

<研究論文(學術)>

## 은행나무 수피 추출액에 의한 천연섬유의 염색( I ) - 색소분석 및 염착성 -

<sup>1</sup>최순화 · 조용석\*

중부대학교 조형학부 패션디자인학 전공

\*대구가톨릭대학교 생활과학부 패션산업학 전공

(2001년 7월 6일 접수)

## Dyeing of Natural Fibers with Extract of *Ginkgo biloba* Bark(I) - Pigments Analysis and Dyeability -

<sup>1</sup>Soon Hwa Choi and Yong Suk Cho\*

Dept. of Fashion Design, Joongbu University, Kumsan, Korea

\*Dept. of Fashion Industry, Catholic University of Daegu, Kyeongsan, Korea

(Received July 6, 2001)

**Abstract**—Natural colorants have attracted much attention all over the world because of their non-hazardous nature. The world is becoming increasingly aware of environmental issues, such as ozone layer depletion, water pollution and waste disposal problems. The use of synthetic dyestuffs for their synthesis and application in the dyeing industries has been criticized due to introduction of contaminants into the environment. This has led to the desire to turn to the traditional, and more natural way of life.

In this study, the colorants of extract of *Ginkgo biloba* bark were analysed and their dyeing properties on silk, wool and cotton were studied.

It was found that uv-visible absorption spectra of extract of *Ginkgo biloba* bark showed two strong absorption peaks in the range of 240~400 nm. From the result of IR spectra, the major ingredient of extract of *Ginkgo biloba* bark seems to be the flavon which is one of the flavonoid derivatives. Silk, wool, and cotton dyed with the extract of *Ginkgo biloba* bark showed a reddish yellow color. Their color differences were increased drastically with repetition of dyeing by three times.

### 1. 서 론

인류의 역사와 더불어 발달한 염색은 그 기원을 밝히기는 매우 어려우나 문헌, 유물 등을 통하여 사용연대를 추정해 볼 수 있다. 기원전 5-6만년경 구석기시대 이후의 프랑스의 라스코 동굴 벽화에

서 다수의 소와 말이 채화로 남겨져 있는 것으로 보아 이미 상당히 오래 전부터 색채가 사용되었음을 알 수 있다.

초기의 동굴 벽화용 색채는 거의 대부분이 광물성염료였을 것이며 인류가 의복을 식물에서 얻게 되었을 무렵에 식물성염료가 사용되었을 것으로 생각된다. 이와 같이 천연염료는 인류가 수 천 년에 걸쳐 발전시켜 왔으나 1856년 W. H. Perkin이 새로운 염료를 합성한 이후 합성염료가 주종을 이

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-41-750-6733 ; Fax. : +82-41-750-6733 ; e-mail : suchoi@joongbu.ac.kr

루게 되었다. 합성염료는 색상이 다양하고 여러 직물에 대해 염착력이 있으며 염색공정이 간편하면서 견뢰한 염색물을 얻을 수 있고 선명한 색상을 대량으로 염색할 수 있는 장점이 있어 오늘날 대부분의 의류 염색에 사용되고 있는 실정이다. 그러나 합성염료는 이를 제조하거나 염색과 같은 취급과정에서 인체에 해독을 끼치며 특히 염색과정에서 배출되는 폐수는 수질오염의 원인이 되어 심각한 환경오염을 유발시키는 원인이 되기도 한다. 천연염료는 합성염료에 비해 원료의 정제와 보관이 불편하며 염색의 재현성이나 대량생산이 어렵고 염색방법이 복잡하여 실용적 가치는 다소 떨어지지만 염색물의 색상이 우아하고 자연스러워서 현대인의 취향에 잘 부합되므로 관심이 점차 높아지고 있다.

본 연구에서 염재로 사용한 은행나무는 은행나무과에 속하는 낙엽송 교목으로 학명을 *Ginkgo biloba* L.로 표기하며 중국에서는 잎이 오리발을 닮아 압각수(鴨脚樹), 열매는 손자 대에 가셔야 얻는다고 하여 공손수(公孫樹)라고 하며, 백과목, 행자목 등으로도 부른다<sup>1)</sup>. 은행나무의 잎은 예로부터 한방에서 고혈압, 파킨스병 및 당뇨병 등의 치료제로 널리 처방되어져 왔으며, 특히 우리나라의 은행잎은 다른 나라의 것보다 약효가 10~20배나 높아 많은 외화를 벌어들이기도 한다<sup>2)</sup>. 최근에는 은행잎으로부터 독특한 플라보노이드 성분을 추출하여 만든 '징코민'이나 '기넥신'과 같은 약제가 개발되어 고혈압, 노인성 치매증 및 당뇨병 등의 성인병 치료에 탁월한 효과가 있는 것으로 밝혀지고 있으며, 아울러 화장품 및 기능성 식품의 신소재로써 널리 이용되고 있다<sup>3,4)</sup>.

이와 같이 은행잎으로부터 여러 가지 생리활성 물질을 분리, 동정하여 그들의 생화학적 및 약리학적 작용을 구명하는 많은 연구가 수행되어져 왔으나 은행나무를 천연염료의 염재로 개발하여 섬유 염색에 이용하고자 하는 연구는 적으며 특히 은행잎보다 진한 색상으로 염색되는 은행나무의 수피를 이용하는 염색에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

이처럼 은행나무의 성분이 생리적으로 활성을 나타내는 성질이 섬유의 염색에 이용해도 그대로 효과가 나타난다면 새로운 천연염료 염재로서의 이용가치가 더욱 클 것이며, 또 나무의 수피는 목재로 활용하는 과정에서 불용 부분으로 폐기하는 점을 감안할 때 식물의 미이용 부위를 자원으로 개발할 수 있는 효과도 기대되어진다.

이 연구에서는 천연물인 은행나무 수피로부터 색소를 추출하여 색소에 함유되어 있는 성분과 구조를 조사하고 이를 천연섬유의 염색에 적용하여 그 실용성을 검토하고자 은행나무 수피 추출액으로 견, 양모 및 면섬유를 염색한 후 색상의 변화를 비교·검토하여 은행나무 수피를 이용한 염색법을 실용화하는데 필요한 기초 자료를 얻고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 색소의 분석

#### 2.1.1 색소의 추출 및 분리

색소분석을 위한 은행나무 수피 추출액은 건조된 은행나무 수피 50g을 80% 메탄올 수용액 1.5ℓ에 넣고 상온에서 7일간 방치한 후 이를 여과시켜 얻은 여액을 40℃ 이하에서 300ml로 감압 농축한 다음 냉장고에서 24시간 방치하여 침전된 수지와 엽록소 등을 여과, 제거하여 조제하였다. 이 여과액 50ml을 Diaion HP-20 이온교환수지(Mitsubishi Chem. Co., Japan) column(4cm×50cm)에 충전한 후 증류수(2.0ℓ)와 30% 메탄올 수용액(2.0ℓ)으로 단계적으로 세척하여 당, 아미노산 및 저급 페놀물질을 제거한 다음 80% 메탄올 수용액을 사용하여 주된 색소 추출물을 용출하였다. 용출된 색소 추출물을 40℃ 이하에서 감압 농축하여 얻은 추출물을 메탄올 용액으로 녹인 후 다시 Sephadex LH-20(Pharmacia Biotech., Sweden) column(2.5cm×60cm)에 충전하여 메탄올 용액(1.0ℓ)으로 용리하면서 시험관 당 5ml씩 분취하여 얻은 각 분획에 대해 UV-visible spectrophotometer(S2030, Shinco Co., Korea)로 흡수 스펙트럼을 측정하여 6가지 분획을 얻었다. 이 중 주된 색소 추출물을 함유한 분획을 다시 pre-coated TLC plate(silica gel 60, 0.5mm, Merck, Germany)사용하여 클로로포름-메탄올(3:1, v/v) 혼합용매로 각각 1차 전개시켜서 화합물 1( $R_f=0.32$ , 0.54mg), 화합물 2( $R_f=0.44$ , 0.34mg), 화합물 3( $R_f=0.65$ , 3.56mg) 및 화합물 4( $R_f=0.83$ , 2.45mg)를 분리하였다.

#### 2.1.2 색소의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼 측정

TLC로부터 분리된 네가지 색소 추출물은 Photo Diode Array UV-visible spectrophotometer(S2030, Shinco Co., Korea)를 사용하여 200~600nm 영역을 scanning하여 그들의 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )을 측정하였다.

**2.1.3 색소의 자외선 흡수스펙트럼의 변화 측정**  
 색소의 화학구조를 추정하기 위해 일반적인 방법<sup>5)</sup>에 따라 NaOMe, AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>/HCl, NaOAc, NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 등의 chemical shift reagents를 사용하여 분리된 색소의 자외선 흡수스펙트럼의 변화를 측정하였다.

**2.1.4 색소의 적외선 흡수스펙트럼 측정**

TLC로부터 분리된 네가지 색소 추출물 중 주된 색소 화합물인 화합물 3과 4의 적외선 흡수스펙트럼은 IR spectrophotometer(FS 120H/FRA, Bruker Co., Germany)를 사용하여 KBr pellet법으로 측정하였다.

**2.2 염색**

**2.2.1 시험포**

염색에 사용한 시험포는 KS K 0905에 규정된 견, 양모 및 면섬유의 백포를 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

**Table 1.** Characteristics of fabric

Fabric	Yarn count (tex)		Yarn density (thread/5cm)		Weight (g/m <sup>2</sup> )	Weave
	Warp	Weft	Warp	Weft		
Silk	2.3	2.3×2	276	192	26	Plain
Wool	19.0	15.0	142	135	102	Plain
Cotton	20.0	16.0	141	135	100	Plain

**2.2.2 염액의 조제**

건조한 은행나무 수피를 잘게 분쇄하여 분말로 만든 후 1ℓ의 증류수에 50g의 조분말을 넣고 95℃에서 1시간 동안 2회 반복추출하여, 그 혼합액을 염액으로 사용하였다.

**2.2.3 염색방법**

은행나무 수피의 물 추출액에 축염제로 20% owf의 황산나트륨(1급, 덕산화학, Korea)을 넣고, 아세트산(1급, 덕산화학, Korea) 또는 수산화나트륨(1급, 덕산화학, Korea)으로 pH를 조정하여 염액으로 액비는 50 : 1, 염색온도는 95℃에서 1시간씩 반복염색하였다.

**2.2.4 표면색 측정**

1976년 CIE에서 제정한 색차식에 의하여 L\* a\* b\* C\* ΔE\* 값을 Computer Color Matching(Color Eye 3100, Macbeth, U.S.A.)으로 D<sub>65</sub>광원을 사용

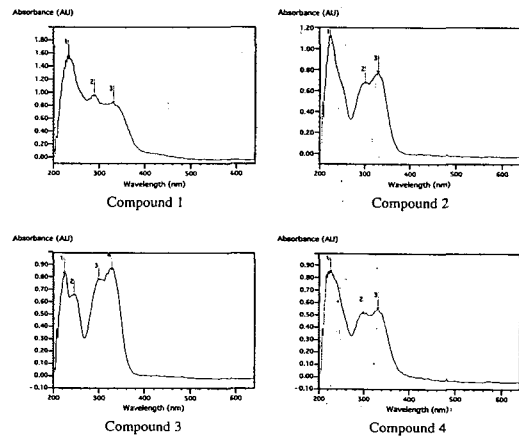
하여 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 은행나무 수피 색소의 확인**

**3.1.1 색소의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼**

은행나무 수피로부터 색소를 추출하여 TLC 전개시켜 분리된 4가지 색소성분을 메탄올에 녹인 후 자외선-가시광선 흡수스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다.



**Fig. 1.** UV-visible spectra of four compounds derived from TLC development.

여기에서 알 수 있는 바와 같이 모두 240~400 nm 영역에서 하나의 강한 흡수대와 두 개의 약한 흡수대를 나타내고 있다. 플라보노이드의 화합물은 240~400nm에서 2개의 강한 흡수대를 나타내며, 이 중 300~400nm의 흡수대를 band I, 240~300nm 사이의 흡수대를 band II라 부르며, band I은 플라보노이드의 기본 구조 중 B환을 포함한 Cinnamoyl 부분이 주체가 된 흡수이며, band II는 A환을 포함한 benzoyl계 부분에 의하여 나타나는 흡수대이다<sup>6)</sup>. 따라서 위의 화합물들은 플라보노이드 화합물 중 플라본 유도체임을 추측할 수 있다.

한편 TLC 전개에 의해 분리된 4가지 색소성분 중 화합물 1과 화합물 2는 분리된 양이 극히 적고 색상도 연하였으며, 화합물 3과 화합물 4는 양도 대부분을 차지하며 색상도 진하여 주된 색소성분으로 판단되므로 이들에 대해 chemical shift reagents에 의한 색소의 자외선 흡수스펙트럼의 변화를 측정하여 Fig. 2, Fig. 3, 그리고 Table 2에 나타내었다.

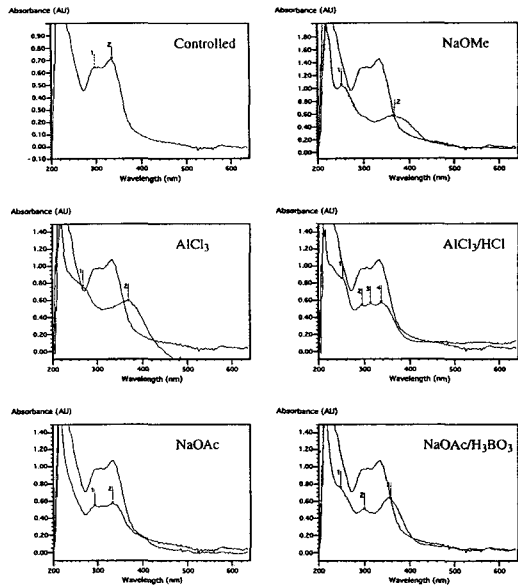


Fig. 2. The change of uv-visible absorption spectra of compound 3 by chemical shift reagents.

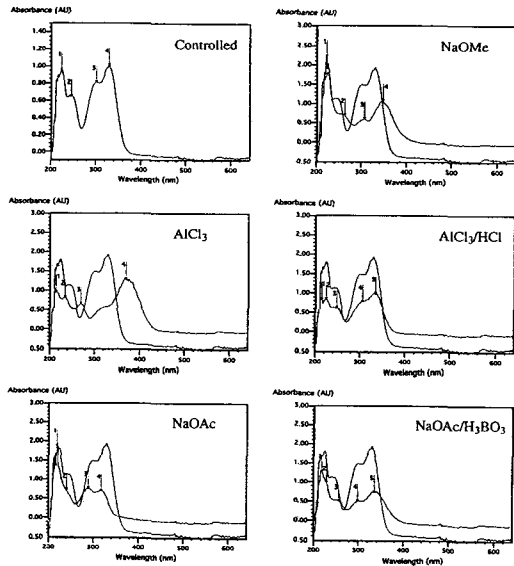
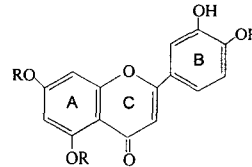


Fig. 3. The change of uv-visible absorption spectra of compound 4 by chemical shift reagents.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 compound 3은 메탄올 용액 중에서 245(s) nm, 298(s) nm, 327 nm에서 흡수대를 나타내었으나 NaOMe 처리 후 band I(B환을 포함한 cinnamoyl 부분)이 장파장으로 이동하였으므로 벤젠 B환의 C-4'에 유리 히드록시기의 존재를 알 수 있었다. 다음  $\text{AlCl}_3$ 로 처리하면 band I이 장파장으로 이동하는 것으로 보아 벤젠 B환의 C-3'와 C-4'에 유리 히드록시기가 존재하거나, C-3와 C-5에 유리 히드록시기가 존재한다는 것을 예측할 수 있다. 또한  $\text{AlCl}_3$  처리 후 HCl 첨가하면 원래의 스펙트럼으로 되돌아가므로 C-3과 C-5에 유리 히드록시기가 존재하지 않거나 그 부분에 당이나 다른 methoxy group이 치환되어 있음을 알 수 있다. 끝으로 NaOAc 처리 후 화합물 3의 band II가 장파장으로 이동하지 않는 것으로 보아 C-7 위치에 유리 히드록시기가 존재하지 않고 그 부분에 다른 group이 치환되어 있으며, 다음 여기에  $\text{H}_3\text{BO}_3$  처리 후 band I이 장파장 쪽으로 이동하였으므로 벤젠 B환에 3', 4'-dihydroxyl group이 존재함을 알 수 있다<sup>6)</sup>.

Fig. 3의 화합물 4에 대한 자외선 흡수스펙트럼의 변화도 화합물 3에서와 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 화합물 3과 화합물 4는 유사물질로 그 화학구조는 Scheme 1과 같은 것으로 추측된다.



Scheme 1. The structure of flavones.

### 3.1.2 색소의 적외선 흡수스펙트럼

주된 색소 화합물로 인정되는 화합물 3과 화합물 4에 대한 적외선 흡수스펙트럼을 측정된 결과를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 다같이  $3500\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 유리 히드록시기에 의한 흡수가 있으며,  $1624\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 conjugated

Table 2. UV spectral data of compound 3 and 4 isolated from the *Ginkgo biloba* bark

Compound	Spectral data( $\lambda_{\text{max}}$ , nm)					
	MeOH	NaOMe <sup>*</sup>	$\text{AlCl}_3$ <sup>*</sup>	$\text{AlCl}_3/\text{HCl}$ <sup>*</sup>	NaOAc <sup>*</sup>	NaOAc/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>*</sup>
Compound 3	298(s), 327	304, 346	268, 367	304, 332	288, 316	297, 334
Compound 4	298(s), 331	252, 367	269, 369	294, 338	292, 330	298, 356

carbonyl group에 의한 흡수, 1581~1390  $\text{cm}^{-1}$ 와 822  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 페닐기에 의한 흡수가 나타난다. 이처럼 자외 가시 및 적외선 흡수스펙트럼의 측정 결과로부터 분리된 화합물 3과 화합물 4는 서로 유사한 구조를 가진 플라보노이드 화합물 중의 플라본 유도체로 Scheme 1과 같은 구조를 가진 것으로 판단된다.

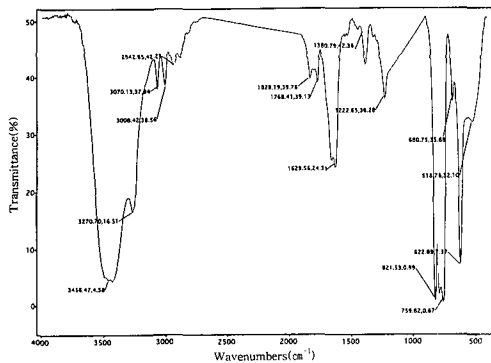


Fig. 4. IR spectrum of compound 3 isolated from the *Ginkgo biloba* bark.

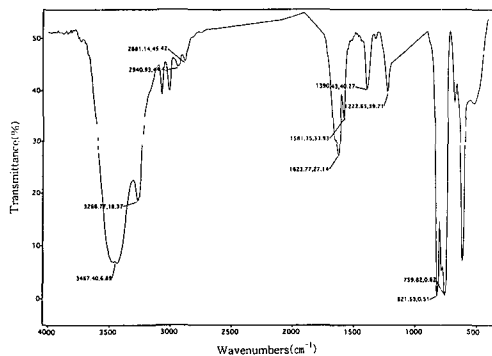


Fig. 5. IR spectrum of compound 4 isolated from the *Ginkgo biloba* bark.

### 3.2 은행나무 수피 추출물의 염색성

은행나무 수피 추출물의 주된 색소성분은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 색소 구조 중에 카르보닐기( $>C=O$ )가 존재하고, 또 발색을 도울 수 있는 조색단으로 히드록시기가 존재하는 것으로 보아 전형적인 플라본류의 황색 염료에 속하는 다색성 염료로서 각종 섬유에 대한 염착성이 기대되어<sup>7)</sup> 은행나무 수피의 물 추출액을 염액으로 하여 견, 양모 및 면섬유를 염색하여 측정된 표면색의 변화를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 견, 양모 및 면섬유는 모두 염색을 반복하면  $L^*$ 는 작아지고  $\Delta E^*$ 는 커지는 것으로 보아 반복염색에 의한 농색 효과가 나타나는 것을 알 수 있다.

견섬유는 5회까지 반복염색했을 때  $L^*$ 는 작아지고,  $\Delta E^*$ 와  $C^*$ 는 계속 커짐으로써 농색으로 염착됨을 알 수 있지만 3회 이후의 염색에서는  $L^*$ ,  $\Delta E^*$  및  $C^*$ 의 차이가 크지 않았다. 양모섬유는 5회 반복염색시에  $L^*$ 가 작아지고  $\Delta E^*$ 와  $C^*$ 가 계속 커지는 것은 견섬유와 같은 경향을 보이나  $\Delta E^*$ 와  $C^*$ 의 값이 견보다 작은 것으로 보아 양모섬유는 견섬유에 비해 연한 색상으로 염색되는 것을 알 수 있다. 면섬유도 반복염색함에 따라서  $L^*$ 는 작아지고  $\Delta E^*$ 와  $C^*$ 가 커지는 것은 같은 경향이었으나 견과 양모섬유에 비해  $L^*$ 가 훨씬 크고  $\Delta E^*$ 와  $C^*$ 의 값이 작아서 아주 옅은 색상으로 염색된다.

이처럼  $L^*$ ,  $\Delta E^*$  및  $C^*$ 에 대한 고찰 결과 은행나무 수피의 물 추출액으로 견, 양모 및 면섬유를 각각 5회 반복염색하면 염색횟수의 증가에 따라 점차 농색으로 염착되며 염색을 3회까지 반복했을 때는 농색효과가 뚜렷하나 그 이후의 염색에서는 거의 효과가 증대하지 않음을 알 수 있다. 그래서 색상변화와 염착정도를 비교하기 위해 3회 반복염색한 염색포의 표면색 측정 결과를 비교해 보면 은행나무 추출액에 의한 염색포는 모

Table 3. The colorimetric values of the repeated dyeing fabrics

Fabric	Colorimetric value	Repetition of dyeing				
		1	2	3	4	5
Silk	$L^*$	63.72	58.71	53.11	50.84	48.32
	$a^*$	8.81	10.47	12.07	12.80	13.68
	$b^*$	25.30	27.16	27.62	28.17	28.26
	$C^*$	26.79	29.11	30.15	30.94	31.40
	$\Delta E^*$	37.34	42.59	47.53	49.81	52.11
Wool	$L^*$	62.29	55.72	52.29	48.74	47.48
	$a^*$	6.70	8.31	9.29	9.65	10.31
	$b^*$	23.58	24.77	25.99	25.84	26.30
	$C^*$	24.52	26.13	27.60	27.58	28.25
	$\Delta E^*$	26.94	33.52	37.27	40.44	41.91
Cotton	$L^*$	79.41	72.77	66.62	67.01	66.02
	$a^*$	4.83	7.28	8.96	8.50	8.81
	$b^*$	16.36	20.56	22.70	20.70	21.79
	$C^*$	17.06	21.81	24.40	22.38	23.50
	$\Delta E^*$	20.05	27.97	34.14	32.49	33.97

두  $a^*$ ,  $b^*$ 가 +방향이므로 reddish yellow계통의 유사한 색상으로 염색된다. 견과 양모섬유는 명도지수인  $L^*$ 와 채도지수인  $C^*$ 가 비슷한 값을 나타내고 면섬유보다  $L^*$ 가 낮아서 농색으로 염착되는 것을 알 수 있는데 이는 견이나 양모섬유가 면섬유보다 플라본계의 다색성염료와 결합하여 염착을 이루는 활성기를 많이 함유하고 있기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

합성염료에 비해 환경친화적인 염료로 알려진 천연염료의 활용성을 증대시키고 식물의 미이용 부위를 자원화 할 수 있는 가능성을 검토하기 위하여 이 연구에서는 은행나무 수피를 염제로 하여 추출한 색소의 성분을 파악하고 이 추출물의 견, 양모 및 면섬유에 대한 염색성을 측정하여 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 은행나무 수피 추출액의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼의 측정결과 300~330 nm에서 2개의 강한 흡수대를 나타내어 플라보노이드 화합물임을 알 수 있으며, 이의 주된 색소 성분은 플라보노이드 화합물 중 플라본 유도체로 추정되었다.
2. 은행나무 수피 추출액으로 염색한 견, 양모,

면섬유는 reddish yellow 계통의 색상으로 발색되었다.

3. 은행나무 수피 추출액으로 염색한 견, 양모, 면섬유를 무매염 반복염색시 3회까지는 염착성이 크게 증대되고 그 이후는 변화가 작았으며, 견과 양모섬유는 면섬유에 비해 더욱 염착성이 크다.

#### 참고문헌

1. 山崎青樹, “續 草木染染料植物圖鑑”, 美術出版社, 東京, P.32(1994).
2. 이유미, “우리가 정말 알아야 할 우리나라 백 가지”, 현암사, 서울, P.177(1997).
3. T. Kato, *Fragrance J.*, **6**, 297(1986).
4. I. Grasel and G. Reuter, *Planta Medica*, **64**, 566(1998).
5. T. J. Mabry, K. R. Markham, and M.B. Thomas, “*The Systematic Identification of Flavonoids*”, Springer-Verlag, Berlin, P.35 (1970).
6. E. Wollenweber, “*Flavones and Flavonols*”, Chapman & Hall, London, P.259(1994).
7. 吉剛常雄, “天然染料の研究”, 光村推古書院刊, P.100(1978).