용제를 사용한 *Rubia cordifolia*의 색소 추출 및 Silk 염색

임지영[†] · 장정대

부산대학교 의류학과

Dye Extraction and Silk Dyeing of *Rubia Cordifolia* Using Solvents

Jee young Lim[†] · Jeong Dae Jang

Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National University

접수일(2013년 1월 17일), 수정일(2013년 4월 18일), 게재확정일(2013년 5월 9일)

Abstract

Rubia cordifolia L (Indian madder) contains red color purpurin (65-67%) and yellow color munjistin (10-12%) as well as nordamncanthal (9-10%). Purpurin is a traditional red dye. The purpose of this research is to increase the dyeability of silk and light fastness of dyed silk fabric. We dyed silk fabrics after pretreatment to remove the yellow component of madder using various solvents such as ethyl acetate, ethanol, methanol, chloroform, and acetone. The total K/S value was the highest in the case of chloroform and reflectance was the lowest at the red color region from 470nm to 530nm. Chloroform dissolved the yellow color of *Rubia cordifolia*; in addition, we found that the total K/S value increased and the ΔE value decreased by chloroform pretreatment for silk dyeing.

Key words: *Rubia cordifolia*, Solvent, Total K/S, ΔE ; 쪽두서니, 용제, Total K/S, ΔE

I. 서 론

과학 문명의 발달과 풍요롭고 윤택한 생활을 영위해 나가는 가운데서도 자연 지향적인 욕구와 함께 천연염색에 대한 관심이 증가하고 있다. 합성염료 사용에 의한 환경 문제의 해결책과 미적 감각 및 기능성 부여라는 차원에서 천연염색 제품을 선호하는 경향이 있으나, 직물에 대한 염착성을 높이기 위하여 금속매염제를 사용하는 경우가 적지 않다. 매염제를 사용하여 자연에 존재하는 여러 염재들의 폭넓은 색상을 표현하는 것도 중요하지만, 염료의 특성을 잘 파악하여 과학적 근거를 확립하고, 전통색을 데이터베이스화 하며, 그 활용도를 확대해 나가는 방안도 검토 되어져야 한다. 그러므로 보다

체계적이고 세밀한 천연염색 기술개발에 관한 연구의 필요성이 요구되어 진다.

쪽두서니는 쪽두서니과(Rubiaceae)에 속하는 다년생 초목으로 종류가 수십 종인데 대표적인 붉은색 염료로 홍화·소목과 함께 오래 전부터 사용되어져 왔고, 주로 아시아, 아프리카의 아열대 지방을 중심으로 전 세계에 약 40여종이 분포하며(Cronquist, 1981; Melchior, 1964), 역사적으로 오래된 염료 중의 하나이다.

일반적으로 말하는 쪽두서니는 서양쪽두서니라고 하는 *Rubia tinctorum*으로 alizarin이 주색소이고, 오렌지-레드 계열의 염료로 사용될 수 있다. *Rubia cordifolia*는 인도쪽두서니라 불리고, purpurin(1,2,4-trihydroxyanthraquinone)이 주성분이며 붉은 편이다. 이들은 안트라퀴논을 기본 구조로 하는 화합물로 뿌리 부분에 함유하고 있는 주요 색소 성분의 분리정제 및 특성에 관한 연구가 진행되어 왔다(Schwepppe, 1989). 특히, *R. cordifolia*는 *R. tinctorum*의 주요 성분과 비교해 보면 알리자린은 극미량

[†]Corresponding author

E-mail: lim0913@nate.com

본 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

이거나 거의 찾아볼 수 없다고(Perkin & Everset, 1918) 알려졌는데 최근 연구들에서도 알리자린을 함유하고 있음이 보고되기도 하나 매우 미량이라고 알려진다(Karadag & Dolen, 2007). *R. cordifolia* 내에 다량 함유되어 있는 주목할 만한 세 가지 색소 성분은 purpurin (1,2,4-trihydroxyanthraquinone, 65-67%), munjistin(1,3-dihydroxy-2-carboxyanthraquinone, 10-12%), nordamncanthal(1,3-dihydroxy-2-formylantraquinone, 9-10%)(Gupta et al., 2001a, 2001b)이다. Purpurin은 붉은색 색소이고 munjistin과 nordamncanthal은 황색 색소로 세 가지 주 색소 성분의 구조는 아래 <Fig. 1>과 같다.

꼭두서니로부터 색소를 추출하는 방법은 꼭두서니의 품종과 연구자의 목적에 따라 다른 기술로 접근할 수 있다(Ahn & Obendorf, 2003). 많은 문헌들에서 꼭두서니 추출법에 관한 추출매질로 물을 단독으로 사용하거나 유기용매와 혼합매질을 만들어 사용하는 경우가 흔하나, 현재 국내에서는 주로 장시간 물 추출을 하여 염색을 하고 있다(Ahn & Obendorf, 2004). 꼭두서니의 색소 추출에 관한 일관적인 방법의 도입이 쉽지 않은 이유는 꼭두서니 각 세부 성분들의 특성이나 컬러에 관한 연구들이 많이 알려져 있지 않은 까닭으로 보인다.

꼭두서니의 주 색소는 붉은 색소로 매염염료의 특성을 가지고 견뢰도에 영향을 미치는 황색 색소도 포함하고 있으므로 매염제를 사용하지 않고는 순수한 붉은색 염색이 쉽지 않다. Ministry of Commerce(2000)에서는 꼭두서니 염색에서 보다 붉은색으로의 접근을 위해 추출과정에서 hexane을 사용하여 황색 색소를 제거하기도 하고, ethyl acetate로 꼭두서니를 전처리하기도 하며, 전통적인 방법으로는 꼭두서니 염액에 밥풀을 첨가하여 황색소가 묻어나게 함으로 좀 더 견뢰하고 염착성이 높은 염색을 가능하게 한 것으로 보인다.

본 연구에서는 꼭두서니를 사용한 실크염색에서 좀 더 견뢰하고 염착성을 증가시킬 수 있는 reddish한 직물 염색을 목표로 하였고, 이를 위하여 다양한 용제로 염료를 전처리하여 황색 색소를 제거하려 하였다. 또 전처리를 통하여 염착량을 증가시킴으로써 꼭두서니 색소의 활용 효율을 높이하고자 하였다.

Fig. 1. Chemical structures of the main colors in *Rubia cordifolia*.

염료의 전처리 과정에서 꼭두서니 내 황색 색소를 제거하기 위한 최적 용제들은 꼭두서니의 색소 추출 및 성분분석을 위한 크로마토그래피에 사용된 용제들을 참고로 선정하였다.

인도의 논문들을 토대로 하여 *Rubia cordifolia*의 성분들을 파악할 수 있었고, 인도 뭍바이의 천연염료 제조사를 통하여 본 연구에 사용된 꼭두서니가 *Rubia cordifolia*라는 것을 확인하였다.

II. 실험

1. 재료

1) 실크

염색 시료 규격은 견100% 백색 평직으로 밀도 134×104/inch², 두께 0.12±0.01mm, 중량 53±2g/m²의 견 시험포를 사용하였다. <Table 1>은 염색 전 실크의 색상측정치를 나타낸 것이다.

2) 꼭두서니

(주)아람염료를 통하여 파우더 상태의 꼭두서니 500g을 구입하였고, 인도 뭍바이에 있는 제조사를 통하여 *Rubia cordifolia*임을 확인하였다. 인도 공급사가 제공한 꼭두서니 분말과정은 꼭두서니 뿌리를 숲에서 모아 건조한 후, 분말로 만들어 고운체로 쳐내어 파우더 상태로 만든 것이다.

2. 용제 전처리와 염료 추출

*Rubia cordifolia*의 황색 색소를 제거하기 위하여 색소 추출 전 50°C에서 60분간 water, ethyl acetate, ethanol, methanol, chloroform, acetone으로 꼭두서니를 용해시킴으로 전처리했다. 남은 *Rubia cordifolia*를 건조한 후 pH 9의 증류수에 넣고 80°C에서 60분간 색소를 추출하였다.

3. 염색

색소 추출 후 필터링한 염액을 각각 욕비 1:20으로 하

Table 1. Color measurement value before silk dyeing (λ_{max} 480)

L*	a*	b*	H	V	C
84.33	0.18	2.31	8.3Y	8.32	0.38

여 90°C에서 60분간 water bath를 사용하여 염색하였다.

꼭두서니에 가장 많이 함유되어 있는 purpurin은 OH가 1,2,4 위치에 있는 구조로 산성 염액보다 알칼리 용액에서 용해도가 증가함으로 NaOH를 첨가하여 pH 9에서 물을 용매로 염색을 시행하였다. <Fig. 2>는 알칼리 용액에서 purpurin의 용해 메커니즘을 나타낸 것이다.

4. 매염제

매염처리는 10%(o.w.f.)로 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KCl, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4 를 매염제로 하여 50°C에서 20분간 선매염하였다. 매염 → 수세 → 건조 → 염색 → 수세 → 건조의 순으로 진행하였다.

5. 표면색 및 색차측정

염색된 시료를 Computer color matching system(Spectrophotometer CM-508i, Minolta, CO., Ltd, Japan)을 이용하여 명도지수 L^* , 색좌표지수 a^* , b^* 의 값을 측정하고, <Eq. 1>의 ΔE^*_{ab} 는 염색 처리 하지 않은 백포 시료를 기준으로 하여 나타내었다. 이를 통해 얻은 L^* , a^* , b^* 값을 기준으로 먼셀표색 변환계를 이용하여 H(Hue), V(Value), C(Chroma)를 구하였다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{..... Eq. 1.}$$

6. 겉보기 염착량 및 색농도 측정

염색된 시료를 KS A 0066에 의거하여 분광광도계(Spectrophotometer CM508i, Minolta, Co., Japan)로 분광반사율을 측정하였으며 D_{65} , 관측시야 10° 조건에서 측정하였다. 꼭두서니의 최대흡수파장은 420nm에서 볼 수 있으나, 본 연구에서는 붉은색 실크염색을 초점으로 하여 *Rubia cordifolia*의 주색소인 purpurin의 최대흡수파장 480nm에서 분광반사율을 측정하였다.

겉보기 염착량은 Kubelka-Munk 식을 이용하여 구하

였다.

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

K : 흡광계수(Absorption coefficient)

S : 산란계수(Scattering coefficient)

R : 최대흡수파장에서의 표면반사율(Reflectance)

7. 색상강도 측정

사람의 시각에 따라 비슷한 측색값을 나타내더라도 인지하는 색상강도에 차이가 있는데 사람이 잘 느낄 수 있는 색상들에 대한 민감도를 수치화하고 K/S 값에 반영하여 나타낸 값이 f_k value라 하며, 이 값을 색상강도로 나타내었다.

$$f_k = \sum_{\lambda=400}^{700} (K/S)_\lambda (\bar{x}_\lambda + \bar{y}_\lambda + \bar{z}_\lambda)$$

$\bar{x}$: Tristimulus value of blue

$\bar{y}$: Tristimulus value of green

$\bar{z}$: Tristimulus value of red

λ : Wavelength

8. 자외가시부 흡수 스펙트럼 측정

꼭두서니를 water, ethyl acetate, ethanol, methanol, chloroform, acetone에 용해시킨 후 자외가시부 분광광도계(UV-vis 2101 Scanning spectrophotometer, Shimadzu, Japan)를 사용하여 흡광도 spectrum을 측정하였다.

9. 적외선 분광분석(FT-IR)

적외선 분광장치 FT-IR 측정을 위하여 *Rubia cordifolia*는 구입 시의 파우더 상태 그대로 사용하였고, 물과 클로로포름에 용해시킨 꼭두서니는 filtering과 evaporation을 통하여 증발건조시킨 후 시료를 얻었으며, 다중

Fig. 2. Solubilisation of purpurin in alkali.

반사 ATR법으로 측정하였다.

10. 일광견뢰도 측정

KS K 0218에 따라 일광견뢰도 시험기(Fade-o-Meter, HS-213, Han Won Testing Machine Co. Korea)를 사용하여 크세논 아크광으로 20시간 동안 광조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 용제에 의한 *Rubia cordifolia*의 전처리 및 UV-vis spectrum

*Rubia cordifolia*는 레드와 옐로우 계열 색소를 함께 포함하고 있고 purpurin이 주색소이다. 쪽두서니를 사용한 실크염색에서 견뢰도에 영향을 미치는 황색 색소를 제거하기 위하여 물, 에틸아세테이트, 에탄올, 메탄올, 클로로포름, 아세톤으로 *Rubia cordifolia*를 전처리하였다. 그 결과 <Fig. 3>에서 볼 수 있는 것과 같이 에틸아

Fig. 3. Solvent pretreatment of *Rubia cordifolia*.

세테이트와 클로로포름에 용해시킨 쪽두서니 용액이 yellow 계열이라는 걸 알 수 있었고, 그 외의 경우는 red 계열임을 볼 수 있었다. 이는 쪽두서니 성분 내 어떤 특정 색소와의 화학반응으로 인한 결과이거나 다성분을 함유한 쪽두서니의 색소 성분들의 용해 속도 차이로 인한 것으로 생각된다.

황색 색소 제거를 위해 용제로 쪽두서니를 전처리하였으며, 그 용액의 UV spectrum을 <Fig. 4>에 나타내었다. *Rubia cordifolia*의 최대흡수파장은 420nm 정도로 확인되는데 스펙트럼 패턴을 살펴보면 420nm에서 480nm 사이 스펙트럼의 기울기가 물과 메탄올의 경우 비교적 완만하다는 걸 알 수 있고, 나머지는 480nm의 레드 영역으로 갈수록 급격하게 기울어짐을 확인할 수 있다. 특히 에틸 아세테이트와 클로로포름은 480nm 영역에서 흡광도가 낮게 나타남을 볼 수 있다. <Fig. 3>의 결과와 함께 살펴보면 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤을 용제로 전처리하였을 때는 쪽두서니의 옐로우 색소에 비해 레드 색소가 다량 추출되거나 비슷한 비율로 추출되어 용액의 컬러가 reddish한 걸 볼 수 있고, 에틸아세테이트와 클로로포름에서는 yellowish한 용액인 것으로 미루어 보아 황색 색소를 용해시켜 내는 것으로 보인다. 특히 <Fig. 4>의 클로로포름의 스펙트럼에서 쪽두서니 용액의 농도가 증가할수록 옐로우 영역이 좀 더 선명하게 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이후 결과 및 고찰3의 염색에서는 전처

Fig. 4. UV-vis spectrum of *Rubia cordifolia* dissolved in solvents.

리한 쪽두서니의 견직물 염색을 통하여 좀 더 reddish하고 염착량을 높일 수 있는 실크염색으로의 가능성을 알아보았다.

2. FT-IR에 의한 *Rubia cordifolia* 분석

<Fig. 5>은 본 연구에 사용된 *Rubia cordifolia*의 IR spectrum 측정결과이다. Hydroxy(-OH)기가 3400cm^{-1} 부근에서 broad한 흡수밴드를 형성하고 있음을 볼 수 있고, 2930cm^{-1} 부근에서는 aromatic C-H기의 신축진동에 의한 흡수피크가 나타났다. 1735cm^{-1} 에서는 C=O에 의한 흡수피크 및 1130cm^{-1} 에서 C-O기의 흡수피크를 볼 수 있었으며, 750cm^{-1} 근처에 방향족의 C-H기에 의한 피크를 확인할 수 있다. 이를 통해 안트라퀴논 골격을 지닌 쪽두서니 내에 여러 치환체들을 가진 성분들이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

<Fig. 6>는 쪽두서니가 용해되어 있는 물과 클로로포름 용액의 IR spectrum을 나타낸 것이고 비교를 위해 <Fig. 5>의 스펙트럼을 다시 한 번 표시했다. *Rubia cordifolia*의 IR spectrum과 대부분 유사한 흡수피크가 나타났으나, *Rubia cordifolia*를 클로로포름에 용해시킨 스펙트럼에서는 2850cm^{-1} 과수와 1680cm^{-1} 근처에서 *Rubia cordifolia*의 스펙트럼 및 물과 상이하게 형성되는 뚜렷한 peak를 볼 수 있었는데, 이는 쪽두서니의 엘로우 성분에 관한 연구(Gupta et al., 2001b; Vankar et al., 2008)를 참고해 볼 때 물에 용해시킨 경우와는 달리 클로로포름으로 전처리했을 때 쪽두서니 내의 황색 색소 성분이 용해되어진 이유로 생각된다. 그러나 언급한 황색 색소 성분이 *Rubia cordifolia*가 함유하고 있는 munjistinin지 혹은 nordamncanthalin인지는 향후 NMR과 GC-MS 등의 분석을 통한 추가적인 근거가 필요하다.

Fig. 5. IR spectrum of *Rubia cordifolia*.

3. 염색

1) 용제를 활용한 색소 추출 후 염색성 비교

쪽두서니 내 황색 성분의 전처리 과정을 통하여 쪽두서니의 견직물에 대한 염색성과 견뢰도를 높이하고자 하였다. 전처리 과정에서 화학반응 등으로 인한 염액의 색소 변화를 우려하여 전처리된 쪽두서니를 염액 추출 과정과 같이 90°C 에서 60분간 물로 추출하여 UV spectrum을 <Fig. 7>에 나타내었다. 용제 전처리 과정에서 특별한 색의 변화나 반응 없이 용제를 사용한 모든 경우에서 쪽두서니의 일반적인 물 추출 스펙트럼과 비슷한 양상을 보이고 있음을 알 수 있다.

견직물의 염색성을 알아보기 위하여 색소 추출과정 후 filtering을 거쳐 염액을 확보하여 염색하였고, 그 결과를 <Table 2>에 나타내었다.

<Table 2>에서 볼 수 있는 것과 같이 클로로포름을 사용한 경우 a^* 값이 22.36, H가 2.7YR로 붉은색에 가장

Fig. 6. IR spectrum of *Rubia cordifolia* and *Rubia cordifolia* powder dissolved in water and chloroform.

Fig. 7. Absorbance of *Rubia cordifolia* solution extracted by water after solvent pretreatment.

Table 2. Color properties of dyed silk fabric by solvent pretreatment at λ 480nm

Solvent	L*	a*	b*	H	V	C	Total K/S
Water	67.81	15.90	23.41	4.9YR	6.71	5.01	22.00
Ethyl acetate	65.17	18.92	23.59	3.6YR	6.45	5.48	26.94
Ethanol	64.37	20.07	24.97	3.5YR	6.38	5.79	29.68
Methanol	73.37	9.89	17.88	6.9YR	7.26	3.50	12.62
Chloroform	63.73	22.36	25.35	2.7YR	6.32	6.22	31.42
Acetone	66.52	17.96	24.79	4.4YR	6.59	5.45	25.15

가까운 값을 나타낸다는 것을 알 수 있었고, Total K/S 값 또한 가장 높은 수치를 보였다. 본 보고에서는 제시하지 않았으나 모든 과정에서 클로로포름의 경우 K/S 값이 높게 나타난다는 것도 확인하였다. 이는 F, Cl, Br, I 등의 할로겐기 중 Cl과 Br은 반응성이 풍부하여, chloroform의 Cl이 쪽두서니의 황색 성분과 빠른 반응을 함으로 좀 더 reddish한 컬러 구현이 가능하게 되었고, a* 값과 염착성 또한 증가하게 된 것으로 생각된다.

붉은색 염색에 관한 컬러 경향을 알아보기 위하여 470~530nm에서의 반사율을 조사하였고 <Fig. 8>에 나타내었다. 용제의 종류에 관계없이 염색된 견직물의 최저반사율은 440nm에서 볼 수 있었고, 클로로포름의 경우 전 과정에서 반사율이 낮게 나타났으며, 붉은색 영역인 470~530nm에서도 가장 낮게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통하여 쪽두서니를 활용하여 견직물을 염색할 때 색소 추출 전 클로로포름을 사용하여 쪽두서니를 전처리 함으로 좀 더 붉은색으로의 접근이 가능하게 되었다는 것을 알 수 있었다.

쪽두서니와 견섬유의 염착 관계를 살펴보면 *Rubia cordifolia*의 주색소 성분인 purpurin은 분자 자체의 직접성이나 이온결합을 통하여 섬유로의 염착성을 가진다고 하기보다 분산염료로서의 성질을 가지고 히드록시

기 및 케톤기가 관여하는 약한 수소결합으로 염착된다고 할 수 있다(Ministry of Commerce, 2000).

2) 매염제를 첨가한 염색

일반적으로 천연염료는 합성염료에 비해 색이 연하고 섬유에 대한 친화력이 없으므로 금속수산화물을 섬유상에 고착한 후 염료를 함유한 액에 처리하여 섬유상에서 금속과 염료가 유색 불용성 착염이 이루어진다(Kim & Lee, 2005).

쪽두서니와 같은 안트라퀴논계 염료는 염료 분자구조 내부에 금속이온과 착염을 형성할 수 있는 hydroxyl기를 가지고 있고, 물에 불용성이며 섬유에 대한 친화성이 없으므로 철, 알루미늄 등의 금속염을 사용하여 양모, 견 등을 염색하므로 염착성을 증가시킬 수 있다(Jose et al., 1992; Lee & Ko, 2010). *Rubia cordifolia*의 주색소는 purpurine으로 1-hydroxyanthraquinone의 구조를 가지고 있어 화학적 구조가 매염제와 결합하기 쉬운 구조를 이루고 있는데, 이들 간 결합에 의해 염료의 크기가 커지면서 물에 대한 용해성이 감소하거나, 결합력과 함께 염료의 염착성이 증가한다. 또, 매염제와 염료의 배위결합에 의해 염료 내 전자들도 변화가 생기게 되므로 매염제의 종류에 따라 다양한 색상을 나타내게 된다(Joe, 1996).

본 실험에서도 Al K, Cu, Fe 매염제를 첨가하여 견직물을 선매염하여, 쪽두서니로 염색한 후 측색함으로 쪽두서니의 전처리 과정에서 물과 클로로포름을 사용한 경우를 비교하여 total K/S 값을 알아보았고, <Table 3>는 그 결과이다. 먼저 무매염 염색의 결과를 살펴보면 물의 전처리 경우 a* 값이 21.73, b* 값은 17.39를 나타냈고, 먼셀표색계에서 H V/C는 9.7R 6.44/5.56, total K/S 값은 23.16로 나타났다. 클로로포름의 경우는 a* 값 27.92, b* 값은 30.4를 나타냈고, 먼셀표색계에서 H V/C는 2.0 YR 5.52/7.6, total K/S 값은 63.47로 상당량 증가하였다. AlK(SO₄)₂·12H₂O로 선매염 처리를 한 결과는 total K/S 값이 물의 경우 89.83에서 클로로포름은 118.20로 더욱

Fig. 8. Reflectance of red color region in dyed silk fabrics.

Table 3. Effects of mordants on color properties of dyed silk fabric at $\lambda_{\max}$ 480nm

Solvent	Mordant	L*	a*	b*	H	V	C	Total K/S
Water	Without mordant	65.18	21.73	17.39	9.7R	6.44	5.56	23.16
	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	49.99	39.63	25.57	7.7R	4.96	9.51	89.83
	K ₂ CO ₃	71.87	13.46	14.71	2.9YR	7.1	3.78	13.04
	CuSO ₄	62.44	16.06	31.05	7.5YR	6.2	5.88	38.35
	FeSO ₄	48.24	13.9	17.16	3.8YR	4.74	3.97	72.93
Chloroform	Without mordant	55.63	27.92	30.4	2.0YR	5.52	7.6	63.47
	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	47.75	41.14	29.17	8.3R	4.75	9.99	118.20
	K ₂ CO ₃	62.53	23.02	20.57	0.5YR	6.18	6.02	30.12
	CuSO ₄	62.37	15.18	37.66	8.9YR	6.2	6.56	46.58
	FeSO ₄	48.27	12.74	15.15	3.7YR	4.74	3.58	69.35

높아졌으나, H 값은 7.7R에서 8.3R로 나타났다. CuSO₄ 선매염 처리한 경우는 b* 값이 31.05에서 37.66으로 yellowish한 경향이 있었고, FeSO₄로 매염했을 때는 물과 클로로포름의 H 값이 각각 3.8YR, 3.7YR로 색상 간 큰 차이가 없었고 실제 염색 직물은 갈색톤을 나타내었다.

<Table 2>의 전체적인 결과를 살펴보면 클로로포름의 전처리 경우가 가장 reddish하고 높은 K/S 수치를 얻을 수 있었는데 <Table 3>의 결과에서는 물에 비해 클로로포름의 경우 염착량 증가라는 뚜렷한 결과를 얻었으나 reddish한 컬러 구현에서 H 값을 고려해 볼 때 <Table 2>와 차이가 있었다. 이런 이유로 좀 더 reddish한 염색을 가능하게 하기 위해서는 전처리 과정에서 클로로포름에 용해되는 꼭두서니의 최적 농도 조건 확립이 정밀하게 검토되어야 한다.

4. 견뢰도

염색된 견직물을 크세논 아크광을 사용하여 20시간 동안 노출시킨 후 ΔE 값을 계산하여 <Table 4>에 나타냈으며 클로로포름으로 전처리한 것과 물의 경우를 비교하였다.

전처리에 클로로포름을 사용한 경우 물과 비교하여 K₂CO₃ 매염을 제외하고는 ΔE 값이 모두 감소했음을 확인할 수 있었다. ΔE 값의 감소폭은 무매염의 경우가 가장 컸으며, AlK(SO₄)₂ · 12H₂O 매염제를 사용하였을 때

Fig. 9. Decarboxyl mechanism of munjistin.

1.85로 가장 적은 값을 나타냈다. 염색 전 클로로포름을 사용하여 견뢰도에 영향을 미치는 꼭두서니의 황색(Gupta et al., 2004; Thomson, 1971)을 어느 정도 제거하게 됨으로 견뢰도에 좀 더 안정적인 결과를 가져온 것으로 보인다.

꼭두서니 색소 중 10% 정도를 차지하고 있는 황색 색소 munjistin이 카르복시기의 광민감성으로 인해 빈약한 견뢰도를 나타낸다고 알려져 있는데(Gupta et al., 2004; Thomson, 1971), <Fig. 9>에서 볼 수 있는 것과 같이 탈카르복실화 하기 쉬운 경향이 있는 munjistin이 클로로포름에 어느 정도 용해되어 견직물의 견뢰도가 증가된 것으로 생각되나 향후 NMR과 GC-MS 측정을 통한 추가적인 분석 근거 자료를 확보할 필요가 있다.

IV. 결 론

꼭두서니를 사용한 실크염색에서 좀 더 견뢰하고 염착성을 증가시킬 수 있는 reddish한 직물염색을 목표로

Table 4. ΔE^*_{ab} of dyed fabrics by solvent pretreatment

Solvent	Without mordant	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	K ₂ CO ₃	CuSO ₄	FeSO ₄
Water	5.90	2.14	4.53	1.44	4.66
Chloroform	5.00	1.85	6.62	1.23	4.53

하였고, 이를 위하여 다양한 용제로 염료를 전처리함으로써 황색 색소를 제거하려 하였다. 또 매염제를 첨가하여 비교 분석함으로써 쪽두서니 색소의 활용 효율을 높이고자 하였다.

용제를 사용한 *Rubia cordifolia*의 색소 추출에서 견뢰도와 염색성에 영향을 주는 쪽두서니의 황색 색소 제거를 위해 가장 효율적인 용제는 chloroform임을 알 수 있었고, 이러한 전처리 과정으로 인하여 견직물 염색 시 reddish한 염색이 가능했으며, Total K/S 값도 증가함을 알 수 있었다.

용제를 사용하여 *Rubia cordifolia*를 전처리한 후 견섬유를 염색한 결과 클로로포름의 경우 반사율이 전체적으로 낮았고, Reddish 영역인 470~530nm에서도 가장 낮게 나타났다.

IR spectrum 분석을 통하여 클로로포름에 용해된 쪽두서니는 물의 경우와 다름을 볼 수 있었는데 쪽두서니를 클로로포름에 용해한 용액이 yellowish하다는 점과 UV-spectrum으로 미루어 볼 때 황색 색소가 용해된 이유로 생각되나 향후 크로마토그래피를 통한 성분분리 및 NMR과 GC-MS 등의 추가적인 분석 자료가 필요하다.

클로로포름으로 전처리하여 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 로 선풍하여 염색할 경우 일반적인 경향성과 같이 reddish한 견염색이 가능했고, Total K/S 값이 상당히 증가함을 알 수 있었다.

ΔE 값은 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 매염의 경우가 가장 적은 값을 나타냈고, 무매염에서도 ΔE 수치가 감소한다는 것을 알 수 있었다.

References

- Ahn, C. S., & 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. S., & Obendorf, S. K. (2004). Comparison of TLC and GC-MS method in the analysis of dye extracted from madder plant. *The research Journal of the Costume Culture*, 12(4), 579–590.
- Cronquist, A. (1981). *An intergrated system of classification of flowering plants*. New York: Columbia University press.
- Gupta, D., Gulrajani, M. L., & Kumari, S. (2004). Light fastness of naturally occurring anthraquinone dyes on nylon. *Coloration Technology*, 120(5), 205–212. doi:10.1111/j.1478-4408.2004.tb00119.x
- Gupta, D., Kumari, S., & Gulrajani, M. (2001a). Dyeing studies with hydroxyanthraquinones extracted from Indian madder. Part 1: Dyeing of nylon with purpurin. *Coloration Technology*, 117(6), 328–332. doi: 10.1111/j.1478-4408.2001.tb00084.x
- Gupta, D., Kumari, S., & Gulrajani, M. (2001b). Dyeing studies with hydroxyanthraquinones extracted from Indian madder. Part 2: dyeing of nylon and polyester with nordamn-canthal. *Coloration Technology*, 117(6), 333–336. doi:10.1111/j.1478-4408.2001.tb00085.x
- Joe, K. L. (1996). *염색이론과 실제* [Theory of dyeing and experiment]. Seoul: Hyeonseol publisher.
- Jose, C., Publio, P., & Jose, V. (1992). The dyeing of textile materials. *Textilia*, 428–429.
- Karadag, R., & Dolen, E. (2007). Re-examination of Turkey red. *Societa Chimica Italiana*, 97(7), 583–589.
- Kim, K. J., & Lee, J. M. (2005). *염료 화학* [Dye chemistry]. Seoul: Green.
- Lee, H. S., & Ko, S. M. (2010). Dyeability of silk fabrics using extracts of *Ligustrum Japonicum* Thunb fruit. *Textile Coloration and Finishing*, 22(1), 71–76.
- Melchior, H. (1964). *A Engler's syllabus der pflanzenfamilien* (12th ed.). [The plant classification system (12th ed.)]. Berlin: Gebrüder Borntraeger.
- Ministry of Commerce. (2000). *천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술개발* [Establishment technology development about stabilization of natural dyes and dyeing reproducibility]. Daegu: Kyungpook National University.
- Perkin, A. G., & Everset, A. E. (1918). *The natural organic colouring matter*. London: Longmans Green.
- Schweppe, 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* (pp. 188–219). Washington DC: American chemical society.
- Thomson, R. H. (1971). *Naturally occurring quinones* (2nd ed.). London: Academic press.
- Vankar, P. S., Shanker, R., Mahanta, D., & Tiwari, S. C. (2008). Ecofriendly sonicator dyeing of cotton with *Rubia cordifolia* Linn. using biomordant. *Dyes and Pigments*, 76, 207–212. doi:10.1016/j.dyepig.2006.08.023