

뿔은감에서 抽出한 감즙의 染色性에
관한 研究

指導教授 朴 燦 憲

이 論文을 教育學 碩士學位
請求論文으로 제출함

1993年 6月



東亞大學校 教育大學院

家庭教育專攻

崔 順 玉

目 次

1. 序 論	1
2. 實 驗	3
2-1. 試料 및 試藥	3
2-1-1. 試 料	3
2-1-2. 試 藥	3
2-2. 감色素의 分析	4
2-2-1. 감타닌의 抽出 및 確認	4
2-2-2. 감植物色素의 抽出 및 確認	5
2-3. 染 色	6
2-3-1. 染 色	6
2-3-2. 日光 堅牢度	6
2-3-3. 色彩 및 色差	7
3. 結果 및 考察	8
3-1. 抽出된 감色素의 分析	8
3-1-1. 감타닌	8
3-1-2. 植物色素	12
3-2. 染色性	15
3-3. 日光 堅牢度	17

4. 結 論	24
參考文獻	25
要 約	26

List of Tables

Table 1. Characteristics of fabrics	3
Table 2. Variation of “HV/C” of cotton and silk dyed with the immature persimmon juice mordanted with copper sulfate and iron chloride	16
Table 3. Hunter L-a-b and color difference of cotton and silk dyed with the immature persimmon juice mordanted with copper sulfate and iron chloride after irradiation	20

List of Figures

Fig. 1. UV-VIS spectra of tannin extracted from the immature persimmon	9
Fig. 2. UV-VIS spectra of the immature persimmon juice	10
Fig. 3. Structure of persimmon tannin	11
Fig. 4. The basic structure of flavonoids	12
Fig. 5. UV-VIS spectra of plant pigment extrated from the immature persimmon	14
Fig. 6. Reaction between tannin and iron chloride(II)	17
Fig. 7. UV-VIS spectra of dilute persimmon juice mixed with iron chloride	18
Fig. 8. UV-VIS spectra of dilute persimmon juice mixed with copper sulfate	19
Fig. 9. Relation between color difference and irradiation time of dyed cotton fabrics	21
Fig. 10. Relation between color difference and irradiation time of dyed silk fabrics	22

I. 서 론

근래에 각종 화학물질이 일으키는 공해문제가 대두되면서 의복의 염색에 있어서도 합성염료보다도 천연염료를 사용하는 것에 대한 관심이 높아지고 있다. 천연염료로는 닭의 장풀, 봉숭아, 쪽두서니, 매화, 석류, 다목, 붓순나무, 자근, 칩잎, 치자, 생강과의 다년초생인 황련의 뿌리, 느릅나무과의 괴화, 능금나무과의 두리, 양과의 외피 등이 사용되어져 왔다.

식물계에 널리 분포되어 있는 타닌은 빛에 의해서 쉽게, 산화되어 붉은색 혹은 갈색으로 된다. 그러나 대체로 열안정성은 좋아 210℃~215℃ 이상으로 가열하여야 파괴된다. 그리고 물, 알코올, 아세톤에는 잘 녹으며 벤젠, 클로로포름, 에테르 등에는 잘 녹지 않는 성질을 가지고 있다.

화학적으로 타닌은 두가지로 분류되는데 하나는 플라바놀(flavanols)의 유도체인 축합형타닌(catechol tannin)이고, 다른 하나는 1개 이상의 물식자산과 당이 에스테르 결합한 가수분해형 타닌이다.¹⁾

Ito등²⁾에 의한 연구에서 감타닌은 혼합된 타닌의 일종으로 그 중요한 요소는 leucodelphinidin이다. 이것은 분자내에 gallic acid, gallocatechin 그리고 gallocatechin gallate로 결합되어 있다고 보고 하였다.

타닌은 그 종류에 따라 색조에 차이가 있지만 모두 다갈색계이며 각종 금속염 등의 매염제와 반응하여 여러가지 색으로 변색하므로 이것을 이용하여 염색이 실시되고 있다.³⁾

제주도에서는 무명을 감물에 염색한 것(갈옷)을 서민의 전형적인 노동복으로 사용해 왔다.

南潤子등⁴⁾은 갈옷의 장점인 견고함, 시원함, 농업, 어업의 작업복으로서 적합성에 대한 피복위생학적 특성을 실험분석한 결과 보온성을 낮게 하여 시원한 감을 주고 오염도가 낮아 염색료인 감즙은 비누를 사용하지 않고 간단히 물에 행구어 바로 입을 수 있는 특징을 가지고 있지만 일조 시간에 비례하여 일광견뢰도가 현저하게 낮아진다고 보고하였다.

梁南順⁵⁾도 갈옷의 특성에 관해 실험한 결과 햇볕에 오래 쬐일수록 색이 점차 짙게 변한다고 보고하였다.

한편 손경자⁶⁾는 면, 마직물을 이용하여 감즙농도에 따른 건조기간 변화에 대한 색차, 두께, 강연도, 인장강도, 신도를 중심으로 실험한 결과 건조기간의 증가에 따라 두께, 강연도 및 인장강도는 증가하였고 신도는 감소하였으며 원시료에 대한 색차(ΔE)는 건조기간 증가에 따라 증가하였다고 보고하였다.

이와 같이 염료로서의 감즙은 여러가지 장점을 가지지만 일광에 약한 결점이 있다.

이 실험에서는 감즙으로 염색한 직물의 일광견뢰도를 향상시키기 위해 감즙으로 면직물과 견직물을 염색하고 철, 동 매염제로 처리하여 측색하고 일광 견뢰도를 조사 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

2-1-1. 시 료

직물은 표준면백포와 정련견포를 사용하였다.

Table 1.에 실험에 사용한 직물의 특성을 나타내었다.

Table 1. Characteristics of fabrics

fabrics	weave	fabric count (thread/in)		thickness (mm)	weight (g/cm ²)
		warp	weft		
cotton	plain	78	68	0.123	0.1
silk	plain	87	57	0.033	0.055

2-1-2. 시 약

매 염 제 - 황산구리(純正化學), 염화 제1철(藥理化學) 시판 1급품을 그대로 사용하였다.

추 출 액 - 알코올류(에탄올, 메탄올), 아세톤, 에테르, n-부탄올, 황산, 염산, 디에틸에테르, 포르말린, 시판 1급품을 사용하였다.

발색용시약 - 염화철(II), 수산화나트륨, 초산납, 염산, 아연, 시판 1급품을 그대로 사용하였다.

2-2. 감색소의 분석

2-2-1. 감타닌의 추출 및 확인

감타닌의 추출은 TAKASHI등⁷⁾에 의한 방법으로 다음과 같이 실시하였다.

뽕은감 200g(씨포함, 꽃받침제거)을 소량의 증류수에 담구어 120℃에서 1시간 가열.



열매를 입착분쇄한후 300ml의 아세톤을 첨가하여 실온에서 24시간 방치.



위의 추출액을 여과하여 40ml로 농축하고 이 농축액에 200ml의 메탄올을 첨가하여 다시 여과.



여과액에 160ml의 디에틸에테르를 첨가(침전물형성)하고 여기에 150ml의 증류수를 넣어 침전물을 용해시킨후 염산을 첨가하여 pH 4로 조절.



위의 액을 cellulose tube에 넣고 증류수를 담은 플라스틱 용기 속에서 교반.(교반은 3일 정도, 증류수는 3시간마다 교체)



동결건조



약 0.86g의 연한 갈색의 분말(타닌)을 얻었음.

이렇게 얻어진 감탄닌이 가수분해형인가 축합형인가를 알기 위하여 염산과 포르말린 혼합액으로 침전유무를 조사하고, 염화철로 발색시켰으며 분광광도계(UV-2100 Shimadzu, Japan)를 사용하여 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2-2-2. 감식물색소의 추출 및 확인

뽕은감 200g(씨포함, 꽃받침제거)을 소량의 증류수에 담구어 120℃에서 1시간 가열.

↓

열매를 입착분쇄한후 300ml의 아세톤을 첨가하여 실온에서 24시간 방치.

↓

추출액을 여과한후 걸러진 찌꺼기를 가제로 잔다. 걸러진 열매 10g에 대해 100ml 에탄올을 가하여 추출.

↓

위의 추출액을 농축.

↓

농축액이 얻어짐.

↓

24시간 방냉하여 원심분리하면 황색 결정의 침전이 얻어짐.

↓

50% 에탄올로 재결정.

↓



식물색소로부터 배당체를 분리하기 위해 5% 황산을 첨가해 1시간 가열하고 방냉하여 원심분리하면 황색결정이 얻어짐.



50% 에탄올로 재결정.



황색결정(식물색소).

2-2-2의 황색 결정이 어떠한 종류인가를 알기 위하여 염화제이철, 묽은 알칼리액, 10% 초산납, 염산 및 아연 등으로 발색⁸⁾ 시키고 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2-3. 염 색

2-3-1. 염 색

추출된 감즙내에 존재하는 감타닌 및 감식물색소의 농도는 일정하다고 가정하고 20cm×20cm인 소정시료를 육비 25 : 1, 상온에서 소정농도로 1시간 염색후 수세건조하였다. 이와 같은 조작을 3회 반복한 후, 2% 매염 용액으로 상온에서 30분간 매염 처리하고 수세 건조하였다.

2-3-2. 일광견뢰도

매염하지 않은 감즙염색포와 매염한 감즙염색포의 내광성을 조사하기 위하여 Xenon Arc Fade-o-meter(환원상사, 한국)를 사용하여 소정시간

광조사하였다.

2-3-3. 색채 및 색차

시료의 색채는 Chroma Meter(CR-200, Minolta, Japan)를 사용하여 각 시료에 대한 Hunter L-a-b를 구하고 Munsell표색계 변환법으로 색의 삼속성 HV/C를 구하였다. 또 시료간의 색차 ΔE 는 Hunter L-a-b계에 의한 색차식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

ΔL , Δa , Δb 는 Hunter 색차계에 의하여 측정되는 L, a, b의 차를 그대로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 추출된 감색소의 분석

3-1-1. 감타닌

축합형 타닌은 염산과 포르말린 혼합액과 반응하여 완전히 침전하나 가수분해형 타닌은 일부 또는 전부 녹는다. 축합형 타닌과 가수분해형 타닌은 염화 제이철과 반응하여 각각 암녹색과 암흑색을 띤다.⁹⁾ 가수분해형 타닌은 유기산이 많이 존재하므로 그 액의 pH가 약 3이고 축합형 타닌은 산이 적어서 pH가 4~5 사이에 있다.²⁾

이 실험에서 얻어진 감타닌은 염산과 포르말린 혼합액과 반응하여 침전물을 형성하였고, 염화제이철과의 반응에서 녹흑색을 띠었으며 감타닌 추출액의 pH는 5.03이었다. 이와 같은 결과로 부터 감타닌은 축합형이라고 생각된다.

감타닌 0.1g을 증류수 100ml에 용해, 희석하여 자외선 흡수스펙트럼을 측정 한 결과를 Fig. 1.에 나타냈다. 이 그림에서 알 수 있듯이 λ_{\max} 는 272nm에서 나타났고 이것은 TAKASHI등⁷⁾의 실험결과와 거의 일치하였다.

Fig. 2.는 각 농도별 감즙을 여과한 후 100배로 희석하여 자외선 흡수 스펙트럼을 측정한 것으로 각 농도별 λ_{\max} 가 274~274.5nm로서 앞의 감타닌 추출에 의해 얻어진 타닌의 λ_{\max} 와 거의 일치하므로 감즙 성분은 주로 타닌이라고 생각된다.

Ito등²⁾에 의해 밝혀진 감타닌의 분자구조를 Fig. 3.에 나타내었다.

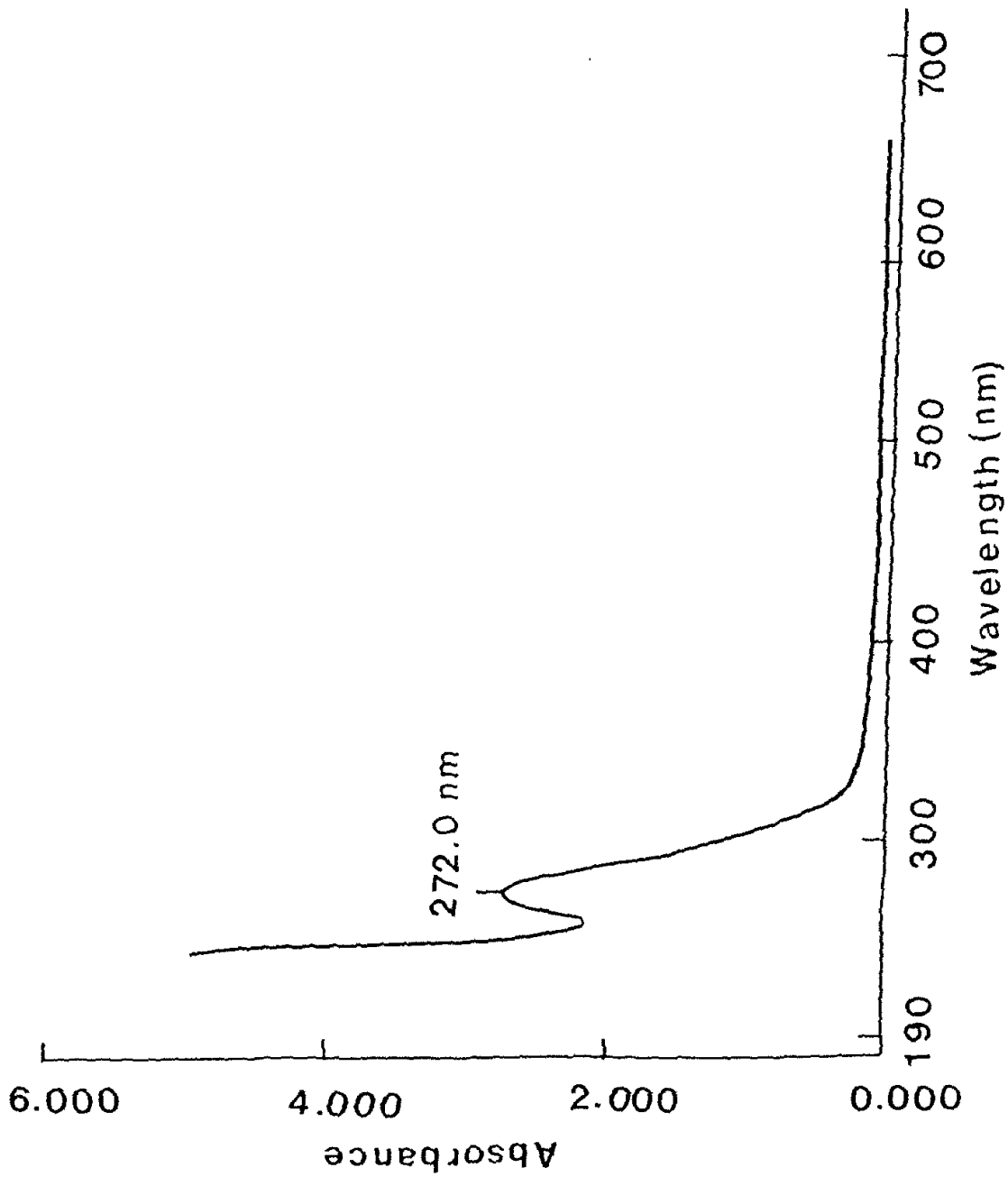


Fig. 1. UV-VIS spectra of tannin extracted from the immature persimmon

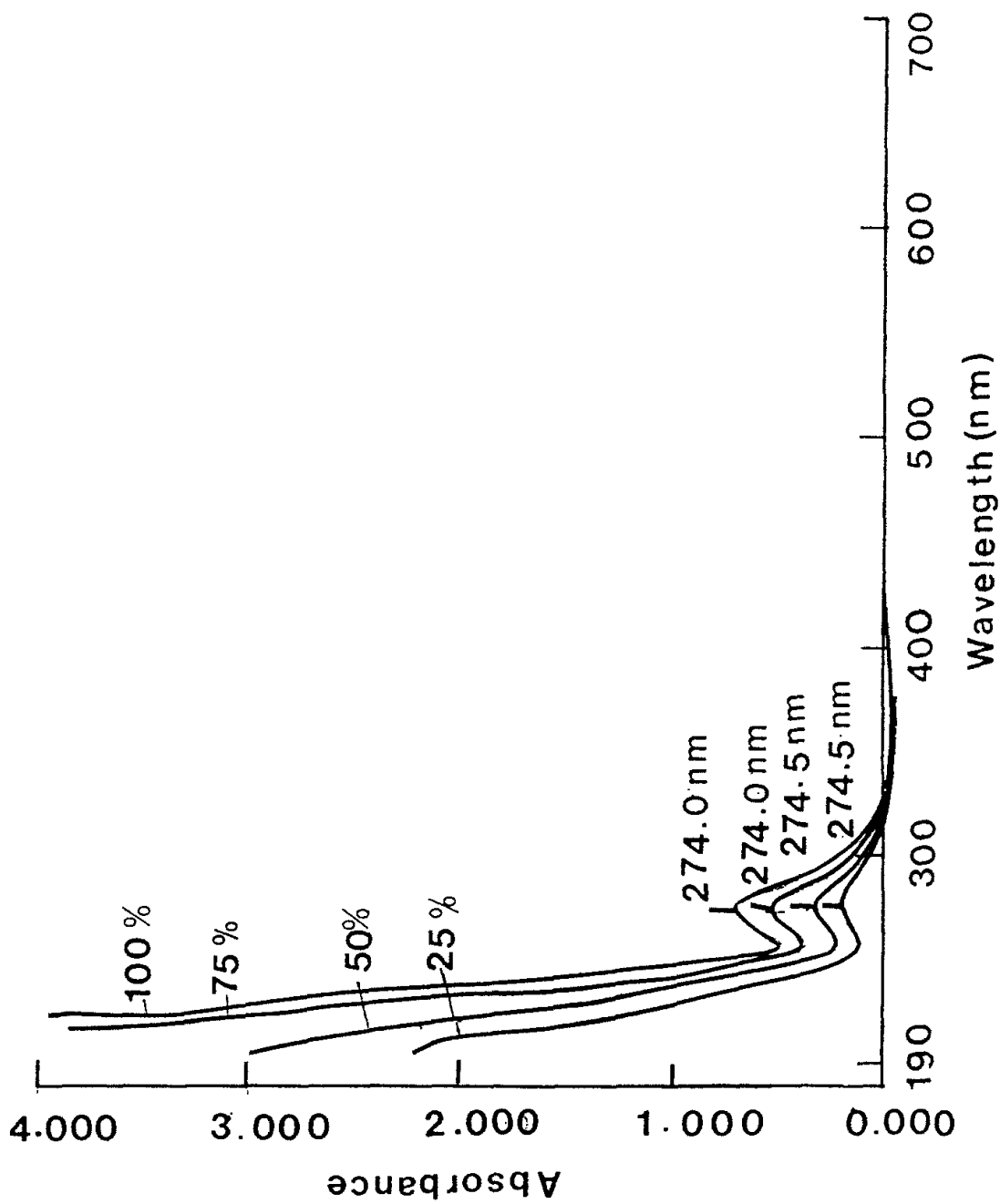


Fig. 2. UV-VIS spectra of the immature persimmon juice.

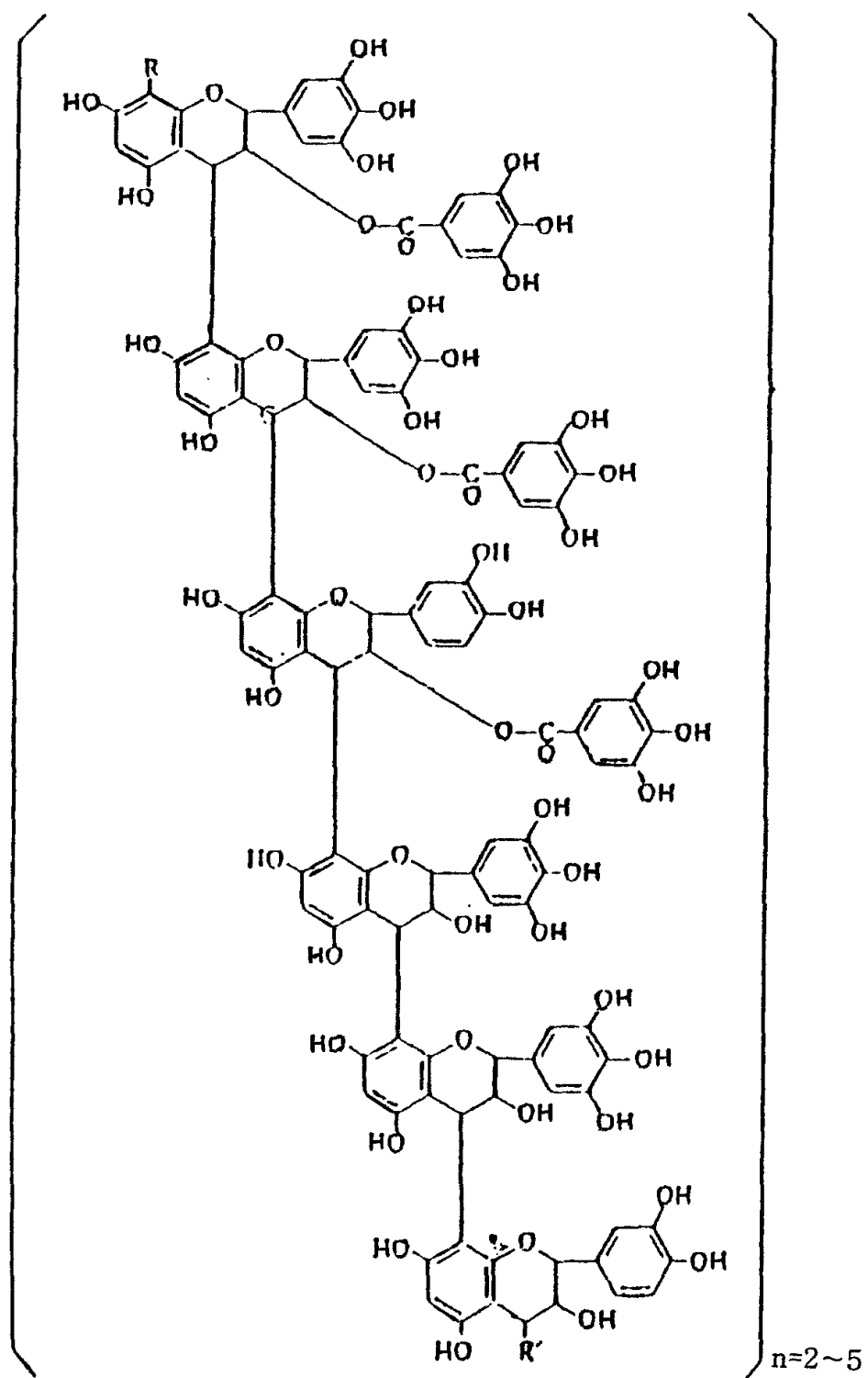


Fig. 3. Structure of persimmon tannin

3-1-2. 식물색소

(1) 염화제이철에 의한 발색

일반적으로 flavonoid류는 염화제이철을 소량 용해시킨 에탄올 용액에 극히 민감하게 반응하여 녹, 적갈, 황, 적자색 등 여러가지색으로 발색한다. 안토시안 색소를 제외한 flavonoid류는 flavone 골격의 유리 수산기의 위치와 수에 따라 정색이 달라지므로 정색반응으로 그 구조를 추정할 수 있다.⁸⁾

flavonoid의 기본구조를 Fig. 4.에 나타내었다.

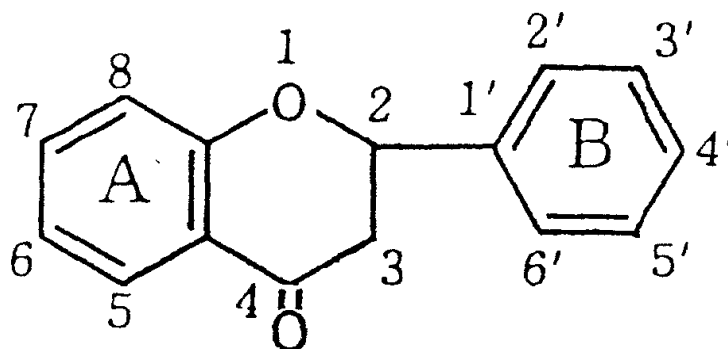


Fig. 4. The basic structure of flavonoids.

골격중의 수산기의 위치가 5에서는 갈색, 3에서는 자갈색, 5, 7에서도 자갈색, 5, 6에서는 녹색, 3', 4'에서는 올리브녹색, 3', 4', 5'에서는 암올리브녹색을 띤다.⁸⁾ 또한 아스트라가린은 염화제이철에 의해 녹갈색으로 변화하고¹⁰⁾ 미리시트린은 갈색으로 변한다.¹¹⁾

즉 A환의 수산기는 주로 갈색계, B환의 수산기는 주로 녹색계의 색을 띤다는 것을 알 수 있다. 소량의 황색결정을 에탄올 30ml 녹인액에 염화제이철 0.1g을 반응시켰더니 녹갈색으로 변화하였다.

위의 반응결과로 부터 식물색소는 A환의 5, 7에, B환의 4'에 수산기를 가지는 아스트라가린임을 추정할 수 있었다.

(2) 5% 가성소오다 수용액에 의한 발색

아스트라가린은 알카리액에 용해되어 황색을 띠고¹⁰⁾ 미리시트린은 알카리액을 첨가시키면 순간적으로 황색을 띠다가 곧 갈색으로 변한다.¹¹⁾

이 실험에서 얻어진 소량의 황색결정을 에탄올 30ml에 녹인 액에 5% 알카리액 2ml을 첨가시켰더니 황색으로 변화하였다. 따라서 이 황색결정은 아스트라가린이라고 추정되었다.

(3) 10% 초산납용액에 있어서의 침전물의 발색

아스트라가린은 10% 초산납 용액을 첨가시키면 황색침전을 형성시키고¹⁰⁾ 미리시트린은 등적색으로 침전한다.¹¹⁾

이 실험에서 얻어진 황색결정을 30ml 에탄올에 용해시킨 액에 10% 초산납용액 5ml을 첨가시켰더니 황색침전이 일어났다. 따라서 이 황색결정은 아스트라가린이라고 추정되었다.

(4) 염산과 아연에 의한 발색

아스트라가린은 홍색을 띠는데 소량의 황색 결정을 에탄올 3ml에 용해시킨 액에 진한 염산 0.5ml과 소량의 아연을 가했더니 홍색을 띠었다.¹⁰⁾ 따라서 이 황색결정은 아스트라가린이라고 추정되었다.

(5) 자외선 흡수 스펙트럼

Fig. 5.는 위에서 얻어진 소량의 황색결정을 에탄올 50ml에 녹인 액을

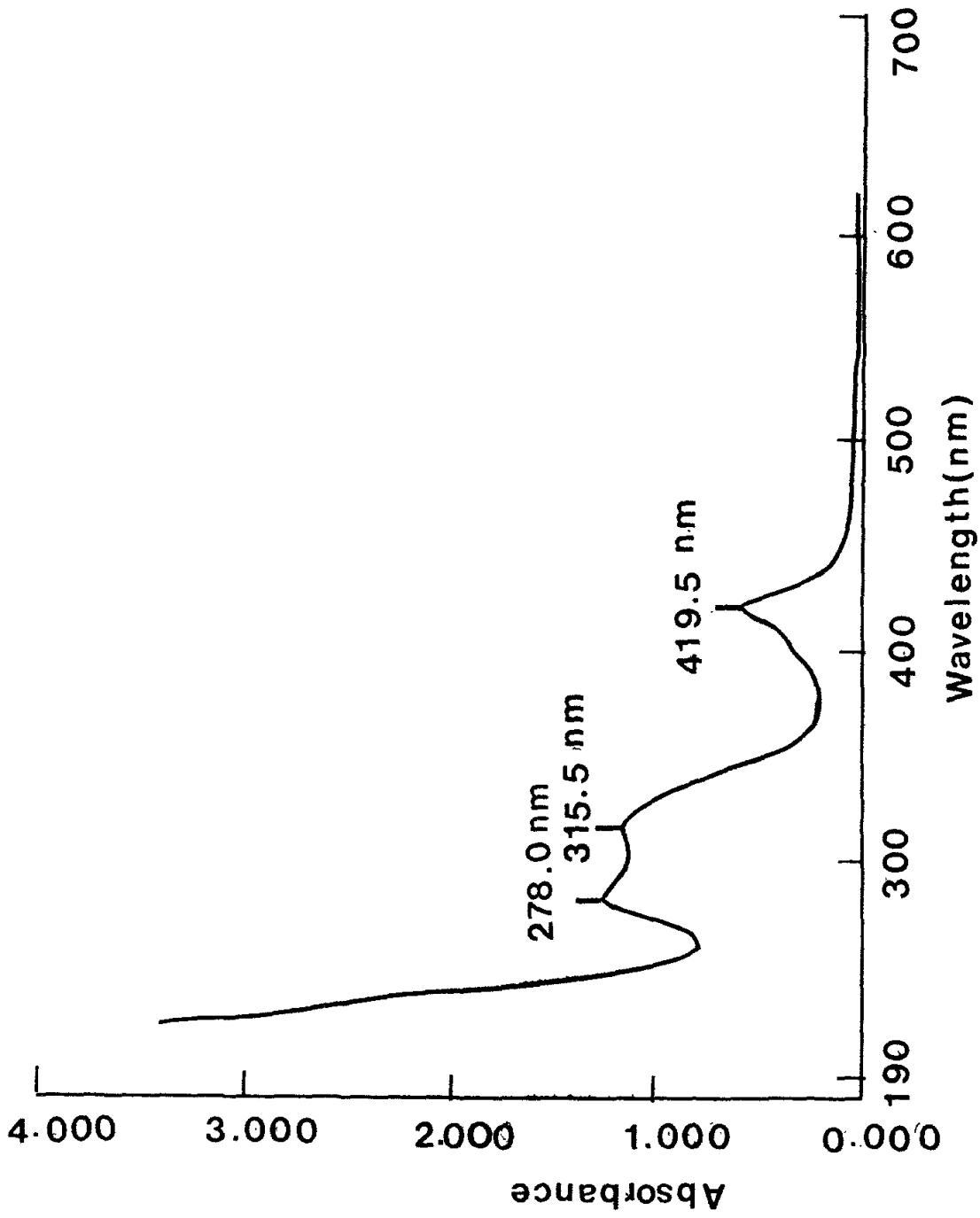


Fig. 5. UV-VIS spectra of plant pigment extracted from the immature persimmon

100배로 희석하여 자외선흡수 스펙트럼을 측정한 것이다. λ_{\max} 는 278.0nm, 315.5nm 및 419.5nm에서 나타났다. flavonoid 흡수 band는 일반적으로 240~400nm에서 2개의 band로 나타나는데 통상 280~400nm의 band를 band I, 240~280nm에서 band를 band II라고 부르고 있다. 여기서 band I (315.5nm)은 Fig. 4.에서 나타낸 flavonoid의 기본 구조중 B환을 포함한 Cinamoyl 부분이 주체가 된 흡수이며 band II(278nm)는 A환을 포함한 benzoyl계 부분에 의하여 나타나는 흡수이다. 아스트라가린은 flavone의 5, 7, 4'-trihydroxy 유도체이므로 flavonoid의 기본 흡수 영역에서 크게 벗어나지 않는다. 또 419.5nm의 peak는 Chlorophyll의 peak인 것으로 생각된다.

정색반응과 자외선 흡수 스펙트럼을 통해 이 실험에 사용된 뿔은감에 들어있는 식물색소 성분은 아스트라가린이라는 것을 확인하였다.

3-2. 염색성

감즙농도에 따라 매염제의 종류를 바꾸어서 면, 견布를 염색했을 경우의 색채를 Table 2.에 나타냈다.

Table 2. Variation of "HV/C" of cotton and silk dyed with the immature persimmon juice mordanted with copper sulfate and iron chloride.

fabrics	concentration of the immature persimmon juice	unmordanted	Cu	Fe
cotton	25%	7.5 YR 8.4/2.2	5.3 YR 6.1/3.7	9.4 YR 4.6/1.4
	50%	6.4 YR 8.0/2.9	4.2 YR 5.7/4.0	8.1 YR 4.1/1.7
	75%	4.7 YR 7.2/4.0	3.8 YR 5.2/4.2	7.0 YR 3.8/1.8
	100%	5.5 YR 7.4/3.8	3.6 YR 5.1/4.3	6.4 YR 3.6/1.9
silk	25%	7.1 YR 7.9/2.5	6.0 YR 6.0/3.9	9.4 YR 3.9/0.7
	50%	5.5 YR 7.5/3.3	5.1 YR 5.3/4.2	8.8 YR 3.5/1.0
	75%	5.6 YR 7.3/3.8	3.9 YR 4.9/4.5	7.6 YR 3.4/1.2
	100%	5.0 YR 7.2/4.2	3.5 YR 4.5/4.6	7.0 YR 2.9/1.0

표에서 알 수 있듯이 농도가 높을수록 연갈색에서 점차 갈색끼가 짙어지고 있고 이러한 현상은 타닌함량이 클수록 즉 농도가 높을수록 더욱 현저하다. 이것은 뽕은감 속에 포함되어 있는 타닌 성분이 탈삼되는 과정에서 갈변화 하기 때문이라고 생각된다. 또한 농도가 높을수록 명도는 저하하고 채도는 증가하므로 순도는 낮아지는데, 철매염의 경우가 가장 두드러져 염색布의 색이 대단히 어둡고 전영역에 걸쳐 채도는 최저이다. 이것은 타닌이 철과 반응하여 Fig. 6.과 같은 착체가 형성되어 나타난 결과로 생각된다.

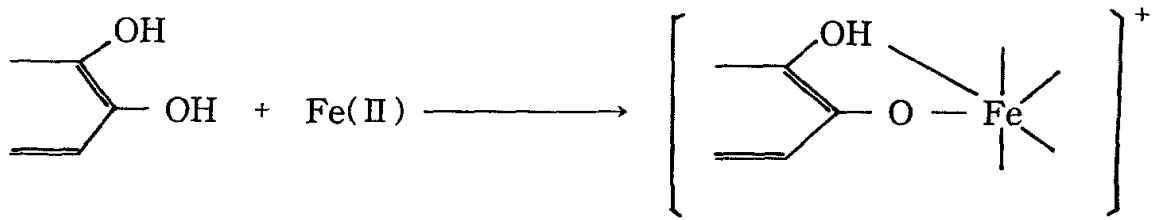


Fig. 6. Reaction between tannin and iron chloride(II)

Fig. 7.은 철매염제 첨가에 따른 자외선 흡수스펙트럼의 결과로 철매염제의 첨가에 의해 최대 흡수파장이 장파장쪽으로 이동하고 있는것을 알 수 있는데 철매염제 첨가에 의해 색상이 짙어지는 현상과 일치한다.

Fig. 8.은 동매염첨가에 따른 흡수스펙트럼을 측정한 것으로서 동매염 첨가에 따라 극대 흡수파장의 이동은 일어나지 않았으며 흡광도가 저하하고 있다는 것을 알 수 있는데 이것은 동매염제 첨가에 의해 색상이 열어지는 현상과 일치한다.

3-3. 일광견뢰도

무매염과 매염처리를 한 면, 견 염색 布를 각 시간별로 광조사하여 Hunter L-a-b와 색차(ΔE)를 Table 3. 및 Fig. 9, 10.에 나타냈다. Fig. 9, 10.에서 알 수 있듯이 어떠한 경우에서도 매염처리를 하지 않는 상태에서는 색차(ΔE)가 크게 나타나 일광견뢰성이 좋지 않았고, 매염처리를 함으로서 퇴색하기 어려웠다. 이 효과는 동매염보다 철매염의 쪽이 컸다. 이것은 매염제가 감염염료의 내광성을 증가시켰기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

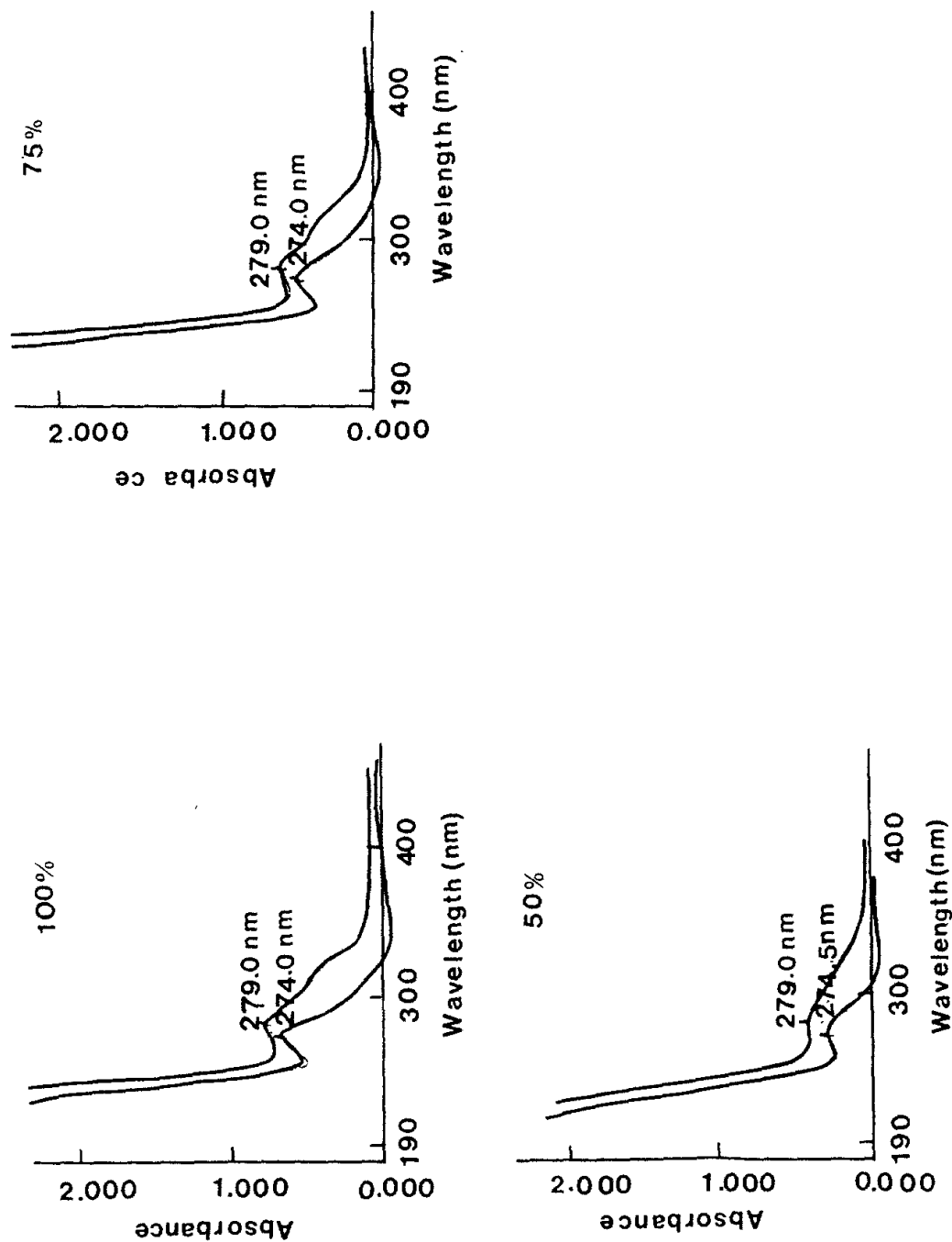


Fig. 7. UV-VIS spectra of dilute persimmon juice mixed with iron chloride

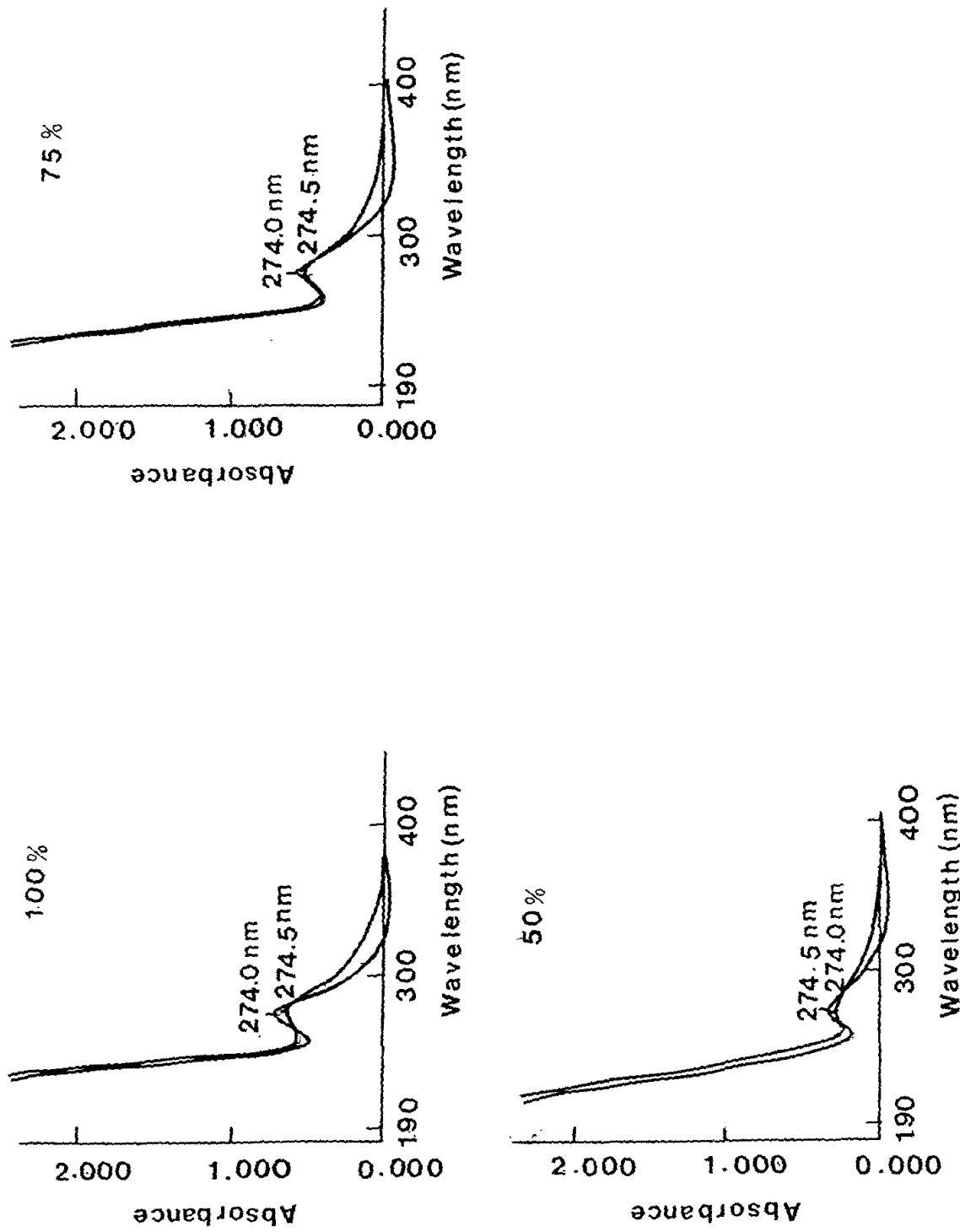


Fig. 8. UV-VIS spectra of dilute persimmon juice mixed with copper sulfate

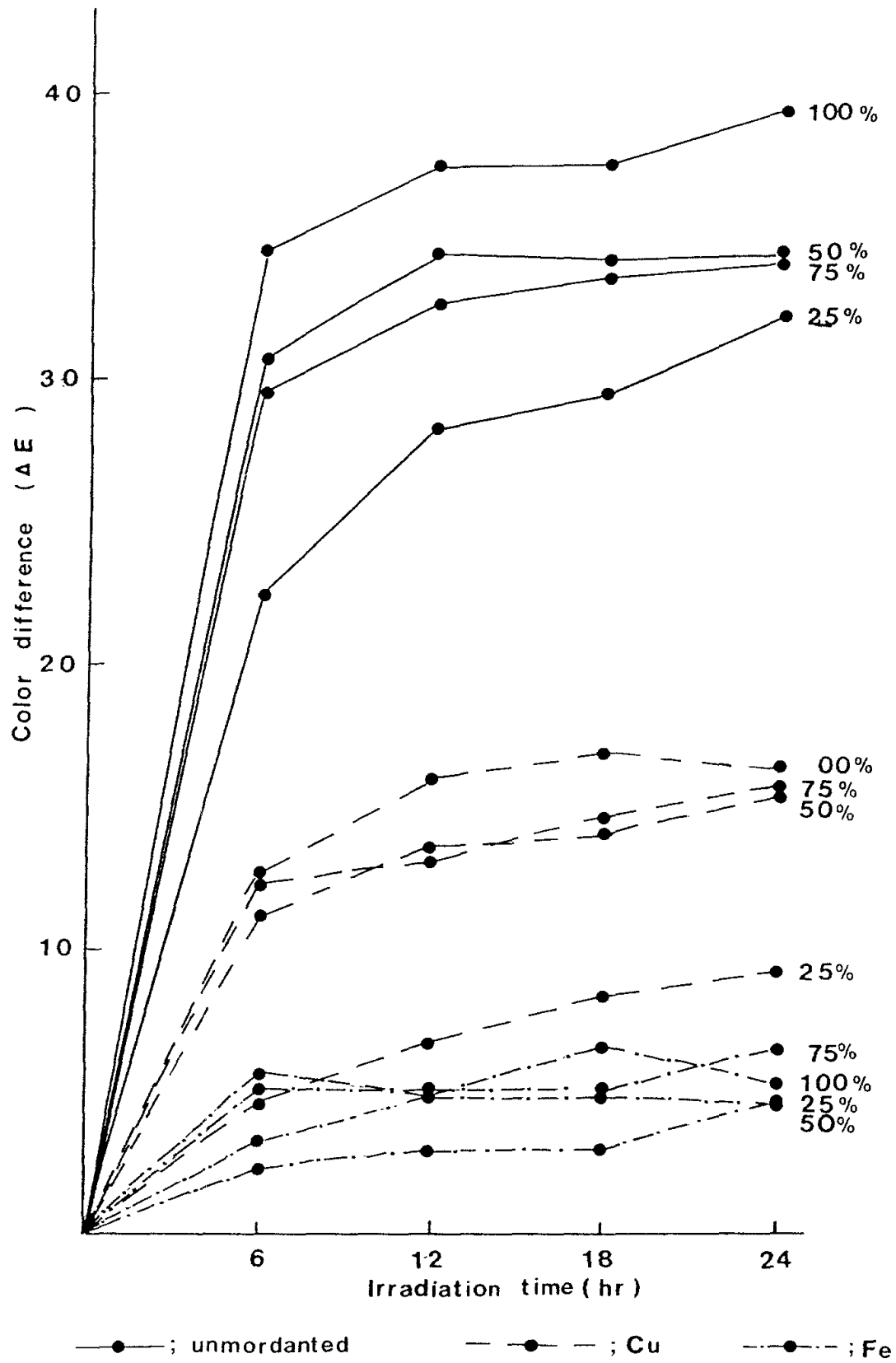


Fig. 9. Relation between color difference and irradiation time of dyed cotton fabrics

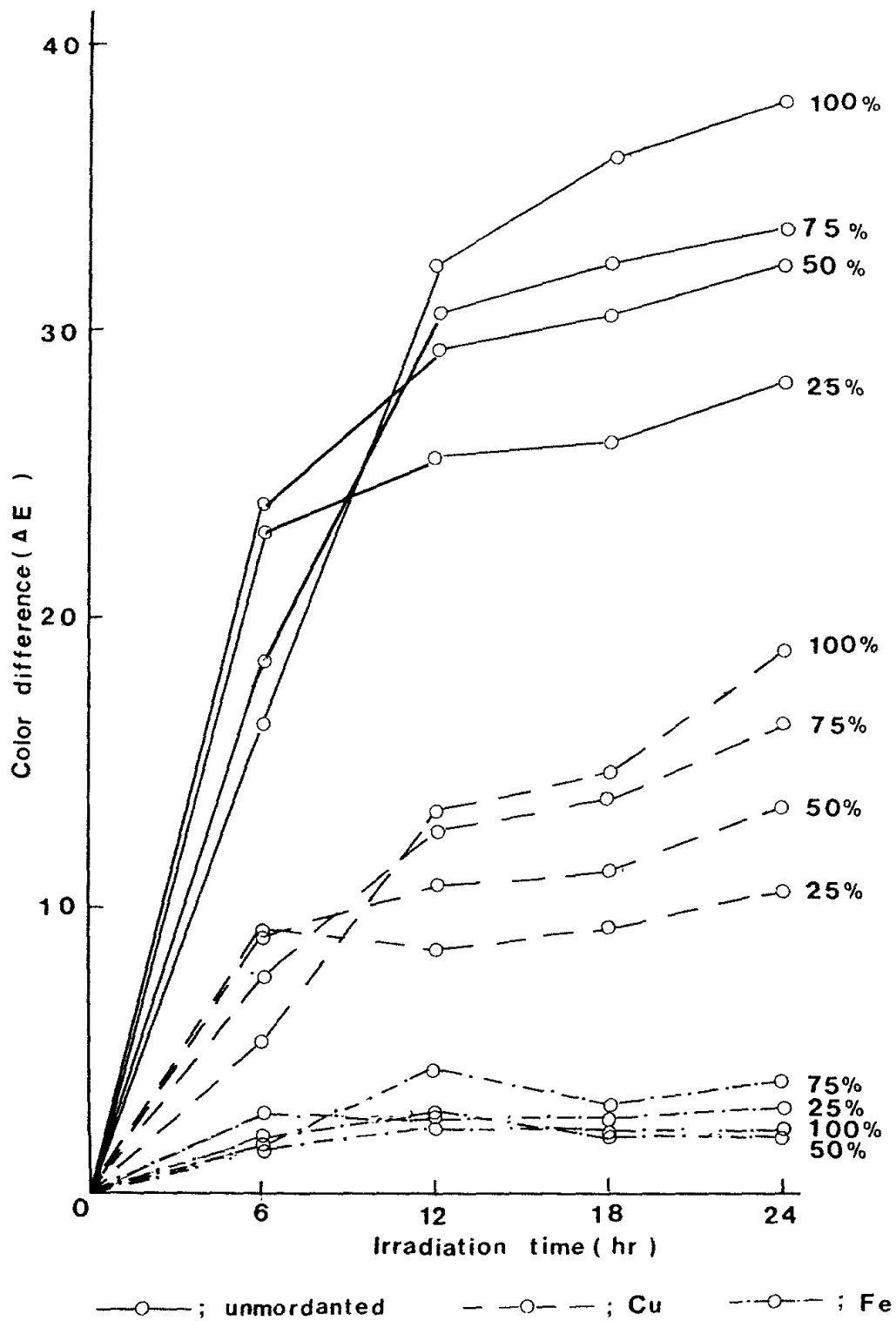


Fig. 10. Relation between color difference and irradiation time of dyed silk fabrics

또 감즙농도가 낮을수록 퇴색하는 정도가 낮았다. 이것은 감즙농도가 낮을수록 타닌 성분이 적기 때문에 염착량도 적고 갈변되는 정도도 낮기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 50, 75% 감즙농도 하에서의 일광견뢰도의 차이는 거의 없었다.

4. 결 론

뿔은감즙으로 면직물과 견직물을 염색하고 이들 염색布를 철·동매염제로 처리하여 색의 변화 및 일광견뢰도를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 감즙으로 염색할 경우, 염색에 관하여는 성분은 감식물색소보다 주로 감탄닌이었다.

2) 감즙으로 염색한 후, 동 및 철염으로 매염처리한 경우, 일광견뢰도는 매염처리한 경우가 매염처리 하지 않은 경우보다 컸으며, 매염제의 경우 철매염이 동매염보다 그 효과가 좋았다.

3) 감즙농도가 증가함에 따라 염색포의 색상은 연한 갈색에서 진한 갈색으로 그 채도가 증가하였으며 매염처리할 경우 더욱 진한 갈색으로 변하여 채도가 증가하였다.

參考文獻

1. 피혁패션, Vol.5, No.7, 통권 51호, 1992. p.82.
2. Tomoaki MATSUO and Saburo ITO, The Chemical Structure of Kaki-tannin from Immature Fruit of the Persimmon, *Agric. Biol. Chem.*, 42(9), 1978, p.1637.
3. 官野 英二郎, 植物タンニンの構造 とその利用, 皮革化學, Vol.24, No.4, 1979, p.213.
4. 南潤子·洪明和, 濟州道 갈옷의 衛生的 特性에 關한 研究, 경희대학교 논문집 第15輯, 自然科學編, 1986, p.48.
5. 梁南順, 濟州道 農村 勞動服의 物性에 關한 實驗的 研究, 高麗大學校 碩士論文, 1975, p.24.
6. 손경자, 감즙농도에 따른 cellulose 섬유유의 인장감도 및 색차연구, 세종대학논문집, 1987, pp.10-11.
7. TAKASHI OKONOGI의 3名, Detoxification by Persimon Tannin of Snake Venom and Bacterial Toxins, *Toxicon*, Vol.17, 1979, p.524.
8. 朴孝三, 植物色素－實驗·研究への手引, 營養堂發行, 1980, pp.81-83.
9. 化學大辭典, 化學大辭典編集委員會編, 共立出版, 第5卷, 1989, p.764B.
10. 化學大辭典, 化學大辭典編集委員會編, 共立出版, 第1卷, 1989, p.90A.
11. 化學大辭典, 化學大辭典編集委員會編, 共立出版, 第9卷, 1989, p.45A.

Abstract

A Study on Dyeing Properties of Immature Persimmon Juice

by Choi Soon-Ok

Major in Home Economic Education
Graduate School of Education
Dong-A University
Pusan, Korea

To increase the light fastness of the fabrics dyed with persimmon juice, the light fastness and the color difference of the dyed fabrics mordanted with iron chloride and copper chloride were measured.

The results from this study are summarized as follows ;

1. It was confirmed from the results of the qualitative analysis of the immature persimmon juice that the major ingredient the juice was tannin.
2. The higher the concentration of immature persimmon juice was, the darker the brown color was. The brightness of the mordanted fabric was dropped. In addition, the color of the

iron chloride mordanted fabric was quite dark and its chroma was increased.

3. The light fastness of mordanted fabric was higher than that of unmordanted one. The effect of the iron chloride on the light fastness was greater than that of copper chloride.