

리파제를 이용한 면직물의 비셀룰로스 가수분해

이소희 · 송화순 · 김혜림[†]

숙명여자대학교 의류학과

Hydrolysis of Non-cellulose of Cotton Fiber by Lipase Treatment

So Hee Lee · Wha Soon Song · Hye Rim Kim[†]

Dept. of Clothing & Textiles, Sookmyung Women's University

(2007. 12. 21. 접수)

Abstract

Eco-friendly processing using enzymes has been focused in textile industry in order to reduce environmental pollutions. This paper was suggested to hydrolyze non-cellulose, such as fats and waxes in cotton fabrics by lipase treatment. Enzymatic treatment conditions were controlled according to pH, temperature, enzyme concentration, and treatment time. The physical properties of the lipase-treated cotton fabrics were evaluated by measuring weight loss, moisture regain and dyeing properties. The surface morphology of lipase-treated cotton fabrics were observed by SEM. As a result, the optimum conditions for the lipase treatment were at pH 4.2, temperature 50°C, concentration 50%, and treatment time 90 minutes. Calcium chloride and Triton X-100 were effective auxiliaries in lipase treatment.

Key words: Cotton, Non-cellulose, Lipase, Enzyme, Activator, 면, 비셀룰로스, 리파제, 효소, 활성제

I. 서 론

환경오염으로 인하여 생태계 파괴 등의 문제점이 대두됨에 따라 섬유산업에서도 친환경 기술의 일환으로 효소가공에 대한 기대 효과가 높다. 효소가공의 장점은 첫째, 효소는 생분해되어 공정 후 잔여 물질이 침전되지 않고, 중성 범위의 pH에서 반응하기 때문에 용수의 중성화가 필요하지 않으므로 수질 오염이 거의 없다. 둘째, 효소는 기질 특이성이 있으므로, 부반응에 의한 섬유 손상이 적다. 셋째, 효소는 촉매 작용을 하기 때문에 소량 사용으로도 효과적이고, 반응속도가 빨라 처리시간이 단축된다. 마지막으로 효소는 저온에서 반응하므로, 에너지를 절감할 수 있다(최은경, 김주혜, 2003; 최은경 외, 2001).

현재 섬유산업에서 효소가공은 면섬유의 호발, 정

련, 후가공까지 다양하게 적용되고 있다. 면섬유의 효소가공에 대한 연구는 셀룰라제를 사용하여 셀룰로스를 가수분해시켜 면섬유의 감량률, 염색성, 수분율, 기공크기 및 치수 안정성에 대한 연구가 주를 이루고 있다(홍기정, 이문철, 1994; Aly et al., 2004; Koo et al., 1994). 그러나 면섬유의 셀룰로스 가수분해시, 과잉감량으로 인한 강도 저하(정의상, 1994; 高岸徹, 1992), 셀룰로스 조직 파괴로 인한 염색성 및 수분율 저하(강지연, 유효선, 1990; 이선화, 송화순, 1998) 등의 문제점이 지적되고 있다.

따라서 이들 문제점을 보완할 수 있는 최근 연구로 면섬유 외곽 부분에 위치하는 비셀룰로스 부분의 가수분해에 대한 연구가 보고되고 있다(Agrawal, 2005; Yachmenev et al., 2004). 면섬유의 비셀룰로스 부분은 펙틴질(약 1.2%), 유질 및 왁스층(약 2.0%), 큐티클(약 2.5%), 단백질(약 1.5%) 등으로 구성되어 있다(Rouette, 2000). 이들 비셀룰로스 부분에 적용 가능한 효

[†]Corresponding author

E-mail: khyerim@sm.ac.kr

소로는 면섬유의 펙틴질을 가수분해하는 펙티나제, 큐티클 층을 가수분해하는 큐티나제 등이 있다. Yachmenev et al.(2004)은 알칼리 펙티나제가 면섬유의 가수분해에 효과적임을 보고하였고, Agrawal(2005)은 큐티나제가 면섬유의 정련에 효과적이라고 보고하였다. 그러나 효소를 이용해 유질 및 왁스층을 가수분해 시킬 수 있는 연구는 현재까지 보고된 바가 없다.

이에 지질을 분해할 수 있는 리파제를 면섬유에 적용하여 면섬유 외곽의 유질 및 왁스층을 가수분해할 수 있다면, 면섬유의 셀룰로스 감량에 의한 강도 및 수분율의 저하는 막고, 염색성은 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구는 면섬유의 유질 및 왁스층에 가수분해 가능성이 있는 리파제 효소를 면섬유에 처리시 리파제의 최적 처리조건을 확립하고, 면섬유의 물성 변화에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 연구내용은 면 100% 직물에 효소가공시, pH, 온도, 농도, 처리시간 등의 조건 변화를 통하여, 효소활성의 최적 조건을 설정하고, 최적 조건에서 처리된 면직물의 물성을 측정, 분석한다. 또한 효소처리시 염화칼슘 및 비이온 계면활성제를 사용하여 이들 첨가제가 미치는 영향을 확인하고자 한다.

이를 통하여, 본 연구에서는 면직물에 친환경 기술 도입 공정으로 리파제를 사용하여 면직물의 유질 및 왁스층을 가수분해 시킴으로서 면직물의 손상을 최소화하고, 개질 효과를 최대화 할 수 있는 최적 가공 조건을 제시하고자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에서는 면직물로 KS K 0905를 사용하였으며, 효소는 리파제를 사용하였다. 각 시료 및 효소의 특성은 <Table 1-2>와 같다. 효소처리시 일정한 pH 유지를 위해 버퍼는 Trizma base(pKa=8.3 at 20°C, Sigma Chemicals Co.)와 Trizma HCl(pKa=8.3 at 20°C, Sigma Chemicals Co.)를 사용하였으며, pH는 1M의 HCl(Duksan Pure Chemicals., Korea)과 0.1M의 NaOH(Junsei Chemicals., Japan)을 사용하여 조절하였다. 첨가제는 염화칼슘(Calcium chloride, CaCl₂, Kanto Chemicals., Japan)과 비이온 계면활성제인 Triton X-100(Sigma Chemiclacs Co.)을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of the fabric

Fiber (%)	Yarn count (tex)	Fabric count (yarn/inch)	Fabric weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Cotton 100	16.5×14	101×89	115±5	0.252

Table 2. Properties of enzyme

Enzyme	Source	Activity	Form	Manufacturer
Lipase (EC 3.1.1.3)	<i>Candida Antarctica*</i>	6 KLU/g**	Liquid	Novozyme

*Novozym 735 is a lipase A from *C. Antarctica* produces by submerged formation of a genetically modified *Aspergillus Oryzae* microorganism.

**LU: is the amount of enzyme which releases 1 μmol of titratable butyric acid per minutes.

2. 실험방법

1) 상대활성도

리파제의 상대활성도는 적정법으로 pH, 온도, 효소 농도, 시간의 조건변화에 따라 측정하였다. 각 조건별 효소 처리 후, 처리용액에 20ml의 에탄올과 0.9% 티몰 프탈레인 지시약(TPH, Thymolphthalein A.C.S reagent, Aldrich Cheminals Co.) 4방울을 첨가하였다. 이 용액에 0.1M 수산화나트륨 용액을 처리용액의 색상이 푸른빛으로 변할 때까지 첨가한 후, 사용된 수산화나트륨 양을 확인하였다. 조건별 상대활성도는 Blank에 대한 상대값으로 계산하였으며, 모든 실험은 5회 반복 측정하였다.

2) 감량률

미처리 및 효소처리한 직물의 감량률은 건조 무게로 측정 후, 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W₁: dry weight of the fabric before treatment,

W₂: dry weight of the fabric after treatment.

3) 수분율

미처리 및 효소처리한 직물의 수분율은 ASTM D629-99에 의해 시료의 건조, 습윤 상태의 무게를 측정 후, 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Moisture regain (\%)} = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100$$

W_m: weight of the fabrics in moisture-equilibrium at 20°C,

65% RH,

W_d : weight of the fabrics dried at 105°C for 90 minutes.

4) 염색성

미처리 및 효소처리한 직물은 0.7%(o.w.f) 염기성 염료(Methylen Blue)로, 액비 60:1, 60°C에서 40분간 염색하였다. 염색 후 표면색은 Computer Color Matching System(Data-color, America, 이하 CCM)을 사용하여 측정하였다. K/S값은 각 시료의 표면반사율을 Y filter로 측정한 후, Kubelka-Munk 식에 의하여 구하였다.

5) 표면형태

미처리 및 효소처리한 직물의 표면 형태는 주사 전자 현미경(Scanning Electro Microscope JSM-5410, Japan, 이하 SEM)을 사용하여 비교·관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구에서는 면직물에 리파제 처리시 최적 조건을 설정하기 위하여 pH, 온도, 농도, 시간의 조건변화에 따른 상대활성도를 측정하였다. 또한 염화칼슘과 비이온 계면활성제 첨가 시 효소가 직물의 감량률, 수분율, 염색성에 미치는 영향을 확인하였다.

1. 상대활성도 측정

<Fig. 1-4>는 면직물에 리파제 처리시 pH, 온도, 농도, 시간에 따른 효소의 상대활성도 결과이다. <Fig. 1>은 면직물에 효소처리시 pH에 따른 리파제의 상대활성도결과로, pH가 높아짐에 따라 상대활성도는 증가하여 pH 4.2에서 가장 높게 나타났다. 이는 본 연구에서 사용된 리파제의 활성 pH 범위가 pH 3.5~7이라는 보고(Novozym 735 Product Information Sheet, 2002)와 일치하는 결과이다. 한편, pH 4.5 이상에서 상대활성도가 급격히 감소하는 것은 일반적으로 효소가 최적 pH이외의 조건에서 반응시, 효소 단백질의 입체구조 변성으로 인하여 반응속도가 저하된다는 보고와 일치한다(Cavalco-Paulo & Guebitz, 2003). 따라서 면직물에 리파제 처리시 최적 pH는 4.2로 처리하는 것이 적당하다.

<Fig. 2>는 면직물에 리파제 처리시 온도에 따른 상대활성도 결과이다. 리파제의 상대활성도는 온도가 증가함에 따라 향상되고, 50°C에서 최대값이 나타

났다. 그러나 그 이상의 온도에서는 상대활성도가 감소하였다. 이는 효소의 주성분인 단백질이 한계온도 이상에서는 구조변화를 일으켜 변성되거나 사할 되기 때문이다. 한편, 50°C 이하에서의 상대활성도 감소는 최적 온도보다 낮은 온도에서 처리시 효소활성성이 저하되어 효소와 기질의 결합이 원활하게 이루어지지 않기 때문이다(Kim & Song, 2006). 따라서 면직물에 리파제 처리시 최적 처리온도는 상대활성도가 가장 높게 나타난 50°C이다.

<Fig. 3>은 면직물에 리파제 처리시 효소농도에 따른 상대활성도 결과이다. 리파제의 상대활성도는 효소농도가 증가함에 따라 점차 향상되어 효소농도 50%에서 가장 높은 값을 나타내고, 그 이상에서는 증가폭이 적었다. 이는 효소가 반응할 수 있는 기질인 면직물의

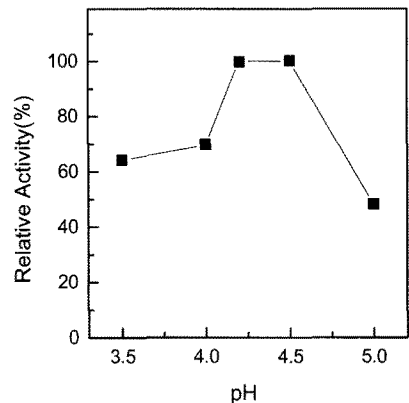


Fig. 1. Effect of pH levels on relative activity of lipase (Treatment condition: temperature 50°C, lipase 100% (owf), 60 minutes).

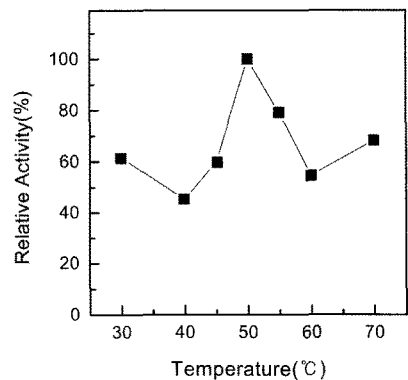


Fig. 2. Effect of temperature on relative activity of lipase (Treatment condition: pH 4.2, lipase 100% (owf), 60 minutes).

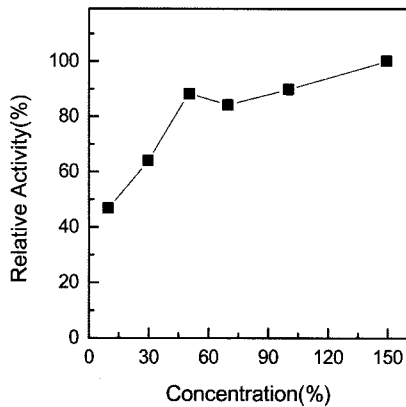


Fig. 3. Effect of concentration on relative activity of lipase (Treatment condition: pH 4.2, temperature 50°C, 60 minutes).

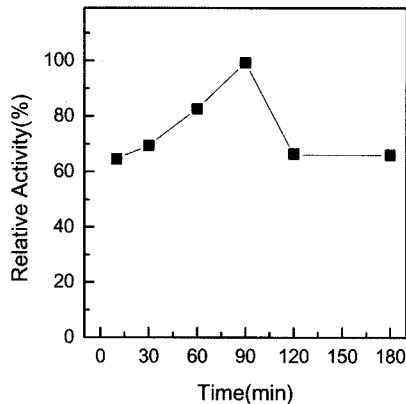


Fig. 4. Effect of treatment time on relative activity of lipase (Treatment condition: pH 4.2, temperature 50°C, lipase 50% (owf)).

양이 한정되어 있기 때문에, 일정 농도 이상에서는 효소와 기질간의 결합이 포화 상태가 되기 때문이다. 또한 효소분자간의 과다 경쟁 및 응집으로 인하여 효소의 반응속도도 감소된 것으로 생각된다(Kim & Song, 2006). 따라서 면직물에 리파제 처리시, 효소농도는 50%로 처리하는 것이 적당하다.

<Fig. 4>는 면직물에 리파제 처리시 시간변화에 따른 상대활성도 결과이다. 리파제의 상대활성도는 처리시간 90분까지 증가하다가 90분을 초과하면 다시 감소하였다. 이는 처리시간이 증가함에 따라 효소의 활성 능력이 저하되고, 효소에 의한 가수분해 산물이 처리액 내에 축적되어 오히려 효소활성을 저해하기 때문이다. 따라서 면직물에 리파제 처리시, 최적 처리

시간은 상대활성도가 가장 높게 나타난 90분이다.

이상의 결과를 통하여, 면직물의 리파제 처리시 최적 처리조건은 pH 4.2, 온도 50°C, 리파제 농도 50% (owf), 시간은 90분으로 설정하였으며, 위의 조건에서 리파제에 의한 면섬유의 가수분해가 가장 활발히 일어남을 확인하였다.

2. 리파제 처리시 첨가제의 영향

1) 면직물에 리파제 처리시 염화칼슘의 영향

일반적으로 리파제는 물과 유지의 경계면 사이에서 활성화하기 때문에 리파제 처리시 리파제의 활성을 돕기 위한 첨가제가 필요하다. 또한 리파제는 칼슘 의존적 효소로서 칼슘 이온의 첨가시 리파제의 활성이 촉진된다. 따라서 본 연구에서는 리파제가 면섬유의 유질 및 왁스층을 가수분해시 물과 면섬유의 외곽, 두 계면사이의 활성을 돕기 위한 첨가제로서 염화칼슘을 첨가하여 면직물의 감량률, 수분율, 염색성을 통해 리파제의 활성 효과를 확인하였다.

<Fig. 5>는 리파제 처리시 염화칼슘의 농도 10~100 mM에 따른 면직물의 감량률, 수분율, 염색성을 나타낸 결과이다. 감량률은 염화칼슘의 농도 10mM에서 약 1.7%로 가장 높게 나타났다. 이는 리파제가 면섬유에 존재하는 지방, 왁스 등을 효과적으로 분해하는 것을 의미하며, 염화칼슘을 첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우와 비교해볼 때, 감량률이 약 1.4배 증가한 것으로 나타나 염화칼슘 첨가가 리파제의 활성을 효과적으로 증가시키는 활성 보조제임을 확인할 수 있다.

수분율은 효소 단독 처리시에는 미처리와 차이가 없으나 활성제인 염화칼슘 10mM 첨가시에는 수분율이 약 1.1배 가량 증가하였다. 이는 셀룰라제 처리시 면섬유의 수분율이 감소한다는 선행연구(강지연, 유효선, 1990; 이선화, 송화순, 1998)와는 다른 경향이다. 즉 리파제의 가수분해는 셀룰라제와는 다른 부분에서 이루어지기 때문으로 생각된다. 일반적으로 면섬유는 왁스와 펙틴의 얇은 표피층, 표피 내부의 일차막, 이차막으로 구성되어 있다. 면섬유의 10% 정도를 차지하는 일차막은 수분흡수도가 매우 낮은 큐티클과 마이크로 피브릴로 구성되어 있고, 면섬유의 90% 정도를 차지하는 이차막은 수분흡수도가 큰 순수 셀룰로스로 구성되어 있다. 셀룰라제 처리시에는 효소가 면섬유의 이차막까지 가수분해하기 때문에 이차막 내 마이크로 피브릴 사이의 공극이 감소하여

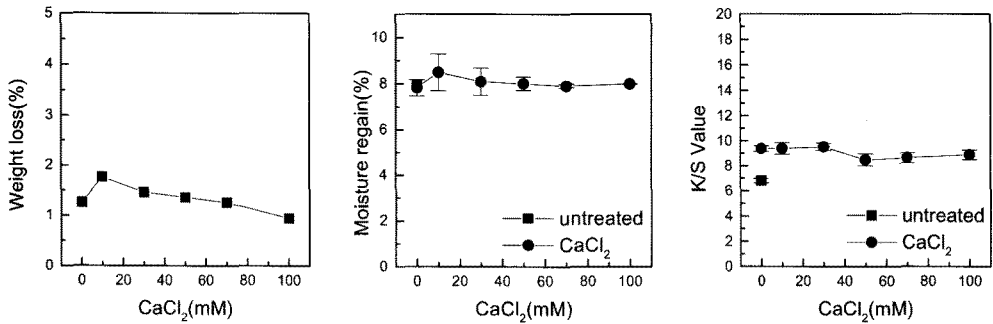


Fig. 5. Properties of lipase-treated cotton fabrics in the presence of Calcium Chloride(Treatment condition: pH 4.2, temperature 50°C, lipase 50%(owf), 90 minutes).

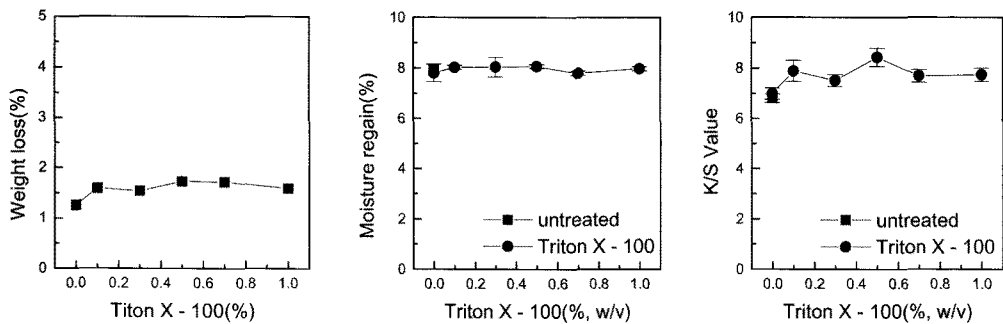


Fig. 6. Properties of lipase-treated cotton fabrics in the presence of Triton X-100(Treatment condition: pH 4.2, temperature 50°C, lipase 50%(owf), 90 minutes).

물분자의 침투를 막기 때문에 수분율은 감소하게 된다(이선화, 송화순, 1998; Yachmenev et al., 1998). 그러나 리파제 처리시 효소 가수분해는 유질 및 왁스 등으로 구성되어 있는 면섬유의 최외층과 일차막에 집중되어 수분흡수와 팽윤도가 낮은 부분을 가수분해 하기 때문에 수분율이 다소 증가한 것이다.

<Fig. 5>에 나타난 바와 같이 염화칼슘 첨가에 따른 면직물의 염색성은 리파제 처리시 향상되었다. 이는 면섬유 외층에 존재하는 불순물 중, 면섬유의 균염을 방해하는 유질층이 제거됨에 따라 염색성이 향상되기 때문이다. 따라서 면직물에 리파제 처리시 염화칼슘의 첨가에 의한 감량률, 수분율, 염색성 확인 결과, 염화칼슘은 리파제에 효과적인 활성제이며, 염화칼슘의 최적 농도는 10mM이다.

2) 면직물에 리파제 처리시 비이온 계면활성제의 영향
효소가공에 있어서 계면활성제는 물에 불용성인 기질을 사용할 때, 효소와 기질간의 활성을 돕기 위하여 사용되며 양이온, 음이온 및 비이온 계면활성제로 구분된다. 일반적으로 셀룰라제에 의한 면의 가수

분해시 첨가되는 계면활성제는 비이온 계면활성제로서 양이온 및 음이온 계면활성제가 효소활성억제제로 사용되는데 반해, 효소활성을 위한 보조제로 첨가된다.

<Fig. 6>은 리파제 처리시 비이온 계면활성제(Triton X-100)의 농도 0.1~1.0%에 따른 면직물의 감량률, 수분율, 염색성을 나타낸 것이다. 감량률은 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 0.5%의 농도에서 약 1.2배 증가하여 최대 감량을 나타내었다. 또한 면직물의 비이온 계면활성제 첨가에 의한 감량률은 1.6% 내외로 비이온 계면활성제에 의해 면직물의 유질 및 왁스층이 효과적으로 분해된 것을 확인하였다.

리파제 처리시 비이온 계면활성제 농도에 따른 면직물의 수분율은 유의한 차이가 나타나지 않았다. 이는 앞에 설명한 바와 같이 리파제가 면섬유 외곽의 소수성 부분에 작용하기 때문에 수분율이 저하되지 않은 것으로 생각된다.

면직물의 염색성은 농도가 증가함에 따라 향상되어 0.5%에서 가장 높게 나타났다. 또한 염색성은 리파제 처리시 미처리포와 비교하여 크게 향상됨을 알

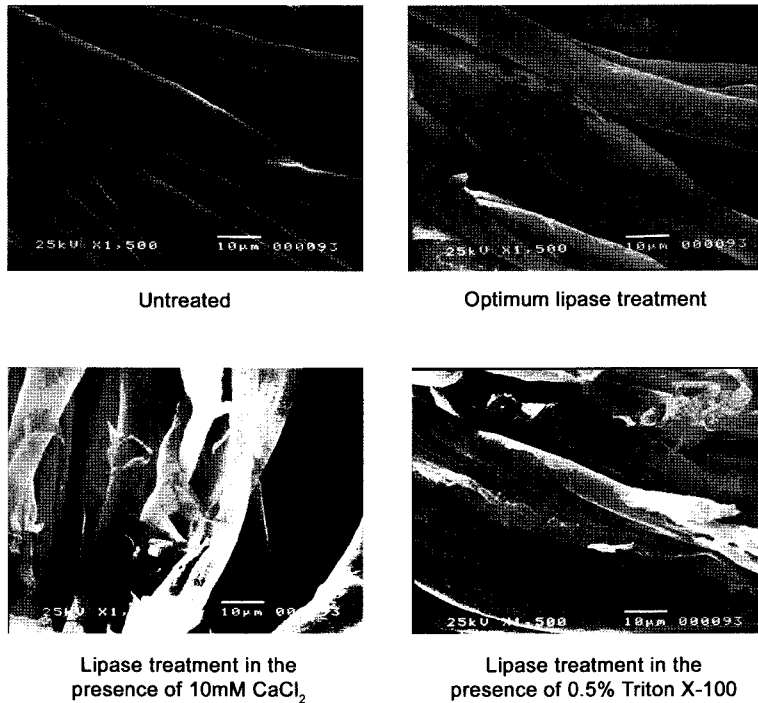


Fig. 7. SEM micrographs($\times 1,500$) of lipase treated cotton fabrics(pH 4.2, 50°C, 50%(owf), 90 minutes).

수 있다. 이는 감량률의 결과와 유사한 경향으로, 리파제 가수분해에 의해 수분흡수와 팽윤도가 낮은 표면의 유질층이 효과적으로 분해됨에 따라 염색성이 향상된 것으로 생각된다. 따라서 면직물에 리파제 처리시 비이온 계면활성제인 Triton X-100은 리파제에 효과적인 활성제이며, 감량률, 수분율, 염색성의 증가는 비이온 계면활성제의 농도 0.5% 첨가시 가장 우수하게 나타났다.

3) 면직물의 리파제 처리에 의한 표면형태

<Fig. 7>은 리파제 처리시 면직물의 표면관찰 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이, 리파제 처리시 면섬유의 표면형태는 리파제 단독 처리한 경우, 표면에 미세한 크랙이 생기는 것을 볼 수 있다. 한편, 염화칼슘과 비이온 계면활성제를 첨가한 면섬유는 일차막 부분의 크랙이 분열되어 떨어져 나가는 것을 볼 수 있다. 이는 감량률, 수분율, 염색성의 결과와 일치하는 경향이다. 또한 첨가제에 의하여 면섬유에 약간의 섬유 손상이 나타났지만, 이는 섬유표면의 일차막에 집중된 것이다. 또한 섬유의 감량률이 1.7% 내외임을 고려할 때 섬유 강도저하는 나타나지 않은 것을 예측

할 수 있다. 한편, 염화칼슘 첨가에 의해 섬유표면 변화가 비이온 계면활성제 첨가보다 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 리파제는 면직물의 개질에 효과적임이 확인되었다.

IV. 결 론

본 연구는 면섬유의 셀룰로스 가수분해시 발생하는 강도, 수분율 및 염색성 저하 등의 문제점을 보완할 수 있는 방법으로 면섬유 외곽에 위치한 비셀룰로스 부분의 가수분해 가능성이 있는 효소로서 리파제를 제안하였다. 또한 리파제의 상대활성도 측정 및 활성 보조제 첨가에 의한 감량률, 수분율, 염색성, 표면관찰을 통하여 면직물의 유질 및 왁스층의 가수분해 가능성을 확인한 결과, 다음과 같다.

면직물에 리파제 처리시, 가수분해 활성의 최적 조건은 pH 4.2, 온도 50°C, 리파제 농도 50%, 시간 90분이다.

면직물에 리파제 처리시 첨가제의 영향은 염화칼슘 및 비이온 계면활성제를 첨가하여 감량률, 수분율, 염색성 및 표면관찰을 측정된 결과, 이들 첨가제는

리파제의 활성에 효과적이다. 또한 각 최적 농도는 염화칼슘 10mM, 비이온계면활성제 0.5%이며, 염화칼슘이 비이온 계면활성제보다 더 효과적인 활성보조제임을 확인하였다.

이상의 실험결과를 통해 리파제 처리에 의해 면직물의 비셀룰로스 부분의 가수분해 가능성과 효소처리시 첨가제의 영향을 확인하였다.

참고문헌

- 강지연, 유효선. (1990). 셀룰라제에 의한 면직물의 유연가공에 관한 연구. *한국의류학회지*, 14(4), 262-273.
- 이선화, 송화순. (1998). 셀룰라제 처리시 실리콘 첨가에 따른 레이온/면 혼방직물의 물성 변화. *한국의류학회지*, 22(8), 1032-1042.
- 정의상. (1994). 효소에 의한 면직물의 감량가공. *한국섬유공학회지*, 31(9), 641-647.
- 최은경, 김주혜. (2003). 효소를 이용한 전처리 및 가공기술. *섬유기술과 산업*, 7(3), 292-302.
- 최은경, 홍현필, 김성동. (2001). 섬유산업에서의 효소 이용 기술 동향. *섬유기술과 산업*, 5(3/4), 155-170.
- 홍기정, 이문철. (1994). 셀룰라제 처리에 의한 면의 개질(2). *한국섬유공학회지*, 31(4), 277-285.
- 高岸徹. (1992). 酵素の纖維染色加工への應用. *纖維機械學會誌*, 45(6), 287-292.
- Agrawal, P. B. (2005). *The performance of cutinase and pectinase in cotton scouring*. Unpublished doctoral dissertation, University of Twente, Enschede.
- Aly, A. S., Moustafa, A. B., & Hebeish, A. (2004). Bio-technological treatment of cellulosic textiles. *Journal of Cleaner Production*, 12(7), 697-795.
- Cavalco-Paulo, A. & Guebitz, G. M. (2003). *Textile processing with enzymes*. Washington, DC: CRC press.
- Kim, H. R. & Song, W. S. (2006). Lipase treatment of polyester fabrics. *Fiber and Polymers*, 7(4), 339-343.
- Koo, H., Ueda, M., & Wakida, T. (1994). Cellulase treatment of cotton fabric. *Textile, Res. J.*, 64(2), 70-74.
- Novozym 735 *Product information sheet*. (2002). Bagsvaerd: Novozym.
- Rouette, H. K. (2000). *Encyclopedia of textile finishing*. Berlin: Springer.
- Yachmenev, V. G., Blanchard, E. J., & Lambert, A. H. (1998). Book of papers. *AATCC International conference & Exhibition*, 472.
- Yachmenev, V. G., Blanchard, E. J., & Lambert, A. H. (2004). Use of ultrasonic energy for intensification of bio-preparation of greige cotton. *Ultrasonics*, 42(1-9), 87-91.