

天然染料에 關한 研究 (I)

—紫根色素의 抽出 및 紫外可視分光特性—

趙慶來

釜山女子大學 衣類學科

Studies on the Natural dyes(I)

—extraction and UV, VIS spectrum of coloring matter of gromwell—

Kyung Rae Cho

Dept. of Clothing and Textiles, Pusan Women's University, Pusan, Korea

(1987.5.29 접수)

Abstract

The purpose of this study is to investigate optical behaviour of coloring matter of gromwell extracted by water, acetic acid/methanol, and the other solvents. The results were as following:

UV, VIS spectra of the solution of coloring matter of gromwell extracted by water at below 80°C did not reveal in the range of the visible light wavelength and coloring matter of gromwell decomposed to blue particle at 95°C. The solution extracted by acetic acid/methanol was tinged with reddish purple and its spectra shifted to the longer wavelength according to increase of the solvent temperature.

The color of the solution extracted by water became extinct as time went by, but that extracted by acetic acid/methanol kept up original color.

In case of dried gromwell, extraction by acetic acid/methanol was easier than by water, and variation of spectra did not appear but showed hypochromic shift.

1. 緒論

最近 天然染料에 대한 관심이 높아지고 있다^{1~4)}.

天然染料는 合成染料에 비하여 經濟性은 적지만, 沈著한 發色, 視覺을 刺戟하지 않는 밝은 色相 그리고 比較的 無公害라는 長點이 있다. 天然染料는 採取源에 따라, 動物性, 植物性, 鐵物性으로 分類되는데, 옛날부터 우리나라에서는 植物性染料를 많이 사용해왔다. 植物性染料는 植物의 葉, 茎, 葉芽, 花, 그리고 뿌리

等에서抽出할 수 있으며 우리나라에서 많이 사용되어
진 것으로는 쪽, 꼭두서니, 五倍子, 紅花, 槐花, 紫根,
桔子, 桔梗, 산수유나무, 薄荷木, 치笪을 들 수 있다.⁹⁾

植物性染料中에서 특히 紫根은 아름답고 사치스러운
紫色의 色素를抽出할 수 있어서 매우 귀하게 취급되
었다. 뿐만아니라, 紫根色素로 染色한 織物이 皮膚에
닿거나 腹部를 짐싸게되면 瘡毒, 肿物, 胃腸病等을 치
료할 수 있다는 俗說도 傳惑하고 있다.⁽⁶⁾

우리나라에서 언제부터 紫根을 사용하였는지는 정확하게 알 수 없으나, 三國時代에 이미 紫色의 衣服을 着

用하였음은 여러 文獻에 나타나 있다. 즉, 高句麗에서 는 樂工들이 새 것으로 꾸민 紫色의 비단모자를 쓰고 떠를 들렸다고 하며⁹⁾, 新羅와 百濟의 경우도 마찬가지 였다¹⁰⁾. 高麗時代 역시太子가 軟角의 烏紗幘頭를 쓰 고 넓은 소매의 붉은 비단도포를 입었다고 한다¹¹⁾. 특히 高麗朝엔 紫色染에 紫根을 사용했다는 記錄이 있는 데 鶴林志 染采條에 의하면 都染署에서 牡丹크기의 紫草를 汁내어 紫色染의 材料로 사용했다고 하며, 德宗 3년에는 尚衣局에 命하여 御衣의 染色을 위하여 紅芝草 1年分을 확보하라고 했다 한다¹²⁾. 朝鮮朝에 와서는 紫草難이 심해져서 司諫院의 上疊가 있었고, 1430年頃에는 進上衣襍나 闕內所用外의 紫色衣服 着用은 禁하였다고 한다¹³⁾.

紫根은 치치과(Boraginaceae)의 多年生 草本인 紫草(혹은 芝草, 學名 *Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et. Zucc.)의 뿌리인데, 그 外皮部에 赤色系의 色素가 含有되어 있다. 같은 치치科에는 산지치를 비롯하여 개지치, 들지치, 둘지치, 뚜지치, 당개지치 등 몇 종류가 있으나 染色에는 주로 紫草를 사용한다¹⁴⁾.

紫根은 產出地에 따라 東洋產과 西洋產으로 나누어 지며, 우리나라에서는 全南各地에서 많이 採取되고 있다. 紫根의 成分으로는 shikonin, allantoin 그리고 acetyl shikonin 등이 알려져 있는데, 東洋產 紫根의 色素成分은 shikonin 즉 2-(α -hydroxy- δ -methylpentenyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone이며 대개 monoacetyl 誘導體로 含有되어 있다¹⁵⁾. 이것은 西洋產 (*Alkanna tinctoria* Tausch, Boraginaceae)의 主成分인 赤褐色 色素 alkannin 과 光學異性質體 關係이다.

紫根色素은 媒染劑에 따라 染色物의 色相이 變하는 多色性 色素로 알려져 있으며, 抽出溫度에 의해서도 色相이 變하고 低溫抽出液中에서 染色시키는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾.

그럼에 紫根色素의 抽出 및 染色方法에 관한 資料는 거의 古文獻과 口傳에 의한 것이며, 거기에 나타난 色相의 表現 역시 感覺에 依存한 것이기 때문에 客觀性이 부족하다. 또한 紫根의 狀態, 抽出用 溶媒의 種類 및 性質等도 色相에 영향을 줄것이라고豫想되지만, 여기에 관한 報告는 거의 찾아 볼 수 없다.

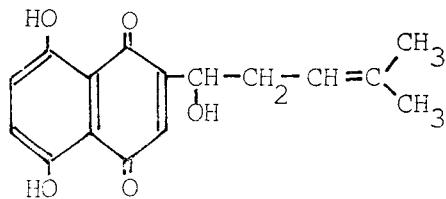
따라서 本研究에서는 몇 가지 變因에 依한 紫根色素의 色相變化를 알아보기 위하여 물等의 溶媒로 色素를 抽出하고 이들의 紫外可視部吸收 spectrum 을 分析, 檢討하였다.

II. 實驗方法

II-1 試 料

市中 漢藥材商에서 혼히 구할 수 있는 東洋產 紫根을 表面에 묻은 土壤成分을 除去한 다음 抽出用 試料로 使用하였다.

紫根色素의 主成分인 shikonin 的 構造式은 다음과 같다¹⁷⁾.



Shikonin

II-2 抽出用 溶媒

Acetic acid, methanol, acetone, carbontetrachloride, ethanol, ethyl ether, toluene, xylene, 물等을 蒸溜한 후 使用하였다.

III-3 色素의 抽出

(1) 물에 의한 抽出

生紫根과 105°C의 drying oven 中에서 1~5時間 乾燥한 紫根을 1g 씩 稱量하여 30分 동안 各 溫度에서 1 : 100의 溶比로 抽出하였다.

(2) Acetic acid/methanol 抽出

生紫根 및 乾燥紫根 1g 을 3% acetic acid 2 ml 와 98 ml의 methanol 混合液中에 넣어 各 溫度에서 30分 동안 抽出하였다.

(3) 其他 溶媒抽出

各 溶媒 100 ml에 1g의 生紫根을 넣어 常溫에서 30分 동안 抽出한 後, 同一溶媒 20倍量으로 稀釋하여 溶媒의 極性에 따른 色素의 光吸收動을 檢討하였다.

III-4 色素의 消色性

95°C의 물과 30°C의 各 溶媒에 依한 生紫根 抽出液을 時間別로 暗室에 放置한 다음 紫外可視分光分析에 의하여 消色性을 檢討하였다.

II-5 紫外可視分光分析

UV, VIS double beam spectrophotometer(Hitachi, Japan)를 사용하여 180~800 nm의 波長領域에서 吸光度를 测定하였다. 이때 scan speed는 60nm/min, chart format는 20 nm/cm로 조절하였다.

III. 結果 및 考察

III-1 抽出溫度에 따른 spectrum變化

紫根을 利用한 紫色方法은 여러가지가 알려져 있는데 그 한가지 예를 들면 다음과 같다¹²⁾. 즉 紫根의 결코르크層을 除去한 後, 粉末로 만든 속 紫根에 물을 加하여 畷이기고, 水에 浸구어 두었다가 染色하는 것이다.

그러나 本研究에서는 色素의 抽出이 目的이므로 生紫根을 粉碎하지 않고 그대로 使用하였다. 이때, 常溫水에서는 전혀 抽出되지 않았기 때문에 热水를 使用하여 抽出하였다.

Fig. 1은 各溫度의 물속에서 抽出한 紫根色素의 紫

外可視部 吸收 spectrum을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯, 60°C에서는 可視部의 吸收를 거의 찾아 볼 수 없고, 80°C 부근에서 약한 吸收가 일어나고 있다. 그리고 95°C에서는 다소 높은 吸收가 나타나는데 80°C抽出液에 비하여 吸收帶가 長波長側으로 shift되어 抽出液의 青色味가 높아졌다. 可視部와는 달리 各抽出液의 紫外部 吸收는 강하게 나타나고 있는데, 抽出溫度가 上昇함에 따라 역시 長波長側으로 shift되었으며 吸收強度도 높아졌다.

Acetic acid/methanol에 依한 抽出은 30~60°C에 걸쳐서 하였으며, 抽出色素의 spectrum變化는 Fig. 2에 나타난 것과 같다. 여기서도 溫度의 增加에 따라 吸收波長은 약간씩 長波長側으로 shift되었고 吸收強度도 增加하였다. 또한 510~518 nm에서 最大吸收를 나타내었는데, 이것은 赤紫系의 色素임을 뜻한다.

色素溶液의 紫外, 可視部 吸收領域이 抽出溫度에 따라 變化하는 것은 다음의 몇 가지 理由 때문이라고 생각할 수 있다. 첫째, 色素의 構造가 cis 혹은 trans體로 되어 있어서 热에너지에 의하여 isomerization을 일으키는 경우¹⁴⁾, 둘째 色素가 2種以上 存在하여, 色素의 抽出溫度範圍가 다른 경우, 그리고 抽出溶媒가 色

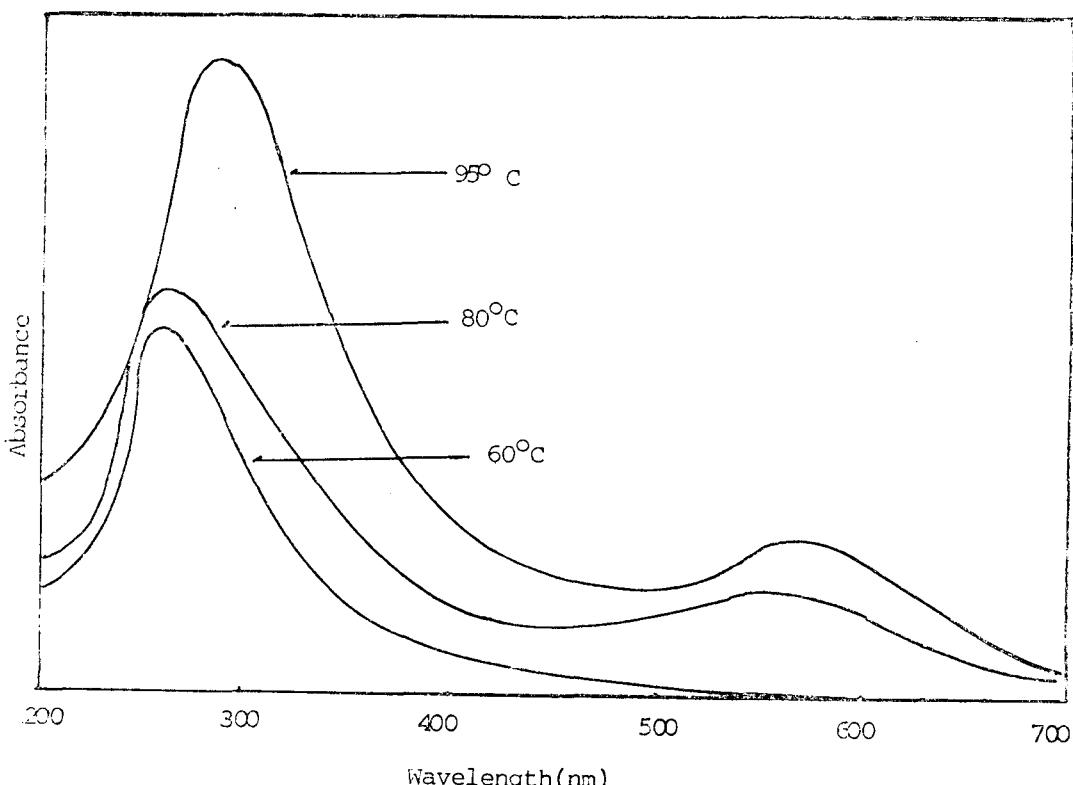


Fig. 1. UV, VIS spectra of gromwell colors extracted by water at 60, 80 and 95°C.

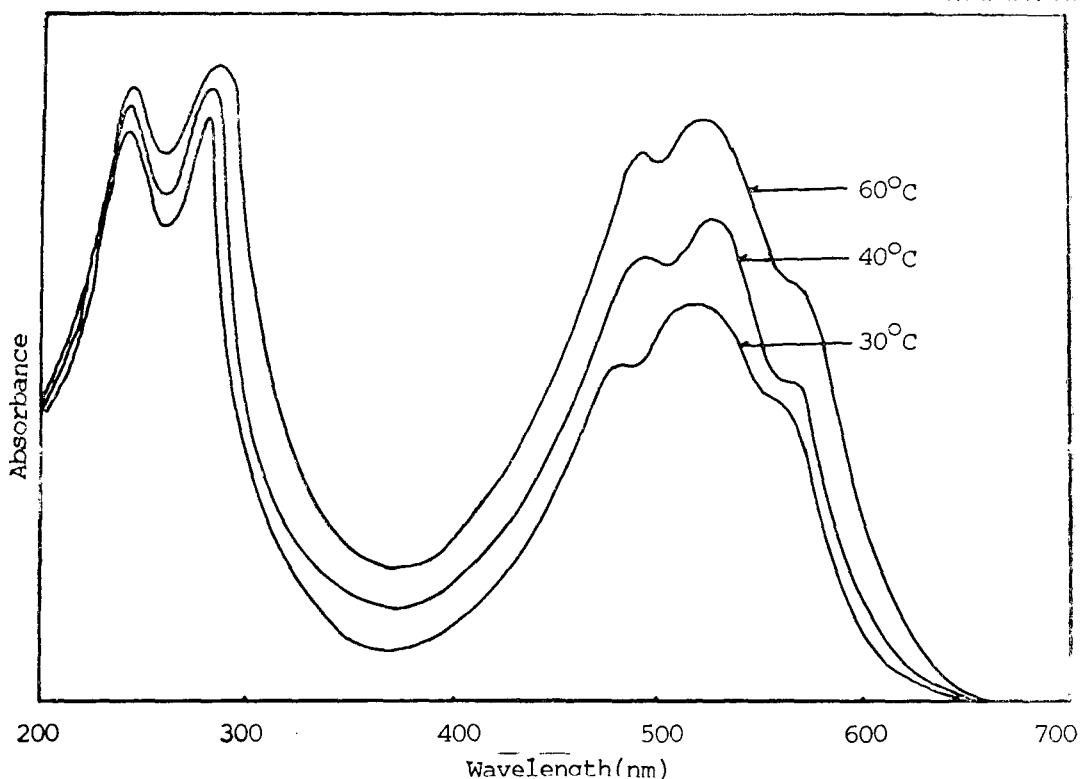


Fig. 2. UV, VIS spectra of gromwell colors extracted by acetic acid/methanol at 30, 40 and 60°C.

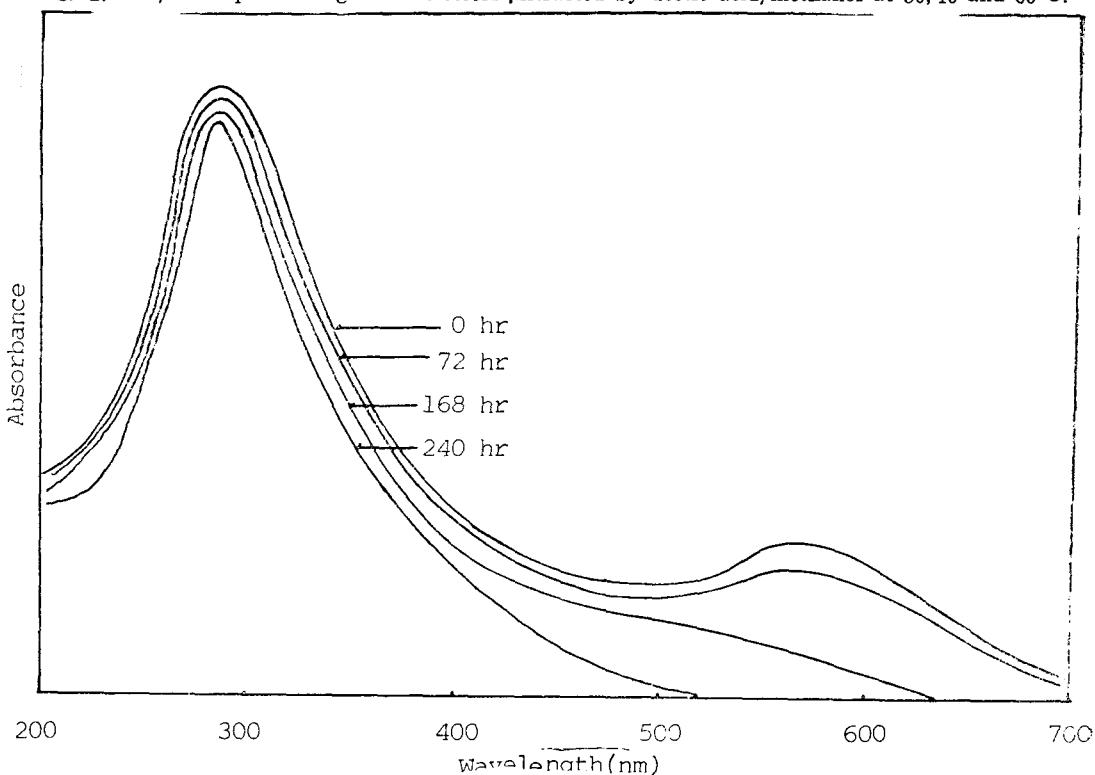


Fig. 3. Variation of UV, VIS spectra of gromwell colors extracted by water according to leaving time.

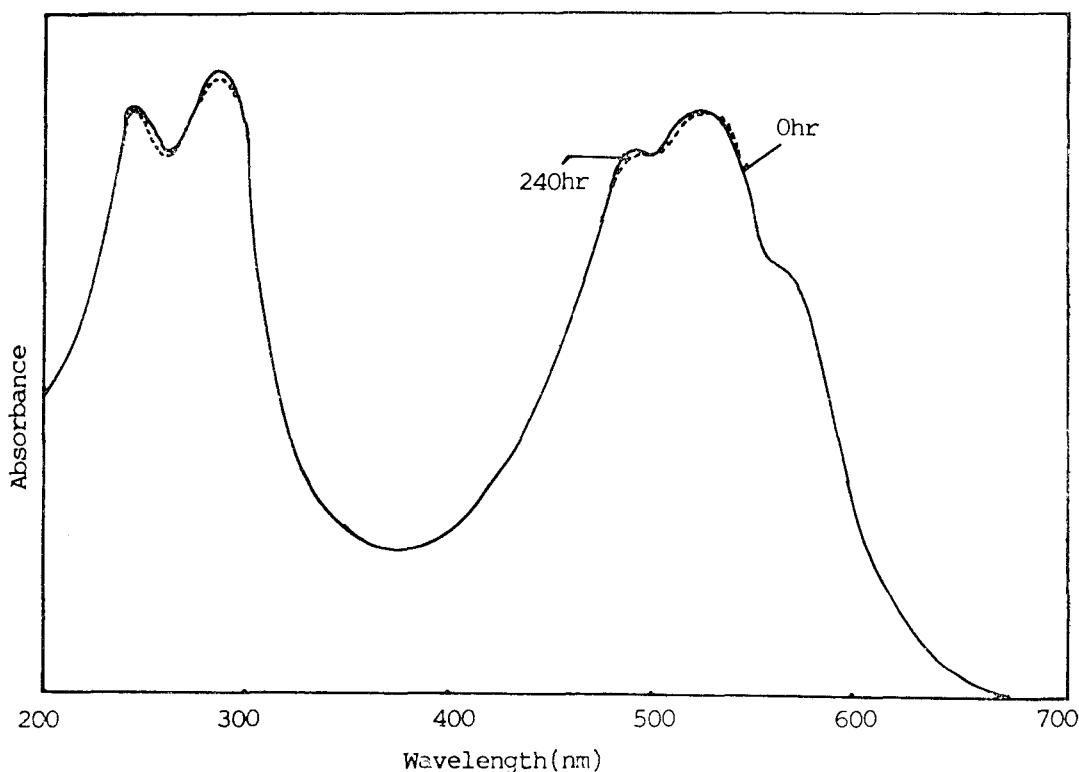


Fig. 4. Variation of UV, VIS spectra of gromwell color extracted by acetic acid/methanol according to leaving time.

素의 構造에 영향을 주는 경우等을 들 수 있다.

紫根色素의 主成分인 shikonin 은 Alizarine 染料와
構造式이 비슷하여, 단지 한개의 芳香族 고리 대신에 不
飽和炭化水素의 鎮가 結合하고 있는 점이 다르다. S-
hikonin 的 構造中에 에틸렌結合이 存在하지만 앞의 構
造式에서 알 수 있는 바와 같이 cis, trans 體는 나타내
지 않는다. 따라서 熱에 依한 isomerization 은 考慮할
수 없다. 한편, shikonin 은 물에 對한 溶解性이 부족
하고, 80°C 以上에서 分解된다는 報告⁴⁾가 있는데, 本
研究의 結果, 물을 溶媒로 使用하는 경우 低溫에서는
色素가 抽出되지 않고 80°C 以上에서 약간의 青色味를
갖는 粒子들이 遊離되어 나옴을 확인할 수 있었다. 때
문에 물 抽出에서 나타나는 吸收波長은 紫根의 成分主
에 依한 것이라기 보다는 分解된 色素殘渣에 依한 것
이 아닌가 생각된다.

反而, acetic acid/methanol 抽出은 低溫에서도 쉽게 이루어지며, 溫度의 增加에 따라多少 赤味를 나타내지만 肉眼으로는 확인할 수 없을 정도이다.

III-2 抽出液의 消色性

抽出用 溶媒의 安定性을 檢討하기 위하여, 물, acetic

acid/methanol, 그밖의 溶媒로 各各 抽出한 色素溶液 을 時間別로 暗室에 放置한 다음, 紫外, 可視部吸收 spectrum 을 測定한 結果 Fig. 3 및 4와 같이 나타났다. 여기서 Fig. 3은 물 抽出의 경우이고, Fig. 4는 acetic acid/methanol 抽出에 의한 것인데, 그밖의 溶媒로 抽出한 것은 acetic acid/methanol 抽出液과 큰 差異가 없었기 때문에 여기서는 Fig. 4를 代表로 나타내었다.

여기서 알 수 있는 바와 같이, 물에 의한抽出液은 放置時間이 經過할수록 可視部의 吸收가 약해졌고, 결국 無色透明하게 되었다. 이와같은 現象은 色素의 naphthoquinone에 結合하고 있는 carbonyl基가 水中의 水素에 依해 還元되기 때문이 아닌가 생각된다. 반면, acetic acid/methanol에 依해 抽出한 液의 spectrum은 거의 變化를 나타내지 않았는데, 이것은 共存하는 acetic acid 때문에 alcohol이 鹽基로 作用하여 還元이 역제되기 때문이라 생각된다.

III-3 紫根의 乾燥에 따른 spectrum 變化

105°C에서 1~5時間 乾燥한 紫根을 80°C의 물과 30°C의 acetic acid/methanol에서 各各 30分동아 抽提한 후 각각의 抽出液를 50ml로 정화하였다.

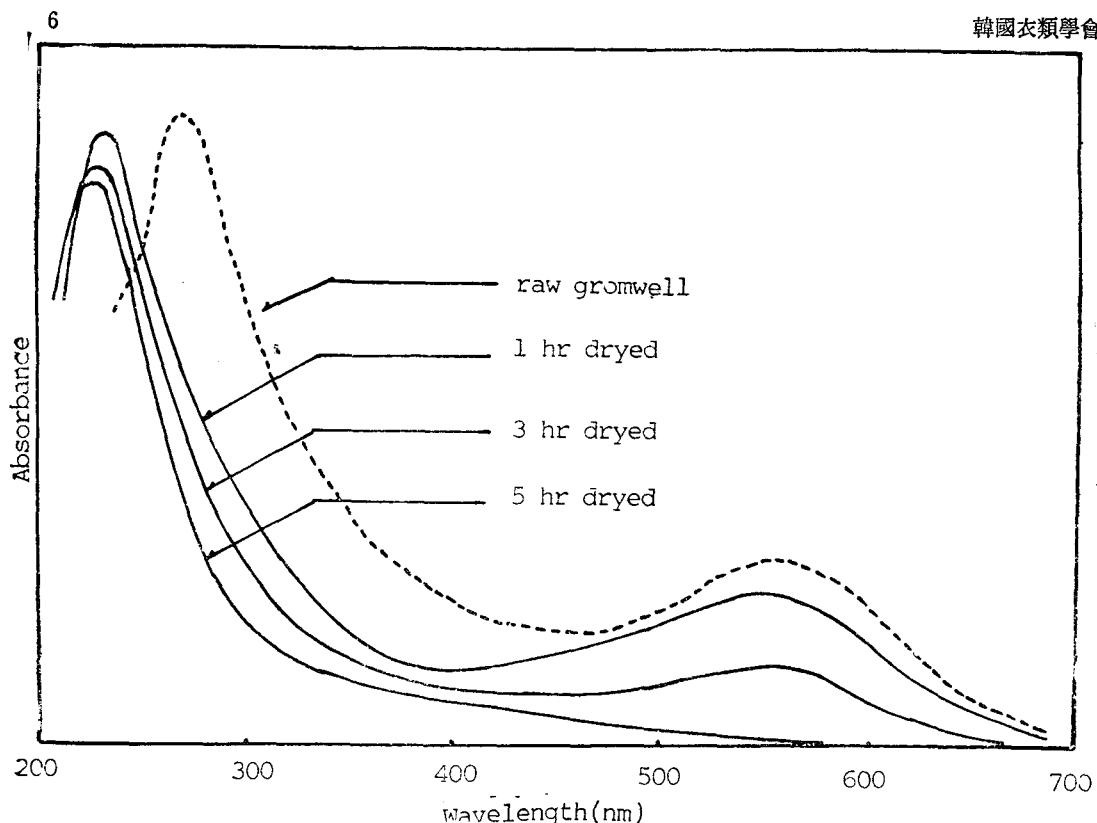


Fig. 5. UV, VIS spectra of dried gromwell colors extracted by water at 80°C.

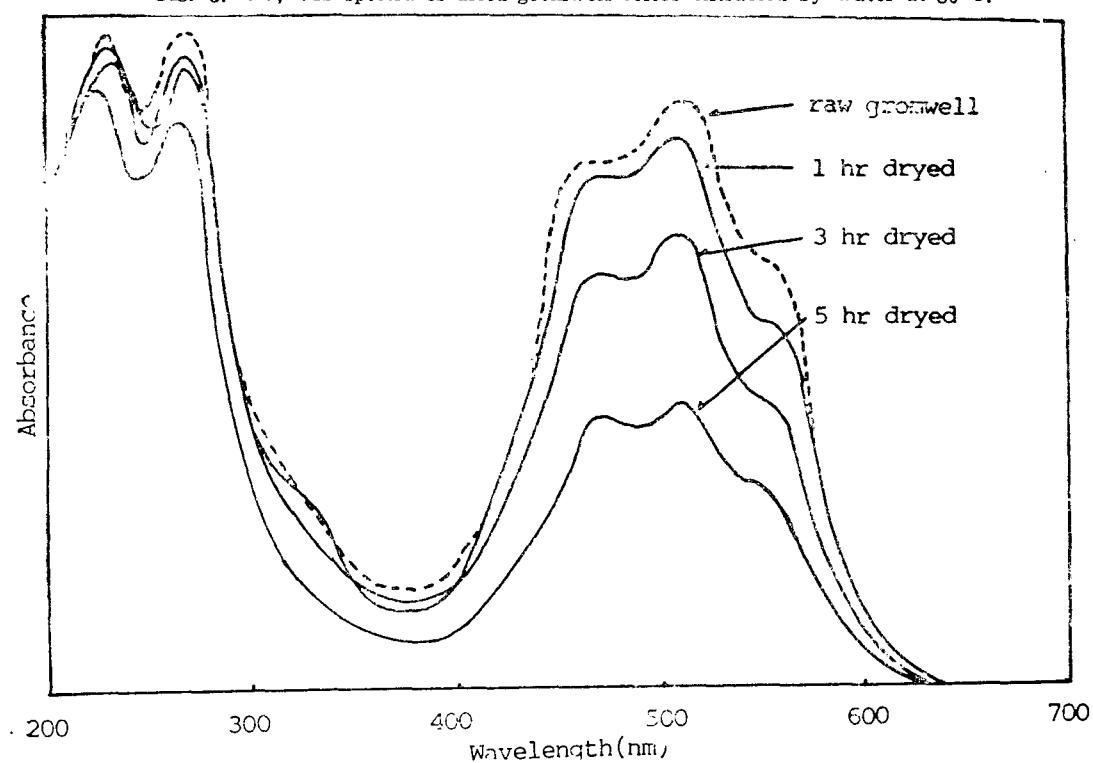


Fig. 6. UV, VIS spectra of dried gromwell colors extracted by acetic acid/methanol at 30°C.

Table 1. Solvent effects on the shift of spectra of gromwell colors(unit: nm).

Solvents	Dielectric point(ϵ)	λ_{\max}
Water	78.39	284
Methanol	32.70	510
Ethanol	24.55	515
Acetone	20.70	518
Ethyl ether	4.34	520
Toluene	2.38	522
Xylene	2.27	526
Carbontetrachloride	2.24	527

出하고 그것의 紫外, 可視部吸收 spectrum 을 Fig. 5 와 6에 나타내었다.

Fig. 5에서, 乾燥時間이 길어질수록 물抽出液의 紫外, 可視部吸收는 약간 短波長으로 shift되었으며, 3時間以上 乾燥한 紫根의 抽出液은 可視部吸收가 아주 약하게 나타났다.

Acetic acid/methanol 抽出의 경우, Fig. 6에서와 같이 紫根이 乾燥되더라도吸收波長域의 變化는 나타나지 않았으며,吸收強度의 감소만 확인되었다.

이와같은 현상은 乾燥時間이 經過함에 따라 紫根의 色素가 乾燥되면서 本質部에沈着하게 되고, 溶媒에對한 溶解性이 낮아지기 때문이라고 생각한다.

III-4 溶媒의 極性에 따른 spectrum 變化

有機分子中에 存在하는 單一結合이나 不飽和結合들은 각각 그것에 對應하는 結合軌道 및 反結合軌道를 갖고 있으며, 이들 結合軌道를 形成하고 있는 電子들은 化合物의 構造, 光, 熱, 溶媒의 極性, pH 等에 의하여 形狀을 빙는다¹⁵⁾.

특히 溶媒의 極性은 紫外, 可視部吸收 spectrum에 形향을 미치며, 이 현상을 檢討함으로써 發色에 관여하는 構造中의 結合部分을 推定할 수 있다. 즉 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移에 依하여 나타나는 spectrum은 溶媒의 極性에 퀀수록 短波長移動(Blue shift)을 하게되고, $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉移의 경우엔 長波長으로 移動(Redshift)하게 된다¹⁶⁾.

Table 1은 極性에 다른 몇가지 溶媒를 使用하여 紫根色素을 抽出하고 紫外, 可視部吸收 spectrum의 最大吸收波長을 測定한 結果이다.

여기서 알 수 있는바와 같이 溶媒의 極性이 퀀수록吸收波長은 短波長으로 shift하였다. 이것으로부터 紫根色素의 發色團이 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移를 일으킨다는 사실을 알

수 있다. $n \rightarrow \pi^*$ 轉移는 構造中의 非結合 電子雙의 溶媒化가 增加하고 n 軌道函數의 能力準位를 낮추기 때문에 나타나는 현상인데, shikonin의 경우 naphthoquinone上에 있는 carbonyl 酸素의 非結合電子가 起되는 것이 發色의 主要因임을 意味한다.

IV. 結論

물을 비롯한 몇가지 溶媒를 使用하여 紫根으로부터 色素를 抽出하고 그것의 紫外, 可視部吸收 spectrum 을 測定한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 물을 溶媒로 使用한 경우, 低溫에서는 전혀 色素가 抽出되지 않았고, 80°C以上에서는 青色系의 粒子狀으로 分解되어졌다. Acetic acid/methanol에 依해선 溫度와 關係없이 赤紫系의 色素가 抽出되었으며 抽出溫度가 增加함에 따라 吸收波長은 長波長側으로 shift되었다.

(2) 물에 의해 抽出된 色素는 時間이 經過함에 따라 色이 사라졌으나, acetic acid/methanol等 다른 溶媒로 抽出한 것은 消色現象이 나타나지 않았다.

(3) 乾燥한 紫根은 물보다 acetic acid/methanol에 依해서 쉽게 抽出되었고, 이 경우, 乾燥時間이 經過하여도 吸光度의 減少만 있을 뿐 吸收波長의 變化는 나타나지 않았다.

(4) 抽出溶媒의 極性이 퀀수록 吸收波長은 短波長側으로 shift되었고, 이것으로부터 色素가 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移하고 있음을 알 수 있었다.

参考文獻

- 劉承坤, 치자로부터 치자色素의 抽出에 관한 研究, 延世大學校 大學院 碩士學位論文(1973)
- 金公朱, 申謙鎮, 高錫梵, 李鍾文, 天然染料의 色彩에 관한 研究, 繼學誌, 13, 3, 1(1976)
- 片山明, 花の色素の化學的性質と染色性, 染色工業, 35, 1, 2(1987)
- 木村光雄, 天然染料とその染色, 染色工業, 35, 1, 8(1987)
- 吳正淑, 多色性 植物染料에 관한 研究, 弘益大學校 大學院 碩士學位論文, (1984)
- 高麗大學校 民族文化研究所, 韓國民俗大觀, 第2卷, 高大 民族文化研究所 出版部, 336(1982)
- 舊唐書, 第29, 第9, 音樂 2
- 三國史記, 卷33, 雜誌 第2 服色

- 9) 東史綱目, 卷11
- 10) 石窟善, 韓國服飾史, 寶晉齊, 148(1971)
- 11) 世宗實錄, 卷35, 9年 2月條
- 12) 鄭台鉉, 韓國植物圖鑑, 下卷 草本部, 理文社, 525-533(1974)
- 13) 李正根, 金澤泳, 金永基, 理化學辭典, 大光書林, 644(1975)
- 14) 崔世千, 張香東, 有機分析의 理論과 實際, 大學圖書, 88(1983)
- 15) Turro, N.T., Morden Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, 4-28(1978)
- 16) Pavia, D.L., Lampman, G. M., and Kriz, G.S., Introduction to Spectroscopy, Saunders, 13-80(1979)