

복분자 열매를 이용한 천연염색

배상경

수원대학교 의류학과

Natural Dyeing of Silk Fabric Dyed with *Rubus Coreanus* Miquel Extract

Sang-Kyoung Bai

Dept. of Clothing & Textiles, University of Suwon, Seoul, Korea

Abstract : For the purpose of application to new natural dyestuff, the dyeability of *Rubus coreanus* Miquel extract was analyzed. It was dyed in silk fabric according to various dye concentration, dyeing temperature, dyeing time, and dyeing repetition. And the effects of mordanting conditions were examined as color differences and color fastnesses. The maximum absorbance of *Rubus coreanus* Miquel extract was at 521 nm. The dyeaffinities were increased gradually as were increased dye concentration, dyeing temperature, dyeing time, and dyeing repetition. The dyeaffinity was increased at pre-mordanted condition, and color difference was increased distinctly at post mordanted condition. The hues of mordanted silk fabrics were RP, P, PB, BG where as non mordanted silk fabric was R. Lightfastness was the best at pre-Sn mordanted and the worst at Post-Al mordanted. Washing and perspiration fastnesses were improved on pre and post-Sn mordanted.

Key words : *Rubus coreanus* Miquel, natural dyeing, anthocyanin, maximum absorbance, dyeaffinity

1. 서 론

복분자 딸기(*Rubus coreanus* Miquel)는 우리나라, 중국, 일본, 유럽 등지의 산록 양지에서 자라는 장미과(Rosaceae)의 낙엽활엽 덩굴성 식물로 5~6월에 연한 홍색 꽃이 산방꽃차례로 달리고 열매는 7~8월에 붉게 열리다가 차츰 검붉게 된다. 높이는 3 m 정도이고 끝이 휘어져서 땅에 닿으면 뿌리가 내리며, 줄기는 자줏빛이 돌며 타원형으로 불규칙하고 뾰족한 톱니가 있으며 숨털로 덮여있으나 뒷면에만 약간 남아 있다. 지금은 노지에서 재배할 수 있도록 품종을 개량하였고 단맛은 적고 약간 씹쓸한 맛이 강해졌으며 열매는 식용 및 약용을 할 수 있다 (<http://cafe.naver.com>).

복분자의 주성분은 과당, 포도당, 펙틴등의 탄수화물과 구연산, 사과산, 살리실산, 개미산 등의 유기산, 비타민 B, C, 인, 철, 칼륨등의 영양 성분들이 들어 있다. 색소로는 카로틴(carotene), 폴리페놀(polyphenol), 안토시아닌(anthocyanin), 염화시아닌 배당체, 퀘르세틴(quercetin), 엘라기산(ellagic acid), 생길린(sanguilin H-5) 등의 phenol성분이 포함되어 있고 씨에는 기름과 피토스테린 이 함유되어 있다(<http://cafe.naver.com>).

약용효과로는 항암, 노화억제, 동맥경화, 혈전예방, 시력 및

기억력을 증진시키는데 동의보감에는 “성질이 평하며 맛은 달고 시며 독이 없다. 남자의 신기가 허하고 정이 고갈된 것과 여자가 임신이 되지 않는 것을 치료한다. 간을 보하며 눈을 밝게 하고 머리털이 희어지지 않는다고 한다”라고 나와 있다 (<http://cafe.naver.com>).

복분자의 약리적 작용이 알려지면서 기능성 성분 및 생리활성 효과에 대한 연구가 이루어지고 있다. 복분자 열매에서 항산화 활성을 지닌 퀘르세틴의 분리 및 동정을 보고하였고(윤인외, 2002), 복분자 열매 추출물의 유용 생리활성에 대한 연구보고(이미경 외, 2003) 외에도 복분자를 이용한 각종 건강 기능성 가공 식품의 개발(권경순 외, 2004)들이 활성화되고 있는데 이를 이용한 섬유제품에서의 활용성에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다.

본 논문에서는 폐기 및 미활용되고 있는 천연염제의 발굴을 목적으로 약용 및 식용으로 많이 쓰이고 있으며 적자색의 안토시아닌 색소를 함유하고 있는 복분자의 천연염제로서의 가치를 알아보기 위해서 견직물에 염색하여 적합한 염색조건들을 실험하였다. 복분자의 농도, 염색온도, 염색시간, 반복염색에 의한 염착성의 변화와 매염방법 및 매염제의 효과를 K/S 값, 표면색의 변화, 무매염포외의 색차, 염색견뢰도를 통해서 살펴보았다.

Corresponding author; Sang-Kyoung Bai
Tel. +82-31-220-2225, Fax. +82-31-220-2535
E-mail: jskbai@dreamwiz.com

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

시험포 : 염색에 사용된 견직물은 KS K 0905에 의한 염색용 표준 견 백포를 사용하였고 그의 특성들은 Table 1에 제시하였다.

복분자 : 염색에 사용한 복분자는 전라북도 고창군에서 재배하여 2005년 6월 말에 수확한 것으로 검붉고 완숙된 것이었다.

매염제 : 매염제로는 Aluminium acetate basic($Al_2O(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$, Junsei Co.), Copper(II) acetate($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Shinyo pure chemical Co.), Tin(II) chloride dihydrate($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, Junsei Co.), Iron(II) sulfate($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Junsei Co.)로 특급시약을 사용하였다.

2.2. 염액의 추출, 염색 및 매염과정

염액의 추출 및 분광학적 특성의 조사 : 복분자를 증류수로 깨끗이 닦은 후 복분자 1 Kg에 동량의 증류수를 넣어 50°C에서 30분간 처리하여 1차 추출액을 얻은 후 다시 2차 추출액을 얻어 폴리에스터 망으로 거른 후 총 염액이 1 l가 되도록 하였다. 이를 원액으로 하여 농도의 변화에 따라 희석하여 사용하였으며, 분광학적 특성은 UV-VIS Spectrophotometer(Optizen 2120)를 이용하여 자외-가시부에서의 최대흡광도를 300-700 nm 사이에서 조사하였다.

염색과정 : 욕비 60:1을 전체용량으로 하여 복분자 추출원액을 20, 40, 60, 80, 100%(o.w.s. %: on the weight of solution, 이하 생략)로 하여 염색시간 40분, 염색온도 40°C에서 시험포를 처리하였다. pre test에 의해서 염색시간에 대한 실험은 농도 80%, 염색온도 40°C에서 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분으로 실시하였다. 염색온도에 대한 실험은 농도 80%, 염색시간 40분에서 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 실시하였다. 반복염색에 의한 염착성의 증가는 농도 80%, 염색시간 40분, 염색온도 40°C에서 무매염으로 1회부터 5회까지 적용하였다.

매염과정 : 염액농도 80%, 염색온도 40°C, 염색시간 40분으로 선매염과 후매염으로, 매염 조건은 매염제농도 3%(o.w.f.), 욕비 60:1, 온도 40°C, 매염시간 30분으로 적용하였다.

2.3. 염착성, 표면색 및 색차의 측정

Hand Colormeter(JX 777, Japan)를 사용하여 염색포의 최고 K/S 값을 나타내는 과정에서 산출하여 섬유표면에서의 염착성을 나타내는 지수로 삼았다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (R: \text{표면반사율}, K: \text{흡광계수}, S: \text{산란계수})$$

Table 1. Characteristics of silk fabric

Fabric	Weave	Density (threads/5cm)	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)
silk 100%	plain	272×192	0.27	43±0.5

비교할 표준 무매염포는 80%농도에서 1회 염색하였다. K/S 값을 측정하여 염착성의 변화를 알아 보았고, 표면색은 CIE-Lab에 의한 L*, a, b와 Munsell에 의한 H V/C로 나타냈으며, 무매염포와의 색차는 ΔE^*_{Lab} 로 나타냈다.

$$\Delta E^*_{Lab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

2.4. 염색견뢰도의 측정

복분자로 염색한 견직물의 염색견뢰도를 알아 보기 위해서 무매염 및 Al, Cu, Fe, Sn로 선매염 및 후매염한 피염물 9종에 대하여 일광견뢰도(KS K 0700), 세탁견뢰도(KS K 0430), 땀견뢰도(KS K 0715)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분광학적 특징

복분자 추출염액의 자외-가시부 특성을 측정한 결과 Fig. 1의 값을 얻었다. 자외선 영역인 371 nm에서 1.40의 흡광도를 나타냈고 가시부 영역인 521 nm에서 1.72의 최대흡광도를 나

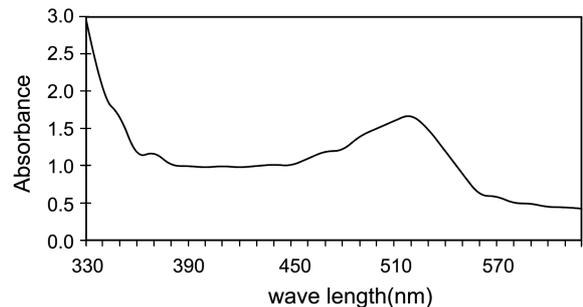


Fig. 1. UV-VIS spectrum of *Rubus coreanus* Miquel extract.

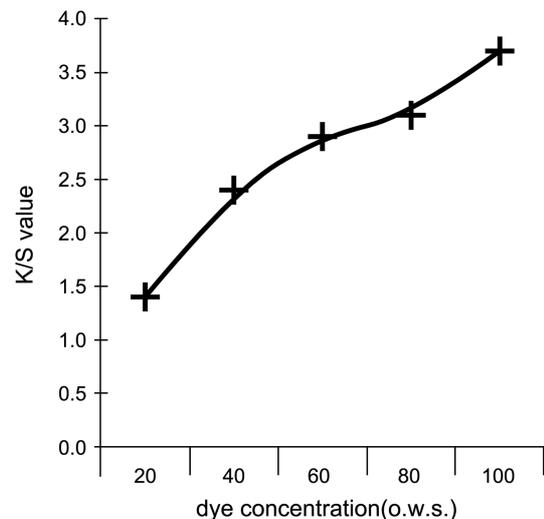


Fig. 2. K/S value of silk fabric dyed with *Rubus coreanus* Miquel extract according to various dye concentrations.

타냈는데 이 영역에서 흡수된 가시광선이 피염물에서는 붉은 색으로 염색되는 것임을 알 수 있었다. 371 nm에서의 peak는 매우 약하게 나타났고, 복분자의 붉은 색을 발현시키는 안토시아닌계 색소는 521 nm에서 강한 peak로 나타났는데, 역시 안토시아닌을 함유하고 있는 버찌의 최대흡광도는 pH에 따라서 510-570 nm에서 심색이동이 나타난다(김용환, 1999).

3.2. 염재농도에 의한 영향

복분자의 원액을 20%, 40%, 60%, 80%와 100%로 염색한 견직물에서의 K/S값을 Fig. 2에 나타내었다. 염액이 진해질수록 염착성이 증가하였으며 20%와 40%사이에서 1.2와 3.0으로 100% 이상 증가되었고, 60%에서 4.9, 80%에서 5.4, 100%에서 6.0으로 증가곡선이 점차 둔화되었다. 농도 60%에서는 20%보다 3배 이상의 염착성을 얻었고 100%에서 다시 증가곡선이 올라갔으므로 복분자의 원액이 충분하지 않다면 60%에서 염색하는 것도 고려해 볼 수 있다. 본 연구에서는 복분자의 염액농도를 80%로 하여 추후의 실험에 임하였다.

3.3. 염색온도에 의한 영향

복분자 추출물에서 견직물을 염색할 때 염색조건에 의한 K/S값을 Fig. 3에 제시하였다.

20°C에서 100°C까지 20°C간격으로 염색을 하였으며 온도의 증가에 따른 K/S값은 증가하였으며 특히 40°C에서의 증가율이 높았다. 20°C에서도 2.7의 K/S값을 나타내는 것으로 보아 상온에서도 염액의 농도가 진하면 염착이 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 일반적으로 염색온도가 올라갈수록 염착성은 증가되는데 복분자에서는 60°C 이상에서는 염착성의 증가율은 그리 크지 않으면서 색상이 어두워지고 탁해졌다. Table 2에서 제시한 염색온도에 의한 L*, a, b의 변화를 살펴보면 온도가 높을수록

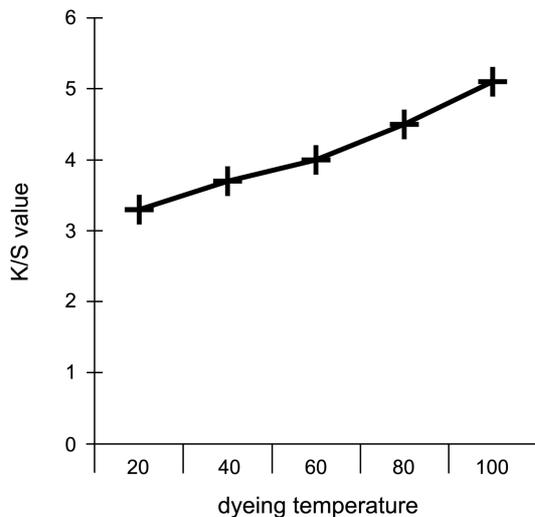


Fig. 3. K/S value of silk fabric dyed with *Rubus coreanus* Miquel according to various dyeing temperature.

Table 2. L*, a, b of silk fabrics dyed with *Rubus coreanus* Miquel according to various dyeing temperature

Dyeing temperature(°C)	L*	a	b
20	60.10	11.02	1.36
40	42.26	35.44	-5.01
60	40.17	35.27	-5.87
80	40.26	37.04	-7.93
100	38.98	37.79	-9.78

L*은 낮아지고 a는 커지고 b는 낮아졌다. 즉 명도가 낮아져서 어두워졌고, 붉고 푸른 기미가 증가하면서 밝은 적색에서 탁하고 어두운 적색으로 변했다. 이는 복분자에 많이 포함되어 있는 안토시아닌계 색소들이 온도가 높아질수록 불안정해지면서 색상이 진해지기 때문이다.

따라서 복분자에서 염색을 할 경우 염색온도는 60°C이하에서 실시하는 것이 좋은 색상과 함께 적당한 염착성을 유지할 수 있다.

3.4. 염색시간에 의한 영향

복분자 염액농도 80%, 염색온도 40°C에서 염색시간을 10분에서 60분까지 달리하여 K/S값을 측정하였다. Fig. 4에 의하면 염색온도의 증가에 따라 K/S값은 현저하게 증가하였다.

이는 복분자의 염색조건 중에서 염액의 농도와 염색온도 보다 염색시간이 염착성의 증가에 큰 영향을 준다는 사실을 나타내고 있다. 10분 염색시 K/S값이 1.8, 20분에서는 2.9, 30분에서 3.7, 40분에서 5.4, 50분에서 6.2, 60분에서 6.7로 40분을 전후로 염착성의 증가가 커졌으며 그 이후부터는 증가곡선이 약간 둔화되었다. 따라서 복분자로 견직물을 염색할 경우에는 염색시간을 40분으로 하는 것이 바람직하다고 생각된다.

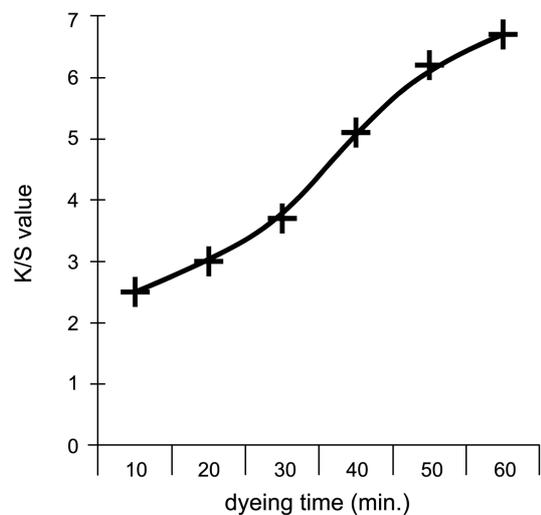


Fig. 4. K/S value of silk fabric dyed with *Rubus coreanus* Miquel according to various dyeing time.

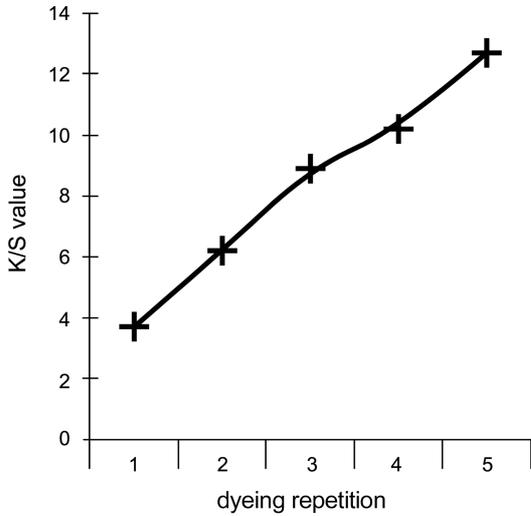


Fig. 5. K/S value of silk fabric dyed with *Rubus coreanus* Miquel according to dyeing repetition.

3.5. 염색횟수에 의한 영향

복분자 염액 농도 80%, 염색온도 40°C, 염색시간 40분에서 염색횟수 1회-5회까지 실험한 결과를 Fig. 5에서 살펴보면 반복염색에 의해서 K/S값이 증가하였음을 알 수 있었다. 3회 반복염색시 10.3으로 1회 염색의 5.4와 비교해 보면 거의 2배에 가까운 염착성을 나타냈다. 각 횟수별간의 염착성의 차이를 살펴보면, 1회-2회는 2.4, 2회-3회는 2.5, 3회-4회는 1.9, 4회-5회는 1.5로 2회와 3회에서의 염착성의 증가가 가장 컸으므로 반복염색을 적용시킬 경우 3회 실시함이 효과적이라고 할 수 있다.

3.6. 매염방법 및 매염제의 영향

복분자의 매염방법과 매염제의 영향을 Table 3에 제시하였다. 무매염포를 기준으로 하여 선매염과 후매염을 적용하였는데 선매염보다 후매염에서는 매염제 별 색상의 변화가 뚜렷하였으며, K/S값의 증가는 선매염에서 이루어졌다.

선-Al에서는 무매염보다 어두워졌고 색상이 RP로 보라색이 증가하였으며 채도가 낮아졌고 K/S는 증가하였다. 선-Cu에서는 무매염포와의 색차는 별로 없었으나 RP를 나타내고 K/S값

의 증가가 가장 낮았다. 선-Fe에서는 명도가 낮아졌고 a와 b가 감소하면서 녹색과 청색기미가 더해지면서 무매염포와의 색차가 커졌다. 역시 색상은 RP를 나타냈으며 K/S값이 약간 증가하였다. 선-Sn에서는 가장 색차가 커서 선매염포중에서 무매염포와의 색상의 차이가 많았고 염착성도 매우 높았다. L*, a b가 모두 낮아지면서 어둡고 탁한 보라색을 띄었고 선매염포중에서 가장 매염효과가 높은 것으로 나타났다.

후-Al에서는 염착성이 급격하게 감소되어 옅은 와인색에 가까운 RP계열을 띄었고 명도는 증가하여 밝아지고 a는 작아져서 붉은 기가 감소하였다. 후-Cu에서는 후매염중에서 가장 염착성이 많이 증가하면서 독특한 BG계열의 황녹색을 띄었고, 명도와 a의 감소 또한 커서 매염포중에서 39.59로 가장 큰 색차를 나타냈다. 후-Fe는 PB의 색상을 띄며 염착성의 증가를 가져왔다. 후-Sn 역시 PB의 색상의 띄었으나 염착성이 작아졌으며 b가 가장 감소하면서 청색기미가 커졌다. 안토시아닌을 함유하고 있는 포도의 염색(정영옥·김순심, 2002)에서도 후매염에 의해서 피염물들의 색상이 달라져서 무매염의 적자색이 Cu에서는 청색계열로, Al과 Fe에서는 보라계열로 변화하였다.

이상의 결과들을 살펴 보면 안토시아닌이 매염에 의해서 다색성을 나타내므로 복분자로 견섬유에 염색을 하면 염착성이 높으며, 매염에 의해서 다양한 색상들을 발현한다는 사실을 알 수 있었고, 염착성의 증가를 위해서는 선매염을 실시하는 것이 좋으며 큰 색차에 의한 독특한 색상의 변화를 추구하기 위해서는 후매염을 선택하는 것이 바람직하다.

3.7. 일광, 세척, 땀 견뢰도

매염방법과 매염제에 의한 일광, 세탁, 땀견뢰도를 측정하여 무매염포와 비교하였다. 선-Sn에서 가장 우수하였고 후-Al에서 가장 나쁘다. 선매염의 경우 Cu와 Sn에서 일광견뢰도가 반등급 내지 한등급 올라갔고 세척견뢰도는 변퇴실험에서 반등급 올라갔다. 땀견뢰도에서는 Sn에서 무매염포와 같거나 반등급 올라갔다. 후매염의 경우, Al에서 가장 낮아졌고 그 외의 매염제들은 일광견뢰도에서 반등급씩 감소하였고 세탁, 땀 견뢰도에서는 거의 비슷하였다.

복분자로 1회 염색하였을 때 무매염포에서의 일광견뢰도는 3급으로 다른 천연염색포들과 비교해 보면 좋은 편이었다. 세

Table 3. Comparison of color factors of silk fabrics dyed with *Rubus coreanus* Miquel according to mordant treatments

mordant	K/S	L*	a	b	ΔE	H/V	C	
no mordant	5.40	42.26	35.44	-5.01	*	6.01R/4.10	7.21	
pre	Al	7.16	38.90	33.80	-4.42	4.13	6.46RP/3.78	6.74
	Cu	5.76	40.97	30.34	-5.98	1.65	5.30RP/3.98	6.02
	Fe	7.08	35.81	21.56	-7.26	15.47	3.77RP/3.48	4.04
	Sn	12.83	27.33	22.77	-20.09	24.72	5.79P/2.67	5.39
post	Al	1.08	60.99	13.43	-1.37	29.13	9.90RP/5.93	2.54
	Cu	9.55	29.60	-2.07	-4.79	39.59	9.63BG/2.89	1.10
	Fe	7.98	30.14	3.32	-9.52	34.63	5.72PB/2.94	1.43
	Sn	4.46	42.78	3.36	-14.51	33.46	4.64PB/4.15	2.69

Table 4. Colorfastnesses of silk fabrics dyed with *Rubus coreanus* Miquel

Mordants	Light	Washing				Perspiration					
		fade	stain		fade	acid		fade	alkali		
			cot.	wool		cot.	wool		cot.	wool	
no mordant	3	3	4-5	4-5	3	3-4	3	3	3-4	4	
pre-Al	3	3	3-4	4	3	3	3	3	3	2-3	
Cu	3-4	3-4	4-5	4	3	3	3	3-4	3	3	
Fe	3	3	4-5	4-5	3	3	3	3	3	3	
Sn	4	3-4	4-5	4-5	3-4	3-4	3-4	3	3-4	3-4	
post-Al	2	2	4	4	2	3-4	3-4	2	3	3	
Cu	3	3	4-5	4-5	3	3-4	3-4	2-3	3-4	3-4	
Fe	3	3	4	4	3	3-4	4	3	3-4	3-4	
Sn	3	3-4	4-5	4-5	3	4	4	3	4	4	

척과 땀 견뢰도에서도 3급 이상을 나타냈으므로 1회 염색한 무매염포로서는 나쁜 편이 아니었고 반복염색에 의해서 염착성을 높인다면 매염을 안 해도 좋을 듯 싶다. 앞에서 설명하였듯이 염착성의 증가 및 색상의 변화를 얻기 위해서라면 매염을 실시하는 것도 좋겠지만 복분자 자체가 염착성이 좋은 염제이므로 아름다운 붉은 색을 얻기 위해서라면 여러번 염색하여 매염제의 사용을 줄이는 것도 바람직하다.

4. 결론 및 제언

본 연구에서는 폐기 및 미활용되는 식물자원들 중에서 천연 염색에 사용할 수 있는 염제들을 개발하기 위한 목적으로 복분자 열매 추출물을 견직물에 염색하여 염제의 농도, 염색온도, 염색시간, 반복염색횟수에 따른 K/S값에 의한 염착성과 선매염-후매염에 의한 Al, Cu, Fe, Sn매염제에서의 표면색의 변화와 일광, 세탁, 땀견뢰도를 조사하여 다음의 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 각 염색조건별 염착성의 결과를 살펴보면, 염제농도가 클수록 염착성이 증가하였고, 염색온도의 증가에 의해서는 염착성이 약간 증가하였으며 60°C 이상에서는 색상이 어둡고 푸른 기미가 커지면서 탁해지므로 60°C 이하에서 염색을 하는 것이 복분자 고유의 붉은 색상을 유지할 수 있는 적정온도였다. 염색시간은 오래 염색할수록 염착성이 증가하는데 40분에서 증가폭이 가장 컸고 그 이상의 시간에서의 증가폭은 크지 않아 복분자 염색시간은 40분이 적절하였다. 반복염색 횟수의 영향을 살펴 보면 횟수가 증가할수록 염착성이 증가하였는데, 3회 반복염색시 1회 염색의 거의 2배에 가까운 염착성을 나타냈으므로 염색횟수는 3회가 적당하였다.

2. 매염에서는 선매염에서 염착성의 증가가 컸고 후매염에서는 색상의 변화가 확연하게 나타났다. 선-Sn에서 염착성이 가

장 많이 증가하였고 후-Cu에서 색차가 가장 커서 색상의 변화가 컸다. 무매염포의 색상은 R이었는데 매염을 한 후에는 RP, P, PB, BG로 다양해졌다.

따라서 다양한 색상을 얻기 위해서는 후매염을 이용하고 복분자 고유의 붉은 색을 유지하려면 무매염이 적합하다.

3. 매염에 의한 염색견뢰도의 변화에서는 복분자 자체의 견뢰도가 우수하므로 굳이 매염을 하지 않아도 좋으며, 매염을 할 경우는 선-Sn에서 반 내지 한등급 정도 개선되었고 후-Al에서는 좋은 결과를 얻지 못했다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 복분자 열매 추출물을 이용한 견직물의 염색에서는 저온염색으로 시간을 길게 적용하면서 반복염색을 하고, 매염제에 의한 색상의 변화를 실시하면 염착성이 좋은 다양한 색상의 피염물을 얻을 수 있으므로 새로운 천연염제로서의 가능성을 찾을 수 있었다.

참고문헌

권경순·김영수·송근섭·홍선표·송근섭 (2004) 복분자 착즙액을 첨가한 식빵의 품질 특성. *한국식품영양학회지*, 17(3), 272-277.
 김용환 (1999) 적색 색소자원으로서의 비찌(*Prunus serrulata* L. var. *spontanea* Max. Wils) anthocyanin 색소의 특성. *한국농화학회지*, 42(2), 134-139.
 윤인·조정용·국주희·위지향·장미영·안태희·박근형 (2002) 복분자에 함유된 향산화물 질의 동정 및 활성. *한국식품과학회지*, 34(5), 898-904.
 이미경·이현수·최근표·오덕환·김종대·유창연·이현용 (2003) 복분자 열매 추출물의 유용 생리활성 탐색. *한국약용작물학회지*, 11(1), 5-12.
 정영옥·김순심 (2002) 포도주스 제조중 폐기되는 포도액을 이용한 직물염색. *한국의류산업학회지*, 4(1), 79-85.

<http://cafe.naver.com>

(2006년 5월 1일 접수)