

셀룰라아제 감량 공정의 실시간 모니터링 방법

최은경, 이명희, 정진갑*

한국생산기술연구원 에코섬유팀, *계명대학교 화학과

1. 서 론

면섬유의 성질을 개선하기 위한 방법들 중의 하나로서 cellulase에 의한 가공방법이 널리 사용되고 있다. 면섬유의 cellulase 처리는 bio-polishing이라고 불리는 면직물 및 니트의 감량 유연 가공과 jean류의 biowashing가공의 두 가지로 분류된다. 특히, cellulase 효소를 이용한 감량유연 가공공정은 의류 품목 중 큰 비중을 차지하는 T-shirt용의 면편물 고급화에 응용될 수 있으며, 기존의 목적이었던 부드러운 만짐새는 물론 직물의 표면에 있는 잔털을 제거하여 표면을 매끄럽게 하고 색상을 선명하게 할 뿐만 아니라 세탁 및 착용시 마찰에 의한 보푸라기를 방지하는데 큰 역할을 함이 증명되었다. 그러나 감량유연 가공 공정에서는 cellulose 분자의 절단에 의한 직물의 강도 저하를 수반하므로 최종 제품이 원하는 부드러운 촉감을 가지면서 의류로서의 실용성도 함께 가질 수 있도록 최소한의 강도를 유지하는 범위 내에서 감량이 일어나도록 하는 제어가 필요하다.

면섬유의 경우 cellulase에 의한 분해생성물이 cellobiose와 glucose를 주성분으로 한 환원당으로 구성되어 있으므로 이 환원당의 함량을 측정하여 감량가공장치에 적용하고자 하는 노력들이 있었다. 일본에서 제품화된 감량가공 자동 제어장치도 산화-환원반응에 근거하여 감량이 진행되면서 생성된 환원당을 분광학적인 방법으로 검출하는 것으로 보이나, 가격이 너무 고가이어서 기존의 방법을 대체하기는 힘들 것으로 생각된다.

본 연구에서는 시차굴절률 검출기 및 튜브연동식펌프를 도입하여 연속적으로 당 농도를 측정하고 그 값을 실시간으로 모니터링하여 감량률을 조절할 수 있는 감량률 모니터링 장치 및 방법에 관하여 논하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

실험에서 cellulase 효소는 novozymes사의 Cellusoft[®] L을 사용하였으며, Glucose(TEDIA), Aceticacid(Aldrich, 99.8%), Sodium acetate(Aldrich, 99+%), 3,5-Dinitrosalicylic acid(Aldrich, 98%), Phenol(Aldrich, 99+%), Sodium sulfite(Aldrich, 98+%), Potassium sodium tartrate(Sigma-Aldrich, 99%), Sodium Hydroxide(Shinyo, special grade)는 모두 구입한 그대로 사용하였다.

본 연구에서는 굴절률을 측정하기 위해서 Millipore사의 Waters R401 differential refractometer를 사용하였으며, DNS 법에 의한 환원당 측정을 위해서 Varian 사의 Cary 5000 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 사용하였다. 또한 시료중의 유기물량을 측정하기 위해서 Analytikjena사의 multi N/C 3000 TOC(Total Organic Carbon) analyzer을 사용하였으며, HPLC는 waters 사의 600S controller, 616 pump, 410 differential refractometer를 사용하였다.

2.2 감량률 모니터링 장치

본 연구에서 사용된 감량률 모니터링 장치의 모식도를 Figure 1.에 나타내었다.

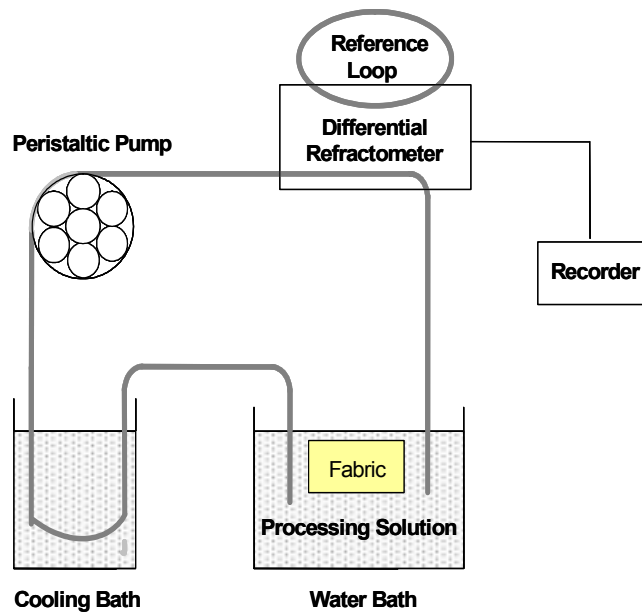


Figure 1. Schematic diagram of the laboratory scale on-line monitoring device for cellulase treatment process.

2.3 cellulase에 의한 감량가공 공정

본 실험의 모든 공정은 55℃, pH 4.5 acetate 완충용액에서 행하였으며, 액비는 1:20이 되도록 하였다. 먼저, 2g/L의 농도가 되도록 Cellusoft® L을 공정액에 넣고 일정시간동안 두어서 효소를 활성화시킨 후 시료를 주입하고 각각 5, 10, 20, 30, 45, 60분이 되면 시료를 꺼내어 95℃의 물에 두어서 효소의 활성을 없앤다. 효소로 처리한 시료는 항온항습실에 두어서 습도를 유지시킨 후 무게를 측정하여 실제 감량율을 계산한다. 천을 꺼낸 후 남은 용액은 여과하여, 여액은 HPLC, 굴절률, TOC, DNS 방법에 의하여 환원당을 측정하고, 여과된 lint는 항온항습실에서 건조시켜 무게를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HPLC를 이용한 공정액중의 당분석

60분간 처리한 cellulase 공정액의 HPLC chromatogram에서는 각각 9.7분과 7.6분에 glucose와 cellobiose에 해당하는 봉우리들이 관찰되었으며, 5.5분과 6.6분에는 cello-oligosaccharide에 해당하는 것으로 생각되는 두 개의 peak를 관찰할 수 있었다. 한편, 5.1분과 15.6분에도 두개의 봉우리가 나타나는 것을 볼 수 있었는데 이들은 효소에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

3.2 HPLC, DNS, TOC, 시차굴절계를 이용한 당분석

Cellulase 처리시간에 따른 공정액의 당농도 변화를 관찰한 결과, HPLC 측정에서 cellobiose와 glucose의 농도를 합한 값이 전체 당농도를 측정하는 굴절률 값과 비슷한 것을 관찰할 수 있었다. 한편, 이들 두 값의 차이는 cello-oligosaccharide 등에 기인한 것으로 생각된다.

비교를 위하여 HPLC 이외에도 DNS방법과 TOC를 이용하여 당농도를 측정하여 보았으며, 이를 앞에서 측정한 굴절률 값과 비교하여 보았다. TOC의 경우에는 굴절률값과 비슷한 값을 나타내었으나, DNS 방법의 경우에는 cellobiose와 glucose의 감응정도가 크게 다른 것을 볼 수 있었다.

3.3 시차굴절계를 이용한 실시간 모니터링

Figure 1.에 나타난 감량률 모니터링 장치를 이용하여 공정중의 감량가공 공정액의 굴절률 변화를 관찰하였다. 감량시간이 길어짐에 따라 굴절률이 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 당농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

시차굴절계를 이용한 실험실 규모의 실시간 감량가공 모니터링 장치를 이용하여 감량가공 공정액의 당 농도 변화를 관찰하였다. cellulase로 60 분간 처리한 경우 당농도는 0.17%에 도달하였으며, 이는 6.6% 감량정도에 해당한다. 주어진 식을 이용하여 원하는 감량치를 적당한 당농도로 전환할 수 있으며, 공정액 중의 당농도를 모니터링 함으로써 cellulase 처리공정을 제어할 수 있게 된다.

시차굴절계를 이용한 이 장치의 주요 장점은 어떠한 반응시약 없이도 자체적으로 당농도를 실시간으로 모니터링할 수 있다는 것이다. 더구나, 당의 종류에 따라 감응정도가 달라지는 DNS 방법이나 측정시간이 길어서 실시간 모니터링이 불가능한 TOC와는 달리 이 장치는 전체 당농도에 의존하므로, 환원당농도를 측정하는 다른 장치나 방법들에 비하여 더 나은 정보를 제공한다.

참고문헌

1. Achwal, W.B. "Enzymatic treatments for removal of impurities and softening of cotton" *Colourage* **40(11)**, pp. 23-24(1993).
2. Chaplin, M.F. " Monosaccharides. In *Carbohydrate analysis*(eds. Chaplin, M.F. and Kennedy, J.F.)" IRL Press, Oxford, pp. 1-36(1986).
3. Choe, E.K., Park, S.Y., Lee, B.S. and Hong, H.P. "Effect of the dyeing properties of indigo-dyed denims on their subsequent washdown characteristics" *Journal of the Korean Fiber Society* **36**, pp.687-695(1999).
4. Ellis J. "Scouring, enzymes, and softeners. In *Chemistry of the Textile Industry*(ed. Carr, C.M.)"Blackie Academic & Professional, London, pp. 249-275(1995).
5. Finch, P. and Roberts, J.C. "Enzymatic degradation of cellulose. In *Cellulose Chemistry and its Application*(eds. Nevell, T.P. and Zeronian S.H.)" Ellis Horwood Ltd., Chichester, pp. 312-343(1985).
6. Miller, G.L. "Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing Sugar" *Anal. Chem.* **31**, pp. 426-428(1959).
7. Tyndall, R.M. "Improving the softness and surface appearance of cotton fabrics and garments by treatment with cellulose enzymes" *Textile Chemist and Colorist* **24**, pp. 23-26(1992).
8. White, C.A. and Kennedy, J.F. "Oligosaccharides. In *Carbohydrate analysis*(eds. Chaplin, M.F. and Kennedy, J.F.)" IRL Press, Oxford, pp. 37-54(1986).