

## 결명자 색소 추출액에 의한 견직물 염색 - 매염 및 염착 mechanism을 중심으로 -

<sup>1</sup>도성국 · 강인아

동아대학교 의상섬유학부

### Dyeing of Silk Fabric with Aqueous Extract of *Cassia tora* L. Seed -focusing on the mordanting and dyeing mechanisms-

<sup>1</sup>Seong Kook Dho and In A Kang

*Division of Fashion and Textile Studies, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*

(Received February 1, 2005/Accepted April 4, 2005)

**Abstract**—Silk fabrics mordanted with  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  were dyed with the aqueous extract of *Cassia tora* L. seed which was known to include water soluble colorant kaempferol, one of flavonol compounds. Kaempferol can react with free radicals and chelate transition metal ions, which is thought to catalyze processes leading to the appearance of free radicals and have antioxidant activity. In relation to the coordinating and chelating mechanism of the ions with the silk protein and kaempferol, reasonable conclusions should be made on the colorant uptake and the water fastness of the fabric. The amount of the colorant on the fabric was in the order of  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ . In case of dyeing through coordination bonds between transition metal ions and silk protein and colorants, it was thought that the ions with the smaller secondary hydration shell, the higher preference to the atoms of the ligand coordinated, and the suitable bonding stability for the substitution of primarily hydrated water molecules for colorants led to the higher colorant uptake.

The water fastness of the fabric was in the order of  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ . It should be reasonable to choose transition metal ions with weak and strong tendency to the ionic and the coordination bond, respectively, to the carboxylate anion of the silk protein.

Although further research needs to be done, the conclusions above may be generally applied to the natural dyeing through the coordination bond mechanism between transition metal ions and colorants and substrates.

**Keywords** : *Cassia tora* L. seed, kaempferol, chelate transition metal ions, coordination bonds, ligand

## 1. 서 론

자연계에 존재하는 동·식물 및 광물로부터 얻은 청색계, 황색계, 자색계, 흑색계의 색소인 천연염료는 합성염료에 비하여 인체 유해성, 공해, 폐수 문제 등이 거의 없어 환경친화적이다. 또 이들의 항균성, 소취성, 항알레르기성, 항암성 등을 이

용하면 피염물에 다양한 기능성, 쾌적성, 위생성 등을 부여할 수 있으므로 천연염료의 분리, 정제, 구조, 합성 및 생합성에 관한 많은 연구가 현재 진행되고 있다.<sup>1-9)</sup>

그러나 염색건뢰도가 낮고 색상이 다양하지 않아 매염제를 이용하여 이를 개선하려는, 그리고 재현성을 높이고 복잡한 염색공정을 표준화하기 위한 연구가 활발하다.<sup>10-23)</sup>

학명이 *Cassia tora* L.인 결명자는 황갈, 녹색의 광택이 있고 눈의 피로나 충혈에 효과가 있는

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-51-200-7543 ; Fax. : +82-51-200-7335 ; e-mail : skdho@dau.ac.kr

며, 야맹증, 결막염, 백내장, 녹내장 등의 안과 질환에 응용된다.<sup>24)</sup> 주성분은 안트라퀴논계의 수불용성의 에모딘(emodin)과 카로테노이드계의 카로틴(carotene) 그리고 수용성의 색소 성분인 플라보노이드계의 3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone인 캬페롤(kaempferol) 등이다.<sup>24)</sup>

플라보노이드는 한 개 혹은 두 개 이상의 -OH기를 가지는, 꽃의 색상에 크게 영향을 미치는 색소로 알려져 있다. C-5와 C-7의 -OH기, C-2와 C-3사이의 이중 결합, ring B의 C-3' 또는 C-3위치의 -OH기는 hydroxyl radical, superoxide anion과 같은 반응성 산소류, peroxy nitrile과 같은 반응성 질소류, 지질 과산화 radical을 포착(scavenge) 하여 항산화제로 작용한다.<sup>25,26)</sup> 또 플라보노이드는 free radical 생성에 촉매작용을 하는 전이 금속이온인  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  등과 킬레이트를 만들어 항산화 작용을 한다고 알려져 있다.<sup>27-29)</sup> 그러므로 수용성 플라보노이드의 일종인 kaempferol이 주색소 성분으로 추정되는 결명자 추출액으로 염색한 견직물은 독특한 색상과 함께 약리 효과 및 항산화 작용과 관계 있는 유용한 성질을 가질 것을 예상하고 결명자 추출액으로 견직물을 염색하였다.

이 논문에서는 염색의 주색소 성분으로 추정되는 kaempferol 및 견단백질과 배위결합하여 킬레이트를 형성하는 전이금속인  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 의 매염 mechanism과 연관지어 염색성, 수세견뢰도를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

시판 견직물 Crepe de Chine(CDC, 경사 : 21吋/3 슈, 무연, 120 本 /inch, 위사 : 21吋/3 슈 2700 S/Z, 96 本/inch)를 사용하였다.

### 2.2 색소추출

냉각기가 부착된 플라스크 내 증류수의 온도를 98 ℃로 가열한 후, 깨끗이 씻어 건조한 결명자 열매를 30g/l의 농도로 넣어 30분간 추출하고 여과하였다. 이러한 조작을 여러 차례 반복, 실험에 필요한 충분한 양의 추출 액을 확보하고 성분들의 농도 균일화를 위하여 끌고루 혼합한 후 냉장고에 보관하여 사용하였다.

### 2.3 색소 구조 추정

KRS pellet에 결명자 추출 수용액을 두껍게 도

포하여 물을 증발시킨 후 적외선 분광광도계(FT-IR Spectrophotometer, Nicolet Impact 400D, Japan)를 사용하여 추출액의 흡수대를 측정하였다.

### 2.4 매염제

1급 시약(Yakuri Pure Chemicals)인  $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 를 그대로 사용하였다.

### 2.5 전기 전도도

증류수에 전이금속염을 녹여 소정농도로 조제한 후 상온에서 전기전도도계(YSI Model 35 Yellow Springs Instrument Co., Inc. USA)로 측정하였다.

### 2.6 매염

소정농도로 조제된 전이금속염 수용액으로 견직물을 욕비 1:100으로 40℃에서 40분간 처리하였다.

### 2.7 염색

IR염색기(BFA-12, Mathis Labomat, Swiss)를 사용하여 소정 매염제 농도로 선매염한 견직물을 소정 시간, 소정 온도에서 욕비 1:100으로 염색하였다.

### 2.8 염착량

매염제별 최대흡수파장은  $FeSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $CuSO_4$  각각 395, 405, 400 nm 이었고 이들 파장에서의 K/S 값은 매염제 농도 $3 \times 10^{-3}M$ 의 경우 9.7, 7.4, 7.0으로 400nm에서의 K/S값인 9.5, 7.2, 7.0과 차이가 거의 없었다. 따라서 염색한 시료의 표면 반사율을 모두 400nm에서 색상측정기(computer color measurement, CCM, Gretag Macbeth Color-Eye 7000A, USA)로 측정하여 다음의 Kubelka-Munk식에 의해 표면 K/S값을 구하였다.

$$K/S = \frac{(1 - R^2)}{2R}$$

K : absorption coefficient of the dyed fabric

R : reflectance of the dyed fabric

S : scattering coefficient of the dyed fabric

### 2.9 수세견뢰도

염색한 견직물을 욕비 1:100으로 증류수에 침지하여 5시간 동안 교반한 후 K/S값을 측정하고 시험포의 퇴색률(percent fading)을 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Fading}(\%) = \frac{(K/S) - (K/S)'}{(K/S)} \times 100$$

(K/S) : value for the dyed fabric before washing

(K/S)' : value for the dyed fabric after washing

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결명자 색소 추출물의 확인

Fig. 1은 flavone과 kaempferol의 구조식이며 Fig. 2는 결명자 추출액의 적외선 흡수스펙트럼이다. 3610cm<sup>-1</sup> 부근에 phenolic -OH의 stretching<sup>30</sup>, 3030 cm<sup>-1</sup> 및 1597 cm<sup>-1</sup> 부근에 각각 방향족 고리의 =C-H stretching과 방향족 고리 골격의 stretching에 의한 흡수대<sup>31</sup>, 1660 cm<sup>-1</sup> 부근에 -C=O를 비롯한 3,5-hydroxy flavone의 특성피크<sup>32</sup>, 1100 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족 고리의 1, 4치환에 의한 피크<sup>33</sup>가 나타났으며 이들은 모두 kaempferol을 구성하는 원자단에 속하는 것으로 추출액의 주성분은 kaempferol로 추정되었다.

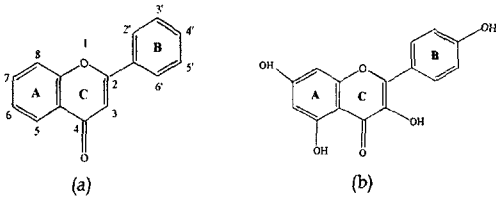


Fig. 1. Flavone(a) and kaempferol(3,4,5,7tetrahydroxyflavone) (b).

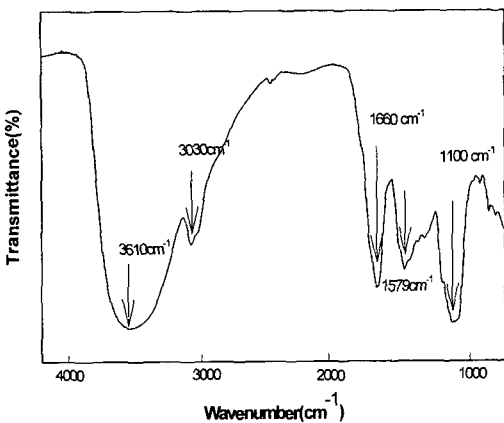


Fig. 2. IR spectrum of *Cassia tora* L. seed extract.

#### 3.2 염착량

2가 전이금속이온이 다른 염들인 FeSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>를 각각 3×10<sup>-3</sup>M 농도로 견직물을 40℃에서 40분간 선매염한 후 결명자 추출액에 넣어 40, 60,

80℃에서 염색한 결과를 Fig. 3~5에 전이금속이온의 농도를 달리하여 염색한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

염색온도가 높을수록 염료의 확산 속도가 빨라 초기 염색속도는 빠르지만 평형염착량은 염색과정이 발열 반응이므로 적은 것과 매염제별 염착량은 각각의 온도, 농도에서 모두 Fe<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>임을 볼 수 있다.

전이 금속 선매염에 의한 견섬유의 천연 염색은 1. 전이 금속의 용해 2. 용해된 금속과 견섬유의 결합 3. 전이 금속과 결합한 견섬유와 염료성분의 결합의 3가지 과정으로 나누어 생각 할 수 있다.

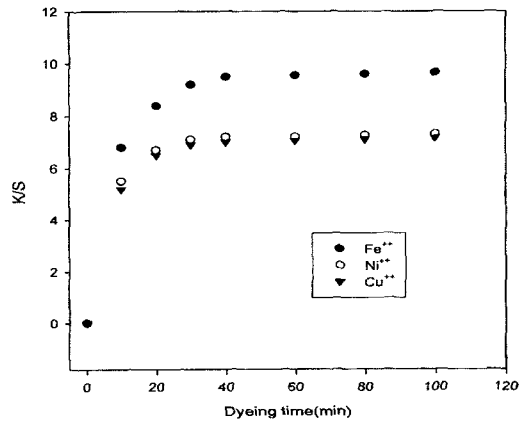


Fig. 3. Relationship between K/S and dyeing time. Fabrics were mordanted with 3×10<sup>-3</sup>M aqueous salt solutions at 40℃ for 40min and dyed with aqueous *Cassia tora* L. seed extract at 40℃.

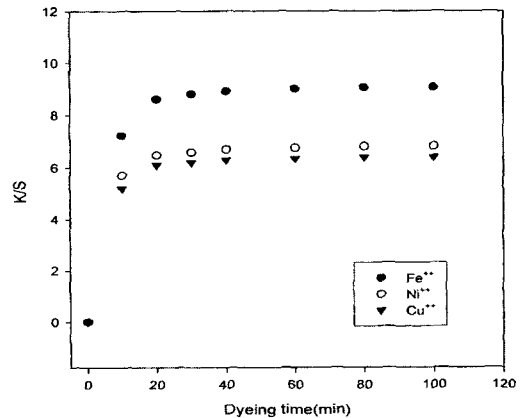
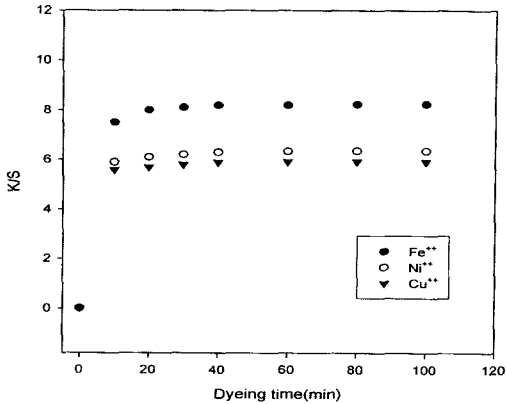
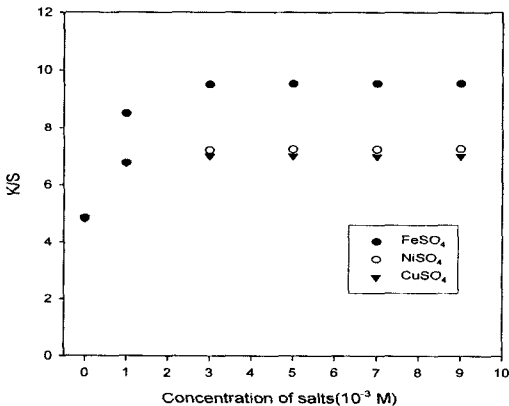


Fig. 4. Relationship between K/S and dyeing time. Fabrics were mordanted with 3×10<sup>-3</sup>M aqueous salt solutions at 40℃ for 40 min and dyed with aqueous *Cassia tora* L. seed extract at 60℃.



**Fig. 5.** Relationship between K/S and dyeing time. Fabrics were mordanted with  $3 \times 10^{-3} M$  aqueous salt solutions at  $40^\circ C$  for 40 min and dyed with aqueous *Cassia tora* L. seed extract at  $80^\circ C$ .



**Fig. 6.** Relationship between K/S and concentrations of salts. Fabrics were mordanted at  $40^\circ C$  for 40 min and dyed with aqueous *Cassia tora* L. seed extract at  $40^\circ C$  for 40min.

3.2.1 전이 금속의 용해

전이 금속은 물과 6배위의 8면체 구조를 형성하며 물에 녹으면 1차 수화껍질(층) (primary hydration shell)에 6개의 물분자가 결정수로 배위하여  $[M(OH_2)_6]^{n+}$  형의 착체를 형성하고 배위수 6은 상당한 온도 변화에도 영향을 받지 않는다.<sup>34)</sup> 그리고 2가 전이금속이

온의 경우 3차이온화 에너지에 따라 크기가 다른 즉, 수화수의 개수가 다른 2차 수화 껍질(층)(secondary hydration shell)을 형성한다.<sup>34)</sup> 이 껍질에 결합한 물분자의 개수와 결합의 안정성이 전이금속의 접근성(accessibility)에 영향을 미치리라 생각된다.

일반적으로 원자번호가 작을수록 naked 이온의 크기와 전자 껍질의 차폐효과가 작아 표면에 강한 전기장이 형성되므로 수화수의 개수가 많아져 이동성(mobility)이 떨어지므로 전기전도도가 감소한다.

실험에 사용한 전이 금속의 원자 번호(Table 1)<sup>35)</sup> 는 Fe, Ni, Cu에 대하여 각각 26, 28, 29이므로 원자번호만 감안하면 전기전도도는  $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$  일 것으로 예상되지만 전자친화도(electron affinity, EA), 전기음성도(electronegativity, EN), 3차이온화 에너지(third ionization energy, 3IE)를 고려하면 전기전도도는 위의 역순서인  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  일 것임이 쉽게 짐작된다. 전이 금속염을 농도별로 증류수에 녹여 전기 전도도를 측정할 결과를 Table 2에 나타내었다.

후자의 3가지 요소와 잘 상응하는 것을 알 수 있고 2차 수화껍질의 물분자의 개수는  $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ 이고 전이금속에 배위하여 결정수의 역할을 하는 1차 수화 껍질의 6개의 물분자는 결합한 채 이동하므로 이동성은 2차 수화 껍질의 수화수 개수의 역순인  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ 임을 알 수 있다. 이 수화수가 제거 되면서 금속이온은 섬유에 침투하게 되고 침투한 금

**Table 2.** Conductivities of aqueous salt solutions

Salts	Conductivities(mmho)				
	Concentrations of salts( $\times 10^{-3} M$ )				
	1	3	5	7	9
FeSO <sub>4</sub>	1.38	3.12	4.81	6.18	7.38
NiSO <sub>4</sub>	1.27	3.05	4.50	6.09	6.93
CuSO <sub>4</sub>	1.24	2.93	4.38	5.33	6.56

**Table 1.** Characteristics of the transition metals and their divalent ions<sup>35)</sup>

Elements	Atomic numbers	Atomic radii (Å)	Ionic radii(II) (Å)	Eectronegativities	Electron affinities (kJ/mol)	Third ionization energies (MJ/mol)
Fe	26	1.24	0.92	1.83	56.2	2.957
Ni	28	1.25	0.83	1.91	111	3.393
Cu	29	1.28	0.87	2.0	123	3.551

속이온의 결정수화수 즉, 1차 수화수는 견섬유의 배위결합 좌석과 치환반응에 의해 일부가 제거 된다.<sup>36)</sup>

따라서 수화된 금속이온의 이동성과 2차 수화껍질의 크기를 감안하면 견섬유에 배위 결합한 금속이온의 개수는  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순서가 될 것이다.

3.2.2 용해된 금속과 견섬유의 결합

견 섬유는 등전점은 5.2<sup>37)</sup>이며 매염육과 염육의 pH는 5.5이었다. 그러므로 수중의 전단백질은 거의 양쪽성 이온인  $NH_3^+ \sim COO^-$  형태로 존재 할 것이다.

따라서 양의 하전을 가진 전이 금속이온이 아미노기의 질소원자와 배위결합을 이루기는 불가능하다는 것을 쉽게 알 수 있다.

가장 안정한 착물은 반대 전하를 가진 이온 사이에서 형성되므로<sup>38)</sup> carboxylate 음이온의 산소와 배위결합이 주로 이루어 지고<sup>39)</sup> 측쇄인 arginine에 존재하는 아미노기의 질소와 serine, threonine, tyrosine 등에 존재하는 히드록시기의 산소와 배위결합이 일부 이루어 질 것이나<sup>40)</sup> 견은 주로 glycine과 alanine으로 구성되어 있으므로<sup>41)</sup> 그 양은 극히 적을 것으로 짐작된다. 또 peptide 결합의 carbonyl기의 산소와도 배위결합이 이루어지지만 peptide 질소와는 배위결합이 이루어지지 않는다고 알려져 있다.<sup>39)</sup> 따라서 견섬유와 금속사이의 배위결합은 거의 대부분 carboxylate 음이온의 산소와 이루어진다고 볼 수 있다.

전이금속이온은 모두 Lewis산이므로 굳은산(hard acid)과 무른산(soft acid)으로 나눌 수 있는데 굳은산의 배위결합 선호도는  $O > N > S$  순이고 무른산은 그 역순이다.<sup>42)</sup>  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 는 분류상 굳은산과 무른산의 경계선상<sup>43)</sup>에 있지만 원자번호가 작을수록 hardness가 크므로 그 순서는  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ 이다. 그러므로 견섬유에 대한 배위결합 선호도 역시 이 순서이어서 견섬유에 배위 결합한 금속이온의 개수도  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순서가 될 것이다.

견사 단백질은 결정화도가 72~88%<sup>44)</sup> 정도로 높고, 역평행구조(antiparallel structure)이며 peptide 결합의 C-N의 이중 결합적 성질과 분자간 수소결합에 기인한 접혀진 판상(pleated sheet)의 병풍구조<sup>45)</sup>를 하고 있어 입체장애가 상당히 큰 ligand이다.

그러므로 전이금속이온과 배위결합이 가능한 좌석의 수는 상당히 제한되어 있다고 판단된다. 따라서 전이금속이온의 농도를 높더라도 배위결합이 가능한 좌석수를 초과해서 배위결합이 이루어지지는 않으므로 염착량이 전이금속의 농도에 따라 증가한 후 포화치에 이를 것이다. 전이금속이온의 농도 증가에 따라 염착량이 증가한 후  $3 \times 10^{-3} M$  이후에는 포화치에 달한 Fig. 6과 추출액의 농도증가에

따른 염착량이 일정농도 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 Fig. 7의 결과에서 전단백질의 배위결합 좌석수가 제한되어 있다는 유추가 가능하다. 또 염료로 추정되는 kaempferol에 의한 입체장애 등도 복합적으로 작용하여 전이금속이온의 농도가 증가하여도 염착량이 일정 수준까지만 증가하는 것으로 생각된다. 또한 금속이온의 농도가 진하여 짐에 따라 금속이온들 끼리 결합하여 가교상 화합물을 이룰 가능성도 배제할 수 없는데 향후 연구가 더 이루어져야 할 부분이다.

Ligand와 배위 결합시 입체장애와 공간적 제약이 없는 경우 실험에 사용한 전이금속이온들은 배위수 6이 선호되지만<sup>46)</sup> d orbital의 전자가 각각 6, 8, 9개인  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 가 견섬유와 배위결합을 이룰 때는 입체장애와 공간적 제약이 있으므로 배위수가 다소 감소할 것이 예상된다.<sup>47)</sup> 그리고 d orbital의 전자개수가 적을수록 배위수의 감소가 적으므로<sup>48)</sup> 배위수는  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순서일 것이다. 실제 ligand의 입체장애가 있는 경우 bidentate와  $Fe^{2+}$ 는 주로 3:149),  $Ni^{2+}$ 는 2:150),  $Cu^{2+}$ 는 2:151) 또는 1:150) 착물을 각각 형성한다고 알려져 있다. 이러한 사실로도 견섬유에 배위 결합한 금속이온의 개수는  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순서가 될 것이다.

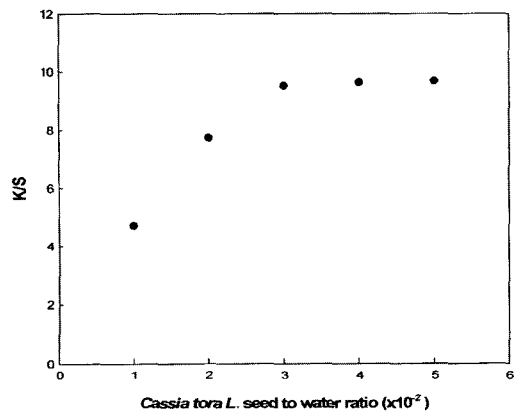


Fig. 7. Relationship between K/S and the extraction ratio of the amount of *Cassia tora* L. seed to distilled water. Fabrics were mordanted with 0.3M aqueous  $FeSO_4$  solution at 40°C for 40 min and dyed with aqueous *Cassia tora* L. seed extract at 40°C for 40 min.

3.2.3 견섬유가 배위한 전이금속이온과 염료성분의 결합

결명자의 수용성 색소 성분은 kaempferol로 알려져 있으며<sup>24)</sup> Fig. 2의 적외선 스펙트럼도 이사실

과 상응하는 것으로 생각된다. 따라서 견섬유가 배워진 전이금속이온에 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol이 재차 배워하여 염색이 이루어질 것으로 판단된다.

Fig. 1의 kaempferol은 3,4',5,7-tetrahydroxyflavone으로 anchor 역할을 하는 3-OH와 4-O, 5-OH가 수소결합을 형성하여 A, B, C ring이 동일평면상에 존재하는<sup>52)</sup> flavonol의 한 종류이며 superoxide radical, peroxy radical 등을 포착(scavenge)하여 활성을 떨어뜨리거나<sup>52-55)</sup> free radical 생성에 촉매작용을 하는 전이금속들에 kaempferol의 3-OH와 4-O 또는 4-O와 3-OH가 배워하여 chelate를 형성하므로 항산화제 역할을 하는 물질로 알려져 있다.<sup>26, 49, 52-57)</sup>

결명자 추출액에 전이 금속이온이 결합된 견섬유를 넣으면 이들 금속과 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol이 배워결합을 할 것이 예상된다. 앞에서 언급한대로 견단백질은 입체장애로 인해 전이금속이온에 배워수 대로 배워하기는 어렵고 견단백질이 배워하지 않은 orbital에는 1차 수화수가 여전히 배워하고 있으리라 추정된다. 그러므로 추출액의 주성분으로 추정되는 염색중의 kaempferol은 금속이온과 배워결합을 형성하기 위해 물분자 및 견단백질과 경쟁반응을 일으키게된다. Ligand의 배워결합 좌석이 많을수록 경쟁에서 우세하므로 1차 수화수 상태로 있던 물분자들은 대부분 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol로 치환되고 일부 carboxylate기들도 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol로 치환될 것이다. 이러한 경향 역시  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ 일 것이다. 왜냐하면 배워결합의 안정성은 Irving-Williams 계열로 나타낼 수 있고 그 순서는  $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ 이므로<sup>58, 59)</sup> 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol과 물 또는 carboxylate기들의 치환반응은 그 역순인  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순으로 일어날 것을 예상 할 수 있기 때문이다.

섬유, 전이금속이온, 염료 사이의 배워결합에 의한 염착의 경우, 전이금속이온의 2차 수화 껍질이 작고, 섬유의 배워결합 좌석에 대한 선호도가 높으며, 착물 형성비가 크고, 염료와 치환반응이 잘 일어날 수 있을 정도의 결합 안정성을 가진 금속일수록 염착량이 클 것을 예상 할 수 있다. 더 광범위한 실험이 이루어져야 하겠지만 이는 일반적으로 적용할 수 있는 추론이라 생각된다.

3.3 수세견뢰도

Table 3의 물퇴색율은  $Fe^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+}$  순서 즉, 수세 견뢰도는  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ 의 순서로 나타났다.

수세 견뢰도의 경우 배워결합의 안정성이 크면 수세 견뢰도가 클 것으로 생각하기 쉬우나 산소원자와 전이 금속 이온 사이의 배워결합 안정성은  $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ 이므로 수세견뢰도의 결과와 맞지 않다. 이것은 배워결합 자체가 정전기적 인력에 의한 것이 아닌 본질적으로 공유 결합이고 전이금속이온과 chelate를 형성한 견단백질과 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol의 결합안정성은 chelate를 형성하지 않는 배워자 보다 훨씬 크기 때문에<sup>60)</sup> 물분자와 쉽게 치환되기는 어려우리라 생각된다.

Table 3. Percentage fading by washing with distilled water

Salts	Fading(%)				
	Concentration of salts( $\times 10^{-3}M$ )				
	1	3	5	7	9
FeSO <sub>4</sub>	13.9	12.6	12	11.5	13.9
CuSO <sub>4</sub>	25.8	24.2	29.9	25.0	26.0
NiSO <sub>4</sub>	36.3	34.4	36.2	36.8	38.4

전이금속이온의 일부는 carboxylate 음이온을 가진 수지와 배워결합을, 일부는 정전기적 인력에 의한 이온결합을 하는데 이온결합의 형성경향은  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ 이고<sup>61)</sup> 배워결합의 형성 경향은 앞에서 살펴 본대로  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순서이다. 따라서 견섬유와 결합한 금속이온의 일부는 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol과 견단백질의 carboxylate 음이온의 산소와 배워결합을, 나머지는 carboxylate 음이온과 이온결합을 하며 그 수는  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$  순서이고 이온결합을 하고있는 금속이온에도 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol이 배워하고 있을 것으로 짐작된다. 따라서 염색한 견직물을 수중에 넣으면 물분자와 금속이온사이의 정전기적인 인력에 의해 이온결합을 하고 있던 금속이온이 배워하고 있던 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol과 함께 섬유로부터 탈락하는데 그 정도는 이온결합의 경향과 일치하므로 탈락율은  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ 이고 수세견뢰도는  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ 이다.

견섬유의 극성기중 앞에서 언급한 배워결합을 형성하기 어려운 원자단들과 추출액의 주성분으로 추정되는 kaempferol은 수소결합을 이루어 수세견뢰도 하락에 일조한다고 여겨진다. 이것은 매염하지 않은 경우에도 K/S 값이 상당히 높으면서 짐작

할 수 있다. 수소 결합한 kaempferol의 양은 배위 결합한 순서와 반대로  $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$  이고 이것에만 의한다면 수세건뢰도는  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ 의 순서가 되어야 할 것이다. 그러나 금속이온과 섬유 및 염료사이의 배위결합이 선호되므로 전체적으로 수소 결합한 염료의 양은 적을 것이다. 따라서 염료 탈락에 관여하는 정도는 이온 결합이 훨씬 커 수세건뢰도의 순서는  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ 인 것으로 추정된다.

전 섬유의 금속매염에 의한 천연염색의 경우 수세 건뢰도를 향상시키려면 음이온 말단과 이온결합 경향이 약하고 배위결합 경향이 큰 금속이온을 선택하는 것이 유리하리라 판단된다.

#### 4. 결 론

수용성 플라보노이드의 일종인 kaempferol이 주 색소 성분으로 추정되는 결명자 추출액으로 견직물을 염색하고 견단백질 및 kaempferol과 배위결합하여 킬레이트를 형성하는 전이금속이온인  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 의 매염 mechanism과 연관지어 염색성, 수세건뢰도를 검토하였다.

염착량은  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  순서이었는데 섬유, 금속이온, 염료 사이의 배위결합에 의한 염착의 경우, 전이금속이온의 2차 수화층이 작고, 섬유의 배위결합 좌석에 대한 선호도가 높으며, 착물 형성비가 크고, 염료와 치환반응이 잘 일어 날 수 있을 정도의 결합 안정성을 가진 금속일수록 염착량이 클 것을 예상 할 수 있었다. 더 광범위한 실험이 이루어져야 하겠지만 이는 일반적으로 적용할 수 있는 추론이라 생각된다.

수세건뢰도는  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$  순서이었는데 전 섬유의 금속매염에 의한 천연염색의 경우 수세건뢰도를 향상시키려면 음이온 말단과 이온결합 경향이 약하고 배위결합 경향이 강한 금속이온을 선택하는 것이 유리하리라 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)에 의한 것으로 학교 당국에 사의를 표합니다.

#### 참고 문헌

1. S. W. Nam, I. M. Chung, and I. H. Kim, Dyeing of Cotton Fabric with Natural Dye(I), *J. Korean*

- Soc. Dyers & Finishers.* 7(2), 47-54(1995).
2. A. S. Kim, The Study on the Dyeing Properties of Natural Dyes(II), *ibid.* 7(4), 16-24(1995).
3. S. W. Nam, I. M. Chung, and I. H. Kim, Dyeing with Natural Dye(II), *ibid.* 7(4), 87-96(1995).
4. B. H. Kim and S. S. Cho, Dyeing of Silk Fabric with Amur Cork Tree, *ibid.* 8(1), 26-33(1996).
5. S. S. Cho, S. H. Soung and B. H. Kim, The Dyeability properties of some yellow Natural Dyes( I ), *ibid.* 10(1), 1-10(1998).
6. H. S. Lee, J. H. Chang, I. H. Kim and S. W. Nam, Dyeing of Cotton with Clove Extract, *ibid.* 10(3), 29-35(1998).
7. S. C. Choi, J. S. Jung, and T. I. Chun, The Effect of Natural Mordants on the Silk Fabrics Dyed with Green Tea Extracts( I ), *ibid.* 11(3), 15-22(1999).
8. K. R. Cho, Studies on the Natural Dyes(11), *ibid.* 11(4), 39-49(1999).
9. Y. H. Lee, E. K. Hwang, and H. D. Kim, Dyeing and Fastness of Silk and Cotton Fabrics Dyed with Cherry Extract, *ibid.* 12(6), 53-59(2000).
10. S. R. Lee, Y. H. Lee, I. H. Kim, and S. W. Nam, A Study on the Antibacterial and Deodorization of Silk Fabrics Dyed with Natural Dye(II), *ibid.* 7(4), 74-86(1995).
11. K. R. Cho, Studies on the Natural Dyes(10), *ibid.* 9(5), 10-18(1997).
12. H. S. Lee, J. H. Chang, I. H. Kim and S. W. Nam, Dyeing of Silk with Clove Extract, *ibid.* 9(5), 19-29(1997).
13. Y. J. Chu and H. O. Soh, The Study of Cochineal Dyeing, *ibid.* 10(1), 11-19(1998).
14. I. M. Chung, I. H. Kim and S. W. Nam, Stuctural Analysis of Natural Indigo Colorants Extracted from Polygonum Tintorium, *ibid.* 10(3), 20-28(1998).
15. K. O. Hong, T. K. Oh, S. E. Bae, and I. S. Shin, Dyeing Properties of Natural Red Colorants Extracted from Phytolacca Americana Linne against Wool Fabrics, *ibid.* 11(2), 38-45(1999).
16. B. H. Kim and W. S. Song, The Dyeability and Antimicrobial Activity of Artemisia Princeps Extracts, *ibid.* 11(5), 30-37(1999).
17. J. S. Rhie and D. Y. Lee, Dyeing of Silk with Lichen Extract, *ibid.* 11(6), 43-50(1999).
18. H. J. Lee, H. J. Yoo, J. S. Rhie, and D. Y. Lee,

- Dyeability of Fabrics in Lichen Dyebath, *ibid.* **12**(1), 12-16(2000).
19. M. H. Han, Dyeing of Silk Fabrics by Cochineal Extracts, *ibid.* **12**(2), 51-59(2000).
  20. Y. J. Jung, M. H. Lee, H. W. Choi, and E. P. Lee, A Study on the Dyeing Properties of Natural Indigo Complex Powder and Synthetic Indigo with Natural Fiber, *ibid.* **12**(3), 16-24(2000).
  21. J. S. Bae and S. S. Kim, Dyeing of Silk with Chinese Scholar Tree Extract, *ibid.* **12**(3), 25-33(2000).
  22. B. H. Kim and W. S. Song, The Study of Natural Dyes on the Flowers(Ⅱ), *ibid.* **12**(3), 41-48(2000).
  23. K. R. Cho and M. J. Kang, Studies on the Natural Dyes(12), *ibid.* **12**(4), 13-21(2000).
  24. [http:// www. macart. co. kr](http://www.macart.co.kr)
  25. Saskia A. B. E. van Acker, Marcel J. de Groot, Dirk-Jan van den Berg, Michel N. J. L. Tromp, Gabrielle Donne-Op den Kelder, Wim J. F. van der Vijgh and Aalt Bast, A Quantum Chemical Explanation of the Antioxidant Activity of Flavonoids, *Chem. Res. Toxicol.*, **9**, 1305-1312(1996).
  26. J. E. Brown, H. Khodr, R. C. Hider, C. A. Rice-Evans, Structural Dependence of Flavonoid Interactions with Cu<sup>2+</sup> ions: implications for their antioxidant properties. *Biochem. J.* Mar 15;330(Pt 3):1173-8 (1998).
  27. B. Haveston, Flavonoids, A Class of Natural Products of High Pharmacological Potency, *Biochem. Pharmac.* **32**, 1141-1148(1983).
  28. Saskia A. B. E. van Acker, Georgette Plemper van Balen, Dirk-Jan van den Berg, Aalt Bast, and Wim J. F. van der Vijgh, Influence of Iron Chelation on the Antioxidant Activity of Flavonoids, *Biochem. Pharmac.* **56**, 935-943(1998).
  29. Saskia A. B. E. van Acker, Dirk-Jan van den Berg, Michel N. J. L. Tromp, Desiree H. Griffioen, Wout P. van Bennekom, Wim J. F. van der Vijgh and Aalt Bast, Structural Aspects of Antioxidant Activity of Flavonoids, *Free Radic. Biol. Med.* **20**, 331-342(1996).
  30. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecule", Chapman and Hall, London, U. K., p. 108(1975).
  31. *ibid.*, pp. 72-73.
  32. *ibid.*, p. 164.
  33. *ibid.*, p. 74.
  34. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 2, Pergamon Press, New York, U. S. A., p. 305(1987).
  35. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry" 3rd. ed., Harper & Row, New York, U. S. A., pp. 42, 48-49, 73-74(1983).
  36. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 6, Pergamon Press, New York, U. S. A., p. 823(1987).
  37. F. Lucas, J. T. B. Shaw, and S. G. Smith, "Advanced Protein Chemistry" vol. 13, p. 225(1958).
  38. J. E. Park, Ph. D. Thesis, "Studies on the Synthesis of Polymeric Chelate Resins and their Analytical Application", Dept. of Chemistry, Graduate School, Taegu University, Korea, p. 62(1993).
  39. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 2, Pergamon Press, New York, U. S. A., p. 759(1987).
  40. *ibid.*, p. 740.
  41. R. S. Asquith, "Chemistry of Natural Protein Fiber", Plenum Press New York, U. S. A., p. 56(1977).
  42. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry" 3rd. ed., Harper & Row, New York, U. S. A., p. 316(1978).
  43. *ibid.*, p. 314.
  44. 北條舒正, "續絹絲ノ構造", 信州大學纖維學部, 上田市, 日本, p. 213(1980).
  45. A. L. Lehninger, "Principles of Biochemistry", Worth Publishing Inc., New York, U. S. A. p. 155(1982).
  46. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 2, Pergamon Press, New York, U. S. A., p. 305(1987).
  47. D. Banerjea, "Coordination Chemistry", Tata McGraw-Hill, New Delhi, India, p. 161(1993).
  48. *ibid.*, pp. 177-178(1993).
  49. Saskia A. B. E. van Acker, Georgette Plemper van Balen, Dirk-Jan van den Berg, Aalt Bast, and Wim J. F. van der Vijgh, Influence of Iron Chelation on the Antioxidant Activity of Flavonoids, *Biochem. Pharmac.* **56**, 935-943(1998).
  50. J. E. Park, Ph. D. Thesis, "Studies on the Synthesis of Polymeric Chelate Resins and their Analytical Application", Dept. of Chemistry, Graduate School, Taegu University, Korea, p. 45(1993).



51. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 2, Pergamon Press, New York, U. S. A., p. 774(1987).
52. Saskia A. B. E. van Acker, Marcel J. de Groot, Dirk-Jan van den Berg, Michel N. J. L. Tromp, Gabrielle Donne-Op den Kelder, Wim J. F. van der Vijgh and Aalt Bast, A Quantum Chemical Explanation of the Antioxidant Activity of Flavonoids, *Chem. Res. Toxicol.*, **9**, 1305-1312(1996).
53. Saskia A. B. E. van Acker, Dirk-Jan van den Berg, Michel N. J. L. Tromp, Desiree H. Griffioen, Wout P. van Bennekom, Wim J. F. van der Vijgh and Aalt Bast, Structural Aspects of Antioxidant Activity of Flavonoids, *Free Radic. Biol. Med.* **20**, 331-342(1996).
54. G. Cao, E. Sofic, and R. L. Prior, Antioxidant and Prooxidant Behavior of Flavonoids: Structure-Activity Relationships, *Free Radic. Biol. Med.* **22**, 749-760(1997).
55. Paul cos, LI Ying, Mario Calomme, Jia P. Hu, Kanyanga Cimanga, Bart Van Poel, Luc Pieters, Arnold J. Vlietinck, and Dirk Vanden Berghe, Structure-Activity Relationship and Classification of Flavonoids as Inhibitors of Xanthine Oxidase and Superoxide Scavengers, *J. Nat. Prod.*, **61**, 71-76(1998).
56. B. Havestn, Flavonoids, A Class of Natural Products of High Pharmacological Potency, *Biochem. Pharmac.* **32**, 1141-1148(1983).
57. L. J. Wilcox, N. M. Borradaile, and M. W. Huff, Antiatherogenic Properties of Naringenin, A Citrus Flavonoid, *Cardiovascular Drug Reviews*, **17**, 160-178(1999).
58. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry" 3rd. ed., Harper & Rowl, New York, U. S. A., p. 312(1978).
59. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 2, Pergamon Press, New York, U. S. A., p. 744(1987).
60. D. Banerjea, "Coordination Chemistry", Tata McGraw-Hill, New Delhi, India, p. 162(1993).
61. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry" vol. 6, Pergamon Press, New York, U. S. A., pp. 816-817(1987).