

자초색소의 특성분석 및 염색성(제1보) —자초색소의 성분과 특성—

최 희 · 신 윤 숙

전남대학교 의류학과

Analysis of Characteristics and Dyeing Properties of Gromwell Colorants(Part I) —Components and Characteristics of Gromwell Colorants—

Hee Choi · Younsok Shin

Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University
(2000. 5. 25 접수)

Abstract

Gromwell colorants were extracted with methanol and dried. Four fractions were obtained by silica gel adsorption column chromatography using step-wise elution method. Relative ratio of four fraction is 1.00:0.07:0.22:0.30(F1:F2:F3:F4) and gromwell colorants mainly consist of F1, F3 and F4. IR analysis shows that each fraction has similar structure. Main component of gromwell extracts is acetyl derivative of naphthoquinone, and the rest are isobutyl derivative and isovaleryl derivative etc., in order. Gromwell colorants exhibit relatively good affinity to protein and polyamide fibers, but low affinity to cellulose and regenerated cellulose fibers.

Key words: gromwell colorants, fractions, column chromatography, step-wise elution, derivative of naphthoquinone; 자초색소, 분획물, 칼럼 크로마토그래피, 단계적 용출, 나프토크논 유도체

I. 서 론

우리나라에서 전통천연염색은 상고시대의 삼한에서부터 조선조에 이르기까지 다양하게 발전되어 왔으며, 주로 식물성 염료에 의존하였다¹⁾. 그 중에서도 자초는 대표적인 전통식물염료로서, 아름답고 화려한 자색의 색소를 추출할 수 있어서 매우 귀하게 취급되었던 염재이다. 자초는 지치과(Boraginaceae)의 다년생 초본으로서 지초(芝草)·지치·자초(紫草)·자근(紫根)의 이름으로 불리어지며, 한국, 일본

및 중국에 주로 야생한다²⁾. 자초 추출물은 예로부터 염료, 상처·화상 등의 치료 연고제 및 화장품 원료로 이용되었으며, 항균작용이 알려져 있기도 하다³⁾.

자초의 학명은 *Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc.로서 자초의 증명 *erythrorhizon*에서 *erythro*는 붉은색을, *rhizon*은 뿌리를 의미한다. 자초의 증명에서 보여주듯이 자초색소는 뿌리의 외피부위에 붉은 색소가 함유되어 있다. 이 붉은 색소는 석유에 테르, 리그닌(lignin)을 제외한 알코올류 및 기타 용제에 의해 추출된다⁴⁾. 자초는 산출지에 따라 동양산과 서양산으로 나누어지며, 동양산 자초의 주된 색

소성분은 시코닌(shikonin) 즉 2-(α -hydroxy- δ -methylpentenyl)-5, 8-dihydroxy-1, 4-naphthoquinone이며, 대개 모노아세틸(monoacetyl) 유도체로 함유되어 있다⁵⁾. 시코닌은 서양산 (*Alkanna tinctoria* Tausch, Boraginaceae) 자초의 주성분인 적갈색 색소 알카닌(alkannin)과 광학이성질체이다^{6, 7)}. 재배지역에 따라 시코닌 유도체의 종류 및 성분함량의 차이가 있다.

자초에 대한 연구는 주로 식품분야에서 식물자원 개발연구의 일환으로 이루어졌다. 이에 대한 연구로는 진도 홍주 색소의 저장 안정성 및 사용기준에 관한 연구⁸⁾, 색소의 온도, 금속, pH 등에 대한 안정성에 관한 연구⁹⁾, HPLC를 이용하여 각 적색 색소성분을 정량하여 한국산 자근과 자운고의 품질평가에 관한 연구¹⁰⁾ 등이 있다. 한편, 염색에 이용된 자초색소에 관한 연구는 전통자염에 대한 문헌고찰¹¹⁾, 자초염의 매염에 관한 실험연구¹²⁾, 그리고 보다 체계적인 접근을 시도한 연구로서 생자근을 사용하여 용매에 따른 분광학적 특성과 견섬유의 염색성에 관한 연구^{13, 14)}가 있다.

대부분의 천연염색 방법은 전통적으로 문헌이나 구전을 통하여 경험에 의존하는 방식으로 정량화되어있지 않아, 이러한 문제점을 극복하기 위해 객관적이고 체계화된 연구를 통한 염색법의 개선과 확립이 요청된다.

본 연구에서는 전통천연염료인 자초의 이용확대와 실용화를 위한 기초연구로서, 자초색소 성분의 특성분석과 함께 각종 섬유에 대한 염색성을 살펴 보았다. 비수용성인 자초색소를 유기용매인 메탄올로 추출·건조하였으며, 실리카겔 흡착 크로마토그래피(silica gel adsorption column chromatography)에 의해 색소성분을 분획한 후 각각을 UV/VIS, FT-IR 및 HPLC 분석을 행하였다. 그리고 모, 견, 면, 레이온 및 나일론 섬유에 대한 자초색소의 염착 정도를 기초조사하였다.

II. 실험

1. 시료

자초는 시판 한약 건재상에서 구입한 건조된 자

초의 뿌리를 분쇄한 후 사용하였으며, 자초색소 추출시 사용된 메탄올은 1급 시약을 사용하였다. 성분 분리시 칼럼 충전제로 실리카겔(silica gel 25 g, 70~230 mesh, Merk Co., U.S.A.)을, HPLC 분석용 시약은 특급을 사용하였으며, 기타 시약은 1급을 그대로 사용하였다.

2. 직물

실험에 사용한 직물은 KS K 0905에 규정된 직물을 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabrics

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

3. 색소의 추출 및 분말화

분쇄한 자초 10g을 삼각 플라스크에 넣고 메탄올 200ml를 가한 뒤 삼각 플라스크 입구를 밀폐시키고, 예비실험 결과에 의해 40°C에서 60분간 100 rpm으로 교반하면서 색소를 추출하였다. 추출액은 G5 crucible glass filter로 여과한 후 휘발건조하여 분말화하였다. 자초색소의 수율은 약 17%이었다.

4. 색소성분 분리 및 분석

추출한 자초색소의 실리카겔 흡착 크로마토그래피(2×50cm)에 의한 성분분리는 윤 등^{10, 15)}의 보고를 참고로 하여 행하였다. 먼저 분말 자초색소 0.2g을 클로로포름에 용해시킨 후 여과지(Whatman filter paper No. 1)로 여과하여 용매를 제거하였다. 그리고 실리카겔을 클로로포름으로 슬러리(slurry) 상태로 만들어 칼럼에 충전시킨 후, 예비정제로 얻어진 자초색소를 소량의 클로로포름에 용해시킨 용액을 칼럼에 주입하고 전개액은 클로로포름/메탄올(CHCl₃/MeOH) 용매계로 메탄올 농도를 2, 5, 10,

50%까지 증가시키면서 극성차이를 이용하여 단계적(step-wise)으로 용출시켰다. 용출액을 각각 10ml 씩 분취한 후 각각의 분획물의 흡광도를 520nm에서 측정하였다.

각 분획물의 흡광도는 UV/VIS spectroscope (8452A Diode Array Spectrophotometer, Hewlett Packard Asia Ltd., U.S.A.)를 사용하였다. 실리카겔 흡착 크로마토그래피에 의해 분리한 각각의 색소성분 분획물을 KBr판에 코팅시켜 FT-IR 분석(Fourier-transform infrared spectroscopy, Nicolet 520, U.S.A.)을 행하였다. 그리고 HPLC(high performance liquid chromatography) 분석을 행하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Operating conditions for the analysis of gromwell colorants by HPLC

Instrument	Injector; Rheodyne, Shimadzu Pump; LC-10AD, Shimadzu Integrator; C-R6A, Shimadzu
Column	Finepak C ₁₈ (8mm×10cm)
Solvent system	CH ₃ CN/H ₂ O/(C ₂ H ₅) ₃ N/AcOH (70:30:0.3:0.3, v/v)
Flow rate	1.5ml/min
Detector	UV/VIS(SPD-10A) 520nm

5. 염색 및 염착량 측정

염색은 용비 1:50에서 염색하였으며, 분말 자초색소는 비수용성이므로 합성염료 염색에서 이용되는 용제염색법에 의해 행하였다. 예비실험한 결과로부터 염속내 메탄올 비율은 30%으로 염액의 pH는 4.6으로 pH는 조정하지 않고 그대로 사용하였으며, Table 3과 같이 실리카겔 흡착 크로마토그래피에 의해 얻어진 분획물 F1~F4는 1.0%(o.w.b.) 농도에서, 이 외의 경우에는 전체색소를 이용하여 농도를 변화시키면서 적외선 고압염색기(AHIBANUANCE, Data Color International, U.S.A.)를 사용하여 염색하였다. 염착량은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth)로 λ_{\max} (520nm)에서 K/S 값을 측정하여 평가하였다.

Table 3. Dyeing conditions

Samples	Dye conc. (%, o.w.b. ^a)	Temp. (°C)	Time (min)
Silk ^b	1.0	15 min 25°C	90 min 80°C
Silk	2~7	15 min 25°C	90 min 80°C
Wool	2~7	15 min 25°C	60 min 90°C
Cotton	2~7	15 min 25°C	60 min 100°C
Rayon	2~7	15 min 25°C	60 min 90°C
Nylon	2~7	15 min 25°C	60 min 90°C

a: on the weight of bath

b: dyed with fractions F1~F4

III. 결과 및 고찰

1. 자초의 색소성분

대부분 천연염료들은 추출하는 과정에서 색소성분 뿐만 아니라 추출용매에 가용성인 다른 성분들까지도 추출되어 나오는 복합물의 상태로 존재하게 되는데 메탄올로 추출한 자초 추출물 역시 복합물의 상태로서, 이러한 자초 추출물의 성분분리 및 분석을 통해 자초색소에 대한 염착 메커니즘을 규명하고자 하였다.

Fig. 1은 자초 추출물을 실리카겔 흡착 크로마토그래피로 단계적 용출방법에 의한 성분분리를 하였을 때 크로마토그램이다. 그림에 보듯이 520nm에서 4개의 흡수피크를 나타내었으며, 분획물 F1의 경우에는 이동상으로 클로로포름/메탄올의 비율이 98:2에서 분리되어 용출되었으며, F2 경우에는 95:5, F3 경우에는 90:10, F4의 경우에는 50:50 비율의 용매계에서 분리되어 용출되었다. 따라서 분획물 F1에서 F4쪽으로 갈수록 극성이 큰 물질이며,

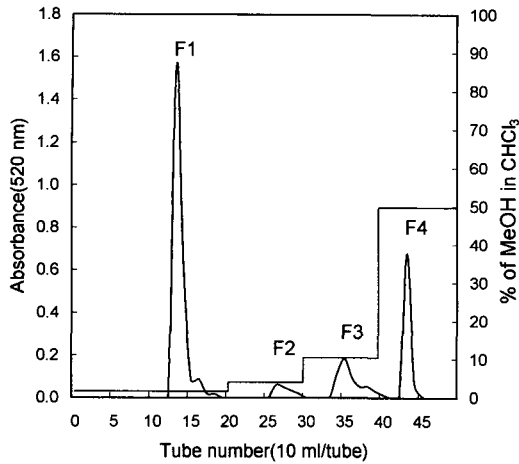


Fig. 1. Elution profile of gromwell colorants extracted with methanol by silica gel adsorption column chromatography (elution system; MeOH/CHCl₃)

각 분획물간의 상대적인 비율은 1.00:0.07:0.22:0.30 (F1:F2:F3:F4)으로서 자초 추출물에는 분획물 중 F1이 가장 많이 함유되어 있으며, F4>F3>F2의 순으로 F2는 가장 미량 존재하여, 자초 추출물은 주로 F1, F3, F4로 이루어짐을 알 수 있었다.

Fig. 2는 분리된 4개 분획물의 각각에 대한 가시부 흡수스펙트럼이다. 분획물 F1은 526nm에서 최대 흡수피크, F2는 526nm에서 넓은 흡수대를, F3는 530nm 부근에서 넓은 흡수대를, F4는 578nm에서 최대흡수피크를 각각 보이고 있다. 여기서 분획물의

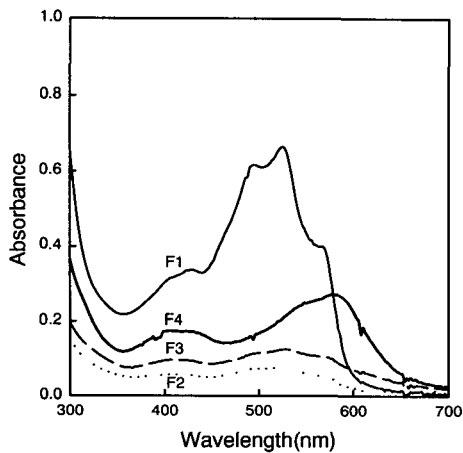


Fig. 2. Visible absorption spectra of fractions F1~F4.

극성이 증가할수록 λ_{max}가 장파장쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있으며, 분획물을 육안으로 관찰한 바에 의하면, 분획물 F1과 F2는 빨강색, F3는 빨간 자주색, F4는 파란 자주색을 나타내었으며, 나중에 분획될수록 파랑계열이 증가하였다.

Fig. 3은 4가지 분획물의 IR 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 각 분획물은 비슷한 구조를 보이고 있다. 분획물 모두 3400cm⁻¹ 부근에서 넓은 흡수피크를 보이고 있는데 이는 색소구조에 존재하는 페놀성 -OH의 신축진동이며, 2900cm⁻¹ 부근의 강한 다중흡수피크는 CH 신축진동에 의한 것이다. 그리고 1730cm⁻¹ 부근의 흡수피크는 색소구조내의 에

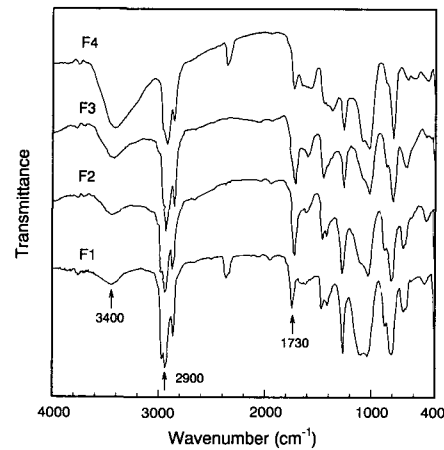
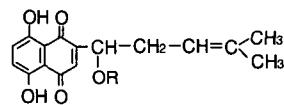


Fig. 3. IR spectra of fractions F1~F4.



Shikonin derivatives	R
acetyl-shikonin	-CO-CH ₃
isobutyl-shikonin	-CO-CH-(CH ₃) ₂
isovaleryl-shikonin	-CO-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂
β-hydroxyisovaleryl-shikonin	-CO-CH ₂ -C(OH)(CH ₃) ₂
β,β'-dimethylacryl-shikonin	-CO-CH=C(CH ₃) ₂
shikonin	-H

Fig. 4. Structure of naphthoquinone derivatives.

스테르 유도체에 의한 것으로서 이는 자초에 함유된 색소성분이 나프토퀴논 유도체로서 Fig. 4에 제시한 구조와 기본적으로 비슷한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 자초 추출물을 HPLC 분석하여 얻어진 크로마토그램으로, 모두 6종의 나프토퀴논 색소가 분리되었다. 본 실험과 동일한 용매계와 ODS(C₁₈) 칼럼으로 나프토퀴논 색소를 분석한 Tsukada 등¹⁷⁾의 결과에서 머무름 시간(retention time) 순으로 4.6, 6.8, 9.5, 12, 14, 17분의 나프토퀴논 색소는 shikonin, β-hydroxyisovaleryl derivative, acetyl derivative, β,β-dimethylacryl derivative, isobutyl derivative, isovaleryl derivative로 추정하였다. 이 결과는 Fig. 5의 크로마토그램과 대체로 일치하고 있으나 각 색소성분의 조성비율에 있어서는 차이를 보이고 있다. Fig. 5의 결과로부터 자초 추출물은 acetyl derivative를 가장 많이 함유하고 있으며 isobutyl derivative, isovaleryl derivative 등의 순으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

전술한 Fig. 1의 칼럼분석 결과에서 자초 추출물은 분획물 F1, F3, F4로 주로 이루어짐을 확인하였으며, 따라서 분획물 F2를 제외한 분획물 F1, F3, F4의 HPLC 분석한 크로마토그램을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분획물 F1의 경우에 있어서는 머무름 시간 9.5, 12, 14분의 나프토퀴논 색소가 용출되었으며, F3는 주로 9.5, 14, 17분의 나

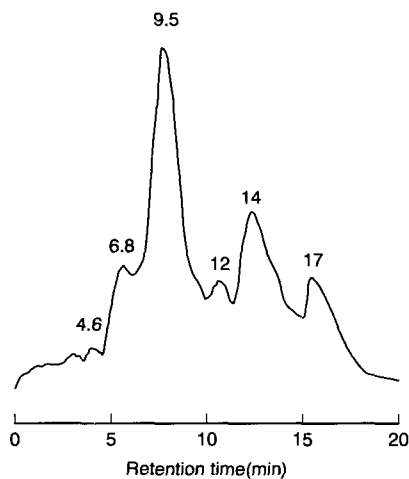


Fig. 5. HPLC chromatogram of gromwell colorants.

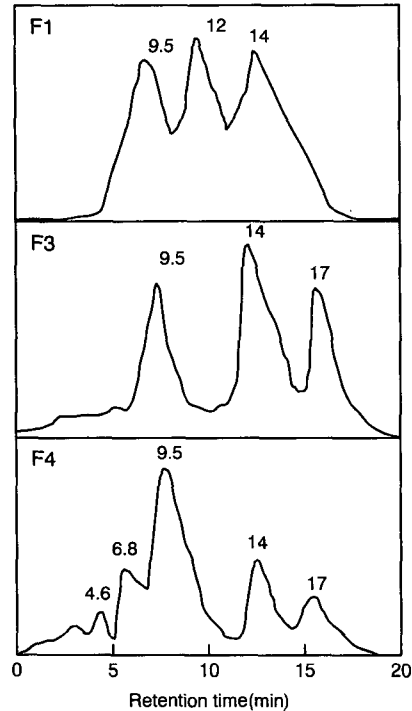


Fig. 6. HPLC chromatograms of fraction 1, 3 and 4.

프토퀴논 색소가, F4는 머무름 시간 12분의 색소를 제외한 모든 나프토퀴논 색소가 용출되었으며, 특히 머무름 시간 4.6, 6.8분의 색소의 용출이 두드러짐을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용한 ODS 칼럼은 극성이 낮은 충전물로 충전되어 있으며 이동상 용매계는 극성이 강한 용매계로 용출함으로써 극성이 강한 물질이 먼저 용출되고 낮은 물질이 나중에 용출되는데, 분획물 F4에서 머무름 시간이 짧은 색소의 용출이 증가한 것으로 보아 극성이 증가했음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 1의 칼럼분석 결과와 일치함으로써 극성이 강한 물질임을 확인하였다.

2. 자초의 색상 및 염색성

Table 4는 자초 추출물 중 주된 분획물 F1, F3, F4로 염색한 견섬유의 색상변화이다. 여기서 a*, b*는 색상향을 나타내고 채도는 원점에서 색도점까지의 거리이며 명도(L*)의 경우에는 +는 더 밝은 색상으로, -는 더 어두운 색상으로 변화함을 의미한다. 그리고 H, V, C는 각각 색상(hue), 명도(value),

Table 4. L* a* b* & H V/C values of silk fabrics dyed with each fraction

Fraction	L*	a*	b*	H	V/C
F1	38,353	14,218	-2,012	4,91 RP	3,70/3,03
F3	63,971	1,115	-2,053	1,17 P	6,22/0,65
F4	53,358	2,576	-2,662	5,34 P	5,15/0,93
Colorants†	31,593	9,741	0,336	8,08 RP	3,04/1,82

† whole colorants before fractioning

채도(chroma)이다. 전체색소로 염색한 시료의 색상과 비교할 때 분획물 F1은 빨강색과 파랑색의 증가를 보인 RP(Red Purple) 계열의 색상이며, 분획물 F3, F4는 빨강색의 감소와 파랑색의 증가를 보인 P(Purple) 계열의 색상을 나타내었다. 전체색소를 사용하여 염색한 시료의 색상은 RP 계열로, Fig. 5의 칼럼분석에서 확인하였듯이 전체색소에서 차지하는 비중이 가장 높은 분획물 F1이 색상에 주된 영향을 미친 것으로 사료된다.

자초색소를 이용하여 견, 모, 면, 레이온 및 나일론 직물에 염색하여 자초색소의 농도에 따른 염착량(K/S 값)을 520nm에서 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 분말 자초색소는 비수용성이므로 합성염료 염색에서 이용되는 용제염색법에 의해 염색하였다. 예비실험의 결과에 의해 염욕내 메탄올 비율은 30%(o.w.b.)에서, 염욕의 pH는 4.6으로 pH를 조정하

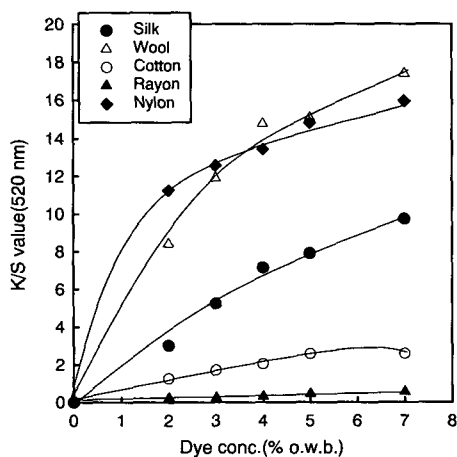


Fig. 7. Effect of dye concentration on the dye uptake of silk, wool, cotton, rayon and nylon fabrics.

지 않고 용해시킨 그대로를 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 자초색소는 산성염료에 친화력을 가진 단백질 및 폴리아미드 섬유인 모, 견, 나일론 섬유에 좋은 친화력을 보였으며, 그 중 모와 나일론 섬유가 가장 높은 염착량을 나타내었다. 반면, 셀룰로오스 및 셀룰로오스 재생섬유인 면과 레이온에 낮은 염착량을 나타내었는데 이들 섬유는 염착량 증진을 위해 양이온화제 처리와 같은 전처리가 필요한 것으로 사료된다.

IV. 결론

1. 자초 추출물을 실리카겔 흡착 크로마토그래피로 단계적 용출방법에 의해 성분 분석한 결과, 4개의 분획물을 얻었으며 이동상의 극성이 증가함에 따라 분획물 F1~F4의 순으로 용출되었다. 분획물 4종의 상대적인 구성 비율은 1.00:0.07:0.22:0.30 (F1:F2:F3:F4)으로서 자초색소는 주로 F1, F3, F4로 이루어짐을 확인하였다.

2. 각 분획물의 IR 스펙트럼 분석결과, 각 분획물의 구조는 비슷한 것으로 나타났다. 3400cm⁻¹ 부근의 넓은 흡수피크는 색소구조에 존재하는 페놀성 -OH의 신축진동에 기인하며, 2900cm⁻¹ 부근의 강한 다중흡수피크는 CH 신축진동에 의한 것이다. 그리고 1730cm⁻¹ 부근의 흡수피크는 색소구조내의 에스테르 유도체에 의한 것으로 추정된다.

3. 자초 추출물을 HPLC 분석한 결과, naphthoquinone의 acetyl derivative가 주성분이었고, isobutyl derivative, isovaleryl derivative 등의 순으로 이루어져 있었다.

4. 자초색소는 산성염료에 친화력을 가진 단백질 및 폴리아미드 섬유인 모, 견, 나일론 섬유에 좋은 친화력을 보였으며, 그 중 모와 나일론 섬유가 가장 높은 염착량을 나타내었다. 반면, 셀룰로오스 및 셀룰로오스 재생섬유인 면과 레이온에 낮은 염착량을 나타내었는데 이들 섬유는 염착량 증진을 위해 양이온화제 처리와 같은 전처리가 필요한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) 김지희, "염료 식물재배 및 염직물 제작에 관한 연구-삼남지방의 유립농토 이용의 방안으로", 효성여자대학교 부설 산업미술연구소, 9-44, 1993.
- 2) 진존인, "한방의약대사전 1권", 동도문화사, 302, 1984.
- 3) 한국화학연구소, "한국유용식물자원연구총람", 170, 1988.
- 4) 정태현, "한국식물도감-하권초분부", 525-533, 1974.
- 5) 이정근·김택영·김영기, "이화학사전", 644, 1975.
- 6) M. Tsukada, H. Fukui, C. Habara, M. Tabata, "Comparative studies on naphthoquinone derivatives in various crude drugs of Zicao(Shikon)", *Shoyakugaku Zasshi*, **37**, 299(1983).
- 7) H. V. Schmid, M. H. Zenk, "p-Hydroxybenzoic acid and mevalonic acid as precursors of the plant naphthoquinone alkannin", *Tetrahedron Letters.*, **44**, 4151(1971).
- 8) 김선재·박근형, "진도홍주색소의 저장안정성에 관한 연구", *한국식품과학회지*, **24**(2), 183-186(1992).
- 9) 정미숙·이미순, "자근으로부터 분리한 Naphthoquinone류 색소의 온도 및 금속에 대한 안정성", *한국식품과학회지*, **26**(2), 152-156(1994).
- 10) 윤광재·박승진·윤형원·육창수, "자초뿌리의 성분 및 항균력에 관한 연구", *경희약대논문집*, **16**, 155-161(1988).
- 11) 이양섭, "한국 전통자염연구", 건국대학교 부설 생활문화연구소, **3**, 51-75(1979).
- 12) 주영주·소황옥, "자초염의 매염에 관한 실험연구", *복식*, **14**, 133-144(1990).
- 13) 조경래, "천연염료에 관한 연구(I)-자근색소의 추출 및 자외가시분광특성", *한국의류학회지*, **11**(3), 25-32(1987).
- 14) 조경래, "천연염료에 관한 연구(II)-자근색소에 의한 견섬유염색", *한국의류학회지*, **13**(4), 370-379(1989).
- 15) 京極 和旭, 寺山 博行, 館 安英, 鈴木 堯, 小松 曼蒼, "紫根の成分研究(第1報)", *生藥學雜誌*, **27**(1), 31-36(1973).