

〈研究論文(學術)〉

반응형 음이온화제의 정전기적 인력에 의한 베르베린 색소의 염착성 향상

김태경·윤석한·임용진^{*1}·손영아^{**}

한국염색기술연구소 염색연구팀
^{*}경북대학교 공과대학 염색공학과
^{**}충남대학교 신소재공학부 섬유공학과
(2003. 10. 20. 접수/2003. 11. 6. 채택)

Dyeability Improvement of Berberine Colorant by Electrostatic Attractive Force of a Reactive Anionic Agent

Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, Yong-Jin Lim^{*}, and ¹Young-A Son^{**}

Textile Dyeing Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

^{*}Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

^{**}Department of Textile Engineering, Chungnam National University

(Received October 20, 2003/Accepted November 6, 2003)

Abstract—To be dyed with cationic Berberine, the cotton fiber was modified with reactive anionic agent. The Berberine, a natural cationic colorant of pure yellow, is the major component of Amur Cork tree extract and also can be employed as a natural antimicrobial agent due to its characteristic of cationic quaternary ammonium salt.

By LC/MS analysis, it became obvious that the Berberine was contained in Amur Cork tree extract as a major color component. The adsorption of the Berberine on the cotton fabrics pretreated with the anionic agent was greatly increased comparing to that of untreated fabric. Because the anionic agent was colorless, it did not cause unintended color change of the dyeings. The dyed fabric with the Berberine has strong antimicrobial activity showing 99.5% of reduction of bacteria against *Staphylococcus aureus*.

Keywords : Anionic agent, Cotton, Amur Cork tree, Berberine, Antimicrobial agent

1. 서 론

전통적인 방법에 의존하던 천연염색이 비교적 최근에 와서 체계적인 많은 연구를 통해 그 염색 메카니즘 등이 밝혀지면서, 과학적이고 현대화된 기술로 발전하게 되었다¹⁻⁵⁾. 그럼에도 불구하고 대부분의 연구는 염색온도, 시간, pH 등 비교적 단순한 변수들에 대한 최적 조건을 찾아내고, 매

염 등에 의한 색상변화를 측정하는 정도가 주를 이루고 있다.

천연염색에 관한 연구가 한 단계 더 진보하기 위해서는 염착성이 낮은 섬유에 대한 염착성을 높이거나, 낮은 건뢰도를 실용적이고 합리적인 방법으로 향상시키고 또한 기존의 합성염료들이 가지지 못하는 천연염료 특유의 약리작용이나 기능성 등을 활용하는 방향으로 연구가 진행되는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 이러한 관점에서 황벽추출색소

¹Corresponding author. Tel. : +82-42-821-6620; Fax.: +82-42-823-3736; e-mail : yason@cnu.ac.kr

에 대해서 검토하였다. 황벽은 운향과에 속하는 낙엽성 교목인 황벽나무의 코르크층을 벗긴 후 그 내피를 건조한 것으로서, 알칼로이드 성분인 베르베린을 주성분으로 함유하고 있다. 베르베린은 밝은 노란색의 색소로서 천연염료로는 드물게 카티온성의 염료이며, 따라서 4급 암모늄염계의 항균제와 유사하게 화학구조 내에 카티온을 띠는 질소 원자를 포함하고 있으므로(Fig. 1) 항균성을 가지는 것으로 알려져 있다³⁻⁵⁾.

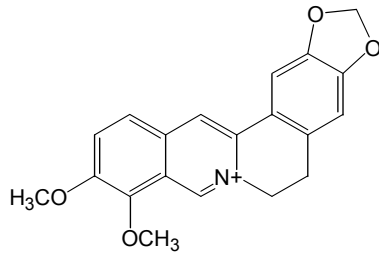


Fig. 1. Chemical structure of Berberine.

그러나 베르베린은 실크나 양모와 같은 단백질 섬유에는 염착성이 우수하나 면직물과 같은 셀룰로오스 섬유에는 거의 염착성이 없다²⁶⁾. 이는 단백질 섬유에는 카르복실기(-COOH)와 같은 음이온기가 다수 존재하므로 여기에 카티온성인 베르베린이 쉽게 염착이 이루어지나 셀룰로오스 섬유에는 그러한 음이온기가 존재하지 않기 때문이다. 그러나 섬유의 생산량이나 소비량, 용도 등을 고려해 볼 때, 면직물과 같은 셀룰로오스 섬유에 대한 적용성을 높이는 것이 실용적으로 바람직하다고 생각된다.

면직물에 카티온성인 베르베린을 염착시키는 것은 면직물에 음이온기를 부여하므로써 가능해지는데, 이와 관련하여 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 하는 반응형 음이온화제를 합성하였으며, 이 반응형 음이온화제의 합성과 그 특성에 대해서는 전보⁷⁾에 발표한 바 있다. 이러한 방법에 의해 면직물을 음이온화시키고, 음이온화된 면직물에 황벽추출색소인 베르베린을 사용하여 염색시킴으로써 베르베린의 염착성을 향상시키고, 이와 함께 베르베린에 의한 항균성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

면직물은 KS K 0905 에 규정된 시험용 표준백

포를 사용하였으며, 황벽은 한약재로 사용되는 것을 충분히 자연건조된 상태로 사용하였다. 기타 시약들은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 반응형 음이온화제의 합성⁷⁾

0.016mole(1.70g)의 탄산나트륨을 48ml의 증류수에 먼저 용해시키고 여기에 0.03mole(5.20g)의 sulfanilic acid를 용해시킨다. 이 용액(용액 1)을 0~5℃로 냉각시킨다.

0.03mole(5.53g)의 cyanuric chloride를 40ml의 아세톤에 용해시키고, 이 용액을 90g의 분쇄된 얼음이 들어있는 90ml의 증류수에 첨가한다. 2N의 염산수용액 0.6ml를 첨가하여 pH를 1~2로 조절하고 0~5℃로 냉각, 유지시킨다(용액 2).

교반하면서 용액1을 용액2로 천천히 첨가한 후, 20% 탄산나트륨 수용액을 적하하여 pH를 6으로 조절한다. 반응이 진행되면 백색의 고체가 석출되기 시작하며, 0~5℃로 유지하면서 60분간 교반하여 반응을 종결한다. 얻어진 백색의 고체 생성물을 흡인여과하고 여과지상에 남은 백색 생성물을 소량의 증류수를 사용하여 1차 수세하고, 다시 아세톤으로 수회 세척하여 미반응물을 완전히 제거한다. 여과수세된 생성물을 실온에서 감압 건조하였으며, 이때 얻어진 생성물은 8.11g으로써 수율은 79%였다.

2.3 면직물에 대한 음이온화제 처리

반응형 음이온화제 10% owf를 사용하여, 10g/L의 탄산나트륨과 100g/L의 황산나트륨을 포함하는 욕비 1:20의 처리액내에서 30℃에서 1시간 동안 처리하였다. 처리한 후 시료는 90℃의 증류수로 10분간 수세한 후, 다시 3회 냉수세하여 미고착 음이온화제를 제거한 후 건조하였다.

2.4 황벽색소의 추출

건조 황벽 100g을 1L의 증류수를 사용하여 70℃에서 2시간 동안 추출하였다. 추출액을 감압여과하여 불용성의 불순물을 제거하고, 회전증발농축기를 사용하여 200mL로 농축시킨 후 동결건조하여 18g의 분말을 얻었다.

2.5 황벽추출물의 분석

황벽추출물 내의 베르베린 색소성분을 확인하기 위해 LC/MS(Hewlett Packard, series 1100) 분석

을 실시하였다. 황벽추출물을 메탄올에 용해시킨 후, 역상칼럼인 HP Eclipse® XDB-C18(4.6×150mm, 3.5µm)을 사용하여 분리하였다. 이동상은 물과 메탄올을 사용하였는데, 초기에는 물 100%로 시작하여 15분후 메탄올이 100%가 되는 gradient mode로 설정하였으며, flow rate는 1.0ml/min으로 하였다. 칼럼을 통해 분리된 각 성분들은 MS로 주입되면서 질량분석스펙트럼이 얻어지는데, 이때 MS의 조건은 API-ES positive mode로 하였으며, fragmentor는 120V로 설정하여 분석하였다

2.6 황벽추출색소에 의한 염색

음이온화된 면직물에 기본적으로 황벽추출색소 20% owf를 사용하여 욕비 1:30의 염욕 조건으로 30℃에서 1시간 동안 염색하였다. 단 각각의 염색 조건별 염착성 조사를 위한 실험에서는 필요에 따라 염색조건을 변화시키면서 염색하였다. 염색이 끝난 시료는 3회 냉수세한 후 건조하였다.

2.7 탄닌산 처리

황벽추출색소의 염착성에 대한 음이온화제의 효과를 비교검토하기 위해, 탄닌산(Aldrich, M.W. : 1701.23)으로 선매염한 시료에 대한 황벽추출색소의 염착을 실시하였다. 10%, 30%, 50% owf의 탄닌산을 사용하여 욕비 1:20의 조건으로 40℃에서 1시간 동안 처리하였다. 처리가 끝난 시료는 3회 냉수세하여 건조하였다.

2.8 시료의 측색

염색시료는 측색기인 datacolor SF 600 plus를 사용하여 색채와 색차를 측정하였으며, 380~720nm의 파장영역에서 10nm 간격으로 측정된 K/S를 합하여 Total K/S로 나타내었다.

2.9 견뢰도 시험

음이온화 후 황벽추출색소로 염색한 시료의 각종 견뢰도를 조사하였다. 세탁견뢰도는 KS K 0430 A-1, 땀견뢰도는 KS K 0715, 마찰견뢰도는 KS K 0650, 일광견뢰도는 ISO 105 B02(Xenon arc lamp), 드라이클리닝 견뢰도는 KS K 0644, 그리고 염소수에 대한 견뢰도는 KS K 0725에 준하여 실시하였다.

2.10 항균성 시험

음이온화 후 황벽추출색소로 염색한 시료의 항

균성은 AATCC Test Method 147-1998 및 100-1999법에 준하여 각각 세균저지대(Zone of inhibition)와 균감소율(percent reduction of bacteria)을 조사하였다. 사용된 균은 *Staphylococcus aureus*와 *Klebsiella pneumoniae*였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 디클로로트리아진계 반응형 음이온화제의 합성경로와 이 합성 음이온화제의 셀룰로오스 섬유에 대한 반응메카니즘을 나타내었다. 같은 물수의 sulfanilic acid와 cyanuric chloride를 저온에서 반응시켜 백색 고체의 음이온화제를 합성하였다. 이 음이온화제는 셀룰로오스와 저온에서도 쉽게 공유결합을 형성함으로써 우수한 내구성의 음이온기(-SO₃⁻)를 섬유에 부여한다⁷⁾. 이와 같이 음이온화시킨 면직물에 황벽추출색소를 사용하여 조건별 염착성과 견뢰도 및 항균성을 조사하였다.

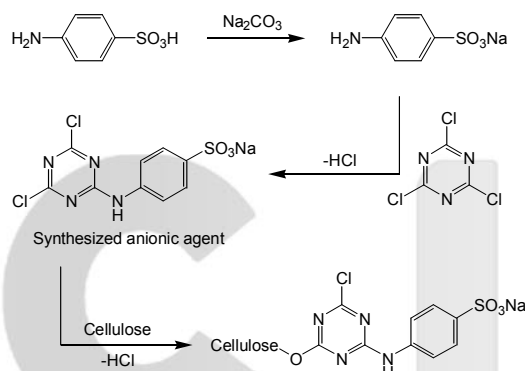
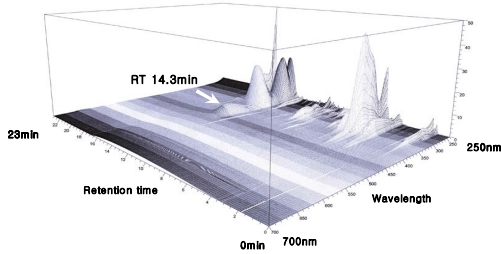


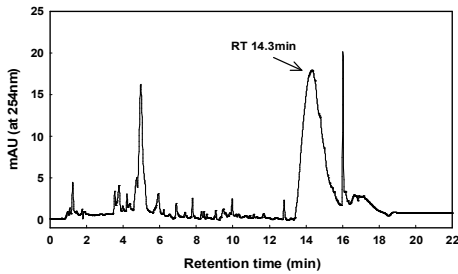
Fig. 2. Synthesis scheme of the anionic agent and its reaction with cellulosic fibers.

황벽으로부터 추출하여 동결건조한 색소혼합물에 대해 LC/MS 분석을 실시하여 베르베린의 함유여부를 확인하였다. Fig. 3은 황벽추출물이 HPLC에 의한 분리된 것으로서 a)는 각 분리성분의 UV/Vis. spectrum과 retention time(RT)을 동시에 확인할 수 있는 3D spectrum이다. 천연물이므로 많은 성분이 추출되었음을 확인할 수 있는데, 대부분의 성분이 가시광선 부분에서는 흡수가 거의 없고 자외선 영역에서만 흡수를 나타내는데 비해, RT 14.3min에서 나타나는 성분은 약 430nm 부근에서 뚜렷한 흡수피크를 보임으로써 노란색을 띠는 색소성분임을 알 수 있다. a)를 retention time에 대해서만 나타낸 것이 b)로서 역시 RT 14.3min에서 큰

피크가 보이며, 피크의 면적으로 보아 황벽추출물에서 가장 많은 양을 차지하는 성분임을 알 수 있다. Fig. 3의 a)와 b)를 종합해 보면, 황벽추출물중 RT 14.3min에서 나타나며 최대흡수파장이 430nm인 물질이 노란색을 띠고, 그 함량도 가장 큰 것으로 보아 알려진 바와 같이 이 성분이 카티온성의 천연색소인 베르베린임을 짐작할 수가 있다.



a) HPLC 3D spectrum



b) HPLC 2D spectrum at 254nm

Fig. 3. HPLC analysis of the Amur Cork tree extracts.

이러한 사실을 더욱 명확히 입증하기 위해, MS 분석을 실시하였다. LC/MS의 특성상 LC를 통해 빠져나온 각 분리성분들은 곧바로 MS로 주입되면서 성분들의 질량분석스펙트럼이 얻어진다. Fig. 4는 RT 14.3min의 성분이 MS로 주입되면서 얻어진 MS 분석결과로서 positive mode에서 아주 높은 강도로 4개의 큰 질량피크가 나타났다. LC/MS의 MS에서는 일반적으로 API-ES 방식을 사용하는데 이 방식에서는 positive와 negative의 두 가지 mode가 있다. 이중 positive mode는 일반적으로 양이온이나 양이온성의 물질들이 감도 높게 검출되고, negative mode에서는 음이온이나 음이온성의 물질들이 감도 높게 검출된다. RT 14.3min의 성분은 positive mode에서 아주 높은 강도로 검출되었으

로 이 성분이 양이온성 물질임을 뒷받침하기도 한다. 4개의 큰 질량피크는 각각 m/z가 336, 321, 306, 292로서 이중 m/z 336이 가장 크게 나타났다. Fig. 1의 베르베린의 화학구조에서도 알 수 있는 바와 같이 베르베린의 exact mass가 336으로서 RT 14.3min의 성분이 바로 베르베린임을 확인하였다. 이와 더불어 m/z 321, 306, 292에서 나타나는 작은 피크들은 베르베린이 MS 내에서 fragment된 성분들로서 이들에 대해서는 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서도 나타낸 바와 같이 m/z 321은 베르베린 분자에서 메틸기(-CH₃) 하나가 빠지면서 생성된 것이고, m/z 306은 두 개의 메틸기, 그리고 m/z 292는 두 개의 메틸기와 하나의 메틸렌기(-CH₂-)가 빠지면서 생성된 것이다. 이러한 현상은 MS 분석결과에서 자주 나타나는 현상으로 ether기의 산소원자의 결합이 inductive cleavage에 의해 fragment되는 현상이다⁸⁾. 이상의 결과로부터 황벽추출물내에 다량의 베르베린이 함유되어 있음을 확인할 수 있다.

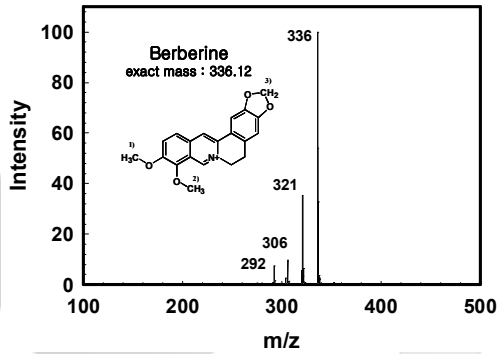


Fig. 4. MS spectrum of Berberine(RT 14.3min).

Table 1. Fragmentation of Berberine in MS

m/z	Fragmented forms	Calculation
336	M(Berberine)	336
321	M-CH ₃ ¹⁾ or 2)	336-15
306	M-2CH ₃ ¹⁾ and 2)	336-2×15
292	M-(2CH ₃ +CH ₂) ³⁾	336-(2×15+14)

음이온화된 면직물에 대한 베르베린의 염색성을 조사하기 위해 온도별, pH별 염색성과 염색속도 및 빌드업성을 조사하였다. 먼저 온도별 염색속도를 조사하기 위해 30~90℃의 온도구간에서 1

시간 동안 염색하였다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 낮아질수록 베르베린에 의한 색농도(K/S)는 증가한 것으로 나타났다. 이는 베르베린이 일반적인 상업용 합성염료에 비해 분자량이 비교적 작으므로 저온에서도 쉽게 셀룰로오스 섬유 내부로 확산되어 들어갈 수 있으며, 또한 베르베린의 염착이 면직물에 도입된 음이온기와 베르베린의 양이온간의 정전기적 인력에 의한 흡착이 주를 이루기 때문인데, 이러한 흡착은 열역학적으로 볼 때 저온일수록 유리하고 고온일 경우는 흡착속도는 빨라질 수 있으나 최종 흡착량은 감소할 수 있기 때문이다⁹⁾. 이후의 실험에서는 베르베린의 염색온도를 30°C로 하였다.

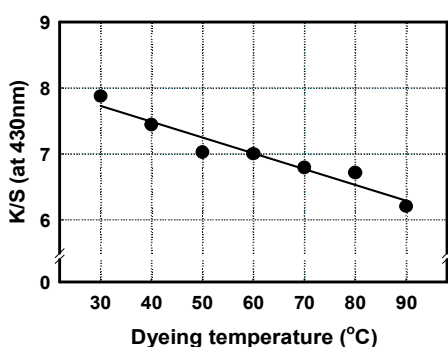


Fig. 5. The effect of dyeing temperature on dyeability of the Berberine on to the cotton fabrics treated with anionic agent.

Fig. 6은 음이온화제 처리 면직물에 대한 베르베린의 pH별 염색성을 나타낸 것이다. 초산과 탄산나트륨을 사용하여 pH 3~11까지의 범위내에서 염색성을 조사하였다. 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 산성영역 보다는 알칼리 영역으로 갈수록 베르베린의 염착성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 개질 면직물상의 음이온성 염(-SO₃Na⁻)의 해리와 관련지어 설명할 수 있다. 즉 설펜산기의 나트륨염(-SO₃Na⁻)은 염욕속에서 설펜산기의 음이온(-SO₃⁻)과 나트륨 이온(Na⁺)으로 완전히 해리된다. 그러나 산성영역에서는 음이온기의 일부는 protonation에 의해 설펜산기(-SO₃H)로 될 수 있는데, 이때 설펜산기는 나트륨염의 형태(-SO₃Na)에 비해 해리도가 상대적으로 약하기 때문에 결과적으로 알칼리 염욕에서 개질 면직물상에 존재하는 유효 음이온기의 수는 산성 염욕에서 존재하는 수보다

많으며, 따라서 알칼리 염욕에서의 베르베린의 염착성이 높다고 생각된다. 따라서 이후의 실험에서는 염욕의 pH를 11로 하였다

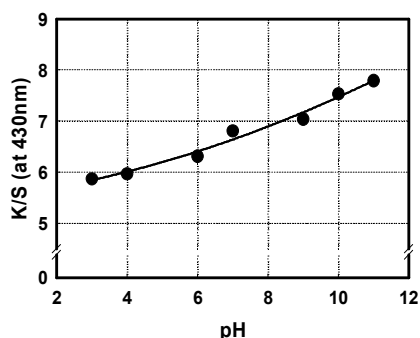


Fig. 6. The effect of pH on dyeability of the Berberine on to the cotton fabrics treated with anionic agent.

다음은 베르베린의 염색속도로서 150분까지의 염색시간내에서의 염착성을 조사하였다. Fig. 7에서 보면, 염색시료의 색상강도인 K/S가 염색초기 10분까지 급격히 증가하다가 그 이상으로 갈수록 색상강도가 다소 약해지는 것을 알 수 있다. 여기서 다소 특이할 만한 현상이 나타나는데, 염색시료를 육안으로 관찰시 거의 60분까지 색상이 진해지는데 이는 K/S의 측정치와는 다소 상이한 결과이다. 이러한 육안 관찰의 결과를 반영하기 위해 측색 전파장(380~720nm)의 범위에서 얻어진 반사율을 합한 값의 역수($1/\sum R$)를 구해서 플롯한 결과 육안 관찰의 경향과 거의 일치함을 확인하였다. 물론 K/S 또한 염색시료의 반사율에 반비례하는 개념의 값으로서 겉보기 색상의 강도에 비례하는 수치로 나타난 것이긴 하지만 본 실험과 같은 일부 경우에는 육안관찰의 경향과 상이한 경우가 발생하였으므로 $1/\sum R$ 의 개념을 별도로 도입하여 사용하였다. K/S와 $1/\sum R$ 의 결과를 서로 상호보완적으로 반영하여 개질 면직물에 대한 베르베린의 적정 염색시간을 40분으로 하였다.

음이온화제로 처리한 면직물에 대한 베르베린의 빌드업성을 알아보기 위하여 황벽추출물을 150% owf까지 사용하여 염착성을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 실험의 범위내에서는 다소나마 지속적으로 증가하고 있으나 약 20% owf까지는 급격하게 증가하다가 20~50%

owf를 넘어서면서 증가가 완만해지며 100% owf 정도에서는 거의 최대염착성을 보이고 있다.

일반적으로 카티온 염료를 면직물에 염색하기

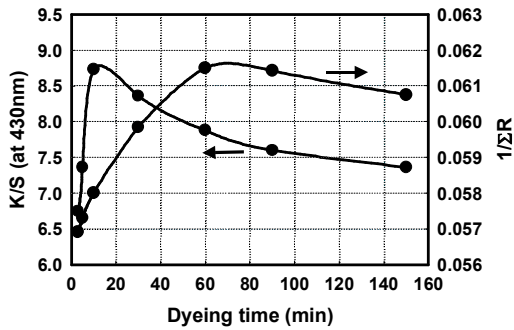


Fig. 7. Dyeing rate of the Berberine on to the cotton fabrics treated with anionic agent.

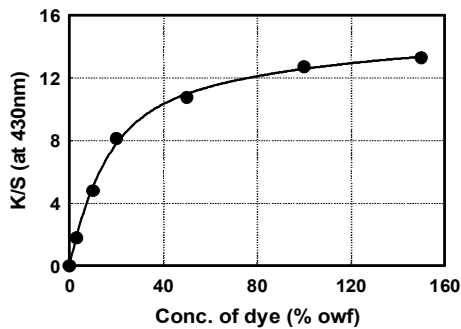


Fig. 8. Build-up of the Berberine on to the cotton fabrics treated with anionic agent.

Table 2. Colorimetric data of the sample fabrics

Treatment	L*	a*	b*	C	H	ΔE	K/S	
							430nm	Total
Untreated	97.34	-0.57	1.07	1.21	118.14	-	-	0.13
AA 10% owf	97.13	-0.51	1.12	1.23	114.96	0.2	-	0.16
TA 10% owf	95.44	-0.10	3.85	3.85	91.55	3.4	-	0.53
TA 30% owf	94.57	0.32	6.18	6.19	87.06	5.9	-	0.89
TA 50% owf	93.97	0.59	7.11	7.13	85.28	7.0	-	1.10
Untreated - Dyed	97.09	-11.75	30.12	32.33	111.32	31.1	0.36	2.92
AA 10% - Dyed	91.81	-10.08	88.18	88.75	96.52	87.8	8.27	68.74
TA 10% - Dyed	88.60	-6.55	35.52	36.12	100.45	36.0	0.78	8.43
TA 30% - Dyed	84.46	-5.71	45.91	46.26	97.10	46.9	1.64	17.49
TA 50% - Dyed	83.96	-5.53	48.93	49.24	96.45	49.9	1.93	20.21

AA : Anionic agent, TA : Tannic acid

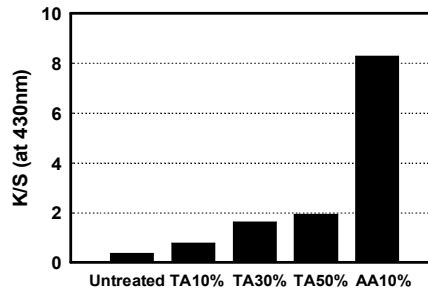


Fig. 9. The comparison of the effect of tannic acid and anionic agent pretreatment on the dyeability of Berberine on to the cotton fabrics.

위해서는 탄닌산으로 선매염을 한 후 염색하는 방법이 많이 이용되어 왔다¹⁰⁾. 본 실험에서 합성된 음이온화제의 성능을 탄닌산 선매염의 경우와 비교하기 위해서 탄닌산을 10%, 30% 50% owf 로 각각 선매염한 면직물에 대해 베르베린을 염색하고, 이를 음이온화제 10% owf 로 처리한 경우와 비교 검토하였다. Fig. 9에서도 알 수 있는 바와 같이 미처리 면직물에는 베르베린이 거의 염착이 되지 않으므로 K/S가 0.36인데 비해, 탄닌산 10%, 30%, 50% owf 로 각각 처리한 면직물의 경우는 K/S 가 0.78, 1.64, 1.93으로 다소 증가했다. 그러나 음이온화제 10% owf 로 처리한 면직물의 경우는 K/S 가 8.27로서 베르베린의 염착성이 아주 크게 증가하였다. 카티온성인 베르베린의 염착성이 면직물의 음이온화에 의해 크게 증가하였음을 확인할 수 있다. 탄닌산과 합성 음이온화제의 성능 차이 이외에

Table 3. The fastnesses of the cotton fabric dyed with Berberine after treated with anionic agent

Fastnesses to	Change in color	Staining						
		Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool	
Washing	3~4	3	4	3	4~5	4~5	2~3	
Perspiration	Acid	3~4	3	4	3	4~5	4	2~3
	Alkali	3~4	3	4	2~3	4~5	3~4	2~3
Dry cleaning	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	
Rubbing		Dry			Wet			
		4			3			
Chlorinated water		Concentration of active chlorine						
		20mg		50mg		100mg		
		4~5		4~5		4		
Light		1						

Table 4. The antimicrobial activity of the cotton fabrics dyed with Berberine after treatment with the anionic agent

Description	Antimicrobial activity to	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Percent reduction of bacteria	99.5%	28.2%
Zone of inhibition	4mm	0mm

또 다른 차이점은 탄닌산은 그 자체로 약간의 황갈색을 띠는 반면 본 합성 음이온화제는 색상을 전혀 띠지 않는다⁷⁾. 이러한 점은 이후의 염색공정에서 베르베린과 같은 밝은 염료의 색상을 전혀 변화시키지 않는다는 장점으로 볼 수 있다. 탄닌산의 경우에는 자체의 황갈색으로 인해 탄닌산 처리한 면직물도 약간의 황갈색을 띠게 되고 이 경우 염색시 염료의 색상이 변할 우려가 있다. 이를 검토하기 위해 탄닌산 10%, 30%, 50% owf 로 처리한 면직물, 음이온화제 10%로 처리한 면직물, 그리고 이들 처리 직물에 베르베린으로 염색한 직물들에 대해 색채와 색차를 측정하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서도 알 수 있는 바와 같이, 음이온화제로 처리한 경우(AA10%)는 미처리 직물의 경우와 거의 같은 측정치를 나타내고 있고 색차도 0.2로서 음이온화제 처리에 의한 색상변화가 전혀 없음을 나타내는 반면, 탄닌산으로 처리한 경우(TA10%, TA30%, TA50%)는 그 농도가 증

가함에 따라 명도(L*)값은 감소하고 a*와 b*값이 증가하는 것으로 보아 처리직물의 색상이 황갈색으로 점점 변해가고 미처리 직물에 대한 색차도 점점 커지는 것을 알 수 있다. 처리직물에 대해 베르베린으로 염색한 경우를 살펴보면 음이온화제로 처리후 염색한 경우(AA10%-dyed)에는 아주 밝은 노란색을 나타내는 반면, 탄닌산으로 처리후 염색한 경우(TA10%-dyed, TA30%-dyed, TA50%-dyed)에는 K/S가 낮아 색상강도는 약한데도 불구하고 명도(L*)값이 감소하므로 색상이 어두워지고 있으며, a*와 b*값의 변화 경향으로 보아 어두운 갈색기를 띠는 노란색임을 알 수 있다. 따라서 탄닌산을 이용하는 선매염의 방법에 비해 본 합성 음이온화제에 의한 방법은 카티온성 염료의 흡착성 뿐만 아니라, 염료의 색상보존성도 우수함을 알 수 있다.

Table 3은 음이온화제로 처리한 면직물을 베르베린으로 염색한 경우의 각종 견뢰도를 나타낸 것이다. 세탁이나 땀의 경우 변퇴색이 3~4 급이며 오염의 경우 양모섬유를 제외하면 3급 이상으로 나타났다. 드라이클리닝의 경우는 모두가 4~5 급으로서 아주 우수한 견뢰도 특성으로 보였으며, 마찰과 염소수에 대한 견뢰도도 비교적 양호한 견뢰도를 보였다. 단 일광의 경우는 1급으로서 아주 낮은 견뢰도를 보였는데, 이는 색소 자체의 구조와 관련된 특성으로서 천연염료의 경우 아주 일부의 경우를 제외하면, 일반적인 현상이다. 베르베린이 밝은 노란색의 천연염료임을 감안하면, 전체적으로 비교적 양호한 견뢰도를 나타냈다고 할 수 있다.

앞에서도 언급한 바와 같이 베르베린은 화학구조 내에 카티온을 띠는 질소원자를 함유하고 있으므로 4급 암모늄염계의 유기항균제와 같이 항균특성을 나타낼 것으로 생각되어 개질 면직물에 베르베린으로 염색한 시료의 항균성을 조사하였다. 일반적으로 미생물의 세포벽은 음이온으로 대전되어 있으므로 항균제의 양이온기에 미생물이 정전기적으로 끌려가서 접촉함과 동시에 세포막중의 인지질 극성화로 세포막 조직의 균형이 깨지면서 파괴되는 것으로 이해되고 있다¹¹⁻¹³. Table 4에 보면 *Staphylococcus aureus* 와 *Klebsiella pneumoniae*에 대해 균감소율(percent reduction of bacteria) 과 세균저지대(Zone of inhibition)를 조사한 결과 *Klebsiella pneumoniae*에 대해서는 아주 약한 항균작용만 나타내었으나, *Staphylococcus aureus*에 대해서는 99.5%의 균감소율과 평균 4mm의 세균저지대를 나타내어 우수한 항균성을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

카티온성의 천연색소인 베르베린을 면직물에 염착시키기 위해 반응성 음이온화제를 사용하여 면직물을 음이온화시키고, 각종 염색조건에 따른 베르베린 색소의 염착성을 검토하였다. 또한 LC/MS 분석을 통하여 황벽추출물내의 베르베린의 함유여부를 조사하였다. 그 결과 황벽추출물내에서 가장 많은 함량을 나타내고 밝은 노란색을 띠는 물질이 베르베린임을 확인하였으며, 미처리 직물에 비해 음이온화제로 처리한 직물의 경우에는 카티온인 베르베린의 염착성이 아주 크게 증가하였다. 또한 탄닌산과의 성능비교를 통해서 음이온화제의 베르베린 염착성능이 아주 우수함을 알 수 있었으며, 본 음이온화제의 경우는 탄닌산과는 다르게 염료자체의 색상도 전혀 변화시키지 않음을 알 수 있었다.

염색물의 견뢰도 시험에서는 일광견뢰도를 제외하면 대부분 3급 이상으로 천연염료임을 감안하면 비교적 양호한 견뢰도를 나타내었다. 베르베린으로 염색한 직물의 항균성을 조사한 결과 *Staphylococcus aureus*에 대해서는 우수한 항균작용을 나타내었다.

참고문헌

1. D. J. Hill, Is there a future for natural dyes, *Rev. Prog. Color.*, **27**, 18~25(1997).

2. H. I. Kim and S. M. Park, A study on natural dyeing(2) - Dyeing of modified cotton fabric with Amur Cork tree, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**, 172~179(2001).
3. H. S. Lee, Y. E. Eom and D. O. Eom., Narrowbore high performance liquid chromatography of berberine and palmatine in crude drugs and pharmaceuticals with ion-pair extraction using cobalt thiocyanate reagent, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **21**, 59~63(1999).
4. K. J. Yong, I. H. Kim and S. W. Nam, Antibacterial and deodorization activities of cotton fabrics dyed with Amur Cork tree extracts, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **11**, 9~15 (1999).
5. S. Y. Han and S. C. Choi, Antibacterial characteristics of the extracts of yellow natural dyes, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**, 315~322(2000).
6. 경북대 염색가공기술연구소, "천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발", 산업자원부, pp.569~572(2000).
7. T. K. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, and Y. A. Son, The synthesis of reactive dichloro-s-triazinyl anionic agent for cellulose fibers and its application, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**, 294~300(2003).
8. F. W. McLafferty and F. Turecek, "Interpretation of Mass Spectra, 4th edition", University Science Books, California, pp.64~65(1993).
9. V. Thomas, "The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd edition", Oliver and Boyd, London, p.117 (1954).
10. 남성우, 서보영, 이대수, "염료화학", 보성문화사, pp.95~96(1998).
11. 심재윤, "디메틸 디알릴 암모늄염계 고분자의 합성 및 그 항균성에 관한 연구", 경북대학교 공학석사학위논문, pp.30~34(1998).
12. W. H. Park and W. S. Ha, "Cellulosics: Chemical, Biomedical and Material Aspects", Ellis Horwood, London, p.375(1993).
13. H. Seo, "Advances in Chitin and Chitosan", Elsevier Applied Science, New York, p.34(1992).