

로즈마리 추출물을 이용한 모섬유 염색

신 윤 숙 · 오 유 정

전남대학교 의류학과, 생활과학연구소

Dyeing of wool with rosemary extract

Younsook Shin · Yujeong Oh

Dept. of Clothing and Textiles, Human Ecology Research Institute, Chonnam National University
(2001. 4. 24 접수)

Abstract

Dyeing properties of rosemary colorants on wool fabrics were investigated. Rosemary colorants were characterized by UV and FT-IR analysis. Effect of dyeing condition on dye uptake and effect of mordanting on dye uptake, color change and colorfastness were explored. Rosemary colorants showed high affinity to wool fiber and its isotherm adsorption curve was Langmuir type. Therefore, it was considered that ionic bonding was involved in the adsorption of rosemary colorants to wool fiber. Rosemary colorants produced mainly yellowish color on wool fabric. The dyed wool fabrics showed generally high colorfastness except fastness to washing and light. Mordanting did not improve any colorfastness except that Sn mordant improved the light fastness. Bacterial reduction rate was increased up to 100% at 5% dye concentration. Therefore, antimicrobial activity of rosemary extract was confirmed.

Key words: rosemary colorants, wool, isotherm adsorption, colorfastness, antimicrobial activity;
로즈마리 색소, 모섬유, 등온흡착곡선, 염색견뢰도, 항균성

I. 서 론

최근 환경과 건강 문제에 대한 관심이 증대되면서 보다 환경 친화적인 식물염료에 대한 관심이 상대적으로 커지고 있다. 또한 천연 염료는 그 색상이 합성 염료에 비해 자연스럽고 포근한 자연적인 느낌을 줌과 동시에 종류에 따라서는 항균, 항알레르기성 등의 각종 건강에 유익한 효과를 보인다. 천연 염료는 또한 합성염료와 화학섬유가 가지고 있는 단점인 인체에 대한 유해성과 공해 및 폐수 문제를 완화할 수 있으며, 천연색소와 향료 및 의약품 개발,

환경보호 등의 효과가 기대된다^{1,2)}.

최근 허브 산업의 봄이 서서히 조성되면서 전국적으로 크고 작은 허브가게와 농장들이 생기고 아로마테라피(aromatherapy; 방향요법)가 주목을 끌면서, 허브를 이용한 상품들이 눈에 띄게 확산, 보급되고 있다.

로즈마리는 학명이 *Rosmarinus officinalis L.*이며 상록의 관목으로 유럽이나 지중해연안에서는 방향 성식물로서 향수, 약품 및 염료의 재료로 널리 알려진 허브식물이다³⁾. 로즈마리 색소는 황색 계통 색소로서, 매염제에 따라 색깔이 조금씩 달라진다. 로즈마리 색소의 주성분에는 플라보노이드계(flavonoids)

와 페놀산인 로즈마린산(rosmarinic acid), 카르노스산(carnosic acid), 카르노솔(carnosol)등이 있다^{4~6}.

본 연구에서는 주변에서 쉽게 구할 수 있을 뿐 아니라 항균, 살균, 소독, 기억력증진, 두통, 피로회복, 노화방지, 비듬 억제 등의 효과를 가진 로즈마리를 이용하여 색소를 추출한 후 분말화하여 모섬유에 대한 염색성과 항균성을 조사하였다. FT-IR 분석에 의해 구조적 특성을 확인하였고, 로즈마리 색소의 염색성을 색소농도, pH, 시간 등의 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량과 색상에 미치는 효과 등의 관점에서 조사하였다. 염색한 시료의 각종 견뢰도를 측정하여 천연염료로의 실용성을 검토하였으며, 또한 염색포의 항균성을 측정하였다.

II. 실험

1. 시료

실험에 사용한 직물은 KS K 0905에 규정된 정련·표백된 100% 모직물을 사용하였으며, 건조한 로즈마리를 구입하여 사용하였다. 매염제는 aluminium ammonium sulfate($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; Daejung Chemical & Metals Co. Ltd.), cupric sulfate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Daejung Chemical & Metals Co. Ltd.), ferric sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd.), potassium dichromate($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd.) 그리고 stannic chloride($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd.) 등 5종이다. 염액의 pH는 아세트산과 수산화나트륨으로 조절하였다. 실험에 사용한 모든 시약은 1급이다.

2. 색소 추출 및 분말화

색소 추출은 로즈마리 80 g에 증류수 1600 ml를 가하여 100 °C에서 60분간 환류하여 행하였다. 추출액은 건조하여 분말 색소를 얻었으며 색소의 수율은 30% 이었다.

3. 염색 및 매염처리

염색은 용비 1:50에서 색소농도, 시간, pH를 변화

시키면서 적외선 고압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International, USA)를 사용하여 행하였다. 매염처리는 매염제 농도 1%(o.w.f.), 60 °C, 30분, 용비 1:50에서 선매염(매염-수세-건조-염색-수세-건조)으로 하였다.

4. 염착량 및 색측정

염착량은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth)로 $\lambda_{\text{max}}(360 \text{ nm})$ 에서 K/S 값을 측정하여 평가하였다. 매염제의 종류에 따른 색상의 변화는 10°관측자, 표준광원 D65에서 명도지수 L^* , 색좌표 지수인 a^* , b^* 값으로 표시하였다. 또한 일광에 의한 변화를 알아보기 위해 다음식에 의하여 색차(ΔE)를 구하였다.

$$\Delta E = [(ΔL^*)^2 + (Δa^*)^2 + (Δb^*)^2]^{1/2}$$

5. 견뢰도 측정

일광견뢰도는 내광시험기(Fade-Ometer, ATLAS Electric Devices Co., USA)를 사용하여 KS K 0700-1990에 의해 평가하였고, 세탁견뢰도는 세탁견뢰도시험기(Launder-Ometer, Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 KS K 0430-1985의 A-1법(40 ± 2 °C, 30분)에 따라, 마찰견뢰도는 마찰견뢰도측정기(Crockmeter, Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 준하여 실험하였으며 견뢰도 평가는 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 이염 판정용 스케일로 평가하였다.

6. 항균성 시험

염색포의 항균성은 정량적 방법인 쉐이크 플라스크법(shake flask method, C.T.M. 0923)으로 시험하였으며, 사용된 균주는 공시균으로 그람양성세균인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)을 사용하였다⁷.

37 °C에서 18시간 육즙배지에서 배양한 균액 1 ml를 육즙배지 6 ml에 넣어 1.5~3개/ml가 되도록 분광광도계(Spectronic 20 Bausch & Lomb)를 사용하여 475 nm에서 투과율(transmittance)이 52%가 되

도록 조정하였다. 이 군의 혼탁액은 인산완충액으로 10^3 배 희석하여 시험균액을 만들었다. 시험균액을 10^2 배 희석하여 1 ml를 트립톤 글루코스 익스트랙트 한천배지에 굳혀 37°C 에서 18~24시간 배양한 후 생균수를 세어 시험균액의 군수를 확인하였다. 시료를 넣지 않은 시험균액과 처리시료 $0.75 \pm 0.05\text{ g}$ 을 잘게 잘라 넣은 시험균액을 수평진탕기에서 1시간 진탕한 후 각 시험균액 1 ml를 10^3 배 희석하여 트립톤 글루코스 익스트랙트 한천배지에 굳혀 생균수를 확인하였다. 이때 수평진탕기의 온도는 37°C 로 하였으며 회전수는 320~340 rpm으로 하였다. 진탕에 의한 균감소 여부를 확인하기 위해 시료를 넣지 않은 시험균액 수는 검사 시료수의 1/3로 하였으며 진탕 후 시험균액의 감소율이 10%인 경우의 시험 결과만을 유효한 것으로 간주하였다. 트립톤 글루코스 익스트랙트 한천배지에 배양된 생균수는 한 페트리 접시 안에 30~300개의 접락이 보이는 것만을 골라서 세어 평균을 내었다.

$$\text{Bacterial reduction rate}(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100$$

이때 A, B는 각각 시험 염색포 투입전후의 시험 균액 1 ml당 군수이다.

7. 흡광도(Absorbance) 측정

UV-VIS 분광광도계(8452A Diode Array Spectrophotometer, Hewlett Packard Asia Ltd., USA)로 λ_{max} 에서 염액의 흡광도를 측정하였다.

8. FT-IR 분석

색소성분 분석을 위해 로즈마리의 분말을 KBr 펠릿(pellet)에 코팅시켜 FT-IR 분석(Fourier-transform infrared spectroscopy, Nicolet 520, USA)을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 로즈마리 색소의 FT-IR 분석

Fig. 1은 추출한 로즈마리 색소의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이

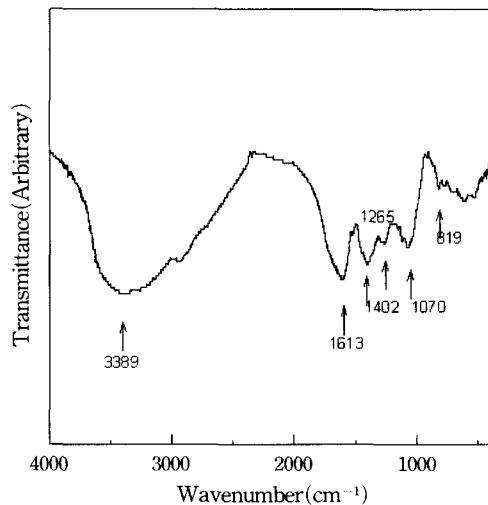


Fig. 1. FT-IR spectrum of rosemary colorants extracted at 100°C

3400cm^{-1} 부근에서 넓은 흡수 피크를 보이는데 이는 색소 구조에 존재하는 폐놀성 $-\text{OH}$ 기의 신축진동이며, 1600cm^{-1} 부근에서는 $\text{C}=\text{C}$ 의 피크가 나타났으며, 1100cm^{-1} 부근에서 폐놀구조를 확인할 수 있는 $\text{C}-\text{O}$ 의 신축진동피크가, $860\sim 700\text{cm}^{-1}$ 영역에서 방향족 고리의 $\text{C}-\text{H}$ 의 비동일 평면굽힘진동이 나타났다.

2. 염색조건이 염착량에 미치는 영향

Fig. 2는 100°C 중류수에서 60분간 추출한 로즈마리 색소용액의 UV-VIS 흡수스펙트럼이다. 320 nm에서 주 흡수피크와 360 nm에서 작은 피크를 나타내고 있는데 가시광선 영역인 360 nm를 최대 흡수피크로 하여 K/S 값을 측정하여 염착량으로 하였다.

Fig. 3~5는 로즈마리 색소농도, 염색시간 및 pH에 따른 K/S 값의 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 로즈마리 색소농도가 증가함에 따라 K/S 값도 같이 증가하여 2% 이상에서는 염료 농도가 증가하여도 염착량이 증가되지는 않았다. 결과적으로 Langmuir형의 등온흡착곡선과 유사한 형태를 나타내고 있어 로즈마리 색소에 대한 모설유의 염착은 주로 이온결합에 의해서 이루어짐을 시사한다. 로즈마리 추출물의 주성분은 플라보노이드

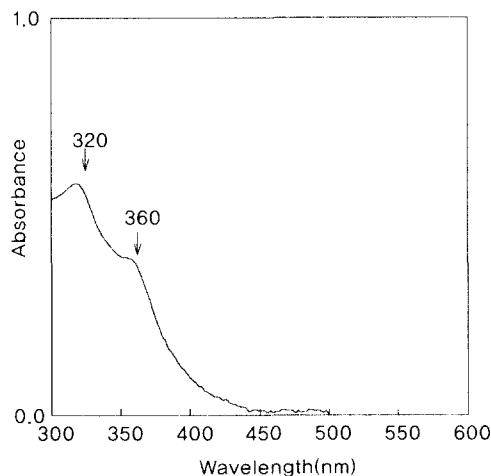


Fig. 2. UV-VIS absorption spectrum of rosemary colorants extracted at 100°C.

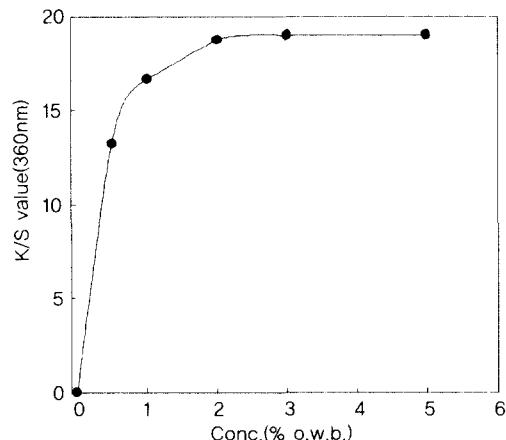


Fig. 3. Effect of dye concentration on the dye uptake of wool fabrics.

제와 페놀산인 로즈마린산, 카르노스산, 카르노솔 등이 있으며⁶⁾, 이중 로즈마린산과 모섬유와의 이온결합 형태는 Scheme 1과 같을 것으로 사료된다.

염색시간에 따른 염착량의 변화는 초기 30분까지는 급격히 증가하다가 그 이후에서는 점진적으로 증가하였으며, 60분 이후부터는 거의 변화를 보이지 않고 있다. 이로부터 모에 대한 로즈마리 색소의 염착평형은 60분 정도에서 이루어짐을 알 수 있다. pH에 따른 염착량의 변화는 염액의 pH가 5.5일 때 가장 높은 염착량을 나타내며 강알칼리(pH 11)에서는

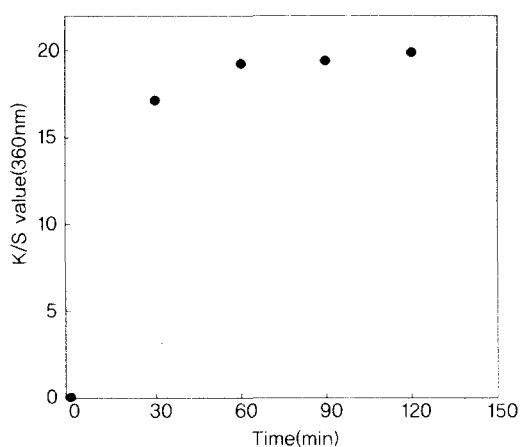


Fig. 4. Effect of dyeing time on the dye uptake of wool fabrics(2% o.w.b., 100°C).

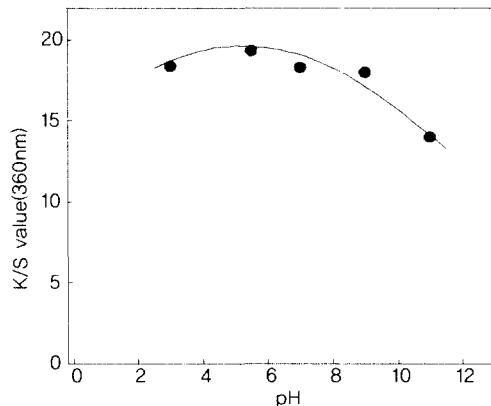
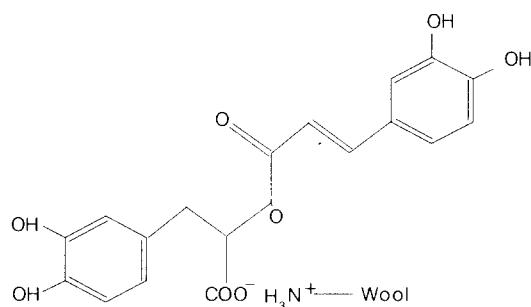


Fig. 5. Effect of pH on the dye uptake of wool fabrics(2% o.w.b., 100°C).

염착량이 감소하였으나, 다른 식물성 천연색소에 비해 pH에 따른 염착량의 변화는 크지 않았다^{9, 10)}. 등전점이 pH 4.9 정도인 모섬유는 pH가 증가함에 따라 (-)계면전위를 나타내어 색소 음이온과 전기적 반발을 일으키고 모섬유 내에 양이온 수가 감소하기 때문에 염착량이 감소한 것으로 사료된다. 육안으로 보았을 때 pH에 따라 미묘한 색상변화를 관찰할 수 있었다.

3. 매염제 종류에 따른 흡착률과 색상의 변화

Fig. 6은 매염제 종류에 따른 흡착률을 나타낸 것이다. 염색은 로즈마리 색소 농도 2%(o.w.b.), 100 °C,



Scheme 1. Ionic bonding between wool and rosmarinic acid

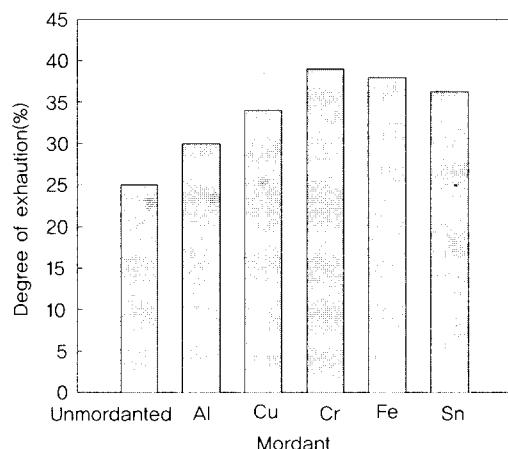


Fig. 6. Effect of mordanting on the degree of exhaustion(dye conc.; 2% o.w.b., 100°C/60 min, mordant conc.; 1% o.w.f., 60°C/30 min).

60분, 용비 1:50, 선매염(매염-수세-건조-염색-수세-건조)으로 행하였다.

Fig. 6에 보이는 바와 같이 매염처리에 의해 전반적으로 흡착률이 5~20% 정도 증가하였다. 특히 크

롬으로 매염한 경우 가장 많은 흡착률 증진을 나타내었는데 이로 보아 매염처리에 의해 모섬유의 로즈마리 색소 흡착률이 증가하였음을 알 수 있다. 매염처리에 의한 흡착률 증가로부터 로즈마리 색소와 모섬유와의 친화력보다 로즈마리 색소와 매염제와의 친화력이 크다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

매염제 종류에 따른 색상변화를 Table 1에 제시하였다. 매염처리한 모든 시료의 ΔL^* 값은 알루미늄으로 매염처리한 경우만 제외하고 (-)값으로 색상이 약간 어두어졌으며 크롬과 철의 경우 가장 큰 감소를 보였다. Δa^* 값은 모든 매염제가 (-)값으로 빨강색의 감소를 나타내었고 철의 경우 가장 큰 감소를 나타냈다. Δb^* 값은 알루미늄으로 매염한 경우를 제외하고 (+)값으로 황색의 증가를 보였다. 매염하지 않은 경우 YR계열의 색상을 나타내었으며, 크롬이나 철 및 주석 매염의 경우에 Y계열로 변화하였다. 크롬과 철로 매염한 경우에 명도와 채도가 낮아 어두운 색상을 보였다.

4. 염색포의 견뢰도

견뢰도 측정을 위한 시료의 염색 조건은 로즈마리 색소농도 2%(o.w.b.), 100 °C, 60분, 용비 1:50에서 염색하였으며, 각종 견뢰도 측정결과를 Table 2에 제시하였다.

매염 처리한 시료나 처리하지 않은 시료 모두 같은 수준의 견뢰도를 보이고 있다. 세탁견뢰도 경우에는 매염처리하지 않은 시료나 매염처리한 시료 모두 변퇴색의 정도가 2/3등급으로 견뢰도가 좋지 않았다. 그 외 담전뢰도와 마찰견뢰도는 4/5등급 이상으로 우수한 편이다.

Table 1. L*, a*, b* & H V/C values of the mordanted and dyed wool fabrics

Mordant	L*	a*	b*	H	V/C
Unmordanted	49.460	8,086	24.188	8.97YR	4.77/4.11
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	
Al	0.613	-1.699	-0.346	38.989	9.93YR
Cu	-0.622	-0.152	0.213	40.640	9.12YR
Cr	-7.785	-3.157	0.445	46.500	1.33Y
Fe	-7.344	-4.574	6.402	43.513	1.18Y
Sn	-2.549	-0.769	5.397	44.738	0.40Y

Table 2. Colorfastness of the dyed wool fabrics

Mordant	Washing			Perspiration				Rubbing			
	Color change	Stain		Color change	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet
		Cotton	Wool		Cotton	Wool		Cotton	Wool		
Unmordanted	3	2/3	3	5	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
Al	3	2/3	3	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Cr	3	3	3	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Cu	3	3	3	5	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
Fe	3	2/3	3	5	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
Sn	3	2/3	3	5	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5

Fig. 7은 일광조사 시간에 따른 염색물의 색차를 나타낸 것이다. 광조사 시간이 증가함에 따라 색차가 증가하였으며, 특히 20시간 광조사시 현저하게 색차가 증가되었다. 매염처리하지 않은 시료와 비교할 때, 주석 매염제를 제외한 그 밖의 매염제는 오히려 일광견뢰도를 감소시켰다. 색차가 현저한 알루미늄 매염처리포는 육안으로 보았을 때 색상차이를 관찰할 수 있었다. 천연염료의 종류와 매염제의 종류에 따라 일광견뢰도는 큰 차이가 있으며, 알루미늄 매염처리에 의해 일광견뢰도가 저하된 연구 보고가 있다^{12, 13}. 알루미늄은 전형금속이온으로 안정한 6배위착체를 형성하지만 외궤도형착체이기 때문에 결합력이 약하다¹⁴. 일광견뢰도는 매염제와 키레이트를 형성하여 천연염료가 회합 상태로 존재할 경우에 좋은 것으로 나타났다⁹.

따라서 매염제에 따른 미묘한 색상차이 효과를 고려하지 않는다면 로즈마리 색소에 의한 모섬유 염색의 경우 매염처리는 필요하지 않은 것으로 사료된다.

5. 염색포의 항균성

시료 염색은 욕비 1:50에서 100 °C, 60분에서 로즈마리 색소농도 0.5, 1, 2, 3, 5%로 변화를 주었다. Fig. 8은 로즈마리 색소농도에 따른 균감소율의 변화를 나타낸 것이다. 염색한 보는 로즈마리 색소농도가 증가함에 따라 균감소율이 증가하였다. 0.5% 색소농도에서 염색한 경우는 85% 이상의 균감소율을 나타내며, 이후 색소농도 증가에 따라 낮은 균감소율이

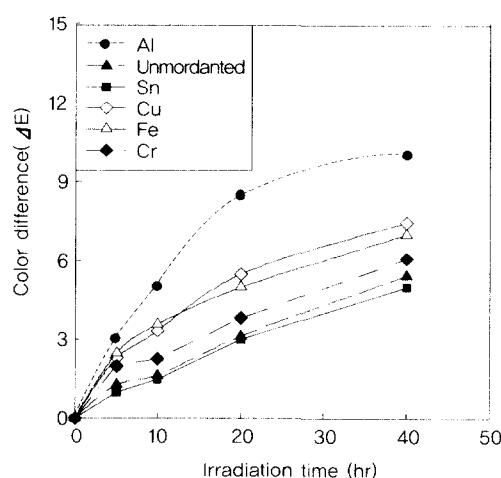


Fig. 7. Effect of irradiation time on the color difference of dyed wool fabrics.

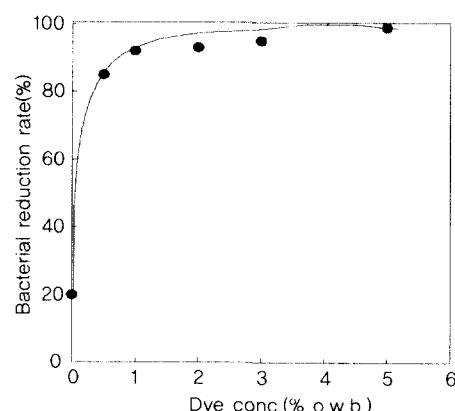


Fig. 8. Effect of dye concentration on the anti-microbial activity of wool fabrics.

서서히 증가하다가 5% 색소농도에서 100%에 가까운 높은 균감소율을 보인다. 이로써 로즈마리 색소의 우수한 항균성을 확인하였으며, 색소농도에 따른 K/S값 변화와 항균성을 고려한다면 높은 색소 농도를 사용할 필요는 없다고 여겨진다. 로즈마리 색소는 항균성이 요구되는 용도의 제품 염색에 적합할 것으로 사료되며, 용도의 다양성을 위해서는 세탁내구성 증진에 대한 방법이 모색되어야 할 것이다.

IV. 결 론

로즈마리에서 추출·분말화하여 얻은 색소의 모섬유에 대한 염색성을 조사하였다. 로즈마리 색소의 특성을 알아보기 위해 UV/VIS와 FT-IR 분석하였고, 로즈마리 색소의 모섬유에 대한 염색성을 살펴보기 위해 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량, 색상 및 견뢰도에 미치는 영향 등을 조사하였다.

1. 로즈마리 색소는 모섬유에 높은 염착량을 보였으며, 이에 대한 등온흡착곡선은 Langmuir형을 나타내어 로즈마리 색소에 대한 모섬유의 염착은 이온결합에 의해서 이루어짐을 알 수 있었다.

2. pH에 따른 염착량은 pH 5.5에서 염착량이 최대가 되었으며, pH 변화에 따라 K/S값의 변화는 크지 않았으나, 육안으로 색상변화를 관찰할 수 있었다.

3. 매염처리에 따른 흡착율은 매염제의 종류에 따라 5~20% 증진하였으며, 알루미늄과 구리 매염제는 YR계열의 색상을 나타내고, 철, 크롬 및 주석 매염제는 Y계열의 색상을 나타내었다.

4. 염색포의 견뢰도는 세탁 및 일광 견뢰도를 제외하고 일반적으로 우수하였다. 주석 매염제를 제외한 그외의 매염제는 일광견뢰도를 오히려 감소시켰다.

5. 로즈마리 색소농도가 증가함에 따라 염색포의 균감소율은 증가하였으며, 5% 색소 농도에서 100%에 가까운 균감소율을 보여 우수한 항균성을 확인하였다.

참 고 문 인

1. 남성우, 천연염색의 이론과 실제, 보성문화사, p68, 1995.
2. 임형탁·박수영, 식물염색입문, 학문사, p. 78, 1993.
3. 依笠, 修三, “허브염에 관한 일반적인 고찰”. 加工技術, 29(2), 49(1994).
4. N. Okamura and Hiroyuki, "Flavonoid in Rosemarinus Officinalis Leaves", *Phytochemistry*, 37(5), 1463(1994).
5. N. Nakatani and R. Inatani, "Structure of Rosmanol, A New Antioxidant from Rosemary", *Agricultural and Biological Chemistry*, 45(10), 2366(1981).
6. E. N. Frankel and S. W. Huang, Antioxidant Activity of a Rosemary Extract and Its Constituents, Carnosol Acid, Carnosol, and Rosemarinic Acid, in Bulk Oil, Oil-in-Water Emulsion, *J. Agric. Food. Chem.*, 44, 131(1996).
7. 민경혜, “키토산을 이용한 면직물의 항균가공”, 전남대학교 대학원 석사학위논문, 1995.
8. 차일운, 기초 분광분석의 실제, 자유아카데미, p. 9—13, 1993.
9. 서명희, “홍차색소의 특성과 염색성”, 전남대학교 대학원 박사학위논문, 1997.
10. 최희, “자초색소의 특성 분석 및 염색성”, 전남대학교 대학원 박사학위논문, 1999.
11. C. O. Chichester, "The Chemistry of plant pigments", p. 179, 1990.
12. 신윤숙·조은경, “식류색소에 대한 견섬유의 염색성”, 한국의류학회지, 25(2), 268—274(2001).
13. 柏木希介, 近藤憲子, “草木染 研究(第3報)”, 日本家政學會誌, 23(6), 380—384(1972)
14. 木村光雄, “天然染料 染色”, 染色工業, 35(1), 8—17(1987).