

치자 청색소를 이용한 면직물의 염색성 연구

고혜리

이화여자대학교 의류학과

Study on the Dyeability of Cotton Fabrics Dyed with Natural Gardenia Blue Powder

Ko, Hye-Ri

Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University

(Received: November 18, 2010/Revised: December 10, 2010/Accepted: March 15, 2011)

Abstract— The natural dyeing of cotton fabric with gardenia blue powder was studied. Cotton fabrics were treated with chitosan in order to increase K/S values and colorfastness. K/S values were increased with increasing the concentration of gardenia blue powder, dyeing time and temperature, and the lower pH of dye bath. In case of chitosan finishing, K/S values were increased, and λ_{max} shifted to 600nm at 400nm. The wash fastness was improved, but the abrasion fastness was lowered in the case of wet rubbing.

Keywords: cotton fabric, natural dyeing, gardenia blue powder, chitosan, colorfastness

1. 서 론

치자는 꼭두서니과에 속하는 치자나무(Gardenia jasminoids Ellis)의 열매를 말린 것으로 주로 황달이나 열병, 혈뇨 등에 약재로 처방되며 노란색이 선명해 단무지 등의 식품 염료로도 사용되고 있다¹⁾. 또, 치자의 황색소를 변환시켜 청색소를 이용하고 있는데 과자, 아이스크림, 음료 등의 식품 첨가물로서 청색을 내는데 사용하고 있다^{2,3)}. 치자 청색소는 피부에 침투과하여 항염 효과를 나타내는 것으로 보고되고 있으며⁴⁾, 화훼 장식에도 응용하여 생화를 염색하는 연구도 보고되었다⁵⁾.

천연 염색에서 치자는 예로부터 황색 계열의 염색에 주로 사용되어 왔는데 치자의 색소를 변환하여 청색 계열의 염색도 가능하다. 치자의 색소는 크게 carotenoid, iridoid, flavonoid의 세 가지 색소로 분류된다. 이 중 iridoid에 속하는 geniposide 성분이 가수분해되어 genipin이 되고 여러 종류의 아미노산과 반응시키면 청색의 화합물로 변환되어 치자 청색소를 형성한다⁶⁾.

치자의 청색소는 두 가지 방법으로 제조되고 있는데, 효소 반응을 이용하는 방법과 미생물 배양을 통해 가수분해하여 변환하는 방법이 있다.

효소를 이용하는 방법은 치자로부터 얻은 geniposide 성분에 β -glucosidase를 가하여 가수분해한 후 genipin을 얻고 아미노산과 반응시켜 청색소를 제조하는 것이다^{2,6,9)}. 미생물을 배양하여 청색소를 얻는 방법은 여러 가지 색소 변환용 미생물을 배양한 뒤 황색소를 첨가하여 얻는 것이다¹⁰⁻¹³⁾. 변환된 색소는 분말화하여 주로 식품 첨가물로 널리 사용되고 있다.

현재 천연 염색에서는 청색 계열의 염재로서 주로 쪽(Indigo)이 널리 사용되고 있는데 쪽 염색은 염색 과정이 복잡하고 색소의 가격이 비싸서 어려움이 많이 있다. 쪽 염색에 대한 연구도 최근 다양한 각도에서 이뤄지고 있고 여러 가지 조건으로 염색하여 정량적으로 분석한 결과가 보고되고 있지만, 환원제와 알칼리를 첨가하는 과정 때문에 위험하고 절차가 복잡하며 고도의 기술이 요구되는 염색 방법이다¹⁵⁾. 그러므로 이미 식품 첨가물로서 널리 사용되고 있는 치자 청색소를 직물의 천연 염색 분야로 도입하여 다양한 각도에서 연구가 진행된다면 청색 계열 염색에서 치자 염색이 유용할 수 있을 것으로 사료된다. 아직까지도 천연 염색 분야에서의 치자 청색소에 대한 염색성 연구가 미비하고, 염착량을 높이기 위해 고농도의 염액이 요구되기 때문에 진한 색상을

[†]Corresponding author. Tel.: +82-10-2929-1298; Fax.: +82-10-2929-1298; e-mail: ppiglett@hanmail.net

발현시키기 위한 연구가 필요하다. 또 견뢰도 면에서의 보완도 필요한 것으로 사료된다.

치자 청색소의 면직물에 대한 염색성에 관한 본 연구에서도 선행 연구들을 바탕으로 하여 염색 조건들을 적절하게 설정하고, 염색이 이뤄지기 전에 견뢰도와 염착량을 향상시킬 수 있는 방법을 찾을 수 있도록 하였다.

본 연구에서는 치자 청색소 분말을 이용하여 면직물에 염색을 하고 색소 농도, pH, 염색 온도, 염색 시간에 따른 염색성을 변화를 살펴보았다. 그리고 천연 염색에서 매염제과 같은 효과를 가지면서 심색성을 발현할 수 있도록 하고 견뢰도를 향상시킬 수 있는 키토산을 직물에 가공함으로써 염색시 다량 요구되는 분말 색소의 양을 줄이면서 염착량과 견뢰도를 향상시킬 수 있는지 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 직물 시료

염색에 사용된 직물 시료는 숨베(주)에서 구입한 시험용 60수 면 백포를 사용하였으며 시험포의 규격은 Table 1과 같다.

2.1.2 염료 및 시약

치자 청색소는 비누 제조시 사용하는 분말 타입으로, 비누플러스에서 구입하여 그대로 사용하였으며, 치자의 주색소인 geniposide와 genipin의 분자 구조를 Fig. 1에 제시하였다.

pH조절을 위해 사용한 탄산칼륨(K₂CO₃)과 초산(CH₃COOH)은 1급 시약을 사용하였다. 키토산 가공에 사용한 고분자량과 저분자량의 두 종류의 키토산은 본 연구실에서 제조하여 사용하였다. Table 2에 키토산 가공 처리에 사용한 키토산의 특성을 제시하였다.

Table 1. Characteristics of cotton fabric

Material	Cotton, 60s
Fiber content(%)	100
Weave	plain
Fabric count	105×94/inch ²
Thickness	0.21±0.02mm
Weight	115±4 g/m ²
Yarn count	Warp 60's , Weave 60's

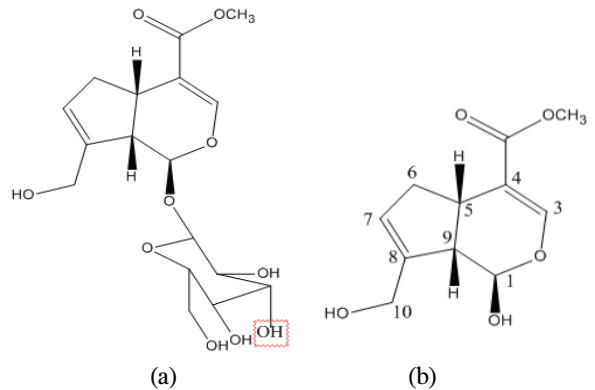


Fig. 1. Structure of (a)Geniposide and (b)Genipin.

Table 2. Charateristics of chitosans

No.	Weight average molecular weight (Mw)	Degree of deacetylation (DA)
1	1,104,000	87.08%
2	113,100	94.64%

1: High molecular weight Chitosan (HMC)

2: Low molecular weight Chitosan (LMC)

2.2 실험 방법

2.2.1 염색

욕비를 1:100으로 하고 치자 청색소의 농도(1, 2, 5, 10 %(o.w.b)), pH(3.5, 7.5, 10), 염색 온도(5 0℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃), 염색 시간(30분, 50 분, 70분)등을 변화시키면서 염색하였다.

2.2.2 키토산 가공

분자량이 상이한 두 종류의 키토산을 1% 초산 수용액에 용해하여 1% 키토산 초산 수용액을 제조하였다. 준비된 수용액에 면직물을 각각 2시간 동안 침지시킨 후 pick up율을 100%로 하여 패딩 망글 처리하고 150℃에서 큐어링하였다. 처리가 끝난 시료는 pH를 변화시켜가면서 2%(o.w.b) 농도, 욕비를 1:100으로 하여 70℃에서 50분간 염색하였다.

2.3 측정 및 분석

2.3.1 염착 농도 측정

염색 후 염착량은 Spectrophotometer(Macbeth Color Eye 3100)을 이용하여 염색물의 최대흡수 파장 (λ_{max})에서의 표면반사율을 측정하여 다음에 제시한 Kubelka-Munk식에 따라서 염착 농도 (K/S)를 산출하였다.

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

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

R : Reflectance

2.3.2 견뢰도 평가

세탁 견뢰도는 Launder-O-meter(LP 2, Atlas, USA)를 사용하여 세탁에 의한 염색 견뢰도 시험 방법(ISO 105 C01)에 준하였다. 6가지 섬유로 된 100×40mm 크기의 멀티포(KS K 0905)와 테스트할 시료를 함께 액비 50:1의 비누용액에 넣은 후 40℃에서 30분간 세탁하였다. 세탁 후 오븐에서 건조시킨 후 멀티포의 오염된 정도를 변퇴색용 표준회색색표와 오염용 표준회색색표를 사용하여 표준 광원 하에서 변퇴색과 오염의 정도를 비교하여 등급을 판정하였다. 마찰 견뢰도는 Crockmeter(CM-5, SDL Atlas, U.S.A)를 사용하여 ISO 105 X12의 시험 방법에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

치자 청색소를 이용한 견직물의 염색성을 조사하기 위해 염색 조건을 다양하게 변화시켜가며 염색한 결과가 보고되었다¹⁴⁾. 치자 청색소의 농도를 2~30%(o.w.b)까지 변화시켜가며 염색한 결과 색소의 농도가 10%(o.w.b)이상에서는 균염이 이뤄지지 않는 것으로 보고 10%(o.w.b) 농도를 견직물의 염색 적정 농도로 보고하였다. 그러나 10%(o.w.b) 농도로 염색하는 것은 지나치게 많은 색소를 소비하게 되는 것으로 효율적인 염색 조건이라고 보기 어렵다. 색소의 양을 적게 사용하면서도 염착량을 증가시킬 수 있는 대책이 필요한 것으로 사료된다.

또 다른 선행 연구에서는 치자의 geniposide 성분을 변환시켜 직접 치자 청색소를 제조하여 염색한 결과가 보고되었다⁹⁾. Geniposide 성분에 β-glucosidase를 가하여 가수분해한 후 여러 종류의 아미노산과 반응시켜 청색소를 얻었고 염색 조건을 변화시켜가면서 면, 견, 모직물에 대한 염색성을 조사하였다. 최적 염색 조건으로 면직물의 염색에서는 pH 4.2, 60℃, 견직물의 경우에는 pH 3.2, 70℃, 모직물의 경우는 pH 2, 80℃로 평가하였다. 염색 시간은 60분 이상에서는 염착량이 감소하는 것으로 분석되었는데 이것은 치자 청색소를 이용한 견직물의 염색성 연구에서 보고한 것과 일치하는 부분이다¹⁴⁾. 견뢰도는 락

견뢰도와 일광 견뢰도에서의 등급이 낮은 것으로 조사되어 보완이 필요한 것으로 고찰하였다.

3.1 염색 조건이 염색물의 K/S에 미치는 영향

3.1.1 치자 청색소의 농도

색소의 농도가 5%(o.w.b)까지는 염착량이 서서히 증가하다가 10%(o.w.b)에서 급격히 증가하였다. 그러나 10%(o.w.b) 농도에서는 염료가 잘 용해되지 않고 염색할 때도 끈적하게 뭉쳐 염색시 얼룩이 생기는 현상이 발생하므로 농도가 너무 진한 경우에는 염착량은 증가하나 염색에서의 효율이 떨어지는 것으로 사료된다. 이것은 선행 연구에서의 결과와 일치하는 것이다¹⁴⁾. Fig. 2에 70℃에서 50분간 염색했을 때 치자 청색소의 농도 변화와 pH 변화에 따른 염착 농도의 관계 그래프를 나타냈다. pH에 관계없이 색소의 농도가 커질수록 염착이 잘 되었다.

3.1.2 pH의 변화에 따른 K/S

Fig. 3에 염욕의 pH의 변화와 염색물의 K/S값을 나타내었다. 대체적으로 산성 염욕에서 염착량이 크고 pH가 증가하면서 염착량이 작아지고 있다.

3.1.3 염색 온도와 시간에 따른 K/S

Fig. 4에 염색 온도와 염색물의 K/S와의 관계를 나타냈다. 염욕의 pH에 관계없이 염색 시간이 길어지고 온도가 높아질수록 염착량이 증가하였다.

3.1.4 키토산 가공포의 K/S

Fig. 5에 각각 다른 분자량을 갖는 키토산으로 처리된 가공포를 2%(o.w.b) 농도로 70℃에서

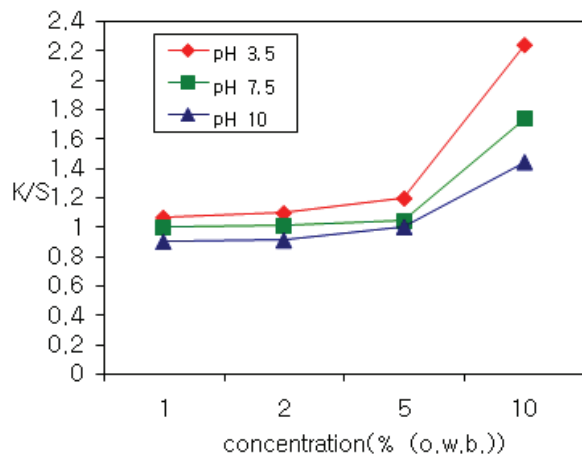
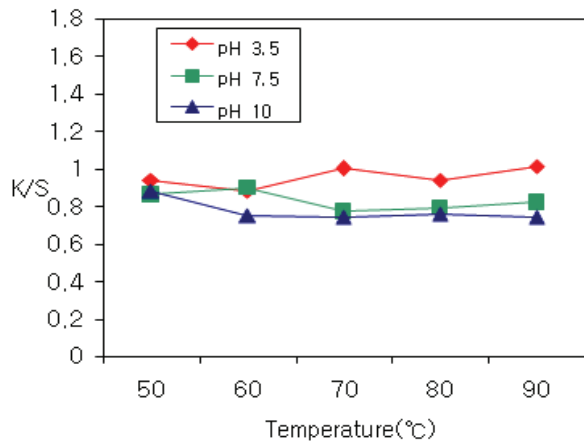
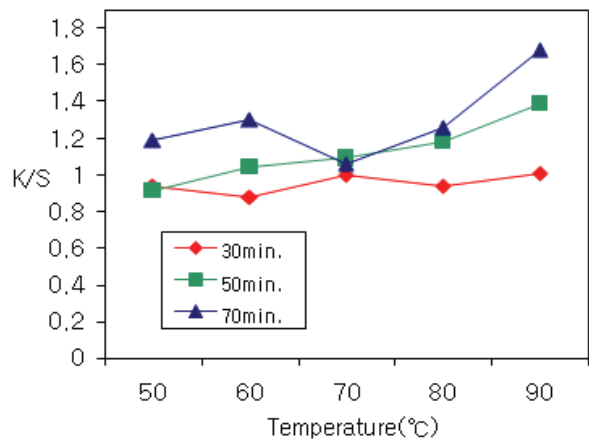


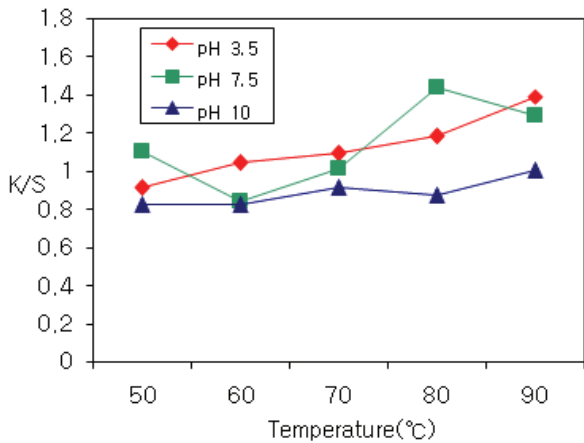
Fig. 2. K/S values of cotton fabrics according to the dyeing concentration(70℃, 50min).



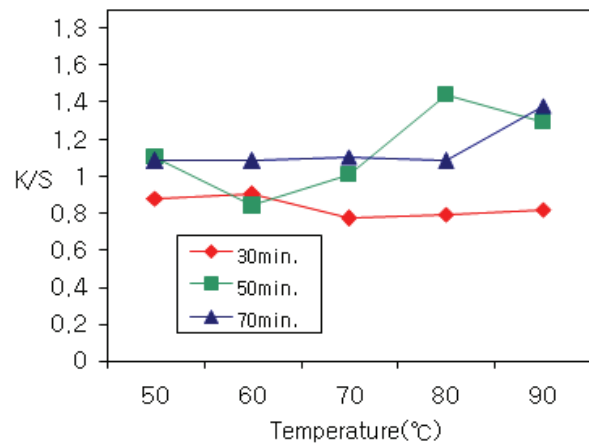
a. 2%, 30min.



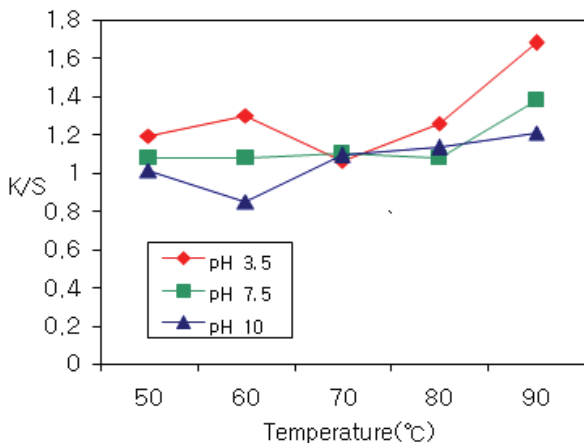
a. 2%, pH 3.5



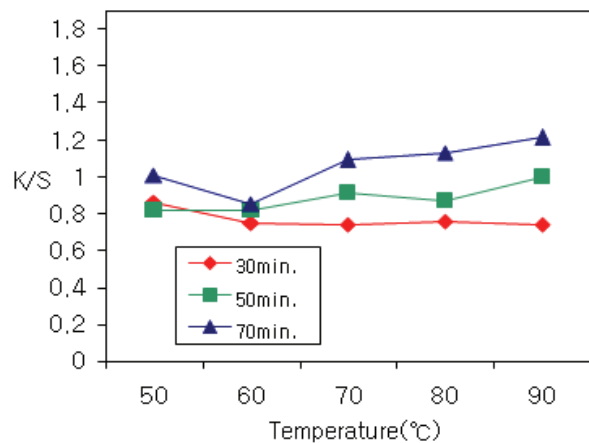
b. 2%, 50min.



b. 2%, pH 7.5



c. 2%, 70min.



c. 2%, pH 10

Fig. 3. K/S values of cotton fabrics according to the dyeing pH condition.

50분간 염색한 후 K/S 값을 나타냈다. 고분자량 키토산을 처리한 면직물의 경우 pH 3.5과 pH 7.5에서의 염착량이 약 7배나 증가한 것을 볼 수 있다. 저분자량 키토산 처리포도 pH 3.5에서는 미처리포도의 약 6배, pH 7.5에서는 약 2.5배 정도 염착량이 증가하였다.

Fig. 4. K/S values of cotton fabrics according to the dyeing temperature.

농도별 염색 결과에서 보면 치차 청색소의 염착은 pH가 낮을수록 더 잘 이뤄지고 있다. 키토산과 치차 청색소는 수소 결합을 함으로써 염착이 이루어지는데, 염색 과정에서 염욕의 pH가 낮아질수록 키토산과 염료의 수소 결합이 더 강하게 이루어지는 것으로 보인다.

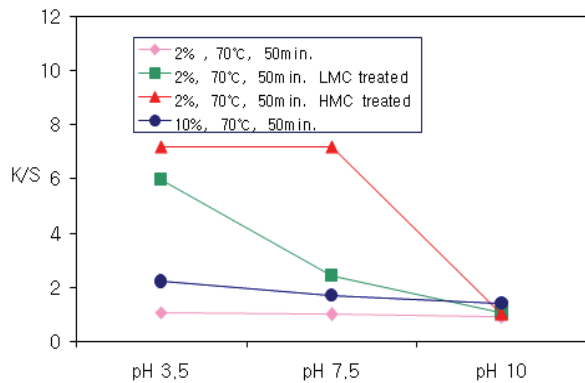


Fig. 5. K/S values of chitosan treated cotton fabrics dyed with natural gardenia blue powder.

키토산 가공포들의 K/S값은 10%(o.w.b) 농도의 치자 청색소 수용액으로 70°C에서 50분간 염색한 결과물의 K/S값보다도 큰 수치를 나타내고 있다. 면직물에 키토산 가공을 함으로써 염액의 농도를 올리지 않고서도 염착량을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 이것은 분말 색소의 양을 최소화하면서도 염착량을 증가시킬 수 있는 방법으로 효율적인 가공 방법이라고 사료된다.

그러나 알칼리성 염욕에서는 오히려 키토산 가공포에서의 염착량이 더 작게 나타났다. 이것은 키토산 가공이 오히려 알칼리성 염욕에서의 염착에 방해가 되는 인자로 작용한다고 할 수 있는데 산성염 상태로 부착되어 있는 키토산이 염료와 함께 직물 표면에서 탈락하게 되어 염착이 잘 되지 않는 것으로 사료된다.

3.2 치자 청색소 염색물의 최대흡수파장 비교

가장 염착이 잘되는 조건인 pH 3.5에서 염색 온도를 70°C로 하여 치자 청색소의 농도를 변화시켜가면서 염색하였다. 또, 두 가지 종류의 키토산을 가공 처리한 후 치자 청색소의 농도를 2%(o.w.b)로 하고 염색온도를 70°C로 하여 염색하였다. Fig. 6에 치자 청색소로 염색한 피염물의 최대흡수파장을 비교하였다. 1, 2, 5 %(o.w.b) 농도로 면직물을 염색하였을 때, 최대흡수파장은 400nm이고 두 번째로 큰 흡수파장은 600nm로 분석되었다. 1, 2, 5 %(o.w.b) 농도의 염색에서는 볼 수 없었던 현상이 10%(o.w.b) 농도로 염색한 피염물에서 발견되었다.

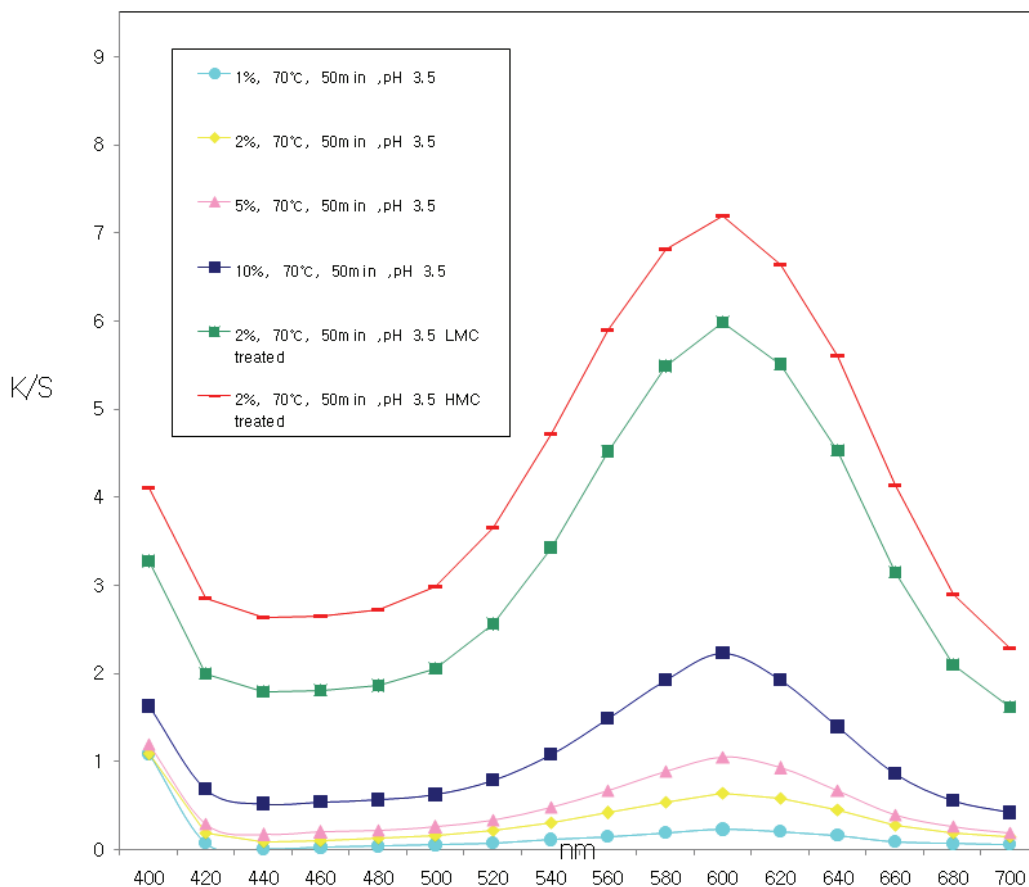


Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of cotton fabrics dyed with natural gardenia blue powder.

치자 청색소의 농도가 10%(o.w.b) 이상으로 높아지면 최대흡수파장이 400nm에서 600nm로 이동하는 현상이 나타나고 있다. 이런 현상은 키토산 가공한 직물에 치자 청색소를 2%(o.w.b)농도로 하여 염색한 시료에서도 발생하고 있다. 이것으로 보아 치자 청색소를 적게 사용하면서 키토산 처리에 의한 농염 효과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

3.3 견뢰도 평가

Table 3은 키토산 미가공 염색물과 키토산 가공 염색물의 세탁 견뢰도와 마찰 견뢰도 결과이다. 세탁 견뢰도는 변퇴색에서 키토산 미가공 염색물에 비해 키토산 가공 염색물에서 견뢰도가 향상된 것으로 나타났다. 마찰 견뢰도는 건조시에 모든 염색물에서 높은 등급을 받았지만, 습윤시 모든 키토산 가공 염색물에서 견뢰도가 저하되었다. 키토산 가공 처리에 의해 습윤 마찰 견뢰도가 저하되는 문제점을 보완해야 할 것으로 사료된다.

Table 3. Color fastness of cotton fabrics dyed with natural gardenia blue powder

Color Fastness		Untreated	LMC treated	HMC treated
Washing	Fade	2	3	3
	Stain	4	4-5	4-5
Rubbing	Dry	4-5	4	4
	Wet	3	1-2	1-2

4. 결 론

면직물에 대한 치자 청색소의 염색성을 조사하고자 하였다. 염색 조건을 다양하게 변화시키면서 적합한 염색 조건을 찾았고, 직물에 키토산을 처리함으로써 치자 청색소를 적게 사용하면서도 효율적으로 진한 색상을 발현할 수 있다는 점을 밝혀냈다. 그러나 견뢰도 부분에서의 개선에 위한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

실험으로부터 얻어진 결론을 요약해보면, 다음과 같다.

1. 치자 청색소 수용액의 농도가 10%(o.w.b)에서 가장 큰 염착량을 나타냈지만 농도가 너무 진한 경우에는 염착량은 증가하나 염색에서의 효율이 떨어진다.
2. 염욕의 pH의 변화에 따른 염착량의 변화에서는,

염색 시간에 관계없이 모두 pH가 낮아질수록 염착량이 증가한다.

3. 염색 시간이 길어지고 염색 온도가 높아질수록 염착량이 증가한다.
4. 키토산 가공 처리한 염색물과 10%(o.w.b) 농도에서 염색한 결과와 비교해 보았을 때 면직물에 키토산 가공을 함으로써 염액의 농도를 올리지 않고서도 염착량을 크게 증가시킬 수 있다.
5. 1, 2, 5 %(o.w.b) 농도의 치자 청색소 수용액으로 면직물을 염색하였을 때, 최대 흡수 파장은 400nm 이고 두 번째로 큰 흡수 파장은 600nm이다.
6. 치자 청색소의 농도를 10%(o.w.b)로 하여 염색한 모든 염색물과 키토산 가공 처리한 염색물의 최대흡수파장은 같다.
7. 세탁 견뢰도는 키토산 가공 처리포에서 더 좋아졌고, 마찰 견뢰도는 건조시 모든 포에서 우수한 결과를 보여주었지만 습윤시 모든 키토산 가공 처리포에서 견뢰도가 약간 저하된다.

참고문헌

1. A. S. Kim, Dyeing properties of Gardenia on Han Jee, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **25**(8), 1493-1499(2001).
2. H. J. Shin, A Trend in Research and Development of Natural Gardenia Pigments, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**(5), 271-277(2007).
3. H. H. Yoon, C. S. Jung, and T. R. Hahn, Characteristics of Model Beverages with Gardenia Blue Pigments, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **30**(6), 1147-1151(2001).
4. J. H. Yang and N. H. Lee, Skin Permeation and Anti-inflammatory Effects of Hydrolyzed Products of Gardeniae Fructus Extracts, *J. Kor. Pharm. Sci.*, **34**(2), 115-123(2004).
5. J. J. Baek, Y. K. Yoo, Y. J. Park, J. Y. Cho, H. G. Jang, and B. G. Heo, Characteristics of Blue Pigment of Common Gardenia and Dyeing the Flower of *Lilium longiflorum* and *Gypsophila paniculata* with These Pigment, *Kor. J. Hort. Sci. Technol.*, **24**(3), 411-416(2006).
6. J. Y. Lee, T. R. Hahn, and Y. S. Baek, A Study on Blue Pigment Transition Reaction of Gardenia Genipin and Amino Acids, *J. Korean Agricultural Chemistry and Biotechnology*, **41**(5), 399-404(1998).
7. T. Endo and H. Taguchi, The Constituents of

- Gardenia jasminoids Geniposide and Genipin-gentiobioside, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2684 (1973).
8. S. W. Lee, J. M. Lim, S. H. Bhoo, and T. R. Hahn, Colorimetric Determination of Amino Acids using Genipin from Gardenia jasminoides, *Analytica Chimica Acta*, **480**, 267-274(2003).
 9. Y. J. Cho, S. Y. Kim, J. Kim, E. K. Choe, S. I. Kim, and H. J. Shin, One-Step Enzymatic Synthesis of Blue Pigments from Geniposide for Fabric Dyeing, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **11**, 230-234(2006).
 10. H. S. Jeong and K. H. Park, Characteristics of the Conversion Pigment from Gardenia jasminoides Yellow Pigment, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**(2), 319-323(1998).
 11. H. S. Jeong and K. H. Park, Conversion Patterns of Yellow Pigment from Gardenia jasminoides by Staphylococcus epidermidis and Lactodacillus plantarum, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**(5), 319-323(1999).
 12. H. S. Jeong and K. H. Park, Storage Stability of the Conversion Pigment from Gardenia jasminoides Yellow Pigment, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**(1), 106-109(1999).
 13. M. Xu, Q. Sun, J. Su, J. Wang, C. Xu, T. Zhang, and Q. Sun, Microbial Transformation of Geniposide in Gardenia jasminoides Ellis into Genipin by Penicillium nigricans, *Enzyme and Microbial Technology*, **42**, 440-444(2008).
 14. S. Y. Kim, Natural Dyeing of Silk Fabric using Gardenia Blue Dye, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **6**(6), 778-784(2004).
 15. M. K. Kim, A Study on the Dyeing Conditions and Properties of Cotton Fabric Dyed with Natural Polygoum Tinctoria, Ewha Womans University, 2010.