

Carminic acid와 그 금속착물의 분광학적 고찰

이범훈, 이근원*, 정용식, 김진우

한양대학교 섬유공학과, *국립기술품질원 섬유과

1. 서론

Carminic acid는 중남미 사막지대에 자생하는 선인장에 기생하는 연지충의 암컷을 분말로 만든 것으로 대표적인 anthraquinone계 천연 염색료이다. 물, 알코올, 에테르에 쉽게 녹으며 금속과 안정한 킬레이트를 형성하여 약간의 심색화 및 농색화 현상이 일어난다. 또한 그 염색물은 일광, 습윤 견뢰도가 우수한 것으로 알려져 있다.

Carminic acid는 산성매염염료의 구조를 가지고 있으며, 매염하지 않고 양모를 염색할 경우 산성염료와 비슷한 염색성을 나타낸다. Cr, Al, Fe, Sn 등의 금속산화물로 매염염색하여 견뢰도를 향상시킬 수 있다. 여러금속과 킬레이트를 형성하여 다색성을 나타내지만 합성염료의 발달로 그 수요가 줄어들었으나, 최근 합성염료의 사용에 기인한 환경문제로 인하여 환경친화적인 천연염료의 이용에 대한 관심이 높아지고 있다.

Carminic acid가 착화합물을 형성할 경우 대부분 난용성이 되는데 본 연구는 용액상에서 carminic acid의 특성을 분광학적으로 검토하고, 금속이온과 착물형성시 어떤 특성을 갖는가를 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시판 1급의 aluminium sulfate, potassium chloride, hydrochloric acid, potassium hydroxide, disodium hydrogen phosphate, potassium hydrogen phosphate를 사용하였다.

2.2 염료

시판 carminic acid(C.I. Natural Red 4, 서도화학, 순도 90%)를 정제없이 사용하였고 화학구조는 Fig. 1과 같다.

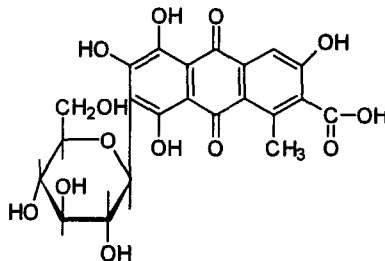


Fig. 1. Structure of carminic acid.

2.3 Spectrum 분석

UV-visible spectrophotometer(UNCAM 8700)를 사용하여 1×10^{-4} M의 carminic acid 용액의 각 pH별 spectrum을 관찰하였다.

2.4 연속 변화법

연속변화법을 사용하여 알루미늄과 carminic acid의 착물 형성 상태를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 pH에 따른 carminic acid의 가시영역에서의 spectrum을 나타내었다.

용액의 산도에 따라 흡광도의 변화가 일어나는데 이는 carminic acid의 구조 변화와 관계가 있을 것이라 생각된다.

Carminic acid가 stepwise ionization을 따른다고 생각하면, 각각의 반응은 다음과 같다.

$H_{4-X}CA^{X-}$ ($X=1 \sim 4$) : 탈수소화되는 카르민 산의 형태

$$[H_4CA] + [H_2O] = [H_3O^+] + [H_3CA^-] \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_3CA^-]}{[H_4CA]}$$

$$[H_3CA^-] = \frac{K_{a1}[H_4CA]}{[H_3O^+]} \quad pH = pK_{a1} + \log \frac{[H_3CA^-]}{[H_4CA]} \quad (1)$$

$$[H_3CA^-] + [H_2O] = [H_3O^+] + [H_2CA^{2-}] \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][H_2CA^{2-}]}{[H_3CA^-]}$$

$$[H_2CA^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} [H_4CA]}{[H_3O^+]^2} \quad pH = pK_{a2} + \log \frac{[H_2CA^{2-}]}{[H_3CA^-]} \quad (2)$$

$$[H_2CA^{2-}] + [H_2O] = [H_3O^+] + [HCA^{3-}] \quad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][HCA^{3-}]}{[H_2CA^{2-}]}$$

$$[HCA^{3-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_4CA]}{[H_3O^+]^3} \quad pH = pK_{a3} + \log \frac{[HCA^{3-}]}{[H_2CA^{2-}]} \quad (3)$$

$$[HCA^{3-}] + [H_2O] = [H_3O^+] + [CA^{4-}] \quad K_{a4} = \frac{[H_3O^+][CA^{4-}]}{[HCA^{3-}]}$$

$$[CA^{4-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[H_3O^+]^4} \quad pH = pK_{a4} + \log \frac{[CA^{4-}]}{[HCA^{3-}]} \quad (4)$$

Carminic acid 흡광도의 비를 이용하여 위 식으로부터 pK_{a1} , pK_{a2} , 및 pK_{a3} 를 구하였다.

Fig.3은 각기 다른 산도를 가진 용액에서 carminic acid의 각 종이 존재하는 분율을 앞에서 구한 pK_a 값을 이용하여 계산한 것이다. 4 번째 상수는 구하지 못하였는데 이는 carminic acid 4 번째 종이 흡광도에 영향을 미치지 못하기 때문일 것이라 생각된다.

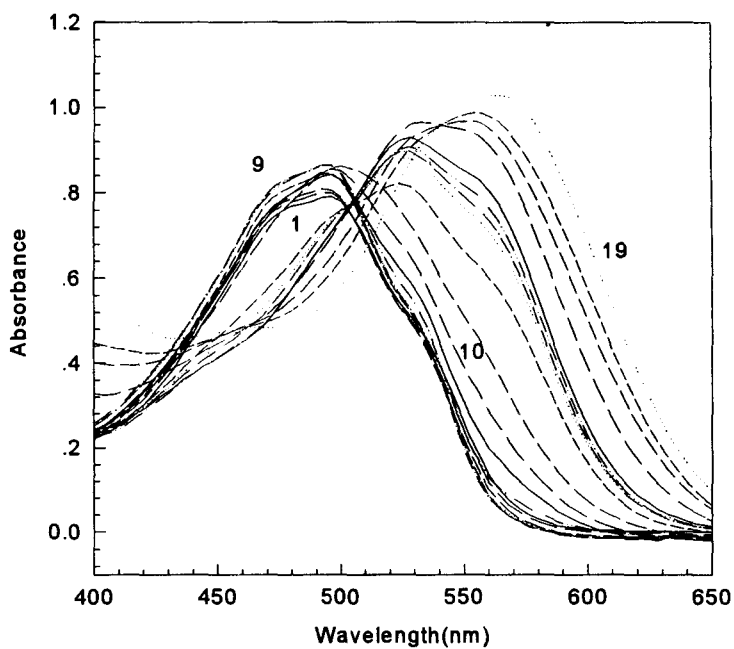


Fig. 2. Spectra of dye for various acidity solutions.

Conc. of carminic acid : $1 \times 10^{-4} \text{M}$

- | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1: pH 1.3; | 2: pH 2.2; | 3: pH 2.6; | 4: pH 3.3; | 5: pH 3.7 |
| 6: pH 4.1, | 7: pH 4.8; | 8: pH 5.2; | 9: pH 5.4, | 10: pH 5.6; |
| 11: pH 6.0; | 12: pH 6.2; | 13: pH 6.5, | 14: pH 7.0; | 15: pH 7.4 |
| 16: pH 8.5; | 17: pH 8.9; | 18: pH 9.2; | 19: pH 10.1 | |

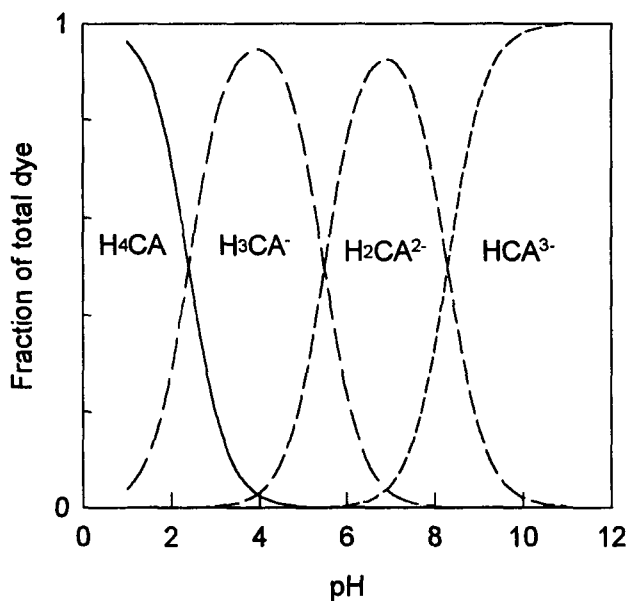


Fig.3. Distribution of dye species as a function of pH.

Fig.4는 carminic acid 각 종이 가장 많이 존재한다고 생각되는 pH에서 알루미늄과의 착염을 확인한 것을 나타낸 것이다. pH 4, pH 7에서 알루미늄-carminic acid가 각 1:2로 착염을 형성하는 것을 확인하였고, pH 10에서는 착염이 확인되지 않았는데 이는 carminic acid의 가수분해 및 알루미늄이온이 OH와 착염을 형성하기 때문일 것으로 생각된다.

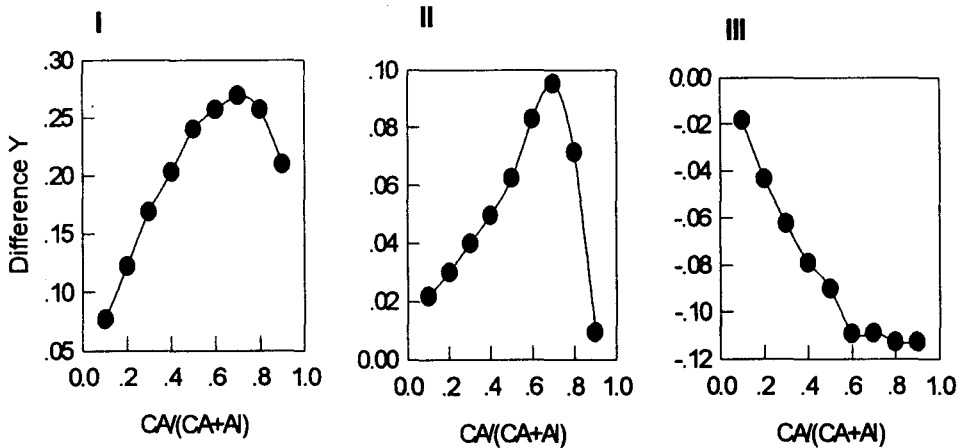


Fig. 4. Continuous variations plot of Al-carminic acid .

I: pH 4; II: pH 7; III: pH 10; total $M=[Al] + [CA]=1 \times 10^{-4}$ ml; wavelength: 552nm

4. 결론

1. 분광분석을 통해 구한 carminic acid의 pKa값은 각각 $pK_{a1}=2.4$, $pK_{a2}=5.5$, $pK_{a3}=8.3$ 이었다.
2. Carminic acid의 흡광도의 변화는 용액의 산도에 따른 염료 구조의 변화에 기인된다고 생각된다.
3. Carminic acid 각 종에 대한 알루미늄과 carminic acid의 착염비는 pH 4, pH 7에서 1:2로 확인되었고 강 알칼리 영역에서는 확인할 수 없었다.

참고문헌

1. E. G. Kiel and P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers Colour*, **79**, 21 (1963)
2. W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941)
3. R. A. Day Jr. and A. L. Underwood, "Quantitative Analysis", p.190, Prentice-Hall, 1991
4. H. Zollinger, "Color Chemistry", p.159, VCH, 1987
5. G. A. F. Hendry and J. D. Houghton, "Natural Food Colorants". p.63, Blackie, 1980.