

〈研究論文(學術)〉

## 견의 탄닌처리에 관한 연구(III)

— 축합형 탄닌과 가수분해형 탄닌의 비교 —

설정화 · 최석철 · 조경래\*

부산대학교 가정대학 의류학과  
\*부산여자대학교 자연과학대학 의류학과  
(1995년 7월 11일 접수)

## A Study on the Tannin Treatment of Silk Fabrics(III)

— Comparion Condensed Tannin with Hydrlyzable Tannin —

Jung Hwa Sul, Suk Chul Choi, and Kyung Rae Cho\*

*Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National Univ., Pusan, Korea*  
*\*Dept. of Clothing & Textiles, College of Natural Science, Pusan Women's Univ., Pusan, Korea*  
(Received July 11, 1995)

**Abstract**—This study was made to investigate the effect of silk fabrics treated with mimosa and tannic acid-weighting effect, surface color according to temperature, treatment time, concentration, pH. The results were as follows :

1. The wavelength of maximum absorption of mimosa and tannic acid solution appeared at 278.5nm and 275.0nm, respectively. By the irradiation, spectra at wavelength of maximum absorption of mimosa solution disappeared, but those of tannic acid solution decreased after 48hr irradiation.

2. The tannin weighting increased with the increase of concentration, treatment temperature at 80°C, acidic condition. In case of tannic acid, it was higher than mimosa.

3. Surface color of silk fabric with mimosa changed from 2.8YR to 5.8YR according to the increase of tannin concentration but in case of tannic acid it changed from 4.2Y to 3.9Y. It was more changed acidic or alkaline condition than origine solution.

### 1. 서 론

탄닌(tannin)은 식물의 열매, 잎, 줄기, 껍질, 충류(蟲瘤) 등에 널리 분포하고 있으며 그 수용액은 水斂性이 강하다. 또한 탄닌은 단백질, 초산납, 석회, 알칼로이드 등과 불용성의 침전을 형성할 수 있고, 염화제일철에 의하여 청색 내지 녹색을 띤다. 식물 속에 함유되어 있는 탄닌은 온수에 의하여 쉽게 추출되며 다가페놀을 기본구조로 하는 혼합물로, 분자량 600~2000 정도의 복잡한 수용성 화합물이

다. 탄닌이라는 명칭은 가죽의 무두질(tanning process)에 이용된 것이 시초이지만 오늘날에는 탄닌의 이용 범위가 매우 넓어졌기 때문에 단순히 가죽의 무두질이라는 개념에서 벗어나, “식물에 함유된 다가페놀로서 단백질이나 알칼로이드 등과 결합하고, 그 결과 난용화 경향을 나타내는 물질”의 총칭<sup>1)</sup>이라고 해석되어지고 있다.

탄닌은 주로 견직물의 증량이나 흑색염색용으로 사용되어 오다가, 차츰 독특한 촉감부여, 차분한 색조, 벌키성 및 세탁견뢰도의 향상을 위하여 사

용되어졌고, 최근에는 무기염 증량전에서 나타나기 쉬운 황갈변, 脆化, lousiness등을 감소시킬 목적으로도 연구되고 있다.

탄닌은 여러 가지 기준에 따라 분류할 수 있다. 그 중에서 가장 일반적인 것은 화학 구조에 따라 분류하는 방법이다. 즉 1894년 Procter는 탄닌을 가열하였을 때피로갈롤(Pyrogallol)을 생성하는 것과 카테콜(catechol)을 생성하는 것이 있다는 사실을 발견하고, 전자를 피로갈롤계, 후자를 카테콜계라고 분류하였다<sup>2)</sup>. 이어서 1920년 Freudenberg<sup>3)</sup>는 탄닌에는 산이나 효소에 의하여 쉽게 가수분해하는 가수분해형과 분해에 비교적 안정한 축합형이 있다고 보고하였다. 현재 널리 채택되고 있는 분류 방법은 Freudenberg에 의한 방법이다. 다만 피로갈롤계의 많은 것이 가수분해에 속하고, 카테콜계에 많은 것이 축합형에 속하지만 때로는 이들 구조가 함께 섞여있는 탄닌도 소수 존재하므로, 이들을 혼합한 분류 방법이 사용되는 경우도 있다. 한편, 가수분해형 탄닌은 산가수분해에 의하여 엘락산(ellagic acid)과 당을 생성하는 엘라지탄닌(elagitanin), 그리고 몰식자산(gallic acid)과 당을 생성하는 갈로탄닌(gallotannin)으로 분류하기도 하는데, 엘라지탄닌의 분해 생성물 중에서도 몰식자산이 발견되는 경우가 많기 때문에 엄밀한 구분은 하지 않는다<sup>4)</sup>.

축합형 탄닌의 기본구조는 플라반(flavan)이며 -OH기만을 반응기로 가지고 있다. 이것은 여러 가지 조건, 특히 공기산화 등으로 분자간의 축합이 이루어지고 암갈색의 프로바펜(phlobaphene)으로 변하기 쉬운 성질을 지니고 있다. 가수분해형은 반응기로서 -OH기 및 -COOH기, 그리고 그것의 에스테르를 포함하고 있으며 산이나 효소에 의하여 유기산이나 당분이 많기 때문에 수용액의 pH는 더욱 낮아진다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 축합형 탄닌과 가수분해형 탄닌의 증량 효과를 비교하기 위하여 축합형인 미모사탄닌과 가수분해형인 탄닌산 정제품을 사용하여 견직물을 처리하고 온도, 시간, 농도, pH등의 조건에 따른 견직물의 증량효과,표면색 변화를 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험

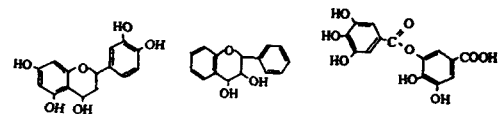
### 2.1 시료 및 탄닌

염색견뢰도 시험용 백색 견포(KS K0950)를 사용하였으며, 탄닌은 시판 축합형 탄닌인 미모사탄닌(mimosa tannin ; ME Extract I.D.E.A, South Africa)과 가수분해형 탄닌인 탄닌산(tannic acid ; Hanawa Chemical Pure, Japan)을 사용하였다.

미모사 탄닌은 lucoanthocyanidin(flavan-3, 4, 5, 7, 3', 4'-hexanol)의 多量體형이 주성분이며, 그 밖의 소량의 lucoanthocyanine(flavan-3, 4-diol도 포함되어 있다.

실험에 사용한 탄닌산은 m-galloyl gallic acid로 대개 탄닌의 가수분해를 생성된다. 미모사 탄닌의 수용액의 pH는 4.8, 탄닌산의 pH는 3.8로 측정되었다.

Fig. 1은 이들의 구조를 나타낸 것이다.



Leucoanthocyanidine Leucoanthocyanine m Galloyl gallic acid

Fig. 1. Structural formula tannins.

### 2.2 탄닌 처리

시료 2g을 1~5%로 조절한 200ml의 탄닌 수용액에 넣고, 25~90℃에서 진탕시키면서 30~180분 동안 처리한 후 수세, 자연 건조한 다음 표준 상태에서 보관하였다.

### 2.3 탄닌 증량

탄닌 증량값은 탄닌 처리 전.후의 시험포 중량을 측정하여 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{탄닌증량(mg/g fiber)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0}$$

W<sub>0</sub> : 탄닌 처리 전 견포의 중량

W<sub>1</sub> : 탄닌 처리 후 견포의 중량

#### 2.4 자외·가시부 흡수 스펙트럼 측정

자외·가시부 분광광도계(UV 2100 Spectro photometer, Shimadzu, Japan)를 사용하여 190~700 nm의 파장 범위에서 처리액의 흡광도를 측정하였다.

#### 2.5 표면색 측정

측색계(Chroma meter, CR 210, Nikon, Japan)을 이용하여 Munsell의 H V/C, Lab값을 각각 구하고, 다음의 Hunter 색차식에 의하여 색차  $\Delta E_{ab}$ 를 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 탄닌 수용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼

일반적으로 천연 페놀류의 흡광도는 추출 용매나 pH 등 여러 가지 요인에 의하여 영향을 받지만 대개 220~280nm에서  $\lambda_{max}$ (최대흡수파장)를 가지며 탄소 사슬에 연결된 배제 고리의 수에 따라 더 많은 흡수 피크가 나타날 수 있다.

Fig. 2는 미모사와 탄닌산 용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 염료 식물의 추출액 중에 포함되는 탄닌의  $\lambda_{max}$ 는 272~285nm 범위에 있는 것으로 알려져 있는데<sup>4)</sup>, 그림에서 알 수 있듯이 본 연구에서도 미모사 용액은 278.5nm, 탄닌산 용액은 275.0nm에서 각각  $I_{max}$ 를 나타내었다. 치환 벤젠고리에 있어서 치환기가 '-OH인 경우 270nm에서, -COOH인 경우 273nm에서 각각 B-흡수대가 나타나며, 포화케톤이나 알데히드는 산소의 비결합 전자가  $\pi^*$ 궤도로 遷移하여 약 280nm부근에서 흡수대가 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>. 미모사는 작용기가 모두 -OH이며, 탄닌산은 -OH와 -COOH, 그리고 에스테르결합을 하고 있는데, 이들의 수용액이 산성을 띠고 있으므로 작용기 중의 일부 -OH가 -O-로 되어 287nm의 B-흡수대를 포함한다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고 미모사나 탄닌산의 흡수 피크가 단순한 형태로 나타난 것은 극성이 큰 물을 용매로 사용하였기 때문에 벤젠고리의 진동운동이 용매분자와 상호작용하여 장애를 받아, 피크의 미세구조가 소

실된 것이라고 볼 수 있다.

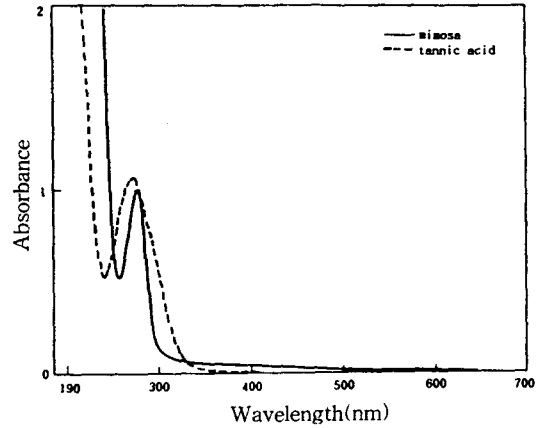


Fig. 2. UV·VIS spectra of mimosa and tannic acid solution.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 미모사와 탄닌산 용액의 pH에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 미모사와 탄닌산은 산성 영역에서 흡광도가 높고 알칼리측에서는 낮아졌다. 다만 탄닌산의 경우 알칼리 영역에서는 흡광도의 감소와 함께 장파장측에서 약한 흡수 피크가 나타났다. 이것은 탄닌산 수용액이 알칼리의 작용에 의하여  $H^+$ 이 감소하고 구조 중의 에스테르결합이  $-COO^-$ 으로 되면서  $H^+$ 의 공액염기가 증가하였기 때문이라고 생각된다. 이와 같이 탄닌 수용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼이 pH에 따라 변화하는 현상은 탄닌 증량이 pH에 따라 변화할 수 있음을 예견하게 해준다.

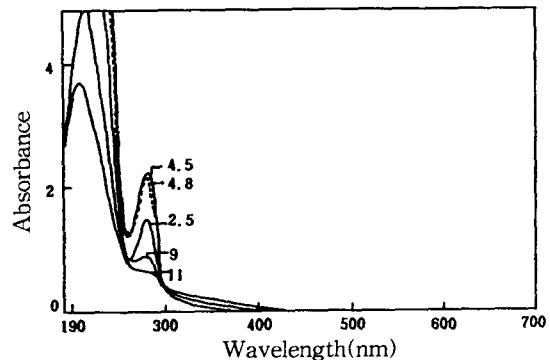


Fig. 3. UV·VIS spectra of mimosa solution with variation of pH.

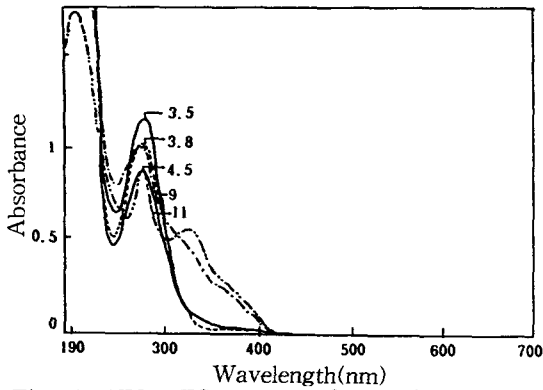


Fig. 4. UV · VIS spectra of tannic acid solution with variation of pH.

Fig. 5와 Fig. 6은 미모사와 탄닌산의 용액을 1~48시간 광조사한 후 자외·가시부 흡수스펙트럼

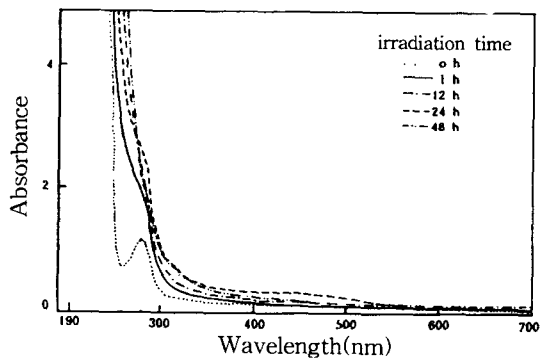


Fig. 5. Variation of UV · VIS spectrum of mimosa solution by irradiation.

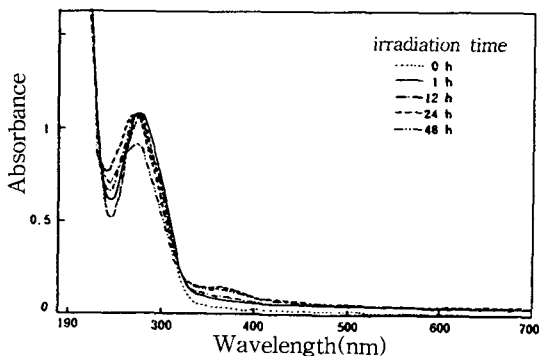


Fig. 6. Variation of UV · VIS spectrum of tannic acid solution by irradiation.

을 측정 한 것이다. 여기서 알 수 있듯이 미모사는 광조사 시간이 증가함에 따라 급격하게 자외부의

흡수피크가 소실되었으며, 탄닌산은 24시간 까지의 광조사에 의해서는 자외부의 흡광도의 변화를 보이지 않다가 48시간의 광조사 후에는 감소하였다. 미모사 수용액이 광조사에 의하여 자외부 흡수피크가 소실된 것은 구조중의 -OH기가 광에 의하여 파괴되었기 때문이라고 생각되며, 탄닌산 수용액은 광조사에 의하여 에스테르결합 부분이 파괴되거나, 뒤틀렸기 때문이라고 여겨진다.

### 3.2 증량

#### 3.2.1 처리효과에 따른 변화

Fig. 7은 처리온도와 증량과의 관계를 나타낸 것이다.

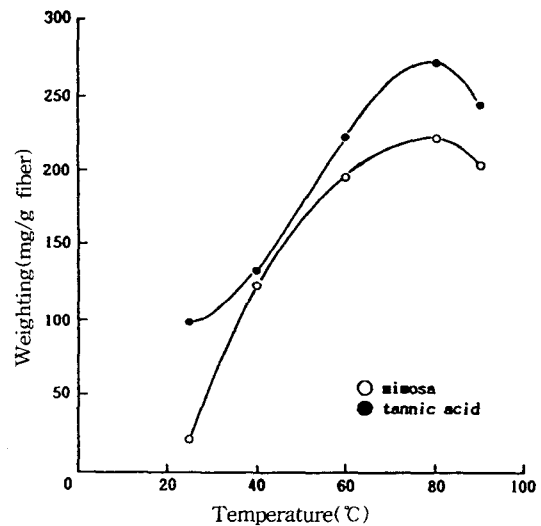


Fig. 7. Relation between weighting and treatment temperature (conc. of solution : 2%, time : 3hrs).

일반적으로 천연 탄닌에 의한 견의 증량은 80°C 부근에서 높게 나타나는 것으로 보고되어 있는데, 본 실험에서도 처리액의 온도가 높아질수록 견섬유에 대한 탄닌의 흡수량은 증가하여 80°C에서 가장 높게 나타났고, 90°C에서는 약간 감소하였다. 한편, 미모사보다 탄닌산 처리에서 높은 증량을 나타내었는데, 이것은 축합형인 미모사보다 탄닌산의 분자 체적이 작을 뿐 아니라 분자구조상 운동성이 크기 때문이라고 생각된다. 아울러 처리과정에서 탄닌

산이 가수분해하여 몰식자산의 형태가 된다고 예상할 수 있으며, 이것 역시 높은 증량을 나타내는 원인의 하나라고 생각된다.

Fig. 8은 40°C 및 80°C에서 처리할 경우, 처리

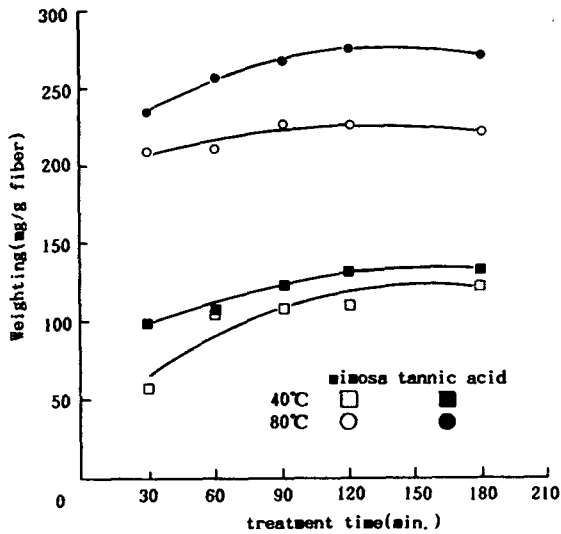


Fig. 8. Relation between weighting and treatment time (conc. of tannin : 2%, L.R : 1 : 100).

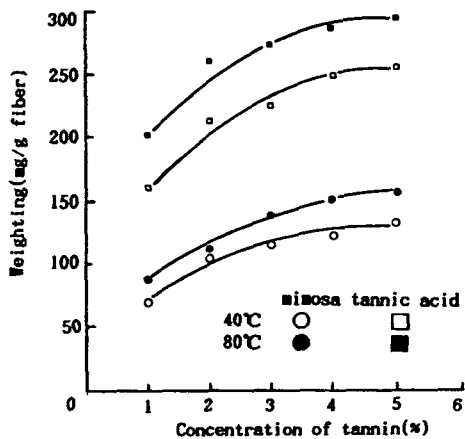


Fig. 9. Relation between weighting and concentration of tannin (time : hrs, L.R : 1 : 100).

시간에 따른 증량 효과를 나타낸 것이다. 여기서

알 수 있듯이 탄닌산의 경우는 각 온도에서 30분 동안 처리하였을 때 평형에 도달하는데 비하여, 미모사는 80°C에서는 30분동안의 처리에서, 그리고 40°C에서는 60분 동안 처리했을 때 각각 평형에 도달하였다. 여기서 탄닌산의 경우 40°C 및 80°C의 처리조건에서 같은 시간에 평형에 도달한 것은 탄닌산의 분자운동성이 좋기 때문이라고 생각된다.

Fig. 9는 40°C 및 80°C에서 1시간 동안 처리하였을 때 처리액의 농도와 증량과의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 처리액의 농도가 높아질수록 탄닌증량은 완만하게 증가하였다. 이것은 탄닌농도가 증가할수록 섬유내부와 탄닌용액 사이의 농도기울기가 커져서 표면 흡착 및 침투속도가 빨라졌기 때문이라고 생각된다.

### 3.2.2 처리액의 pH에 따른 변화

Fig. 10은 oxalic acid와 sodium hydroxide를 이용하여 처리액의 pH를 조정 한 후 처리액의 pH와 증량과의 관계를 측정 한 결과이다.

전반적으로 보아 처리액이 산성측일 경우가 알칼리측의 경우보다 높은 증량을 나타내었다. 즉 미모사와 탄닌산 모두 pH 3.5 정도에서 증량이 가장 높게 나타났으며, 특히 탄닌산은 pH3~4.5의 범위에 걸쳐서 높은 증량을 나타내었다. 이것은 탄닌 처리액의 pH가 건의 등전점(fibroin의 경우, pH 5.2~5.4)이하에서는 탄닌의 수산기의 분極이 보다 커지게 되어(-O<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>) 견섬유와의 수소결합이 용이하게 되기 때문이다. 탄닌산의 카르복시기 는 물에 의해 전리하여 카르복시 음이온으로 되며, 등전점 이하에서는 견섬유의 아미노기가 염기성 해리하여 암모늄염(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)을 생성하게 된다. 따라서 견섬유의 비결정영역 속에 존재하는 염기성 말단기와 탄닌산은 이온 결합을 형성하게 되므로 미모사보다 탄닌산의 증량이 높아진 것으로 생각 된다. 그러나 pH가 등전점 이상이 되면 견섬유의 아미노기의 해리가 억제되고 카르복시기의 해리가 촉진되므로 섬유와 탄닌과의 전기적 반발력이 커지고 이온결합의 기여가 감소하고 수소결합만의 기여가 크게 증대되기 때문에<sup>6)</sup> 증량이 산성측에서 보다는 낮아지는 것이라고 여겨진다. 이것은 식물에서 추출한 탄닌에 의한 견의 염색에서의 결과<sup>7~13)</sup>와도 일치한다.

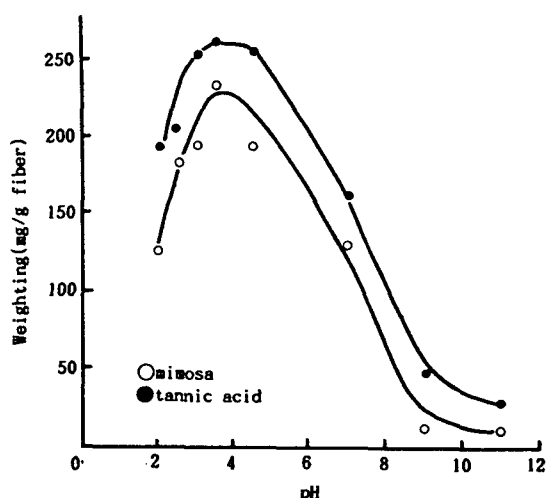


Fig. 10. Relation between weighting and pH of solution (conc. of tannin : 2%, L. R : 1 : 100, time : 1hrs).

### 3.3 표면색의 변화

#### 3.3.1 처리농도에 따른 변화

식물색소의 종류는 많지만, 이들은 크게 클로로필, 카로틴류, 플라본류로 나누어진다. 이들 중 플라본류 색소의 대표적인 것으로 플라본계와 안토시아네를 들 수 있다. 플라본계는 화학적으로 안정하여 오래전부터 염료로 이용되어져 왔으나 안토시아네는 광이나 pH 등에 의하여 변색하기 쉬운 불안정한 성질 때문에 염료로는 그다지 이용되지 않고 있다<sup>4)</sup>.

플라본계에 속하는 탄닌의 경우 가수분해형은 견의 증량가공제, 염기성 염료의 매염제, 발염호의 고착제, 방청제 등으로 이용되고 축합형은 주로 무두질용 약제로 오래전부터 이용되어 왔다<sup>2)</sup>. 탄닌은 종류에 따라 조금씩 색의 차이가 있으나 대개 황갈색계이고 황색 색소로 이용되어 왔다.

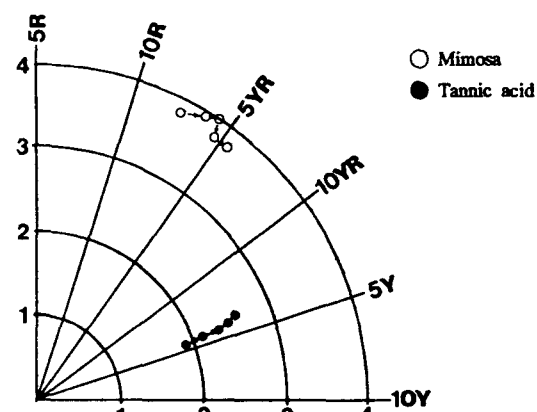


Fig. 11. Munsell color system of silk fabrics treated with tannin solution.

Table 1은 탄닌농도 증가에 따른 측색치를 나타낸 것이다. 색 변화를 보다 직각적으로 파악하기 위하여 Munsell색상환에 색상과 채도를 plot한 것이 Fig. 11이다.

그림에서 알 수 있듯이 탄닌농도가 증가 할수록 미모사의 경우 색상은 2.8YR에서 5.3YR로, 탄닌

Table 1. Variation of Lab and H V/C of silk fabric treated with tannin solution for 1hrs at 80°C

Tannin	Conc. of tannin(%)	L	a	b	H	V	C
Mimosa	1	60.76	12.30	15.87	2.8YR	6.0	3.7
	2	64.68	11.46	20.03	3.8YR	6.3	3.9
	3	65.78	11.63	20.12	4.3YR	6.5	4.0
	4	66.78	10.00	20.69	4.8YR	6.6	3.8
	5	67.68	10.30	21.14	5.3YR	6.8	3.8
Tannic acid	1	90.69	-1.33	13.28	4.2Y	8.9	1.9
	2	90.57	-1.57	14.86	4.4Y	9.0	2.1
	3	90.09	-1.49	16.37	4.1Y	8.9	2.3
	4	89.90	-1.51	16.58	4.1Y	8.9	2.4
	5	89.90	-1.41	17.41	3.9Y	8.9	2.5

산의 경우는 4.2Y에서 3.9Y로 색상의 변화를 나타내었으며 채도는 증가 하였다.

### 3.3.2 처리액의 pH에 따른 변화

Table 2은 탄닌처리액의 pH변화에 따른 탄닌 처리포의 표면색의 측색치를 나타낸 것이다.

미모사의 경우 원액(pH 4.8)에 의한 처리포에 비하여 산성측 또는 알칼리측에서 처리한 포의  $\Delta E_{ab}$ 가 커지는 반면, 탄닌산의 경우는 원액(pH 3.8)에서 처리한 포에 비하여 pH 2~7의 범위에서 처리한 포는  $\Delta E_{ab}$ 가 작으며 pH 9이상에서  $\Delta E_{ab}$ 가 커졌다. 그러나 전반적으로 미모사에 비해서 탄닌산의  $\Delta E_{ab}$ 가 작았다.

결과를 얻었다.

1. 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정된 결과 미모사 및 탄닌산 수용액의  $\lambda_{max}$ 는 각각 278.5nm, 275.0nm에서 나타났으며, 용액이 산성일 때는 흡광도가 커지는 반면 알칼리성일 때는 흡광도가 낮아졌다. 탄닌 용액에 광을 조사한 경우, 광조사 시간에 따라 미모사는 흡수피크가 상당히 빨리 소멸되었으나 탄닌산은 48시간 후에야 흡광도가 저하하였다.

2. 전체적으로 미모사보다 탄닌의 증량효과가 높게 나타났는데, 탄닌 처리온도가 80℃일 때 가장 높은 증량효과를 나타내었으며, 처리액의 농도가

Table 2. Values of Lab and H V/C and  $\Delta E_{ab}$  of silk fabrics treated with tannin solution at various pH

Tannin	pH	L	a	b	H	V	C	$\Delta E_{ab}$
Mimosa	2.0	77.82	4.43	15.20	8.5YR	7.6	3.1	17.49
	2.5	72.57	7.03	23.30	7.9YR	7.2	3.9	11.86
	3.0	70.63	7.96	23.73	7.5YR	7.0	4.0	9.16
	3.5	66.71	8.87	22.26	6.6YR	6.6	3.9	5.20
	4.5	64.21	11.70	20.57	4.4YR	6.4	4.0	1.25
	4.8	64.68	11.46	20.03	3.8YR	6.5	3.9	0
	7.0	66.07	11.44	17.85	3.5YR	6.5	3.7	4.21
	9.0	74.92	4.54	12.87	7.2YR	7.4	2.2	16.17
	11.0	88.37	0.11	9.25	1.8YR	8.8	1.8	30.27
	Tannic acid	2.0	89.98	-0.97	14.91	3.4Y	8.9	2.1
2.5		90.76	-1.03	13.20	3.8Y	9.0	1.9	1.76
3.0		90.21	-1.20	15.48	3.8Y	8.9	2.2	0.81
3.5		90.21	-1.39	15.59	4.0Y	8.9	2.2	0.79
3.8		90.57	-1.57	14.86	4.4Y	9.0	2.1	0
4.5		89.69	-1.05	15.06	3.6Y	8.9	2.2	1.04
7.0		89.94	-1.18	15.18	3.8Y	8.9	2.2	0.81
9.0		87.41	-0.1	11.54	0.2Y	8.6	1.7	4.88
11.0		89.08	0.1	11.25	0.2Y	8.8	1.7	4.25

## 4. 결 론

축합형 탄닌과 가수분해형 탄닌의 증량 효과를 비교하기 위하여 축합형인 미모사탄닌과 가수분해형인 탄닌산 정제품을 사용하여 견직물을 처리하고 온도, 시간, 농도, pH 등의 조건에 따른 견직물의 증량효과, 표면색 변화를 검토하여 다음과 같은

높아질수록, 처리액의 pH가 낮을수록 증량이 증가하였다.

3. 탄닌 농도가 증가할수록 미모사는 2.8YR에서 5.8YR로, 탄닌산은 4.2Y에서 3.9Y로 색상이 변하였고, 채도는 증가하였다. 미모사의 경우 원액(pH 4.8)에서 처리한 것보다 산성 혹은 알칼리성 용액에서 처리한 것이 표면색 변화가 많이 나타났다. 그러나

탄닌산의 경우는 pH 2~7의 범위에서 처리한 것은 변화가 적었으며 pH 9이상의 알칼리성 용액에서 처리한 것이 변화가 컸다.

### 참 고 문 헌

1. 三橋 博, "天然物化學", 南江堂, 213(1986).
2. 菅野 英二郎, 皮革化學(日本), 24(4), 205(1979).
3. D. K. Salunkhe, *Dietary Tannins*, CRC Press Inc., 2(1990).
4. 林 孝三, "植物色素", 養賢堂, 199(1980).
5. 田村 善藏, "機器分析化學", 南江堂, pp. 45-59 (1974).
6. 木村 光雄, 染色工業(日本), 37, 244(1989).
7. 皆川 基, 吉田 芳子, 大阪市立大生活科學部紀要(日本), 24, 17(1976).
8. 皆川 基, 松原 理惠子, 大阪市立大生活科學部紀要(日本), 26, 39(1978).
9. 皆川 基, 吉田 芳子, 大阪市立大生活科學部紀要(日本), 28, 65(1980).
10. 皆川 基, 中鶴 洋子, 大阪市立大生活科學部紀要(日本), 29, 71(1981).
11. 皆川 基, 吉川 友子, 大阪市立大生活科學部紀要(日本), 29, 97(1981).
12. 皆川 基, 河原 亞吉, 大阪市立大生活科學部紀要(日本), 31, 81(1983).
13. 皆川 基, 染色工業(日本), 33, 318(1985).