

추출 용제에 따른 소목의 색상변화

황은경, 김문식, 이동수, 이영희*, 이정섭**

한국전직연구원, *부산대학교 섬유공학과, **진주산업대학교 섬유공예학과,

1. 서론

소목의 심재는 예로부터 이용되어 왔던 염재로 여러 가지 매염제에 따라서 다양한 색상으로 염색되는 다색성 염료이다. 주성분은 brazilin, homoisoflavonoid, 2-methoxychalcone 등과 같은 phenol성 화합물¹⁻⁴⁾과 정유, 배당체⁵⁾, 및 지방산 에스테르⁶⁾와 dibenz(b,d)oxocins, homoisoflavone, sappan chalcone 등을 포함하여 17가지 화합물⁷⁾이 있다고 보고되어 있고, 살균 효과와 콜레스테롤 억제효과, 항염 효과⁸⁾가 있다고 알려져 있다. 이들 소목 색소의 화학적 성질에 대해서는 식물 색소의 입장에서 다양한 검토가 행해지고 있고, 많은 연구결과가 보고⁹⁾되고 있다.

최근 천연염료의 저장 안정성과 농도의 균일성, 염색의 재현성을 위하여 추출 용매로서 물, 메탄올, 에탄올, 아세트산/메탄올 혼합용액이 많이 이용되고 있고, acetone, ethylacetate, isopropanol, chloroform, benzene, formic acid, hexane등과 이들의 혼합용매를 이용하여 색소를 추출한 후 농축한 농축액이 많이 이용되고 있다.

소목 색소의 추출에도 물, 메탄올, 에탄올, 아세트산과 이들의 혼합 용매가 이용되고 있고, 이들 용매를 이용하여 농축한 농축액을 염재로 사용한 연구 결과도 다수 보고되고 있다. 그러나 이들 문헌의 대부분은 위에서 언급한 농도의 균일성과 염색의 재현성을 위한 것일 뿐 이들 용매에 따른 색상 변화를 연구한 것은 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 추출 용매에 따른 소목의 색상 변화를 관찰하기 위하여 물로 추출한 용액을 기준으로 같은 농도의 메탄올, 아세톤 추출 용액으로 건, 면섬유에 대한 염색성을 관찰하고, 추출 용매에 따른 색상을 비교하였다. 반복 염색에 따른 색상의 재현성을 높이고, 용제에 따른 색상 변화와 염색성을 비교 검토하기 위하여 성분과 농도의 균일성 등의 장점을 가진 $AlK(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $Pb(CH_3COO)_2$, $FeSO_4$ 등의 매염제를 이용하여 매염 방법(선매염, 후매염, 동시매염)을 달리하여 염색한 후 CCM을 이용하여 K/S, H(V/C)를 측정하고, 염색 시료(건, 면)와 용매에 따른 색상의 차이와 염색성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

KS K 9001 표준백색 시험 면포와 시판 견직물 Crepe de Chine(CDC, 경사 : 21중/3합, 무연, 120ply/inch, 위사 : 21중/3합, 2700 S/Z, 96ply/inch)를 수세하여 사용하였다.

염제는 소목 심재를 사용하였고, 매염제로는 aluminium potassium sulfate($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), copper(II) sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), lead(II) acetate trihydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였고, 메탄올과 아세톤은 1급 시약을 이용하였다. 실험에 사용한 소목의 주색소인 brazilein의 구조는 Figure 1과 같다¹⁻³.

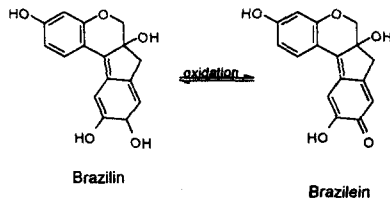


Figure 1. The structure of Braziliin and Brazilein.

2.2 색소 추출 및 염액 제조

(1) 증류수에 의한 추출

소목 심재 각각 15g/l, 30g/l, 50g/l, 75g/l, 100g/l의 농도로 비등 추출하여 염액으로 사용하였다.

(2) 용제 추출

메탄올과 아세톤을 사용하여 소목 150g/l의 농도로 상온에서 4회 반복 추출 후 회전농축기로 염재량과 동일한 150g으로 조절하여 사용하였다.

2.3 매염 및 염색

매염제 농도 0.05%, 0.1%, 0.3%, 0.5%로 조절한 매염욕으로 40℃에서 욕비 1 : 80으로 1시간 선·후매염하고, 수세 건조하여 색상을 측정하여 최적 농도를 선정하였다.

증류수로 추출한 염액을 농도별로 80℃에서 욕비 1 : 80으로 1시간 염색하고, 수세 건조하여 색상을 측정하여 최적 농도를 선정하였다. 메탄올과 아세톤 추출 염액의 염색은 증류수로 추출한 염액의 최적 농도에 준하여 염색하였다.

2.4 염착량의 측정

추출된 염액의 색상은 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu, UV-3100, Japan)로 측정하였으며, 염색 시료는 CCM(Gretag Macbath Color-Eye 7000A, USA)을 이용하여 각 시료의 L*, a*, b*와 K/S를 구하고 H, V, C 값을 계산하여 Munsell 표에 의하여 표시하였다.

2.5 염색건뢰도

염색한 시료를 일광건뢰도는 KS K 0700, 세탁건뢰도는 KS K 0430 b에 준하여 시험하였다

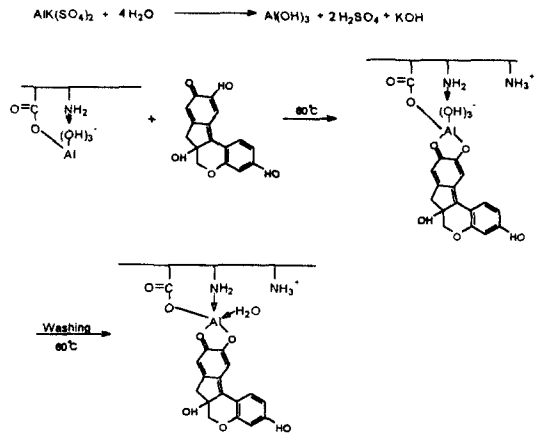
3. 결과 및 고찰

3.1 추출 용제에 따른 UV-Vis spectrum

Figure 2는 용제에 따라 추출한 소목의 UV-Vis spectra이다. 증류수 추출은 450nm에서 최대

흡수 파장이 관찰되었고, 메탄올 추출은 445nm, 아세톤 추출은 444nm에서 최대흡수파장이 나타났다. 이 결과로 추출 용제에 따른 염액의 색상 차이는 거의 없었다.

Figure 3은 소목에 각 매염제를 첨가한 때의 spectra로 매염에 의하여 장파장 쪽으로 이동하였고(YR→R), 철매염에서는 전 파장 영역에서 흡수가 나타나서 거의 검정색으로 나타났다. 매염제 첨가에 의해 소목의 색소 주성분인 dihydropyranid 중의 2개의 -OH기가 공기 산화에 의해서 매염제와 착체¹⁴를 형성함에 의하여 금속의 전자 궤도 특성에 따라서 최대 흡수 파장은 비슷하게 나타났지만 전체 파장 영역에서 흡수 경향이 다르기 때문에 색상의 차이가 기대 된다. 알루미늄 매염을 예로 들면 Scheme 1과 같이 나타낼 수 있다.



Scheme 1. Schematic representation of the binding of Al-mordanted Sappan wood on silk.

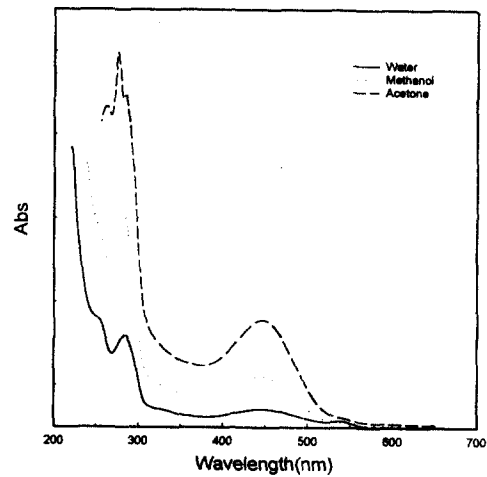


Figure 2. UV-Vis spectra of Sappan wood vs. solvent.

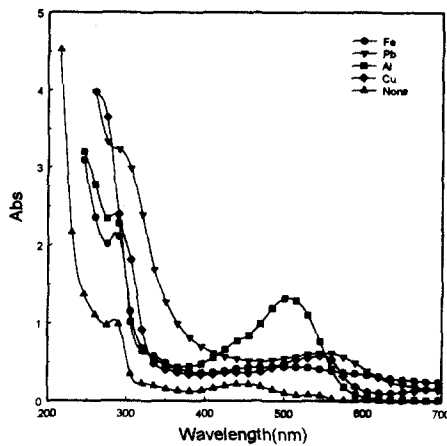


Figure 3. UV-Vis spectra of Sappan wood vs. mordants.

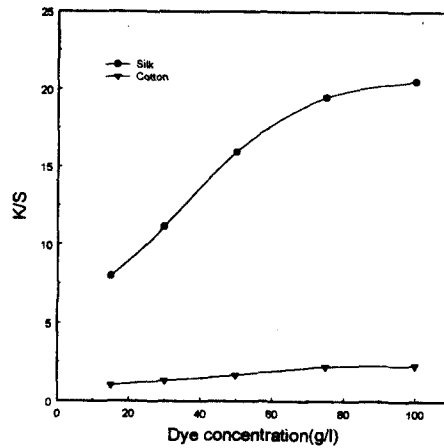


Figure 4. Effect of the dye concentration on the dye uptake of silk and cotton fabrics dyed with Sappan wood.

3.2 염재량에 따른 표면 염착량

Figure 4는 매염하지 않은 상태에서 염재량에 따른 표면염착농도(K/S value)를 나타낸 것이다. 견섬유는 염료 농도가 증가할수록 표면염착농도가 증가하였지만, 염료의 흡착율과 매염제의 효과, 세탁견뢰도를 감안하여 염재 농도 30g/l를 염색 최적 농도로 선정하였다. 면섬유와 용제 추출의 염액의 농도는 이에 준하여 염색하였다.

3.3 매염제 농도에 따른 표면 염착량

Figure 5와 6은 견직물을 각각 선매염, 후매염 하였을 때의 각 매염제 농도에 대한 표면염착 농도를 나타낸 것이다. 알루미늄, 구리, 철 선매염에서 표면염착 농도가 매염하지 않았을 때보다 크게 증가하였고, 매염제 농도에 따른 표면염착량의 변화는 거의 없었다. 후매염은 선매염에 비하여 표면 염착 농도가 감소하였고, 알루미늄 매염에서 매염하지 않은 경우보다 오히려 감소하였다. 이것은 후매염 할 때 염착된 염료가 탈락하기 때문으로 생각된다. 납매염에서는 매염제 농도가 증가할수록 표면 염착 농도는 감소하는 경향을 보였고, 납을 제외한 매염제에서는 농도의 영향이 거의 없었다.

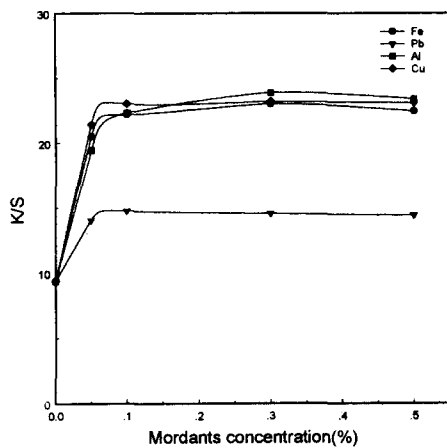


Figure 5. Effect of the mordant concentration on the dye uptake of silk fabrics dyed with Sappan wood by pre mordanting.

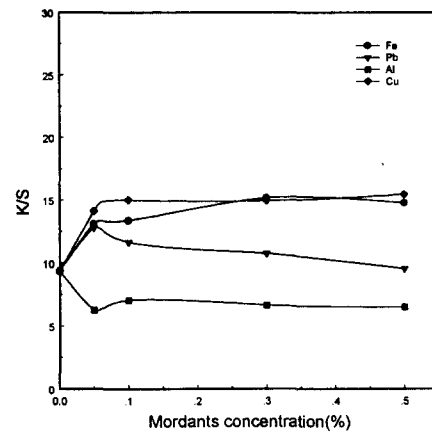


Figure 6. Effect of the mordant concentration on the dye uptake of silk fabrics dyed with Sappan wood by post mordanting.

3.4 용제에 따른 색상 변화

Table 1~2는 견직물을 추출 용매에 따라 염색하였을 때의 각 매염제에 대한 색상을 나타낸 것으로서, 매염하지 않은 경우에는 최대흡수파장의 변화는 없었고, 색상은 증류수→메탄올→아세톤 순으로 L*값은 증가하고, a*와 b*값은 감소하는 경향을 보였다.

철 선매염에서는(Table 1) 최대흡수파장은 증류수, 메탄올, 아세톤 각각 490, 530, 530, 후매염에서는 530, 530, 520으로 나타나서 알루미늄 매염과 비슷하였다. 유기용매로 추출한 경우는 증류수로 추출한 것과 비교하여 L^* , a^* , b^* 값이 크게 감소하여 겉보기 색상은 RP로 되었다. 메탄올과 아세톤 추출 염색시료의 색상은 비슷하였고, 명도와 채도는 모두 1~2 정도의 낮은 값을 나타내어, 검정에 가까운 색상으로 되었다. 후매염에서는 L^* 가 증가하여 Grey 색상이 나타났으며, 메탄올과 아세톤 추출 색상은 비슷하였다.

납 선매염에서는(Table 2) 최대흡수파장이 증류수, 메탄올, 아세톤 각각 선매염 460, 470, 480 후매염 510, 510, 520으로 나타나서, 사용 매염제 중 가장 적은 색상 변화를 보였다. 유기용매로 추출한 경우 증류수로 추출한 것과 비교하여 메탄올 추출액은 a^* 와 b^* 값이 다소 증가하였으나, 아세톤 추출액은 거의 변화가 없었다. 증류수→메탄올→아세톤 순으로 L^* 가 증가하였고, 전체적인 색상은 L^* 값에 크게 좌우되어 아세톤 추출액의 색차가 크게 나타났다. 후매염에서는 선매염과 비슷한 경향이 나타났다.

Table 1. Color properties of Sappan Wood dyed silk fabrics with Fe-mordanting

Extracting	Mordanting	H	(V/C)	λ_{max}	L^*	a^*	b^*	ΔE
Water	None	4.96YR	4.52/7.74	460	46.575	21.609	39.963	-
	Premordanting	7.23R	1.56/0.39	490	24.742	29.810	13.898	-
	Postmordanting	7.58RP	1.97/1.07	530	20.258	5.587	-0.698	-
Methanol	None	5.59YR	5.04/7.40	460	51.951	19.392	39.670	5.823
	Premordanting	7.04RP	1.60/0.85	510	16.577	4.540	-0.953	2.727
	Postmordanting	8.14RP	2.43/1.16	530	24.897	6.199	-0.212	4.705
Acetone	None	5.49YR	5.25/6.60	460	54.176	17.475	34.973	9.988
	Premordanting	4.73RP	1.81/1.14	530	18.615	6.103	-1.875	5.136
	Postmordanting	7.07RP	2.82/0.91	520	28.903	4.934	-0.270	8.680

Table 2. Color properties of Sappan Wood dyed silk fabrics with Pb-mordanting

Extracting	Mordanting	H	(V/C)	λ_{max}	L^*	a^*	b^*	ΔE
Water	None	4.96YR	4.52/7.74	460	46.575	21.609	39.963	-
	Premordanting	8.82R	3.03/5.99	460	31.304	26.114	18.765	-
	Postmordanting	4.49R	2.92/4.90	510	29.974	23.774	9.365	-
Methanol	None	5.59YR	5.04/7.40	460	51.951	19.392	39.670	5.823
	Premordanting	8.35R	3.44/6.76	470	35.393	29.002	20.588	5.573
	Postmordanting	4.55R	3.42/4.95	510	35.102	23.258	10.053	5.200
Acetone	None	5.49YR	5.25/6.60	460	54.176	17.475	34.973	9.988
	Premordanting	7.79R	4.01/6.36	480	41.350	27.056	18.516	10.362
	Postmordanting	2.64R	3.71/4.48	520	38.181	21.098	6.632	9.058

Table 3. Fastness to washing of Sappan Wood dyed silk and cotton fabrics.

Extracting	Mordanting	Mordant	Dyed silk fabric		
			Fade	Staining	
				Silk	Cotton
Water	None	-	1	4-5	5
	Premordanting	Al	1	4-5	5
		Fe	1	4-5	5
		Pb	1	4-5	5
		Cu	2-3	4-5	4
	Postmordanting	Al	1	4-5	5
		Fe	3	4-5	5
		Pb	1-2	4-5	4-5
		Cu	1	5	5
	Methanol	None	-	1	4-5
Premordanting		Al	1	4-5	5
		Fe	2	4-5	5
		Pb	1	4-5	5
		Cu	3	4-5	4
Postmordanting		Al	2-3	4-5	4-5
		Fe	2	4-5	4-5
		Pb	1-2	4-5	5
		Cu	1	4-5	5
Acetone		None	-	1	4-5
	Premordanting	Al	1	4-5	5
		Fe	4	4-5	4-5
		Pb	1-2	4-5	4-5
		Cu	3	4-5	4-5
	Postmordanting	Al	1-2	4-5	4-5
		Fe	1	4-5	4-5
		Pb	1	4-5	4-5
		Cu	1	4-5	5

추출 용제에 따른 색상 차는 증류수를 기준으로 했을 때 아세톤이 메탄올보다 크게 나타났으며, 철매염이 가장 큰 색차가 나타났고, 납 매염에서는 색상 차는 적었다.

3.5 세탁견뢰도

세탁견뢰도(*Table 3*)는 견직물의 변퇴색은 매염하지 않았을 때는 1급, 알루미늄 매염에서 1 ~ 1-2급, 철매염에서 선매염은 증류수 1, 메탄올, 2, 아세톤 4급이며, 후매염은 1-2급이고, 납 매염에서는 1-2급으로 나타났으며, 구리 매염에서 증류수로 추출한 경우 2-3급으로 나타났다.

4. 결론

천연 염색 소목을 이용하여 추출 용제에 따른 색상 변화를 조사하기 위하여 추출 용제로 증류수, 메탄올, 아세톤을 이용하여 염액을 추출하고 견직물 및 면직물을 각각 aluminium potassium sulfate($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), lead(II) acetate trihydrate

(CH₃COO)₂Pb · 3H₂O), copper(II) sulfate (CuSO₄ · 5H₂O)를 이용하여 선·후매염, 염색하고 용제에 따른 색상을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 추출 용제에 따른 최적 농도는 30g/ℓ 이었고, 매염제의 농도는 0.1%(o.w.s) 이었다.
2. 매염제와 매염 방법에 따라 다양한 색상을 나타내었고, 견직물이 면직물보다 표면 염착 농도가 높게 나타났다.
3. 추출 용제에 따른 색상 변화는 증류수 추출액을 기준으로 할 때 아세톤 추출에서 L* 차이가 크게 나타났다.
4. 견직물에서는 매염제로는 철매염에서 색상 차가 크게 나타났고, 납 매염에서는 색상 차는 적었고, 면직물에서는 구리 매염이 색차가 적었다. 또 매염 방법에서는 선매염이 색차가 크게 나타났고, 구리 매염에서는 반대의 경향이 나타났다.
5. 세탁견뢰도는 대체로 나쁘게 나타났고, 견직물은 아세톤 추출 철 선매염, 면직물은 아세톤 추출 철 후매염이 각각 4, 4-5급으로 우수하였다.

참고문헌

1. M. Namikoshi, H. Nakata, H. Yamada, M. Nagai and T. Saitoh, *Chem. Pharm. Bull.*, Part II, **35**, 2761(1987).
2. M. Namikoshi, H. Nakata, and T. Saitoh, *Phytochemistry*, **26**, 1831(1987).
3. T. Saitoh, S. Sakashita, H. Nakata, T. Shimokawa K. Kinjo, M. Yamasaki and T. Nohara, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 2506(1986).
4. S. S. Nigam, V. K. Saxena and R. N. Yadava, *Indian J. Pharm.*, **85**(1977)
5. R. N. Yadava, V. K. Saxena and S. S. Nigam, *Acta Cienc. Indica*, **4**, 120(1978)
6. 福家千昭, 富松利明, 山原條二, 野原稔弘, 日本生薬學會 第30會年會 講演要旨集, 徳島, p.76(1983)
7. J. C. Craig, A. R. Naik and N. S. Bhacca, *J. Org. Chem.*, **30**, 1573(1965).
8. H. Hikino, T. Taguchi, and H. Fujimura, *Plants Medica*, **31**, 214(1977)
9. S. S. Cho, H. S. Song, and B. H. Kim, *J. Kor. Soc. Clothing and Textiles*, **21**, 1051(1997).