

〈研究論文(學術)〉

자초 추출물에 의한 견 섬유의 염색성 및 항균·소취성

한명희

혜전대학 텍스타일디자인과
(2000년 7월 27일 접수)

The Dyeability and Antibacterial · Deodorization Activity of Silk Fabrics by Gromwell Extracts

Myeong Hee Han

Dept. of Textile Design, Hyejeon College, Hongsung, 350-702 Korea
(Received July 27, 2000)

Abstract—Silk fabrics were dyed with Gromwell extracts after mordanted with various mordants and their dyeability, antibacterial · deodorization activity, fastness and change of surface color were investigated. Silk fabrics were mordanted at 60°C for 30 minutes and subsequently dyed at 40°C for 30 minutes. The dye-uptake of silk fabrics increased with the concentration of Gromwell extracts and mordants. Surface color of silk fabrics changed differently according to the type of mordants used. Antibacterial and deodorization activities of silk fabrics dyed with Gromwell extracts were good. Cu mordant was more effective for deodorization activity. Dyed silk fabrics showed poor light fastness but good dry-cleaning and perspiration fastness.

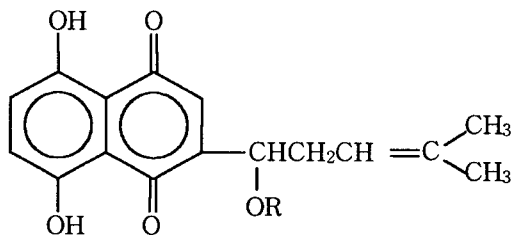
1. 서 론

최근에 일반 소비자들의 건강에 대한 관심이 높아지고 있고 날로 심각해지는 환경오염 문제를 해결하기 위해서는 섬유 산업 특히 염색 분야에서 염색 폐수 및 합성 염료와 조제의 사용에 의한 수질 오염 등 환경 오염을 유발시키는 종래의 합성 염료를 대체하는 천연 염료의 개발등이 시급하고 이에 관한 많은 연구가 진행되고 있다^{1,2)}. 천연 염료는 환경 친화적이며 합성 염료로는 표현하기 어려운 자연스러운 색상을 나타낼 수 있고, 다색성 염료의 경우에는 색상의 재현성이 문제가 되지만

매염제를 이용하면 기본 색상을 다양하게 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 항균성, 소취성, 항알레르기성 등 합성 염료에는 없는 다양한 기능성^{3,4)}을 갖고 있는 것이 많아 염색과 동시에 이러한 기능성을 부여할 수 있다. 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 천연 염료는 색의 재현성과 보관상의 어려움, 견뢰도 불량 및 합성 섬유에 염색이 어려운 점 등의 문제점을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 국내외에서 많은 연구가 진행되고 있다^{5,6)}.

자초의 학명은 *Lithospermum erythrorhizon*으로 지치과의 다년초로서 높이는 30~70cm이고 버들잎 형

태의 잎이 어긋나게 붙어있고 뿌리는 지치, 자근, 자초근으로 부르며 방추형으로 짙은 자주색을 띠고 강한 향균력이 있어 위장약, 피부약, 화상·동상 및 수포 등의 소독약으로 외용되고 민간에서는 해열·이뇨에 사용하였다. 자초의 뿌리 표면에는 색소가 많이 포함되어 있어 염색에는 뿌리를 이용한다. 자초 색소의 주성분은 naphthoquinone 유도체인 shikonin (alkannin), acetyl shikonin, isovaleryl shikonin, α -methyl-n-butyl shikonin등이고⁷⁾ 다색성 염료로서 염색시에는 매염제를 필요로 하며 사용하는 매염제의 종류에 따라 색상이 다양하게 변화한다. Fig. 1에 자초의 주된 추출 색소의 화학구조식을 나타냈다.



where, R = H; shikonin,
 R = COCH₃; acetyl shikonin,
 R = CO-CH₂CH(CH₃)₂; isovaleryl shikonin,
 R = CO-CH(CH₃)-CH₂CH₃;
 α -methyl-n-butyl shikonin

Fig. 1. Structure of shikonins.

본 연구는 자초로부터 색소를 추출하고 견직물에 Al, Cu, Sn, Fe, Cr 매염제를 사용하여 매염하고 자초 추출물로서 염색한 후 염색 견직물의 염색성, 표면색, 향균성 및 소취성, 염색 견뢰도등을 검토함을 목적으로 한다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료 및 시약

2.1.1 견직물

KS K 0905에 규정된 염색 견뢰도 시험용 표준 백색 견포를 실험에 사용하였다.

시료의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of silk fabrics

| Weave | Counts | | Density (threads/5cm) | | Weight (g/m ²) |
|-------|--------|-------|-----------------------|------|----------------------------|
| | Warp | Weft | Warp | Weft | |
| Plain | 21D | 21D/2 | 296 | 205 | 26 |

2.1.2 자초

자초는 국산으로 한약재상에서 구입한 것을 사용하였다.

2.1.3 매염제

Al 매염제(AlK(SO₄)₂ · 12H₂O, 일본 Duksan Phar. Co.), Cu 매염제(Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, 일본 純正化學(株)), Sn 매염제(SnCl₂ · 2H₂O, 일본 Shinyo Pure Chemical Co.), Fe 매염제(FeSO₄ · 7H₂O, 일본 Duksan Phar. Co.), Cr 매염제(CrK(SO₄)₂ · 12H₂O, 일본 Katayama Chemical Co.)를 시약 1급 그대로 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 색소 추출

건조시킨 자초를 분쇄기를 이용하여 분말로 만든 후 자초 분말 100g에 메탄올 150ml을 가한 후 실온에서 1시간 동안 교반시키면서 색소를 추출하였다. 색소가 추출된 자초는 여과하고 3회 반복하여 추출한 것을 stock solution으로 사용하였다⁸⁾.

2.2.2 매염 및 염색

견직물의 매염은 매염제의 농도를 각각 3%, 6%(o.w.f.)로 욱비, 1:50으로 60℃에서 30분간 처리한 후 증류수로 수세하였다. 염색은 자초 추출물의 농도를 각각 3, 6, 9, 12, 15%(o.w.f.)로 욱비, 1:50으로, 40℃에서 30분 동안 처리한 후 증류수로 수회 수세한 것을 시료로 하였다.

2.2.3 흡광도, 염착농도, 색차 및 표면색 측정

자초 염액의 흡광도는 spectrophotometer(Color Quest II Sphere Spectrophotometer, Hunter Lab, U.S.A.)를 사용하여 400~700nm의 파장 범위에서 측정하였고, 견직물의 염착량은 D65 광원 C.I.E. 10°시야에서 염색 견직물의 표면 반사율을 측정하고 다음의 Kubelka-Munk식에 의해 표면 염착 농도를 산출하였다.

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

여기서, R : 반사율, K : 흡광 계수, S : 산란 계수
 각 매염제의 종류에 따른 염색 견직물의 최대
 흡수파장(λ_{max})는 Table 2와 같다.

**Table 2. λ_{max} of silk fabrics dyed by Gromwell
 extracts after mordanted with various
 mordants**

| Type of mordants | none | Al | Cu | Sn | Fe | Cr |
|----------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| λ_{max} (nm) | 530 | 550 | 400 | 530 | 400 | 530 |

또한 매염제의 종류에 따른 염색 견직물의 색차
 는 spectrophotometer(Color Quest II Sphere
 Spectrophotometer, Hunter Lab, U.S.A.)를 사용
 하여 D65 광원 C.I.E. 10°시야에서 CIE L*, a*, b*
 를 측정하고 이들 값으로부터 채도, C*와 색차,
 ΔE^* 를 산출하였고, 표면색은 CIE L*, a*, b*로부터
 Munsell 표색계의 H(V/C)를 산출하여 나타냈다.

2.2.4 염색견뢰도 측정

Fade-O-Meter(25-FR, Atlas Electric Devices
 Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0700에 의하여 일
 광 견뢰도를 측정하였고, KS K 0644에 의하여 드
 라이 크리닝 견뢰도를 측정하였고, Crockmeter
 (CM-5, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사
 용하여 KS K 0650에 의하여 마찰 견뢰도를 측정
 하였고, AATCC Perspiration Tester(PR-1, Atlas
 Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K
 0715에 의하여 땀 견뢰도를 측정하였다.

2.2.5 항균성 측정

Shake flask test에 의한 균 감소율로 항균성
 을 측정하였고, 접종균으로는 황색포도상구균
 (*Staphylococcus aureus*)을 사용하였다⁹⁾.

2.2.6 소취성 측정

검지관법을 이용하여 ammonia gas에 대한 소
 취율을 구하였다. 시료는 10×20cm로 하여 측정시
 간을 30분, 60분, 90분, 120분으로 하고 30분 간격
 으로 소취율을 측정하였으며, 1 stroke시 100ml를
 흡입하도록 조정하였다⁹⁾.

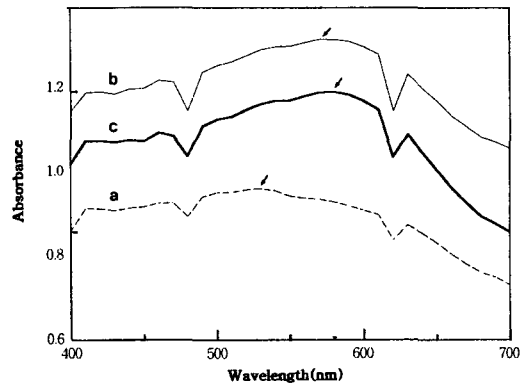
$$\text{소취율 (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

여기서, A : blank gas 농도, B : 시험관 gas 농도

3. 결과 및 고찰

3.1 자초 추출물의 가시부 흡수 스펙트럼

Fig. 2는 자초 추출물로서 염액을 제조하고 염
 액의 온도를 20, 40, 60℃로 변화시켰을 때 온도
 변화에 따른 염액의 최대흡수파장(λ_{max})의 변화
 를 나타낸 것이다. 염액의 온도가 증가함에 따라
 자초 추출물로 제조한 염액의 색상은 자주색에서
 보라색으로 변하고, 그 결과 Fig. 2에 나타난 바와
 같이 염료의 최대흡수파장은 염액의 온도가 20,
 40, 60℃일 때 각각 530, 570, 580nm로 변화함을
 알 수 있다.



**Fig. 2. UV-visible spectra of Gromwell extracts
 at 20°C(a), 40°C(b), and 60°C(c).**

**3.2 자초 추출물과 매염제의 농도가 염착량에 미
 치는 영향**

Fig. 3은 Al, Cu, Sn, Fe, Cr 매염제를 사용하여
 매염제 농도, 3%(owf), 욱비, 1 : 50으로 60℃에서
 1시간 동안 매염한 후, 자초 추출물의 농도를 3, 6,
 9, 12, 15%(owf), 욱비, 1 : 50으로 30분 동안 견직
 물을 염색하였을 때, 자초 추출물의 농도 변화에
 따른 염착량의 변화를 나타낸 결과로서 추출물의
 농도가 증가할수록 염착량이 증가한 것으로 나타
 났다. 그러나 Fig. 3으로부터 알 수 있듯이 Cu 매

염제를 사용하여 염색한 경우에는 다른 매염제를 사용한 경우와 비교해 볼 때 자초 추출물의 농도가 증가하여도 염착량은 별로 증가하지 않았고, 실제로 농색의 염색물을 얻을 수 없었다. Fig. 4는 Al, Cu, Sn, Fe, Cr 매염제를 사용하여 매염제 농도, 3, 6, 9, 12%(owf), 욕비, 1:50으로 60℃에서 1시간 동안 매염한 후, 자초 추출물의 농도를 9%(owf), 욕비, 1:50으로 30분 동안 견직물을 염색한 후, 매염제의 농도 변화에 따른 염착량의 변화를 나타낸 결과로서 매염제의 농도가 증가할수록 염착량이 증가하였으나 증가량은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 자초 추출물에 의한 견섬유의 염색에 있어서 염착량은 매염제보다는 자초 추출물의 농도에 보다 많은 영향을 받음을 알 수 있다.

3.3 매염제의 종류가 염색 견직물의 색차에 미치는 영향

Table 3은 종류가 다른 매염제를 사용하여 매염한 후 자초 추출물로서 염색한 견직물의 명도, 채도의 변화 및 색차를 나타낸 것으로, 명도의 경우에는 미매염 염색 견직물과 비교하여 Al, Fe 매염제로 매염한 시료가 보다 dark하게 나타났다. 또 Sn, Cr 매염제로 매염한 시료는 a*, b* 값이 모두 +를 나타내어 미매염 시료보다 reddish, yellowish한 것으로 나타났고, 이와는 반대로 Fe 매염제로 매염한 시료는 a*, b* 값이 모두 -를 나타내어 미매염 시료보다 greenish, bluish한 것으로 나타났다. 채도의 경우에는 Sn 매염제로 매염한 시료가 가장 크게 나타났고, Al 매염제로 매염한 시료는 미매염 시료와 동일하였고, Fe 매염제로 매염한 시료가 가장 작게 나타났다. 색차의

Table 3. Color difference of silk fabrics dyed with Gromwell extracts

| Mordant | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | c^* | ΔE^* |
|---------|--------------|--------------|--------------|-------|--------------|
| Al | -1.5 | 0.6 | -5.4 | 39.2 | 5.6 |
| Cu | 18.1 | -7.6 | 3.0 | 32.7 | 19.9 |
| Sn | 4.1 | 7.4 | 6.4 | 48.0 | 10.6 |
| Fe | -7.3 | -15.0 | -1.1 | 24.4 | 16.7 |
| Cr | 0.4 | 3.8 | 3.2 | 43.7 | 5.0 |

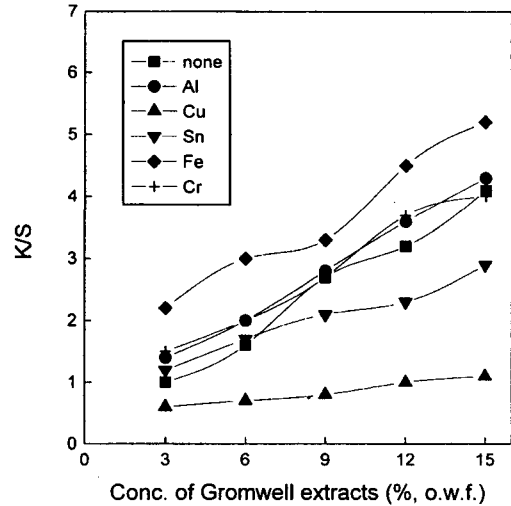


Fig. 3. Relationship between concentration of Gromwell extracts and K/S value of silk fabrics.

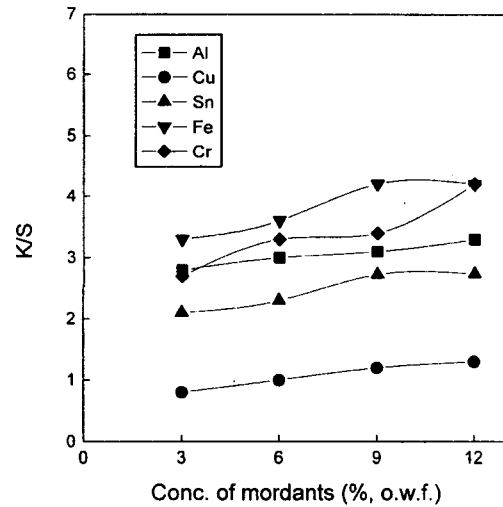


Fig. 4. Relationship between concentration of mordants and K/S value of silk fabrics.

경우에는 Cu, Fe 매염제로 매염한 시료가 크게 나타났고, Al, Cr 매염제로 매염한 시료는 비교적 작게 나타났다.

3.4 매염제의 종류 및 자초 추출물의 농도가 표면색에 미치는 영향

Table 4는 미매염 염색 견포와 Al, Cu, Sn, Fe,

Table 4. H(V/C) value of silk fabrics dyed by Gromwell extracts after mordanted with variou mordants

| Mordant | Conc. of Gromwell extracts (% o.w.f.) | | | | |
|---------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| none | 7.7RP(6.4/8.2) | 9RP(6.0/9.2) | 9.7RP(5.3/8.8) | 0.1R(4.8/9.2) | 1.0R(4.7/9.5) |
| Al | 4.6P(5.6/2.9) | 7.6P(4.9/2.9) | 7.6P(4.9/2.9) | 9.1P(4.5/2.8) | 1.1RP(4.2/3.0) |
| Cu | 4.0Y(7.1/0.6) | 0.2Y(6.9/0.9) | 6.6R(6.5/0.9) | 2.9R(6.3/1.1) | 6.1RP(5.9/1.6) |
| Sn | 8.6RP(5.8/3.0) | 9.3RP(5.4/3.7) | 0.1R(5.0/3.9) | 9.6RP(4.9/4.1) | 0.2R(4.5/4.4) |
| Fe | 7.7YR(5.6/1.3) | 3.2YR(4.7/0.6) | 1.7R(4.0/0.8) | 6.3RP(3.8/1.0) | 2.5RP(3.4/1.1) |
| Cr | 6.0RP(5.6/2.6) | 7.4RP(5.1/3.1) | 7.9RP(4.7/3.5) | 8.7RP(4.3/3.8) | 8.5RP(4.1/3.4) |

* H(V/C) value of unmordanted and undyed silk fabric : 3.24R(10.0/7.4)

Cr 매염제를 각각 3%(o.w.f) 사용하여 매염한 후 자초 추출물로 염색한 견직물의 표면색을 CIE L*, a*, b*를 측정하여 Munsell 표색계의 H(V/C)를 산출하므로써 나타낸 것이다. 자초 추출물에 의한 염색 견직물은 매염 처리시에 사용한 매염제의 종류에 따라 다양한 색상으로 발색하는데 미매염 염색 견포의 경우에는 추출물의 농도가 낮은 경우에는 자주색(RP)으로 발색하지만 추출물의 농도가 증가할수록 적색(R)으로 발색하는 경향이 증가하였다. Al 매염의 경우에는 보라색(P)~자주색, Cu 매염은 황색(Y)~적색, 자주색, Sn 매염은 자주색~적색, Fe 매염은 주황(YR)~적색, 자주색, Cr 매염은 자주색으로 각각 발색함을 알 수 있었다. 미매염 또는 매염한 염색견포 모두의 경우 자초 추출물의 농도가 증가할수록 명도는 감소하였으나 채도는 증가하는 경향을 나타냈다.

3.5 항균성 및 소취성

Fig. 5는 Al 매염제를 사용하여 농도를 각각 3, 6, 12%로 매염한 후, 자초 추출물의 농도를 각각 1, 3, 5, 10, 20, 40%로 염색한 견직물의 항균성 시험의 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 자초 추출물의 농도가 증가할수록 항균성이 증가한 것으로 나타나 자초 추출물내의 색소 성분이 균의 증식을 억제함을 알 수 있다. 매염제의 농도가 증가한 경우에도 항균성은 증가하였는데, 매염제는 항균성에 직접적으로 영향을 미치지

는 않지만 자초 추출물의 염착량에 영향을 미치기 때문에 매염제 농도에 비례하여 항균성이 증가한 것으로 생각된다. 실험 결과로부터 자초 추출물의 농도가 1%(매염제 농도 6% 이상) 일 경우 염색 견직물은 90%의 항균성을 나타낼을 알 수 있고, 특히 추출물의 농도가 20%(매염제 농도 12%) 이상일 경우에는 항균성이 100%에 가깝게 증가함을 알 수 있었다.

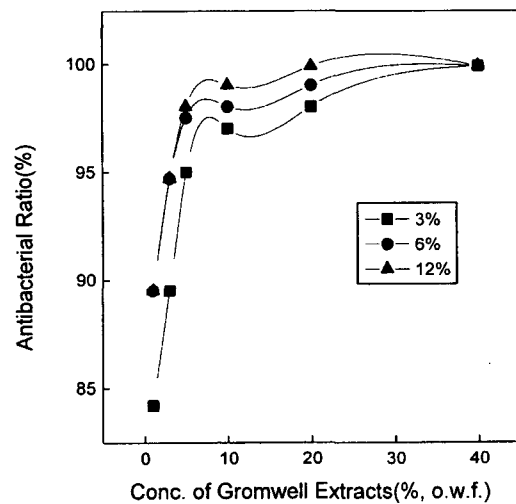


Fig. 5. Antibacterial ratio of silk fabrics dyed with Gromwell extracts.

Fig. 6은 Al, Cu, Sn, Fe, Cr 매염제를 농도를

Table 5. Fastness of silk fabrics dyed with Gromwell extracts after mordanted by various mordants

| Fastness | | | Mordants | | | | | | |
|--------------|----------|--------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | none | Al | Cu | Sn | Fe | Cr | |
| Light | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Dry-cleaning | fade | | 2-3 | 3 | 3 | 3 | 3-4 | 3 | |
| | stain | silk | 3 | 3 | 3 | 3-4 | 3-4 | 3 | |
| | | cotton | 2-3 | 3 | 3-4 | 2-3 | 3-4 | 2-3 | |
| Perspiration | acidic | fade | | 3 | 3 | 3-4 | 3 | 3 | 3 |
| | | stain | silk | 2-3 | 2-3 | 3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 |
| | | | cotton | 3-4 | 3-4 | 4-5 | 3-4 | 4 | 3-4 |
| | alkaline | fade | | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3-4 |
| | | stain | silk | 2-3 | 2-3 | 3-4 | 2-3 | 2-3 | 3-4 |
| | | | cotton | 3 | 3-4 | 4-5 | 3 | 3-4 | 3-4 |
| Rubbing | dry | | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | |
| | wet | | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | |

각각 6%로 하여 매염처리 한 후, 자초 추출물의 농도를 20% 하여 염색한 견직물의 소취성 시험의 결과를 나타낸 것이다. 소취율 측정시간이 증가함에 따라 매염제의 종류와 관계없이 소취율이 증가하였는데, 특히 Cu 매염제로 매염 처리한 견직물의 경우 다른 매염제와 비교하여 소취율이 다소 높게 나타났고, Al, Fe, Sn 매염제로 처리한 경우 소취율은 측정시간 90분에서 최대치를 나타냈으나 Cu 매염제로 처리한 경우에는 소취율은 계속 증가하여 120분 경과 후 95%를 나타냈다. Fig. 6에는 나타내지 않았으나 매염하지 않고 염색한 견직물은 소취율 측정시간 30분~120분 경과 후 소취율이 25.4%~26.8 %으로 나타나 매염 처리한 견직물과 비교하여 상당히 낮게 나타났다. 본 실험에 사용한 자초의 소취 매커니즘은 첫째, 방향성 물질로서 악취를 상쇄하는 자초의 차폐 효과(masking effect)와 둘째, 악취 물질로 사용한 암모니아와 자초의 주성분인 shikonin에 들어있는 수산기의 화학 반응에 의한 중화 반응을 생각할 수 있다. 따라서 이 두 효과가 병용되어 소취성이 작용하는 것으로 생각된다¹⁰⁾.

3.6 염색견뢰도

Table 5는 미매염 염색 견직물과 Al, Cu, Sn, Fe, Cr 매염제를 각각 사용하여 매염한 후 자초

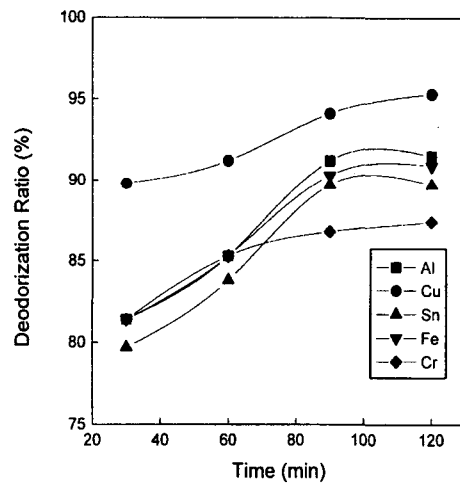


Fig. 6. Deodorization ratio of silk fabrics dyed with Gromwell extracts.

추출액으로 염색한 견직물의 일광, 드라이 클리닝, 땀 및 마찰 견뢰도를 측정된 결과이다. Table 5에 나타낸 바와 같이 일광 견뢰도는 1급으로 낮은 견뢰도를 나타냈고, 마찰 견뢰도는 2-3급으로 나타났는데, 매염처리에 의해서도 이 둘 견뢰도는 향상되지 않음을 알 수 있었다. 드라이 클리닝 견뢰도와 땀 견뢰도는 매염처리에 의해 다소 향상되었는데, 드라이 클리닝 견뢰도의 경우에는 Fe 매염

도와 땀 견뢰도는 매염처리에 의해 다소 향상되었는데, 드라이 클리닝 견뢰도의 경우에는 Fe 매염제가, 땀 견뢰도의 경우에는 Sn 매염제가 비교적 효과가 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

자초 추출물에 의한 전섬유의 염색에 있어서 Al, Cu, Sn, Fe, Cr 매염제를 사용하여 매염하고 자초 추출물로 염색한 후 염착량, 색차, 표면색, 항균·소취성 및 염색견뢰도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자초 추출물의 농도와 매염제의 농도가 증가할수록 염착량이 증가하였고 매염제보다는 자초 추출물의 농도가 염착량에 보다 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.
2. 색차는 Cu, Fe 매염제로 매염한 시료가 가장 크게 나타났고, Al, Cr 매염제로 매염한 시료는 비교적 작게 나타났다. 표면색은 매염시에 사용한 매염제의 종류에 따라 다양한 색상으로 발색하였다.
3. 자초 추출물과 매염제의 농도가 증가할수록 항균성은 증가하였는데 자초 추출물의 농도가 20%(매염제 농도 12%) 이상일 경우에는 항균성이 100%까지 증가함을 알 수 있었다. 소취성은 소취율 측정 시간이 증가함에 따라

매염제의 종류에 관계없이 소취율이 증가하였고, 특히 Cu 매염제로 매염한 견직물은 소취율이 다소 높게 나타났다.

4. 염색 견뢰도에 있어서 일광 견뢰도와 마찰 견뢰도는 매염처리 후에도 변화가 없었고, 드라이 클리닝 견뢰도와 땀 견뢰도는 매염처리에 의해 다소 향상되었다.

참고문헌

1. 木村光雄, 清水慶昭, *日本家庭學會誌*, **45**(3), 245(1994).
2. 小紫長幸, *纖維加工*, **49**(10), 1(1997).
3. 平松憲二, *纖維機械學會誌*, **49**, 107(1996).
4. 赤坂昌紀, *纖維と工業*, **51**, 419(1995).
5. 菅野勝男, *染色工業*, **32**(7), 35(1984).
6. 坂本光, *染色工業*, **40**, 66(1992).
7. 문관심, “약초의 성분과 이용”, 일월서각, p500(1994).
8. 남성우, “천연염색의 이론과 실제”, p42(2000).
9. 이상락외, *한국염색가공학회지*, **7**(4), 77(1995).
10. 남성우, “고부가가치 천연염색 관련제품 개발”, 산업자원부, p106(1999).