직물의 β -cyclodextrin 가공에 따른 휘발성 유기성분의 흡착과 제거

정혜원[†] · 황나원 · 김주연 · 신승엽

인하대학교 의류학과

Adsorption and Removal of Volatile Organic Compounds from Fabrics with β -Cyclodextrin Finish

Haewon Chung[†] · Nawon Hwang · Joo-Yeon Kim · Seung-Yeop Shin

Dept. of Clothing & Textiles, Inha University

접수일(2012년 12월 11일), 게재확정일(2013년 1월 15일)

Abstract

Clothes that retain and emanate body odor feel uncomfortable and unclean; subsequently, the adsorption, desorption and removal amounts of malodorous compounds from fabrics with different polarities were examined. 1-Octen-3-one, octanal and isovaleric acid, which are important malodor compounds from the body, were used as volatile organic compounds (VOC). Samples were prepared with unfinished and β -CD finished cotton, nylon and PET fabrics. The amounts of VOCs retained on the fabrics were measured using headspace GC-MS; in addition, the odor intensity of the samples were evaluated by 10 trained panelists. The amounts adsorbed were estimated by weight gain; however, moisture was found to have a larger effect on the increase in weight than VOCs. The polarity of the VOCs decreased in the order of isovaleric acid, octanal and 1-octen-3-one. Despite the exceptionally large amounts of octanal adsorbed on the nylon sample, the amounts of malodorous compounds adsorbed on fabrics increased with the decreasing VOC molecular weight. The unfinished PET sample adsorbed more VOCs than the unfinished-fabric samples. The odor intensity was mostly weaker in the β -CD finished fabrics than in the unfinished fabrics. The odor intensity of the β -CD finished fabrics was lower than unfinished fabrics. The amount of VOCs that remained on the soiled fabric samples after storing in air for 24 hrs decreased with the increasing VOC vapor pressure. Most VOCs were removed by washing; however, more VOCs were left on the β -CD finished fabrics than unfinished fabrics. The intensity of the odor from the unfinished PET and β -CD finished fabrics was stronger and weaker, respectively, than that of other fabrics, even when the same amounts of VOCs remained.

Key words: Volatile organic compound, Adsorption, Removal, Fabric, β -CD; 휘발성 유기성분, 흡착, 제거, 직물, β -CD

I. 서 론

[†]Corresponding author

E-mail: hwchung@inha.ac.kr

본 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었으며(2010-0003128) 이에 감사드립니다.

의복은 착용하는 동안 신체로부터 땀, 피지와 기타 분비물이 부착되거나 음식물 또는 환경으로부터 좋지 않은 냄새를 흡착하면 불쾌한 냄새가 날 뿐 아니라 비위생적으로 인식된다. 냄새는 휘발성 물질에 기인되는데,

최근 의류감성에 대한 연구가 여러 각도로 진행되나 의복의 냄새에 관해서는 매우 적은 양의 휘발물질을 측정하는데 따르는 어려움으로 보고된 연구가 많지 않다. 섬유 냄새에 관련된 연구로는 가스 검지관을 사용하여 직물의 가공 여부에 따라 밀폐공간에서 암모니아의 흡착으로 인한 공기 중 잔존 농도 조사(Voncina et al., 2009; Yen et al., 2005), 면직물에 향료 액을 패딩시킨 후 공기 중에 노출하여 시간 경과에 따른 무게변화를 측정하여 보고한 것(Fouda & Fahmy, 2011)이 있는데 이 경우에는 공기 중에 직물을 노출하면 수분 등의 영향이 크나 이에 대한 고찰은 없었다. McQueen et al.(2008)은 T-shirts 거드랑이에 면, 양모, PET 직물을 덧대어 분비물을 흡수시킨 후 관능검사로 직물의 냄새를 조사하였는데 냄새강도는 섬유의 친수성과 반비례하고 섬유의 물리적 구조와 함께 서식하는 균의 대사가 관여된다고 하였다. 또한 Munk et al.(2000)은 면과 PET 직물에 피지와 거드랑이에 땀을 채취하여 오염시켜 30°C에서 20분 세탁 후에 남은 성분은 ester, ketone, aldehyde가 검출되었고 땀냄새성분 중 주된 유기산은 세탁과정에서 제거되어 검출되지 않았다고 보고하였다.

냄새의 평가방법에는 냄새유발물질의 양을 정량적으로 평가하는 화학분석과 관능평가법이 있다. 관능평가법에는 직접 자극의 세기를 표현하는 방법과 최소냄새감지 한계를 측정하기 위하여 희석배수를 구하는 간접관능법이 있는데 화학분석과 함께 관능평가를 함께 고려하는 것이 타당한 것으로 알려져 있다(Iwasaki et al., 2003). 화학분석으로 가스 검지관은 비교적 간단하나 정밀하지 못하며, 산화물 반도체 가스 센서의 냄새에 대한 산화반응으로 전도성의 변화를 측정하는 전자코 시스템은 최근 감도가 크게 좋아지고 있으나 측정하는 냄새의 종류에 따라 센서를 달리하여야 하는 어려움이 있다(Jeon & Cheong, 2010). 그 외에 GC-MS를 사용하는 방법은 정밀하게 정성, 정량분석이 가능하나 이를 위해서는 휘발성분들을 가스화하는 유도체화 과정이 필요하다. 그러나 headspace GC-MS를 사용하면 직물에 있는 휘발성분들을 직접 측정, 분석할 수 있는 장점이 있다(Chung & Seok, 2012).

Cyclodextrin(CD)은 전분을 α -glucosidase 또는 α -amylase로 가수분해시켜 생성된 친환경적 물질로 이에 대한 많은 활용분야가 제시되고 있는데, 주로 글루코스가 결합된 내부공간에 소수성 물질의 포접성을 이용한 것이다. CD의 포접성에 관련되어 소수성 물질에 관한 연

구가 주로 진행되고 있으며 CD 종류에 따른 알데히드의 분자쇄 크기별 포접 효과(Hara et al., 2002), β -CD의 PET 직물 가공에 따른 암모니아의 흡취량과 시판 향수 냄새의 지속성(Voncina et al., 2009), β -CD 가공 면직물에 포접시킨 isoeugenol의 세탁에 따른 냄새변화(Huh et al., 2007) 등에 관한 것이 있다.

의복의 위생성에 대한 요구가 높아지므로 직물에서 냄새의 흡착과 제거에 영향을 미치는 요인에 대한 연구가 필요한 실정이나 의류제품의 감성향상을 위해 향기를 오래 부여하고 악취발생을 줄이려는 연구는 있지만 섬유에서 냄새의 흡착과 제거에 관해서는 방법 상의 어려움으로 거의 없는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 섬유의 친수성에 차이가 있는 면, 나일론, PET 직물을 선정하고 여기에 β -CD 가공에 따른 휘발성 유기성분의 흡착과 제거거동을 조사하고자 하였다. 휘발성 유기성분으로는 인체 악취성분 중 케톤, 알데히드, 유기산의 대표적인 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid를 선택하여 24시간의 동안 흡착량을 조사하였다. 또한 제거거동으로는 휘발성 성분을 직물에 직접 가한 후 24시간 동안 공기 중에 노출시킨 후의 잔존량과 세탁 후의 잔존량을 headspace GC-MS를 사용하여 측정하였고, 관능검사와 함께 비교하여 β -CD 가공 여부에 따라 직물에서 냄새성분의 흡착 제거에 대한 기초자료를 구축하고자 하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

사용한 시료는 면직물, 필라멘트 사의 나일론과 PET 직물을 사용하였는데, 그 특성과 β -CD 가공 방법은 전보(Chung & Hwang, 2012)와 같다. 면, 나일론, PET 직물의 휘발성 냄새성분의 흡착과 제거에 사용된 시료는 원포직물은 메탄올:클로로포름=16:59의 공비혼합 용액으로 10회 이상, β -CD 가공 직물은 초순수로 3회 이상 속슬렛에서 추출한 후 사용하였다.

휘발성 유기성분으로 사용한 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid는 Alfa Aesar 제품으로 구조식은 <Fig. 1>, 특성은 <Table 1>에 “The free chemical database”(2012)로부터 자료를 모아 제시하였다. GC-MS 측정 시 internal standard로는 Sigma-Aldrich의 GC 용 cyclohexanone을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of volatile compounds

Compounds	Vapor pressure (mmHg at 25°C)	Odor threshold (ppb)	Density (g/mL at 20°C)	Surface tension (dyne/cm)	Odor
1-Octen-3-one	1.063	0.2-8.9	0.848	25.8	Metallic mushroom-like
Octanal	2.068	0.01	0.821	26.8	Fruit-like
Isovaleric acid	0.554	0.08	0.937	31.0	Sweaty, foot

Fig. 1. Chemical structure of volatile compounds.

2. 휘발성 유기성분의 흡착과 제거

먼, 나일론, PET 직물에 대한 휘발성 유기성분의 흡착량은 각각의 테시케이터 하부에 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid 200 μ L씩을 넣고 5 $\times$ 10cm의 직물을 22 $\pm$ 2°C에서 흡착시켰다. 이 흡착량은 headspace GC-MS로 측정하였을 뿐 아니라 무게변화도 측정하였다.

실제 의복의 악취는 대부분 인체로부터의 분비물이 의복에 묻어 발생되므로 본 연구에서도 직물에서 휘발성 유기성분의 제거를 위한 연구는 직물에 휘발성 성분을 점적한 후 공기 중에 노출시켜 남아 있는 양과 세척 후 잔존량을 측정하였다. 즉 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid를 각각 100 μ L씩 점적한 5 $\times$ 10cm 시료를 칭량병에 넣고 뚜껑을 열고 24시간 노출시켰다. 이때 공기는 순환되나 먼지가 침투하는 것을 막기 위해 옆이 뚫렸으나 부직포로 가린 박스에서 공기 중에 노출시켰다. 공기 중에 노출 시에는 공기 중의 수분의 영향이 크므로 잔존량은 무게변화를 측정하지 않고 headspace GC-MS로만 측정하였다. 또한 세척과정에서의 제거는 동일한 방법으로 점적한 시료를 상온에서 1시간 보존 후 세탁하였다. 세탁은 Launder-o-meter(ASA-202-3, Aisia Testing Machines)에서 IEC 60456의 표준 세제를 사용하여 농도 0.1%의 세액 100ml에 포를 1매씩 넣고 온도 25°C에서 40rpm으로 20분 세탁하고 100ml의 증류수에 가볍게 2회씩 행구었다.

3. 측정

1) 직물의 수분율

직물의 친수성은 수분율을 측정하여 비교하였으며,

수분율은 시료의 건조무게와 20°C, 65% RH에서 24시간 보관 후 측정된 무게로부터 구하였다.

2) 휘발성 유기성분의 파라핀 기질에서의 접촉각

휘발성 유기성분의 극성을 알아보기 위하여 비극성 기질인 파라핀에서의 접촉각을 측정하여 비교하였다. 용융과 고체화를 반복하여 불순물을 제거한 파라핀을 슬라이드 글라스에 평활하게 입혀 사용하였다. 용량 조절용 수동 pump가 부착된 microsyringe를 사용하여 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid 1.0 μ L의 1방울을 파라핀 플레이트에 부착시키고 contact angle meter(G-1, Erma)로 지름 r, 높이 h를 측정하여 <Eq. 1>에 따라 접촉각(θ)을 계산하였다.

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \quad \cdots \text{Eq. 1.}$$

3) GC-MS

휘발성 냄새성분이 직물에 흡착 또는 제거 후 잔존하는 양은 headspace GC-MS로 측정하였다. Internal standard로 cyclohexanone과 휘발성 성분을 포함하는 직물을 headspace 바이알에 넣고 다음의 조건으로 분석하였다. Headspace는 LEAP Technologies의 Combi PAL을 사용하여 incubation 온도 80°C에서 300초 유지 후 syringe 온도 85°C, agitator 500rpm, fill 100 μ L/sec, injection 500 μ L/sec의 속도로 휘발시켰다. GC는 Varian의 CP3800과 DB-5 5% Phenyl methylpolysiloxane capillary column (30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m)에 carrier로 헬륨가스를 유속 0.7mL/min, 오븐온도는 35°C에서 15분간 유지한 후 150°C까지 승온속도 3°C/min, 그 후 250°C까지 10°C/min이었으며, injector 온도는 250°C였다. MS detector는 Varian 1200L을 사용하여 full scan mode의 single quadrupole analyzer로 mass range 30~1500m/z, source 220°C, transfer line 250°C로 검출하였다. 검출성분의 확인은 NIST11 mass spectral library와 Wiley Access Pak software from Palisade를 참조하였으며, <Fig. 2>에 GC-MS 크로마토그램의 예를 제시하였는데 면직물에 octanal 100 μ L를 점적

Fig. 2. GC-MS Chromatogram of cotton fabric applied with octanal and then placed in open air for 24 hrs.

하여 24시간 공기 중에 노출한 후의 잔존량을 구하기 위해 측정한 그래프이다.

4) SEM-EDX

직물에 흡착된 휘발성 성분 중의 2중 결합은 OsO_4 와 결합하여(Chung & Obendorf, 1992) 검은색을 띄며 SEM과 함께 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX)로 부착상태 및 부분적인 위치에서의 함유율을 알 수 있으므로 가장 검은색을 띤 1-octen-3-one을 흡취시킨 PET 직물의 원포와 β -CD 가공포를 비교하였다. 직물에서 분리한 5cm 정도의 실을 용량 1.5ml plastic capsule에 200 μ L의 2%(w/v) OsO_4 수용액 위에서 24시간 반응시킨 후 백금 증착하여 SEM(S-4200, Hitachi)으로 가속전압 15kV에서 200배로 관찰하고 EDX(EMX, Horiba)로 포함된 원소의 함량을 분석하였다.

4. 관능평가 및 분석

휘발성 유기성분을 흡취시킨 시료와, 점적시킨 후 방취 또는 세척한 시료에 남아있는 냄새에 대한 관능 검사는 일정 강도의 기준 시료와 비교하여 평가하도록 하였다. 시료는 공정 삼각플라스틱에 보관하며 평가하였다. 관능평가단은 의류학 전공 대학원생 10명으로 일정한 강도에 대한 훈련 후 평가하도록 하였으며 냄새가 없는 0점부터 6점까지의 강한 냄새의 7점 척도로 측정하게 하였으며, 각 샘플을 각각 3회씩 측정하였다. 후각은 쉽게 피로하므로 1회 측정 후 신선한 공기를 맡고 1분 정도 경과한 후 평가를 지속하였다. 결과는 SPSS 12.0 for Windows를 이용하여, β -CD 가공 여부에 따른 유의

차는 t-test, 휘발성 성분에 따른 유의차와 직물의 종류에 따른 유의차는 ANOVA와 Duncan test로 검증하였는데, 시약 간의 유의차는 제시방법이 마땅치 않아 표에 나타내지 않고 유의차가 있는 것만 설명하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 직물과 휘발성 성분의 친수성

직물과 휘발성 유기성분의 극성은 흡착과 제거에 상호적으로 영향을 미칠 것이다. 직물의 극성은 표면장력 및 극성이 다른 용매에 대한 접촉각으로부터 구할 수 있지만 접촉각은 직물의 조직, β -CD 가공 여부로 인한 직물 표면상태에 따라 크게 영향 받으므로 친수성의 측정수단으로 수분율을 비교하였다. 면, 나일론, PET 원포직물과, 이들 직물에 액비 10:1, β -CD 5%(w/v)로 wet pick-up 100%에서의 β -CD 부착률과 함께 측정된 수분율을 <Table 2>에 제시하였다. β -CD 가공으로 수분율이 면직물에서는 감소하였으나 나일론직물과 PET 직물은 증가하였는데 PET 직물의 변화비율이 매우 컸으며 극성도 수분율과 동일한 경향을 보일 것이다.

두 물체 간의 계면장력은 두 물체의 표면장력의 기하평균에 비례하여 비극성성분, 극성성분과 수소결합의 상호작용에 의존하므로 부착일은 Owens(1970)의 Extended Fowkes식으로 나타낼 수 있다.

$$W_a = r_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{r_s^d r_L^d} + 2\sqrt{r_s^p r_L^p}$$

여기서,

r_s^d, r_L^d : 각각 고체와 액체의 표면장력의 비극성성분

r_s^p, r_L^p : 각각 고체와 액체의 표면장력의 극성성분

이 때 비극성성분만을 갖는 액체인 도데칸과 파라핀 기질에서의 접촉각을 측정하면

$$W_a = r_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{r_s^d r_L^d}$$

이 되므로 극성성분 함은 없어져서 위 식으로부터 파라

Table 2. Moisture regain of the control and β -CD finished fabrics

Fabric	β -CD add-on (%)	Regain (%)	
		Control	β -CD finished
Cotton	11.8	7.0	5.3
Nylon	13.9	4.0	4.4
PET	16.4	0.3	2.2

편 기질의 표면장력을 알 수 있고, 액체의 접촉각을 파라핀 기질에서 측정하면 액체의 극성성분과 비극성성분 값을 알 수 있다. 표면장력 25.7dyne/cm의 dodecane은 파라핀에서의 접촉각은 11.6°로 파라핀 기질의 표면장력은 25.2dyne/cm이었다. 휘발성 유기성분 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid의 표면장력은 경제적인 측면에서 측정이 불가하여 제시된 값("The free chemical database", 2012)을 사용하고 파라핀에서의 접촉각을 측정하여 유추한 극성성분과 비극성성분의 값은 <Table 3>과 같다. 파라핀에서의 접촉각은 isovaleric acid가 23.4°로 가장 크고 octanal, 1-octen-3-one의 순으로 감소하였는데, 각 휘발성 유기성분의 표면장력, 극성도 같은 순서이다.

2. 직물에 휘발성 유기성분의 흡착

면, 나일론 PET 직물에 휘발성 유기성분인 1-octen-3-one, octanal과 isovaleric acid의 흡착량을 GC-MS로 측정하여 직물 1g당 흡착한 양으로 산출한 결과를 <Fig. 3>에 제시하였는데 β -CD 가공 효과를 비교하기 위하여 β -CD 가공 직물은 가공 전의 무게를 기준으로 하였다.

휘발성 성분에 따라 각 직물에 흡착된 양은 isovaleric acid, 1-octen-3-one, octanal 순으로 증기압보다 분자량이 적을수록 흡착량이 컸지만 나일론 원포직물은 octanal이 유난히 큰 값을 보였다. β -CD 가공 효과는 면직물은 세 성분 모두 차이가 없었으며, PET 직물은 수분율이 증가하여 비교적 극성이 큰 octanal과 isovaleric acid는 흡착량이 감소하였고, 나일론직물은 수분율이 증가하였어도 1-octen-3-one, isovaleric acid의 흡착량이 증가하였지만 원포에서 흡착량이 매우 큰 octanal은 감소하였다. Octanal은 나일론 원포직물에서 흡착량이 가장 컸으나 β -CD 가공 나일론직물에서 가장 적었는데 이는 Bowers and Chantrey(1969)의 연구에서 수분율 4% 이상에서는 오염성에 차이 생긴다고 한 경계에 나일론직물이 위치한 것으로 보여진다.

섬유의 종류에 따라서는 octanal을 제외하고 극성이 작은 PET 직물에서 흡착량이 가장 많고 나일론, 면직물의

Table 3. Surface tension parameters of volatile organic compounds

Compounds	Contact angle (°, SD)	γ_L (dyne/cm)	γ_L^d (dyne/cm)
1-Octen-3-one	15.3 (1.1)	25.8	25.4
Octanal	22.6 (0.7)	26.8	25.8
Isovaleric acid	23.4 (0.6)	31.0	29.7

Fig. 3. Adsorption of volatile compounds in a glass cabinet for 24hrs measured using GC-MS.

순서로 감소하였다. 일반적으로 흡착매인 고체에 흡착질인 기체의 흡착은 가역적인 van der Waals 인력에 의한 물리적 흡착과 비가역적이며 화학결합에 의한 화학적 흡착으로 구분된다. 섬유에 휘발성 성분의 흡착도 마찬가지로 흡착매와 흡착질의 화학적 성질, 흡착매의 표면적, 온도, 흡착 기체의 부분압이 영향을 미치게 된다. 본 연구에서 사용한 직물의 친수성은 PET, 나일론, 면의 순서로 증가하므로 유기 휘발성 물질의 흡착은 섬유의 소수성이 클수록 증가함을 알 수 있지만 나일론 직물에서는 매우 다른 경향을 나타냈는데 고분자에 대한 유기용매의 용해성과 친화력을 나타내는 solubility parameter, 즉 여기서는 휘발성 물질과 섬유의 solubility parameter와 물리적 표면구조 등이 영향을 미친 것으로 생각된다.

직물에 휘발성 유기성분의 흡착 여부를 확인하기 위하여 밀폐시킨 tube의 아래에 OsO_4 를 넣고 윗 공간에 섬유를 걸어 24시간 반응시킨 후 SEM과 EDX로 확인하였다. OsO_4 는 불포화 화합물의 2중 결합과 결합하여 검은색을 나타내는데 실험에 사용된 유기 휘발성분 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid는 모두 2중 결합을 가지고 있다. PET 직물에서 1-octen-3-one을 흡착시켰을 때에 흡착 전후의 색차가 가장 뚜렷하여 흡착시키지 않은 원포 PET 직물, 1-octen-3-one을 흡착시킨 PET 직물과 β -CD 가공 PET 직물을 EDX로 원소분석 시의 SEM 사진과 spectrogram을 <Fig. 4>, 원소분석비율의 결과는 <Table 4>에 제시하였다. 원소성분 중 C와 O가 약 85%를 이루는데 이는 대부분 PET 섬유에서 기인한 것이며 Pt는 SEM 측정 시 코팅물질이고 Os는 1-octen-3-one을 흡착시키지 않은 PET 원포에서도 0.7% 존재하는데 이는 PET 섬유의 2중 결합에 반응된 것이다. Os 원소량이 1-octen-3-one을 흡착시켰을 경우에 증가하고, PET 원포보다 β -CD 가공포에서 미세하게 증가하여 GC-MS

Fig. 4. SEM and EDX spectrum images of β -CD finished PET fabric treated with OsO_4 after adsorbing 1-octen-3-one.

Table 4. Elements composition on PET fabrics after adsorption of 1-octen-3-one (%)

Treatment Element	PET Control	PET 1-octen-3-one	β -CD PET 1-Octen-3-one
C	53.87	51.86	52.70
O	30.42	33.52	33.36
Os	0.70	1.94	2.16
Pt	15.01	12.69	11.78

결과와 일치함으로써 휘발성분이 실제로 흡착되었음을 확인하였다.

직물에 흡착된 휘발성 성분의 양을 조사하기 위한 방법으로 무게측정방법을 사용하기도 하였으므로(Fouda & Fahmy, 2011), 본 연구에서도 각 휘발성 성분이 시간에 따라 직물 1g에 흡착되는 양과 함께 수분량을 측정 한 결과는 <Fig. 5>, GC-MS 측정조건과 같이 24시간 경과 후의 결과는 <Fig. 6>에 제시하였다. 여기서는 휘발성 성분별로 제시하였는데 이는 섬유별로 나타내면 초기의 변화가 드러나지 않았기 때문이다.

시간의 경과에 따른 흡취 무게변화는 대부분 4시간 이면 평형에 도달하였으나 octanal은 모든 원포직물에서 4시간보다 24시간에서 무게가 더 증가하였으며 특히 나일론직물은 24시간까지 크게 증가하였다. 또한 isovaleric acid도 nylon에서 24시간의 흡취량이 4시간보다 증가하였다. 닫힌 공간에서 휘발성 성분의 흡착을 측정 하였지만 모두 공기 중의 수분을 함께 흡착하여 무게증가가 GC-MS 결과보다 커서 수분율의 영향이 매우 큼을 알 수 있다. 원포에 비하여 β -CD 가공 시 흡착 후 무게는 면직물은 거의 변화되지 않았고 나일론은 octanal을 제외하고는 증가하였으며, PET 직물에서 가장 크게 증가하였는데 이는 수분의 영향에 기인된 것이다. 24시간 후 휘발성분을 흡착 시의 무게와 수분만 흡착하였을 때의 무게를 비교하면 면직물은 β -CD 가공 여부에 관계없

이 모든 경우 수분 흡착 시보다 무게가 적었으나 나일론과 PET 원포직물에서는 휘발성 성분이 수분 흡착 시보다 무게가 더 컸지만 β -CD 가공포에 isovaleric acid 흡착 경우에만 수분 흡착 시보다 낮았다. 이는 면직물은 흡습성이 커서 소수성 유기물질의 흡착이 수분의 흡착에 영향을 미쳤으나, 나일론과 PET 직물은 소수성으로 수분 흡수가 적어 휘발성 성분의 무게증가가 드러났다. 무게측정 시에도 GC-MS로 측정한 경우와 같이 octanal 흡착량은 나일론원포에서 매우 커서 β -CD 가공 나일론직물이 더 작았다. 대부분 유기성분의 흡착 시 나일론과 PET 직물은 β -CD 가공으로 원포에 비하여 흡착 무게가 더 큰데 이는 β -CD 가공으로 친수화되어 수분 흡착량의 증가에 기인되는 것으로 해석된다. 휘발성 성분별에 따른 흡착량은 모든 경우 isovaleric acid가 가장 적으며 나일론과 PET 원포에서는 1-octen-3-one, octanal의 순으로 많아졌으나, 면과 β -CD 가공 모든 직물에서는 octanal, 1-octen-3-one의 순으로 증가하여 GC-MS의 결과와는 정반대였다. 즉 섬유에 흡착한 유기성분의 양을 무게로 결정하는 방법은 다른 연구에서 사용되기도 하였으나, 절대적인 양뿐 아니라 경향의 관찰에도 부적합함을 알 수 있다.

유기 휘발성 성분을 24시간 동안 흡착시킨 직물의 냄새를 관능검사로 조사하였는데 결과는 <Table 5>와 같다. GC-MS 결과에서는 직물에 흡착된 양을 직물 1g에 대한 양으로 변환하였으나 여기서는 5×10cm 1장의 직물에 흡취된 냄새의 강도를 조사하였다.

β -CD 가공에 따른 유의차는 나일론과 PET 직물에서 octanal 흡착 시에만 원포보다 β -CD 가공 직물에서 냄새가 적은 것으로 나타났다. 이는 잔존량과 일치하는 결과이나 1-octen-3-one과 isovaleric acid는 β -CD 가공 직물에 잔존량은 많아도 냄새는 유의차가 없어 β -CD 가공으로 냄새가 적어진다고 추정된다. 섬유에 따른 냄새

Fig. 5. Weight gain of fabrics by adsorbing volatile compounds as exposure time.

Fig. 6. Adsorption of volatile compounds in a glass cabinet for 24 hrs measured by weighing.

의 유의차는 <Table 5>에 F값으로 제시되었으며 isovaleric acid가 면직물에서 냄새가 적었다. 각 직물에서 휘발성분에 따른 냄새차이는 <Table 5>에 제시되지 않았으나 원포 중에서는 나일론직물만 차이가 있어 1-octen-3-one이 가장 강했으며, β -CD 가공 시에는 세 가지 직물 모두 1-octen-3-one이 가장 강하다고 하였다.

3. 직물에서 휘발성 유기성분의 탈착

섬유에 부착된 휘발성 유기성분이 탈착되는 정도를 알아보기 위하여 5×10cm의 직물에 100 μ l의 휘발성 유기

Table 5. Sensory evaluation of fabrics adsorbed with volatile compounds

Volatile compound	Cotton			Nylon			PET			F value	
	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD
1-Octen-3-one	2.1	2.4	-1.314	2.4	2.2	0.821	2.1	2.4	-0.889	0.647	0.635
Octanal	1.8	1.8	-0.298	2.0	1.5	2.647**	2.0	1.4	3.093**	0.849	2.684
Isovaleric acid	1.1a	1.1	0.081	1.7b	1.4	1.030	1.6b	1.3	1.651	3.525*	1.089

* $p < .05$, ** $p < .01$
Duncan's test: a<b

성분을 점적하여 평균 기온 $22\pm3^{\circ}\text{C}$ 의 공기 중에 24시간 방치한 후 직물에 남아 있는 양을 GC-MS로 측정한다. 결과는 <Fig. 7>과 같다. 직물에 휘발성 유기성분이 부착되는 경우는 흡착과 직접 접촉에 의한 것인데, 앞에서 살펴본 바와 같이 기체상태로의 흡착량이 적어 방취 후에는 측정 시 정확성이 떨어질 뿐 아니라 실제로 의복에 있는 휘발성 성분은 대부분 우리 몸에서 분비된 후 접촉하여 부착되므로 점적 방법을 사용하였다. 각 $5\times 10\text{cm}$ 직물에 부착시킨 휘발성 성분은 모두 포 1매당 $100\mu\text{L}$ 로 무게로는 1-octen-3-one 84.8mg, octanal 82.1mg, isovaleric acid 93.7mg이었다.

액체의 증발속도는 다음과 같은 Langmuir 식을 적용할 수 있으므로(Weir & De Loos, 2005), 직물에 부착된 휘발성 성분의 증발속도는 휘발성 유기성분의 증기압, 분자량과 직물에 퍼진 표면적에 좌우됨을 알 수 있다. 즉 증기압이 크고, 퍼진 면적이 넓으며, 분자량이 작을수록 휘발속도가 커져 잔존량이 적어진다.

$$G = \frac{PS}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

여기서

G = 휘발율($\text{g}/\text{cm}^2\text{sec}$)

P = 증기압(mmHg)

S = 표면적(cm^2)

M = 분자량

R = 기체상수

T = 온도($^{\circ}\text{K}$)

휘발성 성분이 탈착 후 직물에 남아 있는 성분의 양은 octanal이 가장 적고 1-octen-3-one, isovaleric acid의 순

Fig. 7. Residue of volatile organic compounds on fabrics soiled with compounds after being exposed to air for 24 hrs.

으로 많아졌는데 이는 증기압은 octanal이 가장 크고 1-octen-3-one, isovaleric acid의 순으로 적어지며, isovaleric acid는 분자량은 가장 작으나 가한 무게가 가장 많았기 때문이다. 하지만 면직물에서는 1-octen-3-one이 isovaleric acid보다 더 많이 남았는데, 이는 면은 구조적으로 스테이플 섬유이며 중공과 꼬임으로 인한 큰 요철 부분으로 유기액체가 침투, 밀집되어 휘발성이 떨어진 것으로 생각된다. 직물에서 유기성분의 퍼짐성은 각각의 표면성질과 유기성분의 viscosity가 영향을 미칠 것이나 이를 측정하는 것은 경제적으로 불가능하여 면직물에서 $5\mu\text{L}$ 의 퍼짐 면적을 측정하였더니 1-octen-3-one 3.6cm^2 , isovaleric acid 2.7cm^2 로 1-octen-3-one의 퍼짐성이 더 커서 섬유의 중공과 꼬임 깊숙이 침투하여 휘발성이 감소한 것으로 추정된다.

직물에 따른 차이는 원포직물에서의 잔존량은 세 휘발성분 모두 면에 매우 많고 PET, 나일론직물의 순서로 감소하였는데 이는 면직물의 구조가 가장 큰 영향을 미치고 그 외에는 비극성이 크면 잔존량이 많은 것으로 보인다. β -CD 가공 시 면직물은 화학적 변화보다 형태적인 변화 즉 요철이 큰 구조가 완전히 피복됨으로써(Chung & Hwang, 2012) 표면에 유기성분이 퍼진 표면적이 커져 노출 후 잔존량이 감소되었을 것이다. 나일론과 PET 직물에서 β -CD 가공으로 탈착 후 무게차이가 큰 것은 isovaleric acid로 β -CD 가공으로 나일론직물은 잔존량이 증가하였고 PET 직물에서는 감소하였는데 이 경향은 흡착 시와 같다. 나일론과 PET 직물 모두 β -CD 가공으로 친수성이 증가하였지만 isovaleric acid와 기질 간의 표면특성 즉 극성차가 영향을 미치는 것으로 생각된다.

직물에 휘발성 유기성분을 점적하여 공기 중에서 24시간 탈착시킨 후 잔존 냄새에 대한 관능평가 결과는 <Table 6>과 같다. 각 직물의 원포와 β -CD 가공 직물 간에 냄새 강도의 대한 t-값, 원포 간 또는 β -CD 가공 직물 간의 강도에 대한 F값은 유의차가 없었다. β -CD 가공으로 면 원포와의 탈착 후 잔존량은 GC-MS 결과에서 차이가 크에도 불구하고 관능 검사결과에서 유의차가 없는 것은 어느 정도 이상의 강한 냄새에 대해서는 관능적으로 구별이 어려운 것으로 생각된다. <Table 6>에 제시되지 않았으나 각 직물에서 휘발성분 간의 냄새차이는 원포와 β -CD 가공 직물에서 모두 octanal만의 냄새가 가장 약한 것으로 나타남으로써 성분 간의 잔존 양에 큰 차이가 있는 탈착실험에서는 GC-MS 측정과 비슷하였으나 1-octen-3-one과 isovaleric acid의 유의차는 나타나지 않았다.

Table 6. Sensory evaluation of fabrics exposed in air for 24 hrs after being soiled with volatile compounds

Volatile compound	Cotton			Nylon			PET			F value	
	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD
1-Octen-3-one	4.3	4.5	-0.937	4.4	4.1	0.702	4.4	3.4	1.753	0.017	2.906
Octanal	1.9	1.9	0.321	1.8	1.8	0.063	1.8	1.8	0.059	0.116	0.009
Isovaleric acid	4.0	3.8	0.454	3.8	3.5	0.726	3.8	3.3	1.247	0.139	1.627

4. 직물에서 휘발성 유기성분의 세탁에 의한 제거

5×10cm의 직물에 악취를 가진 휘발성 유기성분인 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid를 100 μ L씩 가하여 세탁한 후 직물에 잔존하는 양을 측정하였을 때에 <Fig. 8>과 같이 매우 적은 양이 남았다. 일반적으로 의복에 부착한 피지 오구의 세탁 시 극성이 큰 알코올과 지방산의 제거율은 높으나 비극성의 트리글리세리드의 제거율이 낮은 것으로 알려졌는데(Fort et al., 1966), 본 연구에 사용한 휘발성 유기성분은 케톤, 알데히드와 단쇄의 지방산으로 비교적 극성이 큰 편에 속하므로 원포에서 세탁 후 매우 적은 양이 남았다. 하지만 PET 직물에서는 다른 섬유에 비해 잔존량이 많은 편이어서 극성이 클수록 잔존량이 적어서 isovaleric acid는 남아 있지 않았으나 면 섬유는 극성이 가장 클 때도 isovaleric acid가 남아있는 것은 섬유형태에 기인된 것으로 추정된다.

β -CD 가공 직물은 세탁 후 원포보다 휘발성 유기성

Fig. 8. Residue of VOC after washing.

분이 더 남아있는 경향을 보이는데 이는 세액이 소수성 β -CD 환과 섬유의 극성 정도에 따라 침투되는 정도가 달라 휘발성 성분의 제거에 영향을 미친 것으로 보인다.

세탁 후 직물에 남아있는 냄새에 대한 관능검사결과는 <Table 7>과 같은데, 원포와 β -CD 가공 직물 간에 유의차가 있는 것은 1-octen-3-one이 PET 원포에서 냄새가 더 강했으며, octanal은 세 직물 모두 β -CD 가공 시 더 강했다. 이와 같은 결과는 Martel et al.(2002) 등이 PET 원포와 γ -CD 가공 후 방향성의 citronella oil을 처리하고 매우 약한 조건인 30°C의 물에 1분간 담근 후 건조하는 것을 반복하였을 때에 반복 담금 3회 이전에는 원포의 냄새가 강했으나 5회 이상 반복 담금과 건조 시에는 γ -CD 가공 직물은 냄새가 계속 유지되었다고 한 것과 같이 본 실험의 25°C에서 세제로 20분 세탁한 강한 조건의 세탁은 동일한 결과라 할 수 있다. 각 휘발성 성분에서 섬유에 따른 냄새의 유의차가 있는 것은 1-octen-3-one이 원포와 β -CD 가공포 모두 PET 직물에서 강했으며, isovaleric acid도 PET 원포에서 가장 강하게 나타났다. 또한 각 섬유에서 시약의 종류에 따른 냄새의 유의차는 PET 원포에서 octanal의 냄새가 약하였고, β -CD 가공포 중에서는 나일론 β -CD 가공포에서 isovaleric acid가 가장 약한 것으로 나타났다.

IV. 결 론

직물의 냄새에 관한 기초연구를 위하여 휘발성 유기성분으로 인체에서 발생하는 악취성분에 속하는 1-octen-3-one, octanal, isovaleric acid를 극성이 다른 직물에

Table 7. Sensory evaluation of washed fabrics after being soiled with volatile compounds

Volatile compound	Cotton			Nylon			PET			F value	
	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD	t-value	Control	B-CD
1-Octen-3-one	0.9a	0.9ab	0.000	0.9a	0.5a	1.234	2.3b	1.5b	2.390*	7.627**	4.690*
Octanal	0.2	1.0	-3.870**	0.3	0.9	-3.924**	0.5	1.3	-3.550**	1.547	1.235
Isovaleric acid	0.3a	0.6	1.139	0.6b	0.1	2.018	1.9c	0.8	2.679	12.375***	2.853

* $p < .05$, ** $p < .01$, *** $p < .001$

Duncan's test: a<b<c

24시간 동안 흡착량을 조사하였고 부착 후 제거과정으로 24시간 동안 공기 중으로의 탈착과 세탁 후의 잔존량을 Headspace GC-MS와 함께 냄새의 강도를 관능검사를 통하여 조사하였다. 한편 흡착 시의 양은 무게측정 방법도 사용하였다. 직물로는 극성이 다른 면, 나일론 66과 PET 원포와 이들의 β -CD 가공 포를 사용하여 비교하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 휘발성 유기성분의 극성은 접촉각과 표면장력의 극성성분의 값으로 추정하였을 때에 isovaleric acid, octanal, 1-octen-3-one의 순으로 감소하였다.

2. 흡착된 휘발성 유기성분의 양은 분자량이 작을수록 커서 isovaleric acid, 1-octen-3-one, octanal의 순이었으나 나일론원포에서는 octanal의 흡착량이 유난히 많았다. 원포직물은 대체적으로 극성이 작은 PET 직물의 흡착량이 컸으나 β -CD 가공 효과는 직물마다 차이를 보였다. 휘발성분의 흡착량을 무게로 측정하는 것은 수분의 영향이 매우 커서 적합하지 않았으며 관능검사결과는 동일한 양이 존재할 때에 β -CD 가공 시 냄새가 약한 것으로 나타났다.

3. 부착시킨 휘발성분의 탈착 후 잔존량은 증기압이 클수록 적어져서 octanal, 1-octen-3-one, isovaleric acid의 순으로 증가하였으나, 면직물에서는 섬유구조로 인하여 퍼짐성도 영향을 미친 것으로 보인다. 잔존량은 면직물이 가장 많고 PET, 나일론 직물의 순으로 면 직물 구조가 가장 큰 영향을 미치나 그 외에는 직물의 비극성이 휘발성분의 탈착에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4. 부착시킨 휘발성분의 세탁 후 잔존량은 매우 적었으나, PET에서는 극성이 클수록 잔존량이 적었으며 대체적으로 원포보다 β -CD 가공포의 잔존량이 많은 경향을 보였고, 세탁 후 남은 냄새도 PET 직물이 비교적 강했으며 동일한 잔존량에서는 β -CD 가공포의 냄새가 약하게 나타났다.

본 연구는 24시간 처리 시의 잔존량을 측정하였으나 β -CD 가공의 효과를 위해서는 더 장시간의 경과에 따른 연구가 필요한 것으로 생각된다.

References

- Bowers, C. A., & Chantrey, G. (1969). Factors controlling the soiling of white polyester cotton fabrics Part I: Laboratory studies. *Textile Research Journal*, 39(1), 1-11.
- Chung, H., & Hwang, N. (2012). Characteristics of β -cyclodextrin finished nylon and PET fabrics. *Textile Science and Engineering*, 49(2), 82-91.
- Chung, H., & Seok, H. J. (2012). Populations of malodor-forming bacteria and identification of volatile components in triolein-soiled cotton fabric. *Fibers and Polymers*, 13(6), 740-747.
- Chung, H. W., & Obendorf, S. K. (1992). Removal of soils from the PET fabric treated with hydrophilic chemicals. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 16(1), 65-71.
- Fort, T., Billica, H. R., & Grindstaff, T. H. (1966). Studies of soiling and detergency Part II: Detergency experiments with model fatty soils. *Textile Research Journal*, 36(2), 99-112.
- Fouda, M. M. G., & Fahmy, H. M. (2011). Multifunctional finish and cotton cellulose fabric. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 625-629.
- Hara, K., Mikuni, K., Hara, K., & Hashimoto, H. (2002). Effects of cyclodextrins on deodorization of aging odor. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44, 241-246.
- Huh, J., Lee, K. J., Pak, P., & Chung, Y. (2007). Perfumed finishing of cotton fabric by treatment of β -cyclodextrin and crosslinking agent. *Textile Science and Engineering*, 44(2), 90-96.
- Iwasaki, Y., Kamigawara, K., Harreveld, A. P., Mahin, T. D., Park, S. J., Yang, S. B., Sneath, R. W., Ueno, H., Higuchi, T., Saiki, K., Jiang, J. K., Nagata, Y., Koe, L. C. C., Osako, M., Kita, J., & Frechen, F. B. (2003). *Odor measurement review*. Tokyo: Office of Odor, Noise and Vibration, Environmental Management Bureau, Ministry of the Environment.
- Jeon, G., & Cheong, K. (2010). A study on the malodor evaluation methodology in the odor emission industry using electronic nose system. *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 9(1), 23-30.
- Martel, B., Morcellet, M., Ruffin, D., Vinet, F., & Weltrowski, M. (2002). Capture and controlled release of fragrances by CD finished textiles. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44, 439-442.
- McQueen, R. H., Laing, R. M., Delahunty, C. M., Brooks, H. J. L., & Niven, B. E. (2008). Retention of axillary odour on apparel fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 99(6), 515-523.
- Munk, S., Munch, P., Stahnke, L., Adler-Nissen, J., & Schieberle, P. (2000). Primary odorants of laundry soiled with sweat/sebum: Influence of lipase on the odor profile. *Journal of Surfactants and Detergents*, 3(4), 505-515.
- Owens, D. K. (1970). Some thermodynamic aspects of polymer adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(7), 1725-1730.

- The free chemical database. (2012). *ChemSpider*. Retrieved August 7, 2012, from <http://www.chemspider.com>
- Voncina, B., Vivod, V., & Chen, W. (2009). Surface modification of PET fibers with the use of β -Cyclodextrin. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(6), 3891–3895.
- Weir, R. D., & De Loos, TH. W. (2005). *Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases*. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Yen, M., Chen, J., & Chen, C. (2005). Degree of crosslinking and physical properties of dimethyldihydroxyethyleneurea/acrylic acid crosslinked cotton fabrics after treatment with various metallic salts. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 584–594.