

<단신(Notes)>

시차 굴절률 측정에 의한 실시간 글루코오스 모니터링

정진갑* · 이명희 · ¹최은경

*계명대학교 화학과
한국생산기술연구원 섬유환경분석실
(2004. 2. 7. 접수/2004. 3. 18. 채택)

Real-time Monitoring of Glucose Using a Differential Refractive Index Detector

Chin Kap Chung*, Myung Hee Lee, and ¹Eun Kyung Choe

*Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu, Korea
Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, ChonAn, Korea
(Received February 7, 2004/Accepted March 18, 2004)

Abstract—A differential refractive index detector was used for monitoring glucose contents in textile processing solutions. The sensitivity of the device was high enough to measure 0.05% aqueous glucose solution that could not be measured by normal refractive index measurement. The device was set to monitor glucose concentration continuously in real time by measuring differential refractive index and calibrated by standard glucose solutions in a range of 0.1 to 1.0%. The possibility of industrial application of the device was demonstrated by real-time monitoring of glucose concentration in textile processing solutions such as desizing bath and cellulase treatment bath. Both of solutions contained glucose as a major degraded product. The device would be able to control the weight loss of cellulosic fiber during cellulase treatment since the amount of degraded products in a processing bath is proportional to its weight loss.

Keywords : glucose, real-time monitoring, differential refractive index detector, cellulase treatment, cellulose

1. 서 론

셀룰라아제 효소를 이용한 면, 마, 레이온, 텐셀 등의 셀룰로오스 계 섬유의 감량가공은 가공의 재현성을 향상시키고, 과잉 감량을 방지함으로써 원단의 강도를 유지하여 품질의 안정화를 관리할 수 있도록 하기 위하여 원하는 감량률을 얻도록 공정을 제어할 수 있어야 한다. 이를 위하여, 목표 감량률에 도달하게 되면 자동적인 제어를 통해 가공을 종료시키도록 하는 자동 제어장치가 일본에서 제품화되어 있다.^{1,2)} 그 원리는, 셀룰로오스 섬유가 감량될 때 생성되는 글루코오스의 양과 감량률과

의 비례관계를 이용하여 가공액 중의 글루코오스를 일정 시간마다 정량하여 감량 정도를 명시하다가 목표 감량률에 이르면 가공을 종료하는 것이다. 구체적인 글루코오스 정량법과 그에 따른 검출 방법은 공개되지 않고 있으나, 셀룰라아제의 분해 작용으로 생성된 환원당을 산화환원법으로 측정한다고 하며 이때 글루코오스 시약으로 만든 일련의 표준 용액을 산화환원법으로 정량하여 만든 검량곡선을 사용하고 있다. (주)ANAC의 착색도 측정에 관한 특허²⁾로부터 효소 감량가공 자동 제어장치는 감량이 진척되면서 생성되는 글루코오스, 셀로비오스, 올리고당류를 정량함에 있어, 환원당이 산화하면서 그에 대응하는 시약이 환원 반응을 일으키게 되고 이때 사용되는 시약이 환원

¹Corresponding author. Tel. : +82-41-589-8594 ; Fax. : +82-41-589-8550 ; e-mail : ekchoe@kitech.re.kr

반응에 의해 착색을 하거나 혹은 색상을 띠는 시약이 환원 반응으로 색을 잃게 되어, 가시광선의 흡광도나 투과율 측정으로 반응의 정도를 평가하는 방법을 사용할 것으로 사료된다. 그리고 조성이 가장 크다고 생각되는 글루코오스를 기준으로 검량 곡선을 구하여 감량률을 평가하여도 크게 오차에 벗어나지 않음을 제시하고 있다.

의학 및 식품분야에서 주로 사용되는 글루코오스 정량법에는 고전적 혹은 최신 방법 등 여러 가지가 있는데³⁾ 분석시간 및 비용 그리고 샘플 matrix가 다른 점 등을 고려할 때 본 섬유공정 중에 그대로 응용하기에는 적합하지 않다. 본 저자의 이전 연구에서는 기존 글루코오스 정량법을 개량하여, 글루코오스의 환원성에 기초한 산화·환원 반응을 이용하는 반면, 적정 등의 방법보다는 실시간 분석이 가능하도록 광학적 측정법을 사용할 수 있도록 시도한 바 있다. 그러나 KI_3 /글루코오스 반응 시스템은 KI_3 용액의 알칼리 조건에서의 불안정성 때문에 부적합함을 알 수 있었고, $K_3Fe(CN)_6$ /글루코오스 반응 시스템은 $K_3Fe(CN)_6$ 용액의 420nm에서의 흡광도 감소로 글루코오스 농도를 측정하는 것은 가능하나, 반응을 완결하게 하기 위해서는 반응 온도 100℃, 반응 시간 2-3분, 알칼리 첨가의 반응 조건이 필요하여, 편리한 연속식 장치가 되기에는 적절하지 않았다.

이에 본 연구에서는 셀룰라아제 효소 가공기에 연결하여 사용할 수 있는 감량가공 제어장치를 고안함에 있어서, 시차 굴절률 검출기(differential

refractive index detector)를 사용하여 실시간 연속적으로 저 농도의 글루코오스를 모니터링 하는 방법의 응용 가능성에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1 글루코오스 측정 장치

시차 굴절률 측정에 의해 저농도의 글루코오스를 측정하도록 고안된 장치는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 세 부분으로 나눌 수 있다. 측정하려는 공정액을 튜브연동식펌프(peristaltic pump)를 사용하여 공급하는 공급부와 공급된 공정액과 폐회로튜브에 저장된 바탕액과의 굴절률 차이를 검출하는 검출부 그리고, 검출부에서 공정액과 바탕액의 굴절률 차이를 검출하여 전압 신호로 출력하는 출력부로 구성되어 있으며, 튜브 안에서 비파괴 검출이 완료된 공정액은 다시 공급액으로 순환되거나 따로 회수하여 폐기할 수 있다.

바탕액 튜브(reference loop)는 바탕 용액으로 가득 채운 후 폐회로튜브(closed loop)가 되도록 양끝을 연결하였으며, 바탕 용액은 공정액이나 증류수로 채운다. 시료액 튜브(sample loop)는 한 끝을 시료 용기에 담고 튜브연동식펌프를 이용하여 시료 용액이 튜브를 통해 연속적으로 굴절계로 흐르게 하며, 굴절계에서는 바탕용액에 대한 시료용액의 굴절률 차이를 전압 신호로 바꾸어 기록기(recorder)로 보내게 된다. 따라서 실제 얻어지는 신호의 크기는 기록기에서의 이동 길이인데 일정

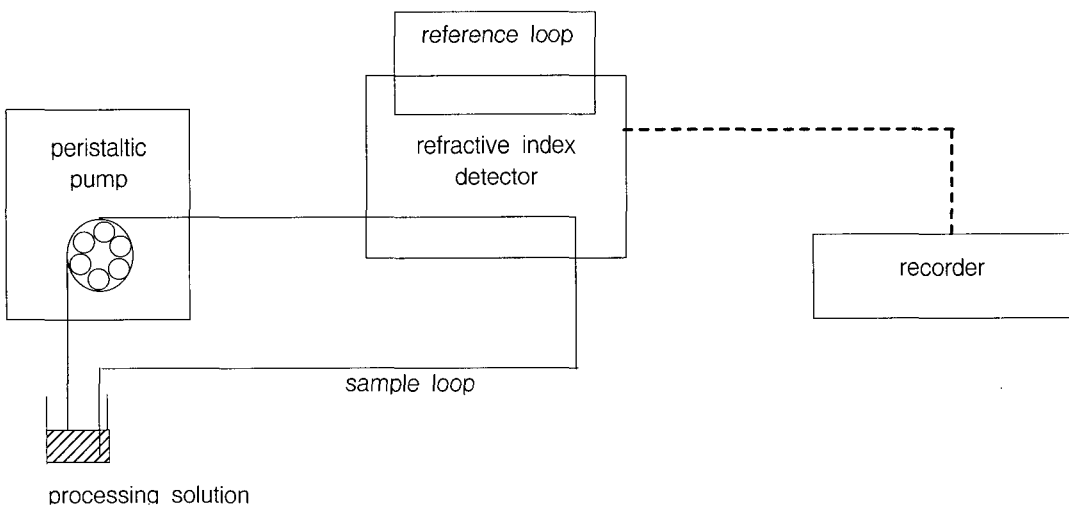


Fig. 1. Glucose monitoring device.

한 굴절률 차이에 대한 신호의 크기는 굴절계의 증폭기 및 기록계의 증폭률에 의해 변한다. 실험 장치의 시료액 튜브에 각기 농도가 다른 글루코오스 표준용액을 사용하여 측정할 때, 기록기에 나타난 신호의 크기를 측정하면 기록기 신호의 단위 길이당 글루코오스의 농도를 구할 수 있다.

굴절률은 온도변화에 민감하므로 측정온도를 일정하게 유지하기 위하여 각각의 가공공정 조건에서 반응한 시료액 중에서 굴절계로 주입되는 시료액은 일정 온도의 수조를 지나도록 하였다.

2.2 측정해야 할 글루코오스 농도 범위 계산

셀룰라아제 효소 감량가공에서 섬유질의 셀룰로오스가 분해 될 때 발생하는 주 산물은 글루코오스이므로 목표 감량률을 설정하면 분해산물이 모두 글루코오스라는 가정 하에 감량 가공이 완료되었을 때의 용액의 글루코오스 농도를 예측할 수 있다. 감량가공에서 처리 원단의 질량(W_t , g), 공정에 이용되는 액의 부피(V_t , L), 목표 감량률(R , %)을 식 (1)에 대입하여 가공 종료 후 예상되는 글루코오스 농도(G)를 계산하여 보았다. 일반적인 액비(원단 kg: 공정액 L)인 1:10 에서 1:20을 대입하고, R 에 감량률 1~10%를 대입하면 글루코오스 농도는 0.5 ~10.0g/L, 혹은 0.05~1.0%(w/v)가 된다.

$$G(g/L) = \frac{W_t(g)}{V_t(L)} \times \frac{R}{100} \text{-----식(1)}$$

2.3 시료 준비

시약급 글루코오스와 1차 증류수로 각각 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%(w/v)의 표준 용액을 만들어 본 측정 장치를 검정하는데 사용하였고, 이 때 바탕액 튜브는 1차 증류수로 채웠다.

글루코오스를 생성하는 두개의 섬유 공정 즉, 호발 공정과 셀룰라아제 감량 가공 공정을 시물레이션하면서 그 용액을 60분간 연속적으로 측정하였다. 전분으로 가호된 생지를 호발하는 공정은 전분으로 가호된 100% 면직물 생지 50g을 노보사 아밀라아제(Termamyl, 2g/L)를 사용하여 60℃에서 액비 1:20이 되도록 하여 수행하였다. 셀룰라아제 감량 가공은 정련된 100% 면편물 12.5g을 노보사 셀룰라아제(Cellusoft, 2g/L)를 사용하여 pH 4.5(acetate buffer), 55℃, 액비 1:20인 조건에서 수행하였다.

두 공정 모두 항온조에서 1 L 비커에 효소액을

넣은 후, 이 효소액에 천을 넣어 공정을 진행시켰으며, 바탕액 튜브는 1차 증류수로 채웠다. 시료액 튜브 양 끝을 항온조에 있는 비커에 담가 시료액을 순환시키면서 시차굴절률을 측정하여 효소농도의 변화가 없도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 글루코오스 표준 용액을 사용하여 Fig. 1의 장치를 검량한 결과이다. 바탕액 튜브에는 증류수를 채우고 시료용 튜브에는 각각 농도가 다른 글루코오스 표준용액을 채운 후 측정된 기록기의 신호를 y축에, 글루코오스 표준용액의 농도를 x축에 표시하였다. Fig. 2의 검량선은 저농도 범위에서는 직선성을 보여 주며, 농도가 증가하면 2차 곡선을 그리지만 재현성은 매우 우수하다.

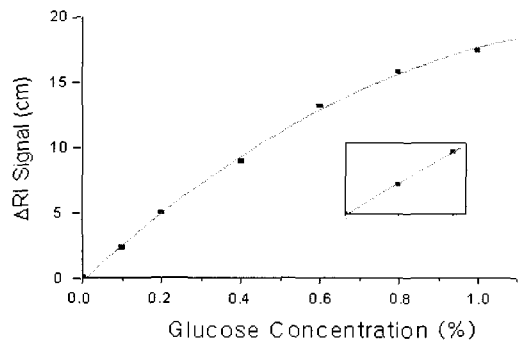


Fig. 2. Calibration curve for determination of glucose concentration.

Table 1은 굴절율과 시차굴절율의 농도에 대한 민감도를 보여 주는 예이다. 물질의 굴절률을 측정하는데 흔히 사용되는 아베 굴절계(Abbe Refractometer)는 굴절률을 소수 3~4째 자리까지 측정한다. 본 실험실에서 정밀한 아베 굴절계로 측정된 증류수의 굴절률은 1.3331이며 같은 조건에서 측정된 1% 글루코오스 용액의 굴절률은 1.3348이었다. 즉 1%정도까지의 글루코오스 농도는 아베 굴절계로도 충분히 정량할 수 있음을 나타낸다. 그러나 같은 조건에서 측정된 0.06% 글루코오스 용액의 굴절률은 증류수와 같은 1.3331이었다. 아베 굴절계의 측정오차가 +/- 0.0002정도임을 감안하면 이를 사용하여 0.06% 정도 되는 저농도의 글루코오스를 정량하는 것은 불가능함을 보여준다. 동일 시료를 Fig. 1의 장치를 사용하여 시차 굴절률을 측정하였을 경우, 기록기의 신호 값은 1.7cm로 나

타났으며 잡음을 고려할 때 이 장치를 사용하면 0.01% 까지의 저농도 글루코오스를 정량할 수 있음을 알았다. 또한 아베 굴절계가 시료를 매년 채취하여야 하는 것에 비하여 시차굴절계는 연속적으로 측정이 가능한 장점이 있다. 이는 공정을 실시간으로 모니터링 해야 하는 경우 큰 장점이다.

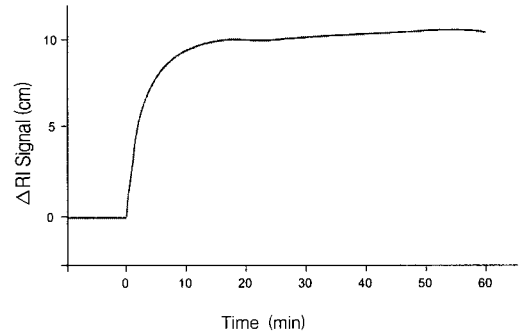
Table 1. Comparison of measurement sensitivity between refractive index and signal of differential refractive index

Samples	Refractive index measured by Abbe refractometer	Signal of differential refractive index (cm)
Distilled water	1.3331	0.0
0.06 % glucose solution	1.3331	1.7
1% glucose solution	1.3348	17.4

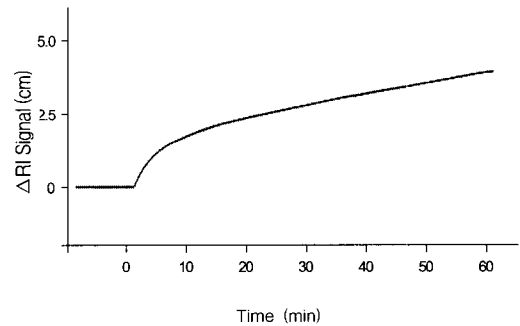
Fig. 3은 섬유 공정에서 글루코오스를 발생시키는 두 공정을 모방하여 그 공정액을 연속적으로 Fig. 1의 장치에 순환시켜 글루코오스 농도를 실시간으로 60분정도 측정할 결과이다. 바탕액으로는 1차 증류수를 사용하였고, 시료액은 효소로 조제된 공정액으로서, 천을 넣기 바로 직전의 시차 굴절률을 영점으로 맞춘 후, 시차 굴절률의 차이를 시간에 따라 기록하였다. Fig. 3-(a)는 전분으로 가호된 100% 면직물의 호발 공정을 나타낸 것인데 천을 넣은 후 1분여의 시간이 흐른 후 시차굴절률의 변화가 나타나기 시작하여 30분정도 되면 일정해지는 것을 볼 수 있다. 이후 실험이 종료된 60분까지 시차굴절률은 변화가 없이 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 이는 30분 이후로는 더 이상의 호발은 진척되지 않음을 나타내며 사용된 호발 조건에서는 30분 안에 호발이 모두 끝남을 알 수 있었다. 글루코오스 표준용액을 사용하여 검정하면 시차굴절률 변화량을 글루코오스의 농도변화로 환산할 수 있으며 이를 이용하여 30분 이후의 호발 과정에 의한 글루코오스 농도변화를 계산하면 0.5% 정도 증가한 것을 알 수 있다.

호발 공정에서 시차 굴절률이 일정시간 후 일정하게 유지된 것과 달리 Fig. 3-(b)에 나타낸 셀룰라아제에 의한 면섬유의 감량 가공에서는 60분까지 계속적으로 시차 굴절률이 변화함을 볼 수 있다. 이 경우 60분이 경과한 후 시차굴절률 변화값으로부터 환산한 글루코오스 농도 변화는 0.15%

정도였다. 이 농도 변화와 실험에서 사용한 원단의 질량 12.5g, 공정액의 부피 250mL를 식 (1)에 대입하여 계산한 감량률은 3.0%이었다.



(a) Monitoring of an enzymatic desizing bath of 100% cotton woven fabric



(b) Monitoring of a cellulase treatment bath of 100% cotton knitted fabric

Fig. 3. Real-time measurement of glucose concentration using the glucose monitoring device where the recorder was adjusted to zero just before adding fabric specimen to a processing bath formulated.

이와 같이, Fig. 1의 장치는 감량 가공기에 연결하여 셀룰라아제 감량 제어 장치로 적용할 수 있는 가능성이 매우 크며, 셀룰라아제에 의한 셀룰로오스의 주 분해생성물인 글루코오스 외에 존재하는 올리고머의 영향이나 본 방법에 의하여 계산한 원단의 감량률과 실제 측정된 원단의 감량률과의 비교 그리고 타 방법에 의한 분해생성물 측정법과의 비교 등에 대하여 계속 연구 중에 있다.

4. 결 론

셀룰라아제 효소에 의한 셀룰로오스 분해 생성물의 함량은 섬유의 감량과 일치하기 때문에, 공

정액의 시차굴절률을 측정하여 분해 생성물 함량으로 변환하고, 이를 다시 섬유 감량률로 변환시키는 작업을 마이크로프로세서로 연산처리하여 미리 설정된 목표 감량률에 도달하면, 자동적으로 가공을 종료할 수 있도록 하는 것이 셀룰라아제 감량 제어 장치의 개요이다.

본 연구에서는 용액 중 글루코오스의 농도를 시차굴절계를 사용하여 실시간 연속적으로 측정할 수 있는 장치를 만들고 이를 섬유 산업의 호발 공정과 감량가공 공정에 사용할 수 있음을 보였다. 본 측정 방법은 글루코오스의 농도가 0.05~0.1%로 낮은 경우도 측정할 수 있으므로 이 농도 범위의 글루코오스를 배출하는 섬유 공정에 적용할 수 있으며, 농도 변화가 0.05%일 경우도 민감하게 검출이 된다. 더욱이 연속식으로 실시간 모니터링이 가능하며, 측정과정에 별도의 반응시약을 사용하지도 않고 비파괴적이므로 분석이 끝난 시료액은 공정액으로 재순환될 수 있다.

감사의 글

연구자 중 정진갑은 2003년도 계명대학교 연구년 수혜자이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. "Automated control of enzyme treatment on cellulosic textiles", Service Catalog, Shikibo General Service LTD., Osaka(1995).
2. 株式會社 ANAC, Japan Patent, 7-43302(1995).
3. "Encyclopedia of Analytical Science", Academic Press, San Diego, Vol. 4, pp.1948~1950(1995).
4. S. Y. Yoo, E. J. Son, and E. K. Choe, "Proc. of the Korean Textile Conference", Vol. 32(2), 29F07 (1999).