

칡잎 색소의 특성과 염색성에 관한 연구*

趙 慶 来

釜山女子大學 衣類學科

Characteristics and Dyeing Properties of Arrowroot Leaves Colors

Kyung Rae Cho

Dept. of Clothing and Textiles, Pusan Women's University

(1991. 5. 28 접수)

Abstract

Optical behaviors and dyeing properties of color solution extracted from arrowroot leaves were investigated. The wavelength of maximum absorption of the color solution appeared at 268 and 320 nm, respectively. The amount of colors extracted was increased with extracting temperature and time. Spectra of color solution are shifted to longer wavelength at higher pH values, and shifted to shorter wavelength by irradiation for 2 hrs. Remaining ratio of colors by irradiation decreased with increasing alkalinity of color solution. Degree of exhaustion on the silk fabrics was related to the concentration and pH of dyebath.

Surface color of dyed fabrics, lightfastness and wash-fastness were variously according to mordant used. Hot water resistance and drycleaning fastness of dyed silk fabrics by treatment of mordants were all within commercially acceptable limits.

I. 繕 論

陰陽五行說에 의하면 黃色은 우주의 중심이며, 萬物의 생성 근원인 土色을 의미한다. 일찍이 중국의 甲骨文이나 金石文에 그 色名이 기록된 것으로 보아 商·周代에 이미 黃色이 사용되었음을 알 수 있다¹⁾.

합성 염료가 출현하기 전 수천년 동안 중국을 비롯한 우리나라, 일본 등에서 黃色染을 위하여 사용한 染材로는 桀子, 蘭草, 黃蘂, 麻金, 槐花, 刈安, 桑, 胡桃, 檬,

黃雀茶, 칡 등이 있었다^{2~4)}. 이들 染材는 正色인 黃色뿐만 아니라 여러가지 間色, 예컨대 黃·黃(黃赤間色), 黃·黃舌(白黃間色), 驅(黃黑間色), 緑(青黃間色)의 염색에도 사용되었는데⁵⁾, 이러한 間色은 적당한 媒染劑를 이용하거나 다른 色相의 染材와 혼합염색함에 의하여 얻어졌던 것으로 생각된다. 自然界에 있어서 식물의 꽃이나 잎, 열매 등에 함유되어 있는 黃色系 色素의 대부분은 carotinoid 이거나 flavonoid이다⁶⁾. 이 중 flavonoid는 자연상태에서 대개 glycoside 配糖體로 존재한다. Flavonol은 flavonoid의 기본구조(Fig. 1) 중 C₃의 수소원자가 hydroxyl기로 치환된 것인데 대표적인 것으로 kaempferol, quercetin, rhamnetin, fisetin 등이 있다.

칡은 우리나라 전국의 山野에서 흔히 볼 수 있는 콩과

* 본 연구는 1990년 교내학술연구비에 의하여 연구 되었음.

본 논문을 天然染料에 關한 研究(III)으로 함.

의 낙엽 덩굴식물(學名 : *Pueraria thunbergiana* Bent-h)인데 葛根, 딜근, 침덩굴 등으로도 불리운다⁷. 칡의 뿌리에는 다량의 전분이 포함되어 있어서 식용이 가능하고, 지혈, 해독, 속취, 구토, 감기, 편도선염을 치유할 수 있는 약리성분도 함유되어 있다. 또 속껍질은 「청을」이라고도 하는데, 葛布나 뱃줄의 원료로 사용된다^{7,8}. 반면 칡의 잎은 뿌리나 속껍질에 비하여 활용도가 낮아서, 동물의 사료나 퇴비로 간혹 사용되는 일이 있지만 대부분의 것은 自然癢棄되고 있다. 그러나 칡잎에는 flavonol 색소의 하나인 kaempferol이 rhamnose와 결합한 형태로 다량 함유되어 있으므로⁹, 이 색소를 염색에 이용할 수 있다면 여러가지 측면에서 유용하리라 생각된다. 즉, 칡은 다른 식물성 염료의 染材와는 달리 自生力이 매우 뛰어나므로, 특별한 재배기술이 없어도 풍부한 자원을 확보할 수 있고, 自然癢棄되는 칡잎의 활용도를 높일 수 있으며, 염색 폐액에 의한 수질오염을 감소시킬 수 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 칡잎 색소의 이용 가능성을 검토하기 위하여 칡잎에서 색소를 추출한 후 그것의 분광학적 특성과 견섬유에 대한 염색성을 중심으로 고찰하였다.

II. 實 驗

1. 試 料

1) 칡잎

慶南 梁山郡 機張邑 校里 일대에 자생하고 있는 칡에서 채취(1990년 7월~10월)한 칡잎을 사용하였다. 칡잎 색소의 주성분인 kaempferol의 구조는 Fig. 2와 같다.

2) 織物

市販 絹織物을 5% sodium silicate, 1% sodium carbonate가 함유된 욕비 1 : 40의 정련액에 담구어 60°C에서 2시간 처리한 후 수세, 건조하였다. Table 1은 실험에 사용한 絹織物의 특성을 나타낸 것이다.

3) 媒染劑

황산구리, 명반, 탄닌산, 주석산, 황산제 1 철(以上 片山製 1級)을 그대로 사용하였다.

4) 其他

황산, sodium hydroxide, benzene, cyclohexane, petroleum ether, perchloroethylene, 1,1,1-trichloroethane 등을 사용하였다.

2. 色素 抽出

칡잎 1g을 가늘게 절단한 후 100 ml의 중류수로 각 온도 및 시간에 따라 추출하고, G-5 glass filter를 사용하여 여과하였다. 여기서 얻은 색소용액을 uv, vis spectrum 측정용 및 염색용으로 사용하였다.

한편, IR spectrum 측정에 사용하기 위한 색소는 다음과 같은 방법으로 추출하여 정제하였다. 즉 칡잎 5g을 10% sodium hydroxide 수용액 500 ml에 넣고 30분

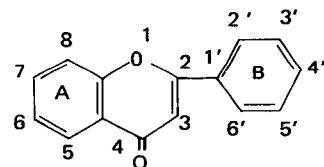


Fig. 1. Structure of flavonoid.

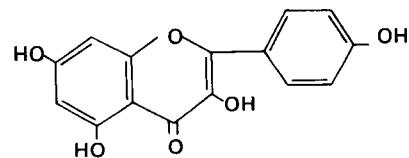


Fig. 2. Structure of kaempferol.

Table 1. Characteristics of silk fabric

Design	Denier		Fabric count (thread/2.54cm)		Weight (g/m ²)
	Warp	Weft	Warp	Weft	
Plain	21d/3	21d/4	168	92	72

동안 가열한 후 방냉, 여과한 다음 20 ml의 황산을 첨가하여 다시 비등점까지 가열하고 다량의 중류수에 부어 색소를 침전시켰다. 母液과 분리한 색소는 세척액의 pH 가 7부근이 될때까지 세척한 후 전조하였다.

3. IR spectrum 测定

KBr pellet法으로 赤外線分光光度計(Perkin Elmer, 1330, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

4. UV, VIS spectrum 测定

紫外·可視部 分光光度計(Kontron Uvikon 860, Swiss)를 사용하여 측정하였다.

5. 色素溶液의 光照射

석영 시험관에 색소용액을 넣고 질소 gas를 치환한 후 Xenon arc lamp fade-Ometer (H.W. Korea)내에 장치 (lamp와의 거리 : 25 cm)하고 2시간 동안 光照射하였다.

6. 染色 및 媒染

섬유 1g을 1:100의 욕비로 조성한 각 농도 및 pH별 색소용액에 담그고 80°C에서 2시간 동안 염색하였다. 염착률은 염색 전후의 염욕의 흡광도를 측정한 후 그 차이에 의하여 산출하였다. 한편, 염색되어진 섬유는 중류수로 충분히 세척한 다음 0.02~0.10 g/50 ml의 농도로 조제한 각 매염액에 담구어 40°C에서 30분간 처리한 후

수세, 건조하였다.

7. 表面色 测定

시료의 표면색은 Chroma meter (CR-200, Minolta, Japan)를 사용하여 視野 10°에서 C광원으로 각 시료에 대한 X, Y, Z값을 측정한 후 Munsell 表色系 變換法으로 色의 三屬性 HV/C를 구하였다. 또 시료간의 色差 ΔE 는 Adams-Nickerson 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = 40 \left\{ \Delta [Vx - Vy]^2 + [0.23 \Delta Vy]^2 + [0.4 \Delta (Vz - Vy)]^2 \right\}^{1/2}$$

단, Vx, Vy, Vz는 Munsell Value 함수

8. 堅牢度

1) 日光堅牢度

Carbon arc Fade-Ometer (Atlas, U.S.A.)를 사용하여 40시간 光照射하였다. 이때 機內 溫濕度는 45°C, 50% R.H.로 조정하였다.

2) 洗濯堅牢度

Launder-Ometer (Atlas, U.S.A.)를 사용하여 KS K0430에 의한 A法으로 시험하였다.

3) 热湯試驗

욕비 1:50의 热水(80°C)에 시료를 넣어 10분간 처리하였다.

4) 드라이클리닝 堅牢度

드라이클리닝 시험기(H.W. HS-257, Korea)를 사용

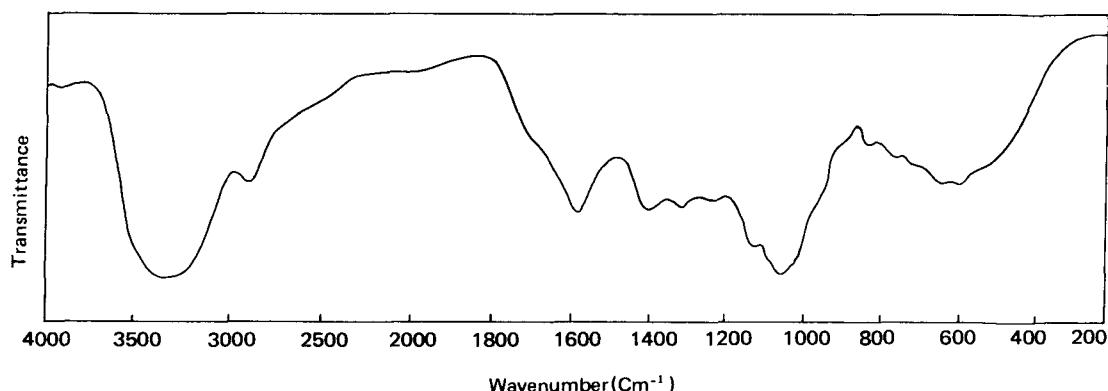


Fig. 3. IR spectrum of colors extracted from arrowroot leaves.

하여 40 r. p. m으로 30°C에서 30분동안 각 시료를 처리하였다. 이때 시료와 용제의 용량비는 1:100으로 하였다.

III. 結果 및 考察

1. IR Spectrum¹⁰⁾

Fig. 3은 칡잎 색소의 IR spectrum을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯, 3400~3200 cm⁻¹에서 O-H stretching에 의한 phenol성 hydroxyl기의 흡수 band가 나타났으며, 1580 cm⁻¹에서는 aromatic C=C와 불포화 원자단의 conjugate에 의한 peak, 그리고 1150~1070 cm⁻¹에서는 antisymmetric stretching에 의한 ether 결합의 흡수 band가 각각 나타났다. 이러한 사실로부터 색소분말은 kaempferol 구조를 취하고 있음을 확인할 수 있다.

2. UV, VIS Spectrum

1) 抽出條件에 따른 spectrum

Fig. 4는 40~80°C에서 각각 30분 동안 추출한 칡잎

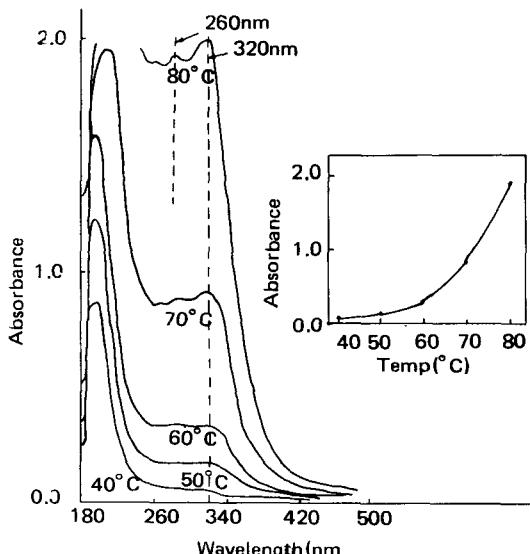


Fig. 4. UV, VIS spectra of arrowroot leaves colors extracted by distilled water in the range 40~80°C.

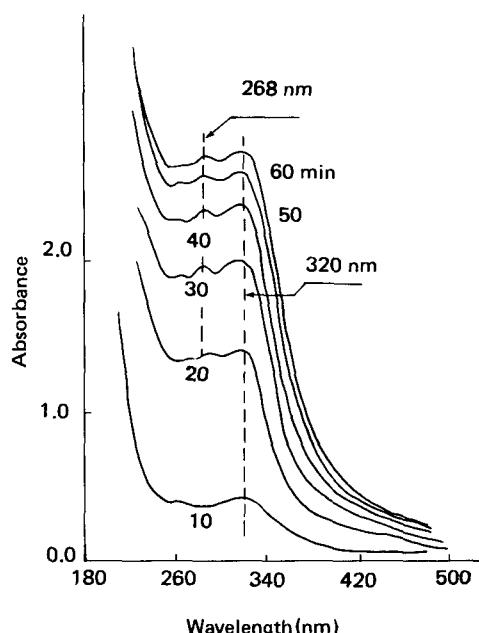


Fig. 5. UV, VIS spectra of arrowroot leaves colors extracted by distilled water for 10~60 min. at 90°C.

색소의 UV, VIS spectrum을, 그리고 Fig. 5는 90°C에서 각 시간별로 추출하였을 때의 spectrum을 나타낸 것이다. 여기서 색소의 추출량은 온도와 시간에 비례하여 증가하였으며, 특히 온도의 경우 70°C 이상부터 많은 양이 추출되었음을 알 수 있다.

한편, 색소용액의 λ_{max} 은 추출온도나 시간에 관계없이 268 및 320 nm에서 나타났다. Flavonoid의 흡수 band 은 일반적으로 240~400 nm에서 2개의 band로 나타나는데, 통상 280~400 nm의 band를 band I, 240~280 nm의 band를 band II라고 부르고 있다. 여기서 band I (320 nm)은 Fig. 1에서 나타낸 flavonoid의 기본구조 중 B環을 포함한 cinamoyl 부분이 주체가 된 흡수이며, band II는 A環을 포함한 benzyl계 부분에 의하여 나타나는 흡수이다¹¹⁾. 칡잎 색소는 flavone의 5, 7, 4'-trihydroxy유도체이므로 flavonoid의 기본 흡수영역에서 크게 벗어나지 않고 있음을 알 수 있다.

2) pH에 따른 spectrum 변화

Fig. 6은 칡잎 색소를 완충액 (phosphate buffer solution)으로 pH를 조절한 후 그것의 spectrum을 측

정한 결과이다.

여기서 pH가 높아질수록 spectrum은 bathochromic shift함을 알 수 있다. 즉 pH 4 및 5에서의 λ_{max} 은 310 nm였으나 pH 6에서는 320 nm, pH 7에서는 325.6 nm 그리고 pH 9에서는 346.4 nm가 되었다.

Flavonoid의 hydroxyl기는 phenol성이므로 본래 약산성을 나타낸다. 따라서 수용액 중에서는 약간의 解離를 하고 있다. Hydroxyl기의 산으로써의 강도는 그것이 기본구조 중 어느 위치에 결합하고 있는가에 따라 달라지는데, 5, 7, 4'-위치에 결합하고 있는 것은 다른 위치에 결합한 것보다 산성이 강하다. 즉 5, 7, 4'-위치에 결합한 것은 pH 9정도에서 해리 되어지지만, 다른 위치에 결합한 것은 pH 12정도가 되지 않으면 해리하지 않는다는 사실이 이미 보고되어 있다¹¹⁾.

Fig. 6에서처럼 pH가 높아짐에 따라 색소용액의 spectrum이 장파장측으로 옮겨가는 것은 kaempferol 구조 중의 hydroxyl기가 해리하기 때문이라고 생각된다.

3. 光安定性

Fig. 7은 1g의 칡잎을 100 ml의 증류수로 90°C에서 30분동안 추출하고, 그때의 색소 용액을 100%액이라 기

준한 후 각 농도별로 희석하여 2시간 光照射한 결과이다. 여기서, 광조사에 의하여 색소용액의 spectrum은 농도에 관계없이 흡수강도가 약해지며 약간의 hypsochromic shift를 하였다. 이것은 광에 의하여 색소의 B環이 회전하여 구조의同一平面性을 잃어버리기 때문이

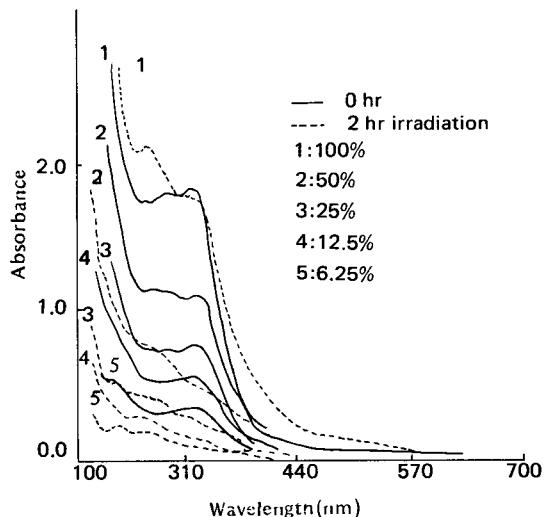


Fig. 7. Variation of UV, VIS spectra of arrowroot leaves color solution by irradiation for 2 hrs.

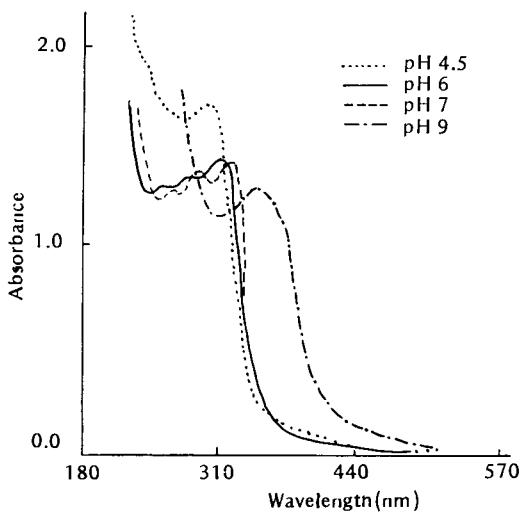


Fig. 6. Variation of UV, VIS spectra of arrowroot leaves colors extracted by distilled water according to pH.

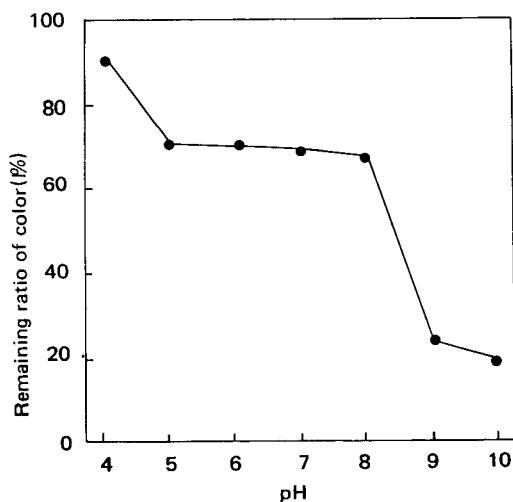


Fig. 8. Remaining ratio of arrowroot leaves colors after irradiation for 2 hrs. in several pH conditions.

라고 볼 수 있다¹²⁾. 그 결과環 중의 수소가 중첩되고, potential energy가 증가하여 흡수 파장이 단파장측으로 이동하는 것이라 생각된다.

한편 Fig. 8은 pH와 광의 복합작용을 검토하기 위하여, pH별로 조정한 색소용액에 2시간 광을 조사한 후 색소 잔존율을 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯 pH가 높아질수록 색소 잔존율이 감소하였는데, 이것은 알칼리 영역에서 색소의 해리가 나타나기 때문이라고 생각된다.

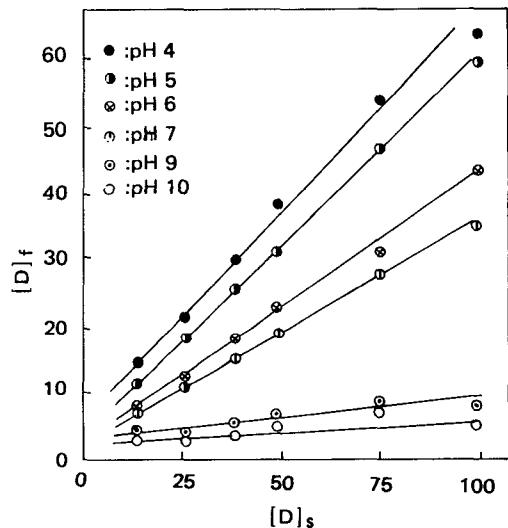


Fig. 9. Relationship between degree of exhaustion and concentration of dyebath in silk fibers dyeing with arrowroot leaves colors: temp. 80°C, time: 120 min. L.R.: 100:1.

4. 染色性

Kaempferol 색소는 물에 대한 용해성이 낮으나, 配糖體 Kaempferol은 수용성이다. 染材에서 추출한 경우 색소 용액은 대개 배당체로 되어 있다. 따라서 섬유에의 染着도 거의 배당체형으로 이루어진다. Flavonoid의 경우 색소와 배당체간의 색상 차이는 그다지 없다는 사실이 木村¹³⁾에 의하여 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서도 실험의 편의를 위하여 물 추출한 색소용액 상태로 염색을 하였다.

Fig. 9는 칡잎 색소의 농도 및 pH에 따른 견섬유상의 염착률을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯 색소의 농도가 증가함에 따라 염착률은 거의 직선적으로 증가하였으며, pH가 높아질수록 염착률은 현저히 감소하였다. 색소 용액의 pH가 낮은 상태에서는 색소의 hydroxyl기가 해리되지 않은, 즉 非이온으로 견섬유에 흡착하며, pH가 견섬유의 等電點보다 높아지면 섬유의末端 carboxyl기가 陰으로 荷電하고 색소의 hydroxyl기가 해리하게 된다¹⁴⁾. 그 결과 섬유와 색소의 전기적 반발성이 증가하여, 아울러 색소와 물의 친화력이 감소하므로 염착률이 낮아진다고 생각된다.

한편 Table 2는 칡잎 색소로 염색한 후 각종 매염제를 농도별로 처리하였을 때의 發色을 나타낸 것이다. 여기서 명반, 탄닌산, 주석산 등에 의해서 黃色系로 발색되었으며, 철매염에 의해서는 명도의 감소로 인하여 黑茶色系로, 그리고 구리매염에 의해서는 어두운 綠色系로 발색되었음을 알 수 있다. 또 매염제의 농도는 색상의 濃淡에 다소 영향을 주었지만 기본적인 발색 색상의 계열에는 큰 영향을 미치지 않았다.

Table 2. Variation of the three properties of color on silk fabrics dyed by colors of arrowroot leaves according to mordants (H V/C)

Mordants Conc. (g/50ml)	Alum	Copper sulfate	Iron sulfate	Tannic acid	Tartaric acid
0.00			5.2Y 8.3/1.5		
0.02	4.6Y 8.5/1.6	10GY 8.1/1.7	3.0Y 7.1/1.9	2.9Y 8.1/1.7	3.2Y 8.1/1.9
0.04	4.6Y 8.5/1.7	0.5G 8.0/1.9	2.9Y 7.0/1.8	3.4Y 8.2/1.7	3.2Y 8.2/1.8
0.06	4.6Y 8.5/1.7	0.8G 8.0/2.0	2.9Y 6.8/2.0	3.4Y 8.1/1.8	3.2Y 8.3/1.8
0.08	4.9Y 8.6/1.7	0.9G 8.0/2.1	2.9Y 6.5/2.0	3.4Y 8.1/1.7	3.2Y 8.3/1.8
0.10	5.1Y 8.6/1.7	1.0G 8.0/2.0	2.5Y 6.1/2.1	3.4Y 8.2/1.7	3.3Y 8.3/1.8

Table 3. Lightfastness, wash-fastness and hot water resistance of silk fabrics dyed by colors of arrowroot leaves mordanting with several mordants (ΔE)

Conc. of Mordants (g/50ml)	Fastness	Alum	Copper sulfate	Iron sulfate	Tannic acid	Tartaric acid
0.00	L.F ^{a)}			2.7		
	W.F ^{b)}			1.0		
	H.R ^{c)}			0.8		
0.02	L.F	6.3	6.7	9.4	3.7	4.3
	W.F	2.6	6.8	4.5	2.7	1.1
	H.R	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0
0.04	L.F	5.1	6.1	9.4	3.2	4.3
	W.F	5.1	6.1	4.3	2.7	1.1
	H.R	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0
0.06	L.F	5.1	6.0	9.5	3.3	4.3
	W.F	3.8	6.6	4.4	2.6	1.2
	H.R	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0
0.08	L.F	5.1	6.0	9.5	3.1	4.3
	W.F	3.8	6.9	4.4	2.6	1.3
	H.R	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0
0.10	L.F	5.1	6.0	9.6	3.1	4.3
	W.F	3.8	6.2	9.7	3.1	1.3
	H.R	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0

a) Light fastness, b) Wash-fastness, c) Hot water resistance

Table 4. Drycleaning fastness of silk fabrics dyed by color of arrowroot leaves mordanting with several mordants (ΔE)

Mordants Solvents	Blank	Alum	Copper sulfate	Iron sulfate	Tannic acid	Tartaric acid
1,1,1-trichloroethane	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9
Perchloroethylene	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Petroleum ether	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Benzene	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
Cyclohexane	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

5. 堅牢度

Table 3은 후매염한 견염색물에 대하여 일광, 세탁 및 열탕견뢰도 시험을 한 결과이다.

Table 3에서 보는 바와 같이 일광 및 세탁 견뢰도의 경우, 매염제를 사용하지 않은 것이 오히려 높은 견뢰성을 나타내었다. 그리고 매염제의 종류별로 볼때는 탄닌 산을 처리한 것이 비교적 양호한 일광 견뢰도를 나타내

었다. 이것은 탄닌 함량이 높은 식물성 염료일수록 내광성이 우수하다는 사실¹⁵⁾과 비슷한 경향이라고 보아진다.

한편 황산구리를 사용할 경우, 세탁 견뢰도가 불량하였고 황산제1철은 현저한 일광 견뢰도의 저하를 초래하였다. 그러나 热水에 대한 견뢰성은 모든 매염제에서 높게 나타났다.

Table 4는 각종 드라이클리닝용 용제에 대한 견뢰도

를 나타낸 것인데, 매염제의 종류에 관계없이 매우 우수한 견뢰성을 보이고 있음을 알 수 있다.

IV. 結 論

칡잎에서 색소를 추출하여 색소용액의 분광학적 특성과 견섬유에 대한 염색성에 관하여 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 색소의 추출량은 추출온도가 높을수록, 추출시간이 경과할수록 증가하였으며 색소용액의 최대흡수 파장은 268 및 320 nm에서 나타났다.
- 2) 색소용액의 pH가 높을수록 spectrum은 장파장으로 이동하였다.
- 3) 색소용액의 spectrum은 광조사에 의하여 단파장으로 이동하였으며, pH가 높을수록 광퇴색 현상이 높아졌다.
- 4) 색소용액의 농도와 견섬유에 대한 염착률은 비례하였으며, 용액의 pH가 높아지면 염착률이 감소하였다.
- 5) 명반, 탄닌, 주석산에 의하여 염색물은 황색계로 발색되었으며, 철매염에 의해서는 흑다색, 구리매염에 의해서는 녹색계로 발색되었다.
- 6) 매염에 의하여 일광, 세탁견뢰도는 낮아졌으며,熱水 및 드라이클리닝 용제에 대한 견뢰도는 매염제의

종류에 관계없이 매우 우수하였다.

參 考 文 獻

- 1) 陳維稷, 『中國紡織科學技術史』, 科學出版社, 420, 1984.
- 2) 『史記』, 貨殖列傳
- 3) 憑虛閣 李氏(鄭良婉 譯註), 『閨閣叢書』, 寶晉齋, 144, 1975.
- 4) 長崎盛輝, 『色彩飾の日本史』, 淡交社, 109-113, 1990.
- 5) 『성호사설』, 만물문
- 6) 谷村顯雄(外), 『天然着色料ハンドブック』, 光琳, 242, 1979
- 7) 김태정, 『약이 되는 약생초』, 대원사, 54, 1990.
- 8) 김태정, 『한국 약생화 도감』, 교학사, 177, 1988.
- 9) Haborne, J.B., 『Comparative Biochemistry of the Flavonoids』, Academic Press, New York, 1967.
- 10) Nakanishi, K and Solomon, P.H., 『Infrared Absorption Spectroscopy』, Holden Day, 1977.
- 11) 片山, 染色工業, 35, 1, 2, (1987)
- 12) 飯島俊郎(外), 『新染色加工講座』, 3卷, 共立出版, 137-138, 1971.
- 13) 木村, 染織α, No. 63, 22 (1986)
- 14) 清水, 上甲, 坂口, 飯島, 織學誌(日), 32, T166 (1976)
- 15) 寺村祐子, 『ウールの 植物染色』, 文化出版局, 204-210, 1984.