

# 오디의 안토시아니딘에 구리를 이용한 착화합물 합성 및 상주실크에 천연염색

## Analysis of Anthocyanidin in Mulberry of Cu Complex Compound and Natural Dyeing on Sangju Silk

이광우<sup>1</sup>  
Kwang-Woo Lee<sup>1</sup>

### <Abstract>

This study explores the solution of a variety of conditions of the natural dyeing with the Mulberry. To obtain this, the Cu complex compound was added into the extracts. The Mulberry extract was added the Copper acetate to obtain the Black sediment the metal complex compound of anthocyanidin. According to the result of using the complex compound of the solid material, the dyeing properties were excellent. The metal complex compound acted as a mordant, thus it reduced the process of mordanting in the natural dying.

**Keywords :** *Mulberry, Anthocyanidin, Mordant, Cu complex compound*

### 1. 서 론

천연염색은 염제의 재료가 천연에 존재하는 것을 이용하는 것으로 식물성 염료는 식물의 잎과 꽃, 열매, 수피, 뿌리 또는 나무에 기생하는 버섯이나 이끼류에 포함된 색소를 추출하여 염색하는 것으로 색소가 함유된 식물의 부분에 따라 다르므로 구분하여 사용한다. 천연염료는 산지, 생육환경, 영양상태 및 채취시기에 따라 색소의 성분의 함량에 차이가 있으며, 색소를 추출하는 방법, 용매에 따라서도 성분이 달라져 염색물의 색상에 변화가 있다. 매염제에 따라 색상·명도·채도 등이 달라지고 복합염일 경우에도 1차염과 2차염의 순서에 따라 색상이 다르게 나타난다.<sup>1)</sup>

약제나 식용으로 사용되고 있는 천연염색 재

료를 이용하여 천연 염색함으로서 화학염료로 인한 염료에 의한 인체에 미치는 독성이나 알레르기에 대한 문제점을 극복할 수 있을 것이라 판단된다. 천연염색은 이러한 문제점을 극복하기 위한 가장 간편하게 극복할 수 있는 대안 중의 하나라고 판단된다<sup>2-3)</sup>.

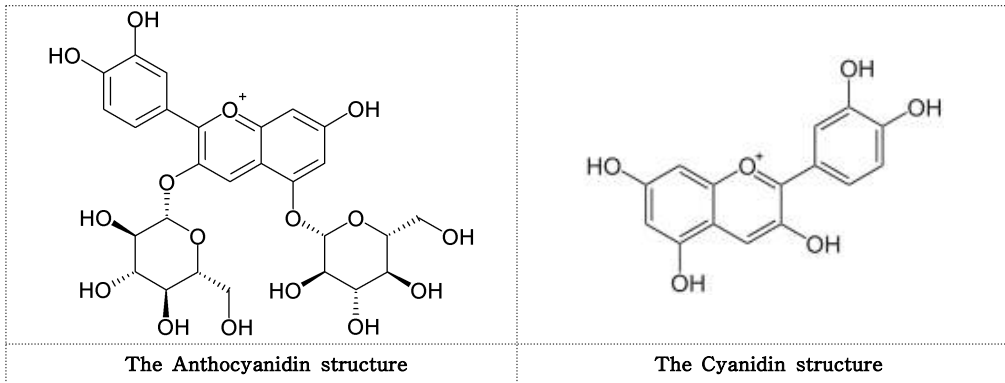
최근 천연색소에 대한 관심이 높아짐에 따라 식품이나 화장품 등에 첨가하여 기능성을 높이고자 하는 연구가 진행 중이고<sup>4)</sup>, 오디 중에 함유하는 anthocyanidin 색소를 추출하여 이용하고자 하는 연구도 시도되고 있다<sup>5)</sup>.

뽕나무의 열매인 오디는 색소를 다량으로 함유한 과실로서 주로 안토시아닌 계열의 색소를 가지고 있으며 cyanidin - 3 - glucoside 와 cyanidin - 3 - rutinoside 이 주성분이다. 안토시아닌은 플라보노이드류의 일종으로 소염제,

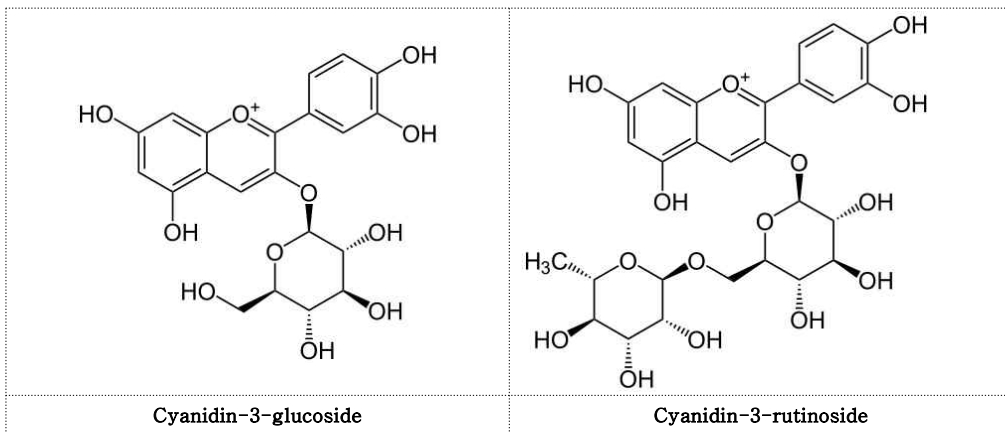
<sup>1)</sup>교신저자, 중신회원, 경북대학교 섬유패션디자인학부, 교수  
工博, E-mail:lkw@knu.ac.kr

<sup>1)</sup>Corresponding Author, Kyungbook University, Professor,  
School of textile & Fashion Design, Ph.D

Scheme 1. The Anthocyanidin and Cyanidin Structure.



Scheme 2. The Structural formula of Main pigment Component in Mulberry.



항알러지제, 면역증가제, 항바이러스제 등의 생리활성이 있는 것으로 확인 되었다<sup>6-9)</sup>.

이번 연구는 오디를 사용하여 실크에 천연염색하기 위하여 안토시아니딘의 추출에 농축하여 추출하는 복잡한 방법을 금속착염을 이용하여 간단하게 추출함으로써 천연염색시에 매염과 동시에 천연염색이 가능하도록 하는 간편한 방법으로 염색이 가능하도록 하기 위하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험준비

오디는 상주시에서 식용 (뽕나무 품종: 한울

2호)으로 생산하여 1kg으로 포장되어 -20℃에서 냉동 보관하여 판매하는 품종을 구입하여 사용하였다. 수의용 상주실크는 상주함창 허씨비단에서 생산하여 평직으로 제직한 직물을 정련한 것을 구입하여 사용하였다.

착화합물의 구리용액은 국내에서 생산한 大井化金(株)사의 Copper(II) Acetate Monohydrate [Acetic Acid Copper Salt (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CuO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) = 199.65]의 chemical pure 등급을 사용하였다.

직물의 주요특성으로는 경사 150D, 위사 90D 이고, 직물의 두께 0.195mm, 밀도는 경위사 106×67/inch<sup>2</sup>, 직물의 폭 37.5cm, 1m 직물의 무게 31.5206g/m의 평직물이며, 시험에 사용한 시료의 크기는 15cm × 37.5cm 이다.

## 2.2 오디액의 추출용액

예비실험에서는 오디를 구입하여 80℃에서 오디무게 1kg 과 동일한 증류수량을 가하여 4시간 추출한 후에 필터링하여 1차 추출용액으로 하였고, 이 용액에 다시 2kg의 물을 넣어서 다시 4시간 추출한 액을 2차 추출용액, 3차 추출용액, 4차 추출용액으로 하였다.

실험에 사용하는 오디의 추출액은 냉동된 오디 5kg 에 동량의 물 5kg의 증류수를 가하여 80℃ 에서 4시간 동안 추출하여 1차 추출용액으로 하여 필터링한 후에 원액으로 사용하였다. 2차 용액은 1차 추출액을 제조한 상등액에 오디무게의 2배인 10kg의 물을 가하여 2차 추출용액을 제조하였다.

## 2.3 추출물에서 안토시아니딘의 착화합물 생성

오디의 추출물에 40℃에서 교반하면서 10%의 초산구리 용액을 가하여 용액의 색이 붉은색에서 초록색이나 청색으로 변환되는 시점에서 반응을 중지한다. 반응 후 충분한 시간을 방치한 후에 침적물을 필터링하여 건조한다. 건조한 물질을 염색시 염료로 사용하여 염색한다. 충분한 시간 동안 방치하기가 불편할 시에는 침전물이 생기기 시작할 때 필터링하여 초록색의 하등액을 염색용액으로 사용하여 염색하여도 동일한 염색의 결과를 나타낸다.

## 2.4 추출물을 이용한 염색

일반염색은 각각의 추출액용액을 Japan INTEC CO. LTD (model sec. 36 no. SP-15) 실험실염색기를 이용하여 교반속도 50회/분으로 작동하여 80℃의 온도에서 염색을 실시하였다.

오디 추출액에 10%의 초산구리를 첨가하여 교반하면 시간이 경과하면서 고체의 침전물이 생성된다. 이때 시간을 절약하기 위하여 고체의 침전물이 생성될 시에 필터링하여 아래에 침전한 초록색의 액을 사용하여 염색한다. 염색의 방법은 60℃에서 일정시간 방치하고 온도를 상승하여 80℃에서 염색을 실시한다. 충분한 시간을 방치하면 고체의 검은 물질이 생성된다.

착화합물로 처리된 오디액은 최종 추출물은

고상의 검은색의 고체이다. 고상의 물질을 500ml 시험용 용기에 고체물질 2g과 400g의 물에 가하여 실험을 시작하여 염색을 시작한다. 처음 고체물질과 물을 비커에 넣은 상태는 투명한 상태의 액체에 고체물질이 침전되어 있는 상태이다. 시험기의 온도를 상승하여 용액의 온도가 상승하여 60℃에서 초록색의 액으로 변환한다. 이때 고체의 안토시아닌 착화합물은 구리와 안토시아닌 색소가 분리되어 색상이 변하고 분리된 구리물질은 매염제로서의 역할을 하게 된다. 시험기의 온도를 상승하여 용액의 80℃에서는 붉은 색으로 변환된다. 80℃에서 염색이 진행되면서 용액은 투명한 액체의 상태로 전환되면 염색을 마친다. 염색을 마친 시료는 오디염색을 하여 매염처리한 색상과 동일한 색상을 나타낸다.

## 2.5 염색한 시료의 분석

색차측정은 Germany BYK-Gardner사의 Cat. 6830 Color Matching system을 사용하여 K/S, Lab값을 측정하였다. 세탁견뢰도는 KSK ISO 105-C 06 법에 의거하여 AIS법으로 40℃에서 30분간, 4g/L 비누액에 150ml, 구슬 10개를 사용하여 측정하였고, 일광견뢰도는 KSK ISO 105-B 02 법에 의거하여 크세논아크광을 이용하여 웨더오메타를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 오디추출액의 초산구리 처리 물질 분석

적색의 오디추출액에 청색의 10% 초산구리 용액을 첨가하여 반응을 한 결과 초록색으로 변하면서 충분히 방치하면 검은색의 고체물질이 침전한다. 고체의 침전물을 이용하여 염색을 마친 후에 남아있는 용액을 상온에 방치하면 다시 고체의 물질이 생성된다. 이때 생성된 고체물질의 성분을 분석하기 위하여 적외선(IR) 스펙트럼과 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 Fig. 1와 Fig. 2에 나타냈다.

Fig. 1는 초산구리를 첨가하여 합성된 물질의 염색전후의 물질이 동일한 것인가를 분석하기 위하여 촬영한 IR 사진이며, 1은 염색전의 고체물질을 촬영한 것이고 2는 염색 후에 용액

을 자연상태에 방치하여 얻은 것이다. 두 물질이 동일한 것으로 추정되며, 2번 물질이 방냉하여 서서히 재결합이 이루어진 것으로 추정된다.

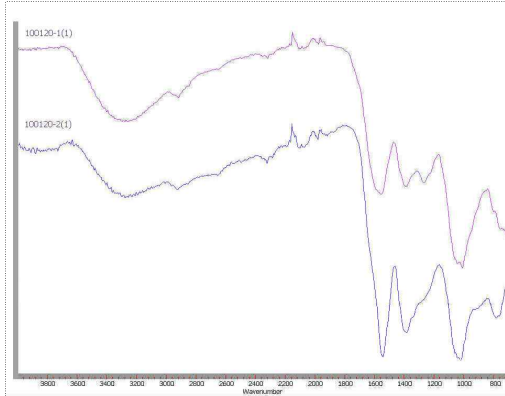


Fig. 1. The IR-Sptrophotometer treated Cu for mulberry extraction solution.

이러한 현상은 과량의 고체 물질을 넣어서 염색한 후에도 용액에 남아 있는 금속착화합물은 다시 건조하여 사용이 가능함으로 오염이나 염료의 손실이 적을 것으로 판단된다. 오디의 색소가 구리에 의해서 금속착화합물을 어떠한 구조로 형성되는지는 충분한 계속적인 연구가 필요할 것이라 생각한다. 하지만 색상의 변화가 오디 추출액은 적색이며, 초산구리용액은 청색이며, 생성된 고체의 물질은 검은색의 고체 물질이므로 확인이 가능하며, 처음 추출한 오디추출액을 상온에 방치하면 붉은 색의 침전물이 생긴다. 붉은 침전물을 필터링하여 필터에 붙어있는 오디의 색소를 건조하지 않고 초산구리를 가하여 열풍건조기로 건조하면 처음의 붉은 색상이 검은 흑자색으로 변하는 것으로 초산구리에 의해서 착화합물이 생성된 것으로 판단하였다.

Fig. 2은 염색전후의 착화합물의 TGA를 촬영한 것으로 60℃ 착화합물을 형성하고 있는 구리 금속이 분리하여 중량감소가 시작하는 것으로 추정되며, 240℃ 부근에서 안토시아니딘에 결합하고 있는 글리코오스가 분리되는 것으로 추정하였다. 또한 염색전후에 생성한 두 물질이 동일한 물질로 판단되었다.

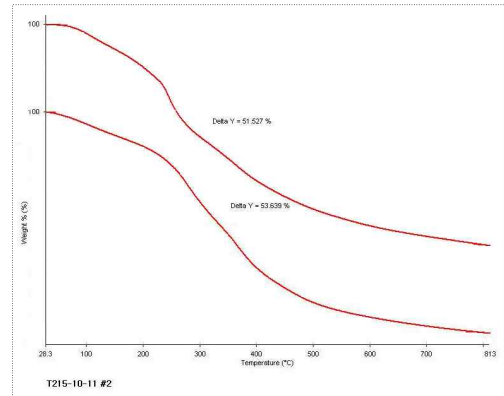


Fig. 2. The TGA treated Cu for mulberry extraction solution.

### 3.2 오디와 착화합물을 이용한 염색시험

고체물질이 생성되는 시점에서 필터링한 용액의 하등액을 염색하는 과정은 10% 초산구리용액을 가한 후 고체생성시 필터링한 초록색의 하등액과 충분히 반응후 침전한 물질을 필터링하여 건조한 고체를 이용하는 방법으로 나누어 실험하였다<sup>9)</sup>.

구리용액을 가하여 초록색인 것을 필터링하여 침전물을 제거하고, 초록색의 하등액으로 염색을 하는 과정을 보면, 초록색을 나타내는 용액이 시간이 경과함에 따라 적색으로 변하는 것을 알 수 있다<sup>10)</sup>. 시험전의 용액에 침지한 후에 건조한 직물과 염색을 실시하는 과정으로 염색후의 직물의 비교에서는 침지하여 건조한 직물은 초산구리용액에 침지한 시료와 동일한 청색의 색상을 나타내고 있다. 60℃와 80℃의 단계적인 승온을 하여 염색한 직물은 오디의 색상인 붉은색을 나타내었다.

용액의 제조시에 과량의 초산구리를 가한 용액에서 염색한 시료는 염색후에 수세시에 노란색의 물질이 배출되는 것을 확인하였다. 이것은 과량의 구리 용액이 분리하여 배출되는 것으로 추정되어, 비커에서 충분히 수세하여 수세한 용액을 상온에서 방치한 후 노란색의 구리 입자로 추정되는 침전물을 확인하였다. 과량의 초산구리를 가한 용액은 노란색의 물이 배출되지 않을 시까지 충분히 수세를 하여야 한다. 충분히 수세를 실시한 후에는 염색한 시료의 색상에는 영향이 없는 것으로 추정되지만

**Table 1. The color index of extraction solution, green solution and solid material (179: Extraction solution, 181: green solution., 180: solid material)**

Sample No.	K/S				L*	a*	b*	C*	H*
	410	510	520	530					
179	2.612	2.056	1.938	1.726	54.134	10.526	13.406	17.406	52.768
181	7.454	3.870	3.482	3.139	44.454	8.296	21.586	23.125	68.949
180	3.650	2.097	1.894	1.652	53.460	6.4341	18.428	19.519	70.725

지속적인 연구가 필요할 것이라 사료된다.

구리를 이용하여 합성한 검은 고체물질을 이용한 염색과정<sup>9,11)</sup>은 고체물질 2g을 400g의 물에 가하여 실험을 시작하여 60℃와 80℃로 승온하여 염색하는 염색법을 사용하였다. 실험을 시작하는 초기에는 비이커에 두물질을 넣은 상태는 투명한 상태의 액체이고 침전물로서 검은색의 고체물질이 있다. 불용의 고체가 들어 있는 비이커를 60℃로 승온시에 고체물질이 용해하면서 초록색의 액으로 변환하면서 용해하고 80℃에서는 비이커의 용액이 적색으로 변환된다. 80℃에서 염색이 진행되면서 용액은 적색에서 염료가 완전히 섬유에 염색되고 나면 용액은 무색으로 변환된다.

염색시료의 색은 처음에는 백색에서 60℃에서는 초록색의 매염제 처리의 색으로 변환되고 80℃에서 염색시에는 붉은 색으로 전환된다. 염색을 마친 시료는 오디염색을 하여 매염처리한 색상과 동일한 색상을 나타낸다.

**3.3 염색한 직물의 색차값 측정**

Table 1은 오디 추출물과 구리로 첨가하여 필터링 후의 초록색 하등액, 2g의 구리착화합물로 염색한 직물의 색차값을 나타냈다. 색차값을 측정한 결과 Sample No. 179는 2차추출액 오디원액 400 g으로 시험한 결과이며, Sample No. 181은 상단은 구리첨가후 침전액을 필터링한 후 초록색의 하등액 400g에 염색한 것이고, Sample No. 180은 2g 고체물질에 증류수를 사용하여 총량을 400g으로 하여 염색한 시료이다.

오디 염색한 시료는 자색을 나타내고, 하등액으로 염색한 시료는 청색이 가미된 색상이며, 고체물질로 염색한 시료는 오디염색 후 매염 처리한 색상을 나타냈다<sup>12)</sup>.

**3.4 염색 직물의 세탁견뢰도 및 일광견뢰도 측정**

Table 2는 세탁견뢰도를 시험한 결과이다.

오디추출액으로만 처리한 시료의 세탁견뢰도는 3-4 등급을 나타내고 초록색의 상등액과 고체의 착화합물로 염색한 시료의 세탁견뢰도는 4-5등급으로 우수한 세탁견뢰도를 나타내고 있다.

**Table 2. The colour fastness to washing of extraction solution, green solution and solid material**

	No.		stained wool	stained cotton
Extraction solution	179	3-4	3-4	3-4
green solution	181	4-5	4-5	4-5
	186	4-5	4-5	4-5
solid material	180	4-5	4-5	4-5
	187	4-5	4-5	4-5

이것은 초기에 분리한 구리가 섬유와 오디의 색소를 매염제의 역할을 하고 있는 것으로 판단되어 우수한 세탁견뢰도를 나타내는 것으로 판단된다.

**Table 3. The fastness test to light of extraction solution, green solution and solid material**

Extraction solution	179	2
green solution	181	4
solid material	180	4

Table 3은 처리한 시료를 표준청색염포를 사용하여 일광견뢰도를 측정한 결과이다. 오디에서 추출한 원액으로 염색한 시료가 2등급의 값을 나타내고 있다. 이것은 안토시아닌이 빛에 민감하여 색소의 분해가 급속하게 일으키는 것으로 추정된다. 안토시아닌계 염료는 빛에 의해서 염료가 민감하게 분해가 일어나는 것으로 추정된다<sup>13)</sup>. 초록색의 하등액을 이용하여

염색한 시료와 고체 생성물질을 이용하여 시험한 일광견뢰도의 결과는 4등급으로 나타났다. 이것도 구리의 착화합물이 60°C에서 분리된 구리가 실크에 매염제로서 결합하고 염료가 섬유에 부착하여 염료가 안정화되어 세탁견뢰도가 증가한 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

오디를 천연염색하기 위하여 추출액을 이용하여 천연염색시에 산지와 염재의 성질 등에 따라서 색소추출량이 많은 차이가 있다. 이러한 문제점을 제거하기 위하여 오디액에 구리와 같은 금속 물질을 첨가하여 먼저 고체물질의 착화합물을 만들어서 염색하는 방법을 연구하였다.

오디의 추출물에 초산구리를 가하여 흑색의 침전물인 안토시아니딘의 금속착화합물이라고 추정되는 고체의 화합물을 이용하여 염색한 결과는 오디 추출액으로 염색한 시료보다 일광견뢰도, 내세탁성은 대단히 우수하였다.

오디의 추출액을 고상으로 보관함으로써 관리가 편리하다. 염색의 농도를 일정하게 하는 문제점을 고체의 착화합물을 이용함으로써 천연염색시에 용액의 농도조절이 가능하였다.

천연염색시 실시하는 금속매염을 착화합물의 금속이 매염의 효과를 발휘하고, 염색시에 섬유의 고착을 위해서 매염을 실시하는 불편함을 제거하였다.

#### 감사의 글

본 연구 논문은 2009년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 강인숙, 송화순, 유효선, 이정숙, 정혜원, “염색의 이해”, 교문사, 서울, pp.165-198, (2001)
- 2) I. M. Chung, Y. W. Lee, and S. O. Woo, *J. Sericultural Sci*, 41, 61, (1999)
- 3) S. W. Nam, *Fiber Technology and Industry*, 2, 238, (1998)
- 4) H. J. Jang, S. H. Ko, *The Korean Society of Costume*, 58, 68, (2008)
- 5) S. W. Park, Y. S. Jung, and K. C. Ko, *J. Kor. Soc. Hort. Sci*, 38, 722, (1997)
- 6) K. W. Kim, H. K. Ja, *J. Kor. Soc. Hort. Sci*, 37, 582, (1996)
- 7) C. S. Kang, S. J. Ma, W. D. Cho, and J. M. Kim, *J. Korea Soc. Food Sci. Nutr.*, 32, 960, (2003)
- 8) K. H. Shim, K. S. Kang, J. S. Choi, K. I. Seo, and J. S. Moon, *J. Korea, Soc. Food Nutr.* 23, 279, (1994)
- 9) [http://s-job.knu.ac.kr/edu/cloth\\_edu/lee/nonmon/Anthocyanidin.hwp](http://s-job.knu.ac.kr/edu/cloth_edu/lee/nonmon/Anthocyanidin.hwp)
- 10) [http://s-job.knu.ac.kr/edu/cloth\\_edu/lee/nonmon/Mulberrydyeing1.hwp](http://s-job.knu.ac.kr/edu/cloth_edu/lee/nonmon/Mulberrydyeing1.hwp)
- 11) [http://s-job.knu.ac.kr/edu/cloth\\_edu/lee/nonmon/Mulberrydyeing2.hwp](http://s-job.knu.ac.kr/edu/cloth_edu/lee/nonmon/Mulberrydyeing2.hwp)
- 12) <http://leekwangwoo.com.ne.kr>
- 13) 조경래, 천연염료. “천연염색사전”, 보광출판사. pp. 253-255, (2001)

(접수:2010.07.29, 수정:2010.09.23, 게재확정:2010.11.24)