

로즈마리 추출물을 이용한 면의 염색 Dyeing of Cotton with Rosemary Extract

전남대학교 의류학과, 생활과학연구소
신윤숙·오유정

Dept. of Clothing and Textiles, Human Ecology Research Institute, Chonnam National University

Younsook Shin · Yujeong Oh

(2001. 9. 11 접수)

Abstract

Dyeing properties of rosemary colorants on cotton fabrics were investigated. Effect of dyeing conditions on dye uptake and effect of mordanting and cationizing on dye uptake, color change and colorfastness were explored. Also, antimicrobial activity of rosemary colorants was ascertained and further effect of cationizing on antimicrobial activity was investigated.

Affinity of rosemary colorants to cotton fiber was considerably low, and its isotherm adsorption curve was Freundlich type, indicating that hydrogen bonding was involved in the adsorption of rosemary colorants to cotton fiber. The cotton fabrics showed generally high colorfastness except fastness to washing and light. The cationized cotton with Cationon UK(quarterly ammonium salt) showed higher dye uptake and shorter dyeing time, compared with the untreated cotton. The cationized cotton showed good colorfastness to washing, perspiration and rubbing. Antimicrobial activity of rosemary colorants was confirmed. The cationized cotton itself showed high bacterial reduction rate. For cationized and dyed samples, as dye uptake increased, bacterial reduction rate was decreased slightly.

Key words: dyeing properties, rosemary colorants, mordanting, cationizing, antimicrobial activity;
염색성, 로즈마리 색소, 매염처리, 양이온화, 항균성

I. 서론

고대에 허브 염료를 몸에 발라서 주술과 치료의 힘을 과시하였다. 이후 시간이 지나면서 허브에 함유된 색소는 식물성이나 동물성 섬유나 피혁의 염색에 쓰이게 되었다. 허브염료를 얻을 수 있는 식물은 무수하지만 박하, 로즈마리, 양파, 쪽두서니, 파슬리 등이 유명하다. 허브는 기능성 식물로 알려지면서 외국에서는 민간요법에 허브를 사용할 뿐만 아니라 요리에 넣거나 차를 끓여 마시고 목욕재 등으로 사용되고 있다. 최근 우리나라에서도 허브를 이용한 상품들이 보급되

고 있고 허브를 이용한 방향요법이 건강 증진을 목적으로 이용, 확산되고 있다.

로즈마리는 식물 전체에서 상큼하고 강렬한 향기를 풍기므로 그리스에서는 향목이라 부르고 종교의식에 사용하는 향으로 이용되고 있다. 로즈마리의 성분은 정유(essential oil), 플라보노이드류(flavonoids), 페놀류(phenols), 트리테르펜(triterpene) 등으로 알려져 있으며, 정유는 살균, 소독, 방충, 두통 해소 등의 작용이 있는 것으로 알려져 있다. 로즈마리 색소의 주성분은 플라보노이드류와 페놀산인 로즈마린산(rosemarinic acid), 카르노스산(carnosic acid), 카르노솔(carnosol) 등이 있다²⁻⁴⁾.

본 연구는 항균, 기억력 증진, 두통 완화 등의 효과를 가진 로즈마리를 이용하여 색소를 추출한 후 분말화하여 면섬유에 대한 염색성과 항균성을 조사하고 천연염료로서 유효성을 파악하는데 그 목적이 있다. 로즈마리 색소의 염색성을 색소농도, pH, 시간 등의 염색 조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량과 색상에 미치는 효과 등의 관점에서 조사하였다. 염색한 시료의 각종 건뢰도를 측정하여 천연염료의 실용성을 검토하였으며, 또한 염색포의 항균성을 측정하였다. 아울러 로즈마리 색소에 대한 면섬유의 낮은 염착성 향상을 위하여 양이온화제 처리를 하고 이에 따른 염색성 증진 및 항균효과를 살펴보았다

II. 실험

1. 시료

실험에 사용한 직물은 정련·표백된 100% 면직물을 사용하였으며, 로즈마리는 농장에서 건조된 것을 구입하여 사용하였다. 매염제로는 aluminium ammonium sulfate($Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$), cupric sulfate($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), ferric sulfate($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), potassium dichromate($K_2Cr_2O_7$) 그리고 stannic chloride($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)를 사용하였다. 양이온화제는 4급 암모늄염(3-(chloro-2-hydroxypropyl)-trimethyl ammonium chloride: Cationon UK, Ipposha, Japan)을 사용하였으며, 4급 암모늄염 처리시 조제로 비이온성 침투제(Clean N-15, Ipposha, Japan)를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 색소 추출 및 분말화

색소 추출은 건조한 로즈마리 80g에 증류수 1600cc를 가하여 100°C에서 60분간 환류하여 행하였다. 추출액을 여과·농축후 -50°C이하에서 동결기(FD 5505, IlSin Engineering, Korea)로 건조하여 분말색소를 얻었으며 색소의 수율은 30%였다.

2) 염색 및 매염처리

염색은 욕비 1:50에서 색소농도(0.5~5% o.w.b.), 시간(30~120분), pH(3~11)를 변화시키면서 적외선 고

압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International, USA)를 사용하여 행하였다. 매염처리는 매염제 농도 1%(o.w.f.), 60°C, 30분, 욕비 1:50에서 선매염(매염-수세-건조-염색-수세-건조)으로 하였다.

3) 흡광도(Absorbance) 측정

UV-VIS 분광광도계(8452A Diode Array Spectrophotometer, Hewlett Packard Asia Ltd., USA)로 Lambert-Beer의 법칙에 따라 λ_{max} 에서 염액의 흡광도를 측정하였다.

4) 염착량 및 색측정

염착량은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, USA)를 사용하여 $\lambda_{max}(360nm)$ 에서 염색포의 K/S 값을 측정하였다. 매염제의 종류에 따른 색상의 변화는 10° 관측자, 표준광원 D65에서 명도지수 L*, 색좌표 지수인 a*, b* 값으로 표시하였다. 또한 일광에 의한 변화를 알아보기 위해 다음 식에 의하여 색차(ΔE)를 구하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

5) 건뢰도 측정

일광건뢰도는 내광시험기(Fade-Ometer, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 KS K 0700-1990에 의해 40시간까지 광조사하여 평가하였다. 세탁건뢰도는 세탁건뢰도시험기(Laundry-Ometer, Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 KS K 0430-1985의 A-1법(40±2°C, 30분)에 따라 평가하였다. 마찰건뢰도는 마찰건뢰도측정기(Crockmeter, Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 준하여 실험하였다. 건뢰도 평가는 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 이염 판정용 스케일로 평가하였다.

6) 항균성 시험

염색포의 항균성은 정량적 방법인 셰이크 플라스크법(shake flask method, C.T.M. 0923)으로 시험하였으며, 사용된 균주는 공시균으로 그람양성세균인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 염색조건이 염착량에 미치는 영향

UV-VIS 분석 결과(Fig. 1)에 따라 360nm를 최대 흡수 피크로 하여 K/S값을 측정하여 염착량으로 하였다.

Fig. 2~4는 로즈마리 색소농도, 염색시간 및 pH에 따른 K/S값의 변화를 360 nm에서 측정한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 로즈마리 색소 농도가 증가함에

따라 K/S값이 완만하게 증가하고 있으며 Freundlich형 등은 흡착곡선 형태를 나타내었다. 이는 수소결합과 반데르발스력에 의한 결합 등에 의해 염착이 이루어짐을 시사한다⁹⁾.

염착량은 초기 30분까지는 급격히 증가하다가 그 이후에서는 점진적으로 증가하였으며, 60분 이후부터는 거의 변화를 보이지 않고 있다. 이로부터 면에 대한 로즈마리 색소의 염착평형은 60분 정도에서 이루어짐을 알 수 있다. pH에 따른 K/S값의 변화를 보면 K/S값이 산

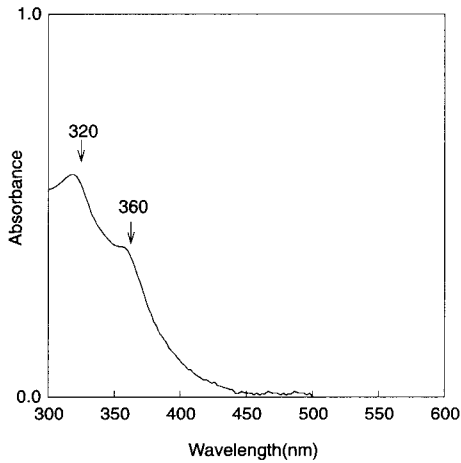


Fig. 1. UV-VIS absorption spectrum of rosemary colorants extracted at 100°C/60min.

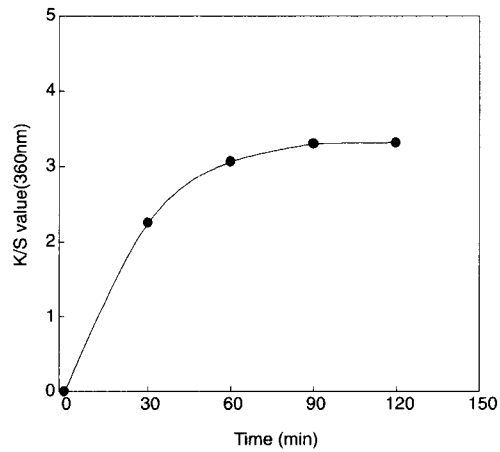


Fig. 3. Effect of dyeing time on the dye uptake of cotton fabrics(2% o.w.b., 100°C).

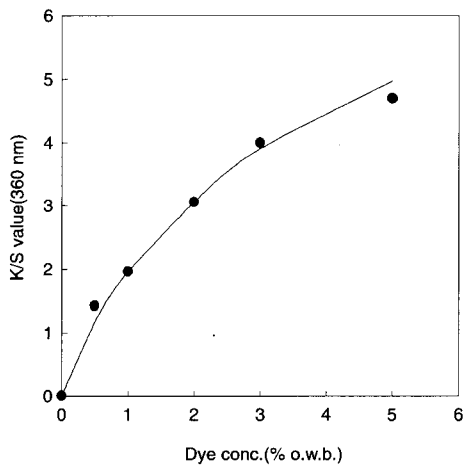


Fig. 2. Effect of dye concentration on the dye uptake of cotton fabrics(100°C/60min).

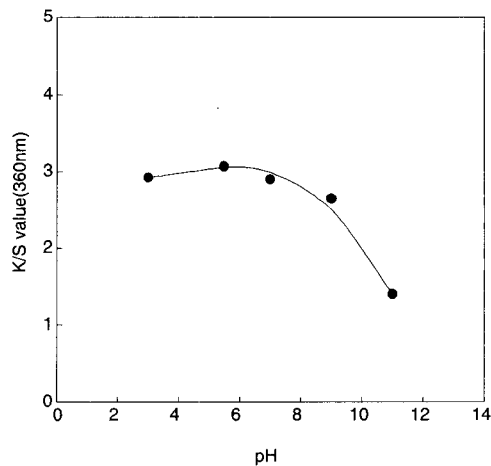


Fig. 4. Effect of pH on the dye uptake of cotton fabrics(2% o.w.b., 100°C/60min).

성욕에서 보다 높게 나타났으며 pH가 증가함에 따라 염착량은 감소하는 경향을 보였다. 이는 알칼리 조건에서 로즈마리 색소의 음이온과 음이온으로 하전된 면섬유가 전기적 반발을 일으키기 때문으로 사료된다⁸⁾. 그러므로 이후 염색에서는 색소농도를 2%(o.w.b.), 염색 시간 60분에서 pH를 조정하지 않고 로즈마리 색소 그대로 약산성조건(pH 5.5)에서 염색하였다.

2. 매염제 종류에 따른 색상의 변화

Table 1은 매염제 종류에 따른 색상변화를 나타낸 것이다. 각 시료의 ΔL^* 값은 알루미늄과 구리로 매염한 경우를 제외하고 모두 (-)값을 나타내어 색상이 어두어졌다. Δa^* 값은 모두 (-)값으로 빨강색의 감소를 나타내었으며, Δb^* 값은 크롬을 제외하고 (-)값을 나타내어 노랑색 계열의 감소를 보였다. 색상은 YR계열을 보인 크롬과 주석을 제외하고 모두 Y계열을 나타내었다. 명도는 철과 주석 매염의 경우 약간 어두어졌지만 비슷한 경향을 보이고 채도는 철매염의 경우가 가장

낮게 나타났다. 매염한 염색포간의 색차는 그다지 크지 않았다.

3. 매염제가 염색 견뢰도에 미치는 영향

견뢰도 측정을 위한 시료의 염색 조건은 로즈마리 색소농도 2%(o.w.b.), 100 °C, 60분, 욕비 1:50에서 염색하였으며, 각종 견뢰도 측정결과는 Table 2에 제시하였다.

매염처리한 시료나 처리하지 않은 시료 모두 세탁 견뢰도를 제외하고는 전반적으로 우수한 견뢰도를 보이고 있다. 세탁 견뢰도 경우에는 매염처리한 시료 모두 변퇴색의 정도가 3등급으로 다소 낮은 등급을 나타내었고, 이염정도도 4~4/5등급으로 견뢰도가 약간 좋지 않은 편이었다. 땀 견뢰도의 경우에는 시료 모두 변퇴색의 정도나 이염의 정도가 4/5~5등급으로 우수한 편이었다. 마찰에 대한 견뢰도는 건조상태에서는 5등급, 습윤상태에서는 모두 4/5~5등급으로 우수하였다.

Fig. 5은 일광조사 시간에 따른 염색물의 색차를 나타낸 것이다. 모섬유의 경우와 마찬가지로 광조사 시간이 증가함에 따라 색차가 증가하였으며, 특히 20시간 광조사시 현저한 증가를 나타내었다. 그러나 매염처리하지 않은 시료와 비교할 때, 크롬과 주석매염제를 제외한 다른 매염제는 일광 견뢰도를 감소시켰다. 특히 알루미늄 매염제의 경우 가장 낮은 일광견뢰도를 보이는데, 이는 알루미늄 이온의 최외각에 있는 전자가 색소와 착체를 이루는 외궤도형착체로서 결합력이 약하기 때문으로 사료된다⁹⁾.

Table 1. L^* , a^* , b^* & H V/C values of the mordanted and unmordanted dyed cotton fabrics

Mordant	L^*	a^*	b^*	H	V/C
Unmordanted	73.224	2.985	11.908	8.84YR	7.16/1.98
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	
Al	2.03	-1.28	-0.825	2.54	0.11Y 7.37/1.71
Cu	5.59	-1.872	-0.274	8.14	0.78Y 7.74/1.73
Cr	-2.265	-0.441	0.089	2.31	9.26YR 7.40/1.94
Fe	-5.318	-1.555	-2.594	5.96	0.47Y 6.62/0.43
Sn	-5.807	-0.339	0.871	5.88	9.77YR 6.57/2.03

Table 2. Colorfastness of the dyed cotton fabrics

Mordant	Washing			Perspiration						Rubbing	
	Color change	Stain		Color change	Acidic		Color change	Alkaline		Dry	Wet
		Cotton	Wool		Cotton	Wool		Cotton	Wool		
Unmordanted	3	4/5	4	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Al	3	4/5	4	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Cr	3	4/5	4	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Cu	3	4	4	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Fe	3	4	4	4/5	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
Sn	3	4	4	4/5	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5

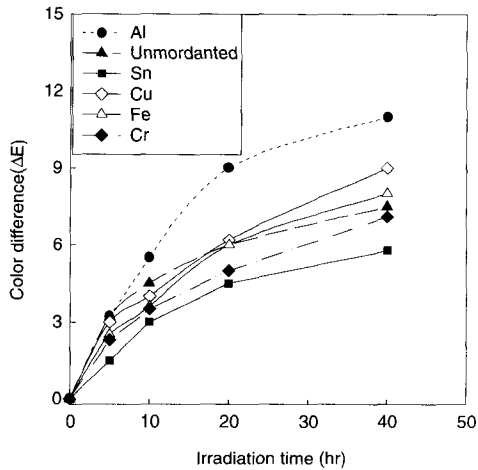


Fig. 5. Effect of irradiation time on color difference of the dyed cotton fabrics.

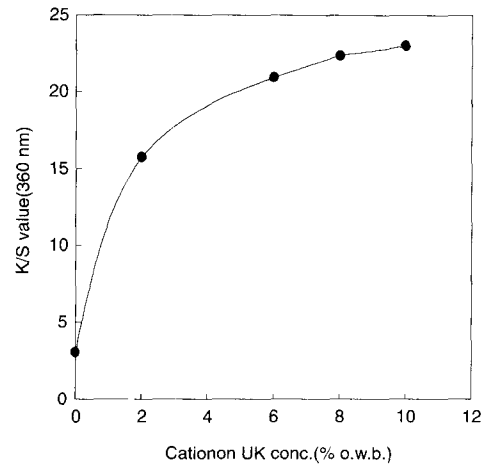


Fig. 6. Effect of cationic agent on the dye uptake of cotton fabrics (dyeing conc.; 2% o.w.b., 100°C/60min).

4. 양이온화 면섬유의 염색성 및 견뢰도

Fig. 6~7은 양이온화제인 4급 암모늄염의 농도와 시간에 따른 K/S값을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 양이온화 처리농도가 증가할수록 K/S값이 현저하게 증가하여 염착량이 증가하였음을 알 수 있다. 4급 암모늄염 농도 2%(o.w.b.)이상의 농도에서는 완만히 증가하다가 8%(o.w.b.) 이상에서는 별 차이를 보이지 않아 이후의 실험에서는 4급 암모늄염 농도를 8%(o.w.b.)로 하였다. 염색시간 30분까지는 염착량이 급격하게 증가하였으나 그 이후에는 완만한 증가를 나타내어 빠르게 염색평형상태에 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 면섬유의 양이온화로 인해 접근하기 쉬운 섬유표면에 위치한 아민기와 로즈마리 색소가 이온결합을 이루면서 보다 빠른 평형에 도달한 것으로 사료된다¹⁰⁾.

Table 3의 결과에 의하면 양이온화 처리여부가 세탁, 땀 및 마찰 견뢰도에 영향을 주지 않았으며, 전반적으로 4/5~5등급으로 우수한 견뢰도를 보여주고 있다.

Fig. 8는 일광조사 시간에 따른 양이온화 처리한 염색포의 색차를 나타낸 것이다. 처리하지 않은 시료와 비교할 때 양이온화 처리한 시료의 색차가 크게 감소하였다. 이는 양이온화 처리로 인해 염착량이 증가하여 색소회합을 이루고 각 색소회합체의 좁은 면적만

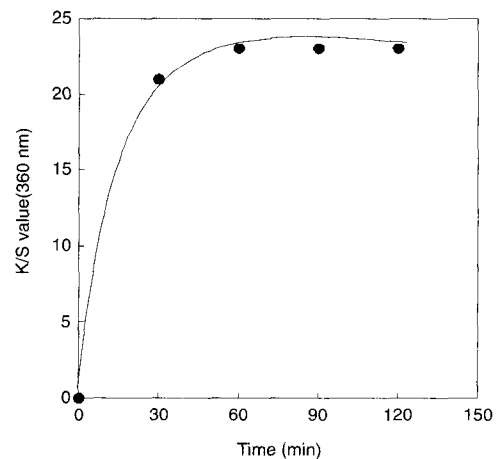


Fig. 7. Effect of dyeing time on the dye uptake of the cationized cotton fabrics (cationic agent conc.; 8% o.w.b. dyeing conc.; 2% o.w.b., 100°C).

이 노출되어 일광견뢰도가 증가한 것으로 사료된다¹¹⁾.

5. 염색포의 항균성

시료 염색은 육비 1:50에서 100°C, 60분에서 로즈마리 색소농도 0.5, 1, 2, 3, 5%로 변화를 주었다. 또한 면섬유의 양이온화는 4급 암모늄염의 경우 2, 6, 8, 10%로 변

Table 3. Colorfastness of the cationized cotton fabrics

	Washing			Perspiration						Rubbing	
	Color change	Stain		Color change	Acidic		Alkaline		Dry	Wet	
		Cotton	Wool		Cotton	Wool	Cotton	Wool			
Untreated	3	4/5	5	5	5	4/5	5	5	4/5	5	5
Cationon UK	4/5	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5	4/5	5	4/5

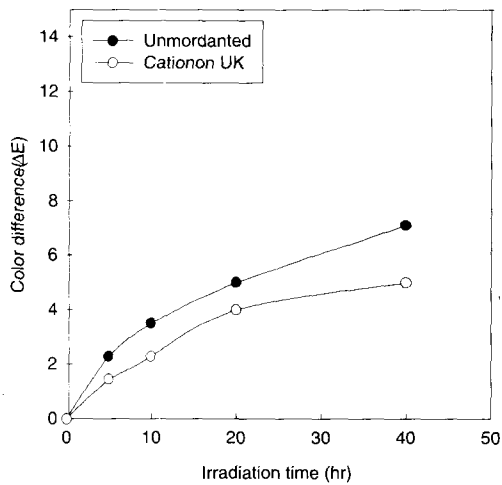


Fig. 8. Effect of irradiation time on color difference of the cationized cotton fabrics.

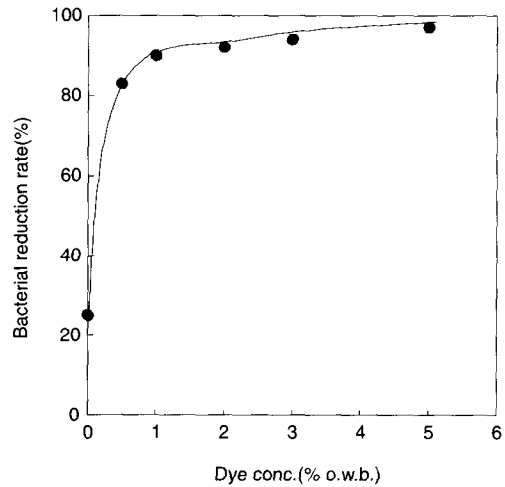


Fig. 9. Effect of dye concentration on the antimicrobial activity of cotton fabrics.

화를 주어 로즈마리 색소농도 2%로 염색하였다.

로즈마리 색소농도에 따른 염색한 면포의 균감소율 변화를 Fig. 9에 제시하였다. 염색한 면포는 로즈마리 색소농도가 증가함에 따라 균감소율이 증가하여, 5% 색소농도에서 95% 이상의 균감소율을 나타내어 평균 효과가 우수함을 확인하였다. 로즈마리 색소 추출물 중에는 로즈마린산, 카르노스산, 카르노솔 등이 포함되어 있으며, 이들은 항산화제로서 항바이러스성과 항암성이 있는 것으로 알려져 있다. 염색하지 않은 시료의 균감소율이 약 25%인데 이는 미처리포가 항균성을 지니고 있기 때문이 아니라 시료포 자체가 면직물로 천연섬유에서 보이는 균 흡착현상에 의한 결과로 보인다.

Fig. 10은 양이온화제인 4급 암모늄염의 농도에 따른 균감소율의 효과를 염색하지 않은 시료와 염색한 시료를 비교하여 나타낸 것이다. 4급 암모늄염으로 양이온

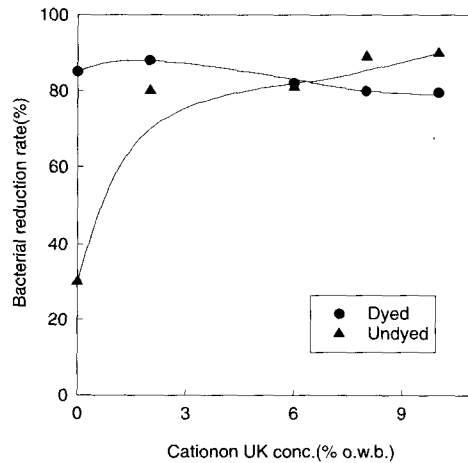


Fig. 10. Effect of cationic agent on antimicrobial activity of the mordanted cotton fabrics.

화 처리한 시료 모두 양이온화 처리하지 않은 시료에 비해 높은 균감소율의 효과를 나타내고 있는데, 이는 양이온으로 대전된 4급 암모늄염이 세균을 흡착해서 미생물의 세포벽을 구성하는 음이온 성분과 이온 결합하여 항균효과를 나타내는 것으로 사료된다. 그러나 양이온화 처리를 한 후 염색한 시료는 4급 암모늄염의 농도가 증가할수록 오히려 균감소율의 효과가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 4급 암모늄염의 농도가 증가할수록 로즈마리 색소에 대한 염착량이 증가하게 되지만, 이로 인해 양이온화제의 아민기와 로즈마리 색소의 음이온의 결합이 증가함으로써 섬유표면에 아민기가 감소하여 항균 효과가 감소하는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

로즈마리에서 추출·분말화하여 얻은 색소의 면섬유에 대한 염색성과 항균성을 조사하였다. 로즈마리 색소의 면섬유에 대한 염색성을 살펴보기 위해 염색 조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량, 색상 및 견뢰도에 미치는 영향 등을 측정하였다. 그리고 양이온화제 처리에 따른 염색성 증진 및 항균효과에 대해 조사하였다.

면섬유에 대한 로즈마리 색소의 염착량은 낮았으며, Freundlich형 등온흡착곡선을 보여 주로 수소결합과 반데르발스력에 의해 염착되는 것을 유추할 수 있었다. pH에 따른 염착량은 pH 5.5에서 염착량이 최대가 되었으며, pH의 변화에 따라 K/S값의 변화는 크지 않았으나, 육안으로 약간의 색상변화를 관찰할 수 있었다. 매염처리가 염착량 증진효과에 미치는 영향은 그다지 크지 않았으며, 매염제 종류를 달리하여 염색한 색상은 대부분 Y계열을 나타내고, 크롬과 주석 매염제는 YR계열의 색상을 나타내었다. 염색포는 세탁 및 일광 견뢰도를 제외하고 일반적으로 우수한 견뢰도를 보였으며, 크롬과 주석매염제를 제외하고 매염처리에 의한 일광 견뢰도 증진효과는 없었다. 양이온화제 처리에 의해 염착량이 현저하게 증가하였으며 염색속도 또한 단축되었다. 양이온화제 처리에 의한 일광 견뢰도 증진효과가 있었다.

로즈마리 색소농도가 증가함에 따라 균감소율은 증

가하였고, 1% 색소농도에서 90%의 균감소율을 보여 항균효과가 우수하였다. 양이온화 처리에 의해 80~90%의 균감소율을 보였으며, 양이온화제 처리후 염색한 시료의 경우 양이온화제의 농도가 증가함에 따라 항균성이 다소 저하하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. 김준호, "식물성염료에 관한 연구", 홍익대 대학원 석사학위논문, 1979.
2. Okamura, N. and Hiroyuki, "Flavonoid in Rosemarinus Officinalis Leaves", *Phytochemistry*, 37(5), 1463-1467, 1994.
3. Frankel, E. N. and Huang, S. W., "Antioxidant Activity of a Rosemary Extract and Its Constituents, Carnosol Acid, Carnosol, and Rosemarinic Acid, in Bulk Oil, Oil-in-Water Emulsion", *J. Agric. Food Chem.*, 44, 131-135, 1996.
4. Nakatani, N. and Inatani, R. "Structure of Rosmanol, A New Antioxidant from Rosemary", *Agricultural and Biological Chemistry*, 45(10), 2366-2385, 1981.
5. 민경혜, "키토산을 이용한 면직물의 항균가공", 전남대학교 대학원 석사학위논문, 1995
6. 依笠, 修三, "허브염에 관한 일반적인 고찰". *加工技術*, 29(2), 49-51, 1994.
7. 안경조, 염색의 과학, 경춘사, 267-273, 1999.
8. 김인주, 신염색학, 문운당, 1-2, 1996.
9. 조경래, "염료의 광퇴색에 관한 연구", 동주여전 논문집, 6, 227-298(1984)
10. 성우경·박상주·이원철, "카티온화제 처리에 의한 면직물의 염색성 개선", 한국염색가공학회지, 9(1), 33-43, 1997.
11. Gupta D. B. and Gulrajani, M. L., "Lightfading mechanism of dyes derived from rhubarb extract", *J. Soc. Dyers Col.*, 112(10), 269-272, 1996.
12. Debersac, P, Vernevault, M. F, Amiot, M. J, Suschetet, M. and Siess, M. H. "Effects of a water-soluble extract of rosemary and its purified component rosemarinic acid on xenobiotic-metabolizing enzymes in rat liver", *Food and Chemical Toxicology*, 39, 109-117, 2001.