

정련폐액에서 실크 세리신의 회수방법 및 회수세리신의 특성

김영대 · 권해용* · 우순옥
농업과학기술원 잠사곤충부, *서울대학교 농업생명과학대학

Collecting method of silk sericin from degumming solution and characteristics of recovered sericin

Young Dae Kim, HaeYong Kweon* and Soon Ok Woo

Department of Sericulture and Entomology, National Institute of Agricultural science and Technology, Suwon, 441-100, Korea,
*College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon, 441-744, Korea

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the optimum condition for silk sericin collection from degumming solution using some aluminium salts with various treatment conditions and examine the thermal properties of silk sericin collected from degumming solution. Silk sericin was precipitated by treatment of aluminium metal compound from degumming solution. The best optimum collecting conditions of silk sericin from degumming solution are the concentration of 2 *ml/l* of polyaluminium chloride (PAC), pH range of 5~7 and room temperature. The reduction of water pollution was evaluated by decreasing the chemical oxygen demand (COD) and nitrate ion (NO_3^-). Thermal stability of silk sericin collected from degumming solution was a little lower than that of hot water.

Key words : Silk, Sericin, Degumming, Coagulating agent, Polyaluminium chloride

서 론

누에고치실의 20~30%를 차지하고 있는 세리신은, 고치실의 표면을 피복하고 있어 외부의 자극으로부터 피브로인을 보호하는 것으로 알려져 있다. 세리신을 구성하고 있는 주요 아미노산은 세린(약 30%), 아스파르트산(약 19%), 알라닌(약 12%) 등이며 수산기, 카르복실기, 아미노기 등 반응성 아미노산을 60%이상 포함하고 있다. 또한 세리신은 아미노산 조성중의 세린 함량이 높아 그 화학구조상 보습성(Voegeli *et al.* 1993), 주름살 방지(Engel *et al.* 1987), 항산화 및 tyrosinase 활성 억제 작용(Kato *et al.* 1998)이 뛰어나며, 아연, 철, 마그네슘, 칼슘 등과 킬레이트를 형성하여 이들 금속류의 체내 흡수를 촉진하는 효과(Sasaki *et al.* 2000)가 있는 것으로 알려져 있다. 이런 특성으로 인하여 화장품, 의약품 및 식품 첨가용 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대되어진다. 또한 세리신은 딱딱한 촉감을 갖는 것이 각질층의 아미노산 조성구와 유사하기 때문에 피부 친화성이 높은 것으로 알려져 있으며, 세리신 정착가공(Shin *et al.* 1997) 및 합성섬유 등의 섬유가 공제로의 응용가능성(Han and Bae 1999)도 검토되고 있다.

세리신은 알칼리 액이나 비누용액과 같은 강한 세리신 용해력을 가진 정련제를 이용하여 정련과정에서 제거되고 지고 있는데, 이러한 정련방법에 의하면 정련액 중의 세리신은 일부 가수분해되어 세리신 분자가 저분자화 되어 세리신 회수가 곤란하게 된다. 그래서 세리신 회수를 목적으로 하는 정련은 산정련법 혹은 정련제를 전혀 사용하지 않는 단시간 고압정련법이 이용되고 있고, 최근에는 효소정련법이 이용되고 있으며 정련액 중에서 세리신의 회수가 용이하고 효율이 높아 대량으로 세리신을 얻을 수 있으나(加藤 1988) 견적물을 손상시킬 위험이 있어 아직 널리 이용되는 정련법이 아닌 단점이 있다.

세리신은 일반적으로 견섬유를 제조하는 공정에서 온도, 용매 등의 작용으로 인하여 변성되기 쉬우며 보관 안정성과 정제가 힘든 단점이 있다. 또한 정련과정을 통하여 대부분 섬유에서 탈락, 제거되어 공업용 폐수로 방류된다. 정련 공정에는 대량의 물이 소요되며 방류되는 정련폐수는 화학적 산소요구량(COD)이 매우 높아 폐수정화 처리 비용이 많이 소요된다. 따라서 자원을 재활용하고 수질오염을 방지하며 폐수처리비용을 절감하기 위한 목적으로 세리신을 회수하여 기능성 소재로서 활용하고자 하

는 연구가 진행되고 있다(Shin *et al.* 1997). 특히 유럽에서는 UF(ultrafiltration)막을 이용하여 세리신을 정련폐수로부터 회수하고자 하는 연구가 이루어지고 있다(Fabiani *et al.* 1996).

세리신의 수산기나 카르복실기 등이 금속이온과 킬레이트를 형성하는 기능이 있으므로 aluminium sulfate나 PAC와 같은 금속염을 처리하면 정련폐액으로부터 세리신을 쉽게 분리 수거할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 회수한 세리신은 비누나 화장품의 첨가제 또는 공업용 성형제로 이용할 수 있으며 정련폐액의 폐수정화 비용도 절감할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 aluminium sulfate나 PAC 등과 같은 금속염 화합물을 정련폐액에 첨가하여 이들 응집제의 처리농도, 온도, pH 등 처리 조건에 따른 세리신의 회수 특성을 보고자 하며, 또한 세리신 회수에 따른 폐수정화 정도를 분석하기 위하여 화학적 산소 요구량(COD)과 질산농도(NO_3^-)를 측정하였으며 회수된 세리신의 열 특성을 살펴보고자 한다.

재료 및 방법

1. 정련폐액의 제조

마르세이유 비누 0.2 wt%와 Sodium carbonate 0.1 wt% 혼합용액을 액비 1 : 50으로, 98°C에서 40분간 처리하여 정련폐액을 제조하였다.

2. 응집제 처리

정련폐액에 aluminium sulfate, aluminium ammonium sulfate, poly(aluminium chloride) (PAC), aluminium potassium sulfate 등을 응집제의 농도, 온도 및 pH 등 처리조건을 변화시키면서 정련폐액에 처리하였으며, poly(aluminium chloride)은 신창산업 제품을 그 외는 모두 특급 시판시약을 사용하였다.

3. 세리신 정량

정련폐액중의 세리신량의 정량은 UV/VIS spectrophotometer(Perkin Elmer, Lambda 10)를 이용하여 파장 275 nm에서 흡광도를 측정하여 小松(1975)의 검량선으로부터 세리신량을 정량하였다.

4. 화학적 산소요구량(COD), 질산이온(NO_3^-) 농도 측정

COD 측정은 과망간산칼륨법에 의하여 정련폐액과 정련폐액에서 세리신을 침지시킨 상등액을 측정하였으며, nitrate ion(NO_3^-) 농도 측정은 ion chromatography(DX-300, Dionex)로 측정하였다.

5. 열분석

응집된 세리신의 열적 성질을 분석하기 위하여 시차열 분석기(DSC TA 2910, TA instruments, USA)를 이용하여 50 ml/min의 질소 기류 하에서 50~400°C의 온도범위에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 또한 열중량 분석은 Rheometric Scientific TGA 1000(USA)을 이용하여 질소 기류하에서 20°C/min의 속도로 측정하였다

결과 및 고찰

응집제로 사용한 알루미늄 금속염화합물의 종류에 따른 세리신의 응집효과를 구명하기 위하여 정련폐액의 pH를 7로 조정된 후 실온에서 응집제를 처리한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 알루미늄계 응집제는 모두 정련폐액 내의 세리신을 응집할 수 있었으며, 특히 polyaluminium chloride(PAC)와 aluminium sulphate를 처리할 경우 세리신 응집효과가 가장 높았다. 특히 PAC의 경우 정련폐액에 PAC을 2 ml/l 정도 첨가하면 1~2분 사이에 세리신이 서로 응집하게 되며 그 이상 첨가하여도 세리신 응집에는 큰 차이가 없었다. 일단 응집하기 시작한 용액을 조용한 장소에 두면 세리신은 덩어리가 되어 침전하게 되므로 상등액을 제거한 후 세리신을 쉽게 회수할 수 있었다.

세리신은 추출하는 방법에 따라 변성이 일어나기 쉬우며 이에 따라 물성에 많은 변화가 생기게 된다. 일반적으로 세리신을 순수하게 분리하기 위하여 사용하는 방법인 고온고압법은 세리신에 denaturation이 발생하여 분자량이 저하되며 세리신의 고유 특성 중의 하나라고 알려진 겔화 특성도 많이 약화되거나 사라진다. 또한 일반적으로

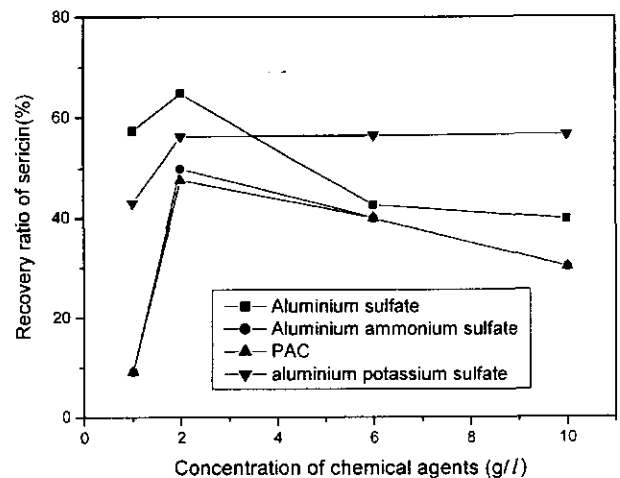


Fig. 1. Recovery ratio of sericin on degumming water treated by coagulating agents.

정련에 사용되는 알칼리 및 정련온도 등의 조건하에서는 정련공정에서 세리신의 분자량이 많이 절단되는 것으로 생각되며 이러한 이유로 인하여 정련폐액으로부터 세리신이 완전하게 회수할 수 없었던 것으로 사료된다.

Fig. 2는 정련폐액의 온도에 따른 응집제의 세리신 응집 효과를 나타내었다. 그림에서와 같이 정련폐액의 온도가 낮을수록 세리신의 회수율은 높았다. 특히 PAC의 경우 정련 직후의 고온보다 40°C 이하의 저온에서 효과가 증가하였고, 25°C 이하의 상온에서 세리신의 응집효과가 가장 좋았다.

Fig. 3은 정련폐액의 pH 변화에 따른 PAC 응집제의 세리신 응집정도를 알기 위하여 pH 10 정도의 정련폐액 원액을 염산으로 pH를 조정(pH 2~10)한 뒤 응집제를 첨가하여 상등액의 세리신 농도를 측정하여 그 결과 pH에 따른 정련폐액 중의 회수된 세리신 농도는 큰 차이가 있었는데 pH 7 정도에서 응집제의 응집효과가 가장 높았다.

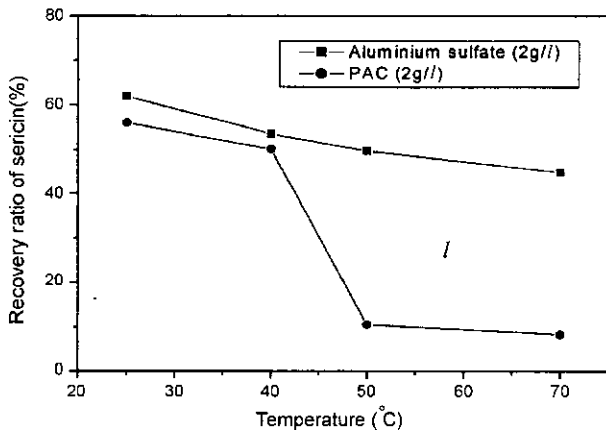


Fig. 2. Recovery ratio of sericin on degumming water according to the treatment temperatures.

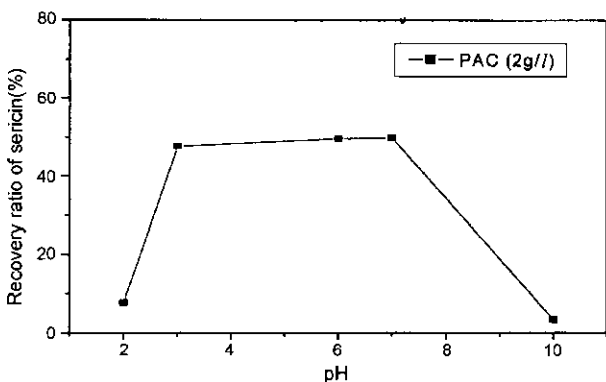


Fig. 3. Recovery ratio of sericin on degumming water treated with poly (aluminium chloride) according to the pH values.

Table 1. The change of chemical oxygen demand (COD) and nitrate ion on the supernatant of degumming water treated with polyaluminium chloride (PAC)

Items	degumming water	after PAC treatment	24 hr after PAC treatment
COD(ppm)	3300	1060	640
NO ₃ ⁻ (ppm)	122	40	24

정련폐수의 정화효과를 살펴보기 위하여 PAC 처리 정련폐액에서 세리신을 회수한 후 남아있는 상등액의 화학적 산소 요구량(COD)과 NO₃⁻ 변화를 조사하여 Table 1에 나타내었다. COD는 3300 ppm에서 PAC 처리직 후 1060 ppm으로 2/3이상 감소하였으며 24시간이 경과한 뒤에는 640 ppm까지 낮아졌다. 또한 NO₃⁻ 함량은 122 ppm에서 PAC 처리후 40 ppm으로 감소하여 COD와 NO₃⁻ 량 모두 최고 약 80% 이상 정련폐수가 정화됨을 알 수 있어 폐수정화에도 상당히 효과가 있는 것으로 나타났다.

회수된 세리신의 열 특성을 살펴보기 위하여 시차열분석과 열중량 분석을 행하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 시차열 특성은 열수 추출 세리신은 216°C와 313°C에서 열분해 흡열피크를 보였으나 정련폐수에서 회수한 세리신은 220°C, 270°C, 325°C에서 열분해 흡열피크를 보였다. 세리신의 시차열 특성에 대한 Hirabayashi *et al.*(1976)과 Tsukada(1978) 등의 연구 결과에 의하면 이용성 세리신은 220~230°C 부근에서 난용성 세리신은 250~260°C에서 흡열피크를 보이면서 분해된다고 하였다. 정련폐액에서 회수한 세리신은 220°C 부근과 270°C 부근에서 흡열피크를 나타내어 이용성 세리신과 난용성 세리신이 혼재해 있음을 알 수 있었다.

정련폐액에서 회수한 세리신의 열중량 분석을 행한 결

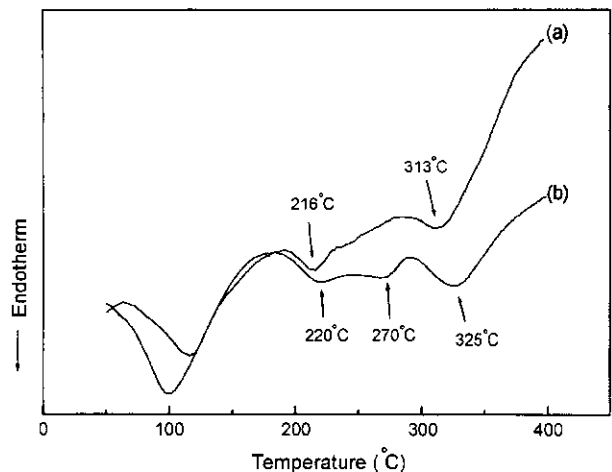


Fig. 4. DSC curves of sericin extracted from hot water (a) and prepared from degumming solution (b).

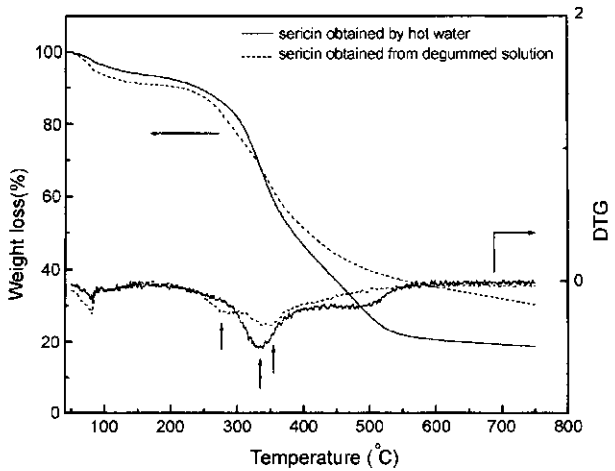


Fig. 5. TGA and DTG curves of sericin obtained by hot water and sericin obtained from degummed solution.

과 Fig. 5에서 나타난 것과 같이 초기 열분해 온도가 열수추출 세리신에 비하여 빠르게 나타났다. 세리신의 열분해특성을 자세히 살펴보기 위하여 DTG curve를 관찰한 결과 열수 추출 세리신의 최대열 분해는 330°C 부근에서 나타났으며, 초기 열분해는 300°C 부근에서 시작되었으나, 정련폐액에서 회수한 세리신의 초기 열분해는 250°C 부근에서 시작하여 280°C 부근과 350°C 부근에서 최대 열분해 피크를 보였다. 이러한 결과는 정련제에 의하여 부분적으로 세리신이 분해되어 열안정성이 낮은 부분(280°C 부근)과 높은 부분(350°C)으로 분리되기 때문이거나 응집제 처리에 따른 세리신의 킬레이트 형성과 연관이 있을 것으로 추정되나 이에 대한 명확한 해석을 하기 위해서는 추가적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

이상에서 정련폐액으로부터 직접 세리신을 고효율로 회수함으로써 정련폐수 정화 효과와 더불어 유용한 천연자원인 세리신을 회수할 수 있음을 알 수 있었으며, 회수된 세리신의 열 특성으로부터 응집제를 첨가함으로써 응집에 의한 구조적 변화가 일어나 이용성과 난용성이 존재함을 알았으며, 향후 회수된 세리신에 부가가치를 부여하는 응용연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

적 요

비누-알칼리 정련폐액으로부터 세리신을 회수하기 위하여 알루미늄계 금속염화합물의 처리농도, 정련폐액의 온

도와 pH 변화에 따른 세리신의 회수정도와 회수된 세리신의 열특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 알루미늄계 금속염화합물은 모두 세리신에 대한 응집효과가 있었으나 그 중에서도 polyaluminium chloride (PAC)와 aluminium sulphate가 세리신의 응집효과가 가장 높았다.
2. 세리신의 응집은 정련폐액의 온도가 40°C 이하 특히 20°C 내외의 상온이 적당하였고, pH는 5~7 부근에서 효과적이었다.
3. 응집제 처리에 의하여 정련액의 COD와 NO₃⁻이 최고 80%까지 감소하여 정련폐액에 대한 폐수 정화 효과가 있었다.
4. 회수된 세리신의 열 특성을 살펴본 결과 정련폐수에서 회수한 세리신에는 난용성 세리신이 포함되어 있었으며 열수추출 세리신에 비하여 초기 열분해 안정성은 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

인용문헌

- Engel, W., et al.(1987) Eigenschaften eines sericinhaltenen puffernden shampoos. *Arzt Kosmetol.* **17**(2) : 91~110.
- Fabiani C., M. Pizzichini, M. Spadoni, and G. Zeddit(1996) Treatment of waste water from silk degumming processes for protein recovery and water reuse. *Desalination.* **105** : 1-9.
- Han D. M., and D. K. Bae(1999) The skin care finishing of polyester by silk sericin. *Korean J. Seric. Sci.* **41**(3) : 185~195.
- Hirabayashi K, S. Yasumura, Y. Sato, and M. Arai(1976) Thermal analysis of sericin. *J. Seric. Sci. Jpn.* 339-402. .
- 加藤 弘(1988) 絹織物の加工技術とその應用. p 29.
- Kato, K., S. Sato, A. Yamanaka, H. Yamada, N. Fuwa, and M. Nomura(1998) Silk protein, sericin, inhibits lipid peroxidation and tyrosinase activity. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **62** : 145-147.
- 小松計一(1975) 세리신의溶解特性ならびに構造特性に関する研究 蚕糸試験場報告. **26**(3) : 140~146.
- Sasaki, M., H. Yamada, and N. Kato(2000) Consumption of silk sericin elevates intestinal absorption of zinc, iron, magnesium, and calcium in rats. *Nutrition Research.* **20** : 1505-1511.
- Shin, B. S., G. J. Lee, and H. Y. Kweon(1997) A research on the use of sericin. Theses Collection. Sangju National Polytech University. **4** : 127-144, Sangju, Korea.
- Tsukada, M(1978) Thermal decomposition behavior of sericin cocoon. *J. Appl. Polym. Sci.* **22** : 543-554.
- Voegeli, R., et al.(1993) *Cosmetics & Toiletries.* **108** : 101.
- Zhu, L. J., et al.(1995) Gelation of silk sericin and physical properties of the gel. *J. Seric. Sci. Jpn.* **64** : 415.