

산화양모의 효소처리에 의한 양모섬유의 개질 (제 1 보)

— 화학적 성질의 변화 —

김 영 리 · 유 호 선

서울대학교 생활과학대학 의류학과

Modification of Oxidation Wool Treated with Protease(Part I) — Changes of chemical properties —

Young-Li Kim · Hyo-Seon Ryu

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University

(1998. 4. 27 접수)

Abstract

The purpose of this study is the investigation of chemical properties of wool treated with oxidants and protease at low temperature. The chemical degradation of the fibers were investigated by measuring α -amino acid contents and FT-IR analysis. In addition, urea-hydrogensulfite solubility was measured to compare to the oxidation and protease treated wool.

The results were as follows.

1) By the oxidation of wool, cystine is oxidised to cysteic acid by way of the intermediate oxides, cystine-S-monooxide and cystine-S-dioxide, in this case hydrolysis catalysed by the protease catalyse. Also, α -amino acid contents is increased, and urea-hydrogensulfite solubility was lower than that of untreated wool. This chemical degradation of wool was occurred due to oxidate hydrolysis in the order of permonosulfate > dichloroisocyanuric acid > chlorine.

2) The chemical degradation of wool was accelerated by the protease treatment of oxidized wool. Oxidation of wool is considered to make the fiber more susceptible to enzymatic attack by opening disulphide bond within wool. Enzymatic attack was effectively directed to the wool oxidised by permonosulfate.

Key words: oxidized wool, protease, chemical properties, α -amino acid contents;
산화양모, 단백질분해효소, 화학적 성질, 아미노산 함량

*본 연구는 한국학술진흥재단의 박사후연수과정 연구과제로 선정되어 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

I. 서 론

양모표면의 큐티클층은 양모섬유에 우수한 보온성과 흡습성을 부여하는 반면, 양모가 사용중이나 세탁시 수축되고 촉감이 강경해지는 원인이 되고 염료화산의 장벽으로 작용하여 저온염색을 어렵게 하는 원인이 된다¹⁾. 그러므로 양모의 큐티클로 인한 이러한 문제점을 개선하기 위한 많은 연구가 행해져 왔는데²⁻⁴⁾, 이들 모두 섬유 손상과 촉감, 발수성 등과 같은 바람직한 표면특성의 파괴는 최소화하면서 큐티클을 개질시키고자 시도하였다.

Coderch등⁵⁾은 양모를 차아염소산염, peracetic acid, hydrogen peroxide, dichloroisocyanuric acid (DCCA) 등과 같은 산화제로 처리하면 시스템 결합이 파괴되어 새로운 양이온성 화합물이 형성되고 이들 반응기들에 의해 수분흡수가 증가되어 방축성과 염색성이 증가한다고 보고하였다.

Hojo⁶⁾는 양모의 산화처리시 니켈을 촉매로 사용하면 양모큐티클내의 비케라틴 단백질이 선택적으로 분해되어 양모의 기본성질을 손상시키지 않고 방축성, 염색성 및 형태안정성을 증진시킬 수 있다고 보고하였다. 그러나 소량의 중금속을 사용하는 이 방법은 환경오염, 취급상의 어려움 등의 문제를 안고 있으므로 중금속이온과 비슷한 기질선택성을 갖는 효소의 이용이 제안되고 있다.

그러나 스케일의 충분한 제거를 위해서는 긴 처리시간과 고농도의 효소가 필요하며 균일한 감량효과를 얻기 어렵고 단백질의 분해로 인해 상해를 수반하는 등의 문제가 있다^{7,8)}. 이러한 문제들은 양모섬유의 효소처리가 실용화되는데 큰 저해요소로 작용하므로 양모의 손상을 최소화시키기 위한 체계적인 연구가 필요하며, 특히 소량의 효소로 단시간 처리에 의해 섬유를 크게 손상시키지 않고 염색성, 방축성 등을 개선할 수 있는 새로운 처리방법의 개발이 필요하다.

양모의 exocuticle은 황황람이 풍부한 두개의 층으로 이루어져 있어 산화제와의 반응이 용이하므로 양모를 산화처리하면 주로 큐티클 층에서 반응이 일어나게 되며, 이러한 산화처리에 의해 양모내의 디숄파이드 결합이 산화되게 되면 양모에 대한 효소의 작용이 크게 촉진되게 될 것이다.

따라서, 본 연구에서는 양모직물을 온화한 산화조건 하에서 산화시킨 후 양모에 가장 효과적인 것으로 알려진 papain을 사용하여 효소처리함으로써, 섬유전체의 손상을 최소화 하면서 섬유표면의 소수성 부분만 효과적으로 개질하고자 시도하였다.

이를 위하여 먼저, 산화제로는 현재 양모직물에 가장 널리 사용되고 있는 chlorine, dichloroisocyanuric acid와 가공처리시 환경오염이 적어 최근 관심이 증가하고 있는 permonosulfate를 선택하여 양모를 산화시킨 후 다시 양모직물을 소량의 단백질분해효소 (papain)로 처리하였다.

이때 산화양모를 효소로 처리할 때, 산화제의 종류 및 효소처리에 따른 큐티클의 개질효과를 비교해 보고 양모의 개질에 가장 효과적이면서 섬유의 손상을 줄일 수 있는 처리방법을 살펴보았으며, 산화제 및 효소처리에 의한 양모직물의 새로운 반응기의 형성과 화학적 성질의 변화를 살펴보았다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시 료

시험포로는 메리노 양모직물(제일모직 제공)을 사용하였다. 양모직물은 dichloromethane으로 2시간 속스레 추출한 후 에탄올과 물로 반복세정하여 실온 건조하여 사용하였으며⁹⁾, 시험포의 특성은 다음과 같다.

Table 1. Characteristics of wool fabric

Material	Wool 100%
Weave	Twill(2/1)
Yarn number(Nm)	60/2×40
Fabric count(ends×picks/5 cm)	171×121
Fabric weight(g/m ²)	192

2) 시 약

실험에 사용한 산화제는 Sodium hypochlorite (Shinyo Pure Chemical Co., Ltd.: 이하 chlorine이라 함), Dichloroisocyanuric acid(Aldrich Chemical Co. Inc.) 및 Permonosulfate(Aldrich Chemical Co. Inc.)를 사용하였고, 효소는 단백질분해효소인 Papain (30000 USP-U/mg, Merck-Schuchardt)을 사용하였

으며 기타시약은 시약일급을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 산화처리

① 염소 처리

하이포아염소산나트륨용액을 증류수로 희석하여 정량의 염소용액을 준비하였다. Triton X-100(5 ml/l)를 가하고 포름산으로 pH를 3으로 조정된 염소용액(25°C, 액비 25 : 1)에 양모시료를 담근 다음, wet pick-up을 150%로 하여 30°C oven에서 1시간동안 건조하였다. 이 때 유효염소의 농도는 1.0, 1.5, 3.0%(o.w.f.)였으며 potassium iodide와 sodium thiosulfate를 사용하여 iodometric analysis로 분석하였다⁹⁾.

② Dichloroisocyanuric acid(DCCA) 처리

Dichloroisocyanuric acid을 증류수에 녹인 다음 Triton X-100(5ml/l)를 가하고 포름산으로 pH를 3으로 조정된 후, 이 dichloroisocyanuric acid용액(25°C, 액비 25 : 1)에 양모시료를 담근 다음 wet pick-up 150%로하여 30°C oven에서 1시간동안 건조하였다. 유효염소의 농도는 1.0, 1.5, 3.0%(o.w.f.)였으며 potassium iodide와 sodium thiodulfate를 사용하여 iodometric analysis로 분석하였다.

③ Permonosulfate 처리

농도를 1%, 1.5%, 3%(o.w.f.)로 변화시킨 permonosulfate 용액에 10% Triton X-100 0.5 ml를 가하고 포름산으로 pH를 3으로 조정된 후 온도 25°C, 액비 25 : 1로하여 양모시료를 담근 다음 wet pick-up 150%로 하여 30°C oven에서 1시간동안 건조하였다.

이상 산화제로 산화된 양모직물은 40 g/l sodium hydrogen sulphite로 60°C, pH 4에서 액비 20 : 1로하여 30분간 환원처리하였다¹⁰⁾.

2) 효소처리

Papain 0.1%, sodium metabisulphite 2.5 g, sodium sulphite 2.5 g, 10% 음이온계면활성제 3 ml의 용액에 미처리 양모 및 산화처리된 양모직물을 넣고 pH 6.6~6.8로 하여 40°C에서 1시간 처리하였다¹¹⁾. 처리 후 증류수로 수세하고 건조하였다.

3) 양모의 일차 아미노기의 정량¹²⁾

분쇄한 양모시료를 10 g씩 칭량하여 밀봉용 test tube에 넣고 isopropanol-증류수 혼합액(10-90 v/v) 1 ml와 피리딘-증류수 혼합액(10-90 v/v) 1 ml, 별도로

조제한 ninhydrin 용액 2 ml를 가한 후 실험관을 밀폐하여 100°C의 항온수조에서 1시간 반응시켰다. 이때 ninhydrin 용액은 sodium propionate 10.18 g, propionic acid 9.3 ml, ethylene glycol monomethyl ether 50 ml 및 ninhydrin 2 g을 증류수에 용해하여 전체 100 ml로 만들어 사용하였다.

시험관 뚜껑을 열고 흔든 후, 즉시 에탄올-증류수 혼합액(50-50 v/v) 20 ml로 희석하여 15분간 냉각시켰다.

이 용액에 증류수를 첨가하여 100 ml가 되도록 희석한 후 U.V.Spectrophotometer (Shimadzu, model UV-240)를 이용하여 570 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였는데, 양모를 첨가하지 않고 위와 동일하게 반응시킨 용액을 reference로 사용하였다.

L-leucine 표준용액(2×10⁻³M) 1 ml를 위와 동일하게 반응시키는데, L-leucine 표준용액은 isopropanol-증류수 혼합액(10-90 v/v)으로 준비하였다.

양모의 일차아미노기 함량은 다음식에 의하여 산출하였다.

$$NH_2(\mu\text{mol/g}) = \frac{\text{표준용액 1 ml중의 Leucine의 양}(\mu\text{mole})}{\text{건조시료의 중량}(g)} \times \frac{\text{시료의 흡광도}}{\text{표준용액의 흡광도}}$$

4) Urea-hydrogensulphite 용해도¹³⁾

① urea-hydrogensulfite 용액

50 g의 요소와 3 g의 sodium metabisulphite를 끓는 증류수에 용해하고 5M의 수산화나트륨 2 ml를 가하여 전량을 100 ml로 하여 사용당일 조제하였다.

요소용액은 요소 25 g을 증류수 100 ml에 용해하여 사용하였다.

② urea-hydrogensulfite 용해도

산화처리 및 효소처리한 양모직물 1 g을 취하여 110°C에서 2시간 건조하여 항온건조무게를 구하였다. 다시 산화처리 및 효소처리한 양모직물 1 g을 취하여 65±0.5°C에서 100 mL urea-hydrogensulfite 용액으로 1시간 동안 용해한 후, glass filter(G1)로 여과하여 요소용액과 증류수로 행균 다음 다시 항온건조무게를 구하여 다음 식에 의해 urea-hydrogensulfite 용해도를 계산하였다.

$$S = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100(\%)$$

S: Urea-hydrogensulfite 용해도

W₁: 용해 전 시료의 항온건조무게

W₂: 용해 후 시료의 항온건조무게

5) FT-IR 분석

미세한 분말상태로 만든 양모시료를 KBr과 혼합하여 disk로 만든 다음, Hitachi 270-30 Infrared spectrophotometer를 사용하여 spectrum을 얻었다.

III. 결과 및 고찰

1. FT-IR에 의한 새로운 반응기의 확인

세 종류의 산화제로 산화처리된 양모와 효소처리된 양모의 섬유표면의 화학적 변화를 살펴보기 위하여 FT-IR 분석을 행하였으며 그 결과가 Fig. 1과 2와 같다.

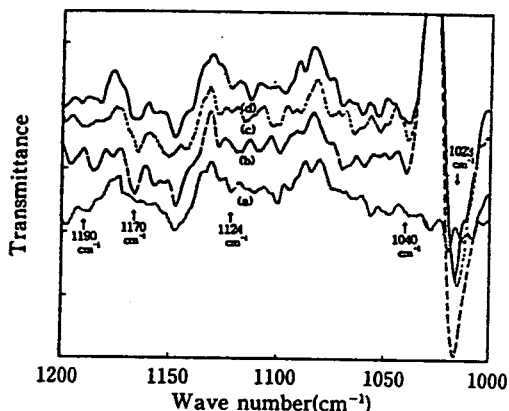


Fig. 1. IR spectra of oxidized wool.

(a) second-order derivative spectrum of untreated wool

(b) second-order derivative spectrum of wool treated with chlorine

(c) second-order derivative spectrum of wool treated with dichloroisocyanuric acid

(d) second-order derivative spectrum of wool treated with peroxomonosulfate

Oxidation treatment condition: conc. of oxidants, 1% o.w.f.; treating temp., 30°C; pH, 3.0

Fig. 1은 미처리 양모와 산화처리 양모의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 1200~1000 cm⁻¹의 특정 부분에서 스펙트럼의 변화가 나타나고 있으며 이 스펙트럼 간의 차이는 S-O bond에 기인한 것이다¹⁰⁾. 미처리 양

모와 비교하여 산화처리 양모의 IR 스펙트럼에서 나타나는 반응기를 정리해 보면 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics IR peak frequencies of sulphuroxygen groups in wool oxidised with three kinds of oxidants

Sulphur oxide	IR peak frequency(cm ⁻¹)	Mode of vibration ^{a)}
Cysteic acid	1040	S-O(ss)
	1170	S-O(as)
Cystine-S-monoxide	1070	S-O(ss)
Cystine-S-dioxide	1124	S-O(as)
Cystine-S-sulphonate	1023	S-O(ss)
	1190	S-O(ss)

a) ss: symmetric structure vibration

as: asymmetric structure vibration

Table 2를 살펴보면 1040 cm⁻¹에서 나타나는 peak는 cysteic acid이며, 1075 cm⁻¹ 및 1060 cm⁻¹과 1124 cm⁻¹에서는 각각 cystine-S-monoxide와 cystine-S-dioxide가 나타난다. 이러한 결과로부터 양모내의 시스틴 결합이 파괴되고 시스틴의 디설파이드옥사이드(cystine-S-oxide)화합물과 같은 새로운 반응기가 형성되었음을 확인할 수 있다.

이때 각각의 peak의 강도로부터 그 화합물의 농도를 알아낼 수는 있으나 흡수계수가 서로 다르기 때문에 정확한 측정이 어려우므로, 본 연구에서는 IR을 통하여 새로운 화합물의 형성만을 확인하였다.

이밖에도 1023 cm⁻¹에서 새로운 peak가 형성되며 이것은 Cystine-S-sulphonate 기(Bunte salt)의 특성을 갖고 있으며, 이 화합물의 강도는 미처리 양모와 비교할 때 현저한 증가를 나타내고 있다. 이 Cystine-S-sulphonate 기는 산화처리에 의해 시스틴 결합이 파괴되고 새로이 형성된 cystine-S-monoxide와 cystine-S-dioxide등과 같은 산화화합물의 일부가 환원처리과정에서 Bunte salts로 전환된데 기인한 것으로 보인다.

Fig. 2은 세 종류의 산화제로 산화한 양모를 소량의 효소로 처리한 후 IR 스펙트럼의 변화를 살펴본 것이다. Fig. 1의 산화처리양모와 마찬가지로 Table 2에 제시된 각각의 영역에서 스펙트럼의 변화가 나타나고 있으며 이것으로부터 Cysteic acid, Cystine-S-monoxide, Cystine-S-dioxide 및 Cystine-S-sulphonate와 같은 반응기의 형성을 확인할 수 있다.

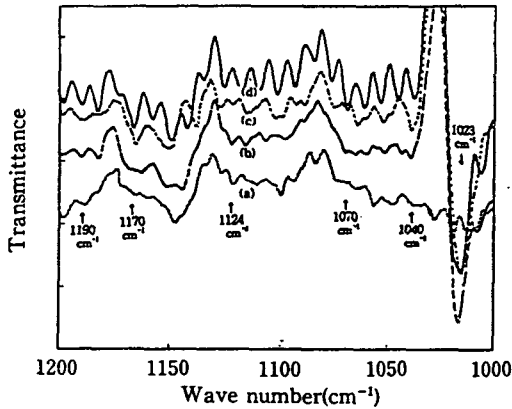
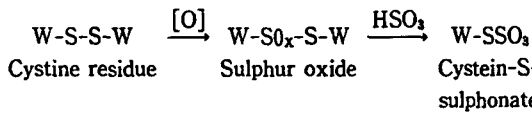


Fig. 2. IR spectra of wool treated with various oxidant followed by protease.

- (a) second-order derivative spectrum of untreated wool
- (b) second-order derivative spectrum of wool treated with chlorine followed by protease
- (c) second-order derivative spectrum of wool treated with dichloroisocyanuric acid followed by protease
- (d) second-order derivative spectrum of wool treated with peroxomonosulfate followed by protease

Oxidation treatment condition: conc. of oxidants, 1% o.w.f.; treating temp., 30°C; pH, 3.0
 Protease treatment condition: conc. of protease, 0.1% o.w.f.; treating temp., 40°C

산화양모에서의 마찬가지로 1023 cm⁻¹에서 많은 양의 Cystine-S-sulphonate 기가 나타나며, 이것은 산화처리 후 행해진 환원과 효소처리에 의해 cystine-S-monoxide와 cystine-S-dioxide 등과 같은 산화화합물 중의 일부가 Bunte salts로 전환된 것으로 보이며 그 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이러한 결과로부터 산화제는 양모표면에 있는 시스틴 잔기와 반응하여 디설파이드 결합을 파괴시키므로서 양모내에 새로운 산화반응기들과 Bunte salt를 형성하며, 이러한 디설파이드 결합의 분해는 연속된 효소처리에 의해 더욱 촉진된다는 것을 알 수 있다. 또한 본 실험의 결과가 양모표면에 한정되는 것을 볼 때, 디설파이드 결합의 파괴와 새로운 반응기의 형성은 주로 양모 표면의 고풍함유 부분인 엑소큐티클 A층과 에피큐티클

에서 기인한 것이라 생각되어 산화와 효소처리에 의한 양모표면의 화학적 변화를 확인할 수 있었다. 그러나 본 FT-IR 분석만으로는 양모표면의 자세한 구조적인 변화를 확신할 수 없으므로 일차아미노기의 함량, urea-hydrogensulphite 용해도 흡윤시간 및 SEM 등의 결과와 함께 상호보완적으로 고려하였다.

2. 일차 아미노기의 함량 변화

단백질분해효소의 촉매작용에 의한 펩티드의 가수분해 작용은 다음과 같다.

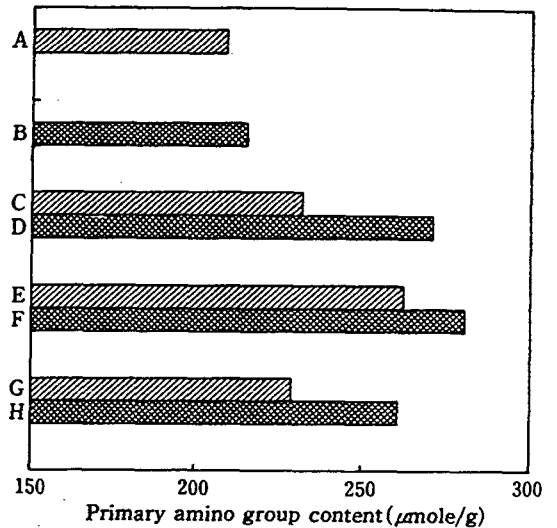
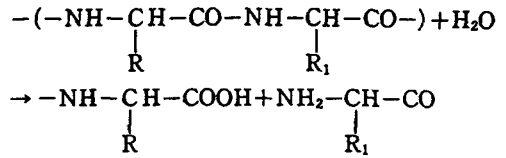


Fig. 3. Effect of protease treatment on the primary amino group content of wool treated with various oxidants.

- (A) untreated
- (B) treated with protease
- (C) treated with chlorine
- (D) treated with chlorine followed by protease
- (E) treated with dichloroisocyanuric acid
- (F) treated with dichloroisocyanuric acid followed by protease
- (G) treated with peroxomonosulfate
- (H) treated with peroxomonosulfate followed by protease

Oxidation treatment condition: conc. of oxidants, 1% o.w.f.; treating temp., 30°C; pH, 3.0
 Protease treatment condition: conc. of protease, 0.1% o.w.f.; treating temp., 40°C

위와 같이 양모의 펩티드 결합이 효소의 작용에 의해 가수분해된 말단에 카르복실기와 아미노기가 형성되면 양모내의 일차 아미노기의 함량이 증가하게 되며, 이와 같은 일차 아미노기의 함량증가를 Knott등¹²의 방법에 따라 구하였다.

Fig. 3은 산화처리된 양모와 산화처리 후 다시 소량의 효소로 처리된 양모의 일차 아미노기 함량 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 산화처리와 효소처리 모두에 의하여 일차 아미노기의 함량이 증가하였으며, 특히 효소처리만 행한 경우보다 산화 후 효소처리한 양모에서 일차 아미노기의 함량에 현저한 증가를 보이고 있다.

이것은 본 연구에서 사용된 효소가 시스테인의 존재 하에서 활성이 나타나는 SH 프로테아제인 파파인(papain)인 것을 볼 때, 산화양모의 효소처리에 의해 일차아미노기의 함량이 크게 증가하는 것은 산화처리에 의해 양모의 시스틴이 가수분해되어 Cysteic acid, Cystine-S-monoxide, Cystine-S-dioxide 및 Cystine-S-sulphonate, bunter salt 등과 같은새로운 산화반응기들을 형성함에 따라 양모에 대한 효소의 작용이 촉진되어 펩티드 결합의 가수분해가 촉진하기 때문으로 생각된다.

산화제의 종류에 따라서는 dichloroisocyanuric acid > chlorine > permonosulfate의 순으로 일차아미노기의 함량에 큰 증가를 보이고 있음을 알 수 있다.

Dichloroisocyanuric acid와 chlorine로 산화된 양모에서 효소에 의한 일차 아미노기 함량이 크게 증가한 것은 이들 산화제에 의한 산가수분해에 의해 양모의 스케일이 다소 손상되면서 이 손상된 부분사이로 효소가 확산되어 직물내부로 침투해 들어가 내섬유세포의 가수분해를 일으킴으로써 α-아미노기가 많이 생성된 때문으로 생각된다.

Permonosulfate를 사용하여 산화처리된 양모의 일차아미노기 함량은 산화처리만 행하였을 때는 그리 많지 않았으나 산화처리 후 효소처리에 의해 현저한 증가를 나타내었다. 이것은 permonosulfate의 산화작용에 의해 반응성이 증가된 양모의 표면에 효소의 작용이 집중적으로 이루어짐으로써 양모표면의 큐티클의 가수분해가 극대화 된 때문으로 보인다.

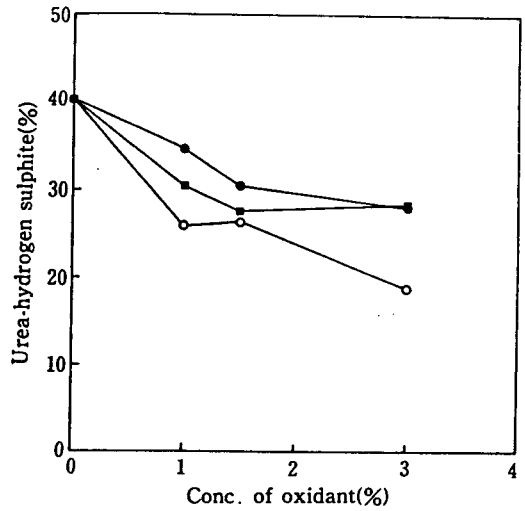


Fig. 4. Effect of oxidant treatment on the urea-hydrogen sulphite solubility of wool. Oxidation treatment condition: conc. of oxidants, 1% o.w.f.; treating temp., 30°C; pH, 3.0

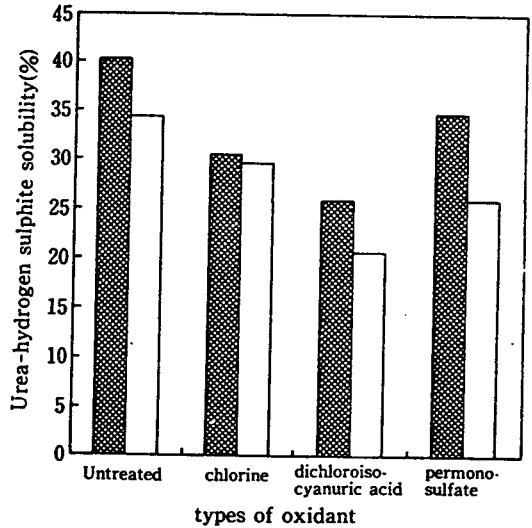


Fig. 5. Effect of protease treatment on the urea-hydrogen sulphite solubility of wool treated with various oxidants. Oxidation treatment condition: conc. of oxidants, 1% o.w.f.; treating temp., 30°C; pH, 3.0. Protease treatment condition: conc. of protease, 0.1% o.w.f.; treating temp., 40°C

3. Urea-hydrogensulphite 용해도의 변화

산화양모의 효소처리에 의한 양모내의 펩티드 결합이나 디설파이드 결합의 절단과 새로운 가교의 형성정도를 urea-hydrogensulphite 용해도로 살펴보았으며, 그 결과는 Fig. 4, 5 및 6과 같다.

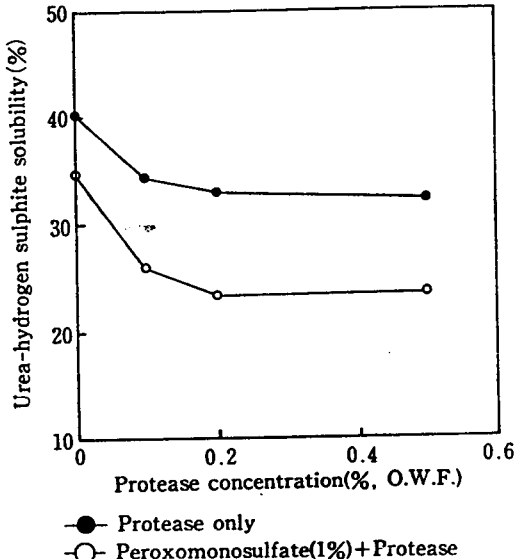


Fig. 6. Effect of protease treatment on the urea-hydrogen sulphite solubility of wool with peroxomonosulfate.

Oxidation treatment condition: conc. of oxidants, 1% o.w.f.; treating temp., 30°C; pH, 3.0
 Protease treatment condition: conc. of protease, 0.1% o.w.f.; treating temp., 40°C

Fig. 4는 양모직물의 산화처리시 사용된 산화제의 종류와 농도에 따른 urea-hydrogensulphite 용해도의 변화를 살펴본 것이다. 산화제의 농도가 증가함에 따라 urea-hydrogensulphite 용해도는 감소를 나타내며, 산화제의 종류에 따라 dichloroisocyanuric acid > chlorine > permonosulfate의 순으로 큰 감소를 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 세 종류의 산화제로 전처리된 양모직물을 소량의 단백질분해효소로 처리할 때 산화제의 종류에 따른 효소처리의 효과를 비교한 것이다. 산화처리되지 않은 양모에서도 효소처리에 의해 어느정도 urea-hydrogensulphite 용해도의 감소를 나타내고 있으며,

산화처리된 양모는 효소처리에 의해 urea-hydrogensulphite 용해도가 다시 감소를 보이고 있다. 이때 permonosulfate로 산화시킨 양모가 효소처리에 의해 가장 큰 urea-hydrogensulphite 용해도의 저하를 나타내고 있다.

Fig. 6은 효소의 농도변화에 따른 urea-hydrogensulphite 용해도의 변화를 효소로만 처리한 양모와 permonosulfate로 산화처리 후 효소처리한 양모에 대하여 살펴봄으로써, 효소처리가 양모의 화학적 변화에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 미처리양모와 permonosulfate처리 양모 모두에서 효소농도가 증가함에 따라 urea-hydrogensulphite 용해도에 감소를 나타낸다. 이때 효소농도에 따른 urea-hydrogensulphite 용해도의 감소정도는 미처리 양모에서보다 산화처리 양모에서 더욱 크게 나타났으며 특히 낮은 효소농도에서 뚜렷하였다.

산화처리에 의한 urea-hydrogensulphite 용해도의 감소는 산화제의 작용으로 인해 양모의 펩티드 결합과 디설파이드 결합이 절단되어 리시노알라닌, 란티오닌과 같은 새로운 체인간 가교가 형성된데 기인한 것으로 보인다. 또한 dichloroisocyanuric acid와 chlorine으로 처리할 때 양모의 urea-hydrogensulphite 용해도의 감소가 현저한 것은, 이 처리에 의해 양모의 펩티드 결합의 절단과 디설파이드 결합의 절단이 심하여 양모섬유의 화학적 손상이 발생하였음을 의미한다.

또한 효소처리만 행한 양모보다 산화처리 후 효소처리한 양모의 urea-hydrogensulphite 용해도가 더 낮으므로 양모에 대한 효소의 작용은 산화처리에 의해 촉진됨을 알 수 있으며, 이것은 산화처리에 의해 양모내의 디설파이드 결합이 술폰산기로 산화되게 되면 양모에 대한 효소에 의한 친핵성 반응(nucleophilic attack)이 크게 촉진되게 된 때문으로 생각된다.

IV. 결 론

산화양모를 효소로 처리할 때, 산화제의 종류 및 효소처리에 따른 큐티클의 개질효과를 비교해 보고 양모의 개질에 가장 효과적이면서 섬유의 손상을 줄일 수 있는 처리방법을 살펴보았으며, 산화제 및 효소처리에 의한 양모직물의 화학적 성질의 변화와 새로운 반응기의 형성을 살펴보았다.

실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 세 종류의 산화제로 산화된 양모직물을 단백질분해효소로 처리하면, 디술폜아이드 결합과 펩티드 결합이 가수분해 되어 양모의 표면에 새로운 산화반응기가 형성되고 일차아미노기의 함량이 증가하며 urea-hydrogensulfite 용해도가 감소되는 것으로 나타났다.

2. 효소처리로 인한 아미노기 함량의 증가와 urea-hydrogensulfite 용해도의 감소는 chlorine이나 dichloroisocyanuric acid보다는 permonosulfate로 산화된 양모에서 더욱 현저하게 나타나서, 산화제로 permonosulfate를 사용할 때 효소처리의 효과가 극대화 되는 것을 알 수 있었다. 이러한 양모섬유의 변화는 에피큐티클 및 엑소큐티클의 개질로 인한 표면장벽의 해체, 시스틴 결합의 파괴로 인한 양모섬유의 구조이완과 새로운 반응기의 생성 등을 의미한다.

3. 산화양모의 효소처리로 인한 아미노기 함량의 증가와 urea-hydrogensulfite 용해도의 감소는 양모표면의 에피큐티클 및 엑소큐티클의 개질로 인한 표면장벽의 해체, 시스틴 결합의 파괴로 인한 양모섬유의 구조이완과 새로운 반응기의 생성 등을 의미한다. 이로인해 양모내부의 가공약제나 염료등의 접근 가능성이 향상될 것으로 기대되므로 후속연구를 통해 저온염색성과 물성의 변화에 대한 자세한 고찰이 요구된다.

참 고 문 헌

- 1) 김영리, 알칼리와 cetyltrimethylammonium bromide로 처리한 양모섬유의 저온염색성 및 표면특성, 서울대학교 이학박사학위논문, pp. 1 (1995)
- 2) M. P. Mansour and L. N. Jones, Morphological Changes in Wool After Solvent Extraction and Treatments in Hot Aqueous Solutions, *Textile Res. J.* 58, 530 (1988)
- 3) P. Erra, L. Coderch, R.M. Julia, M. R. Infante and J. Garcia Dominguez, Shrinkage Modifications of Wool Fabrics by Sulphite Treatments in Aquous Organic Solvent Media: Effect of the Organic Solvent on the Internal Lipids, *Textile Res. J.*, 56, 611 (1986)
- 4) P. Erra, J. J. Garcia Dominguez, R. M. Julia and M. R. Infante, Influence of an Organic Solvent and a Cationic Surfactant on Sulphite Treatments for Preventing Shrinkage of Wool Fabrics, *Textile Res. J.*, 53, 665 (1983)
- 5) L. Coderch, A. Pinazo and P. Erra, Degradative Wool Shrinkproofing Processes: Part I. Protein Modification, *Text. Res. J.* 62, 302 (1992)
- 6) H. Hojo, Proc. 7th Int. Wool Textile Res. Conf., Tokyo, 4, 322 (1985)
- 7) A. Riva, J. Cegarra and R. Prieto, The Role of an Enzyme in Reducing Wool Shrinkage, *J. Soc. Dyer. Colourists*, 109, 210 (1993)
- 8) G. Buschle-Diller, S.H. Zeronian, N. Pan and M.Y. Yoon, Enzymatic Hydrolysis of Cotton, Linen, Ramie and Viscose rayon Fabrics, *Textile Res. J.*, 64, 270 (1994)
- 9) C. Earl and K. J. Raven, Experiments in Textile and Fiber Chemistry, *Butterworths*, 3 (1971)
- 10) F. J. Douthwaite and D. M. Lewis, The Formation of Cysteine-S-sulphonate Groups in Wool and the Effect on Shrink-resistance, *J. Soc. Dyer. Colourists*, 110, 304 (1979)
- 11) W. R. Middlebrook, H. Phillips, The Application of Enzyme to the Production of shrink-Resistant Wool and Mixture Fabrics, *J. Soc. Dyers. Colour.*, 57, 137 (1985)
- 12) J. Knott, M. Grandmaire and J. Thelen, 3-Determination of the ($\alpha + \epsilon$) Amino Group Content of Wool by Reaction with Ninhydrin, *J. Text. Inst.*, 72, 19 (1981)
- 13) IWTO Test Method 11-62(E): Method of Text for Solubility of Wool in Urea-bisulphite Solution