

〈研究論文(學術)〉

양파 외피에서 추출한 수용성 색소의 분석

배순이·신인수*

한서대학교 의상디자인학과

*원광대학교 의상학과

(1998년 9월 22일 접수)

Analysis and Dyeing of Natural Pigments Extracted from Onion Shell(*Allium cepa*)

Soon Ei Bae and In Su Shin

Dept. of Fashion Design, Hanseo University

**Dept. of Clothing, Wonkwang University*

(Received September 22, 1998)

Abstract-Traditionally, dyes extracted from onion shells have been used as natural pigments but dyeing methods with reproducibility have not been developed. In this study, the dyes were analyzed by high performance thin layer chromatography(HPTLC) to obtain the ratio of pigments in water and ethyl acetate extract. Furthermore, the present study was also carried out to obtain the information characteristic of wavelength which proportionally decrease for continuous dyeing reaction. Scanning of water extract showed 4 peaks by the mobile phase of benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5) and the peak 1 exhibited yellow color with the maximal absorption spectra of 306 nm and 309 nm while ethyl acetate extract showed 9 peaks in the same mobile phase. The water extract after ethyl acetate extraction was adjusted to 0.5 of O.D.(optical density) at 550 nm by adding of water and compared wavelength of the pigments from 200 to 600 nm to find the proportional decrease of wavelength. As the result, it showed that wavelength of 306 nm could be the standard of dyeing monitoring points.

1. 서 론

인류는 합성 염료가 개발되기 이전에 동물, 식물 또는 광물 등에서 천연 염료(natural dye)를 얻어 자연 색소(natural colorant)로 이용하여 왔다. 동물에서 얻어지는 천연염료는 안트라퀴논 유도체 등이 알려져 있으나, 그 양이 제한되어 있어 획득이

어려울 뿐만 아니라 자연과 환경의 차원에서 대량 생산이 불가능하므로 현대 산업에서 요구하는 대량 염색에는 문제점이 있는 것으로 생각된다. 그러나, 식물성 염료는 대량으로 획득하여 대량 염색에 이용할 수 있으며 합성 염료가 갖고 있는 환경 문제를 해결할 수 있다.

전통적으로 식물성 염료로 사용되어진 소재에 대

한 연구를 살펴보면 이 등(1992)은 모시에서 식물성 염료를 보고하였다¹⁾. 그러나 식물성 염료에 사용되는 염색의 대부분은 한 종류의 식물이라도 그 식물이 성장한 지리적 배경이나 생육조건에 따라 동일한 중량에서 얻어지는 색소의 함량은 달라지며, 염색 속에 함유되어 있는 다양한 성분의 차이는 한 번 염색한 색상을 다음의 염색으로 다시 재현하기 힘들다는 천연 염색의 특유한 상황을 만들어 주는 요인이 되고 있다^{2~4)}.

식물 염료 소재로 양파 외피를 사용할 경우 항상 일정한 소재를 얻을 수 있으며, 쓰레기로 버려지는 양파 외피의 재활용은 환경 차원에서 기여도가 클 것으로 생각된다. 그러나 대부분의 천연염색 방법은 전통적으로 문헌이나 구전을 통하여 경험에 의존하는 방식으로 정량화 되어있지 않아 전통 천연 염색가들에게 무한한 고충과 어려움을 더하였다. 전통적인 방법에 의한 염색 추출 및 염색 방법은 단순히 상온에서 침적시키거나 가열하여 색소를 추출하여 상온에서 침염하거나 가열 침염, 단순 반복 염색을 하였다^{5~7)}. 그러나 색소 추출의 수율이 낮고 과도한 작업 시간이 요구되며 매염제의 사용이 한정되어 색상이 다양하지 못하고 염착성 및 견뢰도의 결여 등 개선해야 하는 문제점을 갖고 있다. 그러므로 본 실험에서는 이러한 문제점을 해결하고자 기초 시험의 일환으로 양파 외피의 추출물에 대하여 UV spectrum을 통한 성분의 구성비율에 대하여 조사하였으며, 이와 더불어 염색시 시간에 따른 염료의 모니터링 설정하여 재현성을 위한 기초자료를 얻고자 본 연구를 수행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 재료 및 시약

양파의 외피는 시중에서 구입한 양파의 껍질만을 취하여 통풍이 잘되는 그늘에서 완전히 건조하였으며, 본 실험에서 사용한 시약은 모두 특급시약으로 methanol, ethyl acetate, butanol, benzene, chloroform 및 acetic acid를 Burdick & Jackson 사로부터 구입하여 사용하였다.

2.2 양파 외피의 전처리

양파의 외피에 포함되어 있는 색소를 추출하기 위하여 그늘에서 건조된 양파의 외피를 3cm 정도의 크기로 먼저 잘게 썰은 후 blender(Warring, USA)를 이용하여 분말화 하였다. 분말화된 양파의 외피(36g)에 2L의 이온이 포함되어 있지 않는 증류수를 첨가하여 70°C의 water bath에서 5시간 동안 추출하였다. 추출이 끝난 후, filter paper(Watmann, UK)를 사용하여 양파 추출액(1.5 L)을 수거하였다. 깨끗하게 수거된 수용성의 양파 추출액에 에틸아세테이트(ethyl acetate) 6 L을 첨가하여 liquid-liquid chromatography를 이용한 수층과 에틸아세테이트층의 수용성 및 지용성 양파 추출액으로 분획하였다. 분획된 수층(1.5 L)은 감압 농축시 발생하는 돌비현상을 방지하기 위하여 butanol 100 ml을 첨가하여 rotary evaporator(EYLEL, Japan)를 이용하여 50 ml로 감압 농축하였다. 에틸아세테이트층(6 L)도 같은 방법으로 10ml로 감압 농축하여 4°C에 보관하면서 시료로 사용하였다. 전체적인 양파의 염료 추출의 과정을 Fig. 1에 도시하였다.

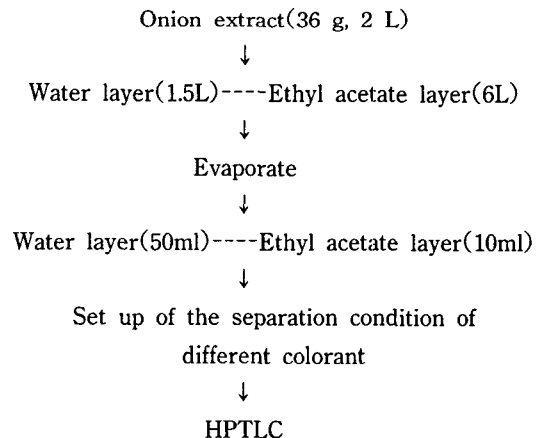


Fig. 1 Overall procedure for the extraction of dyes from onion shell

2.3 수층과 에틸아세테이트층 염료의 분석

수층과 에틸아세테이트층에 포함되어 있는 염료들의 특성 구명을 위하여 high performance thin

layer chromatography(HPTLC)을 사용하였다. 추출된 염료를 1 μ l에서부터 100 μ l까지 흡착시킬 수 있는 NINOMAT IV(Camag)을 이용하여 10 μ l를 plate에 흡착시켰다. 이때 사용한 plate는 순상 silica gel250F(merck)이었으며 전개용매로는 benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5)와 methanol/chloroform/ethyl acetate(1/3/2)의 혼합용매를 사용하였으며 전개후 254nm와 365nm에서 염료 성분의 특성을 관찰하였다. TLC plate에 전개된 염료 성분은 TLC scanner 3(Camag)을 이용하여 200nm에서 600nm의 scanning을 실시하였다.

2.4 수층의 염색 시간에 따른 UV spectrum의 변화

양파 외피를 증류수로 1차 추출된 염료에는 지용성 성분인 물질도 함께 혼입되어 있어 염색의 재현성에 영향을 줄 수 있는 소지가 있어 지용성 성분인 물질을 제거하기 위하여 에틸아세테이트로 추출한 후 남은 수층의 색소를 기준으로 하여 wavelength 550nm에서 0.5의 흡광도로 조절한 후 시간에 따라 silk에 염착되고 남은 수층을 연속적으로 200nm에서 600nm까지 UV spectrum을 비교하여 시간에 따라 비례적으로 감소하는 wavelength을 찾기 위하여 실험을 실시하였다. 먼저, 염료 희석액 100ml을 밀봉 시약병에 넣은 후 30 $^{\circ}$ C로 조정된 water bath에 넣고 10분 후에 0시간의 염색액 1ml을 취하여 4 $^{\circ}$ C에 보관하였으며, 즉시 가로 5cm \times 세로 5cm의 silk 천을 3장 넣은 후 silk 천을 침지한 후 2시간 후에 silk를 제거하고 수층 1ml의 시료를 채취하여 역시 4 $^{\circ}$ C에 보관하였다. 위의 과정을 2시간 간격으로 10시간 동안 계속적으로 반복 실시하였고 새로운 silk를 시료 채취후 교환하여 침지시켰다. 시간별로 채취한 시료는 air를 reference로 하여 200nm에서 600nm까지 UV scanning을 실시하여 시간에 따른 염료 성분의 UV 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

양파 외피의 수용성 추출 염료는 육안적으로 황색 내지는 진한 갈색이 혼합되어 있는 색상을 보여주나 이러한 육안적인 방법에 의한 염색을 실시할 경우

재현성을 기대하기는 어렵다. 그러므로 추출 염료의 색소를 분석하여 수치화할 경우 재현성 있는 대량 염료 생산이 가능할 것으로 생각되어진다. 본 시험에서는 양파 외피 36g를 2L의 증류수를 가하여 70 $^{\circ}$ C에서 5시간 동안 추출하여 수용성 추출 염료를 획득하였다. 정확한 수용성 추출 염료에 대한 색소의 분석을 위하여 에틸아세테이트로 지용성 색소를 추출하고 증류수에 남아있는 수용성 색소를 갖고 실험을 진행하였다.

3.1 수층과 에틸아세테이트층 염료의 비교

수층 염료의 색소 분석을 위하여 benzene/ethylacetate/acetic acid(40/10/5)의 용매로 전개시킨 후 정량 및 정성 분석이 가능한 HPTLC를 이용하여 분석하였을 때 Fig. 2에서 보여주는 것처럼 4개의 peak가 관찰되었다. 이 peak 중 15mm에서 측정된 peak는 육안으로 황갈색으로 확인이 되나 나머지 peak는 육안으로 관찰되지 않았다. 염료의 성분을 면적에 의한 peak의 구성비율을 계산하면 peak 1은 77.91%, peak 2는 11.06%, peak 3는 3.89% 그리고 peak 4는 7.14%이고, 높이에 의한 구성비율은 peak 1이 85.98%, peak 2는 5.60%, peak 3은 2.87% 그리고 peak 4는 5.54%로 계산되었다. 이 결과 수층의 황갈색 색소인 peak 1이 주된 성분으로 확인되었으며, 이러한 결과는 수층으로 염색시 peak 1이 육안적인 기준 색소로 생각되었다. 각 peak에 대한 UV spectrum을 조사한 결과 peak 1의 최대흡수파장은 306nm, 303nm, 307nm, Peak 2는 308nm, 309nm, peak 3는 298nm, 294nm, peak 4는 299nm, 302nm, 303nm로 나타났다. UV spectrum 결과 4개의 peak는 모두 유사한 최대 흡수 파장으로 육안으로 확인 불가능한 파장을 보여주고 있다. 이러한 결과로부터 육안적인 색소에 의한 기준보다는 최대흡수파장을 이용한 기준이 더 정확한 재현성을 얻을 수 있을 것으로 생각되어진다. 한편, 전개 용매의 극성을 조절한 methanol/chloroform/ethyl acetate(1/3/2)로 전개시 254nm에서 2개의 peak만이 검출되었으며, 면적에 의한 peak의 구성비율은 87.11%와 12.89%로 분리되었다(Fig. 3). 분리된 2개의 peak를 scanning한 후 spectrum을 조사한 결과 peak 1은 309nm, peak 2는 300nm로 나타났다. 위의 결과로부터 양

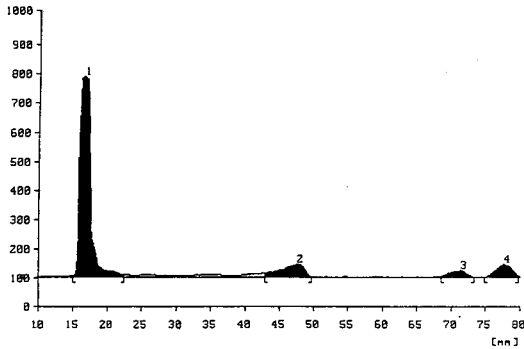


Fig. 2 HPTLC chromatogram of water extract of onion shells developed with benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5).

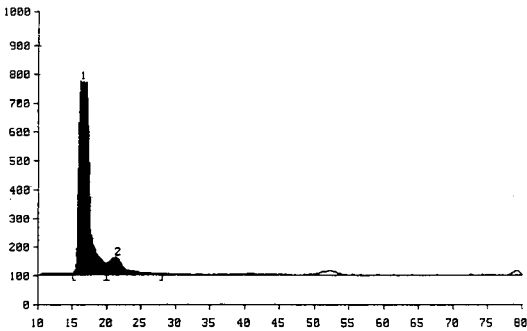


Fig. 3 HPTLC chromatogram of water extract of onion shells developed with methanol/chloroform/ethyl acetate(1/3/2).

파 외피에서 추출한 수용성 성분 중 육안으로 나타나는 황갈색의 색소 성분은 peak 1이었으며 이 peak 역시 최대흡수파장은 306nm에서 309nm의 흡수능을 갖는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 수층의 양파 외피색소를 이용하여 대량으로 염색시 wavelength를 306nm 혹은 309nm로 일정하게 유지하면서 양파의 수용성 추출물을 공급하면 같은 색감을 나타내는 대량 염색이 가능할 뿐만 아니라 재현성 있는 염색성을 유지할 수 있을 것으로 생각된다. 수층의 염색에 방해될 수 있는 지용성 에틸아세테이트층의 염료의 색소를 분석하기 위하여 benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5)의 전개용매로 전개시 Fig. 4에서 보여주는 것처럼 수층과는 다르게 9개의 peak가 관찰되었다. 이 peak중 peak 6번은 육안적으로 노란색을 확인할 수 있었으며, 그 외의 peak들은

육안으로는 관찰되지 않았으나 254nm에서 뚜렷하게 구별이 되었다. 면적과 높이에 의한 각 peak의 구성비를 계산하면 peak 1(18.47%, 30.07%), peak 2(6.12%, 9.78%), peak 3(5.96%, 8.30%), peak 4(10.73%, 9.91%), peak 5(17.81%, 10.25%), peak 6(28.58%, 19.71%), peak 7(10.35%, 9.96%), peak 8(0.82%, 0.98%), peak 9(1.16%, 1.03%)의 비율을 보여주었으며 각 peak에 대한 UV spectrum은 Table 1에 요약하였다.

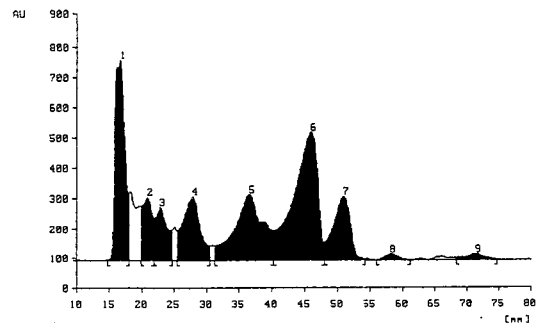


Fig. 4 HPTLC chromatogram of ethyl acetate extract of onion shells developed with benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5).

Table 1. Maximum absorption wavelength and RF value of ethyl acetate extract developed with benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5).

Peak No	Maximum absorption wavelength(nm)	RF(mm)	Colour
Peak 1	306, 307	16	no colour
Peak 2	305, 306	21	no colour
Peak 3	306, 307	23	no colour
Peak 4	306, 309	27	no colour
Peak 5	307, 308, 309	36	no colour
Peak 6	266, 360	45	yellow
Peak 7	297	51	no colour
Peak 8	252, 253	57	no colour
Peak 9	200	72	no colour

수층의 염료와 마찬가지로 methanol/chloroform/ethyl acetate(1/3/2)의 용매로 전개시 254nm에서 6개의 peak가 검출되었다. Peak 5는 노란색을 나타내어 육안적으로 확인이 가능하였으며, 나머지 peak들은 육안적으로는 확인 할 수가 없었다(Fig. 5). 전개된 peak들의 구성비율(면적, 높이)을 계산시 peak 1(16.14%, 21.68%), peak 2(11.38%, 17.60%), peak 3(5.09%, 7.61%), peak 4(7.66%, 9.74%), peak 5(31.35%, 20.07%), peak 6(28.38%, 23.30%)의 순으로 나타났으며, 각각의 peak에 대한 UV spectrum을 최대흡수파장을 Table 2에 요약하였다.

Table 2. Maximum absorption wavelength and RF value of ethyl acetate extract developed with methanol/chloroform/ethyl acetate(1/3/2).

Peak No	Maximum absorption wavelength(nm)	RF(mm)	Colour
Peak 1	270, 306, 397	16	no colour
Peak 2	230, 306	21	no colour
Peak 3	250, 307	27	no colour
Peak 4	217, 309	32	no colour
Peak 5	217, 260, 303	43	yellow
Peak 6	266, 360	56	no colour

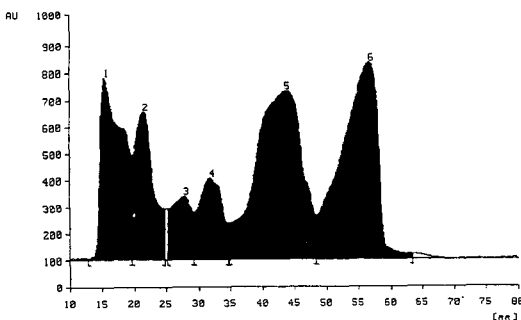


Fig. 5 HPTLC chromatogram of ethyl acetate extract of onion shells developed with methanol/chloroform/ethyl acetate(1/3/2).

수층과 에틸아세테이트층의 염료 분석으로부터 기존의 염색법은 증류수로 양파외피를 추출하여 염색을 함으로써 수층의 수용성 색소와 에틸아세테이

트층의 색소가 동시에 작용함으로써 재현성 있는 색감을 얻는데 어려움이 있을 것으로 생각되며, 특히 수층과 달리 에틸아세테이트층의 색소 구성은 본 실험의 결과에서 보여주는 것처럼 매우 복잡하므로 양파 외피 추출 염료로 염색시 지용성 색소들의 구성조건에 따라 재현성의 차이를 나타내는 것으로 생각된다. 그러므로 양파 추출물을 갖고 염색을 시도할 경우 양파 추출물을 에틸아세테이트로 1차 추출하여 지용성 성분을 제거하는 것이 재현성을 얻는데 매우 유용할 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 육안적인 색소에 의한 기준은 그동안 전통 염색가들이 사용한 방법으로 많은 경험과 주관적인 견해로 역시 재현성을 기대하기는 매우 어려운 것으로 생각된다. 따라서 증류수에서 추출되어 나온 수용성 염료에 에틸아세테이트로 지용성 색소를 제거한 후 최대흡수파장을 이용한 염색법을 이용하면 재현성 있는 염색법이 가능할 것으로 생각된다.

3.3 수층의 염색 시간에 따른 UV spectrum의 변화

색소를 기준으로 육안적으로 관찰하면서 염색을 할 경우 같은 색소에서 여러 가지 색감으로 silk에 염색이 되는 현상이 나타나 양파에서 추출되는 색소의 물질은 단일 색소로 이루어진 것이 아니라는 추측이 가능하다. 또한 silk에 염색이 되지 않는 색소가 계속적으로 염액에 남아있어 같은 색감으로 염색되게 하기 위해서는 염액을 보충하여야 하는데 위에서 지적한 것 처럼 색소의 기준은 매우 모호한 결과를 갖고 올 수가 있다. 이러한 결과는 Fig. 6에서 보여주는 것처럼 0, 2, 4, 6, 8, 10 시간 염색 후 채취한 염액의 스펙트럼의 변화를 조사하면 육안으로 확인 가능한 영역인 350nm 이상에서 색소의 양이 염색 시간이 지남에도 불구하고 염색전(0시간)과 염색 후에 비례적인 현상을 관찰하기는 어려운 것으로 나타나고 있다. 이러한 사실로부터 염색에 관여하는 물질에는 육안으로 확인이 불가능한 물질이 염색에 관여할 수 있을 것이라는 추측과 색소를 갖고 있는 물질의 최고 흡수능이 육안으로 확인이 불가능한 영역에 있다는 사실을 추측할 수가 있다.

이러한 추측을 뒷받침하는 증거로 Fig. 6에서 305 nm에서는 염색 전, 염색후 2시간 및 4시간째에

시간이 지남에 따라 비례적으로 감소되고 있는 경향을 보여주고 있다. 분석기기상 모든 물질을 선별하고 비례식을 유도할 때는 물질의 최고흡수능을 기준으로 할 때 오차의 범위를 줄일 수 있으므로 양파외피의 추출액으로부터 염색시 wavelength 305nm에서 염색을 실시할 경우 재현성 있는 염색법이 될 수 있으며 대량 염색에 주요한 기준이 될 것으로 생각된다. 그러므로 향후 계속되는 실험에서는 양파외피의 전통 염색의 재현성을 위하여 350nm 이하의 염료물질과 350nm 이상의 색소물질을 분리정제하여 두 염료간의 염색시 상호작용과 이들 염료의 이화학적 분석연구를 수행하여 산업적 염색방법의 모니터링을 구축하고자 한다.

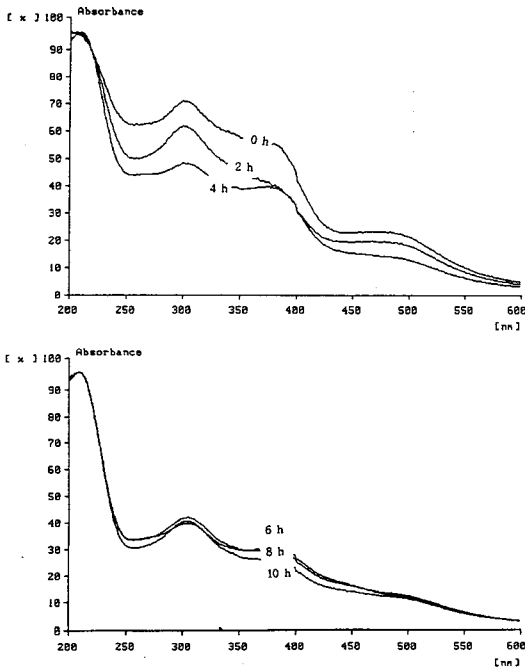


Fig. 6 UV/Visible spectra of onion shell dye in water with dyeing time.

4. 결 론

전통적으로 양파 외피의 수용성 추출 염료는 천연 염료로 이용하여 왔으나 재현성이 있는 염색 방법

이 개발되지 않아 wavelength를 이용하여 염색 기준을 삼고자 양파 외피 추출물을 수용성(water layer) 및 지용성(ethyl acetate) 염료로 구분하여 구성 비율을 얻고자 HPTLC(high performance thin liquid chromatography)로 조사하였다. 한편, 염색 시간에 따른 수용성 색소 중 비례적으로 감소하는 wavelength의 지점을 염색시 기준을 삼고자 시도하였다. 양파 외피에서 추출한 수용성 성분을 benzene/ethyl acetate/acetic acid(40/10/5)로 전개시에 4개의 peak가 관찰되었으며, 이중 육안으로 나타나는 황갈색의 성분은 peak 1이었으며 최대흡수파장은 306nm 및 309nm의 흡수능을 보였으며, 에틸아세테이트층의 염료의 색소는 9개의 peak가 관찰되었다. 에틸아세테이트로 추출한 후 남은 수용성 염료를 wavelength 550nm에서 O.D.를 0.5로 조절한 후 시간에 따른 염료의 UV spectrum을 비교하였다. 그 결과 wavelength는 306nm에서 시간에 따라 염료의 농도가 감소하는 것을 보여주었다. 그러므로 본 실험에서 얻어진 결과는 양파 외피에 의한 염색시 모니터링은 306nm에서 실시할 경우 재현성 있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 제안되었다.

참고문헌

1. 이명숙, 저마(모시)의 식물성 염료에 관한 실험 연구, 건대 조형연구소 논문(1992).
2. 주영주, 다색성 천연 염료의 매염 및 염색특성에 관한 연구, 중앙대학교 대학원 박사학위논문(1996).
3. 소황옥, 우리나라 전통염직의 특성, 녹지 18(1984).
4. 박복규, 한국쪽물염색에 관한 고찰, 홍대 대학원, 석사학위논문(1986).
5. 이양섭, 한국전통자염연구, 건대 생활문화연구소 3(1979).
6. 이양섭, 식물에 의한 흑색염 연구 1, 건대생활문화연구소 14(1991).
7. 이영, 전통천염염료에 관한 실험연구, 홍대 산미대학원 석사학위 논문(1982).