

〈연구논문(학술)〉

## 재배 고사리 부산물을 활용한 면직물의 염색

이혜선<sup>†</sup> · 강은영

제주대학교 의류학과

### Dyeing of Cotton Fabrics using Residual Parts of Cultivated *Pteridium aquilinum*

Hyesun Lee<sup>†</sup> and Eunyoung Kang

Department of Clothing and Textiles, Jeju National University, Jeju, Korea

(Received: January 3, 2014 / Revised: February 11, 2014 / Accepted: March 7, 2014)

**Abstract:** This study examined the dyeability, color fastness and functionality of cotton fabrics dyed with residual parts of cultivated *Pteridium aquilinum*. UV-Vis absorption spectrum, TLC and FT-IR spectra analysis showed that colorants of *Pteridium aquilinum* are a mixture of pyrogallol tannin and catechol tannin. Optimum dyeing conditions was confirmed colorant concentration of 500% at 100°C for 60 minutes. Color fastness followed to washing, rubbing, perspiration and light as 4-5, 5, 4-5(acidic), 3-4(alkaline) and 2, respectively. Deodorization rates of ammonia(NH<sub>3</sub>) and acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) were analyzed 88.8% and 78.0%. UV protection rate was 94.2% of UV-A and 96.8% of UV-B. UV protection factor(UPF) was 27. Therefore residual parts of cultivated *Pteridium aquilinum* could be used for a new functional colorant.

**Keywords:** *Pteridium aquilinum*, pyrogallol tannin, catechol tannin, dyeability, deodorization rates, UV protection factor

## 1. 서 론

국내에서 재배되고 있는 고사리(*Pteridium aquilinum*)는 잔고사리과(Dennstediaceae) 고사리속(*Pteridium*)에 속한다. 식물 전체에 털이 있고 근경(뿌리줄기)은 땅 속 깊이 포복하고 잎이 드문드문 난다. 고사리의 수확 시기는 4~5월이며 어린잎만을 취하여 삶아서 식용으로 사용한다<sup>1)</sup>. 7~9월이 되면 고사리는 지상부가 1m까지 자라고 풍성하게 우거지는 데 이를 10월이 지나도록 내버려두었다가 갈변하면 베어버린다. 제주도는 국내 최대의 고사리 재배지로 폐기되는 자원을 활용하고 농가의 소득을 높이기 위하여 고사리 성체의 잎과 줄기부분을 천연염료로 개발하기 위한 연구가 필요하다.

최근 힐링열풍과 더불어 친환경적 기능을 갖춘 천연염색에 대한 관심이 높아지고 있고, 소재도 천연섬유를 선호하는 경향을 나타낸다.

천연염료를 이용한 염색은 친환경적이고 천연염

재는 대부분 한약재로도 사용되므로 피부질환의 치료효과와 항균성이 있다<sup>2-4)</sup>.

본 연구에서는 제주에서 재배되는 고사리 폐기물로부터 추출한 염액의 성분을 분석하고 면직물에 염색하여 각각의 염색조건에 따른 염색성을 검토하였으며 염색포의 기능성을 검사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

면직물 시료는 KS K 0905에 규정된 염색 견뢰도 시험용 첨부 백포를 사용하였으며, 시료의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Weave	Fabric count (threads/5cm)		Thickness (mm)	Weight (g/m <sup>2</sup> )
		Warp	Weft		
Cotton 100%	Plain	78	77	0.26	100±5

<sup>†</sup>Corresponding author: Hyesun Lee (h20670s@jejunu.ac.kr)

Tel.: +82-64-754-3531 Fax.: +82-64-725-2591

©2014 KSDF 1229-0033/2014-3/53-62

## 2.2 염재

본 연구에 사용한 염재는 제주시 애월읍 선흘리의 고사리 재배단지에서 7, 8, 9월 세 차례에 걸쳐 고사리성체의 잎과 줄기부분을 채취하였다. 채취한 시료 500g을 증류수 1l에 넣고 100°C에서 60분간 3회 반복 추출하여 1~3회 추출액을 혼합하였다. 이를 동결건조기(PVTFD10A, (주)일신랩, Korea)로 72시간 건조시켜 분말화한 염료를 냉동 보관하여 사용하였다. 수율은 4.85%를 나타내었다.

## 2.3 시약

전개용매로 methyl alcohol( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1급)과 acetone( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 1급)을 사용하고 발색시약으로 ferric chloride( $\text{FeCl}_3$ , 1급)를 사용하였다. FT-IR spectrum 분석과 TLC 분석을 위한 표준품으로 tannic acid( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ , Sigma)를 사용하였다. Tannin의 분석을 위해 potassium carbonate( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1급)를 사용하고 염육의 pH조절을 위해 citric acid( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )와 sodium hydroxide( $\text{NaOH}$ )를 사용하였다. 매염제로는 aluminium sulfate( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , 1급), copper acetate( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 1급)와 iron sulfate( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1급)를 사용하였다.

## 2.4 고사리염료의 색소분석

### 2.4.1 자외·가시부 흡수 스펙트럼 측정

분말 고사리염료 1g을 증류수 100ml에 용해하고 여과지로 여과한 후 200~700nm 파장 범위에서 자외·가시부 분광광도계(HP8453, Hewlett Packard Ltd, USA)로 흡수스펙트럼을 측정하였다. 대조구로는 증류수를 사용하였다. 또한 고사리염료의 흡수 파장과 tannic acid 흡수 파장의 비교를 위해 tannic acid 표준품을 이용하여 동일한 방법으로 측정하였다.

### 2.4.2 TLC 분석

분말 고사리염료 1g을 증류수 10ml에 용해시켜 TLC(Silicagel 60 F<sub>254</sub>, Merck)분석을 하였다. 발색시약은 ferric chloride( $\text{FeCl}_3$ , 1급)를 사용하고, 전개용매는 methyl alcohol( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1급) : acetone( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 1급) : distilled water( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 10 : 15 : 3으로 하였다.

### 2.4.3 FT-IR 분석

분말 고사리염료를 적외선 분광광도계(FT-IR Spectrometer, Nicolet 6700, Thermo, USA)를 사용하여 KBr

pellet법으로 측정하였다. 대조구로 tannic acid( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ , Sigma)를 사용하였다.

## 2.5 K/S값 및 색차

### 2.5.1 K/S값

Computer Color Matching system(X-rite 8200, USA)을 사용하여 D<sub>65</sub>광원, 10°시야각에서 380~700nm 구간을 10nm 간격으로 염색포의 표면반사율을 측정 후 Total K/S값을 산출하였다.

### 2.5.2 색차

Computer Color Matching system(X-rite 8200, USA)을 사용하여 CIELAB 표색계의 L\*, a\*, b\*, C\*, h를 측정 후  $\Delta E^*_{ab}$ 값을 산출하였다.

## 2.6 염색견뢰도 측정

### 2.6.1 세탁견뢰도

Launder-O-meter(Yasuda Seiki, Japan)를 사용하여 KS K 0430에 준하여 시험하였다. 변·퇴색용 Gray Scale(JIS L 0804)과 오염용 Gray Scale(JIS L 0805)로 등급을 판정하였다.

### 2.6.2 마찰견뢰도

염색된 시료를 KS K 0650에 준하여 Crockmeter(Yasuda Seiki, Japan)를 이용하여 건조시와 습윤시의 마찰 견뢰도를 측정하였다. 변·퇴색용 Gray Scale(JIS L 0804)과 오염용 Gray Scale(JIS L 0805)로 등급을 판정하였다.

### 2.6.3 일광견뢰도

KS K 0700에 준하여 염색된 시료를 carbom arc type Fade-O-Meter(HS-213, Han Won Testing Machine, Korea)를 사용하여 표준퇴색 시간동안 광조사한 후 변·퇴색용 Gray Scale(JIS L 0804)로 등급을 판정하였다.

### 2.6.4 땀 견뢰도

Perspiration Tester(DL-2012, DL-2013, Dealim Engineering, Korea)를 사용하여 KS K 0715에 준하여 시험하였다. 변·퇴색용 Gray Scale(JIS L 0804)과 오염용 Gray Scale(JIS L 0805)로 등급을 판정하였다.

## 2.7 기능성측정

### 2.7.1 소취성

소취성 평가는 일본의 섬유평가기술협의회(JTETC)

시험법을 따랐다. 소취율의 계산식(1)은 아래와 같다.

$$Deodorization\ rate(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

- A : Gas concentration of blank
- B : Gas concentration under specimen existence

2.7.2 자외선 차단율

염색된 직물의 자외선 차단율은 KS K 0850-2009 법에 준하여 자외가시부 분광광도계(Perkin-Elmer Lambda 950)를 사용하였다. 파장범위 280~400nm에서 파장 간격 5nm 단위로 주사하면서 시료의 자외선 투과율을 측정하여 다음 식(2)을 이용하여 산출하였다.

$$UV\ protection\ rate(\%) = 100(\%) - UV\ transmission\ rate(\%) \dots\dots\dots (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 고사리염료의 성분분석

3.1.1 Thin Layer Chromatography 분석

Figure 1에 의하면 tannic acid와 유사한 spot이 확인되었다. tannic acid의 spot은 원형에 가까운 형태로 나타났으며 고사리 분말 시료의 spot은 길쭉한 타원형으로 나타났다. 고사리 추출액의 R<sub>f</sub>(Retention factor)가 0.86로 확인되었다. 감염의 polyphenol 분리를 위한 연구에서 TLC 전개용매로 benzene : ethyl formate : formic acid를 1 : 7 : 1, 1 : 7 : 2, 2 : 5 : 1로 적용하여 Silica TLC상에서 FeCl<sub>3</sub>에 의해 청색으로 발색되는 물질은 가수분해형 polyphenol로 동정된다고 보고하였다<sup>5)</sup>. 귀룽나무 줄기껍질의 타닌 혼합물의 분리를 위해 TLC 전개용매로 CHCl<sub>3</sub> : MeOH : H<sub>2</sub>O = 70 : 20 : 4를 사용하여 R<sub>f</sub>가 0.22, 0.40, 0.41로 나타남을 확인하였고<sup>6)</sup>, 상수리 타닌성분을 ethylacetate : chloroform : formic acid : H<sub>2</sub>O = 8 : 1 : 1 : 1로 전개하여 R<sub>f</sub>가 0.93, 0.84, 0.29로 나타나 상수리에 카테콜 타닌과 피로가롤 타닌이 함유되어 있다고 보고하였다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 선행연구를 바탕으로 고사리 추출액의 시료에 적합하도록 전개용매를 혼합하여 비율을 조정해 가면서 시행하였다. 그 결과 고사리 추출액의 성분에 tannin이 포함되어 있음을 알 수 있다.

또한 FeCl<sub>3</sub>의 발색시약으로 반응시킨 결과 tannic acid의 spot은 dark blue의 색상을 나타냈으며, 고사리

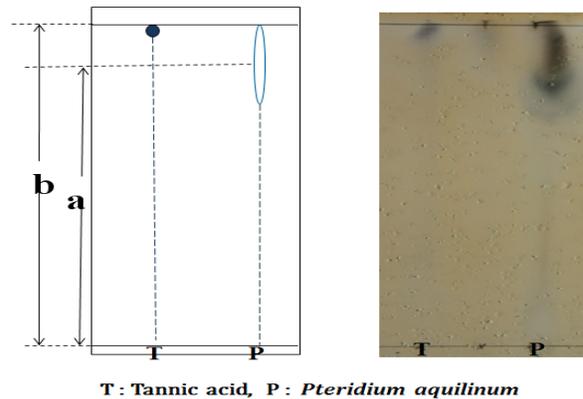


Figure 1. TLC spectra of tannic acid and Pteridium aquilinum extract.

추출액 시료의 spot은 카테콜 타닌의 반응인 green 색과 피로가롤 타닌의 반응색인 blue색이 혼합되어 청록색으로 발색되었다. 이로부터 녹색식물체에 많이 함유되어 있는 것으로 알려진 카테콜 타닌 성분과 피로가롤 타닌성분이 재배 고사리 지상부 추출액에 혼합하여 존재되어 있음을 알 수 있다.

3.1.2 FT-IR 분석

Figure 2는 재배고사리의 IR 스펙트럼 결과이다. 소엽의 색소로 추정되는 Shisonin의 색소구조 분석에서 3400cm<sup>-1</sup>의 페놀성 OH와 1600cm<sup>-1</sup>의 C=C기 방향족 고리의 신축진동을 확인하였으며<sup>8)</sup>, 성숙과 미성숙 호도외피의 IR 분석에서 3400cm<sup>-1</sup>의 페놀성 OH와 1640cm<sup>-1</sup>의 C=O기 방향족 고리의 신축진동을 확인하였고, 1710cm<sup>-1</sup>의 흡수피크는 카르복실 산의 C=O기 신축진동을 나타내므로 카르복실기를 가진 산, 방향족 물질 등 다양한 성분이 포함되어 있다고 하였다<sup>9)</sup>.

복분자 열매에 함유된 가수분해성 타닌의 분획연구에서 3496cm<sup>-1</sup>의 페놀성 OH와 1619cm<sup>-1</sup>, 1444cm<sup>-1</sup>의 C=C기 aromatic 방향족 고리의 신축진동을 확인하여 복분자 열매의 가수분해 타닌에 gallic acid가 함유되어 있다고 확인하였다<sup>10)</sup>. 대나무 줄기와 잎에 포함된 색소의 비교에 IR 스펙트럼을 확인하여 3400cm<sup>-1</sup>의 페놀성 OH로 넓은 범위의 신축진동과 2900cm<sup>-1</sup>의 C-H기의 신축진동, 1610cm<sup>-1</sup>의 C=O기의 신축진동, 1110cm<sup>-1</sup>의 C-O기 신축진동을 확인하여 대나무가 플라보노이드의 화합물로 구성되어 있다고 하였다<sup>11)</sup>.

라디아타 소나무 수피에서 제조한 Pinux™염료의 색소의 분석에 FT-IR을 이용하였으며 3300cm<sup>-1</sup>의 넓게 나타난 polymeric phenol의 OH 신축진동과 1610cm<sup>-1</sup>, 1450cm<sup>-1</sup>의 aromatic ring 특성 peak와 1067cm<sup>-1</sup>

C-O-C 결합의 ether 대칭신축운동 peak를 확인하였고,  $1200\text{cm}^{-1}$ 의 페놀성 C-O기 신축 peak를 확인하여 Pinux™염료가 벤젠환이 2개 붙어있는 proanthocyanidin으로 확인하였다<sup>12)</sup>. 구아바잎 추출물의 색소성분 분석 연구에서는 구아바 잎에 들어 있는 색소를 축합형 타닌인 catechin색소로 규정하고 대조구를 catechin을 사용하여 IR 스펙트럼 분석을 한 결과  $3400\text{cm}^{-1}$ 의 비교적 넓은 흡수 peak의 페놀성 OH와  $2920\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 peak는 방향족 C-H이고,  $1620\text{cm}^{-1}$ 와  $1410\text{cm}^{-1}$ 의 aromatic band인 C=C기 신축진동을 확인하였으며,  $1107\text{cm}^{-1}$ 와  $1050\text{cm}^{-1}$ 의 C-O기 신축진동을 나타내므로 이는 대조구인 catechin의 IR 스펙트럼 peak와 비슷한 구조를 나타내고 있다고 하였다<sup>13)</sup>. 이처럼 선행연구를 바탕으로 재배 고사리 추출염료의 IR 스펙트럼을 비교한 결과 제주도 재배 고사리 추출액에는 축합형 타닌과 가수분해형 타닌이 혼합되어 있음을 알 수 있다. Tannin계 색소로 감, 오배자, 물식자, 석류, 사방오리나무, 정향, 가자 등이 있으며 이들은 항균성과 자외선 차단성을 가진 것으로 보고되고 있다. 고사리잎 추출액의 타닌 상대용량을 정량화한 결과 피로가롤 타닌이  $0.5727\text{g}$ , 카테콜 타닌이  $0.1650\text{g}$ 으로 나타나 고사리잎에는 피로가롤 타닌이 카테콜 타닌보다 3배 이상 많이 함유되어 있다고 보고하고 있으며 카테콜 타닌의 peak와 피로가롤 타닌의 peak가 본 연구에 사용된 제주도 재배 고사리 염료의 peak와 일치하였다<sup>14)</sup>.

따라서 재배 고사리 추출 염료에는 카테콜 타닌과 피로가롤 타닌이 혼합되어 있음을 알 수 있다.

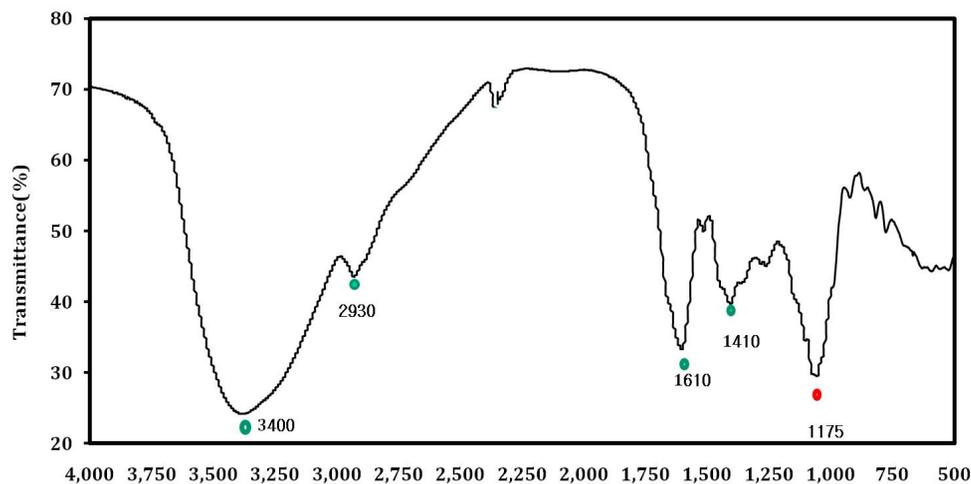


Figure 2. FT-IR spectrum of *Pteridium aquilinum* extract.

## 3.2 염색조건이 염색성에 미치는 영향

### 3.2.1 염액농도에 따른 염색성

Figure 3는 재배 고사리염료를 이용하여 욕비 1:100, 염욕 pH 5.2, 염색시간 60분, 염색온도  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 염액농도를 100~700%(o.w.f)로 변화시키면서 염색한 염색포의 K/S값을 나타낸 것이다. 염액농도 500%까지는 염액농도가 증가할수록 염착량도 늘어났으나 그 이후에는 변화가 적었다. 이로부터 고사리 추출염료의 적정 농도는 500%임을 알 수 있다. 이후 실험에는 이를 적용하였다.

### 3.2.2 염색온도에 따른 염색성

Figure 4는 염색온도에 따른 면직물의 염착량을 알아보기 위하여 욕비 1:100, pH 5.2, 염색시간 60분, 염액농도 500%(o.w.f)에서 온도를  $40\sim 100^{\circ}\text{C}$  범위에서  $20^{\circ}\text{C}$ 씩 변화시키며 염색한 결과이다. K/S값을 살펴보면 온도가 상승할수록 계속해서 염착량이 증가하였다.

고사리잎 추출액 염색에서 견직물이 고온에서 손상을 입을 수 있기 때문에 최적 온도를  $80^{\circ}\text{C}$ 라고 했으나<sup>14)</sup>, 면직물은  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 섬유의 손상없이 잘 염색되므로 본 연구에서 이후 실험은  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 진행하였다.

### 3.2.3 염색시간에 따른 염색성

Figure 5는 면직물의 염색시간에 따른 염착량을 그래프로 나타낸 것이다. 욕비 1:100, pH 5.2, 염색온도  $100^{\circ}\text{C}$ , 염액농도 500%에서 30~120분 범위에서 30분 간격으로 염색시간의 변화를 주며 염색하였다. 60분에서 가장 높은 염착량을 보이고 이후에는 염착량이 감소하는 것을 알 수 있다.

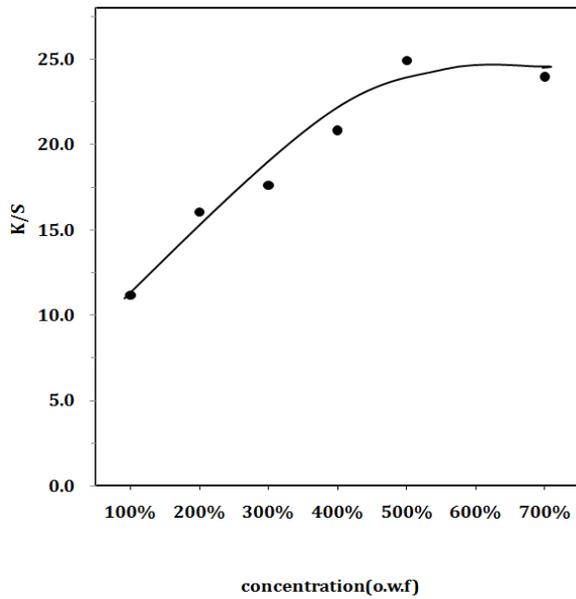


Figure 3. Effect of dye concentration on the K/S values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract.

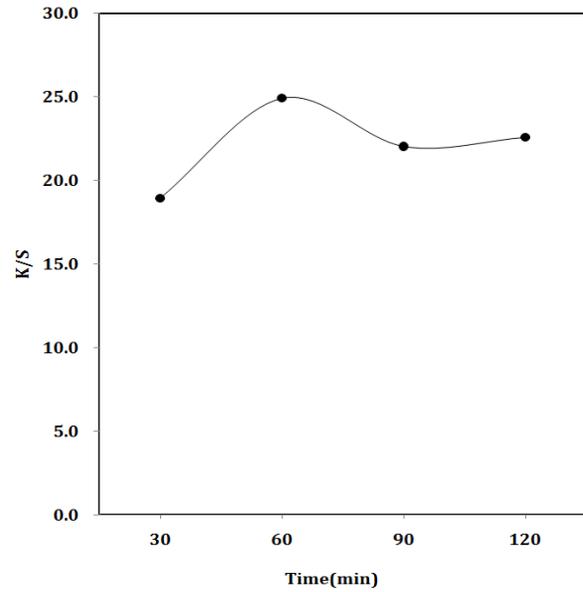


Figure 5. Effect of dyeing time on the K/S values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract.

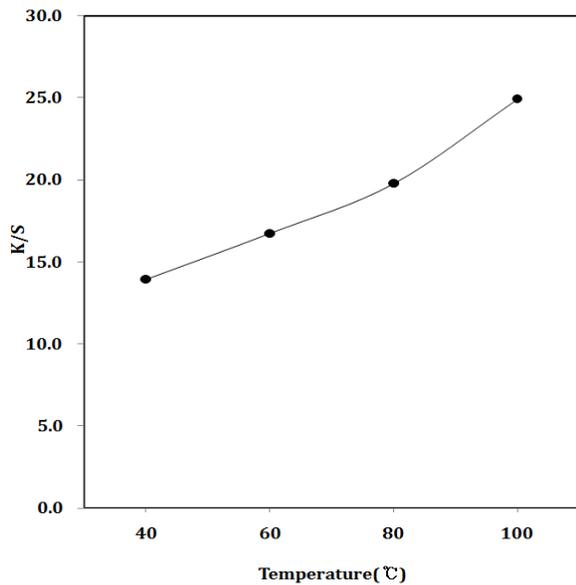


Figure 4. Effect of dyeing temperature on the K/S values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract.

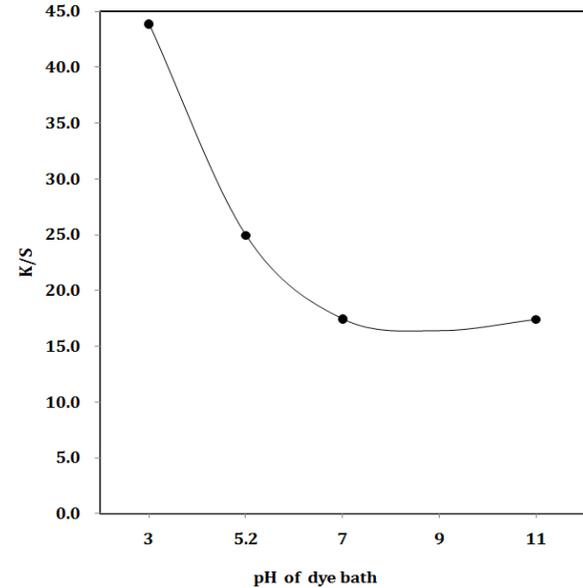


Figure 6. Effect of dye bath of pH on the K/S values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract.

이는 60분에서 염료와 면직물간의 염착평형에 도달함을 의미한다.

### 3.2.4 염욕 pH에 따른 염색성

Figure 6은 욕비 1:100, 염색시간 60분, 염액농도 500%(o.w.f), 염색온도 100°C에서 염욕의 pH를 3, 5.2, 7, 11로 조정하여 염색한 면직물의 염착량을 나타낸 것이다. 재배 고사리염료의 pH는 5.2로 자생 고사리의 pH 4.5~4.7보다 높은 것으로 나타났다<sup>14,15</sup>.

그 원인은 고사리의 재배시 사용하는 비료의 영향으로 고사리 재배토양의 pH는 5.5~5.7로 자생토양의 pH 5.2보다 높기 때문이라 사료된다. 염욕의 pH 3에서 가장 높은 염착량을 나타내었으며 그 원인은 산의 첨가에 따라 응집되어 있던 분자가 해리되어 직물에 침투되기 쉬워지기 때문이다. pH 7까지 급격히 감소하는 경향을 나타냈고, 그 이상에서는 큰 차이가 없었다. 염욕의 pH 3에서 염착량이 높으나 면

직물이 산에 약한 점을 감안하여 고사리 추출액의 본래 pH인 5.2에서 염색을 진행하였다.

Table 2는 면직물의 pH에 따른 표면색의 변화를 나타낸 것이다. 염색의 pH 3에서  $\Delta E^*_{ab}$ 값이 가장 크게 나타났고, pH값이 높아질수록  $\Delta E^*_{ab}$ 값이 떨어지는 결과를 보였다.  $L^*$ 값은 pH값이 낮아질수록 어두워지는 경향을 보였고,  $a^*$ 값은 pH값이 낮아질수록 증가하여 색이 진해졌다.

### 3.2.5 염색회수에 따른 염색성

Figure 7은 면직물의 염색회수에 따른 염착량을 나타낸 것이다. 욕비 1:100, pH 5.2, 염색온도 100°C, 염색시간 60분, 염액농도 500%(o.w.f)의 조건에서 반복염색을 실시한 결과이다. 염색회수가 증가할수록 K/S값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 염료와 섬유 간에 수소결합이 일어나는 다분자층 흡착의 경우 염료와 섬유가 모두 결합하더라도 염료들 간의 결합이 계속 일어나기 때문이다<sup>16)</sup>.

Table 3은 면직물의 염색회수에 따른 표면색의 색상변화를 나타낸 것이다.  $\Delta E^*_{ab}$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 값 모두 증가하여 진해지는 경향을 나타내었고,  $L^*$ 값은 감소하여 어두워졌다.

### 3.3 매염제의 영향

피로가롤 타닌과 카테콜 타닌을 함유한 도토리, 오배자, 감, 호도와 같은 염료들은 매염제의 종류

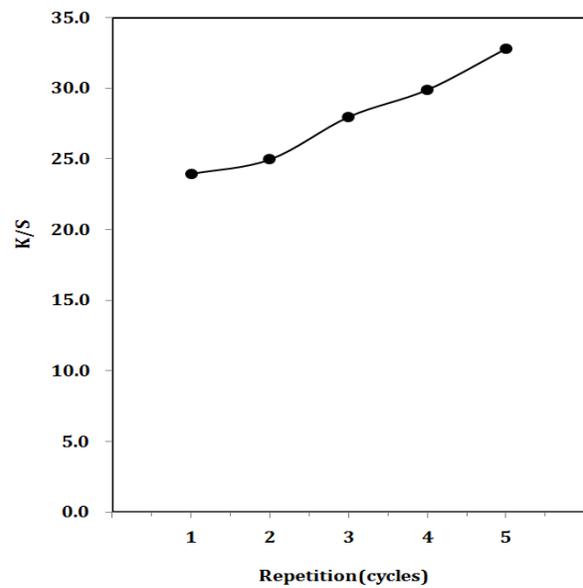


Figure 7. Effect of dyeing repetition on the K/S values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract.

및 매염방식에 따라 색의 변화를 나타내므로 다색성염료로 분류된다<sup>17)</sup>.

Figure 8은 고사리 염료로 염색한 직물의 매염제에 따른 색상변화를 살펴보기 위하여 매염농도 1.15% (o.w.f), 욕비 1:100, 40°C에서 30분간 처리한 결과를 나타낸 것이다. Al 처리포의 경우 밝은 황색을 나타내었고, Fe의 처리포는 황록색, Cu의 처리포는 황갈색으로 나타났다.

Table 2. Effect of dye bath pH on the  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h$  and  $\Delta E^*_{ab}$  values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

pH of dye bath	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$	$\Delta E^*_{ab}$
3	62.63	8.61	17.97	19.92	64.40	37.11
5.2	69.73	6.22	14.90	16.15	67.32	29.40
7	76.55	4.96	12.50	13.45	68.35	22.02
11	73.31	4.56	12.87	13.65	70.48	24.75

Table 3. Effect of dyeing repetition on the  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h$  and  $\Delta E^*_{ab}$  values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

Repetition	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$	$\Delta E^*_{ab}$
1	69.73	6.22	14.90	16.15	67.32	29.40
2	68.50	6.69	14.85	16.29	65.77	29.64
3	68.39	6.96	15.07	16.60	65.20	30.67
4	66.66	7.08	15.13	16.71	64.92	32.18
5	65.79	6.85	16.55	17.91	67.51	33.10

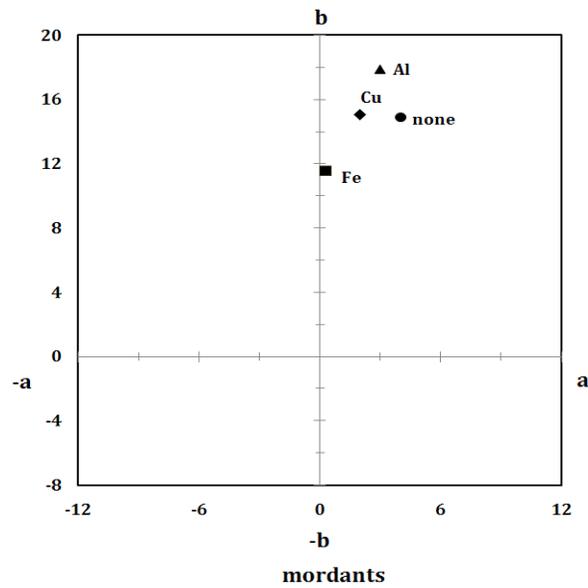


Figure 8. Effect of mordants on the color transition of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract.

Table 4는 매염제의 종류에 따른 표면색의 변화를 나타낸 것이다. Fe에서  $\Delta E^*_{ab}$  값이 가장 크게 나타났고 Cu, 무매염포, Al 순으로 낮아졌다.

$L^*$ 값은 Al 매염에서 무매염포에 비해 증가하여 밝아졌으며 Cu, Fe에서는 감소하여 어두워졌다.  $a^*$ 값은 Al, Cu, Fe 후처리한 포가 무매염포 보다 감소하여 green방향으로 이동하였고,  $b^*$ 값은 Al에서 무매염포 보다 높아져 yellow방향으로 이동하였으며, Fe에서는 감소하여 blue 방향으로 이동하였다.

또한,  $FeSO_4$  후처리한 염색포에 탄산칼륨( $K_2CO_3$ )와 구연산( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )로 각각 처리하여 타닌의 정색 반응을 확인한 결과 탄산칼륨 처리포가 황갈색으로 나타나고 구연산 처리포가 황색으로 나타나 고사리 추출 염료가 tannin계임을 확인하였다. 이상의 결과를 종합하여 매염제 종류에 따라 다양한 색상을 나타내므로 본 연구에 사용된 고사리 추출염료는 타닌계 색소의 특징인 다색성 염료임을 확인하였다.

### 3.4 염색견뢰도

재배 고사리염료로 염색한 면직물의 염색견뢰도를 알아보기 위하여 욕비 1:100, 염액농도 500%(o.w.f), 염색온도 100°C, 염색시간 60분, 염욕의 pH 5.2에서 염색을 실시하였다.

Table 5는 염색한 면직물의 마찰과 세탁견뢰도의 결과를 나타낸 것이다. 마찰견뢰도는 건, 습 조건 모두에서 5등급의 매우 우수한 견뢰도를 나타내었으며, 세탁견뢰도는 알칼리 세제를 사용하였을 때 3-4급으로 나타났으며 천연염색 제품에 일반적으로 적용하고 있는 중성세제(애경, 울삼푸)를 사용하여 실험한 결과 4-5등급의 우수한 견뢰도를 보였다. 타닌을 함유한 울피를 천연매염제로 사용하여 달맞이꽃 염료로 염색한 연구에서 울피의 매염처리로 세탁견뢰도가 향상되었다<sup>18)</sup>. 그러므로 고사리로 염색한 면직물의 세탁 시에는 중성세제를 사용하는 것이 바람직하다.

Table 4. Effect of mordants on the  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ , h and  $\Delta E^*_{ab}$  values of cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

Mordants	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	h	$\Delta E^*_{ab}$
None	69.73	6.22	14.90	16.15	67.32	29.40
Al	71.00	2.60	15.05	15.28	80.19	27.80
Cu	64.90	3.86	17.89	18.30	77.82	34.55
Fe	61.23	1.04	11.22	11.27	84.71	34.73

\*bath ratio 1:100, 500%(o.w.f), 100°C/60min, pH 5.2

Table 5. Colorfastness to washing and rubbing of the cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

Color fastness	Washing				Rubbing			
	Alkaline		Neutral		Dry		Wet	
	Fade	Stain	Fade	Stain	Fade	Stain	Fade	Stain
Dyed cotton	3-4	4	4-5	5	5	5	5	5

**Table 6.** Colorfastness to perspiration and light of the cotton fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

Color fastness	Perspiration				Light
	Acidic		Alkaline		
	Fade	Stain	Fade	Stain	
Dyed cotton	4-5	4-5	3-4	3-4	2

Table 6은 염색한 면직물의 일광견뢰도와 땀견뢰도를 평가한 결과를 나타낸 것이다. 일광견뢰도의 경우 2등급으로 낮게 나타나 향후 견뢰도 증진을 위한 연구가 필요하다.

땀견뢰도의 경우 알칼리성 땀액에서는 변퇴색이 3-4등급, 오염이 3-4등급을 나타내었으며, 산성땀액에서 변퇴색이 4-5등급, 오염이 4-5등급으로 우수한 결과를 보였다.

### 3.5 고사리염색포의 기능성

#### 3.5.1 소취성

Table 7은 염색한 직물의 소취성 실험에 대한 결과를 나타낸 것이다. 표준백면포를 대조구로 하고 100℃에서 60분간 5회 반복 염색한 무매염포를 사용하였다. 일상생활에서 발생하는 악취에는 땀 냄새, 노인 냄새, 배설물 냄새, 담배 냄새, 쓰레기 냄새 등이 있다. 땀 냄새에는 암모니아, 초산, 이소발레르산 성분이 들어있고, 노인 냄새의 경우는 암모니아, 초산, 이소발레르산, 노네날(nonenal) 성분으로 되어 있다. 배설물 냄새는 암모니아, 초산, 메칠머르캡탄, 황화수소, 인돌 성분이 들어 있고 담배 냄새에는 암모니아, 초산, 아세트알데히드, 피리딘, 황화수소로 구성되어 있다. 쓰레기 냄새에는 황화수소, 메칠머르캡탄, 트리메칠아민, 암모니아 성분이 들어 있다.

**Table 7.** Deodorization rates of fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

Gas	Deodorization rates(%)	
	Control	Dyed cotton
Ammonia(NH <sub>3</sub> )	28.6	88.8
Acetic acid(CH <sub>3</sub> COOH)	34.1	78.0
Hydrogen sulfide(H <sub>2</sub> S)	16.2	24.3

그러므로 본 연구에서는 암모니아, 초산, 황화수소 가스에 대한 소취성 시험을 하였다.

Table 7과 같이 암모니아 가스(NH<sub>3</sub>)에서는 백면포가 28.6% 감소율을 나타내고 고사리 염색포가 88.8% 감소율을 나타내 암모니아 가스에 대한 소취성이 큰 것으로 나타났다. 초산가스(CH<sub>3</sub>COOH)에 대한 시험 결과는 백면포가 34.1%이고 고사리 염색포가 78.0%로 우수하였다. 또한 황화수소 가스(H<sub>2</sub>S)에서는 백면포가 16.2%이고 고사리 염색포가 24.3%로 나타나 고사리 염색포가 황화수소 가스에 대해서는 소취성이 없는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로 살펴볼 때 고사리 염색직물은 땀 냄새, 노인 냄새, 배설물 냄새, 담배 냄새의 성분인 암모니아와 초산에 대한 소취성이 우수하므로 땀에 오염되기 쉬운 속옷이나 잠옷, 침구류 등에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 3.5.2 자외선 차단성

자외선은 태양광에 포함된 가시광선 보다 짧은 파장의 빛으로 눈에 보이지 않는 빛이다. 파장의 범위에 따라 UV-A(320~400nm), UV-B(290~320nm), UV-C(200~280nm)로 나뉘며 이 중 UV-C는 대기 중에 오존층에서 대부분 차단되므로 실제로 일광에 포함되는 자외선은 주로 UV-A와 UV-B이다. 자외선의 95%를 차지하는 UV-A는 비가 오거나 흐린 날에도

**Table 8.** UV protection rate of fabrics dyed with *Pteridium aquilinum* extract

UV protection rate(%)					
Test Method: KS K 0850-2009					
Sample	UPF(SPF)*	T(UV-A)% <sup>**</sup> (315~400nm)	T(UV-B)% <sup>***</sup> (290~315nm)	UV-A <sup>****</sup> (315~400nm)	UV-B <sup>*****</sup> (290~315nm)
Control	3	32.9	31.6	67.1	68.4
Dyed cotton	27	5.8	3.2	94.2	96.8

\* ultraviolet protection factor

\*\*\*\* protection rate of UV-A

\*\* transmission rate of UV-A

\*\*\*\*\* protection rate of UV-B

\*\*\* transmission rate of UV-B

있으며 진피까지 침투하고 피부가 붉어지는 홍반증상으로 나타난다. 자외선의 5%인 UV-B는 여름철이나 맑은 날에 나타나고 표피에 자극을 주어 수포가 생기는 2도 화상을 일으킨다.

본 연구에서는 고사리 추출염료의 자외선 차단 효과를 살펴보기 위해 100℃에서 60분간 5회 반복 염색한 무매염포를 사용하였다. 자외선 차단율을 측정된 결과 Table 8과 같이 원포의 UV-A 차단율이 67.1%, UV-B 차단율이 68.4%이나, 고사리 추출염료로 염색한 직물은 UV-A에서 94.2%, UV-B에서 96.8%로 우수한 결과를 보였다. 고사리 염색포의 UPF는 27로 very good의 범주에 속해 자외선차단 효과가 우수하였다.

#### 4. 결 론

본 연구의 목적은 제주도 재배 고사리 폐기물로부터 추출한 염액의 색소성분을 분석하며 적정 염색 조건, 염색건뢰도, 매염제의 영향을 고찰하고 염색포의 기능성을 확인하여 폐자원의 활용가능성을 검토하는 것이다.

UV-Vis spectrum 분석, TLC 분석, FT-IR 분석 결과로 부터 고사리의 염료의 색소성분은 catechol tannin과 pyrogallol tannin의 혼합성분임을 확인하였다.

적정 염색조건은 염액농도 500%(o.w.f), 염색시간 60분, 염색온도 100℃, 염욕의 pH는 5.2로 나타났다. 염색회수에 따른 염착량은 5회 반복염색에서 높게 나타나서 반복염색이 효과적임을 알 수 있다. 매염제의 영향으로 색상이 변하였다. 세탁건뢰도는 알칼리 세제에서 3-4급으로 나타났으며 중성세제를 사용하였을 때 4-5급으로 우수하였다. 마찰건뢰도는 건식과 습식 모두 5급으로 매우 우수하였다. 땀건뢰도는 알칼리성 땀에서 3-4급, 산성 땀에서 4-5급으로 우수하였다. 일광건뢰도는 2급으로 나타났다.

암모니아 가스(NH<sub>3</sub>)와 초산가스(CH<sub>3</sub>COOH)에서 우수한 소취성을 보여 땀 냄새, 노인 냄새, 배설물 냄새, 담배 냄새의 제거에 효과가 있는 것으로 나타났다. 자외선 차단율은 UV-A 94.2%, UV-B 96.8%, 자외선차단지수(UPF) 27로 우수하였다.

이상과 같이 재배 고사리의 주산지인 제주도에서 폐기되고 있는 고사리 부산물을 이용하여 염색성을 검토해 본 결과 전반적으로 염색건뢰도가 우수하였고, 소취성 및 자외선 차단성이 우수하므로 기능성 천연염료로 이용가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

#### References

1. Rural Development Administration(RDA), "Standard Agriculture Textbook-158-Easy Natural Dye and Dyeing", Rural Development Administration, Seoul, pp.35-165, 2007.
2. J. S. Lee and G. E. Jeong, A Study on Natural Dye Having the Effects on the Atopic Dermatitis (Part I) -Bamboo Extract-, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(3), 189(2012).
3. J. S. Lee and H. J. Woo, A Study on Natural Dye Having the Effects on the Atopic Dermatitis (Part II) -Pine Needles Extract-, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(3), 196(2012).
4. M. Choi, D. I. Yoo, and Y. Shin, Pretreatment Process for Prodation of the Gromwell Colorant Powder, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(1), 18(2012).
5. J. H. Sul, S. C. Choi, and K. R. Cho, A Study on the Tannin Treatment of Silk Fabrics(III): Comparison Condensed Tannin with Hydrolyzable Tannin, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **7**(3), 60(1995).
6. S. J. Kim, Isolation of Tannins form the Stem Bark of *Prunus padus L.*, M.S. Thesis, Seoul National University, 2003.
7. D. H. Shin, J. S. Cho, and S. T. Jung, Study on Antioxidant Effects of Acorn(*Quercus acutissima Carruthers*) Component I, The Separation and Identification of Tannin Components from Acorn, *J. of the Korean Oil Chemists Society*, **10**(1), 1(1993).
8. S. Y. Kim, A Study on the Well-being Technique Natural Dyeing with Natural Resources( I) - Natural Dyeing of Cotton Fabric Using *Perilla Frutescens var. acuta*, *J. of the Korean Society for Clothing Industry*, **10**(5), 771(2008).

9. S. I. Moon, Fabric Dyeing with Walnut Hull, M.S. Thesis, Chonnam National University, 2002.
10. K. D. Pang, M. S. Kim, and M. W. Lee, Hydrolyzable Tannins from the Fruits of *Rubus coreanum*, *J. of the Korean Society of Pharmacognosy*, **27**(4), 366(1996).
11. G. E. Jung and J. S. Lee, Dyeability and Functionality of Bamboo Extracts(Part I)- Characteristics of Bamboo Extracts and Dyeing Properties of Cotton, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **35**(2), 206(2011).
12. K. H. Song, S. P. Mun, D. S. Kim, and Y. K. Hong, Dyeability with Silk Fabrics and Chemical Composition of Natural Dye Pinux<sup>TM</sup> Manufactured from *Pinus Radiate* Bark, *J. of the Korean Association of Human Ecology*, **18**(6), 1315(2009).
13. M. R. Han, Natural Dyeing of Fabrics with Guava(*Psidium guajava* L.) Leaf Extract, Ph.D. Thesis, Gyeongsang National University, 2011.
14. J. S. Jung, J. H. Sul, and J. D. Jang, Dyeing Properties of Silk Fabrics with *Pteridium aquilinum* Extract, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **37**(3/4), 364(2003).