

〈연구논문(학술)〉

내추럴 이미지의 패션소재기획을 위한 건강소재
- Japan bamboo leaves 추출물 염색소재의 발색성과 항균성 -

박영미[†] · 구 강¹ · 김삼수¹

연세대학교 의류과학연구소, ¹영남대학교 섬유패션학부

Healthy Fabrics for Natural-imageable Fashion Fabric Planning
- Dyeability and antimicrobial activity of dyeable materials from Japan bamboo leaves extract -

Youngmi Park[†], Kang Koo¹ and Samsoo Kim¹

Research Institute of Clothing & Textile Science, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul, 120-749 Korea

¹School of Textiles, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 712-749 Korea

(Received: July 30, 2009/Revised: September 15, 2009/Accepted: December 11, 2009)

Abstract— Natural dyes seem to be more profitable on human and environment, and recently they could be considered as a better alternative to synthesized dyes. The aim of the current work was to investigate the dyeing property and antimicrobial activity of commercial cotton fabrics dyed with kumazasa (usually called in japan) which is known as conventional japan bamboo leaves. Actually, the dyeability and antimicrobial property of dyed fabric with natural mordant/dyeing was compared with synthetic mordant/dye process. The results of this study obtained are as follows. The apparently colour of kumazasa leaves extract dyed fabrics showed with light green or slightly yellow-green. In colorfastness to washing, ΔE and K/S values of dyed fabrics with natural chitosan as mordant used was shown to be more excellent results, than was synthetic mordant used. However, the decrease rate was recorded nearly 50% when washing repeated 20 cycles. In result of antimicrobial effect for bacteria, the dyed fabrics didn't show the significant antimicrobial activity to the both dyed with and without mordant. Results of this investigation considered that low-cost, natural, bio-mordant are relatively effective in natural coloration.

Keywords: Kumazasa, fashion fabric planning, healthy fabric, antimicrobial activity, chitosan, natural dye, bamboo

1. 서 론

현대와 같은 환경에서 쾌적한 의복의 착용에 의해 인체를 건강하게 유지할 수 있는 첫 번째 조건으로 인체-환경 친화를 들 수 있다. 정부의 저탄소 녹색성장 정책도 친환경, 다기능, 고성능 섬유소재 및 제품개발을 지향하고 있으며, 21세기 글로벌패션산업 이미지의 대명사로서 디자인, 색상, 소재를 불문하고 천연, 천연화한 재료의 사용과 내추럴한 디자인은 필수요소가 되었다. 따라서 의류산업 전반에도 소재기획시 중요한 요소로서 모던하면서도 자연스러운 이미지로 부각된 친환경소재에 대한 관심이 더욱 고조되고 있다.

특히 각종 섬유가공 시 천연식물소재의 사용은 향균, 소취를 비롯하여 aromatherapy, health care 등의 효과로 건강과 쾌적성을 동시에 만족시키는 의류소재의 아이콘이 되기에 부족함이 없다. 그 중 자연염료를 이용한 염색가공은 시각적으로 발현되는 은은한 색상이 화학염색에 비해 친근할 뿐만 아니라, 많은 자연식물에서 인체에 유효한 성분이 함유되어 있는 것으로 보고됨에 따라 이를 이용한 섬유소재는 연구개발의 결과에 따라 다양한 의류제품에서 부가가치가 있을 것으로 예상된다¹⁻³⁾.

이와 같이 천연식물의 이용은 환경과 인체에 친화적이고 유용한 반면, 염색후가공면에서 고농도 반복염색에 의해 가능한 발색성실현,

[†]Corresponding author. Tel.: +82-2-2123-6571; Fax.: +82-2-312-8554; e-mail.: ymp9397@yonsei.ac.kr

세탁 및 일광에 대한 견뢰도상승 등의 근본적인 문제를 해결하기 위하여 과도한 화학매염제를 사용해야 하는 경우가 많아 친환경-친인체적인 자연염색 원래의 의도와 상반되는 모순점을 가지고 있는 것이 현실이라고 할 수 있다. 현재 주로 이용되고 있는 합성매염시에는 Al, Cu, Cr, Fe, Sn 등의 수용성 금속염을 사용하고 있는데, 이 방법은 매염제를 쉽게 구할 수 있을 뿐만 아니라 매염조건을 재현성 있게 정량적으로 조절할 수 있기 때문에 자연염색에서 중요한 제한점으로 드러나는 재현성이나 균일성 측면에서 매우 바람직하다. 그러나 최근 염색직물에 잔류되어 있을 수 있는 매염제인 금속이온의 용출에 의한 인체유해성에 대한 우려가 고조되고 있고, 염색공정상 야기될 수 있는 환경오염에 대한 규제와 단속이 까다롭게 지적되고 있다. 매염 후 배출되는 매염액 속의 고농도로 함유되어 있는 금속이온의 방류는 환경오염을 유발하는 요인으로 제기되고 있다. 게다가 매염처리로 인하여 섬유의 물성이 저하되는 사례도 볼 수 있는데, 충분히 수세하지 않으면 산성 성분의 잔존에 의해서 섬유가 손상되거나, 산화로 인한 부분적인 반점이나 변색 발생, 또한 철매염의 경우는 섬유의 취화가 유발되기도 한다. 이렇듯 화학매염제는 인체 및 직물에 악영향을 미치고 환경을 오염시키는 등 여러 가지 단점을 보여주고 있음에도 불구하고 사용상의 편리함과 농도의 균일성 때문에 많이 사용되고 있는 실정이다.

한편, 최근의 섬유소재는 향균, 소취, 항알레르기, 방충, 및 방향 등의 기능이 첨가된 위생적, 건강지향적, 환경친화형 제품을 선호하게 됨에 따라 옥수수, 바나나, 종이, chitosan, 대나무 등과 같은 천연소재를 이용하여 그 기능을 개발한 제품이 상품화되고 있다. 이러한 천연고분자 소재는 섬유뿐만 아니라 의학, 식품, 농업, 화장품 등에 다양하게 적용될 수 있는데, 그 중 chitosan은 β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose가 주성분으로, 분자구조 중 아미노기가 적절한 용매내에서 쉽게 양이온화(NH^{3+}) 할 수 있으며, 미생물의 세포벽을 구성하는 시알산(sialic acid), 인지질(phospholipid) 등의 음이온을 끌어당겨 미생물의 자유도를 구속하여 증식을 억제하기 때문에 항균특성을 나타내고, 화학잔기당 전하, 극성기의 밀도가 커서 높은 수분율과 흡수율을

가지며, 분자구조 내 수소결합을 일으킬 수 있는 다량의 -OH기와 -NH₂기를 동시에 가져 다른 고분자, 특히 인체조직과의 친화성이 큰 것으로 알려져 있다. 반면 chitosan을 섬유에 직접 처리하는 경우 chitosan의 아미노기함량(deacetylation degree)의 변화 및 분자량의 크기의 정량화문제, 가공 후 내구성의 저하 등의 이유로 아직까지 섬유가공분야에서 실용적으로 응용되는데 문제점이 있지만, 타 물질에 비해 섬유의 물성을 손상시키지 않고, 고유한 향균성이 발현되며⁴⁾, 우수한 생분해성으로 인하여 환경 친화적일뿐만 아니라, 방오, 방축, 염색성 향상 및 직물의 태 변화에 효과적인 것으로 보고되고 있다⁵⁻⁸⁾.

이러한 자연염료를 이용한 염색공정상의 여러 가지 여건을 감안하여 본 연구에서는 자연 식물 중에서 면역활성, 상처치유, 혈액정화, 해독, 소취, 항알러지효과 등^{9,10)} 인체에 매우 유익한 것으로 알려진 열록조릿대(*Sasa veitchii*), 일본에서는 kumazasa라고 불리는 대나무과 식물을 염재로 선택하였다. Chlorophyll 함유량이 많은 녹색식물은 일반적으로 염료의 불용성으로 인해 염색이 불가능하지만 염료성분의 인체유효성이 인체에 미치는 긍정적인 영향¹¹⁾ 때문에 섬유에의 시도가 이루어지고 있다. 이와 같이 천연염료의 사용은 환경친화적 염색공정의 하나로 인식되고 건강차원에서 그 중요성이 점차 증대됨에 따라, 천연녹색계열의 색상발현을 위해 자연 상태에서 채취한 염재와 천연매염제를 사용하여 염색한 직물과 화학매염제와 천연매염제인 chitosan을 사용하여 염색을 한 경우, 진정한 의미의 천연염색에서 기대되는 향균성과 물성을 평가하고자 한다.

2. 실험

2.1 재 료

본 연구에서 사용된 직물은 KS K 0905(1995)에 규정된 정련·표백된 표준 면 백포(plain weave, 29×29cm², 100g/mm² weight, 0.25mm thickness)로 한국의류시험연구원(KATRI)에서 구입하였으며, 5%의 양이온 계면활성제와 0.5% NaOH로 전처리한 후 염색에 사용하였다.

염재로 사용된 kumazasa는 건조된 녹색잎을 일본에서 공급받은 것으로 충분히 건조시킨 후 적당한 크기로 잘라서 사용하였다. 화학매염제

로는 Aluminium Potassium Sulfate($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Stannous Chloride($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Ferric Sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 덕산화학에서 구입한 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 또한 본 연구에서 천연매염제로 사용된 chitosan은 점도 11.8cp, 탈아세틸화도 83%의 등급으로 (주)태훈바이오에서 구입하였으며, chitosan을 1% 젖산수용액에 용해하여 사용하였다. 그 외 methanol, 비이온 계면활성제(0.05% Tween 80), lactic acid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$)는 특급시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염액추출

색소를 추출하기 위한 과정으로 먼저 충분히 건조시킨 후 잘게 부순 kumazasa 잎 50g을 추출용매인 methanol 500ml에 넣고 80°C에서 2시간 동안 가열하여 추출액을 얻는다. 추출된 원액을 여과하여 상온보관하면서 염액으로 사용하였다.

2.2.2 선매염

면직물을 염색하기 전, 천연매염제와 합성매염제로 각각 선매염 하였다.

먼저 합성매염제에 의한 매염으로 Al, Sn, Fe 3종의 매염제로 각각 1%(o.w.f) 농도의 매염액을 제조하였다. 욕비는 1 : 80으로 조절하고 매염액 온도가 40°C에 도달되면 직물을 침지시켰다. 침지 후 60°C를 유지하면서 60분간 매염하였다. 매염이 완료된 후 안정화를 하였다.

매염욕의 온도가 30°C가 될 때까지 방냉했다가 증류수로 충분히 수세하여 건조시켰다. chitosan에 의한 천연매염처리는 chitosan을 1%(w/w) 농도의 젖산수용액에 충분히 용해시켜 불용분은 여과하여 제거하고 각 0.1%, 0.5%, 1% 농도의 chitosan-젖산수용액을 제조한 다음, Pad-Dry-Cure(PDC) 처리하였다.

면직물을 제조된 chitosan-젖산수용액에 24시간 동안 충분히 침지시킨 후, mangle을 사용하여 wet pick-up율이 110%가 되도록 조절하였다. Padding된 시료는 130°C(Lab. Tenter, (주)대림)의 온도에서 60초간 열처리하였다. 합성매염제와 천연매염제 매염과정을 Table 1에, 염색 전 직물의 다양한 매염처리 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Process of fabric mordanting

Fabric	Mordants	Process
Dyestuffs Liquor Ratio (1:80) Cotton Fabric	Synthetic	Fabric dipping in 1%(o.w.f) *Al, *Sn, *Fe solution at 40°C ↓ 60°C × 1 h ↓ Washing with distilled water ↓ Dry at R. T.
	Natural	Fabric dipping in 0.1, 0.5, 1wt% chitosan/ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ solution for 24 h ↓ Pick up with mangle ↓ Dry at R.T. and curing at 130°C for 60 s

*represent Aluminium Potassium Sulfate($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Stannous Chloride($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Ferric Sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Table 2. Mordant description of kumazasa dyed fabrics

Mordants	Description	Concentrations (%)
Al	Aluminium potassium sulfate($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	1.0
Sn	Stannous chloride($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1.0
Fe	Ferric sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	1.0
Chitosan	83% deacetylated Chitosan	0.1
Chitosan	83% deacetylated Chitosan	0.5

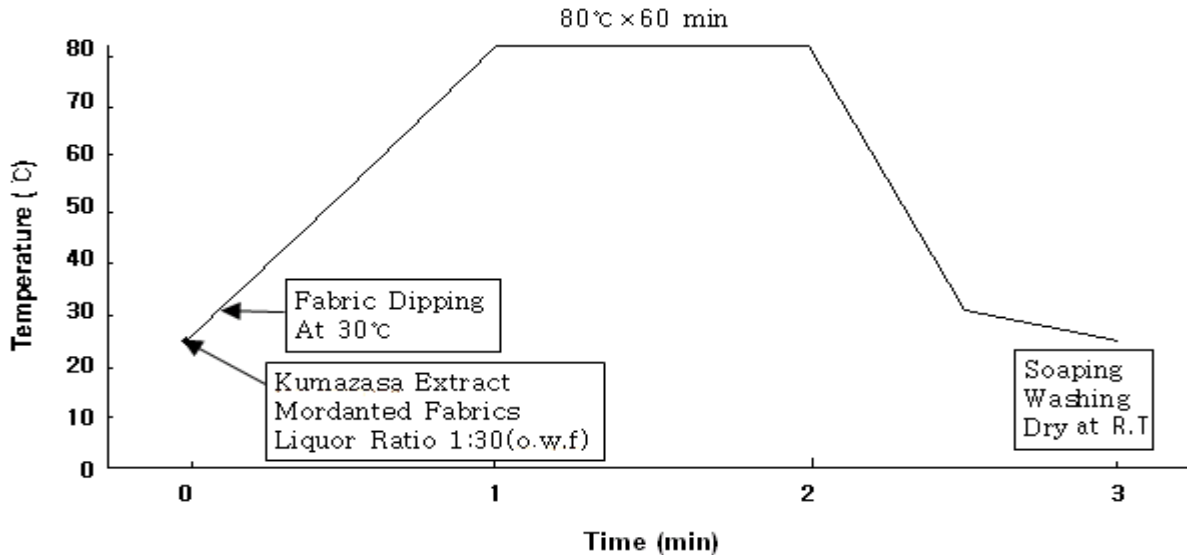


Fig. 1. Dyeing process of mordants treated cotton.

2.2.3 염색

Kumazasa의 색소 추출원액을 그대로 사용하여 1 : 30(o. w. f)의 용비로 염색온도가 30°C일 때 직물을 침지하고, 서서히 가열하여 염색온도 80°C에서 60분 동안 염색하였다. 염색이 끝난 후 상온까지 30분간 냉각시킨 후, soaping 및 수세하여 건조하였다. Fig. 1은 자세한 염색 과정을 나타낸 것이다.

2.2.4 Add-on 율

Chitosan 매염처리한 직물의 부착정도를 확인하기 위하여 중량감소가 없을 때 까지 완전히 건조 후, chitosan 처리 전·후의 중량을 측정하여 다음 식에 의해 add-on 율을 구하였다.

$$\text{Add-on (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

where, W_1, W_0 ; represent fabric weight with and without chitosan, respectively.

2.2.5 겉보기 염착량(K/S) 측정 및 색차 측정

CCM(Computer color matching, X-rite 8200, X-Rite co. USA)을 사용하여 미처리 및 염색 후직물의 각 파장대의 반사율을 측정 한 후, 최대 흡수파장에서의 표면반사율로부터 다음의 Kubellka-Munk식에 따라 겉보기 염착농도(K/S)를 구하였다.

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Where, K, S ; denote the coefficient of the light absorption and the light scattering,

R ; shows the surface reflectance of the dyed fabrics at λ_{MAX} , respectively ($0 < R < 1$).

염색된 직물의 L^* (whiteness), a^* (redness), b^* (yellowness)를 근거로 한 색채변화는 염색하지 않은 백포를 기준으로 매염제를 사용한 시료와 사용하지 않은 시료의 색차(ΔE)값으로 나타내며, 다음의 CIELAB 2000식으로부터 각각 그 값을 계산하여 구하였다.

$$\begin{aligned} L^* &= 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \\ b^* &= 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \end{aligned}$$

where, $X/X_0, Y/Y_0, Z/Z_0 > 0.1$

X, Y, Z ; tristimulus value of sample
 X_0, Y_0, Z_0 ; tristimulus value of specific reference white ($Y_0 = 1$)

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]$$

where, $\Delta L^* = L_T^* - L_S^*$

$$\Delta a^* = a_T^* - a_S^*$$

$$\Delta b^* = b_T^* - b_S^*$$

2.2.6 세탁 및 일광견뢰도 측정

세탁견뢰도 평가는 가정용 세탁기에서 일반 세제를 사용하여 표준세탁조건으로 1, 5, 10, 15 회 세탁한 후 미처리, 화학 매염제 처리직물, chitosan 처리한 면직물 각각에 대한 겉보기 염

착량(K/S) 및 색차(ΔE)를 통해 평가하였다.

일광견뢰도는 ISO 105 B02 시험방법에 준하여 가로×세로 6cm의 시험포를 Weather-Ometer (Atlas Co. Ltd. USA)를 사용하여 표준 퇴색시간 동안 광조사하였다.

2.2.7 항균성 측정

Kumazasa 염색한 직물의 항균성을 알아보기 위하여 KS K 0693-2001에 의한 직물의 항균성 시험 방법인 정균감소법에 따라 시험하였다. 사용된 균주는 그람양성균인 포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538)과 그람음성균인 폐렴균(*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352)으로 접종균의 농도는 각각 1.1×10^5 개/ml와 0.5×10^5 개/ml이며, 표준증식 조건에서 32배 및 38배 증식을 한 후, 대조편인 면직물과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료성분 분석

Chlorophyll(엽록소)은 식물세포 내 엽록체에 존재하는 4개의 pyrrole ring(porphyrins)이 2개의 배위결합과 2개의 공유결합을 하고 있는 환상 화합물 구조를 하고 있다. 식물색소 가운데 유일한 녹색색소로서 이 엽록체는 식물의 광합성에 있어서 중요한 역할을 하고 있다. Chlorophyll은 chlorophyll a, b, c 및 chlorophyll d 등으로 분류하고 있는데, 보통 식물체에서는 chlorophyll a와 b가 3:1 정도의 비율로 분포되어 있고, c와 d는 갈조류와 홍조류에 함유되어 있다. Chlorophyll a의 색깔은 청록색을 띄며, chlorophyll b는 황록색을 나타내는 것으로 알려져 있다.

천연염제로 사용된 kumazasa의 주색소 성분은 chlorophyll로서 일반적으로 알려진 화학구조식은 Fig. 2와 같다¹²⁾.

3.2 분광학적 특성

자연계에서 chlorophyll이 녹색으로 보이는 것은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 430-460nm 범위의 청색파장의 빛과 640-670nm의 적색파장의 빛을 많이 흡수하고 녹색파장의 빛을 거의 흡수하지 않고 반사시키기 때문에 나타나는 현상이다¹³⁾.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 가시부영역인 625nm에서 0.21의 흡광도를 나타내고, 자외선 영역인 405nm에서 0.85의 최대흡광도를 나타내어 chlorophyll

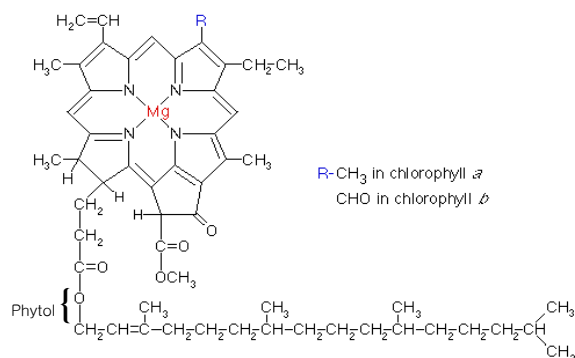


Fig. 2. Molecular structure of chlorophyll.

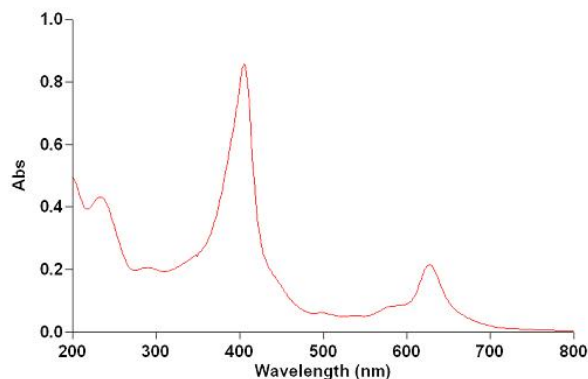


Fig. 3. UV/Vis absorption spectrum of chlorophyll.

색소에 의한 녹색계열의 염색이 이루어지는 것으로 추측된다.

Kumazasa 추출물로 염색한 직물의 UV/Visible 분광광도계로 찍은 분석결과는 kumazasa와 같은 유래의 한국산 제주조릿대(*Sasa quelpaertensis* Nakai)의 경우도 주로 자외선 영역에서의 흡수가 이루어졌으며, 가시광선 영역에서는 거의 흡수피크가 나타나지 않았다¹⁴⁾. 따라서 본 연구에서도 400nm 이후 파장에서의 최대 흡광도를 측정하여 염색성을 확인하였다.

3.3 Chitosan 매염처리에 의한 add-on율

선매염 용액인 chitosan-초산수용액에 면직물을 충분히 침지시킨 후, 과량의 용액을 제거하기 위해 mangle로 압착한 다음, 열처리하여 고화하였다. Chitosan 매염 후 중량변화가 없을 때까지 충분히 건조시킨 다음, 건조무게를 측정하고 add-on율을 계산하여 평균한 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서와 같이 chitosan 처리 용액의 농도가 증가할수록 add-on율이 증가하여, 0.1% 농도일 때는 0.3%, 0.5%의 농도일 때는 1.66%, 0.7%일 때 3.33%로 부착율이 증가하였다.

Table 3. Add-on of cotton fabric by chitosan-mordanting

Concentration of Chitosan (%)	Chitosan treatment		Add-on (%)
	Before (g)	After (g)	
0.1	6.0	6.02	0.33
0.5	6.0	6.10	1.66
0.7	6.0	6.20	3.33

이는 cellulose의 hydroxyl group과 chitosan의 amine group간에 강한 수소결합에 의한 것으로 직물구조내 조직사이의 물리적인 부착보다는 분자간 화학결합에 의해 부착량이 증가한 것으로 판단된다. 또한 피염물을 매염-염색하기 이전에 불순물 제거를 위한 알칼리 처리를 함으로써 직물표면의 소수성 물질이 감소하여 chitosan 양이 증가할수록 chitosan의 부착량도 증가하는 것을 알 수 있다^{4,5,15}. 면직물 고유의 비원형 단면과 길이방향으로 존재하는 lumen 등 chitosan을 포집할 수 있는 공간이 섬유형태상 많이 존재하기 때문에 chitosan 농도가 증가할수록 add-on율이 상승한 것으로 추측된다.

3.4 염착량 (K/S)

Kumazasa 추출물로 염색한 직물의 색상을 육안으로 측정한 결과, 대체로 yellow-green에 가까운 색상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 동종의 대나무식물인 한국의 제주조릿대의 염색결과가 같은 면직물에 대해 greenish yellow, 모직물에 대해서는 reddish yellow로 염색된 결과와 매우 일치함을 알 수 있다¹⁴.

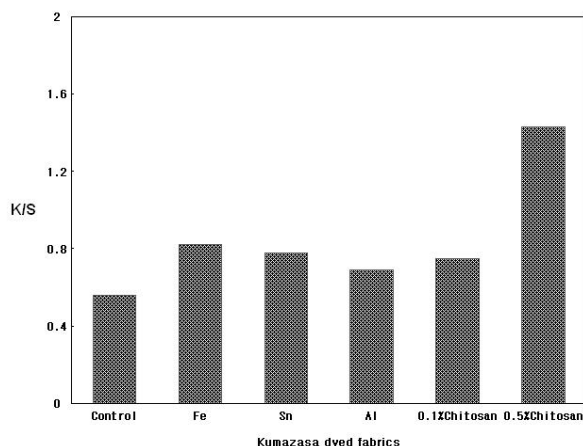


Fig. 4. K/S of kumazasa dyed fabrics with and without mordants.

즉, 본 연구에서 사용된 일본의 얼룩조릿대인 kumazasa와 한국의 제주조릿대의 염색성은 매염제의 사용유무와 상관없이 조릿대의 주성분인 chlorophyll로 인해 색상이 발현된다고 할 수 있다.

Fig. 4는 화학매염제인 Al, Sn, Fe를 사용했을 때와 천연매염제인 chitosan을 사용했을 때, 매염처리농도에 따른 염착성을 K/S값으로 계산하여 나타낸 결과이다. 일반 백색면직물의 K/S값은 0.04를 나타내는데 kumazasa로 염색한 후 0.56으로 염착량이 증가한 것을 알 수 있고, 또한 매염제의 종류에 상관없이 매염제 처리한 시료가 미처리 염색시료보다 높은 0.69~0.82의 K/S값을 나타내고 있다. 이는 염색 시 매염제가 섬유와 염료간의 가교역할을 하여 섬유와 염료분자와의 결합력이 좋아졌기 때문이다. 화학매염제 중 특히 Ferric sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)로 매염했을 때 K/S값이 0.82로 염착량이 가장 좋은 것을 알 수 있다.

천연매염제인 chitosan으로 매염한 염직물의 경우 육안으로 확연히 염색성이 향상된 것을 알 수 있었듯이, 0.1%농도의 chitosan처리 직물은 0.75를 나타내어 화학매염제에 비해 차이가 별로 없지만 0.5% 농도의 chitosan 매염처리 직물은 1.43으로 매염하지 않고 염색한 직물에 비해 2배 이상 높은 K/S값을 나타내었다. 다만 chitosan처리한 시료의 경우 K/S값이 0.12로 백색면포에 비해 chitosan에 의한 착색이 염착량에 영향을 줄 수도 있지만, 이는 chitosan의 분자 구조내에 염색성을 향상시킬 수 있는 아민기의 활성화에 의해 염료흡착량이 증가된 것과 동시에, chitosan 처리시 chitosan 자체의 흡착 또는 반응에 따라 염색 시의 색상이 진해지기 때문에 나타나는 현상으로 chitosan 농도가 0.5% 이상에서는 천연매염제로서의 역할을 충분히 기대 할 수 있다고 사료된다.

3.5 색채변화 (ΔE)

매염조건을 달리하였을 때, 면직물의 염색후 색상변화를 알아보기 위해 염색된 각 시료의

Table 4. ΔE , L^* , a^* , b^* of kumazasa dyed fabrics with and without mordants

Mordant	L^*	a^*	b^*	ΔE
None	83.18	-6.84	-15.39	29.33
Al	79.03	-6.40	16.70	31.78
Fe	81.65	-7.24	14.42	30.27
Sn	81.63	-6.17	13.33	28.95
Chitosan 0.1%	80.94	-7.64	15.31	31.42
Chitosan 0.5%	74.30	-7.78	18.38	36.71

Table 5. Washing fastness of kumazasa dyed fabrics with and without mordants through a washing cycle

Mordants	Washing Cycle							
	1		5		10		15	
	K/S	ΔE	K/S	ΔE	K/S	ΔE	K/S	ΔE
None	5.4	32.14	4.7	31.38	4.2	30.59	3.5	29.11
Al	6.4	33.28	5.9	32.73	5.3	32.17	4.7	31.20
Sn	6.3	28.56	5.5	26.59	5.1	25.95	4.7	25.61
Fe	7.7	35.40	6.8	34.66	6.4	34.37	5.9	33.39
Chitosan 0.1%	7.6	34.67	6.6	35.25	6.2	33.51	5.7	32.87
Chitosan 0.5%	10.5	37.60	8.8	36.24	8.6	36.38	6.5	33.52

색차를 측정하였으며, Table 4에 그 결과를 제시하였다. Sn매염 후 염색한 시료를 제외하고는 매염제 처리한 시료들이 매염제를 처리하지 않고 염색한 미처리 시료보다 ΔE 값이 높은 것을 알 수 있다. Chitosan 매염의 경우는 앞의 K/S 의 결과와 마찬가지로 0.5%농도로 매염후 염색한 시료가 화학매염제 사용 시료보다 높은 ΔE 값을 나타내었다. 또한 매염처리하지 않은 염색직물의 b^* 값은 -15.39로서 bluish한 반면, 0.5%의 chitosan을 매염제로 사용후 염색한 시료는 18.38로 매우 yellowish하게 변화하였다. 또한 a^* 값은 모든 시료가 마이너스 값을 나타내 green 색상임을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 무매염 염색시료가 blueish green의 색을 띠다가, 매염염색 후 yellow-green 색으로 변화하였으며, 특히 0.5% chitosan 매염시료에서 색상의 차이가 많았던 것을 알 수 있다.

3.6 세탁견뢰도

세탁횟수에 따른 K/S 및 ΔE 변화로 세탁견뢰도를 측정하였으며 그 결과를 Table 5에서 확인할 수 있다. 세탁횟수가 많을수록 겉보기 염착량의 변화는 다소 크게 나타났다. 매염 처리된 직물보다는 chitosan처리 직물의 K/S 값 변화가 더 큰 것을 볼 수 있다.

매염 처리직물은 세탁횟수가 증가할수록 K/S 값이 일정하게 감소하는 반면 chitosan 처리한 직물은 크게 변화하였다. 무매염 직물과 비교해서 합성매염직물이나 chitosan처리 직물 모두가 일반적으로 높은 K/S 값을 나타내며, 15회 이상의 세탁에서는 chitosan 1.0% 처리직물의 K/S 값이 가장 높았다. 매염직물 중에서는 Fe 매염직물이 가장 높지만, chitosan 0.5% 직물에 비해서는 낮은 결과를 나타냈다.

ΔE 에 의한 세탁견뢰도는 세탁횟수가 증가될수록 화학매염제 처리직물 및 chitosan처리 직물 모두 점차 감소하는 것을 알 수 있고, 합성매염 처리한 직물과 비교해서 chitosan 매염직물의 경우 불규칙한 변화를 나타낸다. 또한 발색성이 우수하였던 chitosan 0.5%처리 시료의 ΔE 의 변화가 크게 나타났다. 이는 면직물과 물리적으로 결합해 있던 chitosan이 일시적으로 탈락하면서 일어난 현상으로 추측된다.

3.7 일광견뢰도

현재 천연염색물에서 개선되어야 할 가장 큰 문제점중의 하나가 일광의 노출에 대한 염직물의 색상변화와 퇴색을 줄이는 것이다. 특히 chlorophyll은 일광에 대해 매우 취약하기 때문에 염색과정에서 염료의 변성에 주의해야

할 뿐만 아니라 최종 섬유제품을 관리함에 있어서도 주의가 요구된다. 일반적으로 염색물이 일광에 노출되어 일어나는 퇴색현상은 염료분자가 일종의 에너지인 빛을 흡수하였을 때 분자를 변화시키거나 분자의 발색단을 형성하는 긴 쇠상분자가 절단되어 치환기가 끊어짐에 의해 색상, 명도, 채도가 변화하여 퇴색이나 변색 등의 광취화현상이 나타난다.

본 연구에 의한 염색직물들도 Table 6에서와 같이 1-2등급에 해당하는 매우 낮은 일광견뢰도를 나타낸다. 매염처리에 의해 약간 견뢰도가 나아지긴 하지만, 일광견뢰도에서는 천연매염제인 chitosan 효과를 크게 기대하는 것이 불가능한 것으로 보인다. 일광견뢰도는 섬유와 염료간의 결합력에 의해서 크게 영향을 받지 않는 것으로 보아, chlorophyll의 긴 쇠상분자인 phytol의 절단을 막는 방법과 4개의 porphyrin 분자 한 가운데 위치한 Mg의 치환에 의한 방법 등의 후속연구가 요구된다.

3.8 항균성

지금까지 많은 선행 연구들에서 천연염료의 항균성이 있는 것으로 보고되어 왔지만, 항균성시험방법이나 평가방법에 따라서 다소 차이가 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 정균감소법을 이용한 kumazasa 염색물의 항균성을 측정하기 위하여 무매염

염색한 직물과 화학매염제인 Al매염한 염직물 그리고 0.5% chitosan매염 처리한 염직물에 대해 비교하였으며, 그 결과는 Table 6과 같다. 그람양성 세균인 *staphylococcus aureus* 균주로 시험한 것이며 chitosan 매염된 직물은 항균성 8%의 균 감소율을 나타낸 반면, 합성매염처리 직물은 43.7%의 균이 감소하였다.

그러나 *klebsiella pneumoniae* 균주로 시험한 모든 직물의 균감소율은 1% 미만으로서, 그람 음성 세균인 *klebsiella pneumoniae* 균주에 대해서는 항균성이 전혀 없는 것을 알 수 있다.

Staphylococcus aureus 균주에 대해서도 무매염직물이 그람 1%미만으로 항균성이 없는 것으로 보아 kumazasa가 천연염료로서 항균성을 기대하기는 어렵다고 판단된다. 다만 chitosan의 아미노기가 그람양성 세균의 세포벽 합성을 저해하여 세포벽의 용해를 촉진시킴으로 균이 감소된 것으로 보이며, 반면 그람음성세균은 아미노기가 관여할 수 있는 세포벽을 가지고 있지 않기 때문에 은 아미노기안정된 상태를 유지하여 균이 저해되지 않은 것으로 된 상태를 화학매염제인 Al 매염처리 직물에 비해 chitosan처리 직물의 균 감소율이 큰 것으로 보아 chitosan 사용농도와 적절한 균주의 선택이 천연염료 사용에 의한 항균성 증가에 효과적일 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학매염제와 천연매염제인 chitosan을 사용하여 대나무과인 일본산 kumazasa 추출물에 대한 green염색성과 항균성을 알아보기 위하여 각각 무매염과 Al, Sn, Fe 매염, chitosan농도 0.1%, 0.5%, 0.7% 조건하에서 염색을 실시하였다.

K/S값의 측정결과 무매염 면직물은 염착량이 낮았으나, 매염처리에 의해 값이 증가하였으며 매염제 종류에 따라 색차도 달랐지만, 대체로

Table 6. Light fastness of kumazasa dyed fabrics with and without mordants

Mordants	Color Fastness to Artificial Light
	Color Change by Grey Scale at 63°C × 20 h
None	1
Al	1-2
Sn	1-2
Chitosan 0.5%	2

Table 7. Reduction of bacteria of kumazasa dyed fabrics with and without mordants

Mordant	Reduction of bacteria (%)	
	Gram(+) <i>staphylococcus aureus</i>	Gram(-) <i>klebsiella pneumoniae</i>
None	<1%	<1%
Al	43.7%	<1%
Chitosan 0.5wt%	71.8%	<1%

bluish-green에서 yellow-green으로 변색이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 chitosan매염 처리 직물은 농도가 짙을수록 진한 색상을 얻을 수 있었다. 합성매염제의 종류가 변화되어도 색상의 변화는 거의 없으며, 매염제 처리직물이 무매염 직물에 비해서 ΔE 값이 증가하였으며, chitosan 0.5%처리 직물의 ΔE 값이 가장 많이 상승하였다. 세탁횟수가 증가함에 따라 탈색이 되었으며, K/S값에 의한 세탁견뢰도는 chitosan처리직물 보다는 매염처리직물이 세탁에 대해 더 안정하였다. 일광견뢰도는 모두 1-2등급으로 매우 낮아 매염효과가 없었다. 항균성 시험결과, chitosan 매염한 직물은 포도상구균의 감소율이 70% 이상으로 항균성이 있지만, 무매염 직물은 1% 미만의 균 감소율을 나타내어 kumazasa 자체의 항균력은 확인할 수 없었다.

감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(KRF-2007-357-C00128)

참고문헌

1. S. A. Koo, Master Thesis, "Dyeability and Antibacterial Activity of the Fabrics Dyed with Hurb Extract", Dept. of Home Economics, Changwon National University, Korea, pp.1-60, 2004.
2. Y. H. Park, The Dyeability and Antibacterial Activity of Fabrics Dyed with Lavender Extract, *J. Korean Soc. Costume*, **56**(1), 97-105(2006).
3. B. H. Kim, Master Thesis, "The Dyeability and Antibacterial Properties of Some Yellow Natural Dyes (extracted from Amur cork tree, Gardenia and Turmeric)", Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung Woman's University, Korea, pp.1-71, 1996.
4. Y. M. Park, K. Koo, S. S. Kim and J. D. Choe, Improving the Colorfastness of Poly(ethyleneterephthalate) Fabrics with the Natural Dye of *Caesalpiniasappan* L. Wood Extract and the Effect of Chitosan and Low-Temperature Plasma, *Journal of applied polymer science*, **109**(1), 160-166(2008).
5. K. Koo, Y. M. Park, J. Y. Yu, J. H. Shin, B. S. Koo, and S. C. Yoo, Physicochemical Characterization of the PET Fabrics Treated with Chitosan After Exposure to O₂ Low Temperature Plasma(Especially by KES Evaluation), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **17**(5), 26-36(2005).
6. T. W. Son, D. S. Kim, B. G. Kim, K. Koo, Y. M. Park, J. A. Kim and H. S. Lim, Stoichiometric and Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complex of Chitosan and Polyethyleneglycol-Monosuccinate: Preparation and Characterization, *Journal of applied polymer science*, **104**(5), 3057-3070(2007).
7. Y. M. Park. Ph. D. Thesis, "A Study on the Heavy Metal Adsorption Characteristics of Chitosan", Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University, Korea, p.5, 2002.
8. M. S. Chiou, P. Y. Ho and H. Y. Li, Adsorption of Anionic Dyes in Acid Solutions Using Chemically Cross-linked Chitosan Beads, *Dyes and Pigments*, **60**(1), 69-84(2004).
9. E. Tsatsaroni and M. Liakopoulou-K, Effect of Enzymatic Treatment on the Dyeing of Cotton and Wool Fibres with Natural Dyes, *Dyes and Pigments*, **29**(3), 203-209(1995).
10. N. V. Chueyen, T. Kurata, H. Kato and M. Fujimaki, Antimicrobial activity of kuma-zasa (*Sasa albo-marginata*), *Agricultural and Biological Chemistry*, **46**(4), 971-978(1982).
11. H. S. Park, J. H. Lim and H. J. Kim, Antioxidant Flavone Glycosides from the Leaves of *Sasaborealis*, *Arch Pharm Res*, **30**(2), 161-166(2007).
12. S. M. Wu and C. A. Rebeiz, Chloroplast Biogenesis: Molecular Structure of Short Wavelength Chlorophyll *a* (E432 F662)*, *Phytochemistry*, **27**(2), 353-356(1998).
13. Z. Jelena, C. Tijana, V. J. Sonja and M. Dejan, Chlorophyll Bleaching by UV-irradiation in Vitro and in Situ: Absorption and Fluorescence Studies, *Radiation Physics and Chemistry*, **78**(1), 25-32(2009).
14. H. S. Lee and J. H. Park, Natural Dyeing

Using *Sasa quelpaertensis* Nakai, *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **19**(1), 17-23(2007).
15. C. H. Choi, W. H. Lee and C. M. Lee, A

Study on the Dyeing Properties of Slack-Mercerized Cotton with Reactive Dyes, *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **3**(1), 1-7 (1991).