

## 흑미 왕겨 추출물을 이용한 견직물의 천연염색

이근숙 · 배도규\*

경북대학교 천연섬유학과

### Natural Dyeing of Silk Fabrics with Black Rice Bran Extract

Geun Souk Lee, Do Gyu Bae

*Natural Fiber science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

#### Abstract

The purpose of this study was the efficient use of the black rice bran for dyeing textiles. For this purpose, we investigated proper extracting conditions of black rice bran, dyeability and dyeing fastness of dyed silk fabrics. To find proper extracting condition of black rice bran, we extracted black rice bran with water at different temperatures(40°C, 60°C, 80°C), different extracting pH(pH3, pH4, pH5, pH6) and extracting time(20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180min.). Also we investigated the effect of dyeing time(1, 2, 3, 4, 5, 6hr.), dyeing temperature(40°C, 60°C, 80°C) and mordanting method(non, pre, sim, post) to examine dyeability and dyeing fastness of dyed silk fabrics.

As a result, when the extracting temperature and time were 80°C, 3hr., respectively, extracting was best. And the higher the extracting concentration, the more the extracting amount.

As the dyeing temperature and time were higher and longer, the dyeability of silk fabrics was better. With mordant, the dyeability was improved and when using premordant method better, the K/S value was maximized. The laundering fastness of the silk fabrics dyed with black rice bran was estimated to have a good grade of 3~4, however, the light fastness was poor to have a grade of 1~2.

**Key words** : Black rice bran, Natural dyeing, Mordant, silk

#### 서 론

최근 환경과 건강 문제에 대한 관심이 증대되면서 각종 환경오염에 대한 규제의 움직임에 따라 여러 산업분야에서 친환경적인 소재 및 가공에 대한 관심이 커지고 있으며 염색가공 분야에서도 천연염료를 사용한 염색법 등의 친환경적, 천연지향적인 염색가

공방법에 대한 관심과 연구(곽미정, 이신희, 2008; 김미숙, 1996; 김미숙, 2001; 김태은, 2002; 박영희, 남윤자, 2003; 유혜자 외, 1997; 이수민, 2004; 임명은 외, 1997) 가 활발히 이뤄지고 있는 추세이다.

천연염료의 사용은 합성염료의 단점인 인체에 대한 유해성과 공해 및 폐수 문제를 완화할 수 있으며, 천연 색소와 향료 및 의약품 등으로 개발될 수 있을 뿐만

아니라, 상품의 부가가치를 향상시켜주는 효과를 기대할 수 있다.

천연염색에 사용되는 염재는 보통 식물, 동물, 광물로 구분되어지나 실질적으로 사용되는 대부분의 염재는 식물로서 소목, 홍화, 울금 등은 한약상에서 비교적 쉽게 구입할 수 있다. 그러나 주로 직접 채취하여야 하는 염재는 번거로움이 따를 뿐 아니라 채취시기와 보관방법에 따라 염재가 변할 수도 있어서 취급에 주의를 요한다. 최근에는 무분별한 염재 채취로 천연 염재를 구하기가 점점 더 어려워지고 있으며 심지어는 멸종위기에 처한 식물들도 나타나고 있는 실정이다. 이러한 현상은 천연염색의 상업화를 어렵게 하는 한 요소가 되기도 한다.

본 연구에서 염재로 사용된 흑미 왕겨는 흑미를 취하고 난 부산물을 염재로 사용하기 때문에 염재 가격이 저렴할 뿐만 아니라, 필요에 따라서는 대량 취급도 가능하기 때문에 대량 생산이 가능할 것으로 예상된다.

흑미에 대한 연구로서는 색소의 특성 및 이용에 대한 선행연구(윤혜현 외, 1995; 윤주미 외, 1997; Man-ho Cho et al., 1996(1); Man-ho Cho et al., 1996(2))가 활발히 이뤄져 있는데 조(Man-ho Cho et al., 1996(1))등은 흑미로부터 천연의 안토시아닌 색소를 추출, 분리, 정제하였으며, 흑미에 주로 존재하는 anthocyanin은 cyanidin-3-O-β-D-glucoside, penonidin-3-O-β-D-glucoside라고 보고하였다. 또한 윤(윤혜현 외, 1995)등은 흑미의 색소성분은 안토시아닌계로써 주로 cyanidin-3-glucoside로 구성되어 있음을 보고하였고, 이외에 malvidin-3-glucoside가 소량 함유되어 있으며 이들 색소는 산성조건에서 안정하게 이용될 수 있고 열에 대해서도 비교적 안정한 것으로 조(Man-ho Cho et al., 1996(1); 윤주미 외, 1997)등의 연구에 의해 보고되어 있다.

이외에도 윤(윤주미 외, 1997; Man-ho Cho et al., 1996(1))등의 연구에 의하면 흑미가 가진 색소는 고온과 태양광선에 대한 안정성을 가지고 있기 때문에 빵, 아이스크림 등의 가공에서 식품색소로 널리 이용될 수 있음을 시사하고 있다. 흑미 또는 유색미에서 추출한 천연염료의 직물에 대한 염색성에 관한 선행

연구(박진희, 2002; 유혜자 외, 2002; 조미숙, 2004)는 다수 보고된바 있으나, 이는 원료가 짙이기 때문에 염재가 고가이어서 사용에 제한을 받지 않을 수 없다. 이에 반해 흑미의 왕겨를 사용하여 천연염색을 할 수 있다면 염색 비용이 저렴할 수 있다고 생각되어진다. 그러나 아쉽게도 흑미 왕겨를 사용한 염색성 연구는 거의 없는 실정이다.

이에, 본 연구에서는 대량으로 손쉽게 구할 수 있는 식물염료를 확보하여 염재로 활용하기 위해서 흑미 왕겨에서 염료를 추출하여 여러 가지 조건에서 견직물을 염색하고 이에 따른 염색성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료

#### 2.1.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 시판 견직물로 시료의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of silk fabric.

| Weave | Fabric counts |      | Weight(g/m <sup>2</sup> ) |
|-------|---------------|------|---------------------------|
|       | warp          | weft |                           |
| plain | 107           | 51   | 119                       |

#### 2.1.2 염재 및 시약

흑미 왕겨는 경북대학교 농업생명과학대학 균위실습장에서 2008년 가을에 추수한 것을 사용하였고, 염액 추출은 증류수로 하였으며 이 때 pH는 Citric Acid (DUKSAN PHARMACEUTICAL CO.,LTD.)를 사용하여 조절되었고, 매염제로서는 Aluminium Acetate, Basic(DUKSAN PHARMACEUTICAL CO., LTD.)이 사용하였다. 이상의 시약은 모두 1등급 이상의 것을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 색소추출

pH에 따른 색소 추출

흑미 왕겨로부터의 적정 색소 추출 pH를 알아보기

위해 다음과 같이 진행 하였다. pH 3,4,5,6으로 조절된 용액 200ml에 각각 왕겨 20g을 넣고 60℃에서 2시간동안 추출한 후, 추출액을 Super Vacuum Centrifuge (VS-30000i, Vision Science, Kor)를 사용하여 rpm 25,000에서 10min간 원심분리하여 UV-Vis Spectrometer (UV-1201 Spectrometer, Shimadzu)로 최대흡수파장에서 흡광도를 구하여 추출 정도를 비교하였다.

추출 시간 및 온도에 따른 추출

추출 용액의 pH는 3으로 하고 추출 온도를 40, 60, 80℃로 하여, 각각의 온도에서 추출 시간을 1, 2, 3, 4, 5, 6 시간으로 하여 추출한 후 위와 같은 방법으로 진행하여 추출 정도를 비교하였다.

추출 농도

추출 pH 3, 추출온도 80℃, 추출시간 3시간으로 하고, 농도를 각각 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20%로 하여 위와 같은 방법으로 추출 정도를 비교하였다.

2.2.2 염색 및 매염

흑미 왕겨에서 추출된 용액을 사용하여 다음과 같은 조건으로 건직물 염색하였다.

욕비 = 1:100

염색온도 : 40, 60, 80℃

염색시간 : 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180분.

매염방법은 각각 선매염, 동시매염, 후매염법이 적용되었다. 매염처리는 매염제 농도를 1%(o.w.f.)로 하여, 선매염법과 후매염법은 60℃에서 30분간, 동시매염법은 염액과 매염제를 동시에 넣고 염색하였다.

2.2.3 K/S값 측정

K/S값은 Spectrophotometer CM-3600d, (KONICA MINOLTA, Japan)를 사용하여 염색 시료의 표면 반사율을 측정한 후, Kubelka-Munk식에 의해 산출하였다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R$$

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

R : Reflectance coefficient

2.2.4 염색건뢰도의 측정

염색건뢰도 시험은 일광건뢰도, 세탁건뢰도 시험을 하였고, 측정된 후 모든 건뢰도 평가는 변퇴색용 표준 회색포에 의한 방법으로 평가되었다. 시험 방법은 Table 2와 같다.

Table 2. The experiment method & equipment of colorfastness.

| Cord                  | Method                       | Equipment                              |
|-----------------------|------------------------------|--|
| light colorfastness   | KS K ISO 105-B02 : 2005      | Weather-O-meter (ATLAS. Ci-4000., USA) |
| washing colorfastness | KS K ISO 105-C06, AIS : 2007 | Launder-O-meter (ATLAS. LP2., USA)     |

3. 결과 및 고찰

3.1 흑미 왕겨 추출액의 UV-Vis 흡수 spectrum

흑미 왕겨 추출액의 흡수 spectrum 특성을 알아보기 위하여 각각의 추출조건에서 측정된 결과를 살펴 보았다.

3.1.1 추출 pH에 따른 영향

흑미 왕겨의 추출함에 있어서 추출할 때의 pH 조건이 얼마나 영향을 주는지 알아보기 위해 각각의 pH별로 흡광도를 측정하였다.

Fig. 1은 흑미왕겨 추출액의 UV/Vis 흡수 spectrum을 나타낸 것으로서, 추출 pH 조건에 따라 약간 다른 spectrum을 보여주고 있다. pH3의 경우 다른 pH조건에서는 보이지 않는 498nm부근에서 shoulder가 보였다. 박진희 (2002)의 자색계 흑미 추출물에 의한 색소 분석 연구에서는 색소 추출물의 최대흡수파장은 514nm에서 나타난다고 보고하고 있어 본 실험의 결과와는 약간의 차이가 있었다. 그러나 shoulder가 나타나는 498nm에서의 흡광도 값을 용액의 염료 농도 비교에 사용하는 데는 별 무리가 없을 것으로 고려되

었다.

색소의 안정화에 도움이 되는 citric acid를 이용하여 소정의 pH로 조정된 추출액의 흡광도 측정 결과에서는 pH3의 경우가 가장 높게 나타났다.

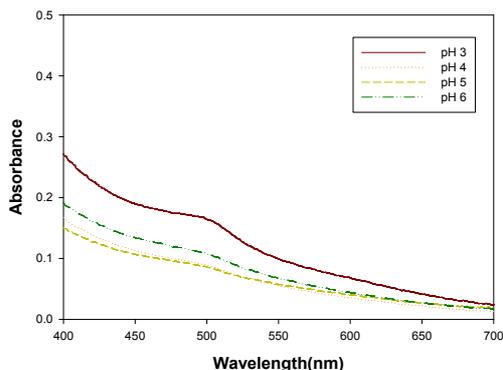


Fig. 1 UV/VIS spectras of black rice bran extract.

(Extracting condition: temp. 60°C, time. 2hr, L.R = 1:10)

### 3.1.2 추출온도와 시간에 따른 영향

천연물을 염재로 하여 염색을 하는 경우에는 사용되는 염재의 적정 추출 온도와 시간을 설정하는 것은 매우 중요하다. 적절한 추출 조건을 알아보기 위해 추출 온도와 시간을 다르게 설정하여 그 결과를 검토하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 추출 온도가 높을수록 추출이 잘 이루어지는 것으로 나타났다.

추출 시간의 경과에 따른 결과를 보면, 40°C에서는 추출량이 점차 증가하여 4시간 부근에서 가장 높은 값을 보였으며, 시간이 더 경과하면 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 60°C와 80°C에서도 비슷하여 3, 4시간에서 가장 추출량이 높았다. 이러한 현상은 시간의 경과에 따라 추출은 지속되겠지만 어느 정도 추출이 이루어지고 나면 새롭게 추출되는 양은 감소할 것으로 생각된다. 한편 추출된 색소는 주어진 조건에서 일률적으로 분해가 일어날 것으로 예상되는 바, 어느 시점에서는 추출 속도보다 분해속도가 더 커지게 될 것으로 예상된다. 이 시점이 바로 그림에서 최대치로 나타난 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 볼 때 적당한 추출 조건은 pH 3, 추출온도는 80°C, 추출시간은 3시간임을 알 수 있었다.

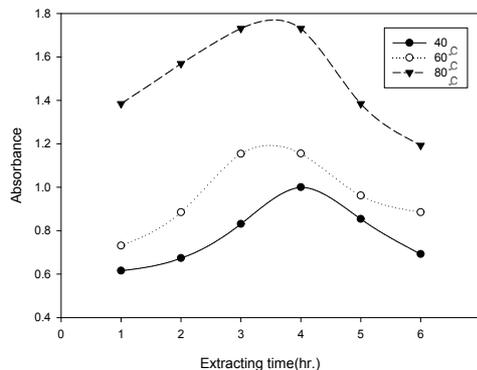


Fig 2. Effects of extract times and temperatures on the extract amount of colours.

(Extracting condition : pH3, L.R = 1:10)

### 3.1.3 추출농도에 따른 영향

Fig. 3에서 보이는 바와 같이 추출 농도가 증가 할수록 추출량도 계속적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 염재의 부피가 크기 때문에 조작의 간편성을 고려하여 이하의 실험에서는 추출 조작이 비교적 쉬운 10% 농도에서 추출하여 진행하였다.

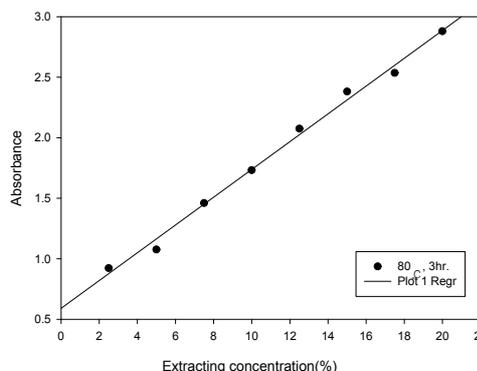


Fig 3. Effect of extract concentrations on the amount of colours.

(Extracting condition : pH3, temp. 80°C, time. 3hr, L.R = 1:10 )

### 3.2 염색의 온도 및 시간에 따른 염색성

천연염색의 문제점인 정량화와 표준화를 도모하기 위한 다양한 연구가 진행되어지고 있다. 그 중 천연 염재를 이용한 염색성 연구에서 다수의 보고서에서 염색시간이 길어질수록 염착량이 높아졌다고 보고하였다. 그러나 신(신윤숙·최희, 1999-1,2,3보)등의 녹차 색소 연구에서는 염색시간이 30min을 넘어서면 염착량에 큰 변화가 없다고 하였다. 이와 같이 천연염

색의 경우에 각각의 염재나 시험포의 특성에 따라 최적의 염색조건이 다르게 나타나는 경향이 있으므로 새로운 염재의 경우 표준화 및 정량화를 위한 염색조건에 대한 검토가 이루어져야 한다.

Fig. 4는 흑미 추출물로 염색할 때의 염색시간과 온도변화에 따른 K/S 값을 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 염색 온도가 높을수록, 염색시간이 길수록 K/S값이 높게 나타나는 염색 경향을 보였다.

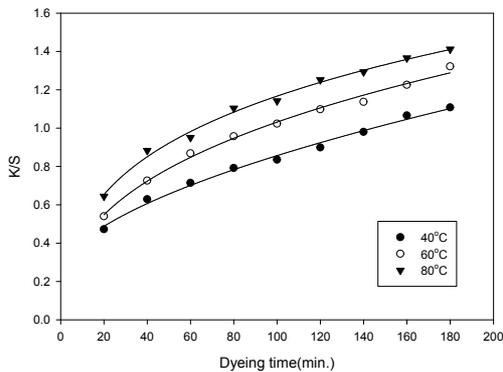


Fig 4. The K/S values of the silk fabric depending on the dyeing temperatures and times.

(Extracting condition : pH3, temp. 80°C, time. 3hr. L.R = 1:10)

### 3.3 매염처리에 의한 K/S 값의 변화

Fig. 5는 여러 가지 매염 방법에 따라 염색된 견직물의 K/S 값을 나타낸 것으로서, 선매염의 경우 K/S값이 가장 높게 나타났고, 동시매염, 후매염순으로 나타났으며, 무매염에 비해서는 모두 높게 나타나 매염처리가 염착량에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

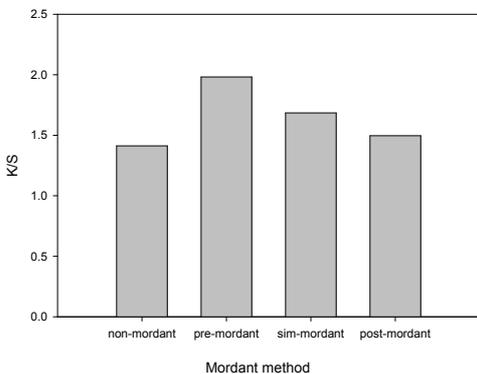


Fig 5. The K/S values of dyed silk fabric by various mordanting method.

(mordanting condition : Aluminium Acetate 1% o.w.f., temp. 60°C, time. 30min.)  
(dyeing condition : temp. 80°C, time. 180min.)

### 3.4 세탁견뢰도 및 일광견뢰도

Table 3, 4는 흑미 왕겨로부터 추출한 염료로부터 염색한 견직물의 세탁견뢰도 및 일광견뢰도를 나타낸 것으로서 매염 방식과 매염제 처리 유무에 관계없이 모두 같은 3~4등급을 나타내었고, 특히 일광견뢰도는 전부 1~2 등급으로 실용성 측면에서는 부족하다고 할 수 있다. 본 실험에 사용된 매염제로서는 견뢰도 향상을 도모할 수 없었다.

Table 3. Laundering fastness of the silk fabrics dyed with black rice bran.

| Mordant method | Grades |          |
|----------------|--------|----------|
|                | fading | staining |
| non-mordant    | 3~4    | 3~4      |
| pre-mordant    | 3~4    | 3~4      |
| sim-mordant    | 3~4    | 3~4      |
| post-mordant   | 3~4    | 3~4      |

(mordanting condition : Aluminium Acetate 1% o.w.f., temp. 60°C, time. 30min.)  
(dyeing condition : temp. 80°C, time. 180min.)

Table 4. Light fastness of the silk fabrics dyed with black rice bran.

| Mordant method | Grades |
|----------------|--------|
| non-mordant    | 1~2    |
| pre-mordant    | 1~2    |
| sim-mordant    | 1~2    |
| post-mordant   | 1~2    |

(mordanting condition : Aluminium Acetate 1% o.w.f., temp. 60°C, time. 30min.)  
(dyeing condition : temp. 80°C, time. 180min.)

## 4. 결 론

본 연구는 대량으로 손쉽게 구할 수 있는 식물 염료의 확보를 위한 기초자료로서 흑미 왕겨를 이용하여 염색을 추출함에 있어 적절한 추출조건을 알아보고, 추출 염료를 이용하여 다양한 조건에서 견직물을 염색하여 염색한 견직물의 염색성을 알아보았다.

염료를 추출하기 위한 여러 가지 조건에서 추출

pH는 pH3에서 흡광도가 가장 높게 나타나 산성조건에서 보다 쉽게 추출됨을 알 수 있었고, 추출온도를 40, 60, 80℃로 변화시키고 추출시간을 각각 1, 2, 3, 4, 5, 6시간으로 달리하여 관찰한 결과 추출온도는 높을수록 추출량이 많음을 알 수 있었다. 추출시간은 3~4시간에서 가장 많은 양이 추출되었고 그 이상의 시간에서는 추출액에 존재하는 염료의 양은 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

추출 염액을 이용한 견직물의 염색성을 관찰한 결과는 염색온도를 40, 60, 80℃로 변화시키고 염색시간을 20분에서 180분까지 20분 간격으로 달리하였을 경우 온도가 높을수록, 시간이 길수록 염색성이 우수한 것으로 관찰되었으며, AI 매염처리에 의한 염색성 관찰에서는 처리방법에 관계없이 무매염보다 진하게 염색되는 결과를 보여주고 있으며 그 중 선매염 방식이 가장 효과가 큰 것으로 나타났다.

염색된 견직물의 견뢰도를 측정한 결과, 매염처리에 관계없이 세탁견뢰도의 경우 3~4등급으로 나타났고 일광견뢰도는 1~2등급으로 낮게 나타났다.

이상의 결과를 종합해 볼때, 흑미 왕겨를 이용한 견직물의 염색은 염재의 대량 확보가 용이하고 염액 추출이 간편하며 자원의 재활용이란 점에서 그 의의를 둘 수 있지만, 염색된 견직물의 일광견뢰도가 현저하게 낮아 이를 향상시킬 수 있는 연구가 성공적으로 이루어진다면 실용적인 천연염색이 될 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. 광미정, 이신희. (2008). 키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구(I). *한국의류산업학회지*, 10(2), 260-266.
2. 김미숙. (1996). *오리나무 열매의 추출물에 의한 견 및 면의 염색성*. 부산대학교 대학원 석사학위논문.
3. 김미숙. (2001). *호장근 추출액의 분광학적 특성과 염색성*. 부산대학교 대학원 박사학위논문.
4. 김태은. (2002). *자초 천연염료의 추출온도에 따른 염색성에 관한 연구*. 계명대학교 대학원 석사학위논문.
5. 박영희, 남운자. (2003). 자초 추출액을 이용한 염색직물의 황균성 및 소취성. *한국의류학회지*, 27(1), 60-66.
6. 박진희. (2002). *흑미 추출물에 의한 견직물의 염색성*. 부산대학교 대학원 석사학위논문.
7. 신윤숙, 최희. (1999). 녹차 색소의 특성과 염색성 (1보). *한국의류학회지*, 23(1), 140-146.
8. 신윤숙, 최희. (1999). 녹차 색소의 특성과 염색성 (2보). *한국의류학회지*, 23(3), 385-390.
9. 신윤숙, 최희. (1999). 녹차 색소의 특성과 염색성 (3보). *한국의류학회지*, 23(4), 510-516.
10. 유혜자, 이해자, 변성례. (1997). 도토리를 이용한 천연염색. *한국의류학회지*, 21(3), 661-668.
11. 유혜자, 임재희, 이해자. (1998). 밤피를 이용한 직물의 천연염색. *한국의류학회지*, 22(4), 469-476.
12. 유혜자, 이해자, 이진숙, 김정희. (2002). 한국산 유색미 속겨의 안토시아닌 색소에 의한 견직물염색. *한국의류학회지*, 26(2), 263-269.
13. 윤혜현, 백영숙, 김준범, 한태룡. (1995). 한국산 유색미의 anthocyanin 색소 동정. *한국농학회지*, 38(6), 581-586.
14. 윤주미, 조만호, 한태룡, 백영숙, 윤혜현. (1997). 천연색소로서 한국산 유색미 안토시아닌의 안정성 연구. *Korean J. Food SCI. Technol*, 29(2), 211-217.
15. 이수민. (2004). *계피염색시 면직물의 염색성 및 일광견뢰도 향상-탈지분유와 FFC 처리*. 숙명여자대학교 대학원 석사학위논문.
16. 임명은, 유혜자, 이해자. (1997). 쪽을 이용한 천연염색에 관한 연구. *한국의류학회지*, 21(3), 911-921.
17. 조미숙. (2004). *흑미에서 추출한 천연염료의 염색성에 관한 연구*. 계명대학교 대학원 석사학위논문.
18. Man ho Cho, Young sook Paik, Hye hyun Yoon, Tae ryong Hayn(1996)(1) Thermal Stability of the Major Color Component, Cyanidin-3-glucoside,

from a Korean Pigmented Rice Variety in Aqueous Solution. *한국농화학회지*, 39(3), 245-248.

19. Man ho Cho, Young sook Paik, Hye hyun Yoon, Tae ryong Hayn(1996)(2) Chemical structure of the Major Color Component from a Korean Pigmented Rice Variety. *한국농화학회지*, 39(4), 304-308.