

나피의 탈모울에 미치는 단백질 분해 효소의 효과

이 종 석[†] · 서 교 택* · 김 영 채 · 문 세 기

한양대학교 화학공학과, *충청대학 화학공업과
(1997년 9월 11일 접수, 1999년 6월 23일 채택)

Effect of Proteolytic Enzyme on the Unhairing Degree of Pelt

Jong-Seok Lee[†], Gyo-Taeg Seo*, Young Chai Kim, and Sei-Ki Moon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung Cheong College, Chung-Buk 363-890, Korea

(Received September 11, 1997; accepted June 23, 1999)

요약: 구두용 나피(裸皮)의 물성에 가장 큰 영향을 주는 탈모 공정에 단백질 분해 효소가 미치는 영향을 연구하였다. 나피의 물성을 기존의 방법 대신 전자 현미경을 이용하여 측정하는 새로운 방법을 제시하였다. 단백질 분해 효소를 이용한 바이오-테크 처리가 화학적 처리보다 탈모울에서 약간 저하되나 나피의 물성과 환경 측면에서 우수한 것으로 나타났다. 특히, 화학적 처리시 발생하는 유해 가스인 H₂S가 전혀 발생치 않았으며, 탈모 공정의 폐수 처리시 COD 및 BOD 값이 각각 939 mg/L와 5268 mg/L로 상당량 감소하여 기존의 처리 방법들보다 환경 친화적인 방법임을 확인할 수 있었다. 따라서, 탈모 공정은 29~30 °C의 온도 범위에서 단백질 분해 효소인 0.4~0.5% Lupin LE-10을 첨가하여 20시간 처리하는 것이 적합하였다.

Abstract: The effect of proteolytic enzyme on the unhairing process has been studied. This enzyme significantly changed the physical properties of pelt for leather shoes. A SEM was used to examine physical properties of the pelt. Even though bio-tech treatment using proteolytic enzyme slightly reduced the degree of unhairing compared to chemical treatment. Physical property of the pelt is better and this method is environmentally favorable. H₂S gas produced in the chemical treatment was not detected and the value of COD and BOD for waste water after the unhairing process were reduced to 939 mg/L and 5268 mg/L, respectively. We found that a process with 0.4~0.5% proteolytic enzyme for 20 h at 29~32 °C is most suitable for the unhairing process.

Keywords: Proteolytic enzyme, Lupin LE-10, Unhairing degree, Bio-tech treatment

1. 서 론

고품질의 구두혁을 얻기 위해서는 나피 제조시 원피에 붙어 있는 털을 완전히 제거하는 동시에 표면이 손상되지 않은 은면을 제조하는 것이 필수적이다. 지금까지는 이에 화학적 처리와 효소 처리가 적용되어 왔다[1]. 탈모라는 의미는 털을 녹이는 것뿐만 아니라 손상없이 털을 회수하는 것까지도 포함하는 것이다[2]. 표피와 털을 구성하고 있는 단백질의 주성분은 케라틴(keratin)으로 표피의 외피는 연성, 털은 경성 케라틴으로 이루어져 있다[3,4]. 케라틴의 구조는 황(-S-S-) 결합에 의해 안정화되어 있으나 알칼리 처리에 의해 결합이 끊어지면서 서서히 분해된다. 이러한 메카니즘에 의한 화학적 처리는 은면과 털에 손상을 줄 수 있고 유해 가스인 H₂S의 발생으로 환경 문제를 발생시킨다[5]. 이의 해결 방법으로 효소 처리를 사용하여 왔으나, 효소 처리의 경우는 생산된 혁의 표면적은 증가하는데 비해 두께가 얇아지고 균열이 발생하는 단점이 나타나고 있다[6,7]. 따라서, 본 연구에서는 일반 효소가 털의 수질만을 분해하는 단점을 개선하여 피질은 물론 각질화된 표피도 분해하고자 특수 단백질 분해 효소인 Lupin LE-10((주)아이스)을 원피의 탈모 공정에 적용한 바이오-테크 처리 효과를 기존의 화학적 처리와 일반 효소 처리 결과와 비교 검토하고자 한다.

2. 실 험

약 67 lb의 미국산 Steer hide 원피를 Figure 1과 같은 피처리 공정을 통하여 나피를 제조하였다.

Figure 1의 수적(soaking) 공정에서는 물을 원피 중량의 4배를 넣고 세균의 번식이 적은 20°C로 유지하여, 24시간 동안 담가 놓았다. 이때, Na₂CO₃을 첨가하여 팽윤을 촉진시키고, 지방을 유화시켰다[8,9]. 이어서, Table 1에 제시한 세 가지 조건으로 탈모(unhairing) 공정을 수행하였다.

화학적 처리와 일반 효소 처리는 (주)에스콰이아와 (주)신우의 현장에서 사용하는 처방이며, 바이오-테크 처리는 (주)LG 화학의 피혁 처리팀이 사용하는 처방이다[5-7]. 화학적 처리에서 탈모제는 강알칼리인 NaSH, Na₂S 및 Ca(OH)₂를, 효소 처리에서는 Ca(OH)₂와 Oropion enzyme을, 바이오-테크 처리에서는 Ca(OH)₂와 (주)아이스의 단백질 분해 효소인 Lupin LE-10을 적용하였다. Lupin LE-10의 사용시 pH는 10~13.5의 범위에서 탈모를 진행하였다[5,7]. 처리 방법에 관계없이 탈모 공정은 24시간으로 하여 처리 시간, 온도, 첨가제의 농도, 압력, 알칼리 종류 및 pH가 탈모울에 미치는 영향을 조사하였다.

탈모 공정 이후에는 단백질 콜라겐 섬유 분리를 촉진하는 Ca(OH)₂를 사용하여 재석회(reliming) 공정을 진행시켰는데 이때 pH는 12~13이다. 이후, 높아진 pH를 8~9로 조절하는 탈회(deliming)

[†] 주 저자 (e-mail: Jslee@mail.osan-c.ac.kr)

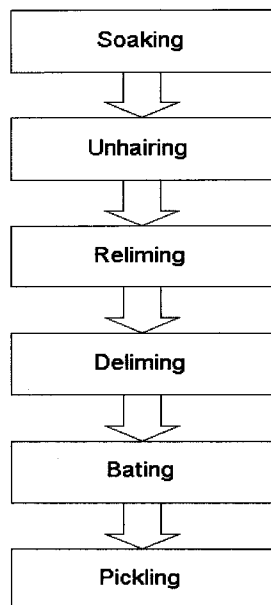


Figure 1. Schematic diagram of pelt manufacturing process.

Table 1. Recipes of Simulated Pelt Manufacturing Process

Chemical treatment	Enzyme treatment	Bio-tech treatment
H ₂ O 400%	H ₂ O 400%	H ₂ O 300%
20~32 °C	20~32 °C	20~32 °C
NaSH + Na ₂ S	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
0~1.0%	1.0~4.0%	1.0~4.0%
Ca(OH) ₂	Oropon enzyme	Lupin LE-10
1.0~4.0%	0.5%	0.5%

공정을 진행하였다. 그러므로, 후속으로 이어지는 효회(bating) 공정에서는 효소가 활발히 활동할 수 있는 pH의 범위가 형성되어서 케라틴 잔존물, 은면이나 모낭에 남아 있는 이물질 등을 쉽게 제거하여 깨끗하고 매끈한 나피를 제조하였다. 또한, pH를 3정도까지 산성화시킨 다음 유성(tanning) 공정을 진행하기 위하여 효회(bating) 이후 침산(pickling)을 하게 되는데, 이는 순식간에 pH를 낮추면 나피의 내부까지 유제가 침투하지 못하여 표면에만 과도한 유성이 되는 것을 방지하고자 함이다[10,11]. 잔류 Ca(OH)₂는 뽀뽀한 혁을 만드므로 Ca⁺의 제거를 위해 (NH₄)₂SO₄와 NH₄Cl을 사용하였다.

탈모 여액의 폐수 처리시 COD와 BOD는 한국 산업 규격 KS M 0111에 준하여 측정하였다.

재석회 공정을 거친 나피 시료를 채취하여 기존의 시각 검사와 감각 검사에 의해 표면과 단면을 관찰하는 동시에 이들 검사 결과를 전자현미경(JSM-35CF)을 이용하여 재확인하였다[12].

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈모 공정의 처리 조건

Figure 2는 처리 시간에 따른 탈모율을 보여 주고 있다. 같은 처리 시간에 대해 탈모율은 화학적 처리, 바이오-테크 처리, 효소 처리의 순으로 감소하였으며, 화학적 처리의 경우 7시간 이후 거의 탈모되었고, 수질과 피질은 물론 각질화된 표피까지도 완전히 분해된 상태를 시각 및 감각 검사로 확인하였다.

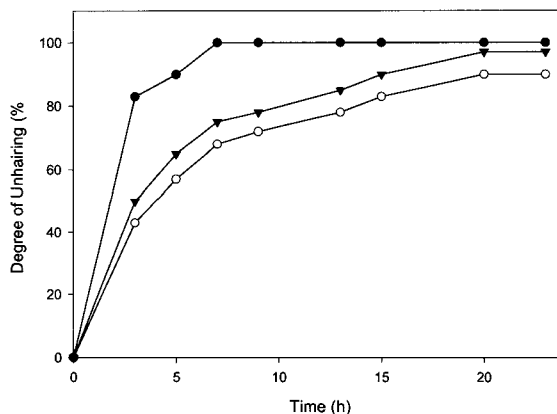


Figure 2. The effect of treatment time on unhairing : (●) chemical treatment, (○) enzyme treatment, and (▼) bio-tech treatment(Conditions : Table 1).

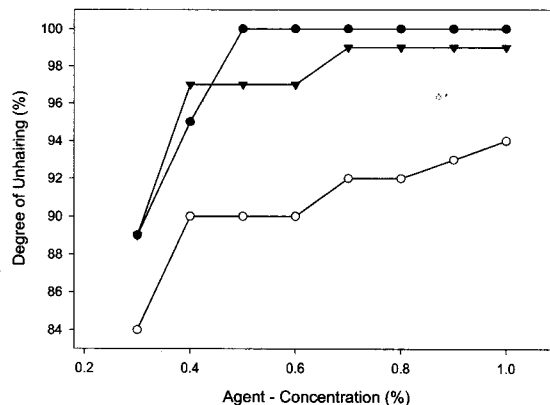


Figure 3. The effect of agent-concentration on unhairing : (●) chemical treatment(NaSH + Na₂S), (○) enzyme treatment(Oropon enzyme), and (▼) bio-tech treatment(Lupin LE-10) (24 h, 30°C).

이는 강알칼리 작용제들이 짧은 시간 내에 급격히 화학 반응이 표면에서만 진행되어 털이 녹으므로 털의 회수가 어려울 뿐만 아니라 은면 손상을 초래하고, 모공이 충분히 열리지 못한 상태에서 탈모되므로 모공내 이물질의 제거가 불가능하기 때문이다. 일반 효소 처리 방법에서 탈모율이 가장 낮은 이유는 털의 수질만이 분해되고 각질화된 표피가 분해되지 못한 것에 기인하는 것으로 생각된다. 바이오-테크 처리 방법의 경우는 화학적 탈모같이 짧은 시간 내에 큰 효과를 얻을 수는 없었지만 일반 효소 처리 방법과 비교할 때 탈모율이 약 7% 향상되었다. 처리 후 7~9시간대에서 좋은 탈모 효과가 얻어졌고, 20시간에 이르르면 약 97% 정도의 탈모율을 보였다. 바이오-테크 처리의 경우에는 탈모 현상이 털이 녹는 대신에 모공이 충분히 열린 상태에서 털이 빠지는 양상으로 이루어지기 때문에 은면 손상이 없어 회수된 털을 재활용하고자 할 때의 처리 방법으로 바람직하게 나타났다. 회수된 털의 색깔도 원피와 동일한 상태였으며 탈모된 은면의 상태도 양호하였다. 이 처리 방법은 시간이 지날수록 약품이 피내에 침투되어 확산되므로 섬유 분리가 촉진되어 더욱 부드러운 피가 얻어졌다. 탈모의 후속 공정인 재석회 공정에서 일어나는 탈모 현상을 감안하더라도 최소한 탈모 공정에서 97% 이상의 탈모가 일어나야 한다는 조건에도 잘 부합하고 있다.

처리제 농도에 따른 탈모율을 측정하여 Figure 3에 나타내었다.

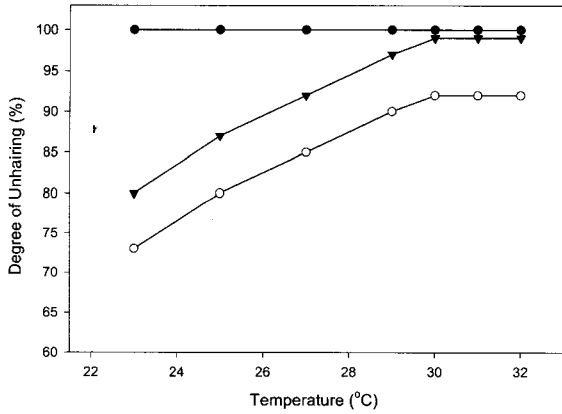


Figure 4. The effect of treatment temperature on unhairing : (●) chemical treatment, (○) enzyme treatment, and (▼) bio-tech treatment (Conditions : Table 1).

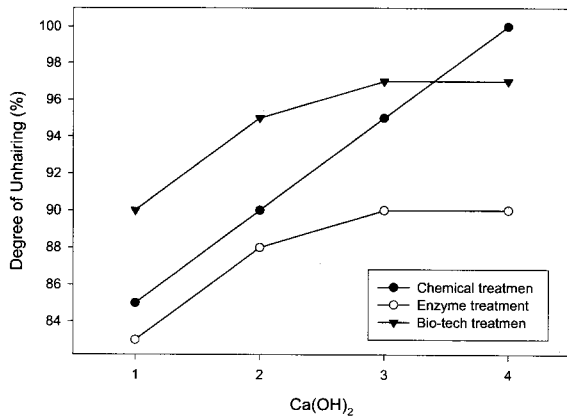


Figure 5. The effect of Ca(OH)₂ concentration on unhairing (Conditions : Table 1).

세 경우 모두 0.4% 전후의 농도에서 급격한 증가를 보이다가 그 이후 완만한 증가를 보이나 화학적 처리 방법의 경우는 0.5%에서 100%의 탈모율을 나타내었다. 바이오-테크 처리의 경우 화학적 처리보다는 전반적으로 탈모율이 낮지만 일반 효소 처리보다는 탈모율이 개선되었다. 이는 처리제의 농도가 진할수록 Ca⁺⁺의 활성이 증가하여 피에 더 강하게 결합되기 때문에 팽윤인 plumping은 억제되고 알칼리제의 균일한 침투로 표피의 털은 느슨하게 되고 섬유 분리는 촉진되는데 기인하는 것으로 사료된다.

Figure 4는 처리 온도에 따른 탈모 효과를 나타내고 있다. 23~32 °C의 전 범위에서 화학적 처리는 100%의 탈모율을 나타내나 다른 두 방법은 30 °C까지 완만한 증가를 보이다가 그 이후 거의 일정하게 되어 바이오-테크의 경우는 약 97%, 일반 효소 처리의 경우는 약 93%를 나타내고 있다.

Figure 5는 Ca(OH)₂의 농도가 1.0%에서 4.0%까지 변할 때 탈모율이 증가함을 보여 주고 있다. 화학적 처리의 경우 3.5% 이하에서 바이오-테크처리보다 탈모율이 낮지만 전 범위에서 1차적으로 증가하여 4%에서는 완전히 탈모되어 더 큰 탈모율을 나타내고 있다. 이때에도 바이오-테크 처리의 경우가 일반 효소 처리보다 전 범위에서 우수하였다.

Figure 6에 pH의 영향을 나타내었다. 각 처리 방법에 따라 pH의 적용 범위가 다르지만 전반적으로 pH가 클수록 탈모율이 증가되었다. 최대 탈모율은 13.2의 pH에서 화학적 처리의 경우는 100%,

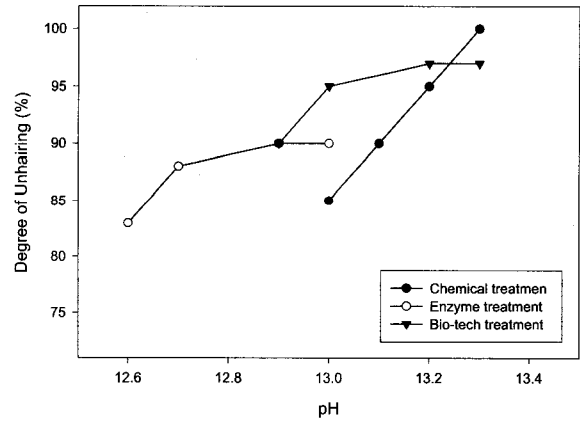


Figure 6. The effect of pH on unhairing (Conditions : Table 1).

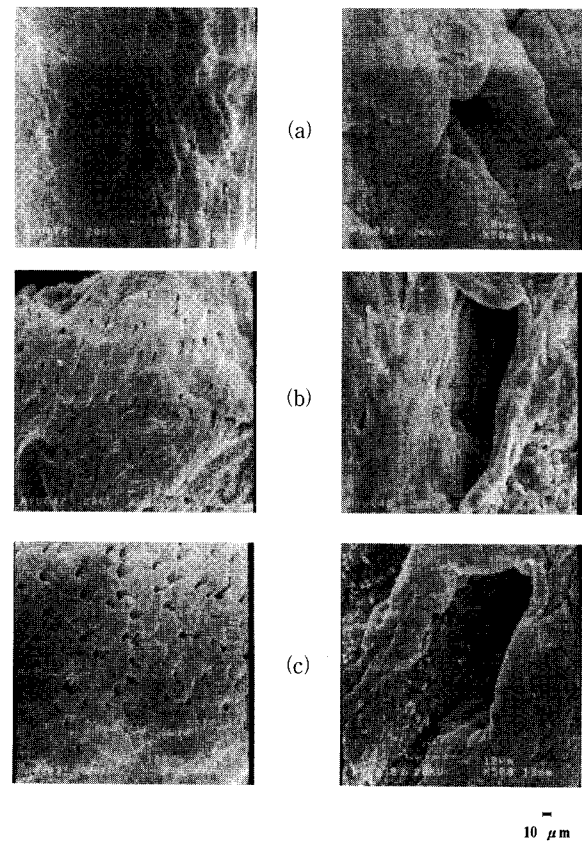


Figure 7. SEM photographs of surface of pelt : (a) chemical treatment, (b) enzyme treatment, and (c) bio-tech treatment.

바이오-테크 처리의 경우는 97%이었으며, 일반 효소 처리는 12.9의 pH에서 약 90%이었다. 이러한 차이는 화학적 처리에서는 Na⁺와 Ca⁺⁺가 공존하는 상태이고 바이오-테크 처리에서는 Ca⁺⁺만이 존재하는데 기인하는 것이다.

얻어진 나피의 표면과 단면 상태의 전자 현미경 사진을 각각 Figure 7, 8에 도시하였다. 처리 방법에 따라 모공의 확장 정도와 섬유 분리 정도가 뚜렷하게 구분되며 바이오-테크 처리의 경우에 최적의 상태를 보였다. 이는 앞의 실험 결과들을 잘 설명해 주는 것이라 생각된다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 바이오-테크 처리 방법은 종래의 두 처리 방법, 즉 화학적 처리와 일반 효소 처리의 단점을 개선하

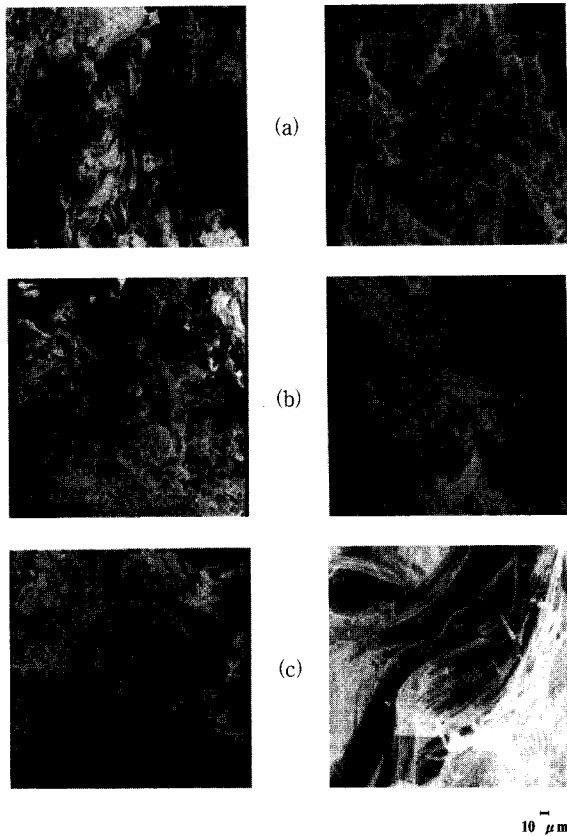


Figure 8. SEM photographs of cross section of pelt : (a) chemical treatment, (b) enzyme treatment, and (c) bio-tech treatment.

었다. 즉, 화학적 처리의 온면 손상과 털의 회수라는 측면과 효소 처리의 낮은 탈모율이 개선되어 양호한 피가 얻어졌다. 이는 단백질 분해 효소인 Lupin LE-10의 도움으로 털의 수질뿐만 아니라 각질화된 표피까지도 분해되어 시간이 갈수록 섬유 분리가 촉진되어 좀더 부드러운 피가 얻어지고, 온도를 높이면 Ca^{++} 의 활성이 커져 피에 더 강하게 결합되어 plumping이 억제되므로서 부드러우면서도 질기고 강한 구두피가 얻어진 것으로 해석된다. 이때 사용되는 $Ca(OH)_2$ 는 pH의 감소없이 plumping에 영향을 주는 동시에 균일한 석회 침투 및 확산으로 섬유 분리를 촉진시킨다. 따라서, 본 실험 범위에서 탈모 공정은 29~32 °C의 온도에서 0.4~0.5% Lupin LE-10을 첨가하여 20시간 처리하는 것이 적합한 것으로 사료된다.

3.2. 환경 측면 검토

Na_2H 와 Na_2S 를 사용하는 화학적 처리에서는 유해 가스인 H_2S 가 발생하나 효소 처리와 바이오-테크 처리에서는 이러한 화학물을 사용하지 않아 H_2S 의 발생을 방지할 수 있었다. 처리 방법에 따른 탈모 여역의 폐수 처리시의 BOD와 COD를 Figure 9에 나타내었다.

COD의 경우 화학적 처리의 경우에 비해 바이오-테크 처리에 의해 약 900 mg/L 감소하고 BOD는 약 5000 mg/L의 현저한 감소를 보이고 있다. 이는 일반 효소나 단백질 분해 효소를 이용할 경우 배출 유기 오염물의 농도가 낮아지는 것에 기인하는 것이다. 결국 바이오-테크 처리를 적용할 경우 폐수 처리가 기술적으로 용이해 짐은 물론 그 비용까지도 절감되는 효과가 예상된다[13-15].

4. 결 론

나피 제조의 전체 공정을 통하여 불 때 탈모 공정의 영향이 매

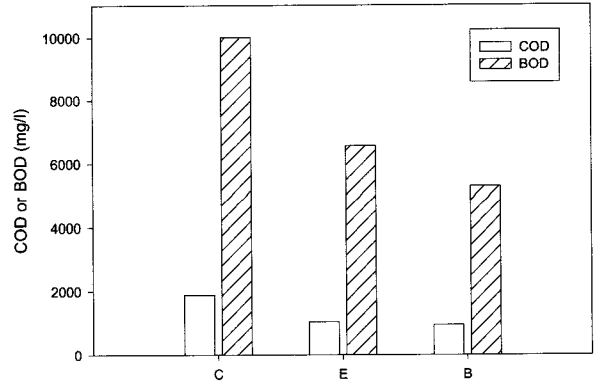


Figure 9. COD and BOD of the float after unhairing : C-chemical treatment, E-enzyme treatment, and B-bio-tech treatment.

우 큼을 확인할 수 있었다. 특히, 탈모 공정에 바이오-테크 처리 방법을 적용시 피의 물성 향상과 환경 문제 측면에서 우수한 것으로 나타났다. 피의 물성 검사는 기존의 시각 검사와 감각 검사를 탈피하여 나피 상태의 모공 확장 정도와 콜라겐 단백질 섬유 분리 정도를 분석하는 새로운 방법을 제시하였다. 나피의 물성이 유성혁(wet blue), 크러스트혁(crust leather) 및 도장혁(finished leather)의 물성에 미치는 영향에 대한 후속 연구가 요구된다. 화학적 처리와 일반 효소 처리의 경우도 한국 산업 규격에 맞는 원단혁의 정품을 얻을 수 있는 것으로 본 연구를 통하여 예상되나 작업 관리 측면을 고려할 때 향후 바이오-테크 처리로의 전환이 바람직한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. K. T. W. Alexander, *JALCA*, **83**, 287(1988).
2. D. Brady, J. R. Dungan, and A. E. Russell, *JALCA*, **85**, 334(1990).
3. E. heidemann, "Fundamentals of Leather Manufacture", Eduard Roether KG, Darmstadt, 75(1993).
4. J. N. Trapp and D. G. Bailey, *JALCA*, **77**, 120(1982).
5. 한상덕, 이종석, 조영진, 오산전문대학 논문집, **12**, 743(1992).
6. S. D. Han, J. C. Lee, J. S. Lee, D. Y. Yang, Y. J. Cho, and H. J. Kim, *J. Soc. Kor. Ind. Sys. Eng.*, **18**, 36, Dec. 30, 23(1995).
7. S. D. Han, M. Y. Kim, J. S. Lee, Y. K. Yoon, Y. J. Cho, and E. K. Lee, *J. Eng. & Technol.*, Hanyang university, **5**, 1, 185(1996).
8. F. O'flaherty, W. T. Roddy, and R. M. Lollar, "The Chemistry and Technology of Leather", Volume 1, Kriger Publishing Company, Malabar, Florida, 1(1978).
9. 서교택, 이종석, 유선중, 생산기술연구보고, 충청 전문대학 생산기술연구소, **6**, 1, 53(1995).
10. 이종석, 유선중, 오산전문대학 논문집, **15**, 439(1995).
11. 서교택, 이종석, 유선중, 생산기술연구보고, 충청전문대학 생산기술연구소, **7**, 1, 29(1996).
12. B. M. Haines, *JALCA*, **77**, 180(1982).
13. E. H. Bitcover, J. E. Cooper, and D. G. Bailey, *JALCA*, **75**, 108(1980).
14. J. E. Cooper, E. H. Bitcover, E. M. Filachione, J. W. Harlan, D. G. Bailey, and S. H. Fearheller, *JALCA*, **75**, 331(1980).
15. I. L. Chang, N. S. Zaleiko, and S. A. Peterson, *JALCA*, **77**, 7(1982).