

가자열매 추출물을 이용한 단백질 섬유의 염색과 항균효과

남기연 · 이정순[†]

충남대학교 의류학과

Dyeing Property and Antimicrobial activity of Protein Fiber Using Terminalia chebula Retzius Extract

Ki Yeon Nam and Jung Soon Lee[†]

Dept. of Clothing and Textiles, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Abstract : The purpose of this study was to investigate the dyeing properties and anti-microbial ability of silk and wool fabrics dyed with Terminalia chebula Retzius(TCR) extract using two extraction solvent, hot water and methanol. Dyeing properties of fabrics were studied by investigating the characteristics of colorant, changes in dye uptake under different dyeing conditions, and by investigating color change when mordants were applied. Also, color fastness, and antimicrobial activity of dyed fabrics were estimated. Regardless of extraction solvent type, colorant showed maximum absorption wavelength at 280 nm and 578 nm, which implied that tannin was the major pigment component of TCR. Also, through FT-IR spectrum result, it was confirmed that tannin of TCR methanol extract was hydrolysable tannin. But for the hot water extract, it was only assumed that its tannin was condensed tannin. Fabric dyed with hot water solvent extract showed higher dye uptake than fabric dyed with methanol solvent extract, dye uptake increasing by higher concentration of the dye, longer dyeing time and higher dyeing temperature. And the absorption curve between TCR extract and protein fiber was shaped in the form of Langmuir adsorption isotherm. Fabric dyed without mordant was yellow in color, and when dyed with mordant, fabric showed various colors depending on mordant types except Sn. Color fastness to washing was generally fine and color fastness to light was moderate. But color fastness to rubbing and dry cleaning was outstanding. Lastly, dyed fabrics showed very good antimicrobial activity of 99.9% against *Staphylococcus aureus* and *Kiebsiella pneumoniae*.

Key words : Terminalia chebula Retzius(가자열매), hot water and methanol extracts(열수와 메탄올 추출), hydrolysable tannin(가수분해형 탄닌), Condensed tannins(축합형 탄닌), antimicrobial activity(항균성)

1. 서 론

가자나무(Chebulic Myrobalan)는 사군자과의 낙엽교목으로 가려류이라고도 한다. 중국의학에서 언급된 것은 1061년이며, 티벳 의학에서는 ‘약 가운데 왕’이라 지칭하며 인간의 여러 가지 고통을 덜어준다 하여 불화에서 부처님의 손 안에 이 열매를 그리기도 한다. 인도 북부와 미얀마가 원산지이고 인도, 중국, 인도차이나 등지에 분포한다. 높이 15~30 m이고, 잎은 긴 타원형으로 마주나며 끝이 뾰족하다. 6~8월에 황백색의 꽃이 수상꽃차례로 피며 열매를 가자라 하는데 치자와 비슷하게 여섯 모가 진 갈색의 핵과로 초가을에 익는데, 난형이며 길이 25~30 mm, 지름 15~25 mm이다. 과즙에서는 황색의 염료를 추출하는데, 이것을 미로발란(myrobalan)이라 하고, 광목을 겹겹 염색하거나 가죽을 무두질하는 데 이용한다. 재목은 가구를 만

드는 데에 쓴다(Min et al., 2011). 가자의 성숙한 열매에서 씨를 제거하고 과육을 말린 것을 가자육이라고 한다. 가자육(Terminalia chebula Retzius)은 한방에서 오래전부터 약재로 사용되고 있는데 예전부터 세균성 장내질환에 자주 사용되는 생약으로 주로 위장이 약하고 기능이완의 팽창, 이질, 설사 등 주로 장내 미생물에 대한 항균작용 및 항바이러스에 대한 효과가 우수한 것으로 알려져 있다(as cited in Kang et al., 2005).

가자열매에는 20~40%의 tannin이 함유되어 있는데(Lee, 2004), 그 성분에 대해서 Lee et al.(1995)은 메탄올로 추출된 가자의 탄닌은 가수분해형 탄닌으로 이와 관련된 화합물에는 gallic acid, 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl-β-D-glucopyranose, chebulagic acid, chebulinic acid을 보고하였고, 다른 연구자들은(“Haritaki”, 2005; Saleem et al., 2002) 가자의 주된 화합물은 triterpene 중 argunglucoside I, arjungenin, chebuloside I 그리고 II가 있으며 coumarin과 결합된 chebulin, 또 polyphenol 화합물 중 ellagic acid, 2, 4-chebulyl-β-D-glucopyranose, chebulinic acid, gallic acid, ethyl gallate, punicalagin, terflavin A, terchebin, luteolin, tannic acid 등을 함유하고 있다고 보고한 바 있다. 특

[†]Corresponding author; Jung Soon Lee
Tel. +82-42-821-6830, Fax. +82-42-821-8887
E-mail: jungsoon@cnu.ac.kr

히 chebulinic acid는 잘 익은 과육에서 분리된 페놀성 화합물이다(Lee et al., 2010).

지금까지 가자에 대한 연구는 대부분 임상학적 연구나 약리학적 연구 및 항산화성에 대한 연구가 주로 진행되어 왔는데, 항암활성(Saleem et al., 2002), 항당뇨활성(Sabu & Kuttan, 2002), 항돌연변이활성(Kaur et al., 2002), 항균활성(Malekzadeh et al., 2001), 충치 예방효과(Jagtap & Karkera, 1999) 등 다양한 생리활성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있으며, 가자추출물의 화장품성분으로서의 천연방부제 이용가능성이 보고되기도 했다(Koo & Kim, 2011).

가자열매는 탄닌을 다량함유하고 있으면서 황녹색 색소를 포함하고 있기 때문에 무매염 염색포의 색상이 아름다울 뿐만 아니라 가격이 저렴하고 구입하기가 쉬운 장점으로 최근 들어 천연염색의 염료로서 실용성과 경제적인 면에서 매우 부각되고 있다. 특히 가자 메탄을 추출물과 열수추출물의 우수한 항균효과가 보고되고 있어(Kang et al., 2005) 가자 추출물은 항균성을 지닌 기능성 천연염료로의 사용가능성이 높다. 또한 머리털 손상을 억제시키기는 효과도 있는 것으로 알려져(Korea Patent Application No.10-2000-7012075, 2000) 모발염색의 이용에도 유용할 것으로 기대된다. 가자의 염색성에 관한 연구로는 Han and Lee(2009)는 가자에서 추출된 시판 미로발판 분말을 이용하여 직물에 염색하여 염색성을 살펴보고, Kumbasar et al.(2009)은 다양한 단백질 섬유를 효소처리하여 가자의 염색성을 증진시키는 방법에 대하여 보고한 바 있으나 가자 열매의 추출용매에 따른 색소 특성과 염색성 그리고 항균성 염료로의 이용 가능성에 대한 연구는 찾아볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 가자열매를 증류수와 메탄올로 추출하여 추출물 성분의 자외·가시부 흡수스펙트럼과 FT-IR을 측정하여 색소의 추출거동과 추출용매 별 색소의 특성을 확인하고, 염액의 농도, 처리온도, 염색시간, 염욕의 pH, 매염제의 종류와 매염농도를 변화시켜 모직물과 견직물에 염색하여 염색포의 염착량 및 색상변화를 살펴보고, 실용성을 확인하기 위하여 염색견뢰도를 평가하였다. 또한 염색직물의 항균성을 평가하여 가자열매 증류수와 메탄올 추출물로 염색된 직물의 항균성을 지닌 기능성 천연염료로의 가능성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

염제로 사용한 가자열매는 시중 한약 재료상에서 구입하여 사용하였으며 직물시료는 100% 표준 모, 견직물을 정련 표백하여 사용하였으며 시료의 특성은 Table 1에 나타났다.

추출용매 별 가자의 염색특성을 살펴보기 위해 증류수(H₂O), 메탄올(CH₃OH)을 용매로 사용하였고, 염색용수로는 증류수를 사용하였다. 매염제로는 철(FeSO₄·7H₂O), 초산동(Cu(CH₃COO)₂·H₂O, 염화 제1주석(SnCl₂·2H₂O)을 사용하였다. 시약은 순도 1급을 사용하였고 실험에는 모두 3차 증류수를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics

Fabric	Fineness		Weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Fabric count warp×weft (5 cm×5 cm)	L
	Warp	Weft				
Wool	2/120's	1/60's	97±5	0.28±0.02	145×140	87.84
Silk	53denier	53denier	53±2	0.12±0.01	378×228	95.63

2.1. 가자열매 추출 및 성분분석

2.2.1. 열수추출

가자열매 200 g을 증류수 1 L에 넣고 100°C에서 1시간씩 3회 추출하여 합한 염액을 여과지로 여과한 후 회전증발농축기(RV10, IKA®, Germany)를 이용하여 온도 80~90°C, 회전 속도 250 rpm으로 감압여과 농축 후 진공, 건조하여 분말상의 염료를 사용하였다.

2.2.2. 메탄올추출

가자열매 200 g이 충분히 잠길 만큼 메탄올에 침지시켜 상온(ordinary temperature, 20±5°C)의 실온(room temperature)에서 40시간 침지하여 2회 반복 추출하여 여과지로 여과한 후, 회전증발농축기(RV10, IKA®, Germany)를 이용하여 온도 50~60°C, 회전속도 200 rpm으로 감압농축 후 진공, 건조하여 분말상의 염료를 사용하였다.

2.2.3. 가자열매 추출물의 자외·가시부 흡수스펙트럼(UV/Visible spectrum)

용매에 따른 가자열매 추출물의 색소성분의 특성을 살펴보기 위해 1.2.1에 의한 추출방법에 의해 추출된 열수와 메탄올 추출용액을 자외, 가시광선 분광광도계(UV/Visible spectrometer, shimadzu, UV-2450, Japan)를 이용하여 200~700 nm파장 범위에서 흡수파장을 측정하여 가자열매 색소의 흡광도 변화를 살펴보았다.

2.2.4. 가자열매 추출물의 적외선 흡수스펙트럼(FT-IR)

용매에 따른 가자열매의 추출물의 색소성분의 구조적 특성을 확인하기 위해 추출된 색소를 KBr판에 코팅시켜 적외선 분광광도계(FT-IR, FTS-175C, Cambridge, USA) 분석을 실시하였다.

2.3. 염색 및 염착량 측정

2.3.1. 염색 및 매염

가자열매 열수 추출물과 메탄올 추출물의 모, 견직물에 대한 염색특성을 살펴보기 위해 염색조건을 염료농도, 염욕 온도, 염

Table 2. Dyeing and mordanting conditions

Method	Conc. (% o.w.b)	Temp. (°C)	Time (min)	Liquor ratio
Dyeing	0.1~10	20~100	10~70	1: 50
Mordanting	0.3	50	30	1: 50

색시간, 매염제의 종류를 변화시켜 Table 2와 같은 조건으로 염색 및 후매염을 실시하였다. 열수추출물과 메탄올추출물 5%(o.w.b) 수용액의 pH는 각각 2.86, 3.05로 강한 산성성질을 나타내었다.

2.3.2. 염착량 및 표면색 측정

염색시료의 염착량과 색 측정을 위해 광원 D65, 관측시야 10° 시야에서 색차계(Color reader JS-555, C.T.S Corp., Japan)를 사용하여 400 nm에서 700 nm까지의 범위에서 흡광도를 측정하여 λ_{max} 400 nm에서 표면반사율을 측정한 후 다음의 Kubellka-Munk식에 의하여 K/S값을 산출하여 염색포의 염착량으로 하여 평가하였다. 색 측정은 3회 반복 측정하여 평균값을 산출하였으며 Munsell의 표색계 변환법으로 색의 3속성 값 색상 H(Hue) 명도V(Value), 채도C(Chroma)를 측정하고 CIE Lab 색차에 의하여 명도지수 L*, 색 좌표 지수 a*, b*의 값과 Munsell의 색의 3속성치 H, V/C를 구하였다.

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

K: absorption coefficient

S: scattering coefficient

R: reflectance coefficient(0 < R ≤ 1)

2.4. 염색견뢰도

가자열매 열수 추출물과 메탄올 추출물을 이용한 모, 견 염색포의 견뢰도 평가를 위한 시료는 무매염포와 철매염, 구리매염, 주석매염포를 모두 평가하였으며 세탁, 일광, 마찰, 드라이클리닝에 대한 염색견뢰도를 평가하였다. 세탁견뢰도는 KS K ISO 105-C06:2007, A2S에 의해, 일광견뢰도는 KS K ISO 105-B02:2010에 의해, 마찰견뢰도는 KS K 0650:2011에 의해, 드라이클리닝 견뢰도는 KS K ISO 105-D01:2010에 의해 평가하였다.

2.5. 항균성 평가

가자열매 열수추출물과 메탄올추출물 염색직물의 항균기능성 평가를 위해 모, 견직물을 5%(o.w.b) 농도로 처리하여 매염제가 미치는 영향을 배제하기 위해 미처리 백포와 무매염포를 평가 시료로 하였다. 황색포도상구균(Staphylococcus aureus ATCC 6538)과 폐렴균(Klebsiella pneumoniae ATCC 4352)을 공시 균으로 하여 KS K 0693:2006 시험법에 의거하여 시험편과 대조편에 공시균을 배양하여 18hr 후 생균수를 측정하고 균 감소율을 측정하여 하였으며 항균성 평가를 실험에 의한 균 감소율(%)은 정균 율로서 다음 식과 같이 계산하였다.

$$Antibacterial\ rate(\%) = \frac{Mb - Mc}{Mc} \times 100$$

Mb: the number of bacteria recovered from the inoculated

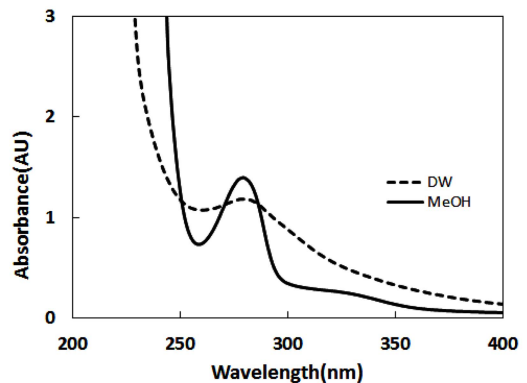
control specimen incubated for 18hours

Mc: the number of bacteria recovered from the inoculated treated test specimen incubated for 18hours

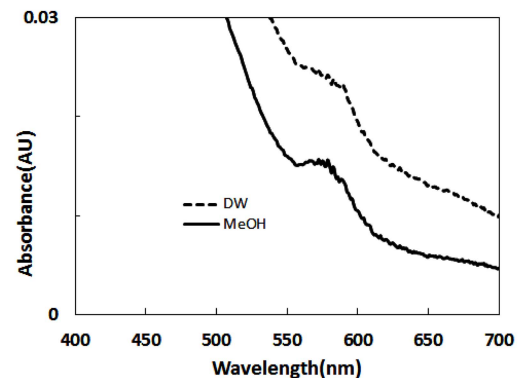
3. 결과 및 논의

3.1. 가자열매 추출색소의 특성

Fig. 1은 증류수, 메탄올을 용매로 하여 가자열매 추출물의 자외, 가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. (a)의 자외부 흡수파장을 살펴보면 가자 열매에는 20-40%의 높은 함량의 탄닌이 함유되어 있는 것으로(Lee, 2004) 알려진 바와 같이 열수추출물과 메탄올 추출물 모두 280 nm에서 최대흡수피크를 나타내 탄닌의 흡수파장을 확인할 수 있었다. (b)의 가시부 흡수스펙트럼을 살펴보면 578 nm에서 황색의 미로발란(myrobalan) 색소로 추정되는 특징적인 흡수 피크를 확인할 수 있다. 일반적으로 천연염료의 자외, 가시부 흡수스펙트럼은 색소의 특성에 따라 특징적인 피크를 보여주는데, 남나무 껍질(neem bark) 색소는 275 nm와 374 nm의 파장에서 두 개의 흡수피크를 나타내는 반면 사탕무(beet sugar) 색소의 경우 220, 280, 530 nm



(a) UV spectrum of *Terminalia chebula Retzius* extracts.



(b) Visible spectrum of *Terminalia chebula Retzius* extracts.

Fig. 1. UV/Visible spectrum of *Terminalia chebula Retzius* extracts.

에서 3개의 흡수피크를 보이는 것으로 보고하고 있다(Samanta & Konar, 2011). 증류수와 메탄올 추출물의 차이, 가지부 흡수 스펙트럼은 거의 일치하여 증류수와 메탄올 추출물은 동일한 색소 물질임을 알 수 있다. 본시험에서 추출 전 염색의 무게에 대한 추출물의 고형분 함량으로 계산된 추출수율은 열수로 추출했을 경우 40.69%, 메탄올 추출물은 25.48%로 높은 추출수율을 나타냈으며, 메탄올 추출보다는 열수 추출 수율이 월등히 높아 메탄올보다는 열수를 이용한 색소의 추출이 효율적이었다.

Fig. 2는 100°C의 증류수와 상온의 메탄올을 용매로 각각 추출한 가지열매 추출액의 적외선 흡수스펙트럼(FT-IR)이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 열수 추출물은 3250 cm⁻¹-3350 cm⁻¹부근에서 강한 O-H 흡수 밴드를 나타내 색소 구조에 존재하는 페놀성 히드록시기(-OH)를 나타내는 신축진동을 확인할 수 있다. 또한 1630 cm⁻¹부근에서 카르복실기(C=O), 1470 cm⁻¹ 부근에서 방향족 케톤(C=C), 1050 cm⁻¹ 부근에서 페놀구조를 확인할 수 있는 에스테르기(CO-O)의 신축진동에 의한 흡수밴드를 확인할 수 있다. 메탄올추출물은 3300 cm⁻¹ 부근에 강한 O-H 넓은 흡수밴드를 나타내 페놀성 히드록시기(-OH)를, 1700 cm⁻¹ 부근과 1625 cm⁻¹ 부근에서 카르복실기(C=O), 1470 cm⁻¹ 부근에서 방향족 케톤(C=C), 1030 cm⁻¹ 부근에서 에스테르기(CO-O)의 신축진동 피크가 나타났다. 열수 추출물과 메탄올추출물을 비교해보면 3000에서 3700사이에서 넓고 강한 흡수밴드를 공통적으로 보여 페놀성 -OH기의 존재를 확인할 수 있는데, O-H 흡수밴드는 열수 추출물에서 강한 밴드 피크를 나타내었는데 이는 색소 구조에 존재하는 페놀성 -OH기의 신축진동으로 phenols의 높은 농도를 나타내므로 가지열매에 있는 수용성인 탄닌이 열수에 더 잘 추출된다는 것을 나타낸다. 열수추출물의 스펙트럼은 메탄올추출물이 1700 cm⁻¹, 1625 cm⁻¹, 1452 cm⁻¹, 1327 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹의 위치에 많은 피크를 보이는 것과는 달리 피크의 수가 감소하고, 메탄올추출물에 비하여 날카롭고 강하지 않은 것을 볼 수 있다. 이러한 스펙트럼의 특징은 열수추출물은 축합형 탄닌의 스펙트럼과 메탄올추출물은 가수분해형 탄닌으로 대표되는 탄닌산(tannic acid)의 스펙트럼과 동일한 것

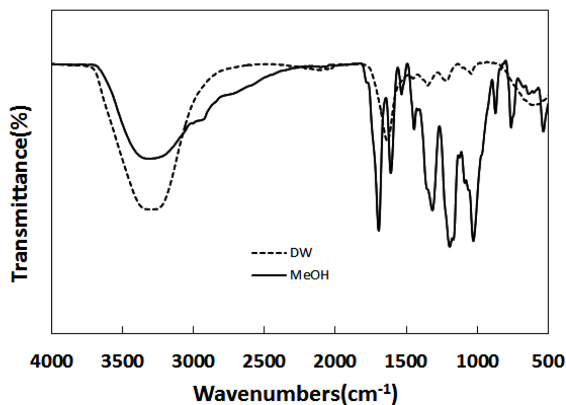


Fig. 2. FT-IR spectrum of *Terminalia chebula Retzius* extracts.

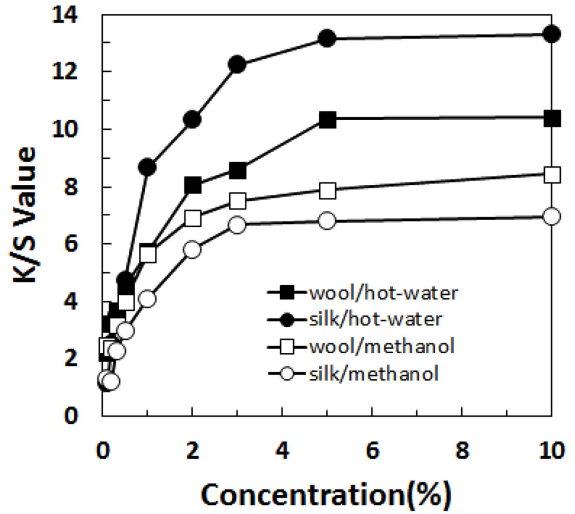


Fig. 3. Effect of dye concentration of wool and silk fabrics dyed with hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius* on the K/S values(80°C, 30min.).

으로 확인된다(Pantoja-Castro & Gonzalez-Rodriguez, 2011). 따라서 가지열매 열수추출물은 축합형 탄닌으로 추정되며, 메탄올추출물은 선행연구에서 보고한 바와 같이 가수분해형 탄닌으로 확인되었다.

3.2. 가지열매 추출물의 염색성

3.2.1. 농도 변화에 따른 염색특성

가지 열매 열수 추출물과 메탄올 추출 염액의 농도에 따른 염색특성을 살펴보기 위해 염액의 농도를 0.1, 0.2, 0.3, 1, 2, 3, 5, 10%(o.w.b)로 변화시켜, 욕비 1:50, 염색온도 80°C, 염색 시간 30분, 염색횟수를 1회로 하여 견직물과 모직물에 염색하여 염착량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 모, 견직물의 염착량 변화곡선을 살펴보면, 열수 추출물과 메탄올 추출물 모두 염액의 농도가 증가할수록 염색포의 K/S값이 증가하여 염착량이 증가하나 3% 이상에서는 완만한 증가를 보이고 5%에서부터 평형상태를 보여 가지열매는 열수 추출물과 메탄올 추출물 모두 색소 농도에 따른 염착량의 변화곡선 형태가 Langmuir의 등온 흡착곡선과 유사한 형태를 나타내어 이온성 결합이 관여됨을 보여준다(Trotman, 1970).

추출방법에 따라서는 열수추출물의 염착량이 메탄올 추출물보다 우수하는데 이는 열수 추출물이 축합형 탄닌으로 추정되는 바와 같이 공기산화 등으로 분자간의 축합이 이루어지고 암갈색의 프로바펜(phlobaphen)으로 변하기 쉬운 성질을 지니고 있기 때문인 것으로 추정된다. 열수 추출물에서는 견직물에 우수한 염착량을 나타냈는데 이는 열수 추출로 가지열매에 있는 수용성인 탄닌이 더 잘 추출되며, 견의 무기염, 특히 주석, 납, 탄닌 등의 염에 대한 친화성이 커서 탄닌을 쉽게 흡착하기 때문인 것으로 보인다. 메탄올 추출물에서는 견직물보다 모직물

의 염착량이 높게 나타났는데 이는 메탄을 추출 탄닌이 가수분해형 탄닌으로, 탄닌산과 같은 가수분해형 탄닌이 양모섬유에 양호한 친화력을 가진다고(Kim & Lee, 2003) 알려져 있는데 가수분해형 탄닌으로 알려진 밤 외피 추출 탄닌의 염색에서도 견직물보다 모직물의 염색성이 높게 보고된 바 있다(Yoo et al., 1998). 이밖에도 모원포가 견원포에 비해서 명도(L)값이 작으므로 염색 후 모직물의 K/S값이 견직물보다 크게 나타난 것에 다소 영향을 주었을 것으로 보인다.

3.2.2. 염욕온도 변화에 따른 염색특성

가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출 염액의 염색온도에 따른 염색특성을 살펴보기 위해 염욕의 온도를 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C로 변화시키고, 염액의 농도 5%(o.w.b), 욕비 1:50, 염색시간을 30분, 염색횟수를 1회로 하여 견직물과 모직물에 염색하여 염착량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 견직물과 모직물에서 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물 모두 염색온도가 증가할수록 염착량이 증가하였는데, 60°C 이전까지는 완만한 증가를 보이다 60°C 이후에서 염착량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 60°C는 되어야 단백질섬유의 미세구조가 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물이 침투하기 쉬운 상태로 변화됨을 나타낸다. 그러나 단백질섬유는 85°C 이상의 열처리를 하면 직물에 손상이 입혀지므로 견직물과 모직물의 염색 온도는 일반적으로 80°C가 적절하다고 알려져 있다.

3.2.3. 염색시간 변화에 따른 염색특성

가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출 염액의 염색시간에 따른 염색특성을 살펴보기 위해 염색시간을 10, 20, 30, 50, 70분으로 변화시키고, 염액의 농도 5%(o.w.b), 욕비 1:50, 염색온

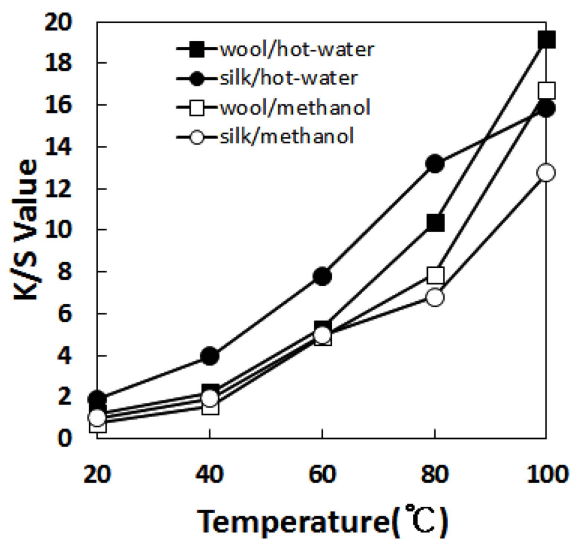


Fig. 4. Effect of dyeing temperature of wool and silk fabrics dyed with hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius* on the K/S values (5%(o.w.b), 30min).

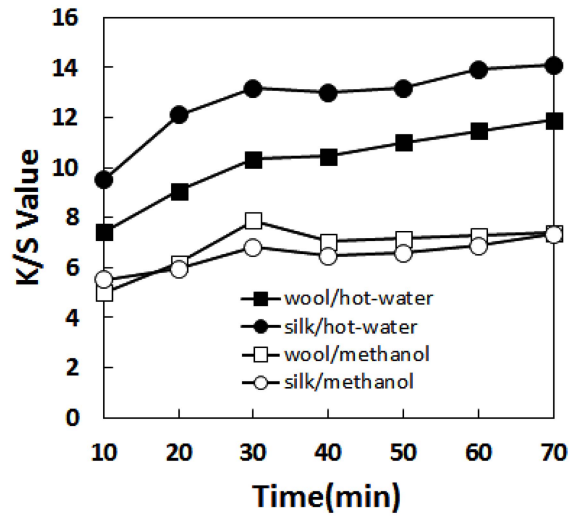


Fig. 5. Effect of dyeing time of wool and silk fabrics dyed with hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius* on the K/S values(5%(o.w.b), 80°C).

도를 80°C, 염색횟수를 1회로 하여 견직물과 모직물에 염색하여 염착량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 염색시간의 변화에 따른 견직물과 모직물의 염착량을 살펴보면 열수 추출물의 경우 견직물과 모직물은 10분 염색 시 염색포 표면의 K/S값이 각각 9.517과 7.423, 30분 염색으로 K/S값이 13.174와 10.356로 크게 증가하였으나 그 이후부터는 완만한 증가율을 나타내어 70분 염색에도 K/S값이 14.106과 11.905 정도를 나타내었다. 메탄을 추출물의 경우에도 견직물과 모직물은 10분 염색 시 염색포 표면의 K/S값이 각각 5.515와 5.005, 30분 염색으로 K/S값이 6.807과 7.885로 약간 증가하였고 70분 염색에도 K/S값이 7.334와 7.334 정도로 큰 증가율을 보이지는 않았다. 따라서 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물을 이용한 견직물과 모직물의 염색은 30분 정도의 염색시간으로도 충분한 색상 발현이 가능할 것으로 사료된다.

3.2.4. 매염제에 따른 염색 특성

가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물로 염색한 견직물과 모직물의 매염제의 종류에 따른 염색특성을 살펴보기 위해 욕비 1:50, 염색농도 5%(o.w.b), 염색온도 80°C로 염색한 후 Cu, Fe, Sn 매염제를 농도를 0.3%(o.w.b)로 하여 후매염 처리하였다. 매염 법에는 선 매염, 동시매염, 후 매염이 있는데 일반적으로 셀룰로오스 섬유는 매염제와 친화성이 없으므로 후매염으로 처리하는 경우가 많고, 단백질 계 섬유는 선매염을 하는 경우가 많으나(Kang et al., 2001), 염착력이 낮고 세탁견뢰도가 우수하지 못한 염제를 이용하여 염색할 때는 선매염 처리를 한 후 염색하고, 견 섬유는 금속매염제와 결합력이 좋기 때문에 염착량이 높아 일반적으로 후매염 처리를 하므로(Kim et al., 2007) 후매염법을 실시하였다. 매염에 다른 견직물과 모직

Table 3. Color characteristics of wool and silk fabrics dyed with hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius* by mordant concentration and mordant type (dyeing: 5%(o.w.b), 80°C, 30min., mordanting: 50°C, 30min.)

Fabric	Extract	Mordant	K/S(400 nm)	L	a*	b*	H	V/C
Wool	DW	None	10.42	58.66	6.17	33.56	2.62 Y	5.70/5.30
		Cu	21.32	30.99	5.86	16.72	1.45Y	3.02/3.03
		Fe	12.09	45.36	0.40	17.79	6.57Y	4.40/2.84
		Sn	11.37	60.49	7.47	33.75	1.96Y	5.88/5.45
	MeOH	None	7.89	68.27	3.18	36.06	4.06 Y	6.66/5.57
		Cu	15.50	39.43	4.03	20.13	3.33 Y	3.83/3.26
		Fe	9.80	46.80	-1.89	12.70	0.23 GY	4.54/2.25
		Sn	10.82	66.41	8.67	35.25	1.433 Y	6.47/5.81
Silk	DW	None	13.17	51.69	5.97	26.24	2.37 Y	5.01/4.24
		Cu	21.13	30.34	7.98	17.10	9.86YR	2.60/1.28
		Fe	18.44	26.63	1.31	5.86	6.18Y	5.20/4.42
		Sn	14.04	53.57	4.13	28.18	3.56Y	3.78/4.35
	MeOH	None	6.81	70.63	2.78	29.08	4.14 Y	6.90/4.61
		Cu	18.57	37.89	8.47	23.33	0.54 Y	3.68/3.98
		Fe	14.54	30.49	1.24	2.62	7.87 Y	2.97/0.78
		Sn	9.50	68.98	1.92	32.39	4.62 Y	6.73/5.01

물의 염착량과 색 특성을 Table 3에 나타내었다. 무 매염포의 견직물과 모직물의 색은 열수 추출물과 메탄올 추출물 모두 Y 계열로 노란색으로 염색되었다. 매염에 따른 견직물과 모직물의 염착량 변화 경향을 살펴보면 매염 농도가 증가할수록 K/S 값이 증가하여 매염에 의해 색의 농도가 짙어짐을 확인할 수 있는데 Cu 매염포의 염착량이 가장 증가했다. 매염제 별 염색포의 색상변화를 살펴보면 Cu 매염포는 a*값의 변화는 크지 않으나 b*값이 저하가 크게 나타나 갈색기미가 강해졌고, Fe 매염포는 a*값과 b*값이 같이 크게 저하되고 채도가 낮아져 녹색화와 청색화 기미가 강해져 회색기운의 색상변화를 나타냈으며, Sn 매염포는 a*값과 b*값에 큰 차이가 없고 무매염포와 거의 비슷하여 색상에 큰 변화를 가져오지 못했다. 따라서 가자 열매 열수 추출물과 메탄올 추출물은 단백질 섬유에 Cu와 Fe 매염제를 적용하여 다양한 색상을 표현하는 것이 가능한 것으로 나타났다. 향나무 심재가 추출용매에 따라 다른 색상의 색소를 추출할 수 있었던(Nam & Lee, 2013a; Nam & Lee, 2013b) 것과는 달리 가자 열매는 추출용매에 따라 색상의 차이는 나타나지 않았다.

3.3. 염색 견뢰도

Table 4에 가자 열매 열수 추출물과 메탄올 추출물로 염색된 견과 모 염색포의 세탁견뢰도를 나타내었다. 무매염의 경우 견 염색포는 증류수 추출물은 4, 메탄올 추출물은 4-5로, 증류수 추출물에서 2-3, 메탄올 추출물에서 4인 모염색포 보다 우수하게 나타났다. 그러나 매염을 하게 되면 견염색포의 견뢰도가 오히려 낮게 평가 되었으며 특히 Fe 매염포의 견뢰도 저하가 크게 나타났다. 금속염이 산으로 용해하는 경우 우선 제일철염이

Table 4. Washing fastness of wool and silk fabrics dye with hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius*(dyeing: 5%(o.w.b), 80°C, 30min., mordanting: 0.3%(o.w.b), 50°C, 30min.)

Fabric	Extract	Mordant	Color change	Stain	
				Cotton	Silk
Wool	DW	None	2-3	4-5	4-5
		Cu	3	4-5	4-5
		Fe	2-3	4-5	4-5
		Sn	4-5	4-5	4-5
	MeOH	None	4	4-5	4-5
		Cu	4	4-5	4-5
		Fe	2-3	4-5	4-5
		Sn	4-5	4-5	4-5
Silk	DW	None	4	4-5	4-5
		Cu	3	4-5	4-5
		Fe	1-2	4-5	4-5
		Sn	4	4-5	4-5
	MeOH	None	4-5	4-5	4-5
		Cu	3	4-5	4-5
		Fe	1-2	4-5	4-5
		Sn	4	4-5	4-5

생성되고 공기 중의 산소에 의해 산화되어 점차로 제이철염으로 되어 가는데 가열에 의해서도 황갈색의 제이철염으로 된다 (as cited in Sul et al., 1995). 이러한 이유로 금속염과 친화성이 커 Fe 매염제의 흡착이 용이한 견직물이 세탁에 의해 색 변화가 크게 나타났기 때문인 것으로 사료된다. 오염도는 첨부

Table 5. Light fastness, rubbing fastness, and dry cleaning fastness of wool and silk fabrics dye with hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius*(dyeing: 5%(o.w.b). 80°C, 30min, mordanting: 0.3%(o.w.b), 50°C, 30min)

Fabric	Extract	Mordant	Light fastness	Rubbing Fastness		Dry cleaning Fastness	
				Dry	Wet	Color Change	Test Solution
Wool	DW	None	3	4-5	4	4-5	4-5
		Cu	3-4	3-4	2-3	4	4-5
		Fe	3-4	4	3	4	4-5
		Sn	3-4	4	4	4-5	4-5
	MeMeOH	None	3	4-5	4	4-5	4-5
		Cu	3-4	4	4	4-5	4-5
		Fe	3	3-4	3	4	4-5
		Sn	3	4-5	4-5	4-5	4-5
Silk	DW	None	4	4	4	4-5	4-5
		Cu	4-5	3-4	4	4-5	4-5
		Fe	4-5	2-3	3-4	4-5	4-5
		Sn	3-4	4	4-5	4-5	4-5
	MeOH	None	4	4	4-5	4-5	4-5
		Cu	4-5	4	4	4-5	4-5
		Fe	4	3	2-3	4-5	4-5
		Sn	3	4-5	4-5	4-5	4-5

백포 모두에서 4-5등급으로 우수한 것으로 나타났다.

가자 열매 열수 추출물과 메탄올 추출물로 염색된 견, 모 염색포의 일광견뢰도, 드라이클리닝 견뢰도, 마찰견뢰도 결과는 Table 5에 나타내었다.

일광견뢰도를 살펴보면 무매염포의 경우 모염색포는 열수와 메탄올 추출물 모두 3등급을 견염색포는 4등급 정도의 일광 견뢰도를 나타내었다. 매염을 하면 모염색포는 3-4등급, 견염색포는 4-5등급 정도로 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 대체로 가자 열매 추출물의 일광견뢰도는 좋지 않은 것으로 보고되어 있는데(Han & Lee, 2009; Khan et al., 2005), 매염으로 견염색

포의 일광견뢰도는 증가되는 결과를 보였다(Han & Lee, 2009).

마찰 견뢰도는 무매염포의 경우 열수와 메탄올 추출물 모두 건조한 상태와 습한 상태에서 4등급 이상으로 우수하게 나타났다. Cu와 Fe 매염으로는 마찰견뢰도가 저하 하나 Sn 매염의 경우에는 큰 영향을 받지 않아 가자 열매 추출물 염색포의 마찰견뢰도는 대체적으로 우수한 것으로 평가되었다. 선행연구에서도(Khan et al., 2005) 미로발란 색소로 염색된 모염색포의 마찰견뢰도는 높게 평가되었다.

드라이클리닝 견뢰도를 살펴보면 열수와 메탄올 추출물 모두 변퇴색 정도는 모직물은 4등급 이상을 견직물은 4-5등급을 나타내어 우수한 드라이클리닝 견뢰도를 가진다는 것을 알 수 있다. 용제의 오염도 모두 4-5등급으로 우수하게 나타났다.

3.4. 염색포의 항균성

가자 열매 열수 추출물과 메탄올 추출물을 이용한 견, 모 염색포의 황색포도상구균, 폐렴균에 대한 항균성평가 결과를 Table 6에 나타내었다. 미처리 견, 모직물의 경우는 균 감소율이 전혀 보이지 않았으나 황색포도상 구균에 대한 항균성 결과를 살펴보면 가자 열매 열수 추출물과 메탄올 추출물로 염색된 견, 모 염색포 모두에서 99.9%로 우수한 결과를 나타냈으며 폐렴균에 대한 항균성도 모든 시료에서 99.9%로 매우 우수한 결과를 나타냈다. 천연물질에서 추출한 성분의 항균물질은 단일 성분이 아닌 여러 가지 화합물이 복합적으로 작용해 일어나는 것으로 보고되어 있는데 그중에서도 phenol성 화합물과 alkaloid류가 주로 관여하는데(as cited in Kang et al., 2005), 특히 폴리페놀은 병원성 미생물의 항균작용과 유의성 있는 상관관계를 나타내는 것으로 보고되어 있다(Do et al., 2004). 가자의 탄닌성분은 chebulinic acid가 주된 성분과 다른 폴리페놀 성분들이 다량 함유되어있다고 보고되어 있으므로(as cited in Kim et al., 2005) 가자 열매 열수 추출물과 메탄올 추출물을 이용한 염색포는 다량의 탄닌성분에 의한 색상의 발현이외에 우수한 항균성을 나타낸 것으로 사료된다. 황색포도상 구균은 아토피 피부염 환자에게서 높은 비율로 검출되며, 여드름을 유발시키는 주 원인균으로도 알려져 있고, 폐렴균은 면역계가 저

Table 6. Antimicrobial abilities of different conditions of hot-water and methanol extracts from *Terminalia chebula Retzius* treated on wool and silk fabrics against *Staphylococcus aureus* and *Kiebsiella pneumoniae*(5%(o.w.b). 80°C, 30min.)

Fabric	Extract	Reduction of bacterial(%)					
		<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Kiebsiella pneumoniae</i>		
		0(hr)	18(hr)		0(hr)	18(hr)	
Blank	-	2.6×10 ⁴	2.1×10 ⁸	-	1.8×10 ⁴	1.4×10 ⁷	-
Untreated wool	-	1.9×10 ⁴	2.4×10 ⁸	0	1.8×10 ⁴	1.7×10 ⁷	0
Untreated silk	-	2.3×10 ⁴	3.0×10 ⁸	0	2.5×10 ⁴	2.0×10 ⁷	0
Wool	DW	2.6×10 ⁴	<10	99.9	1.8×10 ⁴	<10	99.9
	MeOH	2.6×10 ⁴	<10	99.9	1.8×10 ⁴	<10	99.9
Silk	DW	1.9×10 ⁴	<10	99.9	1.8×10 ⁴	<10	99.9
	MeOH	2.6×10 ⁴	<10	99.9	1.8×10 ⁴	<10	99.9

하된 사람에게 감염이 잘되며 병원 내 균은 주로 폐렴간균이므로 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물로 염색한 직물은 항균성을 지닌 의료용 직물로의 활용이 기대된다.

4. 결 론

가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물의 색소특성을 살펴보고, 모직물과 견직물에 염색하여 염색농도, 염색시간, 염색온도, 매염제 종류에 따른 염색성의 변화를 조사하였고, 색상변화, 염색견뢰도(세탁, 일광, 드라이클리닝, 마찰 견뢰도)를 평가하였으며, 항균성을 살펴보고 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물의 항균성 염료로의 활용가능성을 검토하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 자외·가시부 흡수스펙트럼(UV-Vis.)을 확인한 결과 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물은 각각 280 nm에서 최대흡수파장이 나타나 색소성분이 탄닌임을 확인할 수 있었으며, 578 nm에서 황색의 미로발란(myrobalan) 색소로 추정되는 특징적인 흡수피크가 확인되었다. FT-IR 스펙트럼을 통해 가자 열매 메탄을 추출물은 가수분해형 탄닌임을 확인하였으나, 열수 추출물은 축합형 탄닌으로 추정된다.

2. 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물 염색포는 염색농도가 클수록, 염색 온도가 높을수록, 염색시간이 경과할수록 표면 염착 농도는 증가하였으며, Langmuir의 등온흡착곡선과 유사한 형태로 나타났다. 메탄을 추출물 보다는 열수 추출물 염색포의 염착량이 높게 나타났다.

3. 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물로 염색한 염색포는 무매염시 Y계열의 노란색으로 염색되어 추출용매에 따른 색상의 차이를 보이지는 않았다. Cu 매염을 하게 되면 어두운 갈색계열로, Fe 매염을 하게 되면 어두운 회색기운의 색상을 얻을 수 있다. Sn 매염은 색상변화는 거의 없이 염착량을 증가시켰다.

4. 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물 염색포의 염색견뢰도를 측정된 결과 세탁 견뢰도는 Fe 매염직물을 제외하고는 비교적 양호하였다. 일광 견뢰도는 3-4등급 정도로 중간정도의 견뢰도로 나타났다. 마찰 견뢰도는 무매염포의 경우 전반적으로 4등급 이상으로 비교적 우수하였으나, Cu와 Fe 매염에 의해서는 감소 Sn 매염에 의해서는 증가하였다. 드라이클리닝 견뢰도는 우수하게 나타났다.

5. 가자 열매 열수 추출물과 메탄을 추출물 염색포의 황색포도상구균과 폐렴균에 대한 항균성 평가에서는 모두 99%의 항균효과를 나타냈다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부와 한국연구재단의 기초연구사업(과제번호: 2011-0013869) 지원으로 수행되었음.

References

- Do, J. R., Kang, S. N., Kim, K. J., Jo, J. H., & Lee, S. W. (2004). Antimicrobial and antioxidant activities and phenolic contents in the water extract of medicinal plants. *Food Science and Biotechnology*, 13(5), 640-645.
- Han, M. R., & Lee, J. S. (2009). Fabric dyeing with myrobalan (*terminalia chebulae retz.*). *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 11(6), 953-960.
- Halaby, H. (2000). Plant extracts useful for fighting against hair loss and preparation, *Korea Patent Application No.10-2000-7012075*. Daejeon: Korea Intellectual Property Rights Information Service.
- 'Haritaki'. (2005, June 20). Retrieved March 17, 2014 from <http://www.toddcaldecott.com/index.php/herbs/learning-herbs/361-haritaki>
- Jagtap, A. G., & Karkera, S. G. (1999). Potential aqueous extract of Terminalia Chebula as an anticaries agent. *Journal of Ethnopharmacology*, 68(1-3), 299-306.
- Kang, H. M., Moon, J. S., Jang, G. C., Kim, J. M., Song, M. D., & Yang, S. Y. (2005). Antibacterial effects of *Terminalia chebula* extract against major pathogens and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) from bovine mastitis milk. *Korean Journal of Veterinary Research*, 45(1), 113-119.
- Kang, I. S., Song, W. S., Yu, H. S., Lee, J. S., & Jung, H. W. (2001). *염색의 이해*[Understanding of the dyeing]. Seoul: Kyomunsa.
- Kaur, S., Arora, S., Kaur, K., & Kumar, S. (2002). The in vitro antimutagenic activity of Triphala-an Indian herbal drug. *Food and Chemical Toxicology*, 40(4), 527-534.
- Khan, M. A., Khan, M., Srivastava, P. K., & Mohammad, F. (2005). Extraction of natural dyes from myrobalan, gallnut and pomegranate, and their application on wool. *Colourage*, 52(12), 53-60.
- Kim, K. J., Do, J. R., Jo, J. H., Kim, Y. M., Kim, B. S., Lim, S. D., & Kang, S. N. (2005). Antibacterial activity of Terminalia chebula Retz. extract against food spoilage microorganisms. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 37(3), 498-503.
- Kim, K. S., Jeon, D. W., & Kim, J. J. (2007). Effect of dyeing bath, mordant and chitosan treatment on the dyeing of natural cellulose fiber using african marigold(*Tagetes erecta* L.) petals extract. *Journal of fashion business*, 11(1), 136-148.
- Kim, J. P., & Lee, J. J. (2003). *한국의 천연염료*[Natural dyes in Korea]. Seoul: Seoul National University Press.
- Koo, J. E., & Kim, S. O. (2011). Anti-microbial activities of the extract of Terminalia chebula Retz for cosmetics. *Journal of the Korean Society of Esthetic & Cosmeceutics*, 6(4), 289-294.
- Kumbasar, E. P. A., Atav, R., & Bahtiyari, M. I. (2009). Effects of Alkali proteases on dyeing properties of various proteinous materials with natural dyes. *Textile Research Journal*, 79(6), 517-525. doi: 10.1177/0040517508090775
- Lee, H. S., Koo, Y. C., Suh, H. J., Kim, K. Y., & Lee, K. W. (2010). Preventive effects of chebulic acid isolated from Terminalia chebula on advanced glycation endproduct-induced endothelial cell dysfunction. *Journal of Ethnopharmacology*, 131(3), 567-574.
- Lee, S. H., Ryu, S. Y., Choi, S. U., Lee, C. O., No, Z. S., Kim, S. K., Ahn, J. W. (1995). Hydrolysable tannins and related compound

- having cytotoxic activity from the fruits of *Terminalia chebula*. *Archives of Pharmacal Research*, 18(2), 118-120.
- Lee, S. E. (2004). *Effect of terminalia chebulae water extract on liver in rats*. Unpublished master's thesis, Kyungsoong University, Busan.
- Malekzadeh, F., Ehsanifar, H., Shahamat, M., Levin, M., & Colwell, R. R. (2001). Antibacterial activity of black myrobalan (*Terminalia chebula* Retz) against helicobacter pylori. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 18(1), 85-88.
- Min, T. Y., Park, S. K., & Lee, Y. S. (2011). *경전 속 불교식물* [Buddhist plants in scriptures]. Paju: Korean Studies Information.
- Nam, K. Y., & Lee, J. S. (2013a). Dyeing properties and functionality of hot-water extract from *Juniperus chinensis* heartwood. *Textile Coloration and Finishing*, 25(3), 181-193. doi:10.5764/TCF.2013.25.3.181
- Nam, K. Y., & Lee, J. S. (2013b). Dyeing properties and functionality of methanol extract from *Juniperus chinensis* heartwood. *Textile Coloration and Finishing*, 25(3), 194-205. doi:10.5764/TCF.2013.25.3.194
- Pantoja-Castro, M. A., & Gonzalez-Rodriguez, H. (2011). Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of Tannins and Tannic acid. *Revista latinoamericana de química*, 39(3), 107-112.
- Sabu, M. C., & Kuttan, R. (2002). Antidiabetic activity of medicinal plants and its relationship with their antioxidant properties. *Journal of Ethnopharmacology*, 81(1), 155-160.
- Saleem, A., Husheem, M., Härkönen, P., & Pihlaja, K. (2002). Inhibition of cancer cell growth by crude extract and the phenolics of *Terminalia chebula* retz. fruit. *Journal of Ethnopharmacology*, 81(3), 327-336.
- Samanta, A. K., & Konar, A. (2011). Dyeing of Textiles with Natural Dyes. in Kumbasar, E. A. (Ed.), *Natural dyes*, (pp. 29-56). InTech. from: <http://www.intechopen.com/books/natural-dyes/dyeing-of-textiles-with-natural-dyes>
- Sul, J. H., Choi, S. C., & Cho, K. R. (1995). A study on the tannin treatment of silk fabrics(-Comparison condensed tannin with hydrlyzable tannin-. *Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers*, 7(3), 60-67.
- Trotman, E. R. (1970). *Dyeing and chemical technology of textile fiber(4th ed)*. London: Griffin.
- Yoo, H. J., Lee, H. J., & Lim, J. H. (1998). Fabrics dyeing using natural dyestuff manufactures from chestnut hulls. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 22(4), 469-476.

(Received 20 March 2014; 1st Revised 3 April 2014;
2nd Revised 21 May 2014; Accepted 13 June 2014)