낮고, 트리올레인의 세척성보다는 세척률이 높게 분포하였다. 또한 PET 직물의 경우에는 헤모글로빈과 트리올레인의 세척성과 비슷하게 나타났다.

효소에 의한 세척률의 향상은 면직물의 경우는 혼합오구의 초기의 농도에서 약 20% 정도 세척성이 향상되었지만, 혼합오구의 농도가 증가할 수록 효소에 의한 세척력의 향상이 약 10% 내외로까지 줄어들었다. PET 직물의 경우 효소에 의한 작용이 초기의 농도에서는 약 15% 미만으로 세척력이 향상되었지만, 혼합오구의 농도가 증가할 수록 점차 줄어들었다. 이것은 면직물의 경우 효소에 의한 세척력의 향상 효과가 트리올레인의 제거율이 혼합오구의 초기 농도에서 크게 나타났고, 혼합오구의 농도가 증가함에 따라 전혀 나타나지 않다가 농도가 20% 일 때는 오히려 효소를 첨가하지 않은 경우보다 세척력이 낮게 나타났기 때문이다. 또한 PET 직물의 경우는 헤모글로빈의 세척성은 초기 농도에서 효소에 의한 세척력의 향상효과가 뚜렷하게 나타났지만 그 이후에는 점차 줄어들었기 때문이다.

#### 3.3.2 헤모글로빈 다음 트리올레인을 오염시킨 경우(Hb→Tr)

오염 순서를 헤모글로빈 다음 트리올레인을 오염시키고 동시에 오구의 농도를 2~20%로 변화시켜서 세척 실험한 결과 혼합오구의 세척성은 Fig. 8과 같다.

Fig. 8을 보면 섬유별 세척성은 여기서도 면 보다 PET 직물에서 세척성이 높게 나타났고, 면직물의 경우는 세척률 30~55% 범위에서 혼합오구

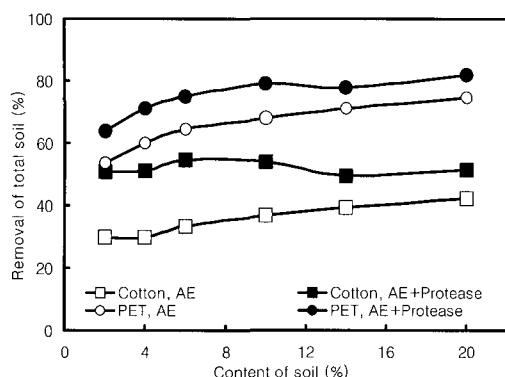


Fig. 8. Effects of soiling order ( $\text{Hb} \rightarrow \text{Tr}$ ) and soil content on the removal of total soil from mixed soiled fabrics.

의 농도가 증가함에 따라 AE세액만을 사용한 경우는 20% 정도 증가하는 경향이 나타났으며, AE 세액에 프로테아제를 첨가한 경우는 혼합오구의 농도가 6%까지 약간 증가하다가 일정해지고 다시 감소하다가 일정해지는 경향을 나타내었다. PET 직물의 경우는 세척률이 55~80% 범위에서 혼합오구의 농도가 증가함에 따라 전반적으로 약 15% 정도 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 3의 헤모글로빈의 세척성과 Fig. 6의 트리올레인의 세척성을 비교하면, 여기서도 면직물의 경우에 혼합오구의 세척성은 헤모글로빈의 제거율 보다는 낮고 트리올레인의 제거율 보다는 높게 나타났으며, PET 직물의 경우는 헤모글로빈과 트리올레인이 유사한 세척경향을 나타냈다.

효소에 의한 세척력의 향상은 면직물의 경우 혼합오구의 초기농도에서는 약 20% 이상의 세척성 향상이 나타났지만, 농도가 증가함에 따라 약 10% 정도 감소하는 경향을 나타내었다. PET 직물의 경우는 혼합오구의 초기 농도에서는 약 10% 내외의 세척성 향상이 나타났지만 혼합오구의 농도가 증가함에 따라 약간 줄어들었다.

Fig. 7의 트리올레인을 먼저 오염시킨 경우와 비교해 보면 PET 직물에서는 모두 유사한 세척경향을 나타냈지만, 면직물에서는 헤모글로빈을 먼저 오염시킨 Fig. 8의 세척률이 더욱 높게 나타났다. 즉, 면직물에 트리올레인을 먼저 오염시키면 섬유 층면이나 내부 공간에 트리올레인이 침투하여 트리올레인의 제거가 어려워지며, 트리올레인이 다시 끈끈한 매트릭스 역할을 하여 헤모글로빈의 제거율도 크게 낮아짐으로써 혼합오구의 전체적인 제거율이 저조하게 나타났다. 프로테아제의

가수분해 효과는 이 경우에 두드러지게 나타나서 세척률 향상에 크게 기여하였다. 그리고 두 직물 간의 화학적 특성 차이 보다는 물리적인 구조 요인이 혼합오구의 제거에 더 큰 영향을 미쳤다.

### 3.4 주사전자현미경에 의한 표면관찰

세척 전·후 포의 상태를 시각적으로 관찰하기 위하여 면과 PET 직물을 대상으로 각각 섬유 무게에 대하여 4%( $\text{o.w.f.}$ , 헤모글로빈 : 트리올레인 = 1 : 1)로 오염시켰을 경우의 주사전자현미경 사진을 면직물은 Fig. 9, PET 직물은 Fig. 10에 나타내었다.

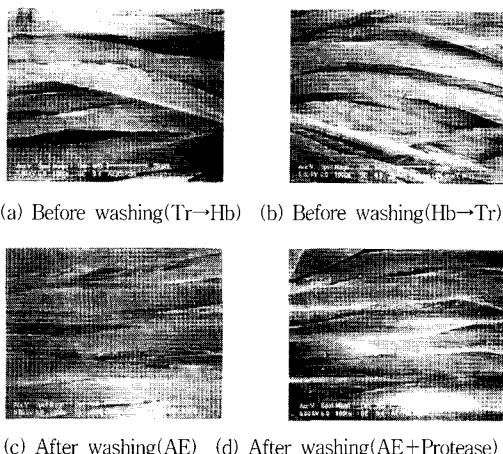


Fig. 9. SEM pictures of soil distribution on cotton fabrics.

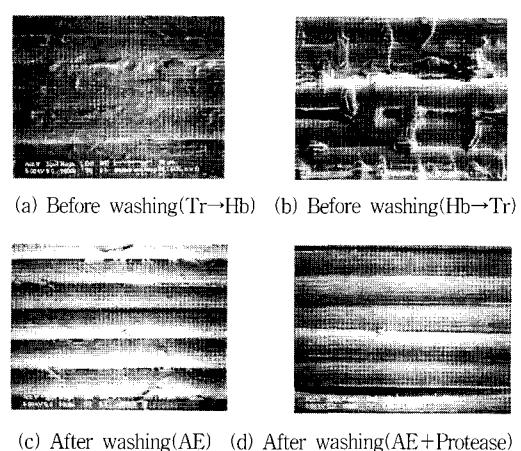


Fig. 10. SEM pictures of soil distribution on PET fabrics.

Fig. 9에서 세척전·후 면직물의 표면상태를 관찰해 보면 (a)는 트리올레인→헤모글로빈 순서로 오염시킨 세척전의 면직물인데 섬유 표면 전체가 혼합오구로 완전히 코팅이 되어 있는 듯 하다. (b)는 헤모글로빈→트리올레인 순서로 오염시킨 세척전의 면직물인데 (a)의 경우와 외관상 오염상태는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 그런데 면직물의 경우는 복잡한 꼬임과 섬유내부의 중공으로 인하여 오구가 섬유 내부로 침투하기 때문에 직물 표면상의 오염형태만을 관찰하는 데는 한계가 있다고 생각된다. (c)는 (a)를 소정의 세척조건(pH 9.5, 40°C, 40cpm, 15min) 하에서 AE 세액만을 사용한 경우의 세척포이다. 오구가 부분적으로 탈락되어 직물상에 불균일하게 남아 있는 것을 알 수 있다. (d)는 (c)와 동일한 세척조건 하에 AE 세액에 효소(50mg/l)를 첨가한 경우의 세척포이다. 오구가 상당량 제거되어 (c)의 AE 세액만을 사용한 경우보다 훨씬 더 깨끗해졌다.

따라서 면의 불규칙한 단면과 꼬임으로 혼합오구가 세척전·후에 섬유와 섬유사이나 섬유 내부 깊숙한 곳으로 침투되어 세척률이 저조하였다. 특히 트리올레인은 직물의 내부로 침투하여 메트릭스 역할을 함에 따라 헤모글로빈과 트리올레인의 세척성에 크게 영향을 미쳤다. 또한 세액에 효소첨가를 했을 때 AE와의 상승작용이 관찰되었다.

Fig. 10에서 PET 직물의 세척 전·후 표면상태를 관찰해 보면 (a)는 트리올레인→헤모글로빈 순서로 오염시킨 세척전의 PET 직물인데 혼합오구가 섬유표면에 전체적으로 고루 퍼져 있는 듯 하다. (b)는 헤모글로빈→트리올레인 순서로 오염시킨 세척전의 PET 직물이다. 앞의 면직물에서는 오염순서를 달리함에 따라 오염형태에 큰 차이가 없었으나, PET 직물의 경우에서는 헤모글로빈→트리올레인 순서로 오염시킨 경우는 오구액이 PET 섬유의 다발에 직각으로 흘러내리는 듯한 오염 형태를 보이고 있다. PET 직물의 측면이 원통형이고 치밀하기 때문에 혼합오구가 섬유의 내부로 침투되지 못하고 섬유표면이나 가장자리에 묻어 있다. 그래서, 극성의 헤모글로빈과 비극성의 트리올레인은 이질적인 성질로 인하여 직물 표면의 오염형태가 다르게 나타났다. (c)는 (a)를 소정의 세척조건(pH: 9.5, 40°C, 40cpm, 15min) 하에서 AE 세액만을 사용한 경우의 세척포이다. 오구가 상당 부분 탈락되어 직물상에 부분적으로 남아 있다. (d)는 (a)를 동일한 세척조건 하에 AE 세액에 효소(50mg/l)를 첨가한 경우의 세척포이다.

오구가 거의 대부분 제거되어 (c)의 AE세액만을 사용한 경우보다 훨씬 깨끗해졌다.

따라서 결정성이 발달하고 둥근 원통형의 측면을 가진 PET 직물에서는 혼합오구 중 끈끈한 메트릭스의 역할을 하는 트리올레인의 침투가 어렵기 때문에 면에 비해 상대적으로 세척률이 높게 나타난 것으로 생각된다. 또한 효소에 의하여 PET 직물에서도 세척효과가 뚜렷하게 나타났다.

#### 4. 결 론

면과 PET 직물을 대상으로 헤모글로빈과 트리올레인의 혼합오염포를 제작할 때 오염순서와 오구의 농도를 변화시켜서 세척시 alcohol ethoxylate(AE) 세액에 첨가한 프로테아제 효소가 헤모글로빈과 트리올레인의 제거에 각각 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 여러 가지 방법으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 혼합오구의 세척성은 면 보다 PET 직물에서 더 높게 나타났으며, 면직물에 대해서는 헤모글로빈의 세척률이 트리올레인의 세척률보다 현저하게 높았으나, PET 직물에 대해서는 헤모글로빈과 트리올레인의 세척률이 비슷하게 나타났다.
- 2) 효소에 의한 작용을 보면 헤모글로빈의 제거률이 면과 PET 직물 모두에서 향상되었으나, 특히 AE 세액만으로는 세척률이 낮은 면직물에 대해서도 현저하게 증가되었다.
- 3) 헤모글로빈과 트리올레인을 1:1의 비율로 각각 오염시킨 혼합오구의 농도를 증가시킴에 따라, 면직물의 경우 헤모글로빈의 세척성은 초기농도에서는 증가하다가 어느 농도 이상에서는 감소하였고, 트리올레인의 세척성은 거의 일정하게 나타났으며, PET 직물의 경우 헤모글로빈과 트리올레인의 세척성이 전반적으로 증가하는 경향을 나타냈다.
- 4) 헤모글로빈과 트리올레인을 1:1의 비율 만 들고 오염순서를 바꾼 경우, 면직물에 대해서는 헤모글로빈을 먼저 오염시킨 경우가 트리올레인을 먼저 오염시킨 경우보다 세척률이 높게 나타났으며, PET 직물의 세척성은 오염순서에 크게 영향을 받지 않았다.

#### 참고문헌

1. W. G. Culter and R. C. Davis, "Detergency", Part I., Marcel Dekker Inc., New York,

- p.105(1972).
2. W. G. Culter and E. Kiss, "Detergency, Theory and Technology", Marcel Dekker, Inc., New York, p.193(1987).
  3. C. B. Brown, S. H. Thompson and G. Stewart, *Textile Res. J.*, **38**, 735(1968).
  4. J. S. Lee and Y. J. Shim, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **17**(3), 491(1993).
  5. 皆川 基, 所 康子, 奥山 春彦, 藤井 富美子, 繊維誌, **10**(2), 60(1969).
  6. 水島 三一郎, 赤堀四郎, "蛋白質化學", **2**, 共立出版株式會社, p.571(1954).
  7. B. A. Scott, *J. Appl. Chem.*, **13**, 133(1963).
  8. T. Fort, H. R. Billica and C. K. Sloan, *Textile Res. J.*, **36**, 7(1966).
  9. H. W. Chung, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **20**(2), 390(1996).
  10. J. S. Lee and S. R. Kim, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **20**(3), 550(1996).
  11. J. S. Lee Lee and S. R. Kim, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **20**(4), 655(1996).
  12. 所 康子, 皆川 基, 繊維誌, **28**(7), 284(1987).
  13. Kame, M., Koda H., Kato A and Koma, T., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **50**(11), 464(1973).
  14. 皆川 基, 重田 美智子, 所 康子, 奥山 春彦, 繊維誌, **13**(12), 519(1972).
  15. 皆川 基, 岡本 幾子, 重田 美智子, 繊維誌, **19**(3), 420(1978).
  16. 所 康子, 皆川 基, 繊維誌, **26**(3), 123(1985).
  17. J. S. Lee and S. W. Chung, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **2**(4), 339(2000).
  18. S. Suh and C. Park, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **24**(2), 205(2000).
  19. N. H. Lee, H. S. Rhyu, and S. R. Kim, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **8**(4), 25(1996).
  20. N. H. Lee, H. S. Rhyu, and S. R. Kim, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **8**(4), 31(1996).
  21. C. H. Won and S. R. Kim, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **12**(2), 225(1988).
  22. S. Kay Obendorf and Nancy A. Klemash, *Text. Res. J.*, **52**, 434(1982).