

## 효소를 이용한 전처리 및 가공기술

최은경, 김주혜

한국생산기술연구원 환경염색가공팀

### 1. 서 론

효소(enzyme)가 섬유산업에 도입되기 시작한 것은 면섬유의 호발에 아밀라제(amylase)가 사용되기 시작하면서 부터이다. 아밀라제는 19세기 중반부터 전분 호제를 제거하는데 사용된 효소로서 섬유산업에서 가장 잘 알려진 효소 중의 하나라고 하겠다. 이후 셀룰라제(cellulase)가 시장에 나오기까지 꽤 오랜 세월이 소요되었다. 섬유산업에의 효소의 이용은 최근 들어 급속히 증가하고 있는 추세인데 이는 유럽 선진국들의 강화된 환경규제와 눈부신 바이오 테크놀로지(biotechnology)의 발전에 기인하는 듯 하다.

현재 산업체에서 실용화되어 있는 효소는 전분 호제를 제거하는 아밀라제, 데님 워싱(denim-washing) 및 면섬유의 후가공(bio-polishing)에 사용하는 셀룰라제, 표백 후 잔류하는 과산화수소를 제거하는 카탈라제(catalase), 세제에 조제로 첨가되는 프로테아제(protease) 등이지만 이 밖에도 다양한 공정에 효소 이용 연구가 활발히 진행되고 있다. 가장 활발히 연구되어지고 있는 효소로는 단연 펙티나제(pectinase)와 퍼옥시다제(peroxidase)를 꼽을 수 있다. 펙티나제를 이용한 면의 정련공정은 효소를 이용한 섬유공정중 아마도 가장 많은 논문을 찾아 볼 수 있을 정도로 많이 연구되어졌으며, 현재 몇몇 현장에서 실용화가 추진 중에 있다. 퍼옥시다제는 섬유의 표백 및 데님워싱 그리고 염색폐수로부

터 염료를 분해하는 공정 등 다양한 방면에 효과적인 사용이 기대되고 있는 효소이다. 효소가 천연물 이어서 초기에는 천연섬유를 처리하는데만 사용되어졌으나 최근에는 합성섬유의 가공에도 이용되기 시작하는 추세이다. 에스테라제(esterase), 아미나제(aminase), 니트릴라제(nitrilase) 등이 합성섬유의 친수성을 증가시키는데 사용되는 효소들이다.

효소가 섬유산업에 적극적으로 이용되고 있는 것은 여러 가지 면에서 장점을 가지고 있기 때문이라고 할 수 있다. 그 첫째는 효소가 자연산물이기 때문에 생분해되며, 중성에 가까운 pH에서 반응하므로 화학약품과는 달리 그 처리액이 환경문제를 유발하지 않는다는 것이다. 둘째로 효소는 기질특이성을 가지고 있어서 매우 선택적으로 반응하므로 부반응으로 인한 섬유 손상이 적다. 셋째, 효소는 촉매물질로 반응에 참가하기 때문에 소량으로도 그 효과를 볼 수 있으며 반응속도가 빨라 처리시간이 단축될 뿐만 아니라 화학반응보다 저온에서 반응하므로 에너지 절약에도 기여한다고 할 수 있다.

본 논문에서는 효소를 이용한 면섬유의 전처리 및 가공 그리고 염색폐수의 처리를 중심으로 전반적인 섬유산업에 사용되고 있는 효소들을 공정별로 소개하고자 한다. Figure 1에는 일반적으로 요구되는 면섬유처리 공정을 순서대로 나열하였으며 각 공정에 사용되는 효소를 나타내었다. 아무쪼록 본 논문이 섬유처리 공정에의 효소 반응을 이해하는데 도움이 되었으면 한다.

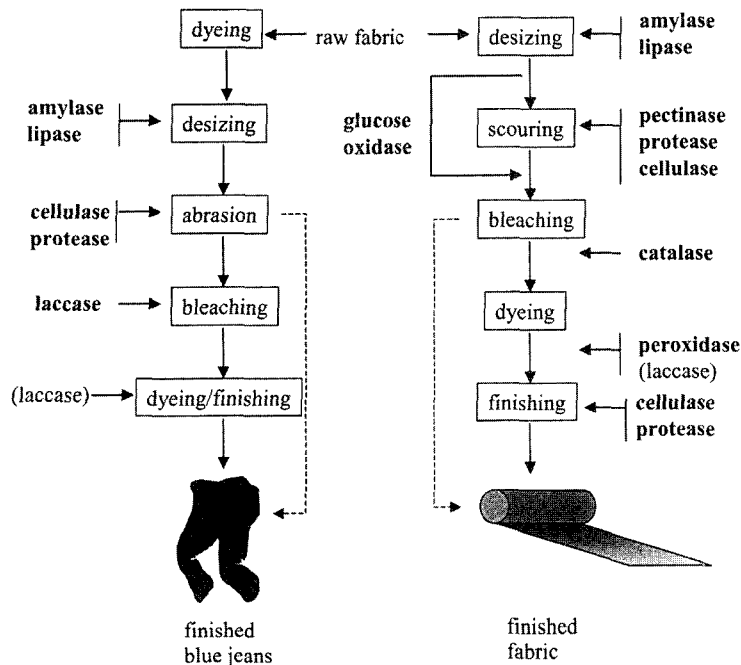


Figure 1. Enzymes using in cotton preparation.

## 2. 아밀라제를 이용한 면직물의 호발

호발(desizing)은 제직 전에 경사에 가해지는 호제를 제거하기 위한 과정으로 종래에는 산화 호발제를 사용하였으나 꽤 오래전부터 효소에 의한 호발이 행해져왔다. 호발에 사용하는 효소는 아밀라제로 이 효소는 면의 주성분인 셀룰로스에는 전혀 손상을 주지 않으며 아밀로오스 성분인 녹말 호제만을 제거한다. 이는 효소반응이 선택적으로 일어난다는 것을 보여주는 아주 대표적인 예이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 아밀로오스와 셀룰로스는 조

성 화학식이 같으나 그 입체적인 구조가 다르다. 따라서 아밀라제는 아밀로오스 분자사슬을 구성하고 있는  $\alpha$ -1,4-glucoside linkage의 가수분해에만 관여하며, 셀룰라제는 셀룰로스의  $\beta$ -1,4-glucoside의 가수분해에만 관여한다. 아밀라제는 불용성인 아밀로오스의 긴 분자사슬을 수용성인 작은 분자 사슬로 가수분해하여 섬유로부터 제거한다. 아밀라제의 활성 온도와 pH는 아밀라제의 종류에 따라 달라서 종전의 제품은 섭씨 60도 근처에서 활성이 있으며 호발시간도 10-15분이었으나, 근래에는 고온용 아밀라제의 출시로 섭씨 90도 이상에서 짧은 시간에 효

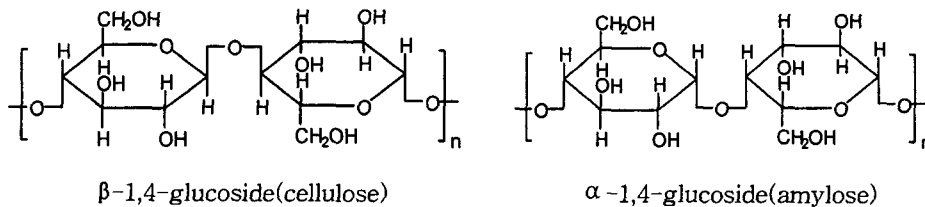


Figure 2. Structures of cellulose and amylose.



Figure 3. Waxes on the cotton surface(stained with Oil Red O).

소호발이 가능하게 되었다. 보통 전분호발제와 함께 사용되는 유제인 triglycerides는 지방분해효소인 리파아제로 분해가 가능하여 효소 호발시 리파아제를 혼합하여 사용하기도 한다[1].

### 3. 펙티나제를 이용한 면직물/편물의 정련

면섬유는 천연적으로 섬유 표면에 비셀룰로스 성분인 불순물을 함유하고 있는데, 이 불순물은 염색 가공 및 후처리 공정을 위해서 반드시 제거되어야만 한다[2]. 불순물에는 천연 지방, 왁스, 단백질, 펙틴 등이 포함되어 있는데[3] 이 불순물을 제거하는 공정인 정련은 높은 온도의 알칼리 용액에서 행해져 왔다. 알칼리를 이용한 정련은 그 효과가 우수하여 통상적으로 사용되고 있는 실정이지만 많은 문제점을 안고 있다[4]. 다량의 알칼리 사용은 정련 후 직물의 pH를 중성으로 맞추기 위해 여러 번 수세를 필요로 하여 다량의 용수를 사용할 뿐만 아니라 이로 인해 폐수량도 증가한다. 또한 알칼리 정련은 불순물을 제거할 뿐만 아니라 면섬유 자체에도 손상을 입혀 직물의 촉감을 저해하고 무게를 감소시킨다.

면섬유 정련에의 효소의 도입은 90년대 초기에 그 연구가 시작되었으며 최근 10년 동안 많은 연구가 이루어져 현재 산업화를 목전에 두고 있다. 정련은 면섬유의 천연 불순물, 특히 왁스성분을 제거하는 과정으로 초기에는 과학자들이 지방분해 효소인 리파아제를 사용하였다. 그러나 그 결과는 그리



Figure 4. Pectins on the cotton surface(stained with Ruthenium Red).

만족할만한 것이 아니었다. 이후 리파아제, 셀룰라제, 펙티나제, xylanase 등의 여러 효소가 단독 또는 혼합으로 사용되었으며 이중 펙티나제가 가장 효과가 있는 것으로 알려졌다[5,6]. 당시의 펙티나제는 산성에서 활성이 있는 것이었는데 이는 정련 시 다량의 효소를 필요로 할 뿐만 아니라 면의 특성상 산성에서 처리하는 것이 바람직하지 않으므로 보다 효율적인 알칼리 펙티나제의 개발이 요구되었다. 최근 들어 개발된 알칼리 펙티나제는 소량으로도 정련의 효과를 볼 수 있는 효과적인 효소로 알려져 있다[7-9].

그러면 왁스를 제거함으로써 면의 흡수성을 증가시키고자 함이 목적인 정련공정이 어떻게 리파아제나 셀룰라제보다는 펙티나제에 의해 효과적으로 이루어지는 것일까? 이는 면섬유의 최외곽을 이루고 있는 큐티클층의 물리적 구조를 봄으로써 그 해답을 얻을 수 있다[10]. 큐티클층의 최외곽에 위치한 왁스는(Figure 3) 면섬유 표면 전반에 위치한 펙틴(Figure 4) 사슬에 의해 셀룰로스 표면에 붙어 있다(Figure 5). 다시 말하면, 펙틴이 왁스와 셀룰로스를

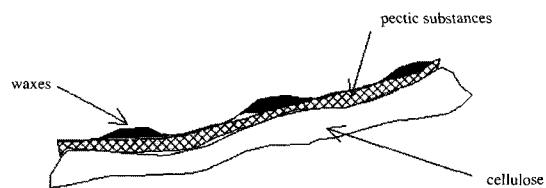


Figure 5. Diagram of cotton surface.

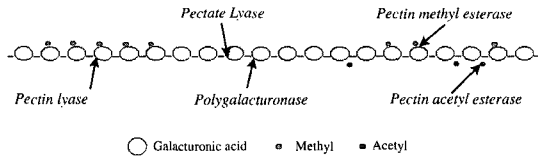


Figure 6. Enzymes degrading pectic substances.

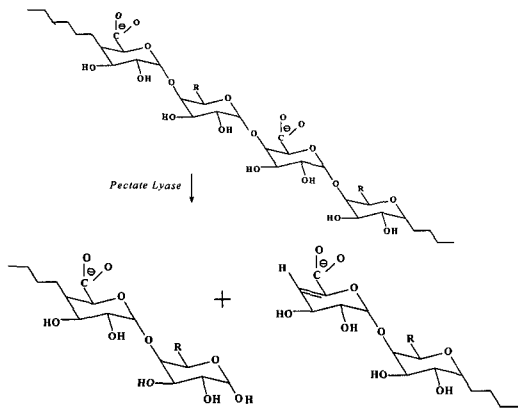


Figure 7. Degradation of pectin by pectate lyase.

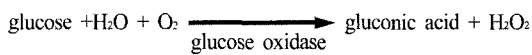


Figure 8. Generation of hydrogen peroxide by glucose oxidase.

연결하는 가교라고 할 수 있겠다. 그러므로 이 펙틴층을 분해시켜 제거하면 거기에 붙어있는 왁스는 자연히 제거되기 마련이다.

펙티나제의 종류는 효소의 활성 자리에 따라 pectin lyase, pectate lyase, polygalacturonase, pectin methyl esterase, pectin acetyl esterase 등으로 구분되어진다(Figure 6). 이중 면의 정련에 사용되어지고 있는 알칼리 펙티나제의 성분은 pectate lyase로 *Bacillus bacteria*로부터 생성되는 endo-type의 효소이다. 이 효소는 Figure 7과 같이 펙틴의 가수분해에 참여하여 펙틴 사슬을 분해시킨다. 이 효소의 활성은 pH 8.2, 55도에서 최대인 것으로 알려져 면의 정련에도 이 조건이 권장되어 사용되어 왔다. 그러나 최근의 실험결과에 따르면, 단순히 펙틴을 분해하는 이 조건에서는 정련이 효율적으로 행해지지

않음을 볼 수 있었다. 효율적인 정련을 위해서는 면으로부터 분리된 펙틴과 왁스가 섬유 표면에 재부착 되는 것을 방지하기 위한 emulsification 과정이 정련공정에 수반되어야 한다고 보고되었다[10].

정련의 효과는 펙틴의 제거율 또는 직물의 흡수성으로 측정된다[4, 11]. 펙틴의 제거율은 알칼리 정련이 우수한 반면, 직물의 흡수율은 효소 정련이 우수한 것으로 나타났다. 또한 효소 정련한 직물은 섬유 손상이 없어 무게 감량이 적으며[12], softness도 알칼리 정련에 비해 월등히 우수하여[13] 유연제 처리가 필요하지 않다. 알칼리 정련에 비해 효소 정련의 장점은 무엇보다도 처리시간의 단축과 사용용수의 절감에 있다고 하겠다. 효소 반응은 화학반응에 비해 낮은 온도와 중성에 가까운 pH에서 이루어지며 반응시간도 짧아 에너지가 절약될 뿐만 아니라, 알칼리 정련과는 달리 처리직물이나 처리액을 중화할 필요가 없으므로 수세수가 다량 절감되고 따라서 폐수가 감소한다. 또한 효소는 자연물이므로 폐수처리의 부담도 없게 된다.

#### 4. 글루코스 옥시다제를 이용한 과산화수소의 생성-표백에 사용

글루코스 옥시다제(glucose oxidase: GOD)는 포도당을 산화시켜 gluconic acid와 과산화수소를 생성하는 공정(Figure 8)에 사용하는 효소로서[14], 섬유공정에서는 호발로 생성된 포도당을 이용하여 섬유의 표백에 사용되는 과산화수소를 생성할 목적으로 사용된다. 이는 호발 폐액을 재활용한다는데 그 의미가 있으며 나아가 호발-정련-표백으로 이어지는 바이오 전처리 공정의 확립에 기여한다고 하겠다. 글루코스 옥시다제를 이용하여 과산화수소를 생성하는데는 첨가되는 산소의 농도 및 속도가 가장 중요한 요인으로 작용하지만 반응 용액내에서의 과산화수소의 안정성 역시 과산화수소의 농도를 결정하는데 중요하다. 수소이온농도를 보정하기 위해 첨가되는 수산화나트륨의 양은 계속 증가하나(반응이

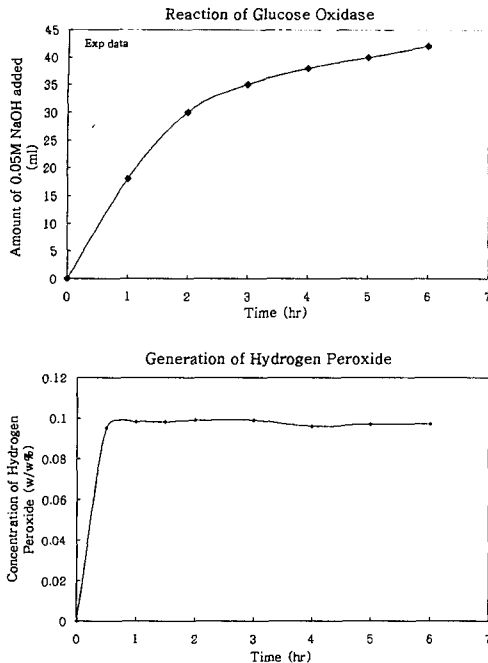


Figure 9. Stability of hydrogen peroxide in the reaction liquor.

계속적으로 진행됨을 의미함) 과산화수소의 생성은 어느 정도 이상에서는 증가하지 않는 것을 볼 수 있는데(Figure 9), 이는 과산화수소의 생성반응이 완료되었다기 보다는 생성되는 속도와 분해되는 속도가 같아서 일정한 농도를 유지하는 것을 의미한다 [15].

연구 초기에 발표된 논문에 의하면 글루코스 옥시다제를 이용하여 생성된 과산화수소로의 표백이 만족할만한 백도를 얻을 수 없는 것으로 나타났다. 그 이유는 두가지로 추측되고 있다. 첫째는 잔류하는 포도당이 면직물의 산화를 방지하는 안정제로 작용하여 표백을 방해했을 가능성이 있다. 둘째는 반응 후 활성을 잃은 효소 단백질이 면직물의 표면에 부착되어 표백반응을 저해했을 가능성이 있다. 위와 같은 가능성을 배제하기 위해 효소의 고정화가 시도되었다[16-19]. 고정화된 효소(immobilized enzyme)를 사용하여 생성된 과산화수소의 농도는 고정화되지 않은 효소(free-enzyme)를 이용하여 생성된 과산화수소의 농도와 큰 차이를 보이지는 않

았다. 그러나 전자의 과산화수소를 이용하여 표백한 직물의 백도는 후자를 이용하여 표백한 직물의 백도보다 높아 거의 기존 공정으로 표백된 직물의 백도에 근사한 값을 나타내었다[20]. 또한 효소의 고정화로 효소를 3~5회 재사용할 수 있어서 경제적인 측면에서도 효소의 고정화는 매우 중요하다고 할 수 있다.

### 5. 카탈라제에 의한 잔류 과산화수소의 제거

면직물의 전처리 공정 마지막 단계인 표백은 과산화수소를 사용하여 알칼리 조건에서 행해진다. 산업체 현장에서는 대부분 과량의 과산화수소를 사용하게 되는데, 표백 후 염색을 위해서는 잔류한 과산화수소는 반드시 제거되어야 하므로 다량의 용수를 이용하여 표백한 직물을 세척한다. 따라서 많은 양의 용수가 사용될 뿐만 아니라 폐수량도 증가된다[21].

카탈라제는 천연에 풍부한 효소로 과산화수소를 물과 산소로 분해시키는데, 이 효소의 반응 속도는 대단히 빨라서 1분 내에 1몰의 카탈라제가 5억개 분자의 과산화수소를 분해시킨다고 알려져 있다. 따라서 카탈라제를 사용하여 표백 후 잔류하는 과산화수소를 제거하면 여러 번의 수세에 소요되는 에너지, 용수, 시간을 절약할 수 있어 경제적이다. 카탈라제의 최적 활성조건은 섭씨 20~50 °C, 중성 pH 인데 표백용액은 고온의 강한 알칼리 상태이어서 표백용액을 효소를 사용하여 처리하기 위해서는 이 표백용액에 효소가 적응할 수 있도록 하는 조치가 필요하다. 그 한가지 방법은 효소를 어떤 지지체에 고정하는 방법이다. 이 방면에 다양한 연구가 이루어지고 있는데, 그 중 카탈라제를 알루미늄에 공유 결합으로 고정시킨 것이 효소의 안정화에 큰 효과가 있는 것으로 나타났다[22].

### 6. 퍼옥시다제를 이용한 염색폐액 내의 염료 제거

염색 폐수는 시각적으로 관찰되는 색도 때문이기도 하지만 높은 COD 및 BOD와 수중생물을 위협하는 독성을 함유하고 있어 규제 대상이 되고 있는 실정이다[23]. 과거 수십년동안 잔류 염료들을 제거하기 위해서 흡착, 이온교환수지, 전기적 응집, 막여과, 오존 등이 시도되었으나 설치비용이 고가인데다 특정 염료에만 효과를 보였기 때문에 실제 현장적용은 미비한 상태이다[24]. 염료중에도 특히 방향족을 포함하는 염료들은 일반적으로 분해가 느려 더욱 문제가 되고 있다.

리그닌(lignin)을 분해하는 효소인 백색부후균(white-rot fungi)은 분해하기 어려운 방향족 유기화합물, 아조결합, 클로로페놀 등을 분해할 수 있어 다방면에서 연구되어지고 있다[25]. 백색부후균이 생산하는 효소는 laccase, lignin peroxidase(LiP), manganese peroxidase(MnP)의 세가지가 있는데, 이중 라케이즈가 가장 주된 효소로서 페놀 또는 비페놀 화합물을 산화시키는데 촉매로 작용한다. 라케이즈는 또한 적절한 mediator를 선택해서 사용할 경우 그 사용범위 및 효과가 증감되어 표백뿐 아니라 펄프제지산업, 독성 페놀류의 제거, 리그닌의 분해, 천연 주스에서 페놀량을 검출하는 바이오 센서등 다방면에 유용하게 사용될 수 있는 효소이다. 특히 라케이즈는 합성염료의 약 50%를 차지하는 아조염료를 분해하는 능력이 탁월하여 염색폐수를 제거하는 용도로 많이 연구되었다[26]. 보고된 연구논문에 의하면 라케이즈 역시 지지체(activated agarose)에 고정되었을 경우 10회 재사용에도 85%, 3개월의 사용에도 70%의 활성도를 유지하는 것으로 나타났다. 또한 이 논문에서 사용된 라케이즈의 free enzyme이 실험에 사용된 38종의 염료중 13종의 염료를 분해한데 반해 mediator를 사용하였을 경우에는 26종의 염료를 분해하는 것으로 나타나 mediator의 역할이 라케이즈의 효율을 증가시키는데 크게 기여함을 입증하였다.

라케이즈와 마찬가지로 LiP와 MnP도 염료를 분

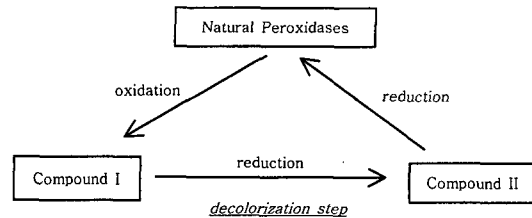


Figure 10. The catalytic cycle of P.chrysosporium LiP and MnP.

해하는데 효과가 있는 것으로 알려졌다. 이들의 염료분해 작용은 촉매 반응 사이클(Figure 10)에 의해 행해진다. 곰팡이에 의해 생성된 과산화수소는 본래의 효소(native enzyme)을 산화시켜 산화된 상태(oxidized state)의 compound I을 생성한다. compound I은 환원반응을 통해 두번째 산화된 상태인 compound II를 형성하였다가 다시 본래의 효소로 되돌아간다. 아조 염료는 compound I을 compound II로 환원시키며 이 과정에서 염료는 산화되며 분해되어 색을 잃게 된다. compound II는 veratryl alcohol(3,4-dimethoxy benzylalcohol)에 의해 본래의 효소로 되돌아가는데 만약 이 물질이 없을 경우 compound II는 본래의 효소로 되돌아가지 못하고 축적되며 사이클은 여기서 중지되고 염료의 분해 또한 이루어지지 않는다. 그러므로 LiP의 경우에는 염료분해를 위해 곰팡이의 생육과 veratryl alcohol이 반드시 필요하다. 그러나 MnP의 경우에는  $Mn_2^+$ 가 compound II를 환원시켜 본래의 효소로 되돌리는 효과가 있어 사이클을 완성하는데 도움을 준다 [24].

peroxidase의 이와 같은 촉매 사이클은 비선택적 이어서 여러 가지 종류의 염료를 분해하는데 효율적이라고 할 수 있다. 또한 이 효소들과 같이 곰팡이에 의한 염료의 분해는 산화에 의한 것으로 아조 염료를 질소 분자의 형태로 분해한다. 이와는 달리 박테리아에 의한 염료의 분해는 환원에 의해 독성이 있는 방향족 아민으로 분해된다. 이런 이유로해서 곰팡이에 의한 염료의 분해는 박테리아에 의한 것보다 안전하다고 할 수 있다.

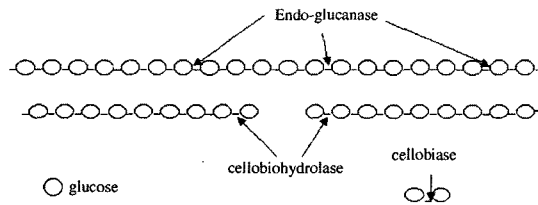


Figure 11. Cellulase actions.

## 7. 셀룰라제를 이용한 추가공

### 7.1. Bio-polishing

셀룰라제는 직물의 표면에 있는 잔털(fuzzy fiber)를 제거하여 표면을 매끄럽게 하고 색상을 선명하게 할 뿐만 아니라 보푸라기 형성을 억제하는 효과를 나타내는데, 이 잔털 제거 공정을 bio-polishing이라 한다. 셀룰라제(whole cellulase)는 endo-glucanase(EG), cellobiohydrolase(CBH)와 cellobiase의 3종류로 구성되어있다[27,28]. endo-glucanase는 셀룰로스 분자 사슬에 무작위로 작용하여 가수분해시키며, exo-type인 CBH는 cellulose 체인의 말단을 분해한다. cellobiase는 cellobiose를 glucose로 분해시키는 작용을 한다(Figure 11). 셀룰라제에 의한 잔털 제거의 과정을 살펴보면, 먼저 EG가 셀룰로스 체인을 끊고 그 다음 CBH가 그 끊어진 끝에 작용하여 cellobiose를 체인으로부터 분리해 낸다. 그 다음 cellobiase는 이 cellobiose를 glucose로 분해시킨다. 이 반응은 교반에 의해 효과가 증가하게 되는데, 이는 교반으로 인해 끊어진 체인의 끝(microfibril)이 섬유 표면으로 돌출되어 CBH의 작용을 용이하게 하여 주기 때문인 것으로 분석된다. 아울러 교반으로 인해 섬유에 부착되어 있는 EG를 떨어뜨려 다른 부분에 작용하게 함으로써 EG의 활성에도 영향을 미친다고 볼 수 있다. 이와 같이 효소는 각기 그 활성자리가 다르므로 요구되는 물성을 내기 위해 이들 효소들을 단독으로 또는 혼합된 형태로 사용할 수 있다. 일반적으로 bio-polishing의 목적으로는 혼합된 형태의 셀룰라제가 가장 많이 사용되는데 이들의 혼합비에 의해 섬유의 감량을 조절하여

기대하는 효과를 얻을 수 있다. 또한 셀룰라제는 산성에서 활성을 보이는 산성 셀룰라제와 중성에서 활성을 보이는 중성 셀룰라제가 있는데, 그 활성에는 차이가 있어 용도에 맞는 선택이 필요하다. 일반적으로 산성 셀룰라제는 활성이 매우 강해 짧은 시간에 효과를 볼 수 있는 반면 반응조절이 어려우며 중성 셀룰라제는 천천히 반응하여 처리시간이 길어지나 반응조절이 용이하다.

### 7.2. 형태안정 가공

면섬유는 구조 특성상 건조시 섬유가 주저앉으며 꼬임을 형성하여 수축하는 성질이 있다. 이와 같은 성질은 셀룰라제를 이용하여 외곽에 있는 셀룰로스 체인을 부분적으로 분해시켜 장력을 줄여줌으로서 개선이 가능하다. 셀룰라제 처리시 형태안정성이 5~10% 증가한다고 보고된 바 있다[29].

### 7.3. 데님워싱

데님에 낡은 느낌을 주기 위해 행해지는 stone-washing은 이미 20여년 전에 셀룰라제에 의해 이루어지기 시작하였다. 셀룰라제는 데님 표면의 셀룰로스를 분해시켜 제거하는데 이때 염료가 같이 제거되면서 낡은 색으로 바뀌게 된다. 산성 셀룰라제에 의한 denim-washing은 그 효과면에서 탁월하고 경제적이거나 제거된 염료의 재부착으로 인한 backstaining이 문제점으로 제기되었다[30].

염료의 재부착은 셀룰라제가 셀룰로스를 분해하기 위해 섬유에 부착-탈착을 반복하는 과정에서 처리액중의 분리된 염료를 다시 섬유로 운반하는 작용에 의해 일어난다고 보고된 바 있다. 그러나 Genencor의 학자들은 셀룰라제에 의한 데님워싱중의 염료의 재부착이 셀룰라제에 함유된 단백질에 의해 가속화된다는 사실을 발견하였다[31]. 이 학자들은 셀룰라제의 데님워싱중 프로테아제를 첨가하면 염료의 재부착을 상당히 감소시킬 수 있다고 발표하였다. 또한 이들은 프로테아제를 사용하였을 경우 염료의 재부착으로 인한 밋밋하고 색차가 없었

던 기존의 셀룰라제 처리에 의한 데넬에 비해 색차 대비가 선명한 데넬이 얻어질 수 있다고도 하였다.

최근에는 데넬의 염색에 사용되는 인디고 염료를 분해함으로써 데넬을 워싱하는 새로운 방법이 시도되고 있다. 이 공정에 사용하는 효소는 라케이즈로 이 효소는 인디고 염료를 분해하는데 효과적인 것으로 알려졌다[32]. 라케이즈를 사용하여 데넬 워싱(또는 표백)을 할 경우 셀룰라제와는 달리 셀룰로스에는 손상을 입히지 않아 직물의 강도를 저하시키는 것을 방지할 수 있다.

**8. 기타 천연섬유에의 효소 응용 예**

**8.1. 프로테아제를 이용한 견의 정련**

견섬유는 세리신과 피브로인으로 구성되어 있는데, 견 특유의 광택과 유연성을 얻기 위해서는 세리신을 제거하여야 한다. 세리신은 기존에 세제와 화학약품을 통해 제거되어 왔는데 이는 세리신을 제거할 뿐만 아니라 피브로인에도 손상을 입혀 과중한 감량(weight loss)과 아울러 환경적인 측면에서도 바람직하지 않다. 효소를 이용하여 견을 정련할 경우 낮은 온도에서 짧은 시간에 세리신만을 제거할 수 있어 경제적이며 지나친 중량감소도 줄일 수 있다[33].

**8.2. 프로테아제를 이용한 모섬유의 축융방지가공과 리파아제를 이용한 염색성의 증가**

모섬유는 천연적으로 그 표면에 스케일(scale)을 갖고 있어 잦은 마찰과 세탁으로 수축을 일으킨다. 모직물의 수축을 방지하기 위해서는 chlorine 등의 약제를 사용하여 이 스케일을 제거하거나 실리콘 등을 사용하여 코팅을 한다. 화학약품을 써서 스케일을 제거할 경우 축감이 거칠어지는 단점이 있으며 코팅의 경우에는 고가의 특별한 설비가 필요하다[34].

프로테아제는 단백질의 peptide 결합을 분해하여 천연 케라틴을 제거하는 효소로 모섬유의 스케일을 제거하여 수축을 방지할 뿐만 아니라 표면을 매끄럽게 함으로써 광택도 증가시키는 효과를 나타낸다

[35]. 또한 질이 낮은 모섬유의 경우 프로테아제 처리로 축감을 개선하여 캐시미어와 같은 제품을 생산할 수도 있다.

모섬유는 그 표면이 소수성 리피드로 덮여 있기 때문에 수용성 염료 친화력이 낮은 단점이 있다. 모섬유를 리파아제(lypase)로 처리하면 이 소수기가 분해되어 염료 친화력이 증가됨을 볼 수 있다. 또한 프로테아제는 섬유 표면 뿐만 아니라 섬유 내부에도 작용하여 단백질을 어느 정도 분해함으로써 섬유 내 염료 확산을 용이하게 하여 염색성을 증가시킨다. 그러나 지나친 효소 사용은 모섬유의 강도를 떨어뜨릴 수 있는 단점이 있다.

**8.3. 펙티나제를 이용한 마섬유의 정련**

마는 줄기 식물로 그 단면은 Figure 12에 나타난 바와 같다. 이 중 섬유로 사용되는 부분은 인피섬유로서 마섬유를 얻기 위해서는 이 부분을 줄기로부터 분리하여야 한다. 이 과정을 침지(retting)라고 부른다. 침지는 전통적으로 물속에서 하는 water retting과 줄기를 밭에 누어놓고 이슬을 맞혀서 하는 dew retting에 의해 이루어진다. water retting은 펙틴을 분해하는 bacteria에 의해 이루어지는데, 발효 부산물이 환경오염을 유발하고 건조시키는데 많은 비용이 들기 때문에 사용이 거의 중단된 상태이다. 현재 많이 사용되고 있는 dew retting은 곰팡이에 의해 이루어지는 것인데, 지형에 따라 달라지는 이슬량이나 온도 등에 의해 영향을 받기 때문에 water retting에 비해 거칠고 질이 낮은 마섬유를 생산하는 단점을 가지고 있다[36].

이러한 단점을 극복하고 dew retting을 대체하기 위해 효소를 이용한 침지가 1980년대 유럽에서 시

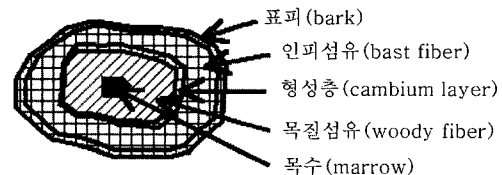


Figure 12. Cross-section of flax.



작되었다. 인피섬유에 있는 마섬유는 불용성 펙틴으로 서로 접착되어 있는데 섬유로 사용하기 위해서는 이 불용성 물질을 제거하여야 한다. 마의 침지를 목적으로 시판되는 효소는 셀룰라제, 헤미셀룰라제(hemicellulase), 펙티나제가 혼합된 것이다. 다른 공정에서의 효소의 도입보다 펙티나제의 사용은(정련에서와 마찬가지로) 그 처리 방법과 조제에 따라 효과가 현저하게 차이가 나기 때문에 실용화되는 데는 많은 시간이 소요된다. 마의 침지 효소도 면의 정련 효소와 마찬가지로 시판되기 시작하는 때 되었으나 아직까지 실용화 단계에는 이르지 못하고 있다. 그러므로 이 분야에서도 공정을 개발하기 위한 노력이 끊임없이 이루어지고 있다[37,38].

## 9. 합성섬유에의 효소 응용 예

대표적인 합성섬유의 하나인 폴리에스터는 직물 자체가 뻣뻣하고 그 구조상 소수성기를 함유하고 있기 때문에 흡수성이 적어 착용감이 떨어진다. 이 성능을 개선하기 위해 많이 사용되고 있는 방법이 알칼리를 이용한 감량가공이다. 그러나 폴리에스터의 알칼리 감량가공은 다량의 알칼리를 사용하여야 함으로 폐수부하량이 대단히 많은 환경오염가공으로 간주된다. 에스테라제(esterase)는 ester bond를 분해하는데 관여하는 효소로서 폴리에스터의 감량가공에 사용이 기대된다. 이와 같은 맥락에서 아직은 연구단계에 있지만 폴리아미드섬유와 폴리아크릴 섬유의 흡수성을 향상시키기 위해 아미다제(amidase)와 니트릴라제(nitrylase)의 사용이 시도되고 있다[39].

## 10. 기타 응용예

### 10.1. 프로테아제 또는 에스테라제를 이용한 DP 가공직물의 강도회복

면직물은 흡수성이 좋고 따라서 염색성도 좋으며 여러 가지 의복으로 착용시 많은 장점을 가지고 있

지만 합성섬유에 비해 구김이 잘 생기는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 행해지는 것이 형태안정 가공(durable press finish)이다. 형태안정가공은 오랜 역사를 갖고 개선되어 왔는데 현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 dimethylol dihydroxy ethylene urea (DMDHEU)이다. 이 수지는 셀룰로스 체인간에 가교를 형성하여 섬유가 뒤틀리거나 구김에 의한 변형을 다시 원상으로 회복시키는 역할을 함과 동시에 구김의 원인이 되고 있는 수소결합을 방해함으로써 구김을 방지하게 된다. 이 DP 가공은 직물의 유연성을 증가시켜 주름을 방지하는 효과는 있으나 직물의 강도를 저하시키는 단점을 가지고 있다. 직물의 강도가 저하되는 원인은 가교결합에 의해 셀룰로스 체인간에 유동성이 없어졌기 때문이다.

이 DP 가공직물의 유연성은 그대로 유지하면서 강도회복을 피하기 위해서 효소 사용이 시도되었다 [40]. 효소를 이용하여 이 목적을 달성하고자 하는 것은 다음의 기본 원리에 기초한 것이다. 섬유 내부에 존재하는 가교결합은 그대로 남겨놓으면서 표면에 존재하는 가교결합의 일부를 제거하여 표면의 셀룰로스 체인간의 유동성은 증가시켜 강도를 회복하면서도 내부에 존재하는 가교결합에 의해 유연성을 유지시켜 주는 원리이다. 효소로는 프로테아제가 선택되었는데 이는 DMDHEU의 결합중에 amide linkage가 존재함으로 이를 분해하여 가교결합을 제거하기 위함이다. 실험 결과에 의하면 프로테아제 처리한 직물의 유연성은 DMDHEU 처리시 실리콘 유연제를 첨가한 것과 유사하며 강도는 5~10% 회복되는 것으로 나타났다. 이는 처리한 DMDHEU의 농도와 후처리 시 사용한 효소의 농도에 따라 그 효과가 달라질 수 있으므로 최적조건을 찾기 위한 노력이 요구된다.

### 10.2. 헥소키나제를 이용한 면의 개질

헥소키나제(hexokinase)는 phosphoryl을 adenosine-5'-triphosphate(ATP)로부터 셀룰로스의 6-hydroxyl 그룹으로 전이하는데 참여하는 효소로서 셀룰로스

에 phosphorylation을 시켜 직접 염료에 대한 면섬유의 친화력을 향상시킬 목적으로 사용된다. 이는 셀룰로스가 phosphorylation되었을 경우 반응성이 증가하는 것에 기초한 것이다. phosphorylation된 면섬유를 직접 염료로 염색하였을 경우 염료 흡진율은 처리하지 않은 것에 비해 10% 정도 증가함을 볼 수 있다. 또한 처리된 직물은 방염효과도 있는 것으로 나타나 앞으로 많은 연구가 기대된다.

### 10.3. 라케이즈를 이용한 모섬유의 염색

라케이즈는 conjugated 되어 있는 큰 분자(염료 등)를 분해하는데 참여할 뿐만 아니라 작은 분자의 합성에도 참가하는 효소로서 고분자나 염료의 합성에 사용이 가능하다. 그러므로 라케이즈는 모섬유 특히 모발의 염색에 사용 가능성이 검토되고 있다. 염색을 위한 반응물질로는 hydroquinone, catechol, dopamine, guaiacol 등의 phenolic compound들이 사용된다. 이 방법의 주요 장점으로서는 작은 분자들을 사용하므로 침투가 좋아 진한 색을 낼 수 있으며 그렇기 때문에 견뢰도가 좋다는 것이다.

## 11. 결 론

효소의 섬유산업에의 응용은 여러 가지 면에서 장점을 지니고 있다. 천연원료인 효소는 환경적 측면에서 그 사용이 바람직하며 처리 시간이 짧고, 반응온도가 낮아 에너지 절약에도 기여할 수 있다. 그러나 이러한 환경적, 경제적인 측면에서 보아도 효소이용의 가장 큰 장점은 처리 시 섬유 자체에 손상을 입히지 않아 섬유 고유의 특성을 보존할 수 있다는 것일 것이다.

### 참고문헌

1. N. K. Lange, *Textile Chemist and Colorist*, **29**(6), 23(1997).
2. G. Buschle-Diller, Y. E. Mogahzy, M. K. Inglesby, and S. H. Zeronian, *Textile Res. J.*, **68**(12), 920(1998).
3. M. M. Hartzell and Y-L. Hsieh, *Textile Res. J.*, **68**(4), 233(1998).

4. M. K. Traore and G. Buschle-Diller, *Book of Papers*, AATCC International Conference & Exhibition, 183(2000).
5. Y. Li and I. R. Hardin, *Textile Chemist and Colorist*, **29**, 71(1997).
6. J. Buchert, J. Pere, A. Puolakka, and P. Nousiainen, *Book of Papers*, AATCC International Conference & Exhibition, 493(1998).
7. N. K. Lange, *Book of Papers*, AATCC International Conference & Exhibition, 463(1998).
8. J. N. Eters, A. K. Sarkar, L. A. Henderson, and J. Liu, *AATCC REVIEW*, **22**(2001).
9. D. K. Durden, J. N. Eters, A. K. Sarkar, L. A. Henderson, and J. E. Hill, *AATCC REVIEW*, **28**(2001).
10. 김주혜, 최은경, 김수연, 이현경, *한국염색가공학회 춘계학술발표회 논문집*, **15**(1), 72(2003).
11. T. Takagishi, R. Yamamoto, K. Kikuyama, and H. Arakawa, *AATCC REVIEW*, **32**(2001).
12. V. G. Yachmenev, E. J. Blanchard, and A. H. Lambert, *Book of Papers*, AATCC International Conference & Exhibition, 472(1998).
13. A. S. Aly, A. B. Moustafa, and A. Hebeish, *Journal of Cleaner Production*, **1**(2003).
14. H. Schacht, W. Kesting, and E. Schollmeyer, *Textilberichte*, **30**, 237(1995).
15. Y. Shin, I. Ahn, E. Choe, and J. Kim, *Book of Abstracts*, The Second International Symposium on Biotechnology in Textile, **27**(2002).
16. T. Asakura, H. Yoshimizu, A. Kuzuhara, and T. Matsunaga, *J. Seric. Sci.*, **57**, 203(1988).
17. G. Hsiue and C. Wang, *Biotechnology Bioeng.*, **36**, 811(1990).
18. A. Subramania, S. Kennel, P. Oden, B. K. Jacobson, J. Woodward, and M. J. Doktycz, *Enzyme Microb. Technol.*, **24**, 26(1999).
19. R. F. Taylor, *Anal. Chim. Acta.*, **172**, 241(1985).
20. T. Tzaqnov, S. A. Costa, G. M. Gubitiz, and A. Cavaco-Paulo, *Journal of Biotechnology*, **93**, 87(2002).
21. A. Paar, S. Costa, T. Tzanov, M. Gudelj, K.-H. Robra, A. Cavaco-Paulo, and G. M. Gubitiz, *Journal of Biotechnology*, **89**, 147(2001).
22. S. A. Costa, T. Tzanov, A. Paar, M. Gudelj, G. M. Gubitiz, and A. Cavaco-Paulo, *Enzyme and Microbial Technology*, **28**, 815(2001).
23. G. S. Nyanhongo, J. Gomes, G. M. Gubitiz, R. Zvauya, J. Read, and W. Steiner, *Water Research*, **36**, 1449(2002).
24. H. Cao and I. R. Hardin, *AATCC REVIEW*, **37**(2001).
25. I. Kapdan, F. Kargi, G. McMullan, and R. Marchant, *Bioprocess Engineering*, **22**, 347(2000).

26. P. Reyes, M. A. Pickard, and R. Vazquez-Duhalt, *Biotechnology Letters*, **21**, 875(1999).
27. A. Cavaco-Paulo, *Carbohydrate Polymers*, **37**, 273(1998).
28. A. Cavaco-Poulo, L. Almeida, and D. Bishop, *Textile Chemist and Colorist*, **28**(6), 28(1996).
29. A. Cavaco-Poulo, Presentation at Workshop of Biotechnology in Textile Industry, 70(2002).
30. A. Cavaco-Paulo, J. Morgado, L. Almeida, and D. Kiburn, *Textile Res. J.*, **68**(6), 398(1998).
31. M-Y. Yoon, H. McDonald, K. Chu, and C. Garratt, *Book of Papers, AATCC International Conference & Exhibition*, 463(1999).
32. R. Campos, A. Kandelbauer, K. H. Robra, A. Cavaco-Poulo, and G. M. Gubitz, *J. of Biotechnology*, **89**, 131(2001).
33. R. Stohr and P. Gmbh, *Melliand Textilberichte*, **38**, 253(1995).
34. R. Levene and G. Shakour, *Society of Dyers and Colorists*, **111**(11), 352(1995).
35. A. Riva, J. Cegarra and R. Prieto, *Society of Dyers and Colorists*, **109**(5/6), 210(1993).
36. D. E. Akin, L. L. Rigsby, N. Pater, and K-E. L. Eriksson, *Textile Res. J.*, **67**(1), 829(1997).
37. A. B. Kundu, B. S. Ghosh, and S. K. Chakrabarti, *Textile Res. J.*, **63**(8), 451(1993).
38. G. Buschle-Diller, S. H. Zeronian, N. Pan, and M. Y. Yoon, *Textile Res. J.*, **64**(5), 270(1994).
39. M. Tauber, G. Gubitz, and A. Cavaco-Paulo, *AATCC REVIEW*, **1**(9), 17(2001).
40. 김주혜, 김수연, 최은경, 이현경, *한국섬유공학회 학술발표 논문집*, **36**(1), 429(2003).

약 력



최 은 경

1982. 서울대학교 화학교육과 졸업(학사)  
 1884. 서울대학교 유기화학 (석사)  
 1987. Cornell University 유기금속화학 (석사)  
 1991. Cornell University 섬유화학 (박사)  
 1994. 현재 한국생산기술연구원 수석연구원 (330-825) 충남 천안시 입장면 흥천리 35-3  
 전화 : 041)589-8594, Fax : 041)589-8550  
 e-mail : ekchoe@kitech.re.kr



김 주 혜

1988. 고려대학교 화학과 졸업(학사)  
 1988-1994. 한국화학연구원 근무  
 1995-2000. University of Georgia, Textile Science(석사, 박사)  
 2001. 한양대학교 섬유고분자공학과 (BK21 Post-Doc)  
 2002-현재. 한국생산기술연구원 선임연구원