세탁용수의 특성에 따른 코코아 오구의 세척성과 색상

정혜원[†] · 김효정

인하대학교 의류학과

Effect of Washing Solution Characteristics on the Removal and Color of Cocoa Stains

Haewon Chung[†] and Hyojeong Kim

Dept. of Clothing and Textiles, Inha University, Incheon, Korea

Abstract : Cocoa is a popular drink for children and contains healthy polyphenols however; a deep brown stain is left when cocoa is spilled over clothes. The main pigments in cocoa are anthocyanins that change in washing solutions with different alkalinity and metals. The removal and color changes in a cocoa stain after washing with various pH solutions and water hardness were studied. Alkalinity and the water hardness of washing solutions were important factors for the removal of cocoa stains. The removal of cocoa things in washing solutions without detergent was low (and even became negative after removal and darker) in solutions with a pH 9 and above. The cocoa stain was not removed and only the fabric color faded, although the cocoa stained cloth was washed with Korea tap water that has a pH of 7. The cocoa stain removal in detergent solutions was conspicuously higher than for only water. Even in detergent solutions, the cocoa stain removal decreased as water hardness increased. Cocoa stain removal was more effective and the color dimmest when the stained cloth was washed in a solution without the metal cations, and the bleach added with the detergent at a temperature of 40°C and for longer than 20 minutes. Effective and economical equipment for tap water softening for a washing machine should be developed and used to improve cocoa stain removal.

Key words: cocoa(코코아), washing solution(세액), soil removal(오구 세척성), color(색), CIEL*a*b*

1. 서 론

코코아는 아이들부터 성인까지 널리 음용되는 음료이며 폴리페놀을 다량 함유하고 있는데(Belitz & Grosch, 1999), 최근 폴리페놀은 항산화 기능으로 항암 및 노화방지 등 건강에 이로울 효과를 가져 폴리페놀 함유 식품에 대한 관심이 증가하고 있다. Lee et al.(2003)의 연구에서 코코아는 레드 와인보다도 더 많은 폴리페놀을 함유하므로 더 높은 항산화 효과를 지닌다고 하였다. 폴리페놀은 타닌과 페닐프로파노이드로 크게 분류되며 페닐프로파노이드에 속하는 플라보노이드는 우리 몸에서 산화생성물을 억제하여 혈관과 심장의 건강에 기여하여 성인병 뿐 아니라 부분적인 암의 발생도 낮추는 것으로 알려졌는데 코코아는 식품 중에서 플라보노이드 함량이 가장 많아, 건조 무게 중 12~18% 차지한다(Lamuela-Raventós et al., 2005). 코코아에 포함된 플라보노이드는 에피카테킨이 대략 35%이며 그 외에 카테킨과 그 oligomer 또는 polymer인 procyanidin, flavanol 등은 모두 무색 또는 옅은 황색을 띠지만 안토시아닌

은 조건에 따라 청, 적 또는 자색을 갖는다(Lamuela-Raventós et al., 2005; Peterson & Dwyer 1998; Wollgast & Anklam, 2000). 그러므로 코코아의 주 색소는 안토시아닌이며, 주요 안토시아닌은 cyanidin-3-β-D-galactoside, cyanidin-3-α-L-arabinoside 이다(Fig. 1).

안토시아닌의 색과 안정성은 flavilium 양이온 구조에 기인하며 pH, 금속이온, 산소, 수분, 열과 빛 등의 요인에 의하여 변색된다. 안토시아닌은 산성용액에서 flavilium 양이온 형태로 존재하나 중성에서는 중성 분자, 알칼리에서는 음이온의 형태를 지니고, 금속과는 착화합물을 형성하며, 형성된 착화합물은 색의 안정성에 기여한다(Castanedaovando et al., 2009). 그러므로 의복에 묻은 코코아 오구를 제거하기 위한 세탁과정 중 세탁용수에 포함된 경수 성분인 Ca²⁺이온과 Mg²⁺이온의 농도는 코코아 색소인anthocyanin의 색상에 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

일반적으로 식물성 천연염료는 대부분 물에서 음이온성으로 용액의 pH에 따라 최대 흡수파장이 달라지는 것과 같이(Han & Lee, 2011) 코코아의 색도 pH에 따라 변하는데 코코아의 원료인 코코아 원두의 색은 보라색을 띠는 옅은 갈색이나 가공 중 발효와 알칼리화 과정에서 갈색으로 된다(Varnam & Sutherland, 1994). 코코아의 색은 pH 5.4~5.8에서는 본래의

[†]Corresponding author; Haewon Chung
Tel. +82-32-860-8133, Fax. +82-32-865-8130
E-mail: hwchung@inha.ac.kr

Fig. 1. Cocoa anthocyanins.

열은 갈색, pH 6.8~7.2의 약알칼리성에서는 짙은 갈색, pH 7.2~7.5는 짙은 홍갈색, pH 7.5~8.1에서는 검붉은 색이다 (“Cocoa Powder”, 2011). 알칼리도가 높으면 색이 짙어지고 원래 코코아의 신맛과 쓴맛을 줄여 맛이 좋아지고 또한 용해도가 증가되므로 코코아 제조 과정에서는 알칼리도를 높이기 위해 소다를 첨가한다(Corriher, 2007). 이와 같이 코코아의 pH에 따른 색상 변화는 식품에 이용하기 위하여 주로 pH 5~8의 범위에서 연구되었다.

직물에서 안토시아닌의 색상에 관련되어서는 주로 천연 염색의 측면에서 연구되었는데 Lee et al.(2002)은 흑색의 유색미 속겨에 있는 안토시아닌 색소의 추출 온도, 염색 온도, pH 조건 등을 달리하여 견직물에의 염색 가능성을 제시하였으며, Lee et al.(2005)은 검정콩의 안토시아닌 색소를 다섬 교직포에서의 염색 시간, 온도, pH등을 달리한 염색 조건에서의 색상을 연구하였다. Ko et al.(2000) 등은 포도 과피의 안토시아닌을 추출하여 면, 견, 모, 나일론 등에서 염색성을 검증하는 등 대부분 안토시아닌의 염색성에 관해 연구하였다. 이들 연구를 통해서도 알 수 있듯이 안토시아닌 색소가 의복에 묻으면 진한 색상으로 비교적 제거가 어려운 것임을 예측할 수 있다. 색소오구의 제거에 관한 연구로 Chung & Kim(2011)은 와인오염포를 세탁 시 경도와 알칼리도가 높아지면 색상이 진해짐을 보고한 것이 있을 뿐이다. 와인 오구 색소의 주성분도 안토시아닌이지만 와인오구는 수용성의 상태로 부착되어 있어 비교적 세척율이 높은 편이나, 코코아 오구는 물에 분산된 상태이며 색상이 진하여 얼룩이 묻으면 눈에 쉽게 드러나고 와인 얼룩보다는 제거가 어려울 것으로 예측된다. 지금은 가정에서 대부분 세탁기를 사용하여 세탁하므로 사소한 얼룩이 부착되어도 세탁을 하는 경우가 많다. 그러므로 진한 색의 코코아오구가 오염되면 세탁을 할 경우가 많을 것이므로 여러 수용액의 세탁 조건에서 코코아 오구의 색상 변화 및 거동에 대한 연구가 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 시판되는 코코아 오염포가 세탁 용액의 경도 0 ppm부터 유럽의 세탁 시험 표준 경도인 250 ppm까지, pH변화는 일반적으로 과즙 등의 색소 오구는 산성으로 처리하도록 권유하므로(“Stain removal”, 2011) pH4 부터 일반 세제 사용시의 pH11 까지의 조건에서 세척성, 색상변화와 함께 그

원인을 조사하고 효과적으로 제거할 수 있는 세탁 조건을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 오염포 및 시약

오염포로는 IEC 60456의 가정용 세탁기시험에 사용되는 표준 오염포 중의 하나인 면직물의 코코아 오염포(EMPA 112, EMPA Testmaterialien AG)를 사용하였으며, 경수용액에서 코코아가 흡착하는 경수의 양을 알아보기 위하여서는 시판되는 분말 코코아(Hersey, USA)를 사용하였다.

세제는 시판되는 드럼세탁기 용 파우더 세제(Persil, Henkel)를 사용한 세제 1은 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제, 제올라이트, 효소, 산소계표백제, 표백활성화제 tetraacetylenediamine(TAED)이 포함되어있으며, 세제1과 동일 성분이지만 표백제와 표백활성화제인 TAED가 포함되어 있지 않은 세제2는 (주)청산화학에서 제공받아 사용하였다. 또한 표백제는 주성분이 과탄산나트륨으로 드럼세탁기 전용의 파우더 타입인 옥시크린 드럼(옥시 레킷벤키저)을 사용하였다. 세탁 용수의 경도조절용의 염화칼슘, 황산 마그네슘 7수화물, 탄산수소나트륨과 pH조절 용의 글리신, 아세트산, 수산화 나트륨은 시약 일급을, 경도 측정에 필요한 0.08 M EDTA, 0.8 M EDTA 용액, 완충용액, 지시약은 경수 측정용 시약(Hach)을 사용하였다. 세제 외에 경수연화 목적으로 제올라이트 4A(Chalco, China)를 따로 사용하였으며 물은 모두 증류 후 이온교환수지를 통과시킨 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 세탁

코코아 오염포의 세탁은 Launder-o-meter에서 세척병에 5 cm×10 cm로 자른 오염포 1매, 스테인레스 구슬 10개, 세액 100 mL를 넣고 20°C 또는 40°C에서 20분간 세탁하고 세탁용수와 같은 각각 100 mL의 물로 상온에서 2회 행군 후 공기 중에서 건조하였다. 세제농도는 세제1은 권장 농도인 1.35 g/L, 세제2는 표백제와 표백활성화제의 농도를 고려하여 1.22 g/L, 표백제는 0.67 g/L로 동일 조건에서 4회 이상 반복 실험하였다.

세탁용수의 경도변화는 0, 30, 60, 100, 250 ppm이었으며, 각 경도의 세탁용수 제조방법은 가정용 전자기기의 성능 평가를 위한 IEC 60734를 따랐으며, 이는 실제 물의 경수 성분비율을 모방한 것으로 물 비로 CaCl_2 : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $\text{NaHCO}_3 = 3:1:5.3$ 이었다.

세탁 용수의 알칼리도가 오염포의 색상에 미치는 영향을 알아보기 위해서 사용한 완충용액은 0.2 M의 Glycine 500 mL에 pH4는 acetic acid 100 mL, pH 7, pH 9, pH 11은 각각 0.2 M의 NaOH 용액 1 mL, 45 mL, 500 mL를 가하고 총 액량이 2 L가 되도록 증류수를 첨가하여 제조하였다.

2.3. 세척성 및 색상 측정

코코아 오염포의 세척 전후의 색상 변화는 색차계(Color-Eye 2180, Macbeth)로 D65광원과 10° 관찰자 조건으로 CIEL^{*}a^{*}b^{*} 값을 측정하였으며 세척성은 파장 540 nm에서 측정한 K/S 값으로부터 산출하였다.

2.4. 코코아 오염포의 표면 관찰 및 오구에 부착한 경수성분 조사

세척 전 후 포에서 코코아 오구의 부착 상태를 확인하기 위하여 시료를 백금으로 코팅한 후 가속 전압 15 KV, 400배의 배율로 주사전자현미경(SEM, S-4200, Hitachi)으로 관측하였다. 또한 경수용액에서 세척하였을 때에 경수 성분이 코코아 오구와의 결합여부를 확인하기 위하여 SEM과 함께 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EX-350 HORIBA)로 오구 부위에서 경수성분을 조사하였다.

2.5. 코코아와 결합한 경수성분의 양 측정

경도가 다른 용액에서 코코아가 흡착하는 경수성분의 농도를 조사하기 위하여, 경도 0 ppm, 60 ppm, 250 ppm의 경수와 pH 4, 7, 9, 11의 용액에 코코아 농도 0.5%가 되도록 가하여 코코아 입자와 경수성분의 반응이 잘되도록 항온진탕기(B 8-51, JEIO Tech)에서 20°C, 120 rpm으로 20분 동안 진탕한 후

여과지(No.2, Avante)를 사용하여 여과하고 증류수로 충분히 수세한 후 여과된 코코아를 110°C에서 2시간 건조하여 건조된 분말 코코아를 채취하였다. 건조된 코코아 분말은 HNO_3 : HClO_4 : $\text{HCl} = 6: 2: 1$ 혼합액 9 mL에 0.3 g을 녹여 24시간 동안 방치하고 280°C 이상으로 가열하여 산을 제거한 후 남은 용액에서 분말 코코아와 결합한 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온의 농도를 AAS(Atomic Absorption Spectrometer, Aanalyst 400, Perkin Elmer)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물의 pH와 경도의 영향

세탁용수의 pH에 따른 코코아 오염포의 세척성과 색상 변화를 알아보기 위하여 pH 4, 7, 9, 11의 용액에서 세척하였으며, 이때 경도의 영향도 함께 확인하려고 증류수, 우리나라 수도수, 세탁기 시험 시 유럽의 표준 경도인 250 ppm으로 제조한 용액에서 20°C와 40°C에서 세척하였을 때의 세척성은 Fig. 2, CIE a^{*}값과 b^{*}값은 Fig. 3에 제시하였다. 여기서 세척성과 함께 CIE a^{*}b^{*}값으로 표시한 이유는 L^{*}값은 백도로 세척성과 매우 높은 상관성을 보이며, a^{*} 값과 b^{*}값을 통하여 색상 변화를 알아볼 수 있기 때문이다. 코코아 오염포를 pH가 다른 물만으로 세척하였을 때의 세척효과는 매우 나빠서 20°C로 세탁 시에는 산성과 중성인 pH 4와 pH 7에서만 세척성이 0~7%이며 알칼리인 pH 9, pH 11에서는 세척성이 음의 값으로 세척 전보다도 더 어두워 졌다.

pH 4와 pH 7에서는 경도가 다른 물에서 세척성의 차이가 거의 없으나 pH 9와 pH 11에서는 증류수, 수도수 심한 경수로 갈수록 세척성이 크게 저하되어 pH 9에서는 -9%~25%, pH 11에서는 -43%~83%로 큰 차이가 있다. 이로부터 알칼리는 코코아 오염포의 세척성을 크게 저하시키는데 경도가 높아질수록 그 효과는 더 나빠짐을 알 수 있다. 일반적으로 옷에 얼룩이 생기면 그 부분만 우선 물로 씻어내는 경우가 많은데 우리나라의 수도수는 경도 50~70 ppm이며 pH 7 내외이므로

Fig. 2. Removal of cocoa from cotton cloth in waters with pH ranging from 4 to 11. DI(deionized water, hardness 0 ppm), Tap(hardness 6 ppm), Hard (hardness 250 ppm)

Fig. 3. CIE a^* , b^* values of the cocoa soiled cloth washed in waters with pH ranging from 4 to 11.

코코아가 오염되었을 경우에는 물로 씻어도 코코아 얼룩이 제거되지 않음을 알 수 있다. 세척온도 40°C에서는 20°C보다 세척성이 약간 증가하여 증류수에서는 pH 11에서만 세척성이 음의 값이었다. pH 11에서 경수 성분을 포함한 수도수와 심한 경수는 40°C의 세척성이 20°C보다 더 낮는데 이는 일반적으로 온도가 높아지면 반응성이 커지는데 경수성분과 알칼리도가 높은 조건에서 이들의 반응이 커지며 결합이 촉진되어 오히려 세척성에 부정적인 영향이 커진 것으로 보인다. 이상에서 볼 때 코코아 오염포를 물만으로 세탁하는 것은 세척효과를 기대할 수 없음을 알 수 있다.

세탁 용수의 pH가 4, 7, 9, 11로 변화될 때에 색상의 변화인 CIE a^* 값, b^* 값은 Fig. 3과 같다. 여기서 화살표의 시작점은 pH 4이며 끝 쪽이 pH 11이다. CIE a^* 값, b^* 값은 세척성보다는 변화가 적는데, 20°C에서 a^* 값은 모든 용수에서 pH 9의 값이 약간 낮고 b^* 값은 pH 7의 값이 낮았으며, pH 11에서는 수도수와 심한 경수에서 오염포보다도 a^* , b^* 값이 더 커 색상이 진해짐을 알 수 있었다. 그러므로 코코아 오염포를 pH와 경도가 높은 물만으로 세탁 시에는 색이 더 진해짐을 알 수 있었다. 40°C에서 세탁 시에도 20°C와 비교하여 a^* , b^* 값이 약간 적으나 그 차이는 매우 적었다.

금속이온은 안토시아닌 색소에 영향을 미치는 것으로 알려졌다(Okamoto, 2006) 경도 250 ppm용액의 금속성분의 조성을 Ca^{+2} , Mg^{+2} , $Ca^{+2}:Mg^{+2}=3:1$ 로 달리한 용액에서 코코아 오염포의 세척성을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 경수의 금속성분 즉 Ca^{+2} 이온과 Mg^{+2} 이온에 따른 세척성의 차이는 없었으며, 20°C에 비하여 40°C의 세척성이 약간 증가하였어도 그 정도는 매우 적었다. 코코아 오염포의 세척성이 매우 낮은 원인을 알아보기 위하여 세탁 전 오염포, 증류수 또는 250 ppm의 경수로 세탁한 후 코코아 오구가 직물에 부착되어있는 형태를 SEM으로 관찰하고 표면에 있는 성분을 조사한 결과를 Fig. 5

Fig. 4. Soil removal of the cocoa soiled cloth washed in hard water (250 ppm) containing the metal ions.

에 제시하였다. 오염포에서는 비교적 입자의 크기가 큰 코코아가 섬유를 둘러싼 듯이 보이나 증류수 또는 250 ppm경수로 세탁한 경우에는 오히려 직물 표면에 코코아 입자가 더 많이 보인다. 이는 직물내의 섬유 사이에 있던 코코아입자가 표면으로 이동하고 표면에 덩어리 입자로 있던 것도 크기가 작게 나뉘어져 코코아 입자가 섬유표면에 더 밀집되어 부착된 것으로 보인다. 하지만 증류수로 세탁하였을 때에는 입자가 분리되어 있으나 250 ppm의 경수로 세탁 한 후에는 입자들이 서로 엉켜 보이는데 이것은 경수성분에 의해 코코아 입자가 결합된 것으로 보인다. 코코아의 대표적 브랜드의 하나인 허쉬 코코아는 1 스푼 즉 5g에 지방 0.5g, 섬유소 2g을 포함한 총 탄수화물 3g, 단백질 1g, 철분 등을 포함한다고 하였다(Hershey's Cocoa, 2010). EDX스펙트럼은 측정 점에서의 성분을 나타내는데 섬유에 부착된 코코아 오염을 EDX로 원소 분석결과에서 면 섬유

Fig. 5. SEM and EDX spectra of cocoa-soiled cloth.

와 코코아의 주된 원소는 C, O이며, 그 외 대표적인 피크가 Fig. 5에 표시되었다. 증류수로 세탁 시에는 나타난 칼슘은 식물의 세포에 다량 존재하는 원소이며, 황은 단백질에서 기인한 것으로 사료된다. 하지만 경수로 세탁한 포에서는 칼슘피크가 나타나 경수세탁과정에서 코코아 오구에 물의 칼슘이 침착되었음을 보여준다.

증류수, 60 ppm, 250 ppm의 물에 코코아를 0.5% 녹인 후 코코아 분말을 여과지로 거르고 충분히 수세한 후 건조하였을 때에 코코아와 결합한 Ca^{+2} 이온, Mg^{+2} 이온의 농도를 AAS로 측정한 결과를 Fig. 6에 제시하였는데, 원래의 코코아 분말이 함유한 Ca^{+2} 이온 1.76 mg/g, Mg^{+2} 이온은 6.53 mg/g이었다. 그러나 코코아를 증류수에 녹인 후 검출된 양은 Ca^{+2} 이온은 1.74 mg/g으로 원래의 코코아 분말이 함유한 칼슘이온의 양과 거의 같으나, Mg^{+2} 이온은 2.29 mg/g으로 물에 일부 용해되어 빠져나간 것으로 보인다. 경도가 증가된 용액에 용해할 때 결합한 Ca^{+2} 이온과 Mg^{+2} 이온의 농도가 증가하였지만, 경수 중 농도 Ca^{+2} : Mg^{+2} = 3:1이므로 증가율도 Ca^{+2} 이온이 더 높다. Mg^{+2} 이온은 250 ppm의 경도에서도 4.75 mg/g으로 원래의 코코아 분말이 함유한 Mg^{+2} 이온 농도보다도 적어 역시 일부 용해됨을 알 수 있다.

pH가 다른 용액 즉 pH 4, 7, 9, 11 용액에서 코코아분말과

Fig. 6. Amounts of metal ions bound to cocoa powder in water with different water-hardness.

결합한 Ca^{+2} 이온과 Mg^{+2} 이온의 양을 측정한 결과는 Fig. 7과 같다. pH가 증가할수록 양이온인 Ca^{+2} 이온과 Mg^{+2} 이온의 흡착량이 증가하며, 여기서도 Ca^{+2} 이온이 Mg^{+2} 이온보다 증가량이 컸다. pH가 증가하면 용액 중 음전하가 커지므로 양이온인 Ca^{+2} , Mg^{+2} 이온의 흡착이 많아졌다. 즉 경도가 높은 용수로 세

Fig. 7. Amounts of metal ions bound to cocoa powder in water (250 ppm hardness) at different pH.

타하면 코코아와 결합하는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 영향이 커지며, 또한 pH가 높아질수록 더욱 금속이온과의 결합량이 많아지는 것이 확인되었다.

3.2. 세제용액에서의 경도의 영향

경도가 다른 물에 세제를 용해하여 20°C와 40°C에서 코코아 오염포를 세탁 한 후의 세척성은 Fig. 8과 같다. 앞에서 살펴본 바와 같이 물만으로 세탁하였을 때의 세척성은 매우 낮으나 세제를 사용하였을 때의 세척성은 크게 증가하였다. 모든 세제 용액에서 경도 0 ppm의 세척성이 가장 좋으며 경도가 높아질수록 세척성은 떨어졌고, 표백제가 포함된 세제1로 250 ppm의 경수에서 세탁 시에는 오히려 물보다 세척성이 낮았다. 0 ppm에서 50 ppm으로 변화 시 즉 경수 성분이 첨가되면 세척성의 저하가 커서 경수 성분의 양과 함께 경수 성분의 유무가 코코아 오염포의 세척성에 크게 영향을 미침을 알 수 있다. 색소오구의 제거에는 표백제의 효과가 크므로 코코아 오염포를 표백제만의 용액으로도 세탁하였는데, 0 ppm의 증류수를 제외하고 경수성분이 있으면 오염포보다도 K/S 값이 더 낮아 오히려 음

의 세척 효과를 나타내었으며, 경도가 높아질수록 세탁포의 반사율이 더 낮아졌다. 산소계표백제가 작용하기 위해서는 온도와 시간이 필요한데 20°C에서 20분간 세탁은 표백제가 작용할 수 있는 조건이 되지 못하고 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온은 과산화물의 작용을 안정화하여 표백작용을 방해하고(Hamalainen et al. 2007), 표백제인 과탄산나트륨과 Ca^{2+} 이온이 불용성의 불용성의 탄산칼슘을 생성하고, pH 10.7의 알칼리 용액으로 작용함으로써 세척성이 향상되지 못하는 것으로 해석된다. 표백제만으로 세탁하였을 때보다 세제로 세탁하였을 때에 세척성의 증가가 큰데 이는 세제에 포함된 계면활성제가 코코아 입자를 식물에서 제거하고 또한 세제에 포함된 계면활성제, 고분자화합물 등이 세척과정에 식물에서 떨어진 코코아 입자의 분산을 도와 재오염을 막고, 제올라이트가 칼슘이온과 결합하여 코코아와 반응하는 것을 어느 정도 차단하기 때문일 것이다. 경도 250 ppm에서는 표백제가 첨가되지 않은 세제 즉 세제2나 표백제가 첨가된 세제에 표백제를 더 첨가하여 표백제의 농도가 아주 높은 경우가 표백제가 첨가된 세제 즉 세제1을 사용하였을 때보다 효과적인 것은 매우 특이한 현상이지만 위에서 설명한 것과 같이 알칼리성의 효과와 표백효과가 상반되기 때문으로 해석할 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 색소오구의 제거에는 표백제의 작용이 가장 중요한 것으로 생각할 수 있지만 코코아오구의 제거는 세제의 작용이 매우 중요함을 알 수 있다.

세척온도가 40°C로 높아지면 모든 세제, 모든 경도에서 세척성이 크게 향상되었는데 경도가 낮을수록 표백제의 작용이 크게 향상 되어 표백제 포함세제와 표백제만의 용액의 세척성의 증가가 크며, 40°C의 0 ppm용액에서는 표백제만의 세척성도 매우 좋으나 경수 성분이 포함되고, 경도가 높아지면 세척성이 크게 감소하였다. 그러므로 0 ppm의 용액에서는 표백제의 효과가 뚜렷함을 알 수 있다. 40°C의 세제용액에서는 20°C 보다 경도에 따른 차이가 적었다.

코코아 오구의 효과적인 제거를 위해서는 세탁 용수에 경수 성분이 없고, 온도 40°C에서 세제와 함께 표백제를 첨가하여 사용하는 것이 효과적이며, 표백제의 작용을 더 높이기 위해서는 세탁시간을 늘이는 방법도 효과적일 것으로 보인다.

Fig. 8. Removal of cocoa stains from cotton cloth in washing solutions at different water hardness.

Fig. 9. CIE a^* , b^* values of the cocoa soiled cloth washed in the various washing solutions with pH ranging from 4 to 11.

코코아 오염포를 각 세제용액에서 세탁 한 후 색상 변화를 CIE a^* , b^* 값으로 Fig. 9에 나타내었는데, 앞에서와 같이 0 ppm이 화살표의 시작점이고 머리 쪽이 250 ppm의 용액으로 세탁한 경우이다. 코코아는 갈색으로 0 ppm의 연수에 세제를 가한 용액으로 세탁하면 a^* 값보다 b^* 값이 크게 감소하여 황색기가 없어짐을 알 수 있다. 세척성과 마찬가지로 표백제만의 용액으로 세척하였을 때에 a^* , b^* 값의 저하가 가장 적었으며 20°C에서 100 ppm이상의 경도에서는 물만으로 세탁 하였을 때보다도 a^* , b^* 값이 크며, 250 ppm에서는 오염포와 유사한 a^* , b^* 값을 보였다. 세제를 사용하였을 때에는 낮은 경도에서는 a^* , b^* 값이 거의 비슷하나 250 ppm의 세액에서는 표백제가 있는 세제1과 세제1에 표백제를 더 첨가한 경우의 a^* , b^* 값이 표백제가 없는 세제2 보다 더 높아 진한 색이었다. 40°C의 a^* , b^* 값은 20°C의 값보다 낮으며 세제 용액에서 경도가 높아져도 a^* , b^* 값의 증가가 적었다. 하지만 표백제 만의 용액은 0 ppm에서는 a^* , b^* 값이 낮으나 경도가 증가할수록 a^* , b^* 값의 증가가 매우 크므로 표백제의 사용 시에는 특히 경수 성분의 제거에 유의해야 함을 알 수 있었다.

경수 성분이 세척성을 저하시키므로 경수 성분의 제거 효과를 살펴보기 위하여 250 ppm의 경수에 제올라이트를 첨가하여 세척성을 조사한 결과는 Fig. 10과 같다. 제올라이트는 불용성이나 경수 중의 Ca^{+2} 이온과 이온교환으로 세척 방해 작용을 감소시키는데, 250 ppm의 물과 250 ppm의 세제1 용액에 제올라이트를 첨가하여 세척성을 비교하였다. 20°C와 40°C의 물에서는 제올라이트를 첨가하면 오히려 세척성이 떨어지는 경향을 나타냈는데 이는 250 ppm의 물은 pH가 5.8이나 제올라이트 첨가 시엔 pH가 10으로 크게 높아짐으로써 경도가 저하되는 효과를 상쇄하고 오히려 색상이 더 진해지는 경향을 보인다. 하지만 세제1의 250 ppm 경수 용액에 제올라이트를 첨가하면 세척성은 향상되었는데, 이는 세제1의 250 ppm 경수 용액의 pH

Fig. 10. Soil removal of the cocoa soiled cloth as a function of the amount of zeolite added.

는 10.2로 여기에 제올라이트를 첨가하여도 pH는 변화되지 않고 경수 성분이 제거되어 세척성이 향상되었다. 경수용액에 제올라이트를 첨가 시 용액 중 Ca^{+2} 이온의 농도 변화를 조사하기 위하여 250 ppm 경수에 제올라이트를 0.2, 0.4 g/L 더 첨가하여 20°C에서 60 rpm으로 20분간 교반한 후 0.45 μ m micropore filter (Milted)로 여과하여 atomic absorption spectrophotometer(AAS)로 측정하였다. 이때, Ca^{+2} 이온의 농도는 제올라이트를 첨가하지 않은 250 ppm의 물에는 76.6 mg/L이었으며, 세제1 만의 용액에는 이미 0.2 g/L의 제올라이트를 함유하고 있어 이 때에는 44.2 mg/L, 제올라이트를 0.2 g/L 첨가 시엔 39.1 mg/L, 0.4 g/L의 제올라이트 첨가 시엔 31.4 mg/L였다. 이와 같이 제올라이트의 농도가 비례적으로 증가하여도 물 속의 Ca^{+2} 이온의 농도는 비례적으로 감소되지 않고 감소율이 저하되었는데 이는 세척성의 증가와 같은 경향이라 할 수

있다. 제올라이트를 첨가 시에도 물과 세제1 용액 모두 20°C 보다 40°C에서 세척성이 향상되었으며, 물보다는 세제1 용액에서의 세척성이 더 크게 증가하였다. 이는 온도 증가 시 경수 성분의 활동성이 증가하여 제올라이트와의 이온교환 반응이 더 증가됨과 함께 세제 성분의 작용도 증가하기 때문으로 보여진다.

4. 결 론

폴리페놀의 함량이 높아 건강음료이나 색상이 짙은 코코아의 주색소는 안토시아닌으로 의복에 오염되면 짙은 색의 얼룩이 남게 된다. 이 코코아오구를 제거하기 위한 세탁용액의 pH와 경도를 달리하였을 때의 색상 변화와 세척성을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

세탁용액의 pH가 코코아 오구의 세척성에 미치는 영향을 매우 컸으나, 물만으로 세척 시에는 pH가 변화하여도 거의 세탁효과를 기대할 수 없었다. 물에서 pH7은 세탁포도 오염포와 차이가 없었으며, pH 9, 11에서는 오히려 오염포보다 색이 더 진해지고 특히 경도가 높아지면 더욱 세척성은 나빠졌다. 한편 물에서 pH에 따른 색상 CIE a*, b*값의 변화는 비교적 적으나 경도가 높고 pH11 용액에서는 a*, b*값이 오염포보다도 커서 색이 진했다. 세척 온도가 20°C에서 40°C로 상승 시 물만으로는 세척성은 약간 증가하는 경향을 보이나 효과적이지 못하였다. 물로 코코아 오구포를 세척하면 직물 표면에 오염포보다도 더 작으며 많은 입자가 분포되어있고 경수로 세척하였을 때에는 오구 상에 경수 성분이 흡착되어있는 것이 확인되었다. 코코아 분말도 물에서 경도가 높아지면 더 많은 경수 성분이 코코아와 결합되고, 특히 pH가 높아지면 결합되는 경수 성분이 현저히 증가하였다.

세제용액에서는 물보다 세척성이 현저히 증가하였는데, 경도 0 ppm에서의 세척성이 가장 좋고 CIE a*, b* 값도 가장 낮았다. 하지만 경도가 증가하면 세척성이 크게 감소하였으며 특히 표백제만을 사용하였을 때는 경도 0 ppm의 연수에서 20°C 보다 40°C에서 세척성이 크게 증가하나 경도 증가와 함께 급격히 세척성이 감소하였다. 세제용액으로 세탁 시 a*값보다 b*값이 크게 저하되었다. 또한 경수 성분의 제거를 위하여 제올라이트를 첨가하며 세척성이 증가하여도 첨가한 양에 비례하여 증가되지는 않았다. 코코아 오구는 색소 성분임에도 표백제 만으로는 효과적으로 제거되지 못하였으며 세제와 함께 사용하는 것이 절대적으로 필요하다.

코코아 오구의 효과적인 제거를 위해서는 경수 성분을 포함하지 않고 pH를 낮추는 것이 바람직하나, 세제와 표백제의 첨가로 pH10.5 내외가 불가피한 실정이다. 우리가 사용하는 수도물은 pH 7이며 50~70 ppm의 경수를 포함하는데 이 수도물로 세탁 한 세탁포는 색상이 오염포와 같으므로 코코아 오구를 우리나라의 수도물로 행구는 것은 전혀 의미가 없고 연수의 사용이 권장된다. 최근 목욕 또는 샤워용의 연화기가 사용되고 있는데 색소오구인 코코아의 효과적인 제거를 위해서는 세탁용으

로도 이와 같은 경제적인 연수화 방법의 개발이 필요함을 알 수 있다. 또한 코코아 오구의 제거율을 높이기 위해서는 세제와 함께 사용하는 표백제의 농도를 높이고 이의 활성화를 높이기 위해 온도 40°C에서 세탁시간을 늘이는 것이 필요하다.

References

- Belitz, H. D., & Grosch, W. (1999). *Food Chemistry*. Heidelberg: Springer.
- Castanedaovando A., Pachecoherandez, M., Paezherandez, M., Rodriguez, J., & Galanvidal, C. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food chemistry*, 113(4), 859-871.
- Chung, H., & Kim, H. (2011). Effects of alkalinity and hardness of washing solutions on the color and removal of red-wine soil. *Textile Science and Engineering*, 48(6), 331-339.
- 'Cocoa powder, composition'. (2010, June 7). Retrieved December 5, 2011, from <http://www.hersheys.com/nutrition-professionals/cocoapowder/composition/natural-alkalized.aspx>
- Corriher, S. O. (2007, October 11). The elements of chocolate; Cocoa, ACS Chocolate workshop now on line. The American Chemical Society. Retrieved 2011, December 20, from html
- Hamalainen, H., Aksela R. & Rautiainen J. (2007). Silicate-Free peroxide bleaching of mechanical pulps: Efficiency of polymeric stabilizers. *Silicate-Free Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps: Efficiency of Polymeric StabInternational Mechanical Pulping Conference*, 215-236.
- Han, M. R. & Lee, J. S. (2011). Natural dyeing of fabrics with guava(Psidium guajava L.) leaf extract- Characteristics of guava(Psidium guajava L.) leaf extract and dyeability with silk fabrics-, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 13(5), 778-789.
- 'Hershey's Cocoa, Nutrition information'. (2010, June 7). Retrieved December 7, 2011, from <http://www.hersheys.com/pure-products/hersheys-cocoa/natural-unsweetened.aspx>
- IEC 60456 Ed. 5.0 (2010). Clothes washing machines for household use-Methods for measuring the performance. International Electrotechnical Commission.
- IEC 60734 Ed. 3.0 (2001). Household electrical appliances - Performance - Hard water for testing. International Electrotechnical Commission.
- Ko, Y. S., Lee, H. J., & Yoo, H. (2000). Fabric dyeing using anthocyanin pigment from grape skin. *The Journal of Korean Home Economics Association*, 38(11), 127-135.
- Lamuelaraventós, R. M., Romeróperez, A. I., Andrés-lacueva, C. & Tornero, A. (2005). Health effects of cocoa flavonoids. *Food Science and Technology International*, 11(3), 159-176.
- Lee, H. J., Yoo, H., Rhie, J. S., & Kim J. H. (2002) Silk dyeing method in natural pigments- In case of Korean colored rice bran. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 26(2), 263-269.
- Lee, K. N., Yeom, S. K., & Kim, S. H. (2005). Study on the dyeing of natural anthocyanin in black bean. *The Korean Society of Dyers and Finishers 2005 Spring Conference Proceeding*, pp. 122-127.
- Lee, K. W., Kim, Y. J., & Lee, H. J. (2003). Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(25), 7292-7295.
- Peterson, J., & Dwyer, J. (1998). Flavonoids: Dietary occurrence and

- biochemical activity. *Nutrition Research*, 18(12), 1995-2018.
- 'Stain removal'. (2011, April 22). Retrieved December 7, 2011, from .co.kr/nbbs/bbs.normal.gry.screen?p_bbs_id=N10090&p_message_id=11638694
- Takeda, K. (2006). Blue metal complex pigments involved in blue flower color. *Proceedings of Japan Academy, Series B*, 82(4), pp. 142-154.
- Varnam, A. H., & Sutherland, J. (1994). *Beverages: technology, chemistry and microbiology*. New York: Chapman & Hall.
- Wollgast, J., & Anklam, E. (2000). Review on polyphenols in Theobroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International*, 33(6), 434-447.

(2012년 1월 17일 접수/2012년 3월 26일 1차 수정/2012년 3월 26일 게재확정)