Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 13, No. 4, pp.1~7(2001. 8)

〈研究論文(學術)〉

효소가공 양모직물의 표면 성질에 관한 연구

박미라 · 김환철 · [1]박병기

전북대학교 공과대학 섬유공학과

(2001년 1월 10일 접수)

A Study on the Surface Properties of Wool Fabric Treated with Enzyme

Mi Ra Park, Hwan Chul Kim, and [1]Pyong Ki Pak

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University 561-756, Chonju Korea

(Received January 10, 2001)

Abstract—Wool fabrics were pre-treated with corona prior to treating with enzyme for shrinkage resistance. Commercial protease and cellulase were used for degradation of wool and the treatment conditions such as enzyme amount, treating time, and assistant chemicals. Friction coefficient and zeta-potential were measured to certificate an effect of treatment condition on the handle of wool fabric. Corona pretreatment make the wool fabric soft, which result in the decrease of friction coefficient and zeta-potential. Scale removal of wool surface was observed by scanning electron microscope. Amino acid analysis shows the effectiveness of enzyme, and corona pretreatment does not cause severe internal damage.

1. 서 론

양모는 견과 같은 동물성 섬유로서 세포의 내부에 이미 섬유가 만들어지기 때문에 구성하고 있는 단백질의 화학구조뿐만이 아니라 섬유의 구조도 복잡하다. 양모의 수축은 화학적 성질이 다른 2개의 조직세포가 바이메탈과 같이 접합된 구조(바이라테랄구조)를 갖고 있기 때문인데 큐티클이 비늘상의 형태를 취하여 오염이 잘 타지 않는 천연의 기능을 부여하는데 도움이 되는 반면, 섬유의 마찰계수 이방성이 생겨서 펠트성을 만드는 원인이 되기도 한다[1].

[1]Corresponding author. Tel. : +82-63-270-2353 ; Fax : +82-63-270-2348 ; e-mail : pkpak@moak.chonbuk.ac.kr

최근 각 분야에서 생물 공학 기술에 관한 관심이 높아지고 있으며 섬유산업에서도 이를 응용한 방법들이 시도되고 있다. 그 중에서도 특히 효소의 이용이 두드러진데 면포 등의 풀빼기와 포의 정련 이외에 셀룰로오스계 섬유의 유연화 가공에 응용함으로써 주목을 끌기 시작했다. 또 효소는 양모섬유의 개질가공 수단으로도 연구되고 있다. 요즈음 모든 양모 가공공장에 폐수문제, 배수처리 cost 등과 같은 어려운 문제점이 산적해 있지만 효소를 양모섬유의 개질가공 수단으로 응용한다면 이러한 난제가 해결될 것으로 생각한다.

효소라는 것은 생체세포로부터 생산되는 고분자량의 유기촉매인데 단순 단백질 또는 복합 단백질로써 약 3000여종이 알려져 있다. 생체내에서 분해, 합성, 산화, 환원 등과 같은 화학반응을 일으키며, 반응면에서 보면 산화환원효소, 전이효소,

가수분해효소, 탈리효소, 이성화효소, 합성효소[2] 등이 있고 현재 섬유가공에 응용할 수 있는 효소란 가수분해효소로 한정되어 있다.

저온 플라즈마 처리인 Corona방전 처리는 대기압 상에서 섬유표면을 전자들이 공격하고(glow 방전은 진공상태에서 행해진다.) 공기와 전자들이 충돌하여 섬유표면과 반응하는 오존이나 산화질소 등을 발생시킨다. 이 기술에서 만들어지는 대전체는 특별히 반응적이고 사용된 물질 및 가스, 증기에 의한 가교, 표면의 에칭 및 중합 등 많은 화학적, 물리적 효과를 달성하는 일이 가능하다.

본 연구에서는 bio-technique의 일종인 효소가공을 실시[2]하고 이 가공의 효율을 높여주기 위하여 corona방전 처리[3,4]와 효소처리 반응 촉진제로서 계면활성제와 아스코르빈 산을 병용하고 효소가공시 가공액의 기전력을 높여주기 위한 진동방법의 하나로서 초음파 기술[5,6]을 응용함으로써 방축효과를 더욱 향상시키려고 했다.

효소의 섬유공업에의 이용은 자연 친화적이며 호발, bleach cleanup, biostoning, biopolishing 등과 같이 다양한 응용[7~11]외에도 α-Amylase에 의한 전분의 호발, Protease에 의한 견섬유의 정련 및 양모의 개질, Cellulase에 의한 면의 촉감개선 등에 많은 연구가 이루어지고 있다[12~19].

Middlebrook 등은 비교적 온화한 조건에서 단백질 분해효소인 Trypsin이나 Papain으로 양모를 처리하여 모직물에 방축성을 부여했다[20]. 최근에는 방축가공용 목적 외에도 촉감개선, 광택부여, 염색성 향상 등과 같은 측면에서 효소를 이용하려는 노력이 계속되고 있다.

본 연구에서는 단백질 분해효소(Protease)와 실제적으로 셀룰로오스의 β-1,4-glucosidic bond를 가수분해하는 셀룰로오스 분해효소인 셀룰라제를 비교효소로 사용하여 비교적 저렴하고 수소결합을 느슨하게 하는 셀룰라제의 양모에 대한 방축성을 조사하였다. 일반적으로 셀룰라제는 세가지 효소의 복합체이므로 효소의 활성을 하나의 척도로서 측정하기는 힘들지만 수소결합이 느슨하게 되어진 상태에서 혼합효소의 형태로 존재하는 단백질 분해효소가 서로 작용하여 상승작용을 하리라 생각되어 효소사용량과 처리시간, 활성제, 그 외의 약제첨가량과 전처리조건 등을 변화시켜 가면서 이 조건들이 마찰계수, ζ-potential, 태 특성 등에 어떤 영향을 미치는가 조사하고, 효소 활성 분석과 함께 전자현미경에 의해 외관의 변화와 효소 처리 후의 아미노산 분석 등도 실시하여 양모표면의 scale구조를 비교 분석했다.

2. 실 험

2.1 시 료

백색 모직물은 KS K 0905 규격의 한국의류시험연구원에서 제조한 것을 사용했다.

2.2 효소 및 약제

2.2.1 효 소

다음과 같은 효소 2종을 사용했다.

① PROTEASE Type XIX(SIGMA CHEMICAL)

② Cellulase Denimax 992L(cellulase, NOVO INDUSTRY)

2.2.2 약 제

효소처리 반응촉진제로 비이온 계면활성제와 L-아스코르빈산(昭和化學(株))을 사용했으며 기타 약제로 무수황산나트륨, 염화나트륨, 황산암모늄 등 모두 1급시약을 사용했다.

pH조정용 완충제로서는 pH7.0 에서 pH7.5 사이에서는 tris-HCl(Tris[hydroxymethyl]aminomethan - HCl) buffer solution을, pH7.6 에서 pH8.3 사이에서는 Menzel buffer solution (탄산나트륨 - 탄산수소나트륨)을 만들어 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 효소처리

Bransonic Ultrasonic Cleaners Model 2210 (BRANSON ULTRASONICS CORP.)을 이용하여 양모섬유를 효소처리했다.

2.3.2 Corona 방전처리

CORONA & PLASMA CVD SYSTEM Model SCP-300(SAM-HAN VACUUM DEVELOPMENT)을 이용하여 50W, 100W, 150W 전력으로 양모섬유의 앞면과 뒷면을 0.5cm/sec의 속도로 방전처리하여 사용했다.

2.3.3 주사전자현미경(SEM) 측정

JEM-6400(JEOL, JAPAN), 분석 장비는 OXFORD Model명 EDXX를 이용했다.

2.3.4 ζ- potencial 측정

전기영동 장치 Model ELS-8000(OTSUKA ELECTRONICS, JAPAN)의 Standard Flat Boardcell을 이용하여 ζ- potencial을 측정했다.

2.3.5 마찰계수 측정

태 계측장치 Surface Tester(KATO TECH Co.,LTD(KYOTO JAPAN))를 이용하여 마찰계수를 측정했다.

2.3.6 아미노산 분석

LC는 Waters 2690(Young-In Scientific Co., LTD)이며 detector는 Waters 474 Scanning Fluorescence Detector를 이용하였으며 분석은 Acctag method 2 방법을 썼다.

2.3.7 효소분석

효소분석 장치는 Agilent 8453E UV-Visible Spectroscopy System(Hewlett-packard)을 이용했고 Azocasein을 기질로 사용하여 효소활성을 측정했다. 효소의 역가는 A_{440} 값을 분당 0.01 증가시키는 효소량을 1 unit(μmol/min)로 정했다.

3. 결과 및 고찰

효소처리시 효소의 활성도는 항상 일정하게 유지해야 되는데 활성도는 pH와 온도에 따라 달라진다. 본 실험에서 사용한 효소들의 적정 pH와 활성 온도는 전보[21]에서 실험에 의해 결정되었으며 Alcalase 2.5L은 pH 7.4, 35℃에서, Denimax 992L은 pH 7.0, 60℃에서, Protease XIX는 pH 7.5, 37℃에서, Trypsin은 pH 7.4, 35℃에서 최대의 활성치를 나타냈다.

Fig. 1은 양모의 개질가공 과정을 나타낸 것이다. 시료를 전처리(무처리의 경우와 전처리 공정으로 전력100W, 0.5cm/sec의 속도로 앞, 뒷면을 corona처리 한 후 60℃ 물 속에서 15분 침지 시킨 후 계면활성제와 아스코르빈 산을 첨가한 경우를 실험했다.)한 후, 삼각플라스크 속에 효소, 그 외의 필요한 약제를 넣고, 항온항습기와 초음파 장치를 이용하여 개질처리를 행했다.

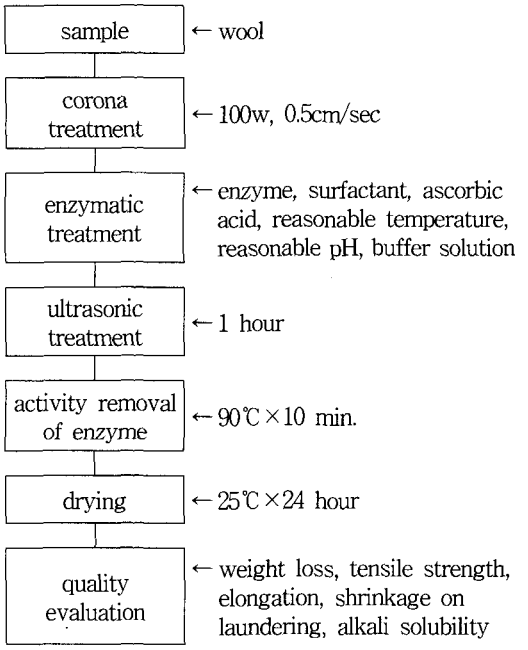


Fig. 1. Flow chart of the enzymatic treatment of wool fabric.

Table 1. The coefficient of friction on the wool fabric treated with 5% o.w.f. enzyme by ultrasonic agitation

Enzyme	Concentration of enzyme (% o.w.f.)	treatment time (hour)	Coefficient of friction			Corona pretreated alone (5%o.w.f./ 1hour)	
			Enzyme only	(a)	(b)	power	Coefficient of friction
Blank	0	1	5.44	-	-	-	
Protease XIX	5	1	4.52	4.24	4.36	50W	4.46
	5	4	4.46	-	-	100W	4.41
	20	4	4.29	-	-	150W	4.31
Denimax 992L	5	1	4.59	4.45	4.51	50W	4.49
	5	4	4.50	-	-	100W	4.41
	20	4	4.31	-	-	150W	4.36

(a) ; Pretreated with corona discharge and put in to water for 15min. at 60℃ with surfactant and Ascorbic acid

(b) ; (a)+Na_2SO_4

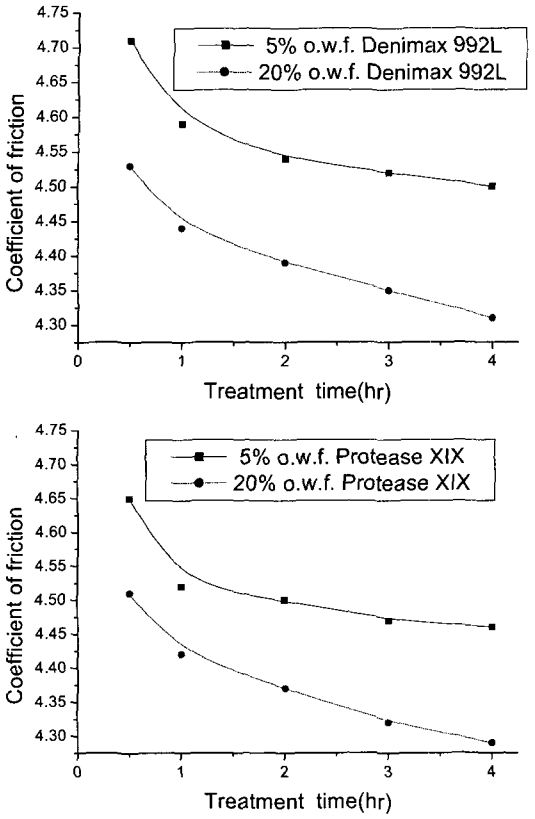


Fig. 2. The coefficient of friction on wool fabric treated with enzyme according to the treatment time.

Table 1과 Fig. 2에 5% o.w.f., 20% o.w.f.의 효소를 초음파 장치로 처리한 양모직물의 마찰계수를 나타냈다. 마찰계수는 양모의 표면특성을 나타내는 값인데 마찰계수가 적을수록 표면 touch가 매끈매끈하고 촉감이 좋음을 의미한다. Protease XIX의 경우 5% o.w.f.로 1시간 처리했을 경우 4.52임에 반해 20% o.w.f.로 4시간 처리했을 경우 4.29이기 때문에 처리 농도가 증가할수록 표면 touch가 더 매끈해졌음을 알 수 있다. Corona로 전처리를 하여 표면의 scale에 손상을 가한 경우 전력이 클수록 효소 단독 처리시보다 더 낮은 값을 보이며, corona로 전처리 한 다음 60℃의 물 속에서 15분간 침지시키고 다시 계면활성제와 효소처리촉진제인 아스코르빈산을 넣어 처리했을 경우 4.24인 더 낮은 수치를 나타냈다. 내부보호제로 황산나트륨을 첨가했을 경우[2] 마찰계수는 증가했지만 전처리하지 않은 경우보다 더 낮은 수치를 나타냈다. 따라서 양모의 손상이 섬유내부까지 미치지 못하고 섬유표면에 한정되어 있음을 알 수 있었다. Denimax 992L의 경우도 같은 경향을 보여주지만 Protease XIX보다 높은 값을 나타내서 표면이 덜 부드러움을 알 수 있었다. 일반적으로 셀룰라제는 세가지 효소의 복합체이므로 효소의 활성을 하나의 척도로서 측정하기는 힘들다. 또한 각 효소간의 상호작용에 기인하여 순수한 성분들로 분리되지 않는 한 원하는 특정효소의 활성만을 알아낼 수 없다. 그러므로 여기서는 셀룰라제에 의해 수소결합이 느슨해지고 셀룰라제내의 소량의 프로테아제가 느슨해진 구조속으로 들어가 프로테아제와 비슷한 효과를 나타낸다고 생각된다.

Table 2와 Fig. 3은 초음파 장치에 의해 효소처리한 양모의 제타전위(zeta-potential)를 나타낸 것이다. 제타전위는 액체의 계면에 생기는 전위차를 말하는데 양모, 견, 나일론 등은 양성이기 때문에 그 제타전위가 욕의 pH에 따라 (+)로부터 (-)까지 변한다. 제타전위가 0이 되는 pH가 등전점인데 양모의 경우 pH 4.9 이다. 이 table의 제타전위는 등전점이 아니라 pH 7.0에서 측정한 결과치이기 때문에 (-)수치가 비교적 큰 편이다. 즉 아미노산이 등전점에서는 NH_3^+와 COO^-가 각각 균형을 이루어 알짜전하가 영이 되지만 이보다 더 산성인 용액에서는 카르복시기가 양성자화 되어 알짜전하가 양이되고 이보다 더 염기성인 용액에서는 아미노기가 양성자를 잃어 알짜전하가 음이 되기 때문이다.

미처리 양모의 경우 제타전위값이 -23.14을 나타내고 Denimax 992L와 Protease XIX 효소로 처리할 경우 시간의 증가에 따라 (-)수치가 증가하고 있다. Protease XIX의 경우 더 높은 값을 보여주고 있으며 corona로 전처리했을 경우 더 높은 값을 보여 줄 뿐만 아니라 무게감소율, 강신도, 마찰계수 등과 같은 경향을 나타내기 때문에 제타전위에 의해서도 양모의 방축성을 추정할 수 있다고 생각한다. Table 2에서 (a)의 경우 (-)수치가 더 높았으며 내부보호제인 Na_2SO_4를 넣은 (b)의 경우 (-)수치가 감소하여 양모내부의 손상이 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 4의 (b)는 1시간 동안 corona로 전처리하여 60℃에서 15분 침지한 다음 내부보호제와 계면활성제, 아스코르빈산을 사용하여 Protease XIX로 처리한 양모의 주사전자 현미경 사진이다. 미처리 (a)에 비해 scale이 많이 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 종래의 효소에 의한 탈 scale 개질 가공법은 미리 준비한 약제로 cuticle부분에 산화처리 한 후

Table 2. Zeta potential values of wool fabric pretreated under ultrasonic agitation with 5% o.w.f. enzyme

Enzyme	treatment time(hour)	Zeta potential values			Corona pretreated alone(1hour)	
		Enzyme alone	(a)	(b)		
Blank	1	-23.14	-	-	-	
Protease XIX	½	-32.06	-	-	50W	-38.23
	1	-38.98	-38.25	-32.28	100W	-41.94
	2	-44.48	-	-	150W	-47.11
	4	-45.72	-	-		
Denimax 992L	½	-27.21	-	-	50W	-32.16
	1	-34.72	-36.99	-31.94	100W	-34.72
	2	-37.14	-	-	150W	-46.95
	4	-41.94	-	-		

(a) ; Pretreated with corona discharge and put in to water for 15min. at 60℃ with surfactant and Ascrobic acid

(b) ; (a)+Na_2SO_4

효소처리를 행하거나 전처리 형태로 효소처리를 행한 후 약제에 의한 산화 등 2가지 처리법이 많은데 이 실험에서는 corona 전처리와 효소에 의한 개질만 이용함으로써 공정도 간편할 뿐만 아니라 약제사용량도 적은 이점이 있다.

Fig. 5는 Denimax 992L로 처리한 경우의 SEM 사진인데, (a) 미처리 사진과 비교할 때 (b) 사진은 scale이 제거된 상태이다. 단백질의 가수분해 효소는 아니지만 비교용으로 Tencel 섬유를 fibrillation할 때 쓰던 Denimax 992L를 이용하여 효소처리 했을 때 Fig. 4의 (b)에 나타낸 Protease XIX만큼 큰 효과는 없었지만 어느 정도의 효과가 있음을 알 수 있었다.

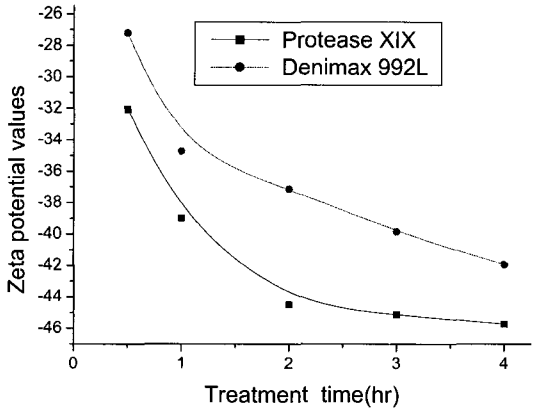
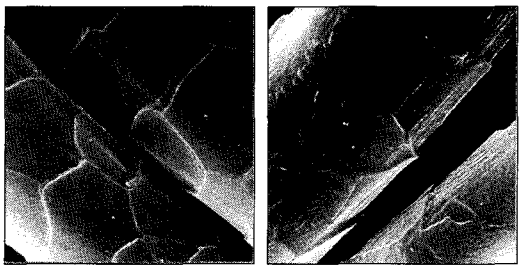
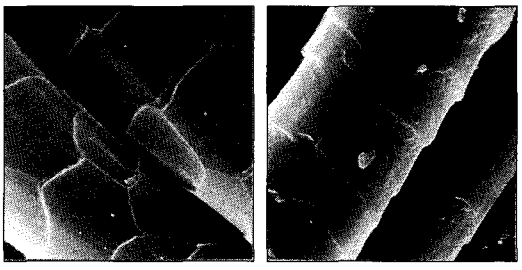


Fig. 3. The Zeta potential values of wool fabric only treated with enzyme.



(a) (b)

Fig. 4. Scanning electron microscope photographs of wool fabric treated with Protease XIX and corona discharge and ultrasonic agitation.
(a) : untreated, (b) : treated with Protease XIX, surfactant, Ascorbic acid, and Na_2SO_4 for 1hr.



(a) (b)

Fig. 5. Scanning electron microscope photographs of wool fabric treated with Denimax 992L and corona discharge and ultrasonic agitation.
(a) : untreated, (b) : treated with Denimax 992L, surfactant, Ascorbic acid, and Na_2SO_4 for 1hr.

Table 3. Assay of enzyme(unit/mg)

Denimax 992L	Protease XIX
0.21	0.36

단백질 분해 효소 뿐만 아니라 셀룰로오스 분해 효소도 약간의 방축효과가 있다는 앞에서의 결과를 바탕으로 Table 3에 azocasein을 기질로 한 단백질 분해 효소의 활성을 측정한 결과를 나타냈는데 Protease XIX의 경우 0.36unit/mg, Denimax 992L의 경우 0.21unit/mg의 값을 나타내서 Denimax 992L에 의한 방축성 효과가 혼합효소 형태로 존재하는 단백질 분해효소의 영향이라고 추정하게 되었다.

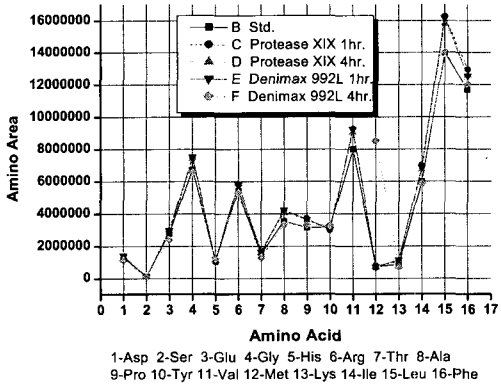


Fig. 6. Amino acid analysis of wool fabric treated with 5% o.w.f. enzyme and Na2SO4.

또한 Fig. 6은 전처리 한 후 효소로 처리한 양모의 아미노산 분석 결과이다. 다른 아미노산들은 별 차이가 없지만 Denimax 992L의 경우 발린과 메티오닌의 수치가 변동되는 것을 볼 수 있다. 양모 단백질의 입체구조인 나선상 α-헬릭스 구조는 C=O ---- H-N 간의 수소결합에 의해 안정화 되는데 메티오닌 수치가 변하는 이유는 셀룰라제는 혼합효소의 형태로 매우 다양한 활성을 나타내는데[22] 셀룰라제인 Denimax 992L이 양모직물의 수소결합을 느슨하게 함으로써 혼합효소 형태로 존재하는 단백질 분해효소가 이러한 분자 내부의 아미노산을 분해하기 때문이라고 생각된다.

양모 섬유의 스케일에는 epicuticle의 표면에 아주 소수성인 지방산 층, 즉 F(fatty)-layer(지질층)가 존재[23~28]하기 때문에 이러한 지질층을 확인함으로써 양모의 소수성이 설명되고 있는데 corona 전처리와 효소 처리로 인하여 효소내에 혼합효소 형태로 함유된 지방 분해효소가 양모의 지질층에 영향을 미쳐 친수화가 이루어질 가능성도 생각 할 수 있다.

4. 결 론

양모직물을 방축성을 얻기 위하여 corona 전처리를 한 다음 여러 가지 조제와 여러 가지 조건의 효소로 처리하고 마찰계수, 계면전위, 주사전자현미경 사진, 아미노산 분석을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 양모표면의 마찰계수는 효소처리 조건과 비례해서 감소하여 표면이 매끈해 졌음을 알 수 있었다.
2) ζ-potential 값은 효소처리와 보조약제를 첨가함에 따라 (-) 값을 나타냈고 무게감소율, 강신도, 마찰계수와 유사한 경향을 나타냈다.
3) 효소처리 한 양모 표면을 SEM사진으로 살펴본 결과 단백질 분해효소 뿐만 아니라 혼합효소 형태로 존재하는 셀룰로오스 분해효소인 Denimax 992L도 방축 효과를 나타냈다.
4) 양모를 효소처리 한 다음 아미노산을 분석해 본 결과 섬유 내부에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 전북대학교 공업기술연구소의 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고문헌

1. 宮本武明, *纖維學會誌(日),* Vol. **40**, 125(1984) ; 染色工業(日), **32**, 526(1984).
2. 北野道雄, 加藤八郎, 大野博, 黃山繁, *纖維加工(日),* **43**, 101(1991).
3. W. J. Thorsen, *Textile Res. J.,* **38**, 645 (1968).
4. W. J. Thorsen, and F. Y. Kondani, *Textile Res. J.,* **36**, 651(1966).
5. 高橋勘次郎, *高周波の基礎と應用,* 東京電氣大學 出版局, p.283(1990)
6. 藤森捻雄, *やさしい 超音波の 用-電子科學レ*

リズ, 産報(株), p.155(1964)
7. N. K. Lange, *AATCC International Conference & Exhibition,* p.101, 1996.
8. Y. Li and I. R. Hardin, *Textile Chem. Colorist,* **71**, No. 8, 28(1997).
9. Y. Li and I. R. Hardin, *AATCC International Conference & Exhibition,* p.444, 1997.
10. M. G. Schmidt, *AATCC International Conference & Exhibition,* p.248, 1995.
11. A. Kumar and M. Y. Yoon, *AATCC International Conference & Exhibition,* p.238, 1995.
12. F. M. Gama, M. G. Carvalho, M. M. Figueiredo, and M. Mota, *Enzyme and Microbial Technology,* **20**, No. 12, 12(1997).
13. Val G. Yachmenev, Eugene J. Blanchard, and Allan H. Lambert, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **37**, No. 10, 3919(1998).
14. 北野道雄, 加藤八郎, 横山繁, *Textile and Fashion(日),* **7**, No. 5, 58(1990).
15. 川細弘一, 土屋明人, *染色工業(日),* **38**, No. 8, 47(1990).
16. 佐藤整, *加工技術(日),* **23**, No. 10, 47(1988).
17. 谷田治, *染色工業(日),* **37**, No. 3, 2(1989).
18. 北野道雄, 加藤八郎, 横山繁, *Textile and Fashion(日),* **6**, No. 1, 13(1989).
19. 佐藤整, 大門浩作, *加工技術(日),* **26**, No. 3, 183(1991).
20. 장병호, 박병기, 박수민, 김광수, 탁태문, 유동일, *섬유가공학,* 형설 출판사, p.242, 1997.
21. Mi Ra Park, Hwan Chul Kim, and Pyong Ki Pak, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers,* **13**, 155(2001).
22. Hyun-Jae Shin and Ji-Won Yang, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.,* **11**, No. 3, 317(1996).
23. C. M. Carr, I. H. Leaver, and A. E. Hughes, *Textile Res. J.,* **56**, 457(1986).
24. A. P. Negri, H. J. Cornell, and D. E. Rivett, *Textile Res. J.,* **62**, 381(1992).
25. R. J. Ward, H. A. Willing, G. A. George, G. B. Guise, R. J. Denning, D. J. Evans, and R. D. Short, *Textile Res. J.,* **63**, 362(1993).
26. A. P. Negri, H. J. Cornell, and D. E. Rivett, *Textile Res. J.,* **63**, 109(1992).
27. A. P. Negri, H. J. Cornell, and D. E. Rivett, *J. Soc. Dyers Colour.,* **109**, 296(1993).
28. M. Tahara, Y. Sato, and T. Takagishi, *J. Textile Machinery Soc.* Japan, **46**, 233(1993).