

녹차색소의 특성과 염색성(제1보)

-녹차색소의 성분과 특성-

신 윤 숙 · 최 희

전남대학교 의류학과

Characteristics and Dyeing Properties of Green Tea Colorants(Part I)

-Components and Characteristics of Green Tea Colorants-

Younsook Shin · Hee Choi

Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University

(1998. 11. 2 접수)

Abstract

Colorants in green tea were extracted, freeze-dried and analyzed to investigate the possibility of using as a natural dye. Fractionation of the colorants was carried out by column chromatography. Colorants in green tea were eluted into five fractions. All the fractions except fraction F2 showed absorption peak at 280nm. Fraction F2 showed absorption peak at 270nm and broad peak at 350nm. From the IR analysis, it is speculated that fractions F2-F5, having similar structure but different molecular weight, are catechins. Silk fabrics dyed with fractions F1-F4 showed yellowish red color, while sample dyed with fraction F5 showed red color. The colorants from green tea infusion was applied to silk, wool, nylon, cotton, and rayon fabrics. It showed relatively good affinity to protein and polyamide fibers, but low affinity to cellulose and regenerated cellulose fibers.

Key words: green tea colorants, column chromatography, fractions, catechins, affinity;

녹차 색소, 칼럼 크로마토그래피, 분획물, 카테친, 친화력

I. 서 론

차는 전세계적으로 널리 소비되는 가장 대중적인 천연음료로서 자리잡고 있으며, 아시아 지역에서 주로 소비되어지는 차는 발효하지 않은 녹차(*Thea sinensis* L.)이다. 녹차제조는 제 1차적인 목표는 차엽에 존재하는 카테킨류를 보존하는 것이며, 채엽, 증제 또는 덩유, 고온건조의 단계를 거친다. 녹차는 증제과정에서 산화효소를 불활성화시킴으로써 폴리

페놀 성분의 산화를 방지하여 생차엽의 성분이 거의 유지되는 반면, 발효차인 홍차는 제조과정에서 폴리페놀 성분이 산화효소에 의해 산화되고 이어 화학적으로 축합반응을 일으켜 황색의 테아플라빈과 적색의 테아루비긴이 생성된다¹⁾. 카테킨류가 주 성분인 녹차는 혈압저하, 혈중 콜레스테롤 저하, 항암 및 항균효과, 항노화성, 증금속 제거 및 해독작용 등 다양한 생물학적 활성과 약리적인 효과가 있는 것으로 보고되었다²⁻⁶⁾. 우리나라에서 녹차는 티백이나 잎차를 사용하여 뜨거운 물에 우려서 마시거나

캔음료를 이용하는데, 이로부터 나오는 녹차폐기물을 재활용하여 천연염료로서 이용가능성을 검토하기 위한 기초연구를 행하였다. 칼럼 크로마토그래피(column chromatography)에 의해 녹차색소의 성분을 분리한 후 UV와 FT-IR 분석을 행하여 각 분획물의 특성을 조사하였다. 그리고 면, 견, 모, 나일론, 레이온 등에 대한 녹차색소의 염색성에 대한 기초 조사를 행하였다.

II. 실험

1. 시료

녹차는 보성에서 생산되는 가루녹차를 구입하여 사용하였으며, 성분분리시 칼럼 충진제로 Sephadex LH-20(25~100 μ m, Pharmacia Co.)을, 기타 시약은 1급시약을 사용하였다.

2. 직물

실험에 사용한 직물은 Table 1과 같으며 정련, 표백하여 사용하였다.

3. 색소추출 및 분말화

녹차 70g을 3구 등근바닥 플라스크에 넣고 증류수 700g을 가하여 100°C 에서 60분간 환류시켜 색소를 추출하였다. 추출액을 G5 glass filter로 여과하여 감압 농축후 동결건조시켜 분말상태의 색소를 얻었다. 수율은 약 13.5%이었다.

4. 색소성분 분리 및 분석

추출한 녹차색소의 성분을 분리하기 위해, 먼저 예비정제를 위해 물/클로로포름(1:1, v/v), 물/에틸

아세테이트 (1:1, v/v) 혼합액에 추출한 녹차색소를 용해시켜 분액깔대기에 부은 후 혼들어 정치시키고 전자는 물층을 후자는 에틸아세테이트층을 각각 취하여 건조하였다. Sephadex LH-20(Code No. 17-0090-01, Pharmacia Biotech, Sweden)으로 칼럼(2.5cm 75cm, Bio-Rad, U.S.A.)을 충전시킨 후, 예비정제로 얻어진 원료카테킨(crude catechin) 0.05g을 소량의 에탄올에 용해시킨 용액을 칼럼에 주입하고 에탄올을 전개액으로 하여 용출액을 각각 8ml씩 분취하였다. 그리고 각각의 분획물을 280nm에서 흡광도를 측정하였다⁷⁾.

각 분획물의 흡광도는 UV/Vis 스펙트로메터(spectrophotometer, Hewlett Packard Ltd., U.S.A.)를 사용하였다. 분말상으로 한 각 분획물은 KBr을 혼합하여 펠릿으로 만들어 FT-IR분석(FT-IR spectrophotometer, Nicolet 520, U.S.A.)을 행하였다.

5. 색소 재추출 및 성분 분석

염색한 견섬유를 1% 피리딘 용액으로 60°C에서 90분간 색소를 재추출하여 건조시키고 칼럼 크로마토그래피에 의해 재추출된 색소의 성분을 분석하였다.

6. 염색 및 염착량 측정

염색은 Table 2와 같이 칼럼 크로마토그래피에 의해 얻어진 분획물 F1~F5는 1.0%농도로, 그 외의 경우에는 전체색소를 이용하여 농도를 변화시키면서 적외선 고압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International, U.S.A.)로 욕비 1:50에서 염색하였다. 염착량은 색차계(Macbeth, Color Eye 3100)로 $\lambda_{max}(360nm)$ 에서 K/S값을 측정하여 평가하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics

Material	Woven structure	Yarn count (w × f/cm ²)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Silk	Plain weave	55 × 38	25	0.08
Cotton	Plain weave	28 × 27	100	0.20
Wool	Plain weave	28 × 28	110	0.22
Rayon	Plain weave	35 × 22	75	0.15
Nylon	Plain weave	42 × 30	60	0.10

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 녹차색소 추출시간과 온도에 따른 흡광도의 변화이다. 온도가 증가할수록 흡광도는 증가하며, 각 온도에서 약 60분까지는 흡광도가 증가하지만 그 이후에는 증가폭이 작아지고 있다. Fig. 2는 10배 희석한 녹차색소 추출물의 추출온도에 따른 UV/Vis 스펙트럼 결과로서, 그림에는 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 흡광도는 증가했으나 색상변화는 없는 것으로 확인되었다. 따라서 색소추출은 100°C 에서 60분간 행하였다.

Fig. 3은 녹차 추출물을 예비정제한 후 칼럼 크로마토그래피로 분리한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 280nm에서 5개의 피크가 나타났다. 맨처음 칼럼을 통과한 F1의 분자량이 가장 크며 마지막으로

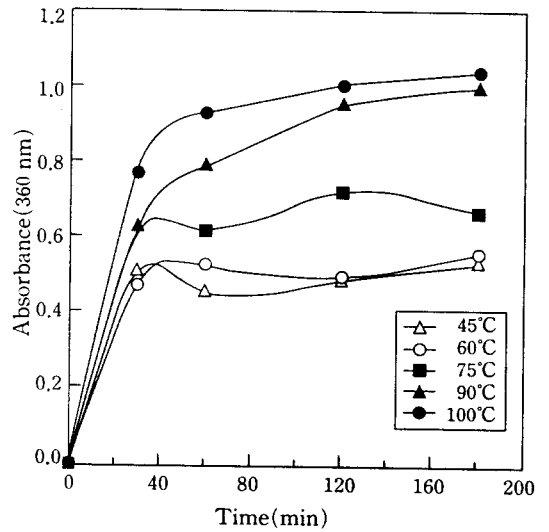


Fig. 1. Water extraction concentration vs. time at different temperature (Green tea 0.1 g/l).

Table 2. Dyeing conditions

Samples	Dye conc. (% , o.w.b. ^a)	Temp & Time
Silk ^b	1.0	15 min / 25°C → 90 min / 60°C
		15 min / 25°C → 90 min / 60°C
Silk	1.5~5.5	15 min / 25°C → 90 min / 60°C
		15 min / 25°C → 90 min / 60°C
Wool	1.5~5.5	15 min / 25°C → 60 min / 90°C
		15 min / 25°C → 60 min / 90°C
Cotton	1.5~5.5	15 min / 25°C → 90 min / 100°C
		15 min / 25°C → 90 min / 100°C
Rayon	1.5~5.5	15 min / 25°C → 60 min / 90°C
		15 min / 25°C → 60 min / 90°C
Nylon	1.5~5.5	15 min / 25°C → 60 min / 90°C
		15 min / 25°C → 60 min / 90°C

a: on the weight of bath

b: dyed with fractions F1~F5

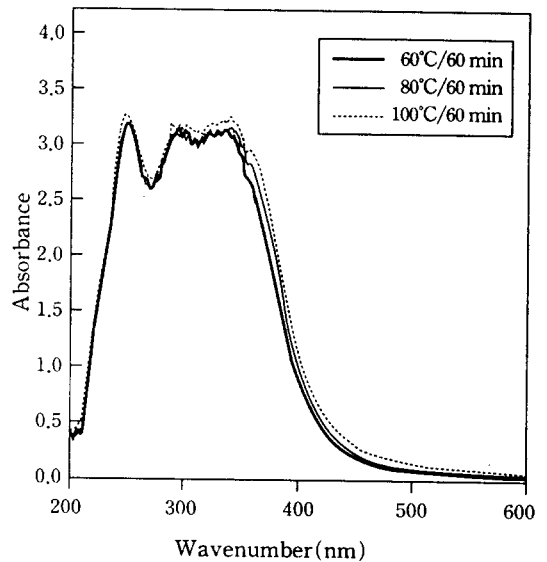


Fig. 2. UV/Vis spectra of colorants extracted with water at different temperature.

통과한 F5의 분자량이 가장 작은 성분이다. 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리된 5개의 분획물의 UV/VIS 스펙트럼 Fig. 4~5에 제시하였다. F2를 제외한 모든 분획물에서 280nm에서 최대 흡수피크를 보이고 있으며, 가시부에서는 뚜렷한 흡수피크를 보

이고 있지 않다. 한편, 분획물 F2는 270nm에서 흡수 피크를 보이며 가시부에서는 350nm에서 넓은 흡수 피크를 보이고 있다. 천연 페놀류의 흡광도는 추출 용매나 pH 등에 의해 영향을 받으나 일반적으로

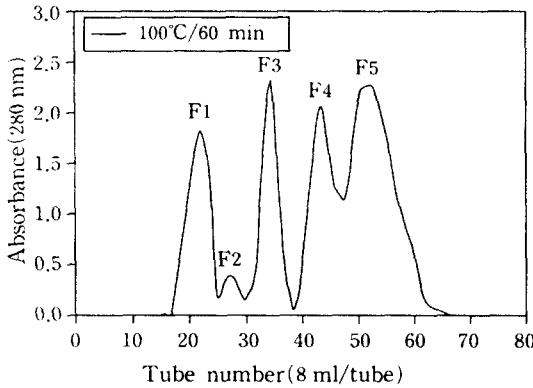


Fig. 3. Elution patterns of colorants extracted with water.

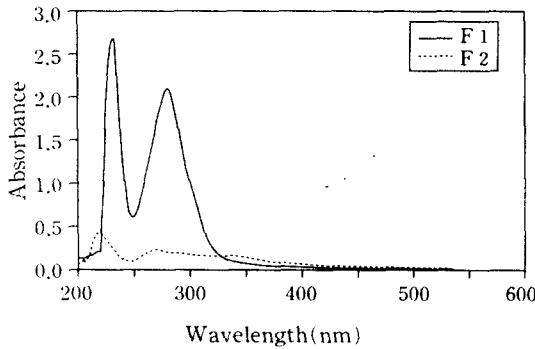


Fig. 4. UV/VIS spectra of F1-F2.

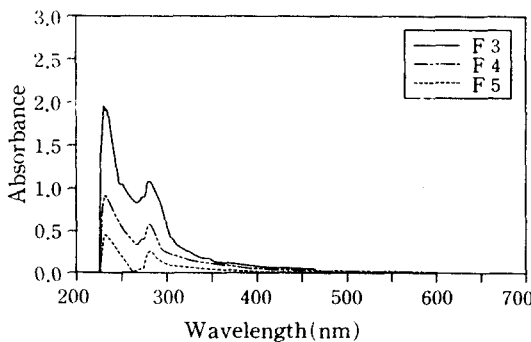


Fig. 5. UV/VIS spectra of F3-F5.

λ_{max} 가 220~280nm에 있으며 벤젠환의 수에 따라 더 많은 피크가 나타날 수도 있다. 분획물을 육안으로 관찰한 바에 의하면, 분획물 F1과 F2는 연한 노랑색이었으며 F3에서 F4까지는 붉은 노랑색을, F5는 붉은색을 나타내어, 나중에 분획될수록 붉은색이 많아졌다.

Fig. 6는 5가지 분획물의 IR 스펙트럼이다. 분획물 F1은 1700 cm^{-1} 와 1650 cm^{-1} 부근에서 강한 피크를 보이는 반면, 분획물 F2~F5는 $1600\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크와 1700 cm^{-1} 에서 어깨피크를 보이고 있다. 1700 cm^{-1} 와 1650 cm^{-1} 부근에서 C=O 신축진동은 각각 카르복실기와 방향족케톤에 의한 것이며, 1610 cm^{-1} 에서 C=O 신축진동은 β -diketone에 의한 것으로 사료된다. UV/Vis 및 IR 스펙트럼 분석결과, 분획물 F2~F5는 기본적으로 구조는 비슷하고 분자량만 다른 물질로서 카테킨류로 추정된다⁷⁾. 녹차는 플라바놀(flavanols), 플라반디올(flavandiols), 플라보노이드(flavonoid), 페놀산(phenolic acid)를 포함한 폴리페놀류(polyphenols)를 함유하고 있으며, 건조중량의 약 30%를 차지한다. 폴리페놀의 75%는 카테킨 성분으로 8종이 있는 것으로 알려져 있다. 이 중 4종류의 카테킨이 중요한데 (-)에피카테킨(epicatechin), (-)에피갈로카테킨(epigallocatechin)의 유리형 카테킨과 에스테르형인 (-)에피카테킨 갈레이트(epicatechin 3-O-gallate) 와 (-)에피갈로카테킨

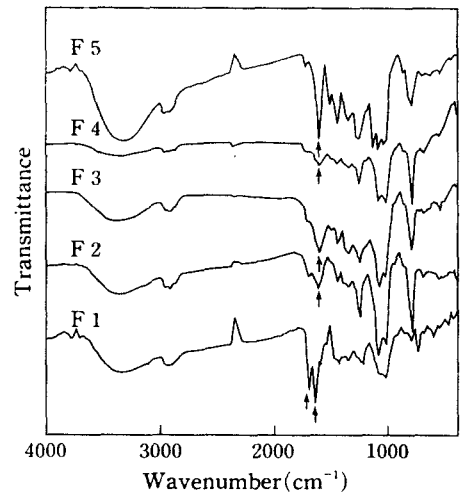


Fig. 6. IR spectra of fractions F1-F5.

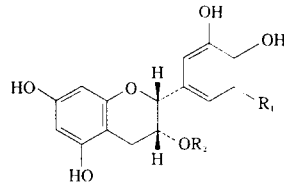
갈레이트(epigallocatechin 3-O-gallate)가 있다⁸⁾. 이들 카테친의 구조는 Fig. 7과 같다.

Table 3은 각 분획물로 염색한 견섬유의 색상, 명도 및 채도를 제시한 것이다. 분획물 F1~F4는 YR(yellowish red)계열의 색상인 반면 분획물 F5는 R(red)계열의 색상을 나타내었다. 각각의 분획물로 염색한 견섬유의 채도와 명도는 큰 차이가 없었다. 그러나 전체 색소를 사용하여 염색한 경우에는 색상은 YR 계열이었으며 분획물로 염색한 경우와 명도는 큰 차이가 없으나 채도는 더 높게 나왔다.

Fig. 8는 녹차색소의 면, 모, 견, 나일론, 레이온 섬유에 대한 염색성을 알아보기 위하여 색소농도에 따른 염착량(K/S값)을 측정하여 나타낸 것이다. 염

착의 pH는 조정하지 않고 그대로 사용하였다. 녹차 색소는 산성염료에 친화력이 있는 단백질 및 폴리 아미드 섬유에 대한 염착성이 좋은 것으로 나타났다. 그 중 모섬유의 염착량이 가장 높았고, 그 다음으로 나일론, 견의 순서로 염색성이 좋았다. 반면에 셀룰로오스 및 셀룰로오스 재생 섬유인 면과 레이온의 염착량은 낮았으며, 이들 섬유는 염착량 증진을 위해 양이온화제 처리와 같은 전처리가 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 녹차색소로 염색한 견직물로부터 피리딘으로 재추출한 색소를 칼럼 크로마토그래피로 분석한 결과이다. Fig. 3과 비교해 볼 때, 분획물 F1~F2보다 상대적으로 분자량이 적은 분획물 F3~F5가



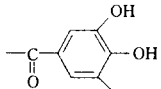
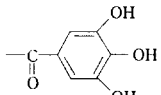
Catechin	R ₁	R ₂
(-) Epicatechin, EC	H	H
(-) Epigallocatechin, EGC	OH	H
(-) Epigallocatechin-3-gallate, ECG	H	
(-) Epigallocatechin-3-gallate, EGCG	OH	

Fig. 7. Chemical structures of green tea catechins¹.

Table 3. L*a*b* | H V & C values of silk fabrics dyed with each fraction

Fraction	L*	a*	b*	H	V/C
F1	70.660	3.470	11.960	8.47 YR	6.90/2.03
F2	66.135	4.048	13.252	8.53 YR	6.44/2.26
F3	67.568	5.762	15.478	7.72 YR	6.58/2.78
F4	69.073	4.764	14.950	8.32 YR	6.74/2.59
F5	70.451	9.630	8.226	8.54 R	6.88/2.77
Colorants ^a	68.537	8.213	25.113	8.39 YR	6.69/4.40

a: extracted whole colorants before fractioning

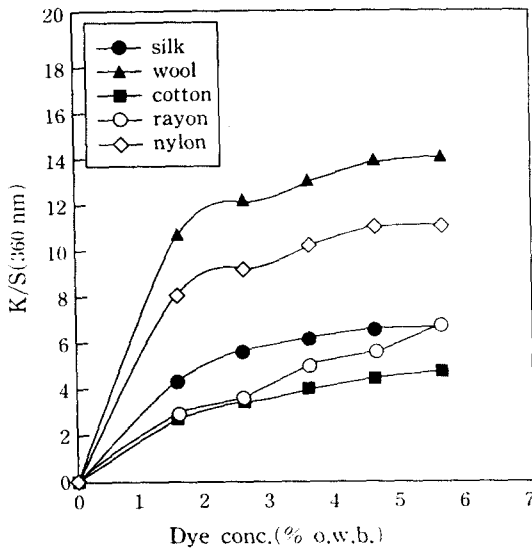


Fig. 8. Effect of dye concentration on the dye uptake of silk, wool, cotton, rayon and nylon fabrics.

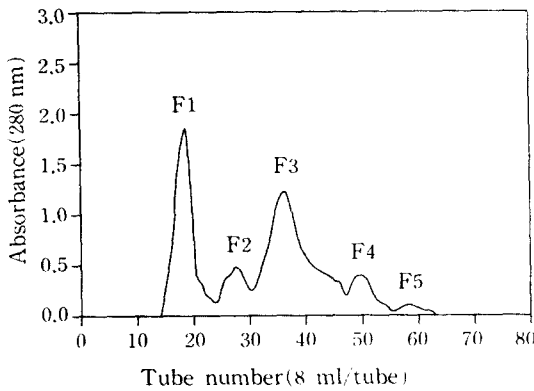


Fig. 9. Elution patterns of colorants extracted with pyridine from dyed silk fabric.

더 적게 탈착되는 것으로 보아 이들 분획물이 섬유 내부에 더 강하게 흡착되어 있음을 알 수 있다.

VI. 요약

칼럼 크로마토그래피에 의해 녹차추출물을 분석한 결과, 5개의 분획물을 얻었다. 각 분획물의 IR 스펙트럼분석으로 부터 분획물 F2~F5는 구조가 비슷

하고 분자량이 다른 카테킨류로 추정되었다. 각 분획물로 건섬유를 염색한 결과, 분획물 F1~F4로부터는 YR계열의 색상을 얻었으며 분획물 F5로부터는 R계열의 색상을 얻었다.

녹차 색소를 이용하여 면, 레이온, 모, 견, 나일론 직물을 염색한 결과, 견, 모, 나일론에 대해서는 양호한 친화력을 보였으며, 면과 레이온직물에 대해서는 낮은 친화력을 보여 염착량을 높이기 위해 양이온화제 처리와 같은 전처리과정이 필요할 것으로 사료된다.

염색한 건섬유로부터 분자량이 적은 F3-F5 성분이 섬유내부에 강하게 흡착되었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 '97 지방대육성공모 과제의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) H. N. Graham, "Green tea composition, consumption, and polyphenol chemistry", *Preventive Medicine*, **21**, pp. 334-350, 1992.
- 2) S. Sakanaka, N. Shimura, M. Aizawa, M. Kim and T. Yamamoto, "Preventive effects of green tea polyphenols against dental carries in conventional rats", *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, **56**, pp. 592-594, 1992.
- 3) S. Sakanaka, M. Taniguchi, M. Kim and T. Yamamoto, "Antibacterial substances in Japanese green tea extract against *Streptococcus mutans*, a carcinogenic bacterium", *Agricultural Biological Chemistry*, **53**, pp. 2307-2311, 1989.
- 4) 정해영·橫澤 貴子, "녹차로부터 분리된 Epicatechin 3-O-Gallate의 항노화 및 항돌연변이 기전에 관한 연구", *식품과 산업*, **28**, 4, pp. 46-57, 1995.
- 5) 이순재, 김미지, 윤연희, "한국산 녹차, 우롱차 및 홍차 음료의 중금속 제거 및 해독작용", *식품과 산업*, **28**(4), pp. 17-27, 1995.

- 6) S. Inger, T. Aage, S. Kari and P. F. Olave, "Tea consumption: relationship to cholesterol, blood pressure, and coronary and total mortality", *Preventive Medicine*, 21, pp. 546-557, 1992.
- 7) R. Amarowicz and F. Shahidi, "A rapid chromatographic method for separation of individual catechins from green tea", *Food Research International*, 29(1), pp. 71-76, 1996.
- 8) W. E. Price and J. C. Spitzer, "Variations in the amount of individual flavanols in a range of green teas", *Food Chemistry*, 47, pp. 271-276, 1993.