

## 황벽 추출염료와 염직물의 열적 퇴화 거동 연구

안 춘 순<sup>†</sup>

인천대학교 패션산업학과

### Analysis of Amur Cork Tree Extract and Dyed Silk upon Thermal Degradation Treatment

Cheunsoon Ahn<sup>†</sup>

Dept. of Fashion Industry, University of Incheon

접수일(2011년 5월 2일), 수정일(1차 : 2011년 7월 29일, 완료일 : 2011년 8월 5일), 게재확정일(2011년 8월 30일)

#### Abstract

This research compares the change in berberine content in liquid dye and the color and dye uptake of amur cork tree dyed silk upon thermal degradation treatment. Thermal degradation of amur cork tree extract and liquid dye of standard berberine was carried out at room temperature, 4°C refrigeration, and 100°C oven conditions for 0-192 hours. Amur cork tree dyed silk was treated in a 100°C oven for 0-240 hours. The berberine content in liquid dye was measured by the relative abundance of the berberine peak in the HPLC-MS chromatograms. The color and dye uptake of dyed silk was measured using K/S value and colorimetric data. The berberine content in standard berberine dye was 2.4 times that of the amur cork tree extract. A similar result was observed between the K/S value of standard berberine dyed silk and that of amur cork tree dyed silk. The berberine dyed silk showed the highest dye uptake after 120 hours in a 100°C oven. This result was similar to the change in a berberine content in liquid dye in a 100°C oven treatment. The change of the K/S value of amur cork tree dyed silk and berberine content of amur cork tree extract was similar up to 24 hours. The result suggests that there is a direct relationship between the color change of amur cork tree dyed silk and the berberine content in amur cork tree dye.

**Key words:** Exhumed textile, Amur cork tree, Berberine, Degradation, Color change; 출토복식, 황벽, 베르베린, 퇴화, 퇴색

### I. 서 론

지난 십여년 전부터 전국 각지에서 발굴되는 출토복식에 대해 복식의 고증과 특성 연구 등 학계의 많은 관심이 모아지고 있다. 출토복식은 섬유질 유물로서 미

생물의 분해, 관속 유기물 반응에 의한 산화작용 등 관 안에서 장기간 땅 속에 매장되어 있는 동안 섬유질의 노화를 비롯해 다양한 퇴화 경로를 겪는다. 그 중 발굴 후 눈에 띄는 현상 중 하나는 심한 변퇴색으로서, 대부분의 출토복식은 모두 다양한 농담의 갈색계열을 띄며 고유의 '색상'을 식별하는 것이 대개의 경우 불가능하다(Ahn, 2006). 발굴되는 대다수의 묘소가 17세기 말~18세기 경 상류층 사대부가의 묘소에 속하며(Koh, 1999, 2001; Park, 1998) 그들의 화려한 복색이 상방정례 등 당시의 문헌을 통해 우리에게 알려진 것을 볼 때(Kwak, 1988), 출토복식의 심한 퇴색은 복식의 실증적

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: cssong@incheon.ac.kr

본 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.: 2009-0068065). 본 논문은 2009년 인천대학교 교내연구비 지원에 의해 연구되었음.

인 고중의 차원에서 매우 안타까운 일이다.

과거 우리나라에서 사용되었던 천연염료들은 대부분 식물의 잎, 뿌리, 열매, 혹은 나무의 내피로부터 추출된 염료로서 식물의 각 부위에 함유되어 있는 색소에 의해 염료 고유의 색상을 발현한다. 선행연구에 의해 주색소성분의 함량은 염료 추출조건이나 염액의 퇴화(degradation)에 의해 달라지거나 감소한다는 것을 확인하였다(Ahn & Obendorf, 2003, 2004, 2006). 따라서 천연염료로 염색한 직물이 퇴색하는 것은 직물 내 함유되어 있는 염료의 퇴화로 인해 색소성분의 함량이 감소하거나 변화한 결과라는 것을 유추할 수 있다.

본 연구에서는 출토복식의 퇴색현상과 관련하여 황벽 염료의 색소성분인 베르베린의 함량 변화와 황벽 염료로 염색한 직물의 색상 변화와의 관계를 조사하고자 한다. 이를 위해 먼저 황벽으로부터 추출한 염액과 Sigma Aldrich(USA)로부터 구입한 베르베린 표준염료를 100°C 오븐(OV), 실온(RT), 및 4°C 냉장 상태에서 일정 시간 방치하여 염료를 퇴화시킨 후 주색소성분인 베르베린의 함량을 HPLC-MS로 분석하고자 한다. 둘째, 황벽 추출염액과 베르베린 표준염료로 염색한 견직물을 100°C 오븐에 일정 시간 방치하여 직물을 퇴색시킨 후 측색하여 퇴색의 정도를 조사하고자 한다. 셋째, 액체염료의 베르베린 함량 변화와 염색한 견직물의 퇴색의 정도를 비교함으로써 출토직물의 퇴색현상은 과거에 직물 염색에 사용된 염료의 퇴화와 직접적인 관련이 있음을 규명하고자 한다. 본 논문에서는 Sigma Aldrich로부터 구입한 표준염료 상품을 지칭할 때는 ‘베르베린 표준염료’ 혹은 ‘베르베린 표준염액’으로 칭하고, 베르베린 표준염료를 구성하는 성분이며 황벽 추출염료에 함유되어 있는 주색소는 ‘베르베린’으로 칭하고자 한다.

## II. 이론적 배경

황벽은 운향과의 낙엽활엽교목으로 동북아시아가 원산지이며 우리나라에 자생하는 황벽나무는 학명이 *Phellodendron amurense* R. 일반명은 Amur Cork Tree로 알려져 있다(Hu et al., 2010; Read & Zasada, 2008). 황벽은 노란색을 발현하는 염기성 천연염료로서 염료는 나무 내피에 함유되어 있고 색소물질의 주성분은 베르베린(berberine,  $[C_{20}H_{18}NO_4]^+$ , 분자량=336)이다(Hu et al., 2010; Li et al., 2009)(Fig. 1).

박물관 복식 유물의 퇴색현상에 대해 많은 연구들이

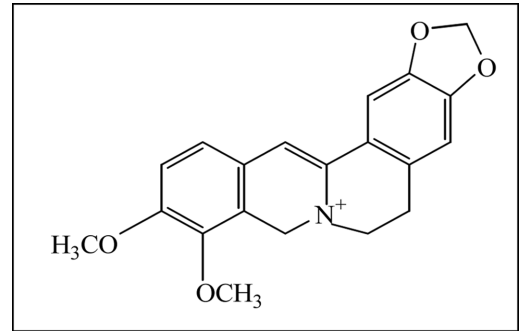


Fig. 1. Structure of berberine.

이루어졌으며 대부분의 연구는 박물관 보관 및 전시환경을 시뮬레이트한 것들이다. 그러나 박물관 유물 중 특히 출토복식의 퇴색에 대한 연구는 활발하지 않은데 그 이유 중 하나는 땅 속 유기환경의 복잡함과 또한 관속에서 시신과 유물과의 유기적인 관계에 대해 아직 명확하게 규명된 바가 없는데 기인한다고 하겠다. 관련 연구로서 Needles et al.(1986)은 alizarin, brazilin, carminic acid로 양모와 실크를 염색한 후 pH 7, 온도 28°C인 땅 속 2.5cm 아래에 14일간 묻은 결과 염색한 모든 직물의 색이 어둡게 변색되었다고 보고하였다. Peacock(1996)은 색상 변화와는 관련이 없지만 직물을 땅 속에 묻고 직물의 퇴화하는 정도를 관찰하였다. Lee et al.(2001)은 소목, 황벽, 자초로 면과 견을 염색한 후 공기 중, 물 속, 땅 속에 각각 1년 정도 보관하여 색 및 물성 변화를 조사하였는데 황벽으로 염색한 면직물은 공기와 물 속 보관에 의해서는 변화가 없었으나 땅 속 보관 후 명도가 저하하였고 견직물은 모든 경우 색이 어두워졌다고 보고하였다.

땅 속에 직물을 묻는 것은 출토복식의 매장환경에 근접한 방법이지만 땅 속의 환경은 땅 속 깊이는 물론 지역에 따라 온도, 수분, 미생물 분포 등 생화학적 환경이 다르므로 땅 속 환경을 그대로 시뮬레이트한다는 것은 실제로 불가능하다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로 예상 가능한 일부 퇴화 변인을 실험실 조건에서 유사하게 조작할 수 있다. 실험실 환경에서 섬유고분자의 색상의 변화를 관찰하기 위해 주로 사용하는 방법의 하나로서 오븐법이 있다. Peacock(1983)은 린넨을 70°C, 상대습도 50% 하에서 21일 동안 퇴화시킨 결과 회색 및 갈색으로 변색하였다고 보고하였다. Block and Kim(1986)은 셀룰로스 섬유의 강도와 색상 변화를 조사하기 위해 100~150°C 오븐에서 처

리하였다. Brushwood(1988)는 200°C에 이르는 온도 내에서 20분간 면직물을 가열한 결과 황변이 일어났다고 보고하였다. Needles and Nowak(1989)은 합성염료로 염색한 린넨을 180°C의 오븐에서 1~10시간 방치한 결과 색상이 더 어둡고 노란색 경향을 띠게 되었다고 보고하였다.

오븐법은 고온상에서 산소에 의한 유기물의 산화가 촉진된다는 점에서 매장직물이 장기간에 걸쳐 땅 속의 유기환경으로부터 겪을 수 있는 산화를 가속화할 수 있는 대표적인 실험법이다. 오븐법에 의한 모의 퇴화환경은 온도의 증가에 의해 화학반응이 촉진되며 산화작용이 촉진된다는 이론에 근거하며 통상적으로 온도가 10°C씩 높아질 때마다 화학반응의 속도는 2배 증가하는 것으로 알려져 있다(Connors, 1990; Ramos et al., 1995). 본 연구에서는 선행연구에 근거하여 오븐법(이하 OV라 칭함)을 염액과 염직물의 주된 퇴화 변인으로 사용하고자 한다. 또한 오븐법에 의한 퇴화상태를 확인하기 위해 실온법(이하 RT라 칭함) 및 4°C 냉장법(이하 LT라 칭함)도 도입하여 황벽 추출염료와 베르베린 표준염료를 퇴화시키고 동일 염료로 염색한 견직물을 퇴화시켜 염액 내 베르베린의 함량 변화와 염색한 견직물의 색상 변화의 관계를 고찰하고자 한다.

### III. 연구방법

#### 1. 재료

황벽은 경동시장, 베르베린 표준염료(Berberine chloride)는 Sigma Aldrich(Milwaukee, WI, USA), 메탄올(HPLC급)은 Acros Organics(Morris Plains, NJ, USA), acetonitrile(HPLC급)은 EMD Chemicals(Gibbstown, NJ, USA), Formic acid(ACS analytical reagent급)와 HPLC water(Chrom AR급)는 Mallinckrodt Baker(Phillipsburg, NJ, USA), 백반 매염제(Potassium aluminum sulfate, AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)는 Shinyo Pure Chemicals(Osaka, Japan)에서 구입하였다. HPLC-MS 시료 제작에는 유리섬유가 강화된 0.45µm syringe filter(Alltech, Deerfield, IL, USA)를 사용하였다. 견직물은 KS K0905 규격물을 한국의류시험연구원(KATRI)에서 구입하였다. 염색에는 Barnstead Nanopure System을 갖춘 Corning Megapure MP(Millipore, Bedford, MA, USA)로 증류한 물(deionized water)을 사용하였다.

#### 2. 실험

##### 1) 염액의 제조 및 퇴화

베르베린 표준염료 0.1g을 100mL의 메탄올(HPLC급)에 용해하여 표준염액을 제조하였다. 황벽 20g을 증류수 200mL에 넣고 60~70°C에서 90분간 추출하였다. 전체 퇴화 시간을 0~192시간으로 하고 실온(RT), 냉장(LT), 오븐(OV) 퇴화를 위한 베르베린 표준염액과 황벽 추출염액의 시료 vial(Fisher Scientific, 25×95mm)을 각각 0, 24, 48, 96, 144, 192시간대로 레이블하고 각 vial에 2mL의 염액을 주입하였다. 실온(RT) 실험을 위해서는 vial의 뚜껑을 꼭 닫고 파라필름으로 감싼 후 빛이 차단된 실험실 시약장 하단에 두었다. 냉장(LT) 실험을 위해서는 vial의 뚜껑을 꼭 닫고 파라필름으로 감싼 후 4°C로 유지되는 냉장고에 두었다. 오븐(OV) 실험을 위해서는 vial의 뚜껑을 느슨하게 닫은 후 100°C 오븐에 넣었다. 퇴화 시간대별로 RT, LT, OV 상태로부터 vial을 꺼내 HPLC 분석을 실시하였으며 0시간 시료는 퇴화시키지 않은 control 시료를 말하며 시료 준비 후 바로 HPLC-MS 분석을 실시하였다. RT 및 LT vial의 경우 베르베린 표준염액과 황벽 추출염액 각각을 0.45µm syringe filter로 여과하고 1mL씩 취한 후 그것을 4배 희석하여 HPLC 분석용 시료를 준비하였다. OV vial은 메탄올이 모두 휘발한 상태이고 색소만 남아있으므로 2mL의 메탄올을 넣어 vial의 안쪽에 묻어 있는 색소를 모두 녹여 여과한 후 1mL을 취해 4배 희석하여 HPLC 분석용 시료를 준비하였다.

##### 2) 염색 및 직물의 퇴화

황벽 20g을 증류수 200mL에 넣고 60~70°C에서 90분간 추출하였다. 베르베린 표준염료는 각각 증류수에 2% o.w.f. 농도, 액비 30배로 하여 염액을 제조하였다. 황벽 추출염액과 베르베린 표준염액의 염색에 각각 약 2g짜리 견직물을 이용하였다. 황벽의 염색에는 매염제를 사용하지 않는 경우도 많으나(Lee et al., 2001) Lee et al.(2010)에 따라 매염제를 사용하여 염색하였다. 각 견직물을 10% o.w.f.의 매염제와 함께 액비 30배의 증류수에 넣고 60°C에서 1시간 동안 선매염한 후 준비된 염료로 1시간 동안 60°C에서 염색하였다. 새로운 매염제로 2차 매염한 후 앞서 사용한 염액으로 2차 염색하고 흐르는 물로 깨끗이 행군 후 증류수로 마무리 행군하였다. 염색한 직물의 퇴화 실험에는 오븐법만을 적용하였다. 황벽 추출염료와 베르베린 표준염료로 염색

한 견직물에서 각각 2.5cm×6cm로 시료를 0, 24, 48, 96, 120, 168, 240시간대별로 잘라 레이블한 후 100°C 오븐의 선반 위에 한 장씩 펼쳐 놓고, 시간대별로 오븐에서 꺼내 분광측색계로 측정하였다. 0시간 시료는 퇴화시키지 않은 control 시료를 말하며 시료를 자른 즉시 분광측색계로 측정하였다.

3) 염액의 HPLC-MS 분석

고속액체크로마토그래피 질량분석기(HPLC-MS)는 자동 샘플주입장치(autosampler), binary gradient pump, DAD(diode-array detector), single quadrupole mass analyzer mass selective detector(MSD)가 장착된 Agilent 1200 Series Binary LC system(Foster City, CA, USA)을 사용하였으며 질량분석기(MSD)는 multi-mode source atmospheric pressure chemical ionization(APCI)을 positive ionization mode로 하여 분석을 실시하였다. LC 분리는 stainless steel의 C18 column(150mm×4.6mm, 입자크기 5µm)을 사용하여, gradient cycle(1ml/min)의 이동상(mobile phase)을 용매 A(acetonitrile)와 용매 B(0.5% formic acid in water)로 하고 분석의 처음에 용매 B를 90%로 시작하여 5.7분까지 20%로 낮춘 다음 10분까지 61%로 높인 후 그 비율로 최종시간인 15분까지 유지하였다. 선행연구에 따라 DAD의 검출파장은 275nm로 하였으며 분석의 범위는 190~400nm로 하였다(Petrovicu et al., 2010). 선행연구에 따라 질량분석기의 컬럼 온도는 25°C, electrospray ionization source는 drying gas(N<sub>2</sub>)의 온도를 350°C, vaporizer를 230°C, gas flow를 12.1l/min, nebulizer pressure를 40psi, capillary voltage를 3kV positive mode로, fragmentor voltage는 160V로 하였다(Hua et al., 2007).

3. 데이터 분석

1) Berberine 성분의 확인 및 함량 분석

베르베린 표준염료의 HPLC-MS 크로마토그램상에 나타나는 성분 피크에 대해 DAD UV 스펙트럼과 질량 분석기의 질량분석 스펙트럼을 확인하여 베르베린 성분을 확인하고 해당 피크의 머무름 시간(retention time, r.t.)을 베르베린의 머무름 시간으로 하였다. 황벽 추출염료의 HPLC-MS 크로마토그램상에서 베르베린의 머무름 시간에 해당하는 피크를 찾은 후 그 피크에 대해 DAD UV 스펙트럼과 질량분석 스펙트럼을 확인하여 베르베린 성분임을 확인하였다. 피크의 면적(relative

abundance)을 베르베린 함량으로 하였다.

2) 염색한 직물의 측색

분광측색계(JS-555, Color Techno System, Co. Ltd., Japan)를 이용해 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료로 염색한 견직물을 측색하여 L\*a\*b\* 값 및 H, V/C 값을 구하고 최대흡수파장에서의 표면반사율 값으로 Kubelka-Munk 식을 이용해 K/S 값을 구해 염착량을 확인하였다(Jung et al., 1997).

IV. 결과 및 고찰

1. 베르베린 표준염료 및 황벽 추출염료의 HPLC-MS 분석

베르베린 표준염료는 r.t. 5.18분에 주피크와 r.t. 8.30분에 작은 피크가 나타났는데(Fig. 2), r.t. 5.18분 피크는 DAD의 UV 스펙트럼에 의해 4차 염기(quaternary alkaloid)의 전형적인 UV 스펙트럼임을 알 수 있었으며(Hu et al., 2010)<Fig. 3(a)>, MSD 분석결과 분자이온(molecular ion)이 336m/z로서<Fig. 3(b)> 베르베린([C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)의 분자량과 일치함을 확인하였다(Hu et al., 2010; Li et al., 2009). 8.30분의 피크는 3차 염기(tertiary alkaloid)의 전형적인 스펙트럼으로서(Hu et al., 2010) 분자량은 149이며 베르베린 표준염료 내 베르베린의 산화 등으로 인해 생긴 미량의 불순물로 추정된다.

황벽으로부터 추출한 염료는 베르베린 표준염료와 달리 HPLC-MS 분석결과 5~6개 이상의 눈에 띄는 피크가 나타났다. 그 중 가장 주된 것은 5.15분에 나타난

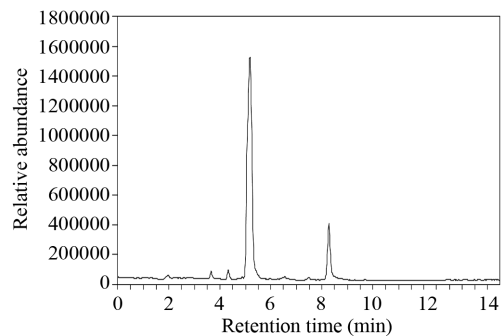


Fig. 2. HPLC chromatogram of standard berberine dye (berberine peak at 5.18 min).

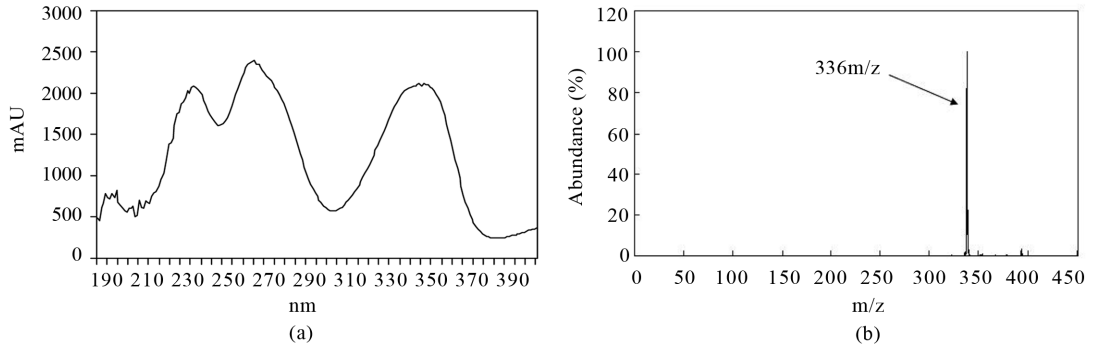


Fig. 3. UV spectrum (a) and mass spectrum (b) of standard berberine dye.

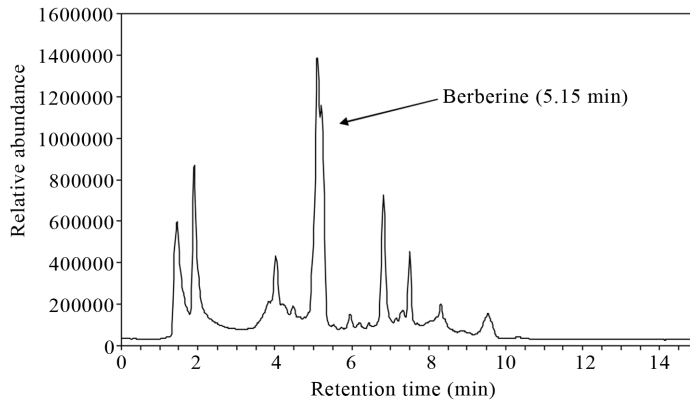


Fig. 4. HPLC chromatogram of amur cork tree extract.

피크로서 DAD의 UV 스펙트럼이 4차 염기의 대표적인 스펙트럼을 나타내었고 질량분석에 의한 molecular ion이 336m/z으로서 베르베린으로 확인되었다(Hu et al., 2010; Li et al., 2009)(Fig. 4). 이후의 결과 분석에서 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료의 퇴화에 따른 베르베린 함량의 변화는 5.15~5.18분대 피크의 면적으로 추정하였다.

## 2. 퇴화에 따른 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료의 베르베린 함량 변화

<Fig. 5>는 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료의 염액을 실온 상태에서 0~192시간 방치하면서 0, 24, 48, 96, 144, 192시간의 시점에서 퇴화된 염액을 HPLC-MS로 분석한 후, 5.15~5.18분 피크의 면적을 비교한 결과이다. <Table 1>은 퇴화시키지 않은 시료, 즉 0시간 시료의 베르베린의 양을 1로 보고 퇴화 시간 경과에 따

른 베르베린의 상대적인 양을 각 퇴화 조건별로 계산한 결과이다. 베르베린 표준염료의 경우 퇴화시키지 않은 염액에서 가장 많은 양의 베르베린이 검출되었으며 퇴화가 진행됨에 따라 베르베린의 함량이 감소하는 것을 확인하였다. 베르베린의 함량이 가장 급격히 감소한 것은 24시간 경과 후이며 이 때 베르베린의 양은 0시간 시료의 약 1/2에 가까운 것을 알 수 있었다(Table 1). 반면, 황벽 추출염료의 경우 24시간 경과 후 베르베린의 함량이 0시간 시료에 비해 15% 증가하고 96시간 경과 후에는 0시간 시료의 약 1.5배에 달한 것을 확인하였다. 또한 이후 144시간에 이르러서는 0시간 시료보다 다소 감소하였으나 192시간에 이르러서는 퇴화시키지 않은 황벽 추출염료보다 베르베린의 양이 13% 증가한 것을 확인하였다.

황벽 추출염료에서 퇴화 시간 경과에 따라 베르베린의 함량이 오히려 증가한 것은 염액이 식물로부터 추출한 천연의 성분으로 이루어진 데 기인한다고 사료된

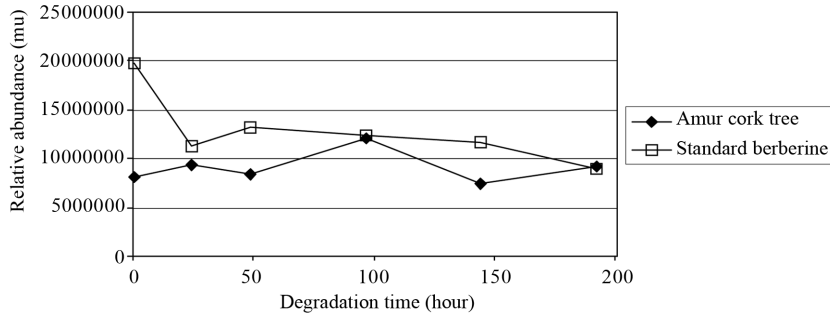


Fig. 5. Change of berberine (retention time 5.18 min, 336m/z) content after leaving the amur cork tree extract and standard berberine dye at room temperature (RT).

Table 1. Relative amount change of berberine in standard berberine dye and the amur cork tree extract with degradation progression

Dye	Degradation time		0	24	48	96	144	192
	Condition							
Standard berberine		RT	1.00	0.57	0.67	0.63	0.59	0.45
		LT	1.00	0.66	0.62	0.58	0.62	0.71
		OV	1.00	0.94	1.11	1.13	1.29	1.15
Amur cork tree		RT	1.00	1.15	1.03	1.49	0.92	1.13
		LT	1.00	1.17	1.26	1.20	1.24	1.32
		OV	1.00	0.13	0.55	0.46	0.70	0.51

다. 식물로부터 염액을 추출할 경우 주색소성분만이 선별적으로 추출되는 것이 아니며 사용한 용매로 추출 가능한 모든 성분들이 추출된다. Schweppe(1989)은 10% 황산과 아세트산에틸의 혼합액을 이용해 꼭두서니를 추출한 결과 주색소인 알리자린(alizarin) 외에도 20여종의 성분을 박층크로마토그래피로 확인하였으며 그중 다수가 꼭두서니 염료의 색에 영향을 미친다고 하였다. Wouter(1985)는 메탄올과 염산을 이용해 꼭두서니를 추출하였는데 알리자린 외 11종 이상의 성분을 HPLC로 확인하였다. Ahn and Obendorf(2006)는 메탄올을 이용해 울금으로부터 염료를 추출한 결과 지문화합물인 커큐민(curcumene) 외에 최소 5종의 주요 화합물을 가스크로마토그래피 질량분석기로 확인하였다. 황벽과 관련하여서 Hu et al.(2010)은 HPLC-DAD-MS 분석을 이용해 황벽의 메탄올 추출물로부터 베르베린을 포함해 11개 이상의 성분을 확인하였으며 Min et al.(2007)은 메탄올 추출물로부터 8개의 성분을 확인하였다. 황벽을 메탄올로 추출한 후 가스크로마토그래피 질량분석기(GC-MS)로 분석한 이전 연구에서는 베르베린은 확인되지 않았으나 dihydroberberine, quinic acid,

canthine-6-one, tetrahydroberberine N-oxide 등의 화합물이 확인되었다(Ahn, 2010). 한편, Kim et al.(2000)과 Wang et al.(2004)은 황벽과 한의학적으로 유사한 황련(*Coptis japonica*)을 각각 메탄올과 에탄올로 추출한 결과 베르베린 외에 coptisine, jatrorrhizine 등 황벽에 대한 Hu et al.(2010), Min et al.(2007) 등의 결과와 유사한 성분을 확인하였다. 황련은 식물학 분야에서 베르베린의 생산을 위해 널리 사용되어 온 식물로서(Sato & Yamada, 1984; Yamada & Sato, 1981) Yamada and Okada(1985)는 황련을 부유배양하여 얻어진 효소의 작용에 의해 베르베린의 생산이 촉진된다고 하였다. 이는 효소에 의해 tetrahydroberberine이 베르베린으로 산화되기 때문이며 중간단계의 산물로서 dihydroberberine 생성의 가능성 또한 제안하였다(Yamada & Okada, 1985) (Fig. 6). 선행연구에서 황벽 추출액의 GC-MS 분석결과 dihydroberberine과 tetrahydroberberine N-oxide가 검출된 것을 볼 때(Ahn, 2010) 실온 방치 시간이 경과함에 따라 황벽 추출액 내 베르베린의 함량이 증가한 원인 중 하나로서 tetrahydroberberine의 베르베린으로의 전환 가능성을 들 수 있겠다.

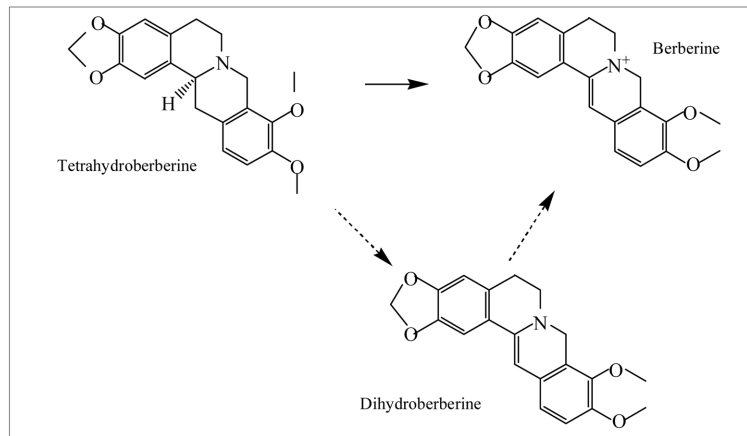


Fig. 6. Possible transformation of tetrahydroberberine to berberine.

황벽 추출염료의 퇴화 거동을 GC-MS로 분석한 선행연구에 의하면 염료를 24일간 실온에 방치하는 동안 tetrahydroberberine의 함량은 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며 7일 후 즉, 168시간 이후에는 더 이상 검출되지 않은 것으로 보고되었다(Ahn, 2010). 본 연구에서 황벽 추출염료를 실온에 방치하여 144시간 경과한 후에 베르베린의 함량이 그 이전 시간대보다 감소하기 시작한 것은 tetrahydroberberine의 함량 변화에 그 원인이 있을 것으로 추측된다. 그러나 황벽 추출염료가 수십 종의 화합물을 지닌 천연물질이며 각 성분의 퇴화 거동이 주색소인 베르베린의 퇴화 거동에 영향을 미칠 수 있음을 감안할 때(TNO Triskelion, 1992-2011; Yamada & Okada, 1985) 보다 정확한 해석을 위해서는 tetrahydroberberine이나 dihydroberberine 등의 퇴화 거동을 HPLC-MS로 조사하는 연구가 수반되어야 할 것으로 사료된다.

황벽나무의 과실이나 꽃 등에는 식물성 오일성분이 많이 함유되어 있으며 그 중 다수는 지방족의 휘발성 오일(essential oil)인 것으로 알려져 있는데(Lis et al., 2004; Nelson, 1938) Lis et al.(2004)은 GC-MS 분석을 이용해 황벽의 과실과 꽃으로부터 80종 이상의 오일 성분을 확인한바 있다. 반면 Hu et al.(2010)은 황벽 심재 추출액의 HPLC-MS 분석에서 chlorogenic acid를 확인하였으며 Ahn(2010)은 GC-MS 분석에 의해 linoleic acid를 확인하였는데 이들은 모두 식품 중의 휘발성 성분으로 분류되고 있는 탄화수소 화합물들이다(TNO Triskelion, 1992-2011). 따라서 황벽 추출염액의 베르베린 함량이 퇴화 시간 경과에 따라 증가한 또 다른 원인

으로서 시간 경과에 따라 이들 성분이 일부 휘발하고 이에 따라 상대적으로 베르베린의 양(relative abundance)이 증가했을 가능성도 고려할 수 있다. 황벽을 이용한 천연염색의 방법적 측면에서는 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 추출 직후의 염액을 이용하기보다는 오히려 염액을 3~4일 실온에 방치한 후 염색할 경우 더 진한 색으로 염색이 가능할 것임을 시사한다. 반면 <Fig. 5>에 나타난 연구결과에 따라 베르베린 표준염료를 이용해서 염색할 경우에는 염액을 제조한 직후에 염색하는 것이 가장 진한 색상을 얻을 수 있고 제조 시간이 지남 염액은 염색효과가 떨어짐을 알 수 있다.

<Fig. 7>은 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료를 4°C로 유지되는 냉장고에 0~192시간 방치한 후 HPLC-MS로 분석하여 5.15~5.18분 피크의 면적을 비교한 결과이다. 베르베린 표준염료의 경우 24시간 경과 후 베르베린의 함량이 급격히 감소하여 0시간 시료의 66%가 되었으며 퇴화 실험이 종료된 192시간에는 다소 증가한 71%를 나타내었으나 대체로 퇴화 시간 경과에 따라 베르베린의 함량이 감소하는 추세를 나타내었다(Table 1). 베르베린 표준염료의 경우 실온 방치 조건(RT)에 비해 4°C 냉장 조건에서 베르베린의 감소율이 낮은 것을 관찰할 수 있었다. 황벽 추출염료의 경우 실온(RT)에 방치했을 때와 마찬가지로 시간 경과에 따라 베르베린의 함량이 증가하였는데 4°C 냉장 상태에서는 증감의 변화폭이 매우 적었으며 대체로 지속적인 증가를 보여 192시간에는 0시간 시료에 비해 32%가 증가한 최대량이 관찰되었다(Table 1). 천연염색의 방법적 측면에서 볼 때 이와 같은 결과는 황벽 추출염료로

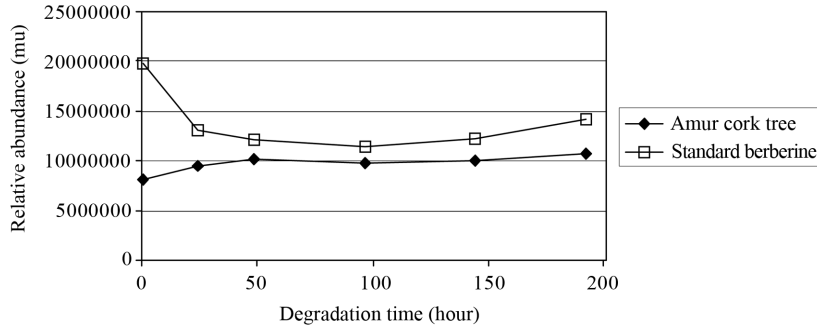


Fig. 7. Change of berberine (retention time 5.18 min, 336m/z) content after leaving the amur cork tree extract and standard berberine dye in 4°C refrigeration (LT).

염색할 경우 추출염액을 냉장 보관하여 사용하면 추출 직후 내지는 추출 후 수일간 실온에 보관하는 것 보다 더 진한 색으로 염색할 수 있음을 시사한다.

<Fig. 8>은 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료를 100°C로 유지되는 오븐에 0~192시간 방치한 후 HPLC-MS로 분석하여 5.15~5.18분 피크의 면적을 비교한 결과이다. 베르베린 표준염료의 경우 24시간 경과 후 베르베린의 양이 0시간 시료의 94%였으며 이후 계속 증가하는 경향을 보여 192시간 경과 후에는 0시간 시료보다 15% 증가한 것을 확인하였다(Table 1). 반면, 황벽 추출염료의 경우 24시간 경과 후에는 베르베린의 양이 0시간 시료에 비해 13% 증가하였으나 이후에는 지속적으로 감소하는 경향을 보였고 192시간 후에는 베르베린의 양이 0시간 시료의 51%가 된 것을 확인하였다(Table 1).

베르베린 표준염료의 위와 같은 결과는 100°C 오븐에 방치하는 퇴화 과정 중 염료 내 불순물 성분의 함량

변화에 인한 것으로 추측된다. 앞서 언급한 바와 같이 베르베린 표준염료의 퇴화 전 시료의 HPLC-MS 분석에 의하면 5.18분의 베르베린 피크 외에 DAD의 UV 스펙트럼에 의해 3차 염기로 확인된 작은 피크가 8.30분에 나타났다(Fig. 2). <Table 2>는 100°C 오븐 방치 시간이 경과함에 따라 베르베린 표준염료 내 베르베린과 8.30분 피크성분의 함량이 변화하는 양상을 나타낸다. 퇴화 시간 경과에 따라 베르베린은 0시간 시료에 비해 점차적으로 증가한 반면 8.30분의 미지 성분은 점차 감소하고 있으며 192시간 후에는 0시간 시료의 31%로 감소하였다. 이와 같은 결과를 볼 때 베르베린 표준염료의 베르베린이 OV 퇴화 과정 중 점차 증가한 데에는 불순물의 함량이 상대적으로 감소한 데 큰 원인이 있는 것으로 보인다. 또한 Cheng et al.(2009)은 베르베린의 열역학적(thermodynamic) 기능을 조사한 실험연구에서 단열 열량계로 측정된 결과 -195~77°C 온도 내에서 베르베린의 구조가 변하지 않았으며 안정적이었다

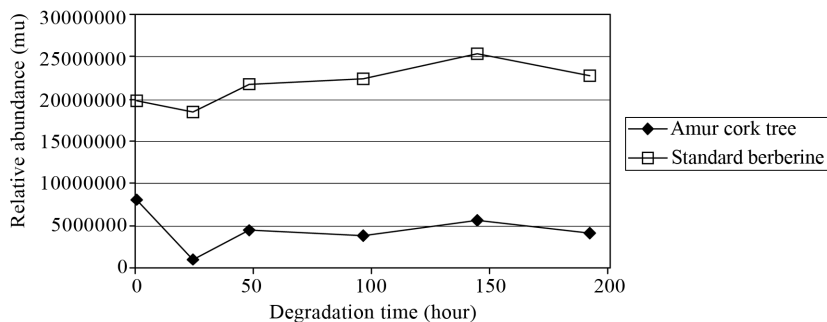


Fig. 8. Change of berberine (retention time 5.18min, 336m/z) content after leaving the amur cork tree extract and standard berberine dye in an 100°C oven (OV).



**Table 2. Change of berberine content and 8.30 minute peak during OV degradation treatment of standard berberine dye in relation to its 0 degradation sample**

Compound	Retention time (minute)	Degradation time (hour)					
		0	24	48	96	144	192
Berberine	5.18	1.00	0.94	1.11	1.13	1.29	1.15
Unknown	8.30	1.00	0.82	0.82	0.37	0.61	0.31

고 보고하였는데 100°C 오븐상에서도 베르베린의 열안정성이 어느 정도는 발휘되었을 것으로 추측된다. 선행연구에서 100°C 오븐에 알리자린 표준염료를 0~56일간 방치하였을 때 1일 경과 후 알리자린 성분이 56%로 감소하였으며(Ahn & Obendorf, 2004), 커큐민 표준염료를 0~35일간 위와 동일한 상태에 방치하였을 때 2일 후 커큐민 성분이 급격히 감소한 것을 볼 때(Ahn & Obendorf, 2007) 베르베린 표준염료는 알리자린 표준염료와 커큐민 표준염료와는 열안정성이 상이함을 알 수 있다.

한편, Hadaruga et al.(2006)은 linoleic acid의 열안정성을 조사한 결과 100°C 이상의 온도에서 linoleic acid의 농도가 87%로 감소하였으며 퇴화 산물이 다수 발생하는 것을 확인하였다. Milic et al.(1968)은 해바라기씨의 chlorogenic acid를 추출하여 열퇴화시킨 결과 70°C에서는 큰 변화가 없었으나 100°C와 135°C에서 chlorogenic acid가 퇴화하였으며 quinic acid로 변하였다고 보고하였다. 이와 같은 선행연구의 결과로 미루어 볼 때 황벽 추출염료의 경우 RT와 LT 퇴화 조건과는 달리 퇴화 시간 경과에 따라 베르베린의 함량이 점차 감소한 것은 추출액의 berberine 외 성분들의 열퇴화 생성물에 의해 베르베린의 농도가 상대적으로 낮아진데 일부 원인이 있는 것으로 사료된다.

### 3. 염직물의 염착량(K/S 값)과 염액의 berberine 함량 변화추이 비교

황벽 추출염료와 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 모두 420nm에서 최대흡수를 보였다. 최대흡수와 장에서의 표면반사율을 이용해 K/S 값을 구한 결과 퇴화 전 시료의 경우 황벽 염색물은 4.52, 베르베린 염색

물은 8.60으로서 베르베린 염색물이 황벽 염색물에 비해 2배 가까운 염착량을 보여주었다. 이 결과를 황벽으로부터 추출한 염액과 베르베린 표준염료의 염액에 포함된 베르베린 함량과 비교하면 주목할 만한 사실을 발견할 수 있다(Table 3). 즉, 염색한 직물의 경우 베르베린 염색물의 K/S 값이 황벽 염색물의 1.9배이며 염액의 경우 베르베린 염액의 베르베린 함량이 황벽 염액의 2.4배로서 직물과 염액이 서로 매우 근사한 결과를 나타낸다는 것이다. 이와 같은 현상은 100°C 오븐에 방치하여 퇴화시킨 견직물과 액체염료의 비교에서도 관찰될 수 있다.

<Fig. 9>는 황벽 추출염료와 베르베린 표준염료로 염색한 견직물을 100°C 오븐에 0~240시간 방치한 후 0, 24, 48, 96, 120, 168, 240시간의 시점에서 퇴화된 직물의 표면반사율을 측정하여 K/S 값을 구한 결과이다. 퇴화시키지 않은 시료에서와 마찬가지로 황벽 추출염료와 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 퇴화 후에도 모두 420nm에서 최대흡수를 나타내었다. 황벽 추출염료로 염색한 견직물은 시간이 경과함에 따라 완만하게 K/S 값이 감소하는 경향을 보이다 120시간 후 다소 증가하였고 실험 종료시점인 240시간 후에는 K/S 값이 4.04로서 퇴화 전 시료의 K/S 값(4.52)과 매우 근소한 차이만 보여주었다. 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 24시간 후 K/S 값이 감소하였다가 120분에도달할 때까지 꾸준한 증가세를 보이고, 이후 다시 감소하여 실험 종료시점인 240시간 후에는 K/S 값이 8.28로서 퇴화시키지 않은 시료(8.60)와 근소한 차이만 보여주었다.

베르베린 표준염료로 염색한 견직물이 120시간 시료에서 최대염착량을 나타낸 것은 베르베린 표준염료를 100°C 오븐에 방치하여 144시간이 경과하였을 때

**Table 3. Comparison of the berberine content in 0 hour degraded liquid dye and the K/S values of the 0 hour degraded silk dyeing**

	Amur cork tree (A)	Standard berberine dye (B)	A:B
Amount of berberine in liquid dye (Relative abundance, $\mu$ )	$8.11 \times 10^6$	$19.7 \times 10^6$	1:2.4
Dye absorption of silk dyeing (K/S)	4.52	8.60	1:1.9

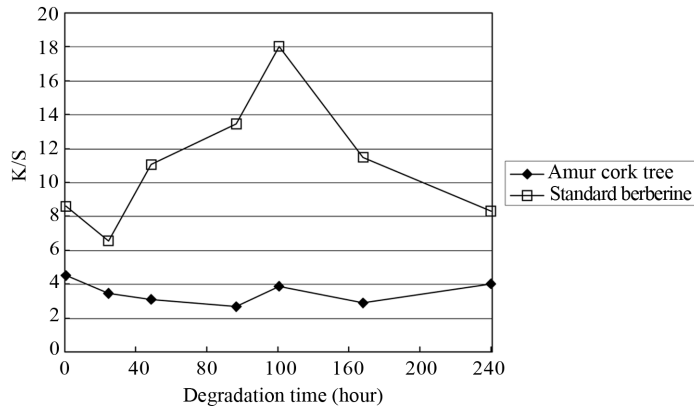


Fig. 9. Change of K/S value of silk dyeing of amur cork tree extract and standard berberine dye after leaving them in a 100°C oven (OV).

최대의 베르베린 함량을 보인 것과 무관하지 않은 것으로 보인다. 염액과 염색물의 퇴화 전후의 베르베린 함량비 및 K/S 값의 비율을 비교해 보면 그 변화추이가 매우 유사함을 확인할 수 있다(Table 4). 염액과 견직물은 각각 144시간과 120시간 후 최대의 베르베린 함량 또는 염착량을 보여 주었으며, 전후 시간의 증감비율에 있어서 염액과 염색한 직물 간에 매우 유사한 변화추이가 있음을 확인할 수 있다. 황벽 추출염료와 황벽 추출염료로 염색한 견직물 간에는 24시간 시점을 제외한 전 기간에 있어서 염액과 견직물이 각각 전반적으로 베르베린의 함량과 염착량이 낮아지는 경향을 보였다. 또한 염액과 견직물이 각각 전후 시간대에 비해 144시간과 120시간에 베르베린 함량과 염착량이 높아졌으며 96시간에는 각각 베르베린 함량과 염착량이 최저수준으로서 유사한 변화추이가 관찰되었다. 반면, 24시간 시점에서는 염액의 베르베린 함량은 0시간 시료에 비해 증가한 반면 견직물의 염착량은 0시간 시료에 비해 낮은 값을 보여 염액과 견직물 간에 상충되는 결과를 보여 주었다. 이상과 같은 결과를 볼 때 황벽 염색직물의 색상 변화는 염액 중의 베르베린의 함량 변화와 직접적인 관련이 있을 것으로 사료되나 황벽

추출염액과 견직물 간에 일부 상충되는 결과도 얻은 바 본 연구와 동일 조건에서 퇴화 시간의 간격을 축소하여 추가적인 데이터를 확인하는 등 후속적인 연구가 필요할 것으로 여겨진다. 또한 본 연구에서는 염액 내 베르베린 함량의 변화를 통해 베르베린의 함량과 염색한 직물의 염착량의 관찰을 조사한바 염색한 직물로부터 염료를 추출하여 직물에 포함된 베르베린의 함량을 직접 조사하는 후속연구도 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 염색한 직물의 측색결과

<Table 5>은 베르베린 표준염료로 염색한 견직물을 240시간까지 100°C 오븐에 방치한 후 24, 48, 96, 120, 168, 240시간 경과 후 측색하여 CIELAB와 Munsell 표색계로 나타낸 결과이다. 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 퇴화시키지 않은 시료의 경우 L\* 값이 매우 높은 90.65였으며 매우 경미한 초록기운(a\* -7.30)을 띄는 짙은 노랑빛(b\* 74.58)이었다. 퇴화 시간 경과에 따라 L\* 값이 낮아졌으며 퇴화하지 않은 시료와 비교할 때 L\* 값이 확연히 낮아지는 것이 관찰되었다. L\* 값이 가장 낮은 시료는 120시간 퇴화 시료로서 이 결과

Table 4. Comparison of the ratio of the berberine content in a 100°C oven (OV) degraded liquid dye and the K/S values of silk dyeing relative to the 0 day degradation samples

Dye	Ratio of amount of berberine in liquid dye (Relative abundance)						Ratio of dye absorption (K/S)						
	0	24	48	96	144	192	0	24	48	96	120	168	240
Amur cork tree	1.00	1.13	0.55	0.46	0.70	0.51	1.00	0.76	0.68	0.59	0.86	0.64	0.89
Standard berberine	1.00	0.94	1.11	1.13	1.29	1.15	1.00	0.76	1.29	1.56	2.09	1.33	0.96

Table 5. Color change of silk dyed with standard berberine dye with degradation progression

Time	L*	a*	b*	DE	DL*	Da*	Db*	H	V	C
0	90.65	-7.30	74.58	0	0	0	0	7.79 Y	8.95	10.59
24	84.81	2.59	63.05	16.28	-5.84	9.90	-11.52	4.22 Y	8.35	9.40
48	79.20	5.17	61.61	21.3	-11.45	12.47	-12.96	3.58 Y	7.77	9.35
96	76.42	6.27	59.90	24.54	-14.23	13.58	-14.67	3.26 Y	7.49	9.16
120	76.11	6.16	61.91	23.52	-14.53	13.47	-12.66	3.35 Y	7.46	9.41
168	75.29	7.40	56.35	28.01	-15.36	14.71	-18.22	2.82 Y	7.37	8.73
240	77.00	6.90	55.21	27.62	-13.64	14.21	-19.36	2.92 Y	7.55	8.55

는 위의 K/S 값 측정결과와 일치하였다. 퇴화 시간 경과에 따라 다소 붉은 기운(a\*)을 띄는 경향이 있었으며 노랑기운(b\*)은 감소하여 퇴화 종료시점에는 노랑기운이 20% 정도 감소하는(b\* 55.21) 경향을 나타내었다. 퇴화시키지 않은 시료를 기준으로 할 때 퇴화 시간 경과에 따라  $\Delta E$  값이 증가하여 시간에 따라 색차가 더 두드러지는 경향을 보였다. a\*와 b\* 값에서 관찰된 바와 같이 퇴화 시간 경과에 따라  $\Delta a^*$ 는 증가하여 붉은 기운이 증가하였으며,  $\Delta b^*$ 는 감소하여 노랑기운이 적어지는 경향을 보였다. Munsell 표색계로 보면 퇴화 전후의 시료가 모두 Yellow 계열의 색상을 지니고 있으나 퇴화시키지 않은 시료는 GY 계열로 근접해 가는 7.79Y로서 CIELAB의 결과와 마찬가지로 초록빛을 띄는 노란색을 나타내었다. 24시간 후에는 노란 순색에 가까운 4.22Y를 나타내었으나 퇴화 시간 경과에 따라 점차 10YR 쪽으로 가까워져 CIELAB의 결과와 마찬가지로 붉은 빛을 띄는 노란색으로 변하고 있음이 확인되었다. 또한 퇴화 시간 경과에 따라 명도는 다소 낮아지고 채도도 낮아져 다소 어둡고 탁한 색으로 변하였음을 확인할 수 있었다.

<Table 6>는 황벽 추출염료로 염색한 견직물을 240시간까지 100°C 오븐에 방치한 측색하여 CIELAB와 Munsell 표색계로 나타낸 결과이다. 황벽 추출염료로 염색한 견직물은 퇴화하지 않은 시료의 경우 L\* 값이 84.49로 높았으나 베르베린 표준염료로 염색한 시료에 비해서는 낮은 것을 알 수 있었다. 퇴화하지 않은 시료는 베르베린 표준염료로 염색한 견직물에 비해 초록기운이 다소 적었으며(a\* -5.33) 노랑기운도 적은 것을 확인하였다(b\* 56.69). 황벽 추출염료로 염색한 견직물의 경우 대체로 퇴화 시간 경과에 따라 L\* 값이 낮아졌으나 퇴화하지 않은 시료와 비교에 그 차이는 매우 적었다. 황벽 추출염료로 염색한 시료는 퇴화하기 전에 경미한 초록기운(a\* -5.33)을 띄는 노랑빛(b\* 56.69)이었다. 퇴화

시간 경과에 따라 붉은 기운(a\*)을 띄는 경향이 있으며 노랑기운(b\*)은 감소하는 경향을 나타내었으나 감소폭은 베르베린 표준염료로 염색한 시료에 비해 적게 관찰되었다. 퇴화시키지 않은 시료를 기준으로 할 때 퇴화 시간 경과에 따라  $\Delta E$  값이 증가하여 색차가 더 두드러지는 경향을 보였다. a\*와 b\* 값에서 관찰된 바와 같이 퇴화 시간 경과에 따라  $\Delta a^*$ 는 증가하여 붉은 기운이 증가하는 경향이 있었으며,  $\Delta b^*$ 는 증감의 기복이 있었으나 대체로 감소하여 노랑기운이 적어지는 경향을 보였다. Munsell 표색계로 보면 베르베린 표준염료로 염색한 시료와 마찬가지로 퇴화 전후의 시료가 모두 Yellow 계열의 색상을 지니고 있으나 퇴화시키지 않은 시료는 GY 계열에 가까워지는 7.61Y로서 CIELAB 결과와 같이 초록빛을 띄는 노란색을 나타내었다. 120분 경과 후에는 붉은빛을 띄는 노란색으로 변화하였으나 96시간 퇴화 시료까지는 순색의 노랑에 가까운 색상을 나타내었다. 황벽 추출염료로 염색한 시료의 경우 베르베린 표준염료로 염색한 시료에 비해 퇴화 시간 경과에 따라 붉은 색을 띄는 정도가 적었다. 퇴화 시간 경과에 따라 명도는 다소 낮아지고 채도의 경우 증감의 기복이 있었으나 다소 감소하는 경향이 있었다.

Whitmore and Cass(1988)는 백반 매염 후 황벽으로 염색한 견직물을 0.4ppm 농도의 오존가스에 12주간 노출하였을 때 매우 심한 색상 변화를 일으킨다고 하였다. Kim(1996)은 황벽과 치자, 울금에 대한 염색성과 염색견뢰도를 조사한 결과 이들 천연염료의 일광견뢰도가 모두 낮았다고 보고하였다. Lee et al.(2010)은 황벽과 관중, 국화과 식물의 염료로 면, 견, 양모를 염색한 후 일광, 빛, 땀견뢰도를 측정된 결과 이들 세 식물 중에서는 황벽의 견뢰도가 전반적으로 가장 낮게 평가하였으나 황벽으로 염색한 견의 물에 대한 견뢰도는 4급으로 나머지 두 염료의 견뢰도와 유사하였다. 반면 Ye et al.(2000)은 12종의 중국 염료 식물로 견과 중

Table 6. Color change of silk dyed with amur cork tree extract with degradation progression

Time	L*	a*	b*	ΔE	ΔL*	Δa*	Δb*	H	V	C
0	84.49	-5.33	56.69	0	0	0	0	7.61 Y	8.32	8.17
24	84.03	-1.75	52.13	5.81	-0.45	3.57	-4.55	5.93 Y	8.27	7.65
48	85.44	-0.59	52.08	6.67	0.95	4.73	-4.60	5.27 Y	8.42	7.66
96	83.83	-0.68	47.57	10.25	-0.65	4.64	-9.11	5.45 Y	8.25	7.06
120	80.41	3.31	48.48	12.60	-4.07	8.65	-8.20	3.91 Y	7.90	7.42
168	83.76	2.24	48.05	11.51	-0.72	7.58	-8.63	4.22 Y	8.24	7.27
240	81.00	3.98	49.41	12.32	-3.49	9.31	-7.27	3.67 Y	7.96	7.59

이를 염색한 후 22주간 오존가스에 노출시킨 결과 황벽은 색상 변화가 가장 적은 염료였다고 보고하였다. 본 연구의 결과 황벽 추출염료와 베르베린 표준염료 염색물은 100°C 오븐에 240시간 방치할 때 결과적으로 K/S 값의 차이가 매우 적었으며 CIELAB 값의 변화도 비교적 경미한 수준이었으므로 Ye et al.(2000)의 결과와 일치한다고 하겠다. 다만, 퇴화 시간이 최대 240시간으로서 선행연구의 실험 시간과 큰 차이가 있으므로 장기간 퇴화 시간을 도입하는 후속연구가 필요하다고 하겠다.

### V. 결 론

본 연구는 출토복식의 퇴색현상과 관련하여 퇴화 실험 후 황벽 염료의 색소성분인 베르베린의 함량 변화와 황벽 염료로 염색한 직물의 색상 변화와의 관계를 조사한 연구로서 연구결과 다음과 같은 결론을 유추하였다.

- 1) 베르베린 표준염료의 경우 실온과 4°C 냉장 상태로 방치한 시료보다 퇴화시키지 않은 시료가 주색소인 베르베린을 가장 많이 함유하고 있었으며 베르베린의 감소가 가장 급격히 일어난 것은 24시간 이후였다.
- 2) 황벽 추출염료는 추출 직후의 염료보다 실온 혹은 냉장 상태로 방치한 경우 베르베린 함량이 더 증가한 것을 확인하였는데 짧게는 48~96시간 후, 길게는 192시간 후 베르베린 함량이 가장 많이 관찰되었다.
- 3) 황벽 추출염료는 100°C 오븐에 방치하였을 때 추출한 직후의 염료에 비해 베르베린 함량이 감소하였으나 베르베린 표준염료의 경우 베르베린 함량이 오히려 크게 증가하였고 144시간에 가장 많은 양이 검출되었다.
- 4) 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 황벽 추출물로 염색한 견직물에 비해 2배 가까운 염착량을 보여 주었으며 이는 액체상태의 두 염료에서 검출된 베르베

린 함량비와 매우 유사하다.

5) 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 100°C 오븐에 방치한 후 120시간에 이르러서 최대염착량을 나타내었고 이후 감소하였는데 이와 같은 변화추이는 베르베린 표준염료를 100°C 오븐에 방치하였을 때 관찰된 베르베린 함량의 변화추이와 유사하다.

6) 황벽 추출염료로 염색한 견직물은 100°C 오븐에 방치한 후 대체로 염착량이 낮아졌으며 이는 황벽 추출염료를 100°C 오븐에 방치하였을 때 관찰된 베르베린 함량의 변화추이와 대체로 유사하나 24시간 시점에는 견직물과 황벽 추출염료 간에 상충되는 결과를 얻었다.

7) 황벽 추출염료와 베르베린 표준염료로 염색한 견직물은 퇴화 시간이 경과함에 따라 L\* 값이 낮아졌으며 다소 붉은 기운(a\*)을 띄고 노랑기운(b\*)은 감소하는 경향을 나타내었는데 그 감소폭은 베르베린 표준염료 염색물이 더 컸다.

8) Munsell 표색계로 보면 퇴화 전후의 시료가 모두 Yellow 계열의 색상을 지니고 있으며 퇴화 시간 경과에 따라 명도는 다소 낮아지고 채도의 경우 증감의 기복이 있었으나 다소 감소하는 경향이 있었다.

본 연구의 결과 황벽 염색직물의 색상 변화는 염액 중의 베르베린의 함량 변화와 직접적인 관련이 있을 것으로 사료되나 일부 상충되는 결과도 얻은바 추가적인 데이터를 확인하는 후속연구와 염색한 직물로부터 염료를 추출하여 직물에 포함된 베르베린의 함량을 직접 조사하는 후속연구도 필요할 것으로 사료된다. 베르베린 표준염료와 황벽 추출염료의 액체시료에 대한 퇴화 실험의 결과를 고려할 때 베르베린 성분은 비교적 산화 등 퇴화 요인에 저항력이 있는 것으로 보이며 그 화학적 근거는 별도의 연구에서 진행되어야 할 것으로 사료된다.

## References

- Ahn, C. (2006). 영암군 금정면 탐진최씨 출토복식 분석 [Analysis of exhumed textiles of Tamjin Choi of Kumjung-myeon, Youngamgun]. In Ewha Womans University Museum (Ed.), *최원립 장군묘 출토복식을 통해 본 17세기 조선 무관의 차림새* [The 17th-century Joseon military attire excavated from the tomb of General Choi Won-Lip] (pp. 206–222). Seoul: Minsokwon.
- Ahn, C. (2010). GC-MS analysis of amur cork tree extract and its degradation products. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 34(6), 1042–1052.
- Ahn, C., & Obendorf, S. K. (2003). Separation of chromophoric substance from madder plant under different extraction and analytical conditions. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 27(11), 1350–1357.
- Ahn, C., & Obendorf, S. K. (2004). Dyes on archaeological textiles: Analyzing alizarin and its degradation products. *Textile Research Journal*, 74(11), 949–954.
- Ahn, C., & Obendorf, S. K. (2006). GC-MS analysis of dyes extracted from turmeric. *Fibers and Polymers*, 7(2), 158–163.
- Ahn, C., & Obendorf, S. K. (2007). GC-MS analysis of curcumin dye after selective degradation treatment. *Fibers and Polymers*, 8(3), 278–283.
- Block, I., & Kim, H. K. (1986). Accelerated aging of cellulosic textiles at different temperatures: The effect of tetrahydroborate reduction. In H. L. Needles & S. H. Zeronian (Eds.), *Historic textile and paper materials: Conservation and characterization, Advances in Chemistry Series 212* (pp. 411–424). Washington, DC: American Chemical Society.
- Brushwood, D. E. (1988). Effects of heating on chemical and physical properties and processing. *Textile Research Journal*, 58(6), 309–317.
- Cheng, X. X., Lui, Y., Hu, Y. J., Liu, Y., Li, L. W., Di, Y. Y., & Xiao, X. H. (2009). Thermal behavior and thermodynamic properties of berberine hydrochloride. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Advance online publication. doi:10.1007/s10973-009-0288-9
- Connors, K. A. (1990). *Chemical Kinetics: The study of reaction rates in solution*. New York: VCH Publishers, Inc.
- Hadaruga, N. G., Hadaruga, D. I., Paunescu, V., Tatu, C., Ordodi, V. L., Bandur, G., & Lupea, A. X. (2006). Thermal stability of the linoleic acid/ $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin complexes. *Food Chemistry*, 99, 500–508.
- Hu, Y. M., Su, G. H., Sze, S. C. W., Ye, W., & Tong, Y. (2010). Quality assessment of *Cortex Phellodendri* by high-performance liquid chromatography coupled with electro-spray ionization mass spectrometry. *Biomedical Chromatography*, 24, 438–453.
- Hua, W., Ding, L., Chen, Y., Gong, C. B., He, J., & Xu, G. (2007). Determination of berberine in human plasma by liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44, 931–937.
- Jung, W. K., Chang, D. S., Seol, B. Y., Park, S. J., Cho, I. S., & Cho, K. M. (1997). *염색학* [Studies on dyeing]. Seoul: Hyungseul Publishing Co.
- Kim, B. H. (1996). *황색 천연염료의 염색성과 항균성: 황백, 치자, 울금을 중심으로* [Dyeability and antimicrobial properties of yellow natural dyes: Focusing on amur cork tree, cape jasmin, and curcumin]. Unpublished doctoral dissertation, Sookmyung Women's University, Seoul.
- Kim, J. P., Jung, M. Y., Kim, J. P., & Kim, S. Y. (2000). Antiphototoxidative activity of protoberberines derived from *Coptis Japonica* makino in the chlorophyll-sensitized photooxidation of oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(4), 1058–1063.
- Koh, B. J. (1999). *일영 출토 고려신씨 유물 소고* [Study on the textiles of Koryeong Shin family excavated from Ilyoung]. *한국복식*, 17, 39–128.
- Koh, B. J. (2001). *상암동 출토 전주이씨 의정(1699-1782) 유물 연구* [Study on the textiles of Chunjoo Lee family Ikjung (1699-1782) excavated from Sangamdong]. *한국복식*, 19, 83–159.
- Kwak, Y. S. (1988). *A study on dyeing with costume colours of royal court in the middle period of Joseon Dynasty-Focusing on regular rule of Sang-uwon*. Unpublished doctoral dissertation, Sungshin Women's University, Seoul.
- Lee, M. S., Hong, M. K., Kim, E. K., & Bae, S. W. (2001). Effect of storage conditions on the color and the mechanical properties of fabrics dyed with natural dyes. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 25(3), 617–628.
- Lee, Y. H., Hwang, E. K., Jung, Y. J., Do, S. K., & Kim, H. D. (2010). Dyeing and deodorizing properties of cotton, silk, wool fabrics dyed with amur cork tree, *Dryopteris crassirhizoma*, *Chrysanthemum boreale*, *Artemisia* extracts. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2246–2253.
- Li, X., Liu, H., Li, J., Zhao, X., Wang, S., & Zheng, X. (2009). Simultaneous determination of berberine and palmatine in rabbit plasma by LC-MS-MS and its application in pharmacokinetic study after oral administration of *Coptidis* and *Coptidis-Gardeniae* couple extract. *Original Chromatographia*, 70(7/8), 1113–1119.
- Lis, A., Boczek, E., & Gora, J. (2004). Chemical composition of the essential oils from the fruits, leaves, and flowers of the amur cork tree (*Phellodendron amurense* Rupr.). *Flavour Fragrance Journal*, 19, 549–553.

- Milic, B., Stojanovic, S., Vucurevic, N., & Turcic, M. (1968). Chlorogenic and quinic acids in sunflower meal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 19, 108–113.
- Min, Y. D., Kwon, H. C., Yang, M. C., Lee, K. H., Choi, S. U., & Lee, K. R. (2007). Isolation of limonoids and alkaloids from *Phellodendron amurense* and their multidrug resistance (MDR) reversal activity. *Archives of Pharmacal Research*, 30(1), 58–63.
- Needles, H. L., Cassman, V., & Collins, M. J. (1986). Mordanted, natural-dyed wool and silk fabrics: Light and burial-induced changes in the color and tensile properties. In H. L. Needles & S. H. Zeronian (Eds.), *Historic textile and paper materials: Conservation and characterization, Advances in Chemistry Series 212* (pp. 199–210). Washington, DC: American Chemical Society.
- Needles, H. L., & Nowak, K. C. J. (1989). Heat-induced aging of linen. In S. H. Zeronian & H. L. Needles (Eds.), *Historic textile and paper materials II: Conservation and characterization, ACS Symposium Series 410* (pp. 159–167). Washington, DC: American Chemical Society.
- Nelson, E. K. (1938). Volatile oil of amur cork tree fruit. *Journal of American Chemical Society*, 60(4), 920–921.
- Park, S. S. (1998). 파주 금릉리 출토 경주정씨 유물 소고 [Study on the textiles of Kyungju Chung family excavated from Kumreungri Pajoo]. *한국복식*, 16, 31–89.
- Peacock, E. E. (1983). Deacidification of degraded linen. *Studies in Conservation*, 28, 8–14.
- Peacock, E. E. (1996). Biodegradation and characterization of water-degraded archaeological textiles created for conservation research. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1996, 49–59.
- Petroviciu, I., Albu, F., & Medvedovici, A. (2010). LC/MS and LC/MS/MS based protocol for identification of dyes in historic textiles. *Microchemical Journal*, 95, 247–254.
- Ramos, P., Gieseg, S. P., Schuster, B., & Esterbauer, H. (1995). Effect of temperature and phase transition on oxidation resistance of low density lipoprotein. *Journal of Lipid Research*, 36, 2113–2128.
- Read, R. A., & Zasada, J. C. (2008). *Phellodendron amurense* Rupr.: Amur cork tree. In F. T. Bonner & R. P. Karrfalt (Eds.), *The woody plant seed manual, agric. Handbook No. 727* (pp. 783–785). Washington, DC: US Department of Agriculture, Forest Service.
- Sato, F., & Yamada, Y. (1984). High berberine producing cultures of *coptis japonica* cells. *Phytochemistry*, 23(2), 281–285.
- Schwepe, H. (1989). Identification of red madder and insect dyes by thin-layer chromatography. In S. H. Zeronian & H. L. Needles (Eds.), *Historic textile and paper materials II: Conservation and characterization, ACS Symposium Series 410* (pp. 188–219). Washington, DC: American Chemical Society.
- TNO Triskelion. (1992-2011). Compound list. *VCF Volatile Compounds in Food 12.3*. Retrieved July 28, 2011, from <http://www.vcf-online.nl/VcfCompounds.cfm>
- Wang, D., Liu, Z., Guo, M., & Liu, S. (2004). Structural elucidation and identification of alkaloids in *Rhizoma Coptidis* by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of mass Spectrometry*, 39, 1356–1365.
- Whitmore P. M., & Cass, G. R. (1988). Ozone fading of traditional Japanese colorants. *Studies in Conservation*, 33(1), 29–40.
- Wouter, J. (1985). High performance liquid chromatography of anthraquinones: Analysis of plant and insect extracts and dyed textiles. *Studies in Conservation*, 30, 119–128.
- Yamada, Y., & Okada, N. (1985). Biotransformation of tetrahydroberberine to berberine by enzymes prepared from cultured *Coptis Japonica* Cells. *Phytochemistry*, 24(1), 63–65.
- Yamada Y., & Sato, F. (1981). Production of berberine in cultured cells of *coptis japonica*. *Phytochemistry*, 20(3), 545–547.
- Ye, Y., Salmon, L. G., & Cass, G. R. (2000). The ozone fading of traditional Chinese plant dyes. *Journal of the American Institute for Conservation*, 39(2), 245–257.