

천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립

윤석한, 임용진
한국염색기술연구소

1. 서 론

최근 세계적으로 천연염색에 대한 관심이 집중됨에 따라 공예염색 정도에 머물던 천연염색에 대한 연구가 활발해지고 있다.

Taylor[1]는 “천연염료의 섬유에 대한 이용”이라는 총설에서 천연염료의 종류, 성질, 염색성은 물론 연대별, 지역별 발달에 관하여도 상세하게 기술하고 있으며, Syed Ishrat Ali[2]는 천연염색이 자연친화적이라는 큰 장점을 가지고 있어 앞으로 더욱 더 발전하게 될 것이라 전제하고 아시아 지역이 농업조건이 유리하므로 아시아 지역에서 천연염료를 대량 재배하고 이를 연구 개발하는 프로그램이 있어야 할 것이라 강조하고 있다. 또한 최근 천연염료의 각종 섬유에 대한 염색성, 자연 친화적 매염제 및 염색물의 견뢰도에 대한 연구는 물론 항균성에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다[3-9].

이러한 천연염색에 대한 관심은 천연 염색물이 가지는 naturalness, environmental friendliness, harmonizing natural shade, 혹은 그 자체의 고상함이 인간의 감성을 자극하기 때문으로 생각된다.

그러나 ‘천연염료가 합성염료를 대체할 정도로 충분한 장점을 가지고 있는가?’ 여기에 대해서는 장기간에 걸쳐서 많은 논의가 되어 왔으나 천연염료의 생산에서 염색 후 사용까지의 전반에 대해 검토한 문헌은 거의 없었다. Hill[10]은 “천연염료의 미래”라는 보고서에서 현재의 천연염료산업, 천연염

료의 생산 및 시장, 염색공정 및 기술, 염색물의 안전성 및 인체 적합성 등에 대해 검토하고, 천연염료가 합성염료 전체를 대체하는 것은 아니지만 천연염색의 상당부분이 경제적으로도 장점을 가지며, 천연염료의 색상이 충분히 다양하며, 21세기 환경문제까지 고려하면 천연염색이 상당한 경쟁력을 가질 것으로 예상하고 있다.

따라서 우리 나라에서도 국내생산에 적합한 천연염료를 선정하여 생산에서부터 염색까지 기술개발에 노력하면 전통염색의 차원을 넘어 합성염료의 부분적인 대체까지 발전할 가능성은 충분한 것으로 예상된다.

그러나 우리의 전통고유기술인 천연염색이 합성염료염색에 비하여 색감이 미려하고 자연 친화적인 장점이 있음에도 불구하고 산업화되지 못하고 몇몇 장인들에 의하여 영세한 공예염색으로 그 명맥만을 유지하고 있는 이유는 ① 천연색소의 불안정성, ② 낮은 color yield, ③ 복잡한 염색방법과 염착성의 불량, ④ 염색물의 낮은 재현성으로 실용화하기 어렵기 때문이다. 더 큰 요인으로는 천연염색에 관한 기술이 과학적 검증이 전혀 없이 전수 내지는 경험에 의존해왔기 때문이다. 그러나 최근 섬유제품의 자연감 및 고감성, 환경면에서 자연친화적인 염색이 요구되는 국제추세에 비추어 볼 때 천연염색의 과학화 및 산업화는 시급한 과제이며, 이를 위해서는 천연염료의 안정화 기술을 개발하고 염색시의 재현성을 확립하는 것이 우리의 고유기술인 천연염

색의 산업화를 위한 필수적인 기반기술로 생각된다. 본 원고에서는 1997년부터 3년간 수행한 산업자원부의 산업기반기술 개발사업의 내용 중 일부를 소개하고자 한다[11].

2. 주요 천연색소의 안정성 및 염색성

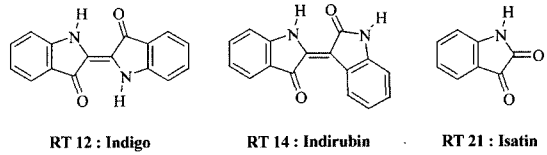
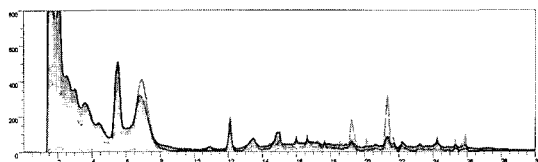
2.1. 쪽



쪽풀의 주 색소 성분인 indigo는 식물 중에서는 indoxyl의 배당체인 무색의 indican으로 존재하지만 공기 중에 노출되면 이량화되어 indigo가 생성된다. 쪽은 산지에 따라 성분이 약간의 차이는 있으나 주성분은 같다. 쪽 염색은 염색 중 가장 오래된 것으로 국가나 지역에 따라 약간의 차이가 있으나, 생잎을 그대로 사용하여 염색하거나 잎이나 줄기를 발효 환원시켜 염색하기도 한다[12-17].

쪽의 성분분석을 위하여 국내에서 재배한 쪽풀로부터 색소성분 및 이들의 전구체들을 메탄올로 추출하여 생쪽잎으로부터 5.7%에 해당하는 색소추출물을 얻을 수 있었고 이는 건조 쪽잎으로는 27%에 해당한다. 추출물에는 여섯 성분 이상의 색소성분을 관찰할 수 있었으며, 이들 중 주성분인 RT 12의 indigo, RT 14의 indirubin 및 RT 21의 isatin을 분리하고 이의 화학구조를 규명하였다.

쪽잎은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 와 NaOH를 포함하는 알칼리성 환원욕에서 24시간동안 2회 추출로 대부분의 색소가 추출되었다. 추출액을 공기와 접촉시키면서 교반하



여 산화한 후 ZnCl_2 을 첨가하여 색소를 모두 침전시킨 후 여과, 수세, 건조하여 천연 indigo분말을 얻었다. 얻어진 천연 indigo분말은 장기간 보관하여도 흡광도의 변화가 일어나지 않아 저장 안정성이 충분하다는 것을 확인 할 수 있었다.

쪽 추출 색소의 농도와 면의 침적(침지, 산화발색) 횟수에 따른 염색성을 시험한 결과 Figure 1에서 보는 바와 같이 추출 색소의 농도가 증가함에 따라 염착량은 증가하며, 침적을 반복함에 따라서는 염착량이 약간 증가하지만 큰 변화는 없었다. 또 쪽 추출 색소의 환원욕에서 면섬유를 염색할 때 중성염(sodium sulfate, Na_2SO_4)의 첨가가 염착량에 미치는 영향을 시험한 결과, Figure 2에서 보는 바와 같이 중성염을 첨가하지 않았을 경우 침적을 반복하여도 염착량이 크게 변하지 않음에 비해, 중성염을 첨가함에 따라 염착량 자체가 크게 증대되며 침적을 반

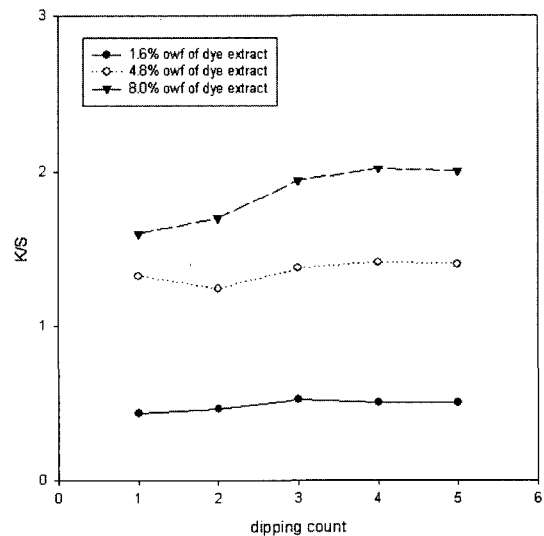


Figure 1. The effect of dipping count on dyeability of natural indigo extract on to cotton.

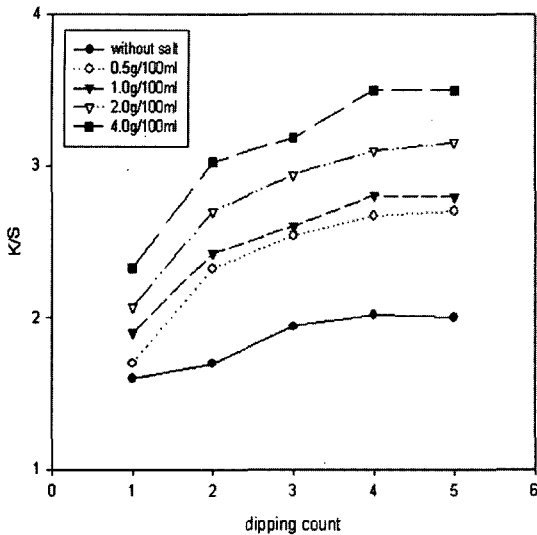


Figure 2. The effect of salt on dyeability of natural indigo extract onto cotton.

복합 경우에도 뚜렷한 중성염의 효과를 확인할 수 있었다.

쪽 추출 색소인 천연 indigo는 알칼리를 포함한 환원욕에서 leuco form으로 가용화된 후 면섬유에 흡착되며, 공기 중 산화에 의해 원래의 blue로 발색하여 고착되므로 일반적인 배트염료의 염색 mechanism을 따른다는 것을 알 수 있다.

흔히, 천연염색의 쪽 염색 시에 진하게 염색하기 위해 섬유를 염욕 속에 여러 번, 적어도 일곱 여덟 번 침적하고 꺼내고 하는 것은 염욕 내의 환원된 색소의 농도가 낮아 한 번에 충분한 염착을 할 수 없기 때문이다. 따라서 한 번에 충분한 염착을 위해서는 염욕내의 색소의 농도를 크게 하고 중성염을 첨가하여 염착에 알맞은 온도와 시간을 유지하는 것이 중요하다.

2.2. 홍화

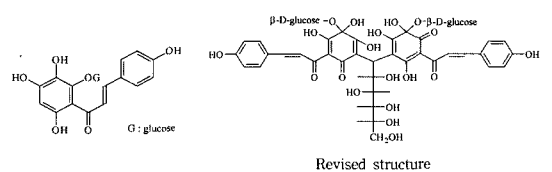
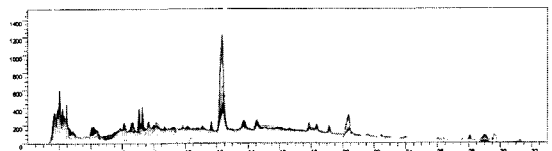
홍화는 잇꽃 또는 홍랍화라고도 하며 국화과에 속하는 일년생 초목으로 7~8월에 붉은색이 도는 황색 꽃이 핀다. 꽃에는 수용성의 황색색소와 수 불용성의 적색 색소를 함유하고 있다. 황색색소는 쉽



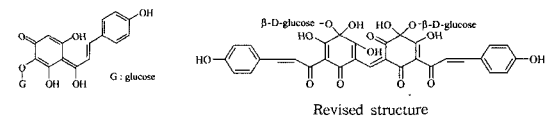
게 물에 잘 녹아나오며 양모나 견섬유를 잘 염색시킨다. 반면에 적색색소는 물에는 불용이나 알칼리 용액에 녹으며 산을 가하면 침전된다. 홍화는 쪽에 이어 중요한 붉은 색

천연염료로 예로부터 많이 사용해 왔다[15,18].

자연건조 홍화꽃으로부터의 색소추출 건조물은 26%에 달하였고, 이것은 황색소와 적색소를 함유하고 있으며 적색소의 화학구조는 기존에는 carthamin, carthamon으로 알려져 있었으나 실제 구조해석에서 색소성분의 구조는 일치하지 않았다. 이 적색소는 물에 불용성이나 페놀성 산의 특성으로 알칼리에는 용해성을 가지고 있으며, 이들의 화학구조는 기기 분석 데이터로부터 아래에 나타난 이량화 구조임을 밝혔다.



RT 12 : Safflower yellow



RT 20 : Safflower Red

이들 색소의 온도 및 pH에 대한 안정성을 조사한 결과 황색색소의 경우 중성 및 산성영역에서 퇴색이 가장 억제되었으며, 50 °C까지는 안정하였으나 80 °C에서 급격한 퇴색이 일어났다. 또 Figure 3

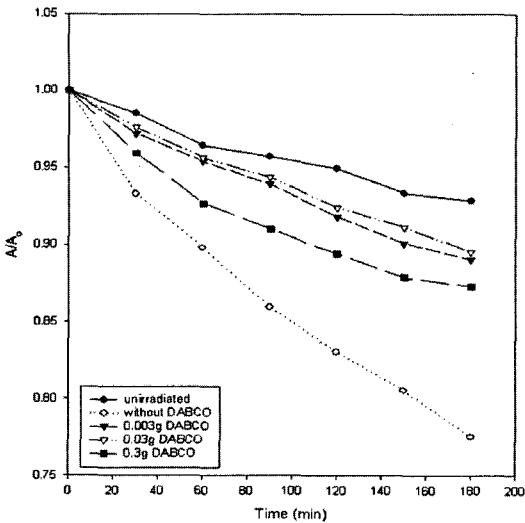


Figure 3. The effect of singlet oxygen quencher on the UV-fading of Safflower Yellow extract at pH 11, and 30 °C.

에서 알 수 있는 바와 같이 일중항산소(singlet oxygen)의 quencher로 알려진 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane (DABCO)가 추출액의 광퇴색을 완화시켜 퇴색에 일중항산소의 기여가 있음을 확인하였다.

홍화 황색소의 경우, 가장 안정한 조건인 pH 7, 30 °C에서 보관할 경우 9일 후에도 90% 정도의 초기흡광도를 유지하였다.

홍화 황색색소는 양모와 나일론에 강한 염착을 나타내었다. 어느 경우이나 알칼리 조건에서는 거의 염착이 이루어지지 않으며 산성에서 높은 염착성을 나타내었다. 양모의 경우 30 °C에서는 염색속도가 약간 떨어지나 50 °C, 80 °C에서는 거의 비슷한 염착량을 나타내며, 나일론의 경우에는 온도에 관계없이 거의 같은 염착량을 나타내었다.

홍화 적색색소는 알칼리성에서는 전 섬유에 거의 염착이 되지 않았으나 산성에서는 전 섬유에 대해 염착성을 나타내지만 농색으로 염색이 되지 않는 다. 시험한 모든 섬유에 대해 50 °C에서 최대 염착량을 나타내었으며 상대적으로 면 섬유에의 염착량이 높다.

홍화 황색색소는 Figure 4에서 보는 바와 같이

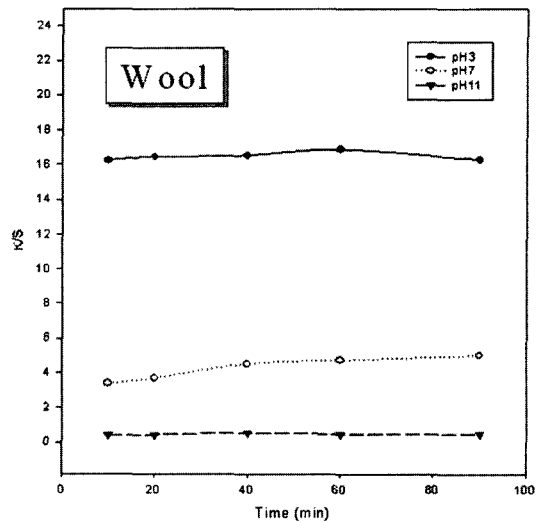


Figure 4. The effect of pH on dyeability of Safflower Yellow extract onto wool at 80 °C.

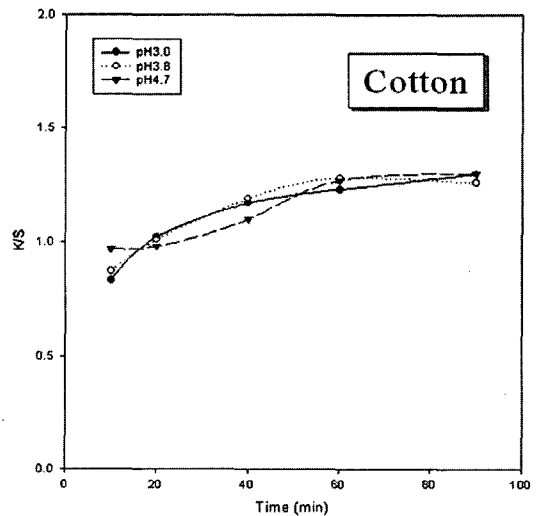


Figure 5. The effect of pH on dyeability of Safflower Red extract on cotton at 40 °C.

pH 의존성이 커 산성영역에서 양모와 나일론에 심색으로 염색이 되는 것으로 미루어 홍화 황색색소 추출액이 산성염료로서의 성질을 가지고 있음을 나타낸다. 염착은 protonation된 양모 및 나일론의 말단 아미노기와 색소의 분자 크기에 비해 많은 hydroxy기의 높은 전기음성도와와의 사이에 정전기적인 인력

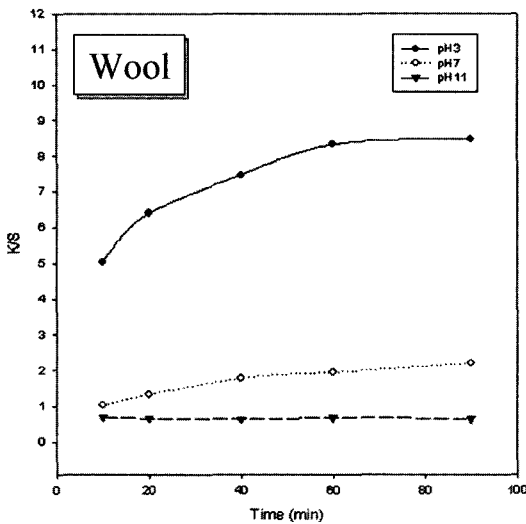


Figure 7. The effect of pH on dyeability of Gardenia extract onto wool at 80 °C.

성섬유인 나일론에도 염색이 잘 되었다. 나일론, 견, 양모직물의 경우 30 °C 및 50 °C에서는 시간에 따라 완만한 염착량의 증가가 보였으나, 80 °C에서는 초기 염색속도가 매우 빨라 견의 경우에는 10분 정도에서 이미 평형치를 나타내며 나일론 및 양모의 경우에는 40~60분 정도에서 평형치에 도달한다. 염욕의 pH가 낮아수록 염착성이 좋고, 세탁견뢰도는 견, 모, 면섬유의 변태색이 1급이고, 오염이 2~3급 정도였다.

치자 추출액에 의한 시험포의 염색에 있어서 욕비의 영향을 시험한 결과, 면이나 레이온의 경우 염착량 자체가 매우 낮아 욕비의 변화에 대한 염착량의 변화는 관찰되지 않았으며, 나일론과 견의 경우 약간의 욕비 의존성을 나타내었으며, 양모의 경우에

는 욕비에 따라 상당한 염착량의 변화가 일어났다.

치자 추출색소에 의한 염색에 있어서 면이나 레이온의 경우에는 pH에 관계없이 오염정도의 소량만이 염착되며, 나일론, 양모, 견의 경우에는 알칼리성에서는 거의 염색이 되지 않으나 산성에서는 진하게 염색이 일어나는 것으로 볼 때, 치자색소는 약간의 직접성도 가지고 있지만 주로 산성염료로 작용하여 나일론 및 단백질계 섬유를 염색시키는 것으로 생각된다. 치자색소의 주성분인 crocin은 양말단의 당류가 분리하면서 carboxy기가 생성되어 구조상 산성염료로 구분이 된다.

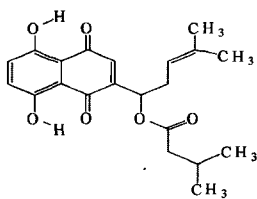
2.4. 자초



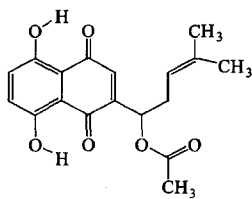
자초의 뿌리는 자주색의 식물색소를 함유하고 있어 전통적으로 옷감을 붉게 물들이는데 사용되어 왔을 뿐만 아니라 약초로도 널리 이용되어 왔다[15,24,25].

자연 건조된 한국산 자초의 껍질부분으로부터 1.2%의 색소추출건조물을 얻었고, 네종류 이상의 색소 성분을 관찰할 수 있었으며 shikonin기본골격에 ester치환체가 다른 isovalerylshikonin, acetylshikonin, isobutyrylshikonin, α-methyl-n-butyrylshikonin의 네가지 붉은색 색소성분을 분리하여 구조를 밝혔다.

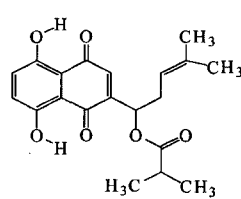
색소 추출은 자근 200 g을 과쇄한 후 메틸렌클로라이드(CH₂Cl₂) 2l로 40 °C에서 2시간씩 각 3회 추출하였으며 추출한 액을 농축, 건조하여 2.99 g의



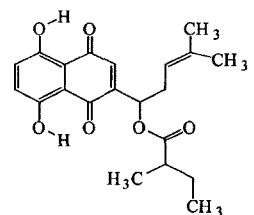
Isovalerylshikonin



Acetylshikonin



Isobutyrylshikonin



α-Methyl-n-butyrylshikonin

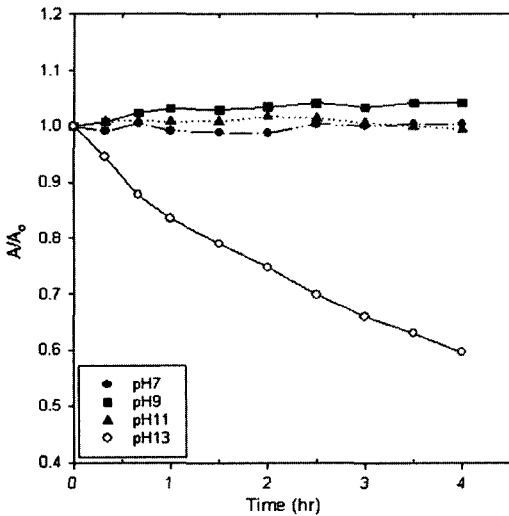


Figure 8. The effect of pH on the stability of Boraginaceae extract at 50 °C.

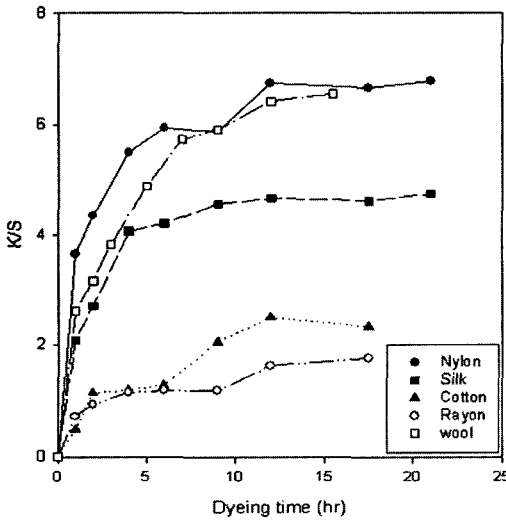


Figure 9. Dyeing rate of Boraginaceae extract on to wool, nylon, silk, cotton and rayon at 70 °C, pH 7.

자근색소 분말을 얻었다. 자근색소의 최대흡광파장은 528 nm였으며, g당 흡광계수는 7.35이었다. 분말화된 자근 색소는 건조한 상태에서 암소에 보관할 경우 충분한 저장 안정성을 나타내었다. 자근 추출액은 50 °C에서는 pH 11 정도까지 안정하며 70 °C 이상에서는 안정성이 떨어짐을 알 수 있었다

(Figure 8). 자근색소는 나일론에 높은 친화력을 나타내었으며 양모, 견 등 단백질계 섬유도 상당한 친화력을 나타내었다(Figure 9). 반면에 면 및 레이온의 셀룰로스계 섬유는 비교적 낮은 염착성을 나타내었다.

면직물 염색의 경우 pH 11의 조건에서 염효과로 염착이 향상되는 경향을 보였지만 pH 7에 비해 염착량은 낮았다.

Fe, Cu, Al 등의 금속염으로 매염한 직물의 견뢰도를 측정된 결과 세탁견뢰도는 양모, 견, 면 모두 4~5급으로 양호하였으나 일광견뢰도에 있어서는 Cu 매염(3등급)을 제외하고는 모두 1~2등급으로 낮았다.

자근 추출색소의 주성분은 shikonin유도체로서 자체로는 셀룰로스계 섬유에 대한 염착력이 낮으며, hydroxyl 및 ketone기가 관여하는 약한 수소결합 등이 예상된다. 나일론에의 비교적 높은 염착성은 shikonin이 분산염료와 유사하게 작용하여 일어난 결과로 해석되며 이는 나일론과 shikonin간의 흡착 등온선의 형태가 전형적인 henry type에 가까운 것으로부터도 예상이 가능하다. 한편 shikonin은 구조적으로 전형적인 매염염료에 속하여 금속염의 존재 하에서 금속을 매개로 배위결합을 형성하여 섬유상에 쉽게 고착된다.

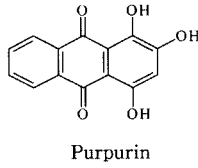
2.5. 꼭두서니



꼭두서니는 꼭두서니과에 속하는 다년생 초본으로 옛날부터 동서양을 막론하고 가장 중요시하였던 천연염재이다[15].

꼭두서니는 황색을 띤 적색의 색소를 함유하고 있으며 이의 화학구조는 전형적인 매염염료의 구조인 alizalin과 purpurin으로 매염제에 따라 견뢰도가 높은 아름다운 색상의 염색물을 얻을 수 있다.

색소추출물에는 크게 세 종류 이상의 색소성분을



관찰할 수 있었고, 이들로부터 anthraquinone 기본 골격을 갖는 purpurin과 alizalin의 색소성분을 분리하여 이들의 화학구조를 규명했다. 이 외에 색소추출물의 81.2%를 차지하는 연노랑 고체성분을 분리했는데 지금까지 보고된 꼭두서니의 색소성분들과는 다른 구조를 가지고 있어 이 성분에 대한 화학구조에 대해서는 좀더 많은 연구가 필요했다.

꼭두서니의 추출은 꼭두서니 뿌리를 65 °C에서 3시간 동안 알칼리 수용액에 침지시켜 색소를 추출하였다. 추출된 색소 수용액을 염산으로 중화시켜 색소를 침전시킨 후 여과 건조함으로써 미정제 색소 분말을 얻었다. 미정제 색소 분말을 소량의 ethylacetate로 세정하여 황색배당체를 제거하였다.

분말화 된 꼭두서니 색소는 건조한 상태에서 암소에 보관할 경우 충분한 저장안정성을 나타내었다. 꼭두서니 추출액은 50~90 °C의 범위에서 pH 11까지도 안정하였다.

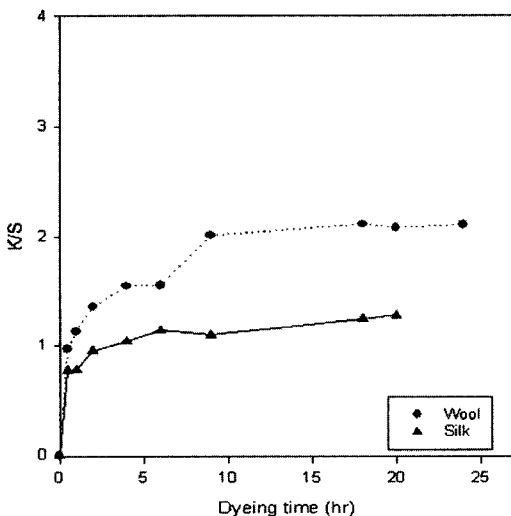


Figure 10. Dyeing rate of madder extract on to wool and silk at 70 °C, pH 7.

꼭두서니 추출색소는 pH 11의 알칼리조건에서 95 °C까지도 색상의 변화가 거의 없이 안정하여 염색 조건에 큰 제약은 없지만 단백질계 섬유 손상을 고려하여 염색 시 pH를 7로 하였다. Figure 10에서 보는 바와 같이 매염을 하지 않은 경우 색농도는 전체적으로 낮은 값을 나타내었다.

Al, Cu, Fe, Ni 등의 금속염을 사용한 꼭두서니 추출색소의 매염에서 매염된 면직물은 선매염한 경우 red 또는 reddish purple 계열로 염색되고, 동시매염의 경우 yellow reddish 또는 red 계열로, 후매염의 경우는 모두 yellow reddish 계열로 염색되었으며 Cu를 매염제로 한 경우 3가지 방법(선, 동시, 후매염) 모두에서 세탁 견뢰도가 다소 향상되었다. 매염된 견직물은 선매염과 동시매염에서는 대체로 red 혹은 yellow reddish 계열로 나타나고, 후매염에서는 모두 yellow reddish로 나타났다. 매염된 모직물은 선매염한 경우 대체로 red 계열이며, 동시매염과 후매염에서는 yellow reddish 계열로 나타났으며, Al로 선매염한 경우 세탁 견뢰도의 향상이 가장 높게 나타났다.

꼭두서니 추출색소의 주성분인 purpurin과 alizalin도 자근색소와 마찬가지로 분자 자체로는 직접성이나 이온결합을 통한 섬유에의 염착성은 가지지 못하나 hydroxyl 및 ketone기가 관여하는 약한 수소결합 등이 예상된다.

2.6. 감



감은 풋감일 때 매우 짙은 맛을 나타내는데 제주도 지방에서는 옛날부터 이것을 짓찧어서 염색에 이용하였다. 염색방법은 5~6월에 수확한 풋감을 짓찧어서 짜낸 감 물에 옷감을 넣고 삶아낸 뒤 햇볕에 말려내면 황토색에서 밤색으로 물드는데 이렇게 염색한 옷을 ‘갈

옷' 이라 부른다.

감은 양력 7월에 수확한 풋감을 껍질과 씨를 제거하여 즙을 내어 사용했다. 감의 색소 성분으로 알려진 phenol류가 결합한 고분자 화합물인 탄닌은 공기 중에서 쉽게 산화되고 변하기 때문에 정확한 구조는 지금까지 보고되지 않았지만, 고체 ¹³C NMR

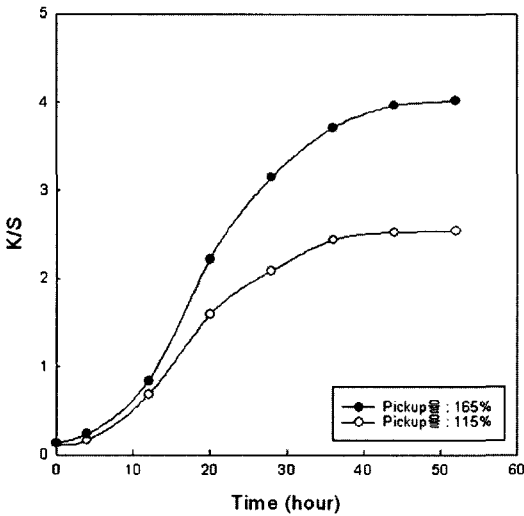


Figure 11. The effect of sunlight irradiation on dyeability of cotton padded with persimmon extract.

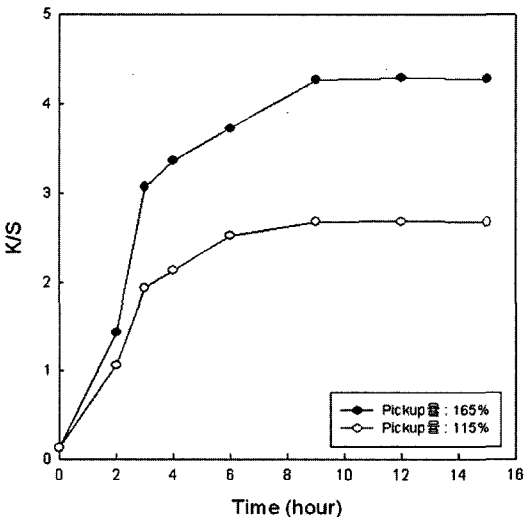


Figure 12. The effect of UV-irradiation on dyeability of cotton padded with persimmon extract.

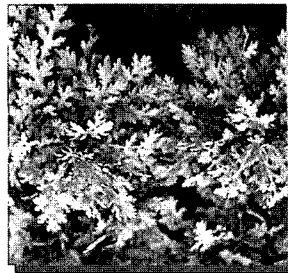
로부터 방향족 탄소성분의 존재는 관찰할 수 있었다. 따라서 감의 색소성분에 대해서는 더욱 체계적인 연구가 행해져야 한다.

감 탄닌은 자외선 영역인 220 nm 및 274 nm 부근에서 흡수 피크를 나타내었다. 감 탄닌은 용존산소를 제거한 상태에서도 산화가 진행되어 탄닌의 산화는 공기 중의 산소에 의한 산화뿐만 아니라 탄닌분자 내의 자체산화도 진행되는 것으로 생각되며, 이 자체산화는 온도가 높아짐에 따라 촉진되는 것을 알 수 있었다. 공기와의 접촉 시 산화속도는 더욱 증가하였으며, UV 조사도 탄닌의 산화를 크게 증가시켰다.

감 추출액에 침적 혹은 패딩된 면직물에 100 W의 자외선을 조사한 결과 15시간에 발색이 완료되어 생산규모의 실험에서는 자외선램프의 용량을 조정함으로써 단시간 발색이 가능할 것으로 예상된다(Figure 11,12). 1.9% 탄닌을 함유한 패딩액에서의 패딩 및 자외선 조사를 반복하면 색상은 계속 진해져 5~6회 반복에 의해 최대의 색농도가 얻어졌다[26].

감염색은 전통염색의 경우 감 추출액을 패딩 후 햇빛에서만 발색해야하는 것으로 알고 날씨가 흐리거나 우기에는 발색이 어려웠다. 감 추출물의 발색 mechanism을 근거로 하여 UV lamp가 장착된 방을 이용한다면 짧은 시간에 균일한 염착물을 얻을 수 있을 것이라 생각한다.

2.7. 쑥



다색성 염료로 알려진 쑥은 alkaloid, 정유류, 비타민류 및 각종 무기질로 구성되어 있으며, 휘발성이 비교적 큰 저 분자량의 물질로 색소성분의 분리에는 어려움이 있었다.

따라서 쑥의 색소성분 규명에는 더욱 체계적인 연구가 행해져야한다.

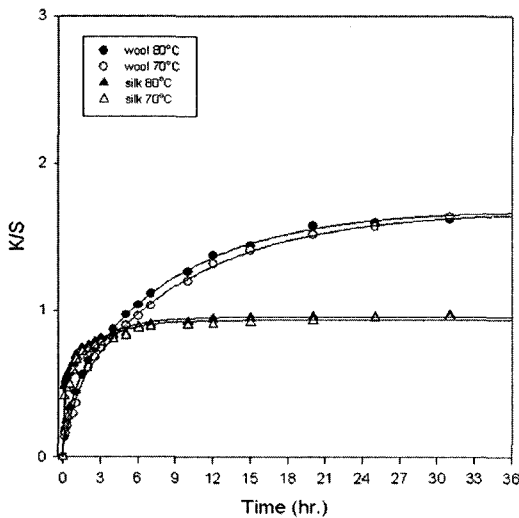
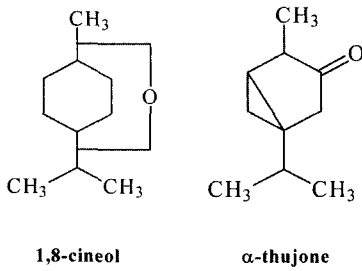


Figure 13. Dyeing rate of *Artemisia princeps* extract on to wool and silk.

생숙을 증류수로 추출한 경우에는 갈색을 나타내는 반면에 메탄올 및 아세톤으로 추출한 경우에는 밝고 진한 녹색 계열의 추출물이 얻어졌으며, 추출 효율은 메탄올이 약간 높은 것으로 나타났다. 증류수에 의한 추출시 pH의 영향은 거의 없었다. 건조 쑥의 추출의 경우에서도 생숙에서와 마찬가지로 물에 의한 추출에서는 녹색색소가 추출되지 않았으며, 메탄올 및 아세톤 등을 이용한 용제 추출에서도 생숙에서와 같은 결과를 나타내었다.

생숙 추출물은 양모와 견섬유에 약간 흡착성이 있으며(Figure 13), 기타 직물에는 거의 흡착이 되지 않으며, 추출물에 특별한 색소성분이 없기 때문에 흡착이 이루어지더라도 색상은 매우 약한 갈색을 나타낼 뿐이다.

쑥은 색소로 분류될만한 별도의 성분은 가지고 있지 않으며, 그 추출물에는 thiamine 등의 비타민류 및 threonine 등의 아미노산이 다량 포함되어 있으며, 정유성분으로는 cineol, α -thujone, sesquiterpen, sesquiterpen alcohol, camper, borneol 등이 포함된 것으로 알려져 있다. 이러한 성분들은 저분자 화합물로서 자체로는 색상을 가지지 않으나 대부분이 hydroxyl기, carboxyl기 및 amine기를 포함하고 있어 금속과 배위하여 색상을 나타낼 수도 있을 것으로 생각된다. 실제로 매염을 하지 않은 경우에는 양모에서만 약한 황갈색을 나타낼 뿐 면직물에 대해서는 거의 발색을 하지 않으며, 각종 금속염을 사용한 매염에서도 면직물에는 거의 염색이 되지 않았으며, 견과 모직물에는 약간의 염착이 되었다. 면직물에 거의 염착이 되지 않는 것은 쑥 추출물에 포함된 각종 성분들이 비록 hydroxyl기를 비롯한 극성기를 가지고 있어 면 셀룰로스와 수소결합이 가능하지만 분자자체가 저분자이기 때문에 면에 대해 직접성을 가지지 못하기 때문으로 생각된다. 반면에 양모의 경우에는 양모섬유가 극성, 비극성잔기 및 산성, 염기성 잔기를 다량 포함하고 있어 쑥 추출물에 포함된 각종 성분들이 흡착하게 되며, 이 흡착된 성분들이 매염제 금속에 배위하면서 염착이 이루어지는 것으로 생각된다.

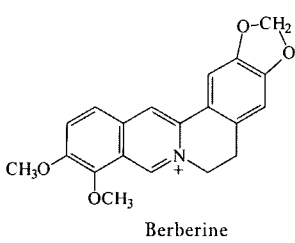
2.8. 황벽



황벽은 산지에서 자생하는 황벽나무에서 3~6월에 코르크층을 벗긴 나무껍질을 건조한 것으로 판상이나 반 판상이다. 황벽은 염료 이외에 약재로

이용되며 특히 항균작용이 강한 것으로 알려져 있다[27,28].

황벽은 4급 암모늄 형태의 berberine이라는 양이온성 색소성분으로 이루어져 있으며 counter anion을



친유성이 강한 BF_4^- 로 치환시켜 유기용매로 추출한 뒤 결정화시켜 그 구조를 밝혔다.

증류수 추출액의 최대흡광파장은 419 nm 이었으며, 90 °C 추출

시 3시간 정도의 추출로 대부분의 색소가 추출되는 것으로 나타났다. 황벽 10 g에 증류수 1000 ml를 가해 90 °C에서 2시간씩 3회 추출하여 감압 농축시킨 후 동결건조하여 분말상의 황벽추출색소 2.6 g을 얻을 수 있었으며, 색소분말의 g당 흡광계수는 최대흡광파장 419 nm에서 1.47 이었다. 황벽색소는 산성영역 및 저온에서 안정하여, 30 °C에서는 pH 11 이하까지 거의 안정하였으나 50 °C에서는 pH 9, 70 °C에서는 pH 7, 90 °C에서는 pH 7 이하에서 실용적으로 안정한 것으로 나타났다(Figure 14). pH 7 이하에서는 90 °C이하의 모든 온도 범위에서 안정하였다.

황벽추출 색소는 양모 및 견직물과 같은 단백질계 섬유에 큰 친화력을 나타내며, 면, 레이온과 같은 셀룰로스계 직물에는 거의 염착이 일어나지 않

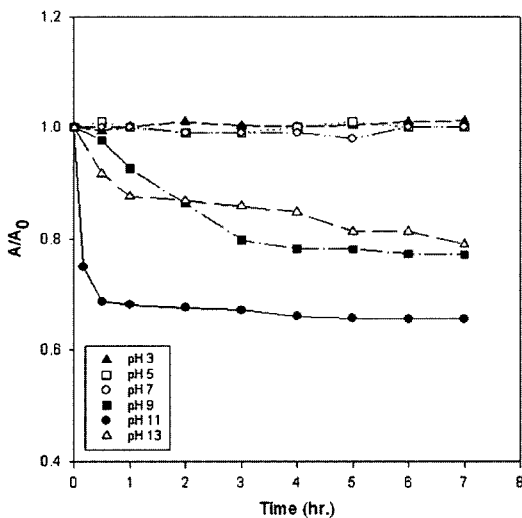


Figure 14. The effect of pH on the stability of Amur cork tree extract at 90 °C.

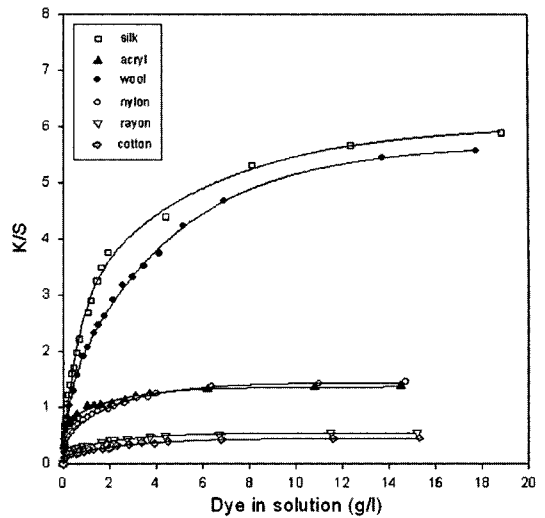


Figure 15. Isotherm of Amur cork tree extract on to wool, cotton, silk, nylon, rayon and acrylic fiber at 80 °C, pH 7.

았다(Figure 15). 황벽색소의 염색속도는 60~80 °C의 온도 범위에서 큰 변화는 없으며, 견섬유가 양모에 비해 염색속도가 빠른 것으로 나타났으나 양쪽 모두 1시간 이내에 염착평형에 도달한다.

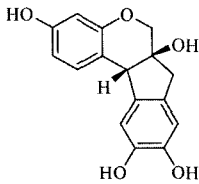
황벽 추출색소의 주된 색소성분은 4급암모늄염의 형태인 berberine으로 양이온계 색소에 속하며, 따라서 염료의 고착은 염료와 섬유간의 이온결합이 주가 될 것으로 생각된다. 또한 인접위치(ortho 위치)에 비공유 전자쌍을 가진 산소원자가 존재함에 따라 매염도 가능할 것으로 추측된다. 실제로 황벽색소를 사용한 흡착등온선을 보면 셀룰로스계 섬유에는 거의 염착이 일어나지 않고 양모, 견, 아크릴, 나일론 섬유에 염착을 하며, 등온선의 형태가 langmuir 형을 나타내어 양이온인 황벽색소와 섬유사이에 이온결합이 주가 되어 염착이 일어남을 알 수 있다. 또한 매염에 사용한 금속의 종류에 따라 yellow, brown, green 등의 색상이 발현하는 것으로 보아 매염도 황벽색소의 고착에 매우 유효한 것으로 생각된다.

2.9. 소방

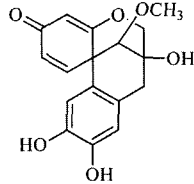
소방은 소목, 단목, 목홍이라고도 부르며 소목의



심재를 건조한 것으로 향염, 항균작용이 있어 염재 이외에 약재로도 중요하다. 소목은 황갈색이 강하고 광택이 있는 것일수록 염색이 잘 되어 화려한 홍색을 얻을 수 있다.



Brazilin



Caesalpin

소목은 화학구조로 보아 알 수 있듯이 전형적인 매염염료로 각종 매염제에 따라 여러 가지 색상을 얻을 수 있다[29,30].

자연 건조된 소목 심재로부터 6.7%의 색소 추출물을 얻었으며 네 종류 이상의 색소 성분들을 관찰할 수 있었고 이중 네 가지 주된 성분들을 분리했다. Brazilin과 caesalpin J는 그 구조를 밝혔으나, 그 외의 성분은 지금까지 보고된 소목의 색소성분들과는 다른 구조를 가지고 있어 이들 성분에 대한 화학구조는 좀 더 많은 연구가 필요하다.

소방색소의 추출은 소방 4 g을 물 500 ml로 2시간씩 각 3회 추출한 액을 농축 후 동결건조 하여 0.37 g의 소방 분말색소를 얻었다. 소방색소 수용액의 최대흡수파장은 538 nm와 446 nm이었으나 용액의 pH에 따라 흡광도는 크게 변화하여, 알칼리 영역에서는 538 nm의 흡수가 크게 증가하여 reddish violet 색상으로 나타났으나, 산성영역에서는 446 nm에서 최대흡광이 나타나 액의 색상은 yellow로 나타났다. 소방색소는 50 °C 이상의 온도에서 급격히 퇴색이 일어나며, 알칼리에 의해 퇴색이 촉진되었다.

소방색소는 양모 및 견에 대해 친화력을 가지며, 색소분말을 소량의 메탄올에 용해시킨 후 물에 희석시켜 사용한다. 양모는 70 °C 이상에서 거의 일

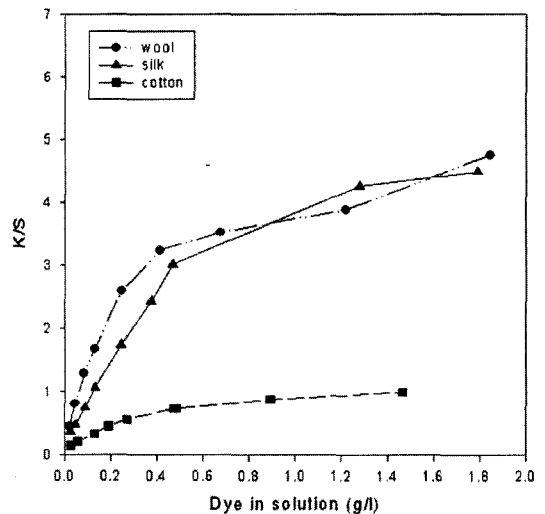


Figure 16. Isotherm of Sappan Wood extract onto wool, silk, and cotton at 70 °C.

정한 염색속도를 나타내며, 견의 경우에는 60 °C 이상에서 염색속도가 거의 일정하게 나타난다.

소방 추출색소를 사용한 매염은 양모의 경우 매염 전에는 어두운 red가 얻어지나 Fe, Cu, Cr 선매염에서는 deep-violet이 얻어지며 Al, Sn 후매염에서는 reddish, Fe, Cr 후매염에서는 violet이 얻어진다. 견의 경우 선매염 및 후매염에 따른 색상 변화는 크지 않으며, 매염을 하지 않은 경우 어두운 red가 얻어지나 Al, Cu 매염에서는 red가, Fe, Cr매염에서는 violet이 우세하다. 면직물의 경우에는 pink, violet 등의 색상이 얻어지나 염착량이 매우 낮아 실용적인 염색은 어렵다.

소방 추출색소의 주성분은 brazilin으로 전형적인 매염염료에 속한다. brazilin은 그 구조에서 알 수 있듯이 이온성을 띄지 않으며, 수소결합이 가능한 hydroxyl기는 충분하지만 분자자체가 작기 때문에 셀룰로스와의 직접성도 부족하여 면직물과의 염착도 어려울 것으로 예상된다. 실제 소방 추출색소에 의한 양모, 견, 면직물의 염착등온선을 보면(Figure 16), 면직물은 예상되는 바와 같이 거의 염착이 일어나지 않았으나 양모와 견에는 상당량의 염착이

일어남을 알 수 있다.

2.10. 오배자

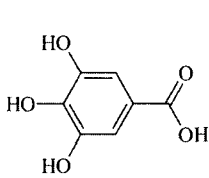
오배자는 옷나무과에 속하는 붉나무에 기생하는 오배자 진딧물이 상처를 내어 생긴 벌레집이다. 탄닌이 주성분으로 알려진 오배자는 매탄을 용매에서 52%의 색소 추출물을 얻었으며 여섯 종류 이상의 색소성분들을 관찰할 수 있었다. 이중 methyl gallate를 실리카겔 컬럼으로 분리했고 HPLC/MS spectrum 으로부터 gallic acid와 m-digallic acid, methyl-m-digallate 및 methyl-m-trigallate를 규명했다[31].

분쇄한 오배자 10 g에 탄산나트륨 1g을 첨가한 증류수 500 ml를 가해 70 °C에서 30분간 추출하여 농축후 동결건조시켜 오배자 추출분말 3.43 g을 얻

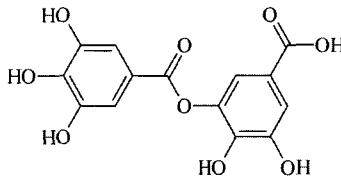
었다. 오배자 추출물은 알칼리 영역에서 퇴색이 촉진되어 pH 7 이하의 산성에서는 30~80 °C의 전 범위에서 충분한 안정성을 나타내지만, pH 9 에서는 30 °C 이상에서 급격한 퇴색이 일어나며 pH 11에서는 전 온도범위에서 급속한 퇴색이 진행되었다.

오배자 추출물은 양모, 견 및 나일론에 대해서는 상당한 친화력이 있으며 면직물에도 적은 양이지만 흡착은 일어난다. 오배자 추출물은 매염하지 않은 경우 매우 옅은 황갈색으로 염색이 되며, 오배자 추출물은 pH 6에서 가장 높은 흡착량을 나타낸다(Figure 17).

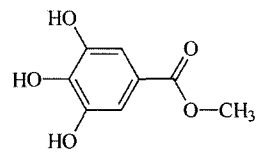
오배자 추출물의 경우 Al 및 Sn 매염에 의해서는 색상이 거의 변화하지 않으며, Fe 매염의 경우 선매염에 의해 짙은 갈색으로 염색되지만 후매염에서는



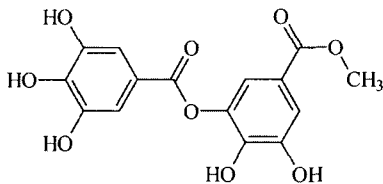
Gallic acid



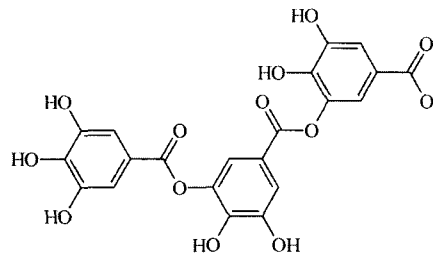
m-Digallic acid



Methyl gallate



Methyl-m-digallate



Methyl-m-trigallate

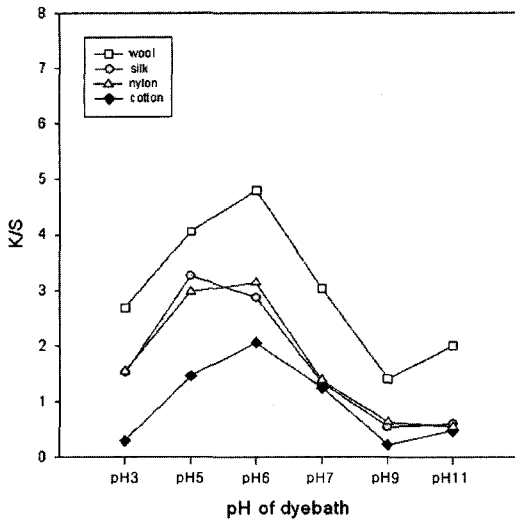


Figure 17. The effect of pH on dyeability of Gallnut extract on to wool, silk, nylon and cotton at 70 °C.

흑색과 dark blue가 우세하다. Cu 매염 시에는 황갈색이 얻어지며 Cr 선매염에서는 yellowish green의 색상이 얻어진다. 견뢰도 특성을 요약하면 양모의 경우 일광견뢰도는 Fe, Cu 선매염 및 Cr 후매염에서 4~5급 정도의 양호한 결과가 얻어지며, 세탁견뢰도에 있어서 타 직물에 대한 오염성은 대부분 4급 이상으로 양호하지만, 변퇴색의 경우 Fe와 Cu 선매염의 경우 4~5급, Cu와 Cr 후매염의 경우 3~4급 정도로 나타나며 그 이외는 1~2급 정도로 색상변화가 크다. 면직물의 경우에는 3~4급 정도의 일광견뢰도를 나타내며, 세탁견뢰도 시험에서는 변퇴색 및 오염성 모두 4~5급 정도로 내세탁성은 매우 우수하였다. 오배자 추출물의 주된 성분은 gallic acid, m-digallic acid, methyl gallate, methyl-m-trigallate 등으로 이들은 모두 탄닌계열에 속하는 물질들이다. 따라서 오배자 추출물만으로 염색을 한 경우 옅은 황갈색 정도의 색상이 나타나며, 기본적으로 매염에 의존하여 염색을 하게 된다. 탄닌은 알칼리 영역에서 용해도가 크게 증가하기 때문에 각종 직물에서의 흡착량은 크게 감소하게 되며 pH 6~7 정도에서 흡착량이 최대가 된다. 오배자 추출물은 각종 섬유에

친화력이 있으나 매염을 하지 않을 경우 매우 옅은 황갈색으로 색강도가 매우 낮다. 실험 결과 오배자 추출물은 항균특성이 우수하여 매염하지 않을 경우 이를 천연항균제로의 이용이 기대된다[32].

3. 결 론

이상 쪽을 비롯한 10종의 천연염색에 대한 색소 성분의 안정성 및 염색성에 대해 고찰하였다. 천연 염색이라면 모두 매염을 해야 한다는 생각, 진한 색상을 얻으려면 무조건 여러 번 염색해야 한다는 생각 등 이론에 근거하지 않은 관습적인 방법에서 탈피하여 과학적인 방법으로 발전해 나아가야 할 것이다. 고전이나 구전에 의하여 가내공업 형태로 이어져오는 우리의 천연염색을 산업화하려면 이 분야의 지속적인 연구는 물론 현 상태에서 천연염색의 색소성분을 효과적인 방법으로 추출하고, 색소 성분의 화학구조를 정확히 밝힌 후에, 이의 염착 mechanism을 토대로 염색조건을 정하고, 결정된 염색조건에 따라 정확히 염색해야한다. 그렇게 함으로써 염색제품의 재현성을 얻게 되고 품질향상은 물론 대량생산에 의한 산업화가 가능하게 되는 것이다.

주) 본 원고는 지면 관계상 원문의 일부를 발췌하였으므로 상세한 자료는 '참고문헌 11'을 참조하기 바랍니다.

참고문헌

1. G. W. Taylor, *Rev. Prog. Coloration*, **16**, 53(1986).
2. S. I. Ali, *J.S.D.C.*, **109**, 13(1993).
3. S. Grierson, D. G. Duff, and R. S Sinclair, *J.S.D.C.*, **101**, 220(1985).
4. D. B. Gupta and M. L. Gulrajani, *J.S.D.C.*, **112**, 269(1996).
5. H. T. Deo and R. Paul, *Inter. Tex. Bulletin*, **5**, 66(2004).
6. G. J. Smith, I. J. Miller, V. Daniels, and A. J. Smith, *J.S.D.C.*, **113**, 124(1997).
7. N. H. Tennent, *Rev. Prog. Coloration*, **16**, 39(1986).
8. M. Montazer, M. Parvinzadeh, and A. Kiumarsi, *Color. Technol.*, **120**, 161(1997).

9. D. Gupta, S. K. Khare, and A. Laha, *Color. Technol.*, **120**, 167(1997).
10. D. J. Hill, *Rev. Prog. Coloration*, **27**, 18(1997).
11. 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술개발, 경북대학교/산업자원부, <http://www.naturaldyeing.or.kr>(2000).
12. G. Sandberg, "Indigo Textiles", Lark Books, Asheville, North Carolina, 1989.
13. 정인모, "쪽풀 색소를 이용한 견섬유의 염색에 관한 연구", 성균관대학교 대학원, 1997.
14. 박정상, "쪽물 들이기", 태학원, 1998.
15. 木村光雄, "自然の色と染め", 木魂社, 1997.
16. Kor. Patent, 0380888(2003).
17. Kor. Patent, 0388898(2003).
18. 최경옥, "홍화염에 관한 연구", 원광대학교 대학원, 1987.
19. 허경남, "치자염에 대한 고찰", 원광대학교 대학원, 1987.
20. 김광수, 김연중, *한국염색가공학회지*, **9**, 166(1997).
21. 조승식, 송화순, 김병희, *한국염색가공학회지*, **10**, 1(1998).
22. H. J. Choi, Y. S. Park, M. G. Kim, T. K. Kim, N. S. Yoon, and Y. J. Lim, *D&P*, **49**, 15(2001).
23. 박연실, 최홍진, 윤석한, 김성환, 김태경, 윤남식, 임용진, *한국공업화학회지*, **7**, 375(2001).
24. 주영주, "자근초의 염색에 관한 실험 연구", 중앙대학교 대학원, 1989.
25. 정미숙, "자근으로부터 분리한 naphthoquinone 색소의 안정성", 덕성여자대학교 대학원, 1993.
26. Kor. Patent, 0368495(2003).
27. 김병희, 조승식, *한국염색가공학회지*, **8**, 26(1996).
28. 용광중, 김인회, 남성우, *한국염색가공학회지*, **11**, 9(1999).
29. 남성우, 정인모, 김인회, *한국염색가공학회지*, **7**, 387(1995).
30. 이상락, 이영희, 김인회, 남성우, *한국염색가공학회지*, **7**, 374(1995).
31. 윤석한, 김태경, 김미경, 임용진, 윤남식, 이우순, *한국염색가공학회지*, **15**, 385(2003).
32. 윤석한, 김태경, 김미경, 김윤영, 윤남식, 이우순, *한국염색가공학회지*, **16**, 111(2004).

저자 프로필



윤 석 한

1998. 경북대학교 염색공학과 졸업
 2001. 경북대학교 염색공학과(석사)
 2005. 경북대학교 염색공학과(공학박사)
 2001-현재. 한국염색기술연구소 연구개발팀 선임연구원



임 용 진

1964. 경북대학교 화학과 졸업
 1970. 경북대학교 화학과(석사)
 1980. 경북대학교 화학과(이학박사)
 1985. 日本 大阪府立大學 工學部 (공학박사)
 1994-1996. 경북대학교 공과대학장
 1998-2000. 한국염색가공학회장
 1995-현재. 한국염색기술연구소 자문