

섬유산업에서의 효소 이용 기술 동향

최은경 · 홍현필¹ · 김성동²

1. Biotechnology의 섬유산업 응용

효소는 생체세포로부터 생산되는 고분자 유기 촉매인 단순단백질 또는 복합단백질로서 생체내에서 분해, 합성, 산화, 환원 등의 화학반응을 일으키는데 이 중에서 섬유가공에 응용 가능한 효소는 가수분해 효소이다. 전분을 분해시키는 아밀라아제, 셀룰로오스를 분해시키는 셀룰라아제, 단백질을 분해시키는 프로테아제, 지방을 분해시키는 리파아제를 비롯하여 펙틴질 분해에 관여하는 protopectinase, pectin esterase, polygalactonase 등의 가수분해 효소가 있다[1].

효소처리에 의한 공정의 주장점은 상압 및 40~60 °C의 저온 반응에 의한 에너지 절약, 화학약품 사용의 감소 및 효소의 우수한 생분해성으로 인한 수질오염물질의 감소, 취급의 안전성에 있다. 그리고 효소작용은 연쇄식으로 이루어져 하나의 효소 분자가 수백만 분자에 촉매작용을 할 수 있으므로 소량으로 원하는 처리가 가능하다. 그러나 효소를 사용하는 공정이 다양하게 실용화되기 위해서는 적합한 효소의 발굴, 효소 활성화를 위한 최적조건 설정, 효소사용시 발생하는 문제의 해결 등이 필요하다.

효소가 섬유산업에 응용되어 온 예로는 아밀라아제에 의한 면직물류의 경사 호발과 견직물의 프로테아제에 의한 정련이 주류를 이루어 왔고 계면활성제와 더불어 세척을 증진시키는 세제 첨가물로도 쓰이고 있다. 세제에 첨가되는 주 효소는 단백질 오염 제거를 위한 프로테아제가 주이

고 전분 제거를 위한 아밀라아제, 지용성 오염, 특히 글리세리드의 ester기를 분해하여 세척에 기여하는 리파아제 등도 쓰이고 있다. 근래 알칼리형 셀룰라아제가 새로이 세제 첨가물로 시도되고 있는데 종래의 효소들이 효소와 오염과의 상호작용에서 세척을 돕는 것과는 달리 셀룰라아제는 셀룰라아제-셀룰로오스 섬유간의 작용으로 오염이 부착된 섬유를 와해시킴으로 그 섬유 사이에 끼여 있는 오염을 제거하는 세척 mechanism을 갖고 있다[2].

가수분해효소를 사용한 천연섬유의 정련 및 가공은 면, 마, 레이온 등의 셀룰로오스섬유 뿐만 아니라 견, 모 등의 단백질 섬유[3]에도 적용되어 섬유산업에 biotechnology에 의한 저오염 가공기술의 다양성을 보여 주고 있다. 모섬유의 경우 프로테아제 처리에 의한 축융 방지효과는 chlorination이나 수지처리 등의 축융방지가공을 대체할 수 있다. 셀룰로오스 섬유중 고급소재로서 사용되는 마류(아마, 저마, 대마, 황마)의 경우에는 불순물로 펙틴질이 함유되어 있어서 효소로 하는 전처리공정이 효과적으로 되지 않으면 고품질의 제품을 얻을 수가 없다. 즉, 가수분해 효소를 이용한 정련가공으로 마 특유의 촉감을 얻을 수 있다. 면섬유에 부착되어 있는 불순물은 보통 고온에서 caustic soda(NaOH)를 사용한 알칼리정련에 의해 제거되는데 이때 약 8% caustic soda가 중화된 후 폐수에 염으로 방출되고 유기물 부하는 75% 정도가 된다. biotechnology로 대체된 효소 처리에 의한 면의 정련에서는 유기불순물들이 분

Biotechnology in Textile Industry / Eun Kyung Choe, Hyun Pil Hong¹, and Sung Dong Kim²

한국생산기술연구원 환경염색가공팀 선임연구원, (330-825) 충남 천안시 입장면 홍천리 35-3, Phone: 041)589-8594,

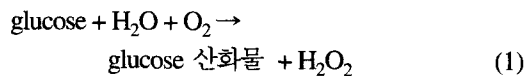
Fax: 041)589-8550, e-mail: ekchoe@kitech.re.kr

¹한국생산기술연구원, ²건국대학교 섬유공학과

해된 상태로 제거되어 폐수오염물질의 생분해성이 향상된다[4].

섬유소 분해효소인 셀룰라아제는 섬유의 개질을 가져오는 새로운 가공기술에 이용되어 셀룰로오스계 섬유의 만짐새와 외관 개선을 위해 관심이 집중되고 있다. 면섬유의 경우 소비자의 부드러운 만짐새 기호와 높은 패션 지향성을 만족시킬 수 있는 면직물과 편성물의 감량 유연 가공, jean류의 bio-wash 가공 개발에 주력되어 왔다. 이외에도 레이온의 피치스킨 가공과 텐셀의 모우 제거 가공도 셀룰라아제를 사용하여 개발 실용화된 섬유의 피브릴화 및 잔털 제거를 위한 가공이다[5,6].

특히, 최근에는 셀룰로오스 섬유의 전처리 공정은 "Environmentally Benign, Closed-Loop Preparatory Process"의 개념으로 호발, 정련, 표백의 세 공정에 모두 효소를 사용하는 전처리 공정이 미국을 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있고 상용화 가능성도 상당히 큰 것으로 평가되고 있다[7,8]. 사용되고 있는 효소는 amyloglucosidase, pectinase, cellulase, lipase, protease, glucose oxidase 등 광범위하며, 특히 glucose oxidase (GOD)의 경우, 식 1)의 반응으로 전분 호발 폐수를 이용하여 과산화수소를 발생시킬 수 있으므로 바이오 표백공정에의 응용 연구도 진행되고 있다.



또한 표백후 남아 있는 과산화수소로 인한 염색 불량을 방지하기 위하여, 과산화수소를 물과 산소로 분해하는 카탈라아제의 사용에 대한 연구도 진행되고 있다. 이에 대한 연구는 두가지 방법으로 시도되고 있는데, 효소를 표백후 수세액에 넣어 수세액을 줄이도록 하는 방법과 표백이 끝난 후, 원액에 효소를 넣고 효소 처리된 표백 폐수를 염색에 재사용하는 방법이다. 전자의 방법이 실용화되고 있는 반면에, 후자의 방법은 현저히 용수와 에너지 사용을 줄일 수 있는 방법이 나 아직 연구 단계에 있다[9].

이상의 다양한 응용중에서 본고에서는 셀룰라

아제 효소를 이용한 셀룰로오스 섬유 가공기술과 면섬유의 호발 및 정련 등 전처리 공정에 효소를 이용하는 기술에 대하여 자세히 살펴 보고자 한다.

2. 셀룰라아제 효소의 응용

셀룰라아제(cellulase)는 셀룰로오스 분자의 1,4-글루코시드 결합을 가수분해하는 효소의 통칭으로 그 결과로 끊어진 셀룰로오스 사슬의 한쪽은 알데히드기가 노출되는 환원성 말단(reducing end group)이 되고 다른 한쪽은 비환원성 말단(non-reducing end group)이 된다(Figure 1)[10,11,12].

셀룰라아제 효소에는 셀룰로오스 분자쇄에 무작위로 작용하여 절단시키는 endo-셀룰라아제(Ex 혹은 Cx)와 셀룰로오스 분자쇄의 비환원성 말단에 작용하여 cellobiose 단위로 가수분해하여 나가는 exo-셀룰라아제(E1 혹은 C1)(Figure 2)[12] 그리고 셀로비오스를 글루코오스로 분해하는

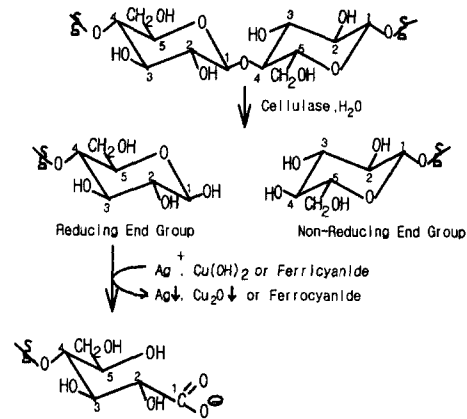


Figure 1. Enzymatic hydrolysis of cotton cellulose.

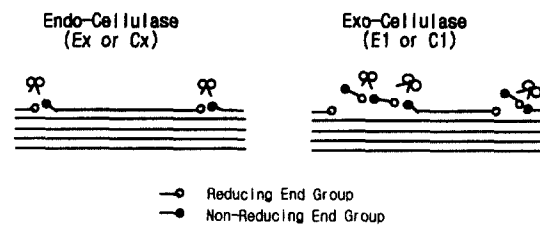
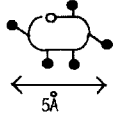
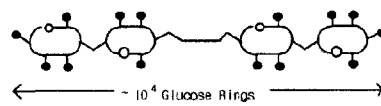


Figure 2. Mechanism of endo- and exo-type cellulase enzyme reactions.

Table 1. Comparison of size

Glucose	
Cellulose chain	
Cotton fiber	3 × 10 ⁸ Å long by 15 × 10 ⁴ Å (15 μm) wide
Cellulase	Dave=30~60 Å or 15 × 100 Å~30 × 190 Å in ellipsoid shape
Dye	30 Å
Non-crystalline space of fiber	5~50 Å

cellobiase가 있으며 모두 셀룰로오스에 같이 작용하여 비결정성 영역부터 차츰 결정 성분까지도 분해시킨다[5,13,14,15]. 공업용 셀룰라아제의 분자량은 10,000에서 4,000,000의 범위이며 글루코스, 셀룰로오스 분자쇄, 면섬유 등과의 크기[16] 비교는 Table 1과 같다.

면제품의 셀룰라아제 처리는 크게 두가지로 분류되어 직물의 외관과 태(hand)의 향상이 목적인 bio-finishing 혹은 bio-polishing이라고 불리는 면직물 및 니트의 감량 유연 가공[6,17-21]과, 염색된 섬유가 표면에서 이탈될 때 일어나는 색 제거 효과, 특히 인디고 염료로 염색된 denim지의 탈색을 이용하여 여러가지 독특한 외관을 창출하는 jean류의 bio-washing 가공[22-25]의 두가지로 크게 분류될 수 있다.

2.1. 면제품의 감량 및 유연 가공

알칼리에 의한 폴리에스테르의 감량의 주목적은 comfort 증진에 있음은 잘 알려진 바이고 면섬유를 구성하고 있는 셀룰로오스 분자의 사슬 일부를 분해 제거시켜 감량하는 목적은 태의 개선, 즉 만짐새의 유연화에 있다. 셀룰로오스 분자 절단에 의한 직물의 강도 저하를 수반하므로 최

종 제품이 원하는 부드러운 촉감을 가지면서 의류로서의 실용성을 가질 수 있는 최소한의 강도(일반의류는 인열강도 1 kg, 박지의 경우 500 g 이상)를 유지하는 범위내에서 감량이 일어나도록 하는 제어가 필요하다.

상용상으로는 보통 3~6% 감량을 맞추고 최대 10% 정도의 강도 저하를 허용하고 있다. 실제 공정시 보통 욕비 10:1에서 0.5~2.0 g/L의 효소 농도를 사용하는데 니트인 경우 효소 농도 2 g/L, 50 °C에서 30분간 처리하면 대략 감량률 5%와 강도 저하 10%를 가져오고 직물의 경우 온도 60 °C에서 처리시간을 30~60분 정도로 늘려 주어야 한다[18]. 섬유의 감량률과 감량이 진행되면서 생긴 셀룰로오스 분해물 농도의 간접 척도인 TOC (total organic carbon)간의 상관성을 이용하여 안전하면서 재현성이 있는 감량가공이 가능할 수 있다[26]. 효소가 농축되었을 때 작용력에 변동이 더 크게 나타나므로 효소 감량의 재현성을 위해서는 고농도보다는 저농도로 만든 효소를 사용하고 buffer system으로 처리액의 pH를 맞추어 공정 중에 적절 pH를 유지하는 것이 바람직하다. 보통 아세트산 단독 사용이나 아세트산/수산화나트륨[19], 아세트산나트륨(1 g/L)/아세트산(1 g/L)의 조합으로 pH를 조절하고 있다.

최종 제품의 강도 저하 문제는 감량 가공후 aminosilicone계의 유연제 처리에 의한 강도 복귀나 효소와 수용성 고분자의 결합으로 인한 분자량 증가로 인해 효소 작용이 섬유의 내부까지 미치지 못하고 표면에만 작용케 하여 강도 저하를 방지하도록 그 해결 방안이 제시되고 있으나[6] 구체적 연구는 미비한 상태이다.

셀룰라아제 가공은 garment dyeing 공정으로 염색된 의복이나 염색 공정을 거친 면편물의 표면에 일어난 잔털로 인해 외관이 fuzzy해 보일 경우 잔털 제거로 표면을 깨끗하게 하여 광택을 증가시키므로 염색 공정중에 이 효소 가공을 포함시키기도 한다. 문제점으로는 튜브형 니트일 경우 효소 작용으로 생긴 린트가 튜브안에 끼는 것과 색상이 변화될 수 있다는 것이 지적되고 있다. 일반적으로 배트, 황화 및 나프톨 염료는 셀룰라

아제 처리에 안정하고 반응성 및 직접 염료의 경우 염색 농도와 종류에 따라 안정성이 달라지며 특히 직접 염료는 셀룰라아제 처리전 고착처리가 필요하다고 하나 염색된 면섬유의 셀룰라아제 처리에 의한 색상 변화에 대한 구체적인 보고 사례는 아직 없다[18].

효소 분해시 섬유에 염료가 존재하면 염료가 효소의 작용을 크게 억제하며 특히 직접 염료나 반응성 염료의 경우 염료 농도가 진할수록 감량률이 저하되며 그 이유로는 염료가 섬유 표면에서 셀룰라아제와 착체를 이루거나 염료와 효소의 binding site간의 수소 결합 등으로 효소 작용을 약화시키고 동시에 효소가 면섬유의 1,4-글루코시드 결합에 접근하는 것을 막는 것으로 설명하고 있다. 그러나 배트염료에 속하는 인디고의 경우 농색 염색시도 감량률이 백포와 같이 전혀 효소의 작용에 영향을 주지 않는데 이유로는 배트염료의 크기가 작은 때문인지 염료와 효소간의 착체 형성이 불가능하기 때문인지 등에 관해서는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다[19].

셀룰라아제 감량의 주요 인자는 효소의 종류 및 농도, 처리액의 온도 및 pH, 처리 시간, 소재의 종류 및 조직[12], 기계 장치와 시료간에 작용하는 마찰력 등이 있다. 셀룰라아제는 셀룰로오스에만 작용하므로 효소 처리전 불순물의 제거가 필요하며 아밀라아제에 의한 호발 및 셀룰라아제에 의한 감량 유연 가공의 일목공정도 제안되고 있다. 셀룰라아제 효소의 독소로 알려진 포름알데히드가 포함된 가공제, 페놀성 후처리제, 프로테아제 및 특정 계면활성제 등의 제거도 필수적이다[6].

효소는 액체형이나 분말 또는 과립상의 고체형으로 제조 판매되고 있으며 분말상은 가루가 날려 흡입될 수 있는 단점이 있다. 보통 높은 습도와 pH 및 고온에서 오래 보관하게 되면 셀룰라아제 효소의 기능이 상실될 수 있으며 보통 pH 완충된 과립형이 보관상 더 안정하다[22]. 셀룰라아제의 활동도는 CMC-vibration viscosimetry 나 셀룰라아제와의 반응에서 생긴 환원당 측정에 의한다. 1 IU는 표준조건에서 1분당 1 mol의

글루코오스에 해당하는 환원당을 생성시키는 효소의 단위이며 활동도는 효소 g당의 IU로 나타낸다[6].

셀룰라아제는 pH 4.5~5.5 범위에서 가장 효과적으로 작용하는 acid cellulase와 pH 6~8 효과적으로 작용하는 neutral 혹은 alkaline cellulase가 있는데 중성형 셀룰라아제의 최적 효과는 pH 6에서 나타난다[6,18,22,25]. 산성형 및 중성형 셀룰라아제가 보편적으로 상용되고 있고 알칼리형 셀룰라아제는 세제에 첨가되거나 반응성 염료와 일욕으로 처리할 수 있는 가능성이 있다[6]. 셀룰라아제의 최적 활동 온도는 55~60°C이며 더 낮은 온도에서는 효소 반응이 느리므로 처리 시간을 더 증가시켜야 한다. 효소의 양이 증가하면 감량도 따라 증가되나 어느 정도 이상의 농도에서는 감량률 증가가 현저하지 않다. 처리시간과 감량률간의 관계도 이와 비슷하여 초기 단계에서 처리시간 증가에 따른 감량률의 증가가 큰 경향을 보인다.

시료와 기계장비간 혹은 시료 표면간의 마찰은 감량으로 약화된 섬유를 용이하게 제거하여 감량을 증진시켜 셀룰라아제를 사용한 감량 가공시 부식을 첨가하면 효소 작용력이 현저히 증가한다. 또 처리 시료 부하나 agitation 정도가 크면 감량이 더 많이 되고 액류염색기 사용시 시료의 이동 속도도 감량정도에 영향을 준다[6,18,26]. 현재의 효소 감량 가공은 면직물의 호발 정련에 쓰이는 연속적인 가공보다는 주로 액류염색기 등을 사용하는 batch식이 주를 이루고 있다[5].

세탁을 되풀이 하는 동안 염색된 의류는 색도가 저하되는 경향이 있는데 그 이유로는 염료가 세제액으로 빠지는 것과 아울러 세척중의 기계적인 마찰로 인해 천 표면에 일어나는 잔털로 인한 난반사가 증가되어 색도가 감소하게 되는데 셀룰라아제 처리를 한 시료는 미세하게 나온 표면섬유가 이미 제거되어 반복 세탁에 의한 표면 변화가 방지되어 color fading이 적다는 연구 보고가 있고[19] 알칼리형 셀룰라아제가 세제 성분으로 부각되었던 이유도 이 원리에 기초한다고 볼 수 있다.

2.2. Denim의 Bio-Wash

셀룰라아제 가공은 면섬유의 감량 및 유연뿐만 아니라 인디고, 황화, 배트염료 등으로 표면에만 염색된 제품에 응용되면 오래 착용한 것 같은 낡은 효과를 낼 수 있는데 이 기술은 미국, 유럽, 일본 등의 섬유 산업계에서 진의 bio-wash 가공으로 점차 보편화되어 가고 있고 새로운 셀룰라아제 효소의 발굴이나 공정 기술의 개발에 초점을 맞추어 왔다.

인디고 염료는 배트염료중에서 섬유에 대한 친화력이 가장 적은 염료로 사의 표면에만 염색되거나 반대로 이 성질이 의류 패션에 이용되고 있는데 상온 및 짧은 시간의 염색으로 ring-dyeing을 유도시켜[27] 진의 낡은 효과를 창출하는 것이 그 예이다.

셀룰라아제가 직물 표면의 면섬유 절단시 색제거가 동시에 일어남을 이용하여 종래의 부식에 의한 abrasion과 유사한 색상차 효과를 낼 수 있다[22,24]. 이같은 셀룰라아제에 의한 chemical abrasion은 특히 인디고로 염색된 데님의 stone wash에 적절한데 그 이유는 인디고는 섬유 내부에 거의 침투하지 않고 표면에 존재하기 때문이다. 블루진이 패션 어패럴에서 차지하는 비중이 높아감에 따라 이 공정은 더 중요해지고 있고 최근 셀룰라아제 효소를 사용한 데님 직물의 고급화 가공이 개발되어 미국 및 유럽 각국 그리고 국내 염색공장에서도 이미 실용화되고 있다.

셀룰라아제 처리 공정은 종래의 화학 약제를 사용한 stone wash 효과를 내기 위해 사용할 경우, 데님으로 의류를 만든 후 rotary drum machine에 효소를 가하여 수세하는 가먼트 기술이라고 할 수 있다. 산성형 셀룰라아제를 사용하여 20~45분간 짧게 처리하거나 중성형 셀룰라아제로 처리 시간을 45~120분으로 늘이는 처방을 쓰고 있는데 두 종류의 셀룰라아제의 성능에 있어 중요한 차이점은 backstaining의 정도인데 이 재오염은 효소의 활성이 클수록 잘 일어나 stone wash를 마친 진의 외관에 영향을 미친다[22].

산성형 셀룰라아제(최적 pH 4.5~5.5)는 활성이 매우 강해 짧은 시간내에 chemical abrasion이 효

율적으로 일어나고 따라서 경제적일 수 있는 반면 강도 저하나 재오염이 크고 중성형 셀룰라아제(최적 pH 6)는 활성이 산성형 셀룰라아제에 비해 떨어져 처리 시간이 길어야 하지만 재오염이 거의 없다. 따라서 진의 색상 대조 효과를 크게 내고 싶거나 강도 저하를 줄이고 싶을 때는 중성형 셀룰라아제를 사용하고 셀룰라아제 처리후 전체적으로 옅은 색상을 얻기 위해 표백을 거칠 경우는 표백중에 재오염이 제거될 수 있으므로 경제성을 지닌 산성형 셀룰라아제를 선택한다. 재오염의 문제점에도 불구하고 처리 시간의 단축과 경제성을 우선적으로 고려하게 되어 산성형 셀룰라아제가 널리 쓰이고 있어 재오염을 줄이는 공정의 최적화나 재부착 방지제[28] 등의 사용이 필요하다. 근래에는 pH 7~8에서 최적 활성을 지닌 알칼리형 셀룰라아제도 생산되는데 기존의 산성형 셀룰라아제나 중성형 셀룰라아제처럼 셀룰라아제 유형에 따른 독특한 abrasion이 가능하다고 알려졌다[22,29].

산성형 셀룰라아제를 사용한 bio-wash후의 최종 외관은 처리 시간에 의해 좌우되며 기계적 마찰, 효소 농도, 재오염의 세 인자가 영향을 미치는데 보통 생산성을 높이기 위해 처리 시간을 짧게 선호하고 또 재오염도 어떤 효소 농도에서나 시간 단축에 의해 덜 일어나 효소 농도의 증가와 시간 단축의 정도에는 한계가 있고[25] 고농도 짧은 시간의 처리후 불균일한 외관이 나오는 경향이 크므로 저농도 긴시간 혹은 고농도 짧은 시간의 처리보다는 중간 농도범위를 택하는 것이 바람직하다. 균일한 외관을 위한 처리 비방을 설정할 때 대략 효소 농도 15~25%씩의 증가시 처리 시간을 5~10분씩 단축해 보도록 권해지고 있다 [22].

진의 bio-wash시 고려할 사항은 원하는 외관을 낼 수 있는 효소 종류의 선택과 공정상 합당한 시간 및 비용내에서 원하는 enzyme abrasion을 일으키는 효소 농도의 결정과 그밖에 부식의 양, 데님 처리량 등을 최적화하는 것이다. 특히 산성형 셀룰라아제 선택시 재오염이 최소가 되는 최적의 처리 시간과 효소 농도의 균형을 맞추어야

한다. 셀룰라아제 효소의 실활은 100 °C에서 10분간 끓이거나 처리액 1L당 soda ash(Na_2CO_3) 1g을 가하여 80 °C에서 10분간 처리하면 된다. 혹은 표백, 알칼리 세제로 수세하는 과정에서도 셀룰라아제의 활성이 제거된다.

3. 효소를 이용한 면섬유의 호발공정[28-32]

호발은 제직공정에서 생산능률과 제품의 품질을 높이기 위해 필수적으로 사용되는 경사 가로제를 제거하여 그 후공정(특히 염색)을 원활히 진행되도록 하기 위한 공정이다. 최근 섬유유극제, 직기의 고속화 및 제직방법의 다양화에 의해 호제의 종류가 고급화 되어 가고 있으며 여러 가지 호제를 복합적으로 사용하기 때문에 호제의 제거가 점점 어려워지고 있다. 특히 예전에는 셀룰로오스계 섬유사의 가호에는 거의 전분만이 사용되었으나 앞서 밝힌 바와 같은 이유로 전분 이외에 알긴나트륨, CMC, PVA, 아크릴계 호제 등이 소량씩 같이 사용되고 있다. 따라서 호발을 하려면 원단에 사용된 호제의 성분을 조사하거나 제직공장으로부터 가해진 호제의 정보를 얻어 그에 적합한 호발 조건을 설정하여 호발해야 한다. 그러나 수많은 공장에서 들어오는 다양한 직물의 가호조건을 일일이 체크한다는 것은 현실적으로 불가능하다. 따라서 실제로는 원단의 종류를 크게 분류하고 그에 따른 최대공약수적인 호발조건으로 호발하는 것이 염색공장에서 행하는 일반적인 방법이다.

셀룰로오스계 제품의 경우 예전에는 가해진 호제가 거의가 전분이므로 호발에 전분 분해효소인 α -아밀라아제가 사용되었다. 그 이유는 ① 섬유유극제의 취화가 일어나지 않으며, ② 가격이 싸다는 장점이 있기 때문이었다. 그러나 다양한 호제를 섞어 사용하게 되면서 전분만을 분해하고 내열성이 비교적 낮은 기존의 α -아밀라아제만 사용해서는 완전한 호발이 어려워지게 되었고 이에 셀룰로오스계 제품의 호발에도 전분 이외의 호제도 제거할 수 있고 작업조건 및 반응속도 조정이 용이한 산

화호발제를 쓰게 되었다. 특히 더 큰 장점은 알칼리제와 병용하여 산화호발제를 사용하면 호발과 정련을 동시에 할 수 있다는 것이다.

그러나 최근 환경문제가 전 세계적으로 크게 문제가 되기 시작하였고, 특히 염색폐수의 환경오염이 그 어느 것보다도 크게 작용을 하게 되면서 가능하면 염색폐수의 양을 줄이며 폐수내의 오염물질의 양을 줄여야만 하는 처지에 놓이게 되었다. 이와 함께 내열성이 강하고 타 호제도 어느 정도 제거할 수 있는 α -아밀라아제가 속속 개발되고, 또한 계면활성제와 알칼리를 사용하지 않고 효소를 사용하여 정련하는 방법이 개발되면서 다시 셀룰로오스계 및 그 혼방제품의 호발에 α -아밀라아제의 사용을 검토하게 되었다.

3.1. 효소호발제

전분을 가수분해하는 효소로는 분해속도가 빠른 α -아밀라아제가 사용되고 있다. α -아밀라아제는 전분에 작용하여 평균분자량 103~106의 호제를 글루코스 6~7개 단위로 절단하여 저분자화, 수용화시켜서 섬유에서 제거되기 쉽게 만든다. α -아밀라아제는 그 산출원에 따라 적용범위를 달리 하고 있는데 산출원은 크게 맥아, 취장, 박테리아(세균)로 나눌 수 있는데 맥아에서 추출한 α -아밀라아제는 온도 및 pH 영역 편차가 좁아 사용에 한계가 있으며 박테리아에서 추출한 α -아밀라아제는 비교적 온도 편차에 안정하며 pH 영역도 넓어 최근에 중요시되고 있다. α -아밀라아제의 산출원은 Table 2와 같다.

3.2. 효소에 의한 호발 공정

일반적으로 효소에 의한 호발공정은 다음과 같은 3단계로 나눌 수가 있다.

Table 2. α -아밀라아제의 산출원

산출원	최적 pH	최적 온도
맥아	4.6~5.5	55~65 °C
취장	6.8~7.0	40~55 °C
박테리아(일반)	5.0~7.0	60~70 °C
박테리아(내열성)	5.0~8.0	70~90 °C

- ① 생지를 적셔주는 단계(계면활성제(습윤침투제)에 의해 효소의 침투를 용이하게 한다)
- ② 호제의 팽윤 단계(효소에 의해 호제가 분해됨)
- ③ 반응물 및 효소, 계면활성제의 제거(열수에 의해 제거)

위 단계를 보면 완전한 호발을 하기 위해서는 기본적으로 적당한 습윤침투제를 사용하여 친유(hydrophobic)적인 생지를 습윤, 팽윤시켜 효소가 잘 침투되도록 하는 것이 매우 중요하다. 생지나 호제의 수용화(solvation)가 잘 되게 하기 위해서는 침투제의 적당한 농도와 충분한 양의 물이 필요하다. 이러한 조건을 충족시켜주기 위해서는 습윤력이 매우 크고 기포성이 적으며 효소와 상용성이 큰 계면활성제가 요구된다. 뿐만 아니라 유화력과 분산력이 매우 뛰어나야 한다. 따라서 효소 호발공정에서는 적절한 습윤침투제의 선택이 매우 중요하다.

마지막 남아있는 오염물질들의 제거를 해주는 단계도 매우 중요한데, 그것은 분해된 호제(덱스트린)의 농도가 매우 높기 때문에 가능한 높은 온도의 열수로 수세를 해주어야 한다. 특히 1차 수세조에서는 분해된 호제들이 뭉치는 것을 방지하기 위해 더욱이나 열수로의 수세가 필요하다. 전분의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 75~95°C의 열수에 의한 수세가 필요하다. 그러나 실용적으로 각 생지에 사용된 전분 호제의 종류가 어떤 것인지 알 수가 어려운 경우가 대부분이므로 95°C 이상의 끓는 물로 1차 수세를 해주어야 한다.

3.3. 조건에 따른 효소의 효능

전분이 파괴되는 속도는 실제로 호발욕에 있는 효소 분자의 수 즉, 효소의 투입량에 비례한다. 전분을 불안정하게 만드는 아밀라아제의 힘은 하룻밤을 거쳐 패드배치방식으로 호발 처리하는 것과 같이 저온의 작업조건에서도 효과가 있다. 한편으로, 효소/기질 복합체가 형성되는 속도와 가수분해되는 속도는 온도에 비례하여 증가되므로, 연속식 스팀-챔버 호발방식과 같은 경우에는 전

분의 파괴가 매우 빨리 일어날 수 있다.

또한, 만일 전분 호제가 호발처리 이전이나 처리과정 중에 고온수로 젤라틴화되거나 팽윤된다면, 반응속도는 한층 가속된다. 이는 젤라틴화가 효소와 전분분자 사이의 결합작용을 엄청나게 촉진시키기 때문이다. 결론적으로 패드배치 방식에서는 고온의 패딩 처리가 권장되고 있다.

그러나 효소를 투입할 때, 너무 지나치게 높은 온도는 피해야 한다. 이는 특정한 3차원 형상의 효소분자가 고온의 처리조건에서는 점진적으로 소멸되어 가기 때문이다(고온에서는 시간이 갈수록 안정성이 떨어진다). 호발 처리하는 과정에서 효소의 활성이 10~20% 정도 손실되는 것은 대부분의 경우에 허용가능하기 때문에, 반응시간이 단축될수록 반응온도는 높아져야 된다.

효소 호발욕에 칼슘염을 참가하면 아밀라아제의 안정성이 증가함으로써 보다 고온에서 처리되거나 효소의 투입량을 줄이는 것이 가능해진다. 이는 칼슘 이온이 아밀라아제 단백질의 가교결합에 참여하여 3차원 구조를 보강해 주기 때문이다.

아밀라아제가 높아진 온도나 염수에서 정상적인 형상으로 복귀할 수 있는 능력은 아밀라아제의 타입에 따라 서로 다르다. 내열성 α -아밀라아제의 추출원인 세가지 박테리아(세균)중 *Bacillus amyloliquefaciens*에서 추출하는 전통적인 α -아밀라아제가 세가지 가운데 가장 민감하지만, 상업적인 측면에서 가격이 비교적 저렴하고 저온의 패드배치 호발방식에서도 널리 사용될 수 있다는 점에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

한편, 호발욕의 pH도 아밀라아제의 효능에 영향을 미친다. 효소분자는 주변 용액의 pH에 따라 형상과 전자의 배열이 바뀌어지고 전분분자와 활성좌석의 결합되는 정확도는 어떤 특정한 pH 값에서 최대가 된다. 호발 처리에 사용되는 아밀라아제는 모두 pH 5~7 사이에서 최적의 효과를 발휘한다.

또한 효소의 효능은 호발욕에 첨가되는 계면활성제나 기타 반응약제들로 인해 영향을 받을 수 있다. 호발공정시 호발제의 침투를 도와주기 위해 습윤침투제(계면활성제)를 병용하게 되는데 일

반적으로 계면활성제에 의해 효소의 작용이 약해지고 심할 경우 활성을 잃게 되므로 주의를 기울일 필요가 있다. 비이온계 계면활성제는 일반적으로 호발용 효소와 상용성이 있기 때문에 안전하지만 음이온계 계면활성제는 효소의 활성을 저하시키는 것들이 있다. 반면에 표백제들은 효소에 가장 해로운 가공약제들의 대표적인 예이다.

3.4. 내열성 α -아밀라아제를 이용한 효소 호발의 예

전분의 효소호발제로 초기에는 맥아나 취장을 산출원으로 하는 α -아밀라아제가 사용되었다. α -아밀라아제에 의한 전분의 호발은 고온에서 행할수록 호발 효과가 좋고 단시간 내에 종료되지만 Table 2에 나타났듯이 맥아나 취장에서 얻은 α -아밀라아제는 60°C 이상에서는 급격히 그 활성을 잃게 되는 단점이 있다. 그 후 보다 내열성이 강한(보통 60~80°C에서도 활성을 갖는) 종래의 세균성 α -아밀라아제가 오랫동안 사용되어 왔다. 그리고 유럽과 일본에서는 1990년대 초반부터 90°C 이상에서도 견디는 세균내열성 α -아밀라아제를 주체로 하는 새로운 호발제가 개발됨에 따라 최근에 와서 다시 전분계 호제용 호발제로 염색공장에서 각광을 받고 있다.

앞에서 언급했듯이 종래의 맥아나 취장을 산출원으로 하는 α -아밀라아제의 최적온도 및 활성 최적 pH가 좁아 사용이 감소되었지만 일본에서 최근에 개발한 세균 내열성 α -아밀라아제는 일반적으로 유화작용의 최적 pH는 약 6.0이고 그 이하인 산성영역에서는 활성이 급격히 저하하지만 최적 pH와 안정성을 갖는 pH의 범위가 종래의 α -아밀라아제에 비해 알칼리 영역에서는 활성의 저하가 작아 pH 8까지도 비교적 좋은 활성을 유지한다. 또한 안전성은 pH 6~9.5에서 거의 변함이 없다.

또한 온도에 따른 초기 반응속도를 보면 종래의 일반세균성 α -아밀라아제는 60°C가 최적이며 80°C까지 견디나 반응속도가 약간 감소한다. 그러나 세균내열성 α -아밀라아제는 100°C에 이르기까지 온도가 증가함에 따라 반응속도가 거의 직선적으로 증가하며 95~100°C에서의 반응속도

는 종래의 일반세균성 α -아밀라아제 최적조건의 반응속도에 비해 약 2.5배~3배에 이르고 있다. 또한 수용액 중에서의 내열성을 보면 기존의 세균성 α -아밀라아제는 90°C에서는 15분이 지나면 활성을 완전히 잃게 되나 세균내열성 α -아밀라아제는 90°C에서 120분이 지나도 활성을 50%가량 유지한다.

앞에서도 밝혔듯이 일반적으로 효소를 처리할 때 용수 중에 칼슘이온이 있으면 활성이 증가하므로 금속이온봉쇄제의 사용시에는 세심한 주의를 기울여야 한다. 개발된 내열세균성 α -아밀라아제는 수용액중에 칼슘이온이 50 mM 존재하게 되면 pH 6.0, 90°C의 조건하에서 120분이 지나도 활성을 50%가량 유지한다. 그러나 칼슘이 전혀 존재하지 않을 경우 15분이 지나면 활성을 거의 잃게 된다.

세균내열성 α -아밀라아제는 이용하는 호발공정은 연속식, 배치식 모두 적용할 수 있다. 연속호발법은 주로 J-box를 이용하는 방법이고 배치식은 지거를 이용하는 방법과 cold pad-batch 방식이 일반적이다.

아래 그림과 조건은 각각 연속식 호발법과 배치식 호발법의 경우를 나타낸 것이다.

◎ cold pad-batch 호발법

호발액 처리:

내열성 아밀라아제 5~15 g/l, 비이온계면활성제 1~2 g/l 이 포함된 20~60°C의 호발액에 침지시킨 후 패더로 wet pick-up이 약 100%가 되도록 스퀴징한 후 실온에서 4~24시간동안 배칭한 후 열수(80°C~95°C)로 수세, 냉수로 수세.

이때 패딩액의 온도가 높을수록 호발력이 강해지므로 패딩액이 가능하다면 95°C까지 온도를 올려도 좋다.

◎ 연속호발법

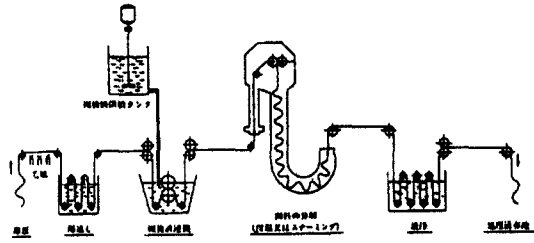
수세: 90°C이상의 열탕에서 5~10초

호발액 침투:

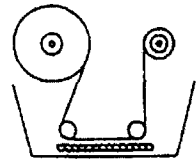
내열성 아밀라아제 5~15 g/l

일반 아밀라아제 1~3 g/l

비이온 계면활성제 1~2 g/l



75~80 °C, pH 6~7
 호료분해(J-box): 85~110 °C, 1~10분
 수세: 80 °C의 탕세 후 냉세
 ◎ 배치법(지거)
 수세: 열탕(90 °C 이상)에서 2회 왕복
 호발:
 내열성 아밀라아제 3~10 g/l
 비이온계면활성제 1~2 g/l
 pH 6~7
 80 °C에서 1회 90~95 °C에서 1~3회
 세정: 80 °C에서 탕세 후 냉세



그런데 일반적으로 염색공장에서 사용하는 용수에는 여러 가지의 금속 이온들이 존재하는데 이것들이 습식공정에서 문제를 야기시킨다. 따라서 따로 정수장치를 갖추고 있지 않은 공장에서는 보통 습식공정을 행할 때 금속이온봉쇄제(chelate 분산제)를 사용하게 되는데 앞에서도 언급했듯이 이때 사용하는 금속이온봉쇄제가 효소와 상용성이 있어야 한다. 그렇지 않으면 효소 호발 공정중에 효소 작용에 역효과를 주어 효소의 사용량을 증가시키게 된다.

또한 환경적인 면에서 생각하면, 효소 호발공정에서 사용하는 금속이온봉쇄제는 생분해가 쉽게되고 인이 포함되어 있지 않으며 aminocarboxylate계가 아닌 것을 선택해야만 한다.

3.5. 환경 측면에서의 고찰

근래에 제기되고 있는 여러 문제들 가운데 하나가 산업체에서의 환경오염이다. 섬유제품의 가공과정에서 많은 종류의 화학약품들이 대량으로 사용되고 있다는 점을 고려해 본다면, 섬유산업이 이러한 문제와 관련있다는 것은 전혀 놀랄만한 일이 못된다. 수많은 사례에서도 호발공정이 섬유가공공장에서 최악의 오염원 가운데 하나라는 주장이 제기되어 왔다. 그러나 효소를 이용하여 전분계 호제를 제거할 경우에는 이러한 것이 크게 문제가 되지 않는다.

전분계 호제는 효소의 처리과정에서 용해되고 여기서 발생하는 폐기물은 주로 사슬이 짧은 천연의 탄수화물(덱스트린)들로 구성되어 있는데, 이런 것은 수많은 가공식품에서도 볼 수 있다. 이러한 폐기물은 자연상태에서 쉽게 분해될 수 있기 때문에 처리가 어려운 산업폐수들이 들어오는 생물학적 처리시스템에서는 매우 유용한 효과를 얻을 수 있다.

효소를 이용한 호발 처리시 소요되는 수세 용수의 양은 제한을 받고 있는데, 이는 탄수화물의 용해도가 높기 때문이고 폐수에는 염과 유해한 약제가 소량이나마 함유되어 있기 때문이다.

한동안, 전분계 호제와 효소를 이용한 호발방식이 섬유산업의 중대한 오염원으로 비난받았던 적이 있는데 이는 일부 사람들이 폐수관리항목 가운데 한가지 즉, 생물학적 폐수처리에 대한 표준조건하에서 측정된 5일 이내의 산소소비량인 BOD₅ 지수만을 판단기준으로 했기 때문이다. 이러한 BOD 지수는 전형적으로 세균작용에 의해 쉽게 분해될 수 있는 폐수에서는 높게 나타나지만, 환경에 더 해로운 유독성 물질이나 쉽게 분해가 안 되는 성분들을 함유한 폐수에서는 적게 나타날 수도 있다.

Table 3에 전분, 개질전분 그리고 PVA에 대한 BOD와 COD 값을 제시하였다. COD는 웨이스트 성분을 완전히 분해시키는데 소유되는 총 산소량을 나타내 주는 수치이고, BOD와 COD의 비율은 생물학적 폐수처리장에서나 혹은 자연 속에서 얼마나 쉽게 분해되는지를 나타내는 좋은 지표가

Table 3. 호제의 생분해성 비교

호 제	BOD (g/g)	COD (g/g)	BOD/COD (%)
전분(천연)	0.65	0.60	0.01
전분(산화)	1.18	0.99	1.79
PVA	55	61	0.55

된다. Table 3을 보면 전분이 PVA보다 훨씬 오염도가 떨어지는 것을 알 수 있다.

3.6. 결 론

환경을 보호하는 최상의 방법은 이들 유해하거나 쉽게 분해되지 못하는 폐수의 성분을 제한하는 것이다. 예를 들어 가호공정에서 PVA가 사용된다면, 여과처리를 통하여 부분적으로 회수할 수도 있다. 그러나 이러한 해결책은 가호와 호발 처리가 동일한 공장 내에서 이루어지는 일괄생산체제의 공장 내에서만 실질적으로 적용될 수 있다.

전분계 호제와 효소를 이용한 호발 방식을 채용하면, 물론 섬유산업의 폐수문제를 해결하는데 기여를 하겠지만 결과적으로는 염색공장에서 발생하는 폐수성분들은 최소한 모든 면에서 해롭다는 것이 확실하다. 따라서, 이와 같이 효능이 입증된 기술대신에, BOD₅에서는 좋은 결과를 나타내지만 장기적으로 볼 때 환경에는 훨씬 더 해로울지도 모르는 다른 방식의 호발 기술을 채택하지 않도록 각별한 주의를 기울여야 한다.

4. 효소를 이용한 면섬유의 정련 공정

면 섬유에는 셀룰로오스 이외에 펙틴, 단백질, 왁스 등의 여러 종류의 불순물이 존재한다. 펙틴은 수불용성인 polygalacturonic acid의 칼슘, 마그네슘, 혹은 철염이며, 왁스는 고급 지방족 알코올, 지방산 및 지방산에스테르로 구성되어 있어 소수성이 높다. 이런 불순물들은 면 섬유에 균일하게 분포하는 것이 아니라, Table 4에 나타낸 것처럼, 면 섬유의 외곽에 위치하고 있는 1차 세포막에 집중되어 있다. 흔히 큐티클이라 불리는

Table 4. Composition of cotton fiber and primary wall [33]

Component	Composition(%)	
	Cotton fiber	Primary wall
Cellulose	94	54
Pectins	0.9	9
Proteins	1.3	14
Wax	0.6	8
Ash	1.2	3
Other compounds	-	4

부분은 소수성인 비 셀룰로오스 성분이 가장 고농도로 존재하는 1차 세포막의 최외곽을 의미한다. 여기에 왁스와 펙틴과 단백질과 기타 물질 등이 얇은 층을 형성하고 있는데, 이 소수성 층이 물의 흡수를 저지한다. 그래서, 면 섬유의 표백이나 염색과 같은 습식공정을 하기 전에 물의 흡수를 방해하는 제반 불순물을 반드시 제거해 주어야 한다.

면이나 면포를 염색하기 전에 면 섬유 중에 포함되어 있는 비 셀룰로오스 성분과 기계유와 윤활유와 같은 부가불순물을 제거하는 공정을 정련(scouring)이라 부른다. 정련은 면 섬유에 높고 균일한 습윤성을 부여하므로 표백과 염색을 성공적으로 수행할 수 있게 된다. 현재 면 섬유는 수산화나트륨과 같은 강한 알칼리 용액을 사용하여 100°C에서 정련하고 있다. 이런 알칼리 정련법은 잘 확립되어 있고 불순물의 제거 효율도 아주 우수하지만 여러 종류의 단점을 가지고 있다. 알칼리는 면 섬유를 직접적으로 상해시키지 않고 면 섬유에 부착되어 있는 불순물을 검화시켜 제거하는 성질을 가지고 있지만, 면 섬유를 알칼리 용액 중에 끓일 때 면 섬유가 공기와 접촉하게 되면 산화되어 산화섬유소를 생성하므로 섬유가 취화되어 강력이 저하되고 천의 무게도 감소한다. 또한, 정련폐수는 COD, BOD 및 염 함량이 높고, 알칼리 정련은 고온에서 수행되기 때문에 에너지의 소모가 많으며, 정련 후 여러 번 수세를 해야 되므로 용수의 사용이 많은 것도 문제점으로 지적되고 있다.

4.1. 효소정련(Bio-scouring)

면 섬유의 세계적인 소비량은 약 190억 kg/년에 달하는 가장 중요한 섬유소재이며, 그와 더불어 면 섬유와 관련한 환경비용은 엄청나게 증가하고 있다. 염색가공공장에서 배출되는 유기 오염물질의 75%가 면 섬유제품의 호발, 정련, 머서화 및 표백과 같은 전처리 공정에서 나온다고 보고가 있을 정도이다[34]. 그러므로, 면 섬유의 전처리시에 발생하는 엄청난 양의 오염물질을 감소시키는 대책은 아주 시급한 형편이다.

효소정련이란 기존의 수산화나트륨 대신에 효소를 사용하여 행하는 정련을 말하며, 다음과 같은 장점을 가지고 있기 때문에 지난 몇 년 동안 수많은 연구자들의 주목을 받아왔다.

- 폐수 중에 방출되는 오염물질의 현격한 감소
- 효소정련은 50~60°C 정도의 온도에서 행하기 때문에 기존 정련법과 비교시 에너지와 용수의 절약이 가능함
- 부드럽고 스무스하며 자연스런 태를 부여
- 높은 재현성
- 안전한 작업환경을 제공

효소정련에 사용할 수 있는 효소들로서는 프로티아제(protease), 셀룰라아제(cellulase), 펙티나제(pectinase), 헤미셀룰라아제(hemi-cellulase, 혹은 xylase), 리파아제(lipase) 등을 들 수 있다. 이 중에서 면 섬유의 정련에 가장 효과가 우수한 것은 펙티나제로 밝혀졌다[35]. 그 이유는 펙티나제가 면 섬유의 1차 세포막에 있는 생물학적 접착제인 펙틴을 절단시키면, 다른 소수성 불순물인 왁스는 온수 세정을 하는 동안 아주 쉽게 제거되므로, 차후 공정인 표백 및 염색에 적합한 습윤성이 면 섬유에 부여되기 때문이다. 펙티나제를 기본 효소로 사용하고, 펙티나제 단독 혹은 다른 효소와 병용하면서, 면 섬유를 효소정련하는 방법과 정련 효과에 관해 많이 연구되고 있으나, 연구 결과들은 상이하다.

Li 등은 펙티나제 단독사용만으로 정련 효과가 있다고 보고하였다[36]. 다른 연구자들은 펙티나제 단독으로는 정련 효과 즉, 면의 흡수력이 거의 개선되지 않았다고 보고하였는데[37], 이는 이

연구자들이 사용한 펙티나제의 효소-기질 특이성이나 순도 등의 요인에 기인하는 것으로 판단된다. 대부분의 연구자들은 펙티나제와 셀룰라아제를 병용하면 상승효과가 있다고 보고하였다. 면 섬유를 가수분해할 만큼의 충분한 농도의 셀룰라아제를 사용하면, 정련 효과는 많이 향상되지만, 면 섬유의 강도는 저하한다. 또 다른 연구자에 의하면 펙티나제, 셀룰라아제, 리파제 및 헤미셀룰라아제를 모두 사용하는 것이 면의 흡수력을 가장 많이 향상시킨다는 보고도 있다[38].

이상과 같은 연구 결과들을 분석하면, 모든 펙티나제들이 동일하게 효과가 있는 것은 아니고, 펙티나제를 단독으로 사용하는 것보다 다른 효소들을 적절하게 병용하는 편이 정련효과를 더욱 높일 수 있다고 종합할 수 있다. 지금까지, 많은 연구자들은 낮은 pH의 산성 조건에서 효과가 있는 버섯균류로부터 만든 펙티나제로 실험하였다. 그래서 좋은 정련 효과를 얻기 위하여 많은 양의 효소를 사용해야만 했고, 그로 인해 비용이 높아지는 문제점이 있었다. Arabinase와 같은 헤미셀룰라아제를 포함하는 알칼리성 박테리아 펙티나제를 일본에서 개발하여 효소정련의 경제성과 효율을 한 단계 높였지만, 그래도 가격이 높은 편이다. 다시 말하면, 여러 연구결과들은 효소정련의 기술적인 가능성을 확인하였으나, 처리비용이 고가라는 점이 생산현장에서 효소정련을 활용하는 데 장애물이 되어 왔다.

4.2. 알칼리 펙티나제를 이용한 효소정련(Bio-preparation)

최근에 새로 개발된 알칼리 펙티나제를 이용한 연구결과들은 매우 적은 양의 효소를 사용하더라도 정련효과가 아주 우수하여 차후 염색 공정에 전혀 지장이 초래되지 않는다고 보고하고 있다. 1999년 4월, Novo Nordisk사는 BioPrep 3000 L 이라 불리는 새로운 알칼리성 펙티나제를 개발하여 상품화하였다[8,39]. BioPrep은 유전학적으로 변형된 Bacillus 미생물을 수증 배양시켜 얻은 펙티나제이다. BioPrep은 셀룰로오스를 손상시키지 않기 때문에 면 섬유의 강도에 전혀 영향을

주지 않고 면의 1차 세포막에 있는 펙틴을 제거할 수 있다. 종래의 알칼리 정련과 비교시 BioPrep은 강도유지율은 높으면서 더 부드러운 촉감을 부여하고, 온도의 상한은 65 °C이며, 면사, 면직물 및 면편성물의 정련에 모두 사용할 수 있다. BioPrep은 갈색의 액상으로 표준 단위는 3000 APSU/g이다(Bioprep의 효소활성도의 단위인 APSU는 alkaline pectinase standard unit의 약자이다). phosphate, silicate 및 carbonate와 같이 칼슘 이온과 결합할 수 있는 완충제를 사용하면 펙틴 제거율을 더욱 높일 수 있으며, EDTA와 같은 금속이온봉쇄제도 펙틴제거율을 향상시키지만, 금속 이온을 제거하는데 필요한 양보다 더 많은 EDTA를 사용하면 효소를 비활성화시키므로 유의해야 한다. 적절한 습윤과 유희능력을 확보하기 위하여 BioPrep을 비이온 계면활성제와 같이 적용시키는 편이 좋고, 소량의 음이온 계면활성제의 첨가는 왁스 제거율을 더욱 높인다. 효소 정련을 위한 설비는 패드-배치, J-박스, 제트 염색기 등과 같은 일반적인 습식공정기계를 사용하면 된다. 대부분이 효소들은 저장온도와 저장시간에 따라 활성을 잃어버리므로, 서늘한 곳에 보관하는 것이 좋다. 25 °C에서 밀폐된 용기에 보관시 알칼리 펙티나제는 최소한 3개월 동안 활성을 유지한다. 저장시간이 길어질수록, 그리고 저장온도가 높을수록 사용량을 증가시켜야 한다.

Novo Nordisk사에서 추천하는 효소정련 조건

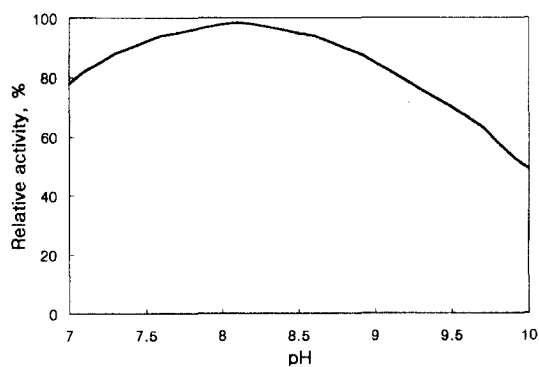


Figure 3. Influence of pH on the activity of BioPrep at 55 °C.

섬유기술과 산업, 제 5 권 제 3/4 호, 2001년

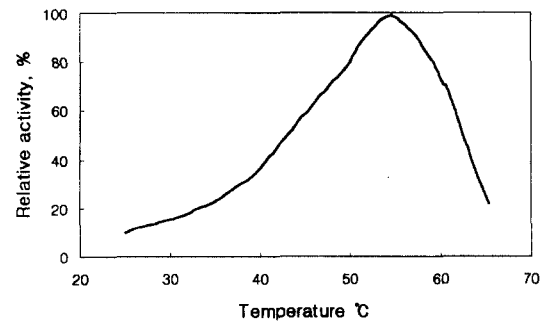


Figure 4. Influence of temperature on the activity of BioPrep at pH 8.2.

은 500~2000 APSU/kg cotton, pH 8~9.5, 50~65 °C 및 10~120분 반응이며, 낮은 온도에서 처리시 효소의 사용량을 증가시키거나 반응시간을 길게 해 주는 것이 좋다[39,40]. Figure 3과 4는 BioPrep의 활성도에 대한 pH와 온도의 영향을 예시하고 있다. 긴 반응시간을 적용할 경우 적절한 pH와 온도는 각각 8.2와 55 °C, 짧은 반응시간의 경우 9.2와 60~65 °C이다. Figure 5와 6은 반응시간 30분과 120분에서 효소 사용량이 펙틴제거율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 각 조건에서 일정한 양의 효소보다 더 많이 사용하더라도 펙틴제거율은 높아지지 않음을 확인할 수 있다.

Novo Nordisk사가 BioPrep을 개발함에 따라, 비용적인 장애물이 제거되었다. 왜냐 하면, 효소의 사용량이 1 kg의 면 섬유당 0.3 g 정도로 아주

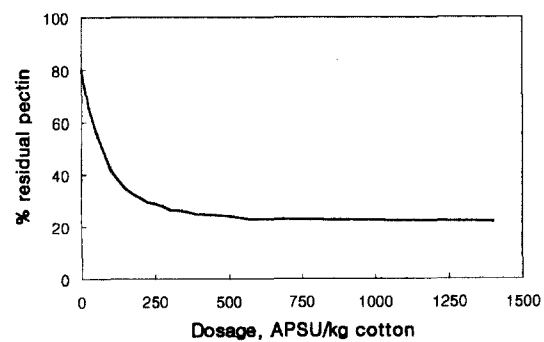


Figure 5. Influence of BioPrep dosage on % residual pectin at 55 °C, pH 8.2 and 120 minute reaction time.

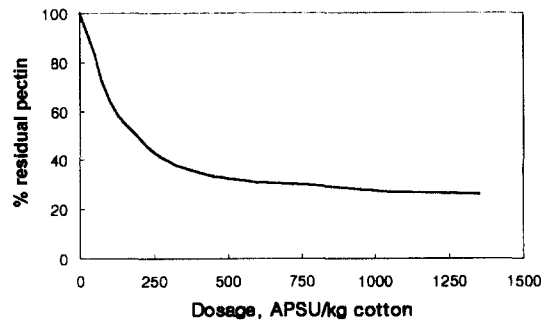


Figure 6. Influence of BioPrep dosage on % residual pectin at 60 °C, pH 9.2 and 30 minute reaction time.

작고, 효소를 유화시킨 후에 10분 미만의 처리로 얻어지는 면 섬유의 습윤성은 염색을 충분히 할 수 있을 정도이기 때문이다. 환경적인 문제를 고려하여 BioPrep을 사용하는 것이 첫번째 이유가 되지만, BioPrep을 사용시 정련 비용을 많이 감소시킬 수 있다는 점도 매우 중요하다. BioPrep과 필요한 조제를 사용하는 공정의 실제 비용은 기존 수산화나트륨을 사용하는 공정보다 비용이 적게 든다. 이 새로운 공정은 기존 공정에 비하여 에너지가 적게 소요되고, 수세 용수를 반 이상 절감할 수 있으므로, 비용적인 관점만으로도 BioPrep을 사용할 가능성이 높다.

4.3. 배치식 효소정련

지금까지 대부분의 면직물이나 면사에 대한 효소정련의 상업적 적용은 패드-배치, 제트, 패키징 염색기를 이용하는 것이었다. 전형적인 공정조건을 Table 5에 나타내었다[33]. 면 섬유를 알칼리 펙티나제로 액류염색기에서 배치식으로 처리하면,

Table 5. Conditions for enzyme scouring by dyeing machine

Factor	Amount
Pectinase	200~340 U/mL
Nonionic detergent	0.1%
pH	8.0
Liquor ratio	1:10
Temperature	55~65 °C
Time	30 min

Table 6. Removal of pectin and wax in batch system

Treatment	Removal of pectin (%)	Absorbency (sec)
Control	0	80-100
Enzyme	100	>180
NaOH	<1	<1

Table 7. Comparison between enzyme and NaOH scouring in batch system

Item	Enzyme scouring	NaOH scouring
Amount used (g/kg cotton)	0.3	30
pH	Neutral	Alkaline
Energy (kcal/kg cotton)	10,000	23,500
Neutralization of waste water	No	Yes

펙틴과 왁스가 제거된다. Table 6에 기술된 펙틴 제거율과 정련된 천의 흡수력 시험결과를 분석하면, 효소정련에 의하여 제거되는 펙틴의 비율이 약간 낮기는 하지만, 두가지 방법으로 정련한 천의 경우 모두 흡수시간이 1초 이내이기 때문에, 이 정도의 흡수성은 차후 염색공정에 지장을 초래하지 않는다. Table 7에 효소정련과 수산화나트륨 정련의 차이점을 나타내었는데, 환경과 에너지면에서 효소정련이 장점을 지니고 있음을 알 수 있다.

미국 조지아주에 위치한 SCT Yarns사가 면사를 펙티나제로 정련시키는 공정을 개발하기 위하여 대규모적인 실험을 가장 많이 수행하였다[40]. 이 회사에서 효소정련을 한 이유는 다음과 같다.

- 폐수중의 계면활성제의 감소
- 면사의 흡수성의 증대
- 염색 사이클의 단축
- 유틸리티 비용 절감
- 파열강도의 향상
- 염색성의 향상

지금까지 이 회사는 카드사, 코마사, OE 정방사 및 머서화된 사에 대해 효소정련을 시도해 보았다. 효소정련을 한 실들이 수산화나트륨 정련을 한 것보다 습윤이 잘 되는 등 시험결과들은 아주 고무적이었다. Table 8에 나타낸 것처럼, 효

Table 8. Savings due to enzymatic scouring by batch process

Item	Saving dollars per pound of yarn
Run time	0.0302
Water	0.0077
Heat energy	0.0027
Electricity	0.0006
Total	0.0412

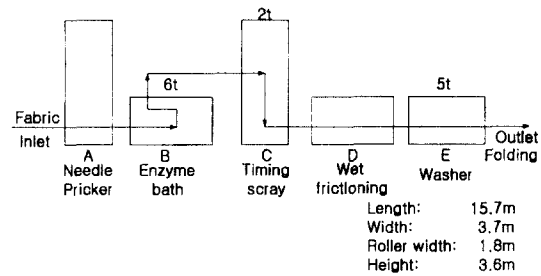
소정련에 의하여 염색시간, 전기, 용수 및 스팀을 절약할 수 있었다.

이상과 같은 장점외에도, 염색시 특히, 담색염색시에 균염성이 현저하게 증가하였다. 수산화나트륨 정련은 면의 미세구조를 어떤 염료의 친화력을 증가시키는 방향으로 변화시켜 그 염료의 염색속도를 증가시키기 때문에, 불균염의 원인이 된다고 알려져 있다. 그렇지만, 효소정련은 온화한 알칼리 조건에서 행해지므로 면의 미세구조에 전혀 영향을 미치지 않기 때문에 면의 강도나 윤활성에 나쁜 영향이 전혀 나타나지 않고, 촉감도 부드러워진다. 이 회사의 연구진들은 현재 효소정련용의 BOD, COD, TSS, TDS 및 pH를 측정하고 있으며, 면의 무게감소와 면 섬유중의 염료의 분포에 대하여 연구 중이다.

4.4. 연속식 효소정련

효소정련을 연속식으로 처리하면, 환경적인 유익성 이외에 기존 정련방법에 비하여 면 섬유의 감량이 적어지고 효율성이 증대될 것을 예상할 수 있다. 아직 이에 대한 연구결과는 많은 편은 아니지만, 연속식으로 면 섬유 그리고 면 혼방섬유를 정련하는 공정에 대한 상업적인 가능성을 평가 중에 있다.

타카기시 등의 연구자들이 고안한 연속식 처리장치를 Figure 7에 나타내었다[33]. 이 장치는 pricker, enzyme bath, timing scray, wet frictioning, washing 및 folding의 6개의 컴포넌트로 구성되어 있다. 프리커의 표면에는 많은 침들이 있는데, 이 침들은 천을 관통하여 효소용액의 침투를

**Figure 7.** Schematic drawing of continuous Bio-scouring machine.**Table 9.** Effects of other enzymes on continuous scouring with pectinase

Cellulase	EDTA	Removal of pectin (%)	Absorbency (sec)
No	No	67	>180
No	Yes	75	4.3
Yes	Yes	76	1.9

돕는다. 습윤마찰 단계에서 천을 앞뒤로 흔들어 주어 천들을 서로 마찰시켜 처리 효과를 증진시킨다. 정련용액의 효소용액은 자동샘플채취기와 스펙트로포토미터와 연결되어 있어, 컴퓨터 시스템을 이용하여 펙티나제가 가수분해시켜 유리된 galacturonic acid의 농도를 분석하고 평가한다. 효소의 활성도를 균일하게 유지하기 위하여 제어장치를 이용하여 새 효소용액을 펌프로 정련용액에 공급한다.

셀룰라아제와 EDTA의 첨가에 따른 효과를 검토하고, 결과를 Table 9에 제시하였다. 셀룰라아제와 EDTA를 첨가하지 않은 경우 펙틴 제거율은 67% 였고, 물 흡수에 소요되는 시간은 180초 였다. 셀룰라아제와 EDTA를 첨가하면 펙틴제거율은 76%로 높아졌고, 물 흡수에 소요되는 시간은 1.9초로 현격하게 향상되었다. 연속식 효소정련장치를 사용한 경우 수산화나트륨 정련에 비하여 펙틴제거율은 낮았고, 흡수력도 약간 약했지만, 차후 표백에는 충분한 상태이었다. 셀룰라아제와 EDTA를 병용한 조건에서, 알칼리 펙티나제의 농도를 100, 200 및 400 U/mL로 증가시키더라도 펙틴제거율은 76%로 변함이 없었다. 온도,

Table 10. Optimum conditions for continuous Bio-scouring

Factor	Amount
Enzymes	pectinase 0.06% (200U/mL) and cellulase 0.1%
Nonionic detergent	0.1% (biodegradable)
pH	8.0
Temperature	55°C
Speed	5-10 m/min
EDTA	1 mM

Table 11. Consumption of utilities for two scouring methods

Method	Steam (ton)	Electric power (kwh)	Water (m ³) per ton cotton
Enzyme	0.64	13.2	0.5
NaOH	1.12	13.7	4.2

pH 및 정련속도의 영향을 평가하여, 이 장치를 사용하여 연속식으로 정련하는 최적의 조건을 Table 10에 요약하였다. 그리고, 원면상의 모우트(mote)는 효소정련에 의하여 완전하게 제거되지는 않았지만, 잔류하는 모우트는 과산화수소 표백 공정에서 모두 제거되므로 염색에는 전혀 문제점이 발생하지 않았다. Table 11에 정리한 연속식 효소정련에 의한 에너지 절감 효과를 알칼리 정련과 비교하면, 스팀의 사용량은 43% 그리고 용수는 88% 감소함을 알 수 있다.

미래에는 환경친화적인 공정 즉, 효소를 면 섬유의 전처리공정에 사용하는 것이 더욱 더 중요해 질 것이다. 이러한 연속식 효소정련 장치는 단지 시작일 뿐이며, 처리속도와 정련의 효율성을 제고하는 방향으로 계속하여 연구가 진행되어야 할 것이다.

4.5. 염색성

효소정련된 면 섬유의 염색성은 수산화나트륨으로 정련한 경우와 비교시 일반적으로 동등하거나 더 우수한 것으로 보고되고 있으며, 효소정련한 면 섬유가 보다 균염성이 좋은 점은 현장의 여러 실험결과에서 확인되고 있다. 알칼리 정련 그리고 효소정련한 면 직물들의 염색성을 세 종류의 직접염료를 사용하여 얻은 염색결과를 비교하여 Table 12에 나타내었다[41]. Direct Blue 1과 Red 60의 염색속도, 평형염착량 및 색의 깊이(color depth)는 통계적으로 거의 차이가 없었다. Direct Green 26의 염색속도와 평형염착량은 수산화나트륨 정련한 경우가 더 높았지만, 색의 깊이는 비슷하였다. 이는 수산화나트륨 처리로 면 섬유의 미세구조가 변화되어 이 염료에 대한 친화력이 커져 염료가 빠른 속도로 많이 섬유를 염색하였으나, 염료의 불균일한 분포로 색의 깊이는 유사한 것으로 설명할 수 있다. Direct Green 26는 면섬유의 변화된 구조에 아주 민감하다고 알려져 있다.

효소정련에 관한 지금까지의 결과들을 바탕으로 할 때, 효소정련후 염색한 면 섬유제품은 edge abrasion이 적을 가능성이 높다[40]. 그 근거는 효소정련을 하면 실 및 직물에 존재하는 염료의 분포가 더 균일해지기 때문이다. 알칼리 정련은 면 섬유의 미세구조를 변화시켜 특정한 염료의 친화력을 높여 불균염을 초래한다. 이런 이유로 섬유나 실의 표면에 염료의 농도가 높아지게 되고, 직물 표면의 섬유나 실이 마찰을 받아 마모되는 경우 내부에 열게 염색된 섬유가 외부로 돌출하여 보이게 되므로 천의 외관이 바람직하지 못하게 된다. 효소정련한 경우 면 섬유에 대한 균염성이 높기 때문에 이러한 edge abrasion이 거의 발생하지 않게 된다.

Table 12. Comparison of dyeing properties of fabric prepared by different scouring methods

Dye	Distribution coefficient		Color depth (K/S)	
	NaOH scouring	Enzyme scouring	NaOH scouring	Enzyme scouring
Direct Blue 1	55.22	56.18	21.54	23.42
Direct Green 26	113.02	96.80	14.6	14.61
Direct Red 80	133.24	134.14	17.34	17.87

참고문헌

1. 우지정, *한국염색가공학회지*, **4**(4), 177(1992).
2. M. Murata, E. Hoshino, M. Yokosuka, and A. Suzuki, *JAACS*, **68**(7), 533(1991).
3. R. H. Mehra and A. R. Mehra, *Colourage*, Dec., **54**(1993).
4. W. B. Achwal, *Colourage*, Nov., 23(1993).
5. 谷田 治, *纖維學會誌*, **50**(2), (1994).
6. C. L. Chong and P. C. Yip, *American Dyestuff Reporter*, Mar., **54**(1994).
7. National Textile Center Project, C99-A7, NTC, Research Triangle Park, NC, 1999.
8. Novozymes Home Page, <http://www.novozymes.com>, accessed July-November 2001.
9. T. Tzanov, S. Costa, A. Cavaco-Paulo, and G. M. Guebitz, *AATCC Review*, **1**(10), 25(2001).
10. A. Streitwieser, Jr., and C. H. Heathcock, "Organic Chemistry", Chapter 25, Macmillan Publishing Co., Inc., 1976.
11. E. K. Choe, S. Y. Park, H. C. Cha, and B. D. Jeon, *Text. Res. J.*, **67**(3), 155(1997).
12. 박순영, 차희철, 최은경, 전병대, *생산기술연구논문집*, **1**(1), 66(1996).
13. 谷田 治, *染色工業*, **37**, 122(1989).
14. E. R. Bergchem *et al.*, *Eur. J. Biochem.*, **61**, 621 (1976).
15. 佐藤 整, 細田眞理, *染色工業*, **36**, 235(1989).
16. W. E. Morton and J. W. S. Hearle, "Physical Properties of Textile Fibres", 2nd Ed., The Textile Institute, London, p.24, 1975.
17. W. H. Hemmpel, *ITB Dyeing/Printing/Finishing*, **3**, 5(1991).
18. R. M. Tyndall, *Textile Chemist and Colorist*, **24**(6), 23(1992).
19. H. Koo, M. Ueda, T. Wakida, Y. Yoshimura, and T. Lgarashi, *Text. Res. J.*, **64**(2), 70(1994).
20. W. B. Achwal, *Colourage*, Nov., **23**(1993).
21. E. S. Chung, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**(9), 641(1994).
22. S. Klahorst, A. Kumar, and M. M. Mullins, *Textile Chemist and Colorist*, **26**(2), 13(1994).
23. T. Videbaek, M. Fich, and G. Screws, *ITB Dyeing/Printing/Finishing*, **1**, 25(1994).
24. L. Olson, *American Dyestuff Reporter*, **77**(5), 19 (1998).
25. D. Kochavi, *American Dyestuff Reporter*, **79**(6), 23 (1992).
26. 長瀬産業(株) 染色部 丸國 讓, *加工技術*, **29**(3), 29(1994).
27. J. N. Ethers, *American Dyestuff Reporter*, May, **15**(1994).
28. *纖維加工(日)*, **40**(12), 18(1988).
29. *JSDC*, **108**, July/August, 338(1992).
30. *ITB Dyeing/Printing/Finishing*, **3**, 30(1993).
31. *Textile Chemist and Colorist*, **24**(12), 12(1992).
32. *纖維機械學會誌(日)*, **45**(6), 301(1992).
33. T. Takagishi, R. Yamamoto, K. Kikuyama, and H. Arakawa, *AATCC Review*, **1**(8), 32(2001).
34. U. Rossner, *Melliand Textilberichte*, **74**, 144(1993).
35. J. Buchert and J. Pere, *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, **32**(5), 48(2000).
36. Y. Li and I. R. Hardin, *Textile Chemist and Colorist*, **30**(9), 23(1998).
37. M. Hartzell and L. Hsieh, *Text. Res. J.*, **68**, 233(1998).
38. M. K. Traore and G. B. Diller, *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, **32**(12), 40(2000).
39. Product Sheet from Novo Nordisk, B1194a-GB.
40. D. K. Durden, J. N. Ethers, A. K. Sarkar, L. A. Henderson, and J. E. Hill, *AATCC Review*, **1**(8), 28 (2001).
41. J. N. Ethers, A. K. Sarkar, L. A. Henderson, and J. Liu, *AATCC Review*, **1**(5), 22(2001).