

파파인 처리한 양모직물의 물성 및 염색성

성종미 · 김인영 · 송화순[†]

숙명여자대학교 생활과학부 의류학 전공

Mechanical and Dyeing Properties of Wool Fabric Treated with Papain

Jong Mi Sung · In Young Kim · Wha Soon Song[†]

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

접수일(2010년 2월 25일), 수정일(2010년 3월 29일), 게재확정일(2010년 4월 7일)

Abstract

This study researches the mechanical and dyeing properties of wool fabric treated with papain. In this study, shrinkage, water contact angle, alkali solubility, and the dyeability of wool fabric treated with papain at the optimal activity condition were measured to confirm the effect of papain treatment. The shrinkage and water contact angle of wool fabric treated with papain decreased more than the untreated wool; however, the alkali solubility and the dyeability increased. L-cysteine was more active than EDTA as an activator of papain.

Key words: Wool, Papain, Activator, L-cysteine, EDTA; 양모, 파파인, 활성제, L-cysteine, EDTA

I. 서 론

최근 환경오염이 사회적 문제로 제기되면서 환경에 대한 규제가 강화됨에 따라 섬유가공 분야에서도 효소를 이용한 환경친화적인 공정개발에 대한 관심이 증가하고 있다. 효소를 이용한 섬유가공은 고농도의약품, 알칼리성이나 산성의 pH, 고온반응에 의한 높은 에너지 비용을 필요로 하는 기존의 가공과는 달리 친해, 환경 친화적이고 둘째, 기질 특이성으로 인하여 부반응에 의한 섬유손상이 적으며 셋째, 저온반응으로 에너지 절감 효과를 갖는다(김태경 외, 1993; 전흥기, 2003; 정동효, 2003; 최은경, 김주혜, 2003; Glazer & Smith, 1971; Paulo & GÜbitz, 2003). 이러한 이유로 효소를 이용한 섬유가공은 과거부터 행하여져 왔으나 효과가 적고 경제적이지 못하여 실용화되지 못하였다. 그러나 최근 바이오테크놀로지 발전에 기

인하여 효소를 이용한 섬유가공의 실용화가 진행되고 있다.

현재 섬유산업에서 실용화되어 있는 효소는 전분호제를 제거하는 아밀라제, 데님 워싱 및 면직물의 후가공에 사용하는 셀룰라제, 표백 후 잔류하는 과산화수소를 제거하는 카탈라제, 세제에 조제로 첨가되는 프로테아제 정도이다. 그 밖에 펙티나제(최은경 외, 2005)나 리파제(이소희 외, 2008)에 의한 면섬유의 정련, 퍼록시다제에 의한 데님 탈색(Pazarlioglu et al., 2005; Solis-oba et al., 2008), 프로테아제를 이용한 양모방축 등에 관한 연구도 활발히 진행되고 있는 실정이다.

이들 중 양모의 방축가공에 대한 선행연구를 살펴보면 김석 외(2001), 박미라 외(2001)는 양모직물에 다양한 기원의 프로타아제와 셀룰라아제 처리 시 최적 활성 조건에 대해 보고하였고, Riva et al.(1993)은 모직물에 세균에서 기원한 SFP 효소 처리 시 아황산나트륨이 활성제로서 효과 있음을 보고하였다. 식물 Carica papaya에서 기원한 thiolprotease(sulfhydryl proteolytic

[†]Corresponding author

E-mail: doccubi@sookmyung.ac.kr

enzyme)로, arginine, lysine 잔기의 carboxyl기 측의 펩티드 결합을 우선적으로 가수분해하는 파파인(전홍기, 2003; 정동호, 2003)에 관한 연구로는 Middlebrook and Phillips(1941)의 양모직물에 파파인 처리 시 최적 활성 조건에 관한 연구가 있다. 성종미 외(2008)도 양모직물의 파파인 처리 시 활성제의 종류(L-cysteine, EDTA)와 농도에 따른 파파인의 최적 활성 조건에 대해 보고한 바 있다.

본 연구에서는 전보(성종미 외, 2008)에서 양모직물의 파파인에 의한 방축가공 시, 활성제 L-cysteine, EDTA에 따른 감량률과 인장강도의 변화를 고찰한 결과, 가장 효과적인 조건으로 제시된 2% L-cysteine 30분 처리와 7% EDTA 180분 처리 시의 수축률, 접촉각, 알칼리 용해도 등의 물성과 염색성을 비교분석하여 보다 효과적인 파파인 처리 조건을 밝히고자 한다. 본 연구의 결과는 효소를 이용한 양모섬유의 방축가공 실용화에 도움이 되는 기초 자료로써 궁극적으로 친환경 섬유가공 공정개발에 기여할 것으로 기대된다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시료

연구에 사용된 시료는 양모생지로, 그 특성은 <Table 1>과 같다. 양모생지는 Shaking Water Bath(Jeio Tech, Korea)에서 액비 1:40, 탄산나트륨 농도 5%(o.w.f.), 온도 40°C, 시간 30min, 교반 속도 150rpm으로 정련 후, 상온에서 건조하여 사용하였다.

2) 시약

본 연구에 사용된 효소는 식물성 프로테아제인 파파인으로, 그 특성은 <Table 2>와 같다.

완충용액은 Trizma HCl(Sigma Chemical co., USA)

과 Trizma Base(Sigma Chemical Co., USA)를 혼합하여 사용하였고, 완충용액의 pH 조절은 1M 염산(Hydrochloric Acid, Duksan pure chemicals Co., Korea)과 0.1M 수산화나트륨(Sodium Hydroxide, Duksan pure chemicals Co., Korea)을 사용하였다. 활성제는 L-cysteine(Yakuri pure chemicals Co., Japan)과 EDTA(Ethylenediamine Tetraacetic Acid, Duksan pure chemicals Co., Korea)를 사용하였다. 시약은 모두 1등급을 사용하였다.

염료는 균염성 산성염료인 Orange(C.I Acid Orange 7, Junsei chemical Co., Japan)와 반응성염료인 Sunfix Supra Yellow S4GL 150%(C.I. Reactive Yellow 160A, Ohyoung Industrial Co., Korea) 2종을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 파파인 처리

<Fig. 1>은 파파인 처리 공정을 나타낸 것이다. 파파인 처리는 Shaking Water Bath(Jeio Tech, Korea)를 사용하여 교반속도 150rpm로 최대 활성 조건에서 행하였다. 이 때 완충용액은 0.5M tris Base와 0.5M tris HCl을 혼합하여 사용하였다. 이상의 파파인 처리 조건은 전보(성종미 외, 2008)의 결과에 따라 설정한 것이다.

2) 수축률

수축률은 KS K 0465에 준하여 파파인 처리 전·후 시료를 액비 40:1, 온도 40°C에서 8분 동안 액류 염색기(Dae Rim, Korea)로 세탁하고, 충분히 수세하여 상온에서 건조시킨 후, 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{Shrinkage (\%)} = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

L_0 ; Length of fabric before enzyme treatment

L ; Length of fabric after enzyme treatment

Table 1. Characteristics of fabric

Fabric (%)	Weave	Fabric Counts (ends×picks/5cm)	Fabric Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Wool 100	Plain	92×85	86.2	0.275

Table 2. Properties of enzyme

Enzyme	Source	Activity	Form	Manufacturer
Papain (EC 3.4.22.2)	Carica papaya	0.5unit/mg ¹⁾	Powder	Fluka

¹⁾One unit is the amount of papain which liberated 1μmol N-benzoyl-L-arginine ethyl ester per minute at pH 6.2, 25°C

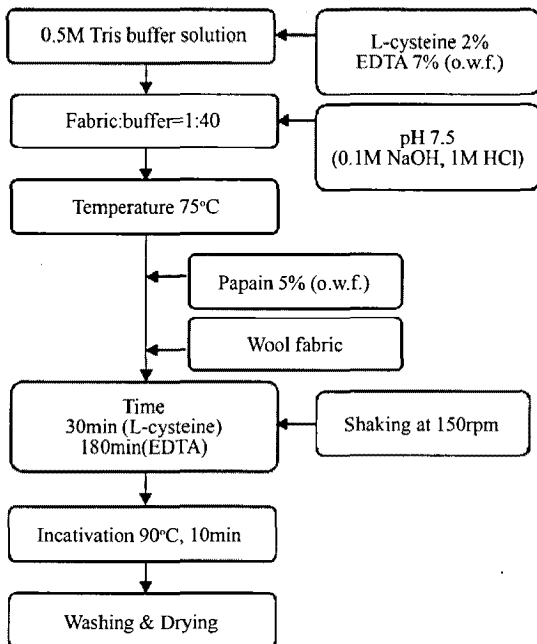


Fig. 1. Process of papain treatment.

3) 알칼리 용해도

알칼리 용해도는 파파인 처리 양모직물의 NaOH 처리 전·후 건조무게를 측정하여 다음 식에 의하여 구하였다. 건조무게는 시료를 105~110°C의 건조기(Jeio Tech, Korea)에서 90분 동안 건조시키고 데시게이터에서 30분간 쿨다운한 후, 측정하였다. NaOH 처리는 액비 1:100, 0.1N NaOH, 온도 65°C에서 1시간 동안 행하였고, 처리 후 충분히 수세하였다.

$$\text{Alkali solubility (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W₁; Dry weight of fabric before alkali treatment

W₂; Dry weight of fabric after alkali treatment

4) 접착각

접착각은 접착각 측정 시스템(KRUSS DSA 100, KRÜSS Inc., German)을 사용하여 측정하였다.

5) 염색성

염색성은 산성염료와 반응성염료를 사용하여 액비 1:100, 농도 3%(o.w.f.)로 온도 60°C에서 40분간 염색한 후, K/S값과 색차 측정을 통해 확인하였다. 산성염료의 염색 조건은 선행연구(나영주, 이의소, 2003)에

준하였으며, 반응성염료의 염색 조건은 산성염료 염색 결과와 비교하기 위하여 산성염료의 염색 조건과 동일하게 설정하였다. K/S값은 CCM(JX 777, Japan)을 사용하여 각 시료의 표면 반사율을 측정한 후, Kubelka-Munk식에 의해 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K; absorption coefficient

S; scattering coefficient

R; reflectance coefficient

색차(ΔE_{ab})는 CCM을 사용하여 ΔL*, Δa*, Δb*값을 측정 후, 다음 식에 의해 구하였다.

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

III. 결과 및 고찰

전보(성종미 외, 2008)에 의하면 최적 활성 조건에서 파파인 처리한 양모직물의 감량률은 L-cystein 2%와 EDTA 7% 첨가 시 각각 10.2%와 9.9%로 유사한 값을 나타내었다. 그러나 L-cystein의 경우 농도 2%, 처리 시간 30분인데 비해, EDTA의 경우 농도 7%, 처리 시간 180분으로, 효율적인 면에서 L-cysteine이 EDTA보다 효과적인 활성제인 것으로 생각된다. 이를 확인하고자 전보에 이어 유사한 감량률을 나타내는 L-cystein 2%와 EDTA 7% 첨가 시 수축률, 알칼리 용해도, 접착각 등의 물성 및 염색성을 비교·분석하였다.

1. 수축률

<Table 3>은 최적 활성 조건에서 파파인 처리한 양모직물의 1회 세탁에 따른 수축률 측정 결과이다. 수축률은 L-cysteine 2% 첨가 시와 EDTA 7% 첨가 시 모두 경

Table 3. Shrinkage of wool fabric treated with papain

Activator	Shrinkage (%)	
	Warp	Weft
Untreated	6.7	3.3
L-cysteine 2%	0.2	0.2
EDTA 7%	0.2	0.2

Treatment condition: papain 5% (o.w.f), pH 7.5, temperature 75°C, treatment time 30 minutes for L-cysteine and 180 minutes for EDTA

위사 방향 0.2%로, 미처리에 비해 현저히 감소하였다. 이는 양모직물의 스케일층이 파파인 처리에 의해 가수분해됨에 따라 양모가 가지고 있는 D.F.E.(Directional Frictional Effect)가 감소되어 양모섬유 특유의 축음수축이 방지되었기 때문이다(남창우, 이범수, 2004; Middlebrook & Phillips, 1941). 전보(성종미 외, 2008)의 SEM 관찰결과 L-cysteine 2%와 EDTA 7% 첨가 시 모두 스케일층의 일부가 벗겨지고, 크랙과 보이드가 나타난 것을 고려할 때, 수축률의 감소는 당연한 것으로 생각된다. L-cysteine 2% 첨가 시와 EDTA 7% 첨가 시 수축률의 차이는 나타나지 않았다.

2. 알칼리 용해도

양모섬유는 스케일이라는 표피층과 코텍스라는 내섬유층으로 이루어져 있고, 표피층은 다시 에피쿠티클층, 엑소큐티클층, 엔도큐티클층으로 나뉜다. 최외층인 에피쿠티클층은 왁스질이고, 가장 두꺼운 가운데 엑소큐티클층은 시스틴결합이 많아 단백질 분해 효소에 의해 가수분해가 어려운 반면, 엔도큐티클층은 효소에 의해 쉽게 가수분해된다(김태경 외, 1993; 나영주, 2001). 알칼리용해도는 엑소큐티클층의 시스틴결합 손상도를 판정하기 위하여 측정한다.

<Fig. 2>는 미처리와 최적 활성 조건에서 파파인 처리한 양모직물의 알칼리 용해도 측정 결과이다. 알칼리 용해도는 L-cysteine 2% 첨가 시 13.9%, EDTA 7%

첨가 시 12°로 미처리 11.6%보다 증가하였다. 이는 선행연구(나영주, 2001)와 일치하는 결과로, 파파인 처리에 의해 양모섬유 엑소큐티클층의 시스틴 결합이 손상되었음을 확인하였다. 그리고 L-cysteine 2% 첨가 시 알칼리 용해도가 EDTA 7% 첨가 시보다 큰 것으로 나타났는데, 이 결과로부터 L-cysteine 2% 첨가 시, EDTA 7% 첨가 시보다 파파인의 활성을 활발하게 하여 엑소큐티클층의 시스틴 결합을 더 많이 분해하는 것을 알 수 있다.

3. 접촉각

<Fig. 3>은 최적 활성 조건에서 파파인 처리한 양모직물의 침윤성을 알아보기 위해 접촉각을 측정한 결과이다. <Fig. 3>에 나타난 바와 같이 접촉각은 L-cysteine 2% 첨가 시 127.2°, EDTA 7% 첨가 시 131.2°로, 미처리 140°보다 감소하였다. 접촉각이 작을수록 양모직물이 잘 침윤되는 반면 접촉각이 클수록 침윤되기 어려우므로, 파파인 처리에 의해 접촉각이 감소한 것은 파파인 처리에 의해 침윤성이 증가하였음을 의미한다. 이는 파파인 처리에 의해 양모섬유의 스케일이 가수분해되고, 스케일 사이에 있는 세포 간 접합물질의 구조가 이완되며 양모섬유의 펨티드 결합이 가수분해된 말단에 카복시기와 아미노기가 형성됨에 따라 발수성이 감소하고 친수성이 증가하여 섬

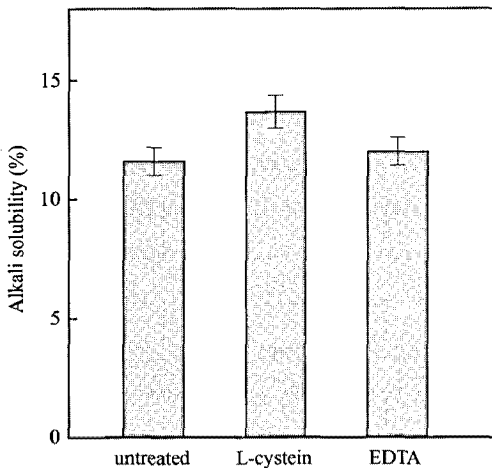


Fig. 2. Alkali solubility of wool fabric treated with papain (Treatment condition: papain 5% (o.w.f), pH 7.5, temperature 75°C, treatment time 30 minutes for L-cysteine and 180 minutes for EDTA).

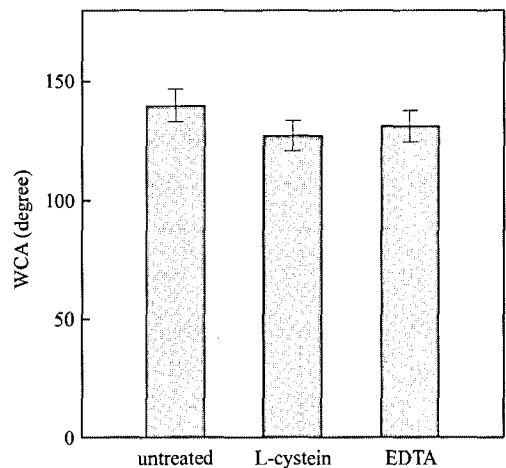


Fig. 3. WCA of wool fabric treated with papain (Treatment condition: papain 5% (o.w.f), pH 7.5, temperature 75°C, treatment time 30 minutes for L-cysteine and 180 minutes for EDTA).

유표면의 수분흡수 속도가 빨라졌기 때문이다(김영리, 유효선, 1998; 김태경 외, 1993). 이는 <Fig. 3>의 알칼리 용해도 측정 결과와 일치한다 또한 L-cysteine 2% 첨가 시 접착각이 EDTA 7% 첨가 시보다 작게 나타났다. 이 결과로부터 L-cysteine 2% 첨가 시 EDTA 7% 첨가 시보다 양모직물의 침윤성을 향상시킬 수 있다.

4. 염색성

<Fig. 4>는 최적 활성 조건에서 파파인 처리한 양모직물을 산성염료와 반응성염료로 염색한 후, K/S 값을 측정된 결과이다.

<Fig. 4>에 나타난 바와 같이 K/S값은 산성염료의 경우 L-cysteine 2% 첨가 시 13.9, EDTA 7% 첨가 시 13.3로, 미처리 12.6보다 증가하였고, 반응성염료의 경우도 L-cysteine 2% 첨가 시 2.3, EDTA 7% 첨가 시 1.9로, 미처리 0.6보다 증가하였다. 이는 다음과 같은 3가지 이유에 기인한다. 첫째, <Fig. 2>의 알칼리 용해도 및 <Fig. 3>의 접착각에서 언급한 바와 같이 파파인 처리에 의해 염료의 침투를 저해하는 스케일층이 가수분해되고 세포 간 접합물질의 구조가 이완됨에 따라 친수성이 향상되었기 때문이다(김태경 외, 1993). 둘째, 양모섬유의 펩티드 결합이 파파인에 의해 가수분해된 말단에 카복시기와 아미노기가 형성되어 친수성이 향상되었기 때문이다(김영리, 유효선, 1998). 셋째, 파파인 처리에 의해 양모섬유의 내부구조가 변화되어 비결

정영역이 증가하였기 때문이다(박정아 외, 1991). L-cysteine 2% 첨가 시와 EDTA 7% 첨가 시 K/S값을 비교하면, L-cysteine 2% 첨가 시 EDTA 7% 첨가 시보다 큰 값을 나타낸다. 이 결과는 L-cysteine 2% 첨가 시 EDTA 7%에 비하여 염색성이 향상되었음을 의미하는 것으로, <Fig. 2>의 알칼리 용해도 및 <Fig. 3>의 접착각의 결과로부터 예상되는 결과이다.

염료종류에 따른 K/S값은 양모섬유의 특성상, 산성 염료로 염색 시 반응성 염료 염색 시보다 큰 것으로 나타났다. 그러나 미처리와 L-cysteine 2% 및 EDTA 7% 첨가 시와의 K/S값 차이를 비교해 보면, 반응성 염료로 염색 시 산성염료 염색 시보다 미처리와의 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 양모직물의 파파인 처리는 산성염료보다 반응성염료 염색 시 염색성 향상에 더 효과적임을 알 수 있다.

색차는 산성 염색의 경우 L-cysteine 2% 첨가 시 4.681로, EDTA 7% 첨가 시 3.865보다 큰 값을 나타내었고, 반응성 염료의 경우에도 L-cysteine 2% 첨가 시 28.48로, EDTA 7% 첨가 시 21.41보다 큰 값을 나타내었다. L-cysteine 2% 와 EDTA 7% 모두 반응성 염료 염색 시 산성염료 염색 시보다 현저히 큰 것으로 나타나 <Fig. 4>의 K/S값의 결과를 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

최적 활성 조건에서 양모직물의 파파인 처리 시 활성제 L-cysteine, EDTA 첨가에 따른 물성 및 염색성을 측정 후 비교·분석한 결과는 다음과 같다.

L-cysteine 2% 첨가 시와 EDTA 7% 첨가 시 수축률, 접착각은 미처리보다 감소하였고, 알칼리 용해도 및 염색성은 미처리보다 증가하였다. 활성제에 따른 수축률은 L-cysteine 2% 첨가 시와 EDTA 7% 첨가 시 같았고, 알칼리 용해도와 K/S값은 L-cysteine 2% 첨가 시 EDTA 7% 첨가 시보다 크고, 접착각은 L-cysteine 2% 첨가 시 EDTA 7% 첨가 시보다 작았다. 결과적으로 파파인에 대한 활성제로서의 효과는 L-cysteine이 EDTA보다 우수함을 확인하였다.

참고문헌

김영리, 유효선. (1998). 산화양모의 효소처리에 의해 양모섬유의 개질 (제1보). *한국의류학회지*, 22(7), 843-850.

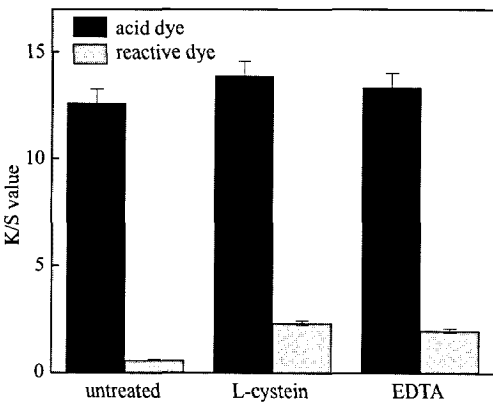


Fig. 4. Effect of acid and reactive dye on K/S value of Wool Fabric Treated with Papain (Treatment condition: papain 5% (o.w.f), pH 7.5, temperature 75°C, treatment time 30 minutes for L-cysteine and 180 minutes for EDTA).

- 김태경, 심창섭, 조민정, 임용진. (1993). 효소처리에 의한 양모섬유의 개질(2). *한국염색가공학회지*, 5(3), 34-43.
- 김혜립. (2005). *효소가공에 의한 폴리에스터 직물의 수분투성 향상*. 숙명여자대학교 대학원 박사학위 논문.
- 나영주. (2001). 양모 혼방직물에 대한 효소표백법 개발과 최적 조건. *한국섬유공학회지*, 38(9), 445-452.
- 나영주, 이의소. (2003). 프로테아제에 의해 표백된 양모의 태와 염색성. *한국섬유공학회지*, 40(2), 164-169.
- 남창우, 이범수. (2004). 염색가공 산업에서의 청정생산기술. *섬유기술과 산업*, 8(4), 445-452.
- 박미라, 김환철, 박병기. (2001). 효소에 의한 양모방축가공 양모직물의 물성변화에 관한 연구. *한국염색가공학회지*, 13(3), 155-164.
- 박정아, 박정영, 윤남식, 임용진. (1991). 효소 처리에 의한 양모섬유의 개질(I). *한국염색가공학회지*, 13(4), 215-220.
- 성종미, 김인영, 송화순. (2008). 양모직물의 파파인 처리 시 L-cysteine, EDTA의 영향. *한국염색가공학회지*, 20(2), 9-18.
- 이소희, 송화순, 김혜립. (2008). 리파제를 이용한 면직물 비셀룰로스 가수분해. *한국의류학회지*, 32(7), 1075-1081.
- 전홍기. (2003). *효소학* (개정판). 부산: 부산대학교출판부.
- 정동효. (2003). *효소학 개론* (증보판). 서울: 대광서림.
- 최은경, 김주혜. (2003). 효소를 이용한 전처리 및 가공기술. *한국기술과 산업*, 7(3), 292-301.
- 최은경, 김주혜, 이범수. (2005). 펙티나아제를 사용한 면섬유 정련의 품질, 환경성 및 경제성 평가에 관한 연구. *한국염색가공학회 춘계학술대회 초록집*, 5, 59-63.
- 황백순, 이재호, 김덕리. (2001). 양모직물의 방축가공에 관한 연구(1). *한국염색가공학회지*, 13(4), 46-55.
- 吉村 由利香, 大江 猛, 安部 郁夫. (2001). 酵素を用いた羊毛の放蓄加功. *加功技術*, 36(11), 671-675.
- Glazer, A. N., & Smith, E. L. (1971). Papain and other plant sulfhydryl proteolytic enzymes. *The Enzymes*, 3, 501-546.
- Middlebrook, W. R., & Phillips, H. (1941). The application of enzymes to the production of shrinkage-resistant wool and mixture fabrics. *Journal of Society of Dyers and Colorists*, 57(5), 137-144.
- Paulo, A. C., & GÜbitz, G. M. (2003). *Textile processing with enzymes*. Cambridge England: Woodhead publishing limited.
- Pazarlioglu, N. K., Sariisik, M., & Telefoncu, A. (2005). Laccase: production by *Trametes versicolor* and application to denim washing. *Process biochemistry*, 40(5), 1673-1678.
- Riva, A., Cegarra, J., & Prieto, R. (1993). The role of an enzyme in reducing wool shrinkage. *The Journal of the society of dyers and colourists*, 109, 210-213.
- Solis-oba, M., Almendariz, G., & Vínegra-gonzalez, G. (2008). Biotechnological treatment for colorless denim and textile wastewater treatment with laccase and abts. *Review International Contamination Ambient*, 24(1), 5-11.