

## 염료추출 및 분석 조건에 따른 꼭두서니의 색소성분 분리 거동

안춘순 · S. Kay Obendorf\*

인천대학교 패션산업학과, \*Dept. of Textiles and Apparel, Cornell University

### Separation of Chromophoric Substance from Madder Plant under Different Extraction and Analytical Conditions

Cheunsoon Ahn · S. Kay Obendorf\*

Dept. of Fashion & Industry, University of Incheon

\*Dept. of Textiles and Apparel, Cornell University

(2003. 7. 23. 접수)

#### Abstract

This research was aimed to establish the standard extraction and analytical procedures for examining the chromophoric substance in madder root with the ultimate goal of identifying the dyes in badly faded textiles of archaeological origin. The separation temperature of gas chromatography, pH and other extraction conditions were tested. The results were as follows: The suitable separation temperature for the GC capillary column was 50~305°C, and methanol was a good GC solvent for both standard alizarin and madder extraction. The best extraction of madder was achieved by 90 min soaking in room temperature followed by filtration and the actual heat extraction procedure. The best pH for extracting alizarin was pH 3 and above pH 5 alizarin was not detectible. Only alizarin and no purpurin was found in the extraction of the currently used madder plant.

**Key words:** madder, alizarin, GC-MS, extraction, archaeological textile; 꼭두서니, 알리자린, 가스크로마토그래피 질량분석, 추출, 출토복식

#### I. 서 론

최근 몇 년간 전국 각지로부터 출토된 복식유물에 대하여 보존처리 및 유물특성을 조사하는 과학적 연구가 학계에서 활발히 진행되고 있다. 출토복식은 그것이 매장되어 있던 환경에 따라 섬유와 휘화정도, 오염의 정도, 색의 변퇴색 정도 등 보존상태가 다른데 이와 같은 특성은 장기보전을 위한 보존처리를 시행함에 있어서 처리방법 선정에 주요 변수로 작용한다. 특히 유물의 변퇴색은 많은 경우 고유의 색을 판별하기 어려울 정도로 심하게 진행되어 있는 것을 볼

---

본 연구는 2002년도 인천대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었음.

수 있다. 이와 같은 현상은 오염의 제거를 위해 필수적으로 이루어지는 세탁과정 등 보존처리에 큰 제약이 될 뿐만 아니라 유물을 통한 과거 염직기술의 연구, 유물의 고증작업 등에 어려움을 안겨준다. 따라서 유물의 특성을 조사하기 위한 제반 과학적 분석 중 고유색 혹은 사용된 염료를 판정하기 위한 노력은 유물을 통한 복식사적 연구는 물론 문화재 보존의 측면에서 매우 중요한 과제이다.

복식유물의 고유색 판정을 목적으로 지금까지 국외에서 발표된 연구들을 보면 크게 자외·가시광선 분광분석, 퓨리에변환 적외선 분광분석 등 색소추출액의 분광학적 특성을 바탕으로 표준시료와 비교분석한 것들(Gillard et al., 1994)과 thin layer chromatography

(TLC)(Schweppe, 1989; Walton & Taylor, 1991), 고속액체크로마토그래피(HPLC)(Halpine, 1996; Wouter, 1985; Orska-Gawry et al., 2003), 가스크로마토그래피(GC)(Grosjean et al., 1987)등 색소추출액의 성분에 따른 분리거동을 바탕으로 비교분석한 것들이 있다. 위의 방법들 중 어떤 방법을 이용하건 간에 복식유물의 색소관정의 성패여부는 적절한 대조구 표준염료의 선정에 있다. 그러나 출토복식 중 심한 변퇴색으로 인해 천연염료적으로 여러 농담의 다갈색 계열을 띄는 것들은 표준염료 선정을 위해 우선적으로 필요한 ‘고유의 색상’(Hue)이 부재한 실정이다(Walton & Taylor, 1991). 이에 따라 1점의 출토복식의 색소관정을 하기 위해서는 수십종의 천연염료를 추출하거나, 실제 염색하여 대조구 표준시료를 제작하게 되는데(Kharbade & Agrawal, 1985; Wouter, 1985) 이는 막대한 시간이 소요됨은 물론 각 염료별로 체계적인 분석을 하는 것이 실제로 매우 어렵다. 뿐만 아니라 출토유물에 잔존해 있는 염료 혹은 색소는 장기간에 걸친 매장과 발굴에 따른 급격한 환경변화에 의해 화학적으로 산화변질된 것은 물론 탄닌 등 토양 유기산으로 인해 누렇게 착색(Walton & Taylor, 1991)될 수도 있기 때문에 상대적으로 ‘fresh’하여 아직 화학적으로 변질되지 않은 표준색소와의 대등한 비교가 어렵다. 따라서 출토복식의 고유색, 혹은 사용된 염료를 판정하기 위해서는 과거에 사용되었던 천연염료들 각각에 대해 그것이 산화변질되었을 때 일어날 수 있는 화학적 변화와 변화의 산물(degradation product)을 조사하여 이를 출토유물의 추출물과 비교하여야 한다.

위와 같은 접근에 있어서 비교분석의 주요 변수는 우선 천연염료로부터 주 색소성분을 화학적으로 검출하여 그 존재를 확인할 수 있는 최적의 실험조건을 찾는 것이다. 그러나 천연염색을 주제로 다룬 대부분의 연구들은 염료의 염색성이나, 견뢰도, 환경친화도 등 대부분 염색재료로서의 특성을 다루고 있으며 이론적으로 알려진 천연염색의 주 색소성분을 화학적으로 분석한 연구는 소수에 불과하다(Grosjean et al., 1987). 또한 주 색소성분의 분석을 다룬 몇몇 연구 중에서도 이를 위한 천연염색의 추출방법이나 기기분석 조건 등이 연구자마다 각기 다르므로 각 천연염색 재료마다 최적의 성분분석 결과를 얻을 수 있는 표준화된 방법이 반드시 정립되어야 한다. 이와 같은 배경 하에서 본 연구에서는 천연염료 식물 중 우리나라는 물론 동서양 각지에서 과거에 염색식물로 널리

사용되었던 쪽두서니(madder)를 선정하여 주 색소성분을 검출할 수 있는 최적의 추출조건 및 기기분석 조건을 찾고자 하였다.

## II. 이론적 배경

쪽두서니는 쪽두서니과에 속하는 다년생 초목으로서 그 종류가 수십 종(species)이며 대표적인 것은 *Rubia tinctorum* L.이다. *Rubia tinctorum*은 유럽의 남부 및 남동부가 원산지로서, 지중해 지방, 남미와 북미대륙, 그리고 중국, 일본, 말레이시아 등지에서 얻어지는 쪽두서니가 주로 이와 같은 종류인 것으로 알려져 있다(Schaefer, 1941). 쪽두서니는 매염제의 종류에 따라 염색물을 다양한 색으로 염색하는 다색성염료이며 추출액의 색상이 pH와 온도 등 색소추출 조건에 의해 좌우되기 때문에 일정한 색상을 얻기 어려운 염료이다.

쪽두서니는 뿌리부분에 대부분의 색소가 함유되어 있는데, hydroxyanthraquinone계의 색소가 20종 이상 존재하며(Schweppe, 1989; Thomson, 1957) 그 중 함유비율이 가장 높아 주색소성분으로 작용하고 있는 것은 알리자린(alizarin)이다. 화학적으로 알리자린은 anthraquinone의 1, 2번 탄소에 -OH기가 붙어 있는 1,2-dihydroxyanthraquinone의 구조를 갖고 있으며(Fig. 1) 황색~붉은색으로 염색된다. 알리자린은 분자량이 240으로서 물에 가장 잘 용해되고(25°C에서  $2.5 \times 10^{-6}$  mols/l), 고온의 메탄올에서도 잘 용해되며 그 밖에 벤젠, 에테르, 피리딘, 빙초산 등에 용해된다(Ash, et. al., 1997). 알리자린 외에 퍼퓨린(purpurin)도 쪽두서니에 함유된 것으로 알려져 있는데 Ash, et. al.(1977)은 퍼퓨린을 알리자린의 보관 중 일부 분자가 공기 중에서 산화되어 만들어지는 불순물로 설명하고 있고, Schweppe(1989) 등은 이것을 알리자린보다는 소량이나 쪽두서니의 일부 종(species)에 존재하는 주색소성분의 하나로 설명하고 있다. 퍼퓨린은 분자량이 256으로서 anthraquinone골격에 알리자린보다 -OH기가 하나 더 포함된 1,2,4-trihydroxyanthraquinone의 구조를 갖고 있으며(Fig. 1) 끓는 물에 대한 용해도가 알리자린보다 다소 높고 알코올 등 기타 용매에 대한 용해도는 알리자린과 유사하다.

쪽두서니는 동서양을 막론하고 인류의 오랜 역사상 널리 이용된 염색식물로 알려져 있으며 몇몇 선행 연구는 이를 복식유물의 염료성분 판정을 위한 표준

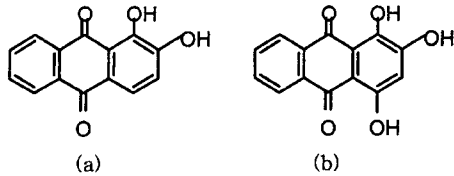


Fig. 1. Structures of (a) Alizarin and (b) Purpurin in Madder Plant

염색재료로 이용하였다. 그 대표적인 연구로 Schweppe (1989)은 그의 연구에서 꼭두서니 종에 따른 주색소의 화학구조를 규명하고자 하였는데 이를 위해 여러 종의 꼭두서니로부터 색소를 추출하고 thin layer chromatography(TLC)를 이용해 추출물을 표준 화학물질과 비교하였다. Schweppe(1989)은 꼭두서니 뿌리로부터 색소를 추출하는 과정으로서 황산 수용액과 ethyl acetate의 1:1 혼합액에 꼭두서니 뿌리의 분말을 넣고 항온수조 상에서 가열하여 색소성분을 유기액상에 분리추출하였는데 이 때 사용한 황산 수용액은 10% 수용액으로 pH 1 정도의 매우 강한 산성 수용액이다. Kharbade & Agrawal(1985)은 탄산수소나트륨을 소량 섞은 약알칼리성 수용액에 꼭두서니를 포함한 여러 종류의 식물성 염색의 분말을 넣고 80°C의 고온 항온수조상에서 1~2시간 추출하고 추출색소에 대한 TLC 분석을 하였다. Wouter(1985)는 꼭두서니 중 색소가 집중적으로 포함되어 있는 뿌리 중심부로부터 끓여낸 성분을 물과 메탄올 1:1 용액에서 24시간 상온추출한 후 추출물의 성분을 고속액체크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다. Masschelein-Kleiner(1967)는 꼭두서니 뿌리의 분말을 아세톤 용액에 용해한 후 아밀알코올로 추출성분을 취하여 이를 TLC 분석에 이용하였다. 반면, Miller(1982)는 터키레드 염색의 본고장인 터키의 밀라즈 지방에서의 꼭두서니 염색방법에 대해 소개하며 염료추출방법으로 건조 꼭두서니 뿌리를 분말화한 후 48시간 정도 물에 담갔다가 약 반 시간정도 끓지 않도록 조심하며 가열하여 추출한다고 하였다. 남성우(1999)는 건뿌리를 분말화한 후 15분 정도 물에 담가 두었다가 1, 2차에 걸쳐서 색소를 가열추출하는데, 1차 추출액에는 용해되기 쉬운 황갈색 및 갈색의 색소가 많으므로 건섬유는 이와 같은 성분이 많이 제거된 2차 추출액을 이용해 염색하도록 지시하고 있다.

위의 문헌들에서 제시하는 꼭두서니 추출법에 의하면 추출매질은 물 단독이거나 물과 유기용매와의

혼합매질을 이용하였는데 전자의 경우는 추출색소를 주로 실제 염색에 사용하는 경우에 도입하였고 후자는 추출물을 표준색소로 하여 TLC나 HPLC 등으로 분석하는 경우에 사용하였다. 특히 TLC분석을 위해서는 혼합매질의 유기용매를 물과 전혀 섞이지 않는 비극성의 것을 사용하여 색소가 유기용매 쪽으로 분리되도록 유도하고 있으며 HPLC분석의 경우에는 메탄올 등 물과 혼합성이 비교적 좋은 것을 이용하여 혼합매질 자체를 HPLC 시료로 이용한 것으로 보인다. 그러나 앞서 언급한 Ash, et. al.(1997)의 알리자린 혹은 퍼푸린의 용해도를 고려할 때 혼합매질에 사용하는 유기용매는 이에 대한 위 색소의 용해도를 고려하여야만 효율적인 색소추출로 이어질 수 있을 것으로 사료된다. 예를 들어 Masschelein-Kleiner(1967)는 아세톤을 알리자린 추출용매로 사용하였는데 아세톤에 대한 알리자린의 용해도는 매우 낮다(Ash, et. al., 1997). 이와 유사하게 Schweppe(1989)은 물과 ethyl acetate의 혼합매질 상에서 추출색소를 ethyl acetate쪽으로 분리되도록 유도하였는데, 알리자린을 포함한 꼭두서니 색소는 ethyl acetate에 대해서는 용해도가 매우 낮은 반면 물에 대해서는 용해도가 매우 높기 때문에 과정에 어려움이 따른다. 연구자의 예비 실험에 의해 Schweppe(1989)의 방법은 분별갈대기를 이용하더라도 효율적으로 색소를 분리해 내기 어려운 것을 알 수 있었다. 반면, Wouter(1985)의 물과 메탄올 혼합액에 의한 추출법과 Miller(1982)와 남성우(2000)의 물 단독의 추출에 의한 꼭두서니 염색법은 추출매질로 알리자린의 용해도에 부합되는 것을 사용했다. 그러나 본 연구에서 사용하고자 하는 가스 크로마토그래피 질량분석(GC-MS)에서는 용매가 분석 챔버(chamber) 안에 주입되면서 바로 가스화되어야 하며 가스의 질량에 따른 분리 속도의 차에 의해 물질의 확인이 가능하기 때문에 물이나 알코올로 1차 추출된 색소를 GC분석에 적절한 용매에 용해하여 GC-MS분석을 위한 시료로 바꾸어 주는 것이 큰 과제라 하겠다. 또한 Miller(1982)와 남성우(1999)는 색소의 추출과정 전에 예비 침지과정을 도입함으로써 염색의 색상이 짙고 붉게 우려내지는 것으로 소개하고 있는데, 이와 같은 방법이 실제 꼭두서니의 주색소의 검출에 어떤 영향을 미치는 지도 조사되어야 할 것이다.

이상과 같이 꼭두서니의 색소추출에 있어서 선행 연구마다 다소 상이한 방법을 도입하고 있으며 몇몇

은 이론적으로나 실험적으로 문제점을 안고 있으므로 복식유물의 염료를 판별하고자 하는 장기적인 목적으로 쪽두서니의 표준색소를 얻고자 할 경우에는 추출방법에 대한 표준화가 요구된다. 특히 GC-MS분석은 물질의 분리능과 검출능이 매우 뛰어나므로 복식유물의 염료판정에 있어서 필수적인 화학적 변질물(degradation product)의 검출과 확인이 가능하며 전반적으로 TLC나 HPLC분석에서 얻었던 결과보다는 훨씬 민감한 결과를 얻을 수 있는데, 이와 같은 결과는 최상의 GC-MS 시료제작에 의해 가능하다. 본 연구에서는 문헌조사를 토대로 쪽두서니의 추출방법을 설정하여 주색소성분의 추출거동을 가스 크로마토그래피 질량분석을 통해 살펴봄으로써 색소성분 검출을 위한 쪽두서니의 추출 및 분석조건을 표준화하는데 목적을 둔다. 이를 위해 pH 등 추출조건과 GC-MS 시료 준비 및 분석조건 등을 변인으로 비교하였다.

### III. 실험

#### 1. 재료

알리자린(1,2-dihydroxyanthraquinone) 색소는 Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)로부터 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 쪽두서니의 건뿌리는 일반적인약재상에서 구입하였으며 맑은 물이 나올 때까지 깨끗이 씻은 후 실험실의 대기 중에서 건조하여 잡물을 제거하고 분쇄기로 분쇄하였다.

#### 2. 실험방법

##### 1) 표준염액의 제조 및 쪽두서니 염료의 추출

알리자린을 증류수에 용해하여 0.3% 농도의 표준염액을 제조하고 이를 알리자린 표준염액으로 명명하였다. 쪽두서니 염액은 분쇄한 쪽두서니를 상온에서 증류수에 일정시간 침지한 후 필터로 여과하여 침지액을 버리고 새 증류수로 가열추출하는 방법과, 사전 침지과정 없이 처음부터 가열추출하는 방법 등 두 가지 방법으로 얻었다. 사전 침지를 하지 않은 경우는 분쇄시료 10g을 증류수 200ml에 각각 섞은 후 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용해 pH를 2~5로 조절하여 추출하였다. 사전 침지를 한 경우는 분쇄시료 10g을 증류수 200 ml에 섞어 상온에서 90분간 침지한 후 액을 여과하고, 다시 증류수 200ml를 넣어 pH 1~9로 조절하여 추출하였다. 온

도를 80°C로 유지하며 90분간 가열추출한 후 유리섬유 필터(Glass Fiber Filter, Fisher Scientific)로 감압 여과하여 쪽두서니 추출액을 얻었다.

##### 2) 염액의 분석

표준염액과 쪽두서니 추출액의 성분을 GC-MS로 분석하였으며 GC-MS 분석을 위한 시료는 다음과 같이 준비하였다. 알리자린 표준염액을 로타리 감압 증발기(Rot-A-Vap, 50°C)로 수분을 완전히 증발시킨 후 플라스크 잔여물을 약 2ml 아세톤 또는 메탄올(Mallinckrodt Baker, Paris Kentucky)로 용해해 취하고 0.45µm glass syringe filter(Alltech, Deerfield, IL)로 여과하여 GC-MS를 위한 Alizarin 표준시료를 만들었다. 쪽두서니 추출액 7ml를 로타리 감압 증발기로 완전 증발시킨 후 플라스크 잔여물을 약 2ml 아세톤 또는 메탄올로 용해해 취하고 0.45µm glass syringe filter로 여과하여 사용하였다. GC-MS 시료의 준비에 있어서 용매로 아세톤과 메탄올을 이용한 배경은 다음과 같다. 아세톤은 알리자린에 대한 용해도는 낮으나 GC 시료제작에 널리 이용되고 있으며 GC-MS 컬럼(column) 안에서의 안정성이 메탄올보다 뛰어나 성분분리 전에 용매가 컬럼 내에서 분해될 우려가 없다는 점을 토대로 선정하였다. 메탄올은 컬럼내 안정성은 아세톤보다 떨어지나 알리자린에 대한 용해도가 뛰어나며 일부 연구자들이 천연염료의 GC 혹은 HPLC 분석에 메탄올을 이용하였던 것에 근거하여 선정하였다.

GC-MS분석은 Hewlett-Packard 6890 Plus Series Gas Chromatograph에 Agilent Technologies 5973N Mass Selective Detector system(GC-MSD)이 장착된 기기를 이용하였으며 분석조건은 다음과 같다. Front inlet은 splitless mode로 하고 초기온도는 250°C로 하였다. 성분분리는 Hewlett Packard 190915-433 capillary column(30m×250µm i.d., 굵기 0.25µm)을 이용하였는데 column flow를 1.3ml, 분리온도는 50°C와 80°C 각각에서 시작하여 최대온도는 350°C로 고정하였다. 이때 80~305°C은 alizarin 표준색소의 분자질량을 토대로 본 실험실에서 유사 분자질량을 지닌 유기물에 일반적으로 많이 적용하였던 조건이며, 50~305°C는 Fabbri, et al. (2000)에 근거하여 선정하였다. 질량분석기의 초기온도는 310°C였으며 스캔범위는 80~250m/z로 하였다. 표준염료와 추출액의 성분은 시료의 질량 스펙트럼과 GC-MSD library database(Agilent Technologies, 2000)에서 제공하는 표준 질량 스펙트럼을 비교하여

확인하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. GC-MS 분리온도와 GC-MS 용매의 종류에 따른 결과 비교

GC-MS Capillary내 성분분리 온도를 80~305°C와 50~305°C의 두 조건으로 변화시키고 GC-MS 시료를 아세톤과 메탄올로 각각 제작하여 분리온도와 GC-MS 용매에 따른 표준색소의 검출 양상을 비교한 결과는 Table 1과 같다.

아세톤에 용해한 알리자린 표준염액은 80~305°C 조건에서는 retention time(이하 r.t.라 칭함) 9.13분 부근에서 그리고 50~305°C 조건에서는 r.t. 10.42분 부근에서 알리자린이 검출되었으며 크로마토그램 peak의 면적비가 50~305°C 조건이 70.37%로 80~305°C 조건보다 보다 상대적으로 많은 양이 검출됨을 확인하였다. 검출된 알리자린의 질량 스펙트럼(Fig. 2)은 GC-MSD library database에 내장된 알리자린의 표준 질량 스펙트럼(Agilent Technologies, 2000)과 비

교하여 성분을 확인하였다. 위의 결과로 미루어 GC-MS capillary 내 성분분리 온도는 50~305°C가 최적임을 알 수 있었으며 이는 Fabbri, et al.(2000)이 고대 그림에 사용된 꼭두서니 안료를 검출하기 위해 사용한 GC-MS 분석조건과 일치한다. 이를 토대로 메탄올에 용해한 알리자린 표준염액은 50~305°C 조건만으로 성분분리를 실시하였으며 그 결과 r.t. 10.11분에서 92.48%로 현저하게 높은 알리자린 검출을 확인하였다. 따라서 표준염액의 GC-MS 분석 결과 분리온도는 50~305°C, GC-MS 용매는 메탄올이 좋은 조건임을 확인하였다.

여러 차례의 분석 결과 메탄올을 사용한 알리자린

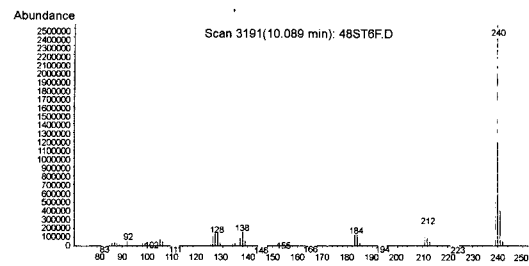


Fig. 2. Mass Spectrum of Alizarin Standard.

Table 1. Detection of Alizarin in Madder Extraction using Gas Chromatography under Different Injection Temperature and GC Solvent

GC solvent	GC injection temperature	Sample pH	Retention time for alizarin detected (min)	Percent area (%)
Acetone	80-305°C	Alizarin Standard	9.13	69.93
		1	8.97	2.09
		2	not detected	n/a
		3	8.98	3.37
		4	8.99	4.79
Acetone	50-305°C	Alizarin Standard	10.42	70.37
			110.28	3.99
		2	not detected	n/a
		3	10.30	5.36
		4	10.31	10.43
Methanol	50-305°C	Alizarin Standard	10.11	92.48
		1.5	10.29	0.57
		2	10.35	1.72
		3	10.28	28.84
		4	10.30	8.92
		5	10.66	3.57

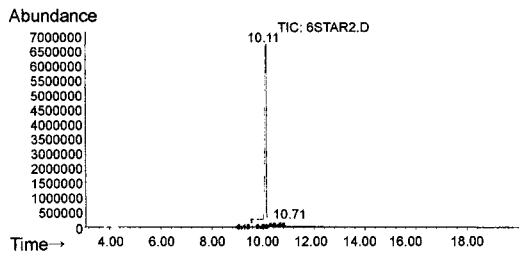


Fig. 3. Gas Chromatogram of Alizarin Standard.

표준염액의 크로마토그램(Fig. 3)은 r.t. 10.11분 상의 알리자린 피크(peak) 외에 r.t. 9.07분과 10.71분 부근에서 작은 피크들이 반복적으로 나타나는 것을 확인하였다. 9.07분 피크의 질량 스펙트럼(Fig. 3)은 9, 10-anthraquinone(C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>=M.W.208)의 이온 fragmentation과 일치하였고(Agilent Technologies, 2000; McLafferty & Turecek, 1996), 10.71분 피크는 판별이 어려웠으나 그 질량 스펙트럼의 이온 fragmentation 패턴과 GC-MS library database의 비교에 의해 phthalate류일 것으로 추측되었다. 이들 물질은 용매로 사용한 메탄올이 표준시료와 작용하여 일어난 영향이거나 구입한 표준색소에 포함된 이물질이 검출된 결과로 추측된다. 그 외 9.7분 부근에서도 알리자린과 같은 질량 스펙트럼의 물질이 반복적으로 검출되었는데 이들은 Komih, et. al.(2000)에 따라 알리자린의 isomer(1,4 isomer 혹은 1,5 isomer)로 추측되었다.

2. 꼭두서니 추출액의 pH 조절에 따른 결과 비교

pH 1-4로 조절한 꼭두서니 추출액을 아세톤 및 메

탄올에 용해하고 GC-MS 분리온도를 80-305°C와 50-305°C로 조작하여 분석한 결과는 Table 1과 같다. 본 연구에서 사용한 꼭두서니 뿌리의 색소성분 중 퍼퓨린의 함유 가능성을 고려하여 Sigma Aldrich에서 구입한 퍼퓨린 표준색소를 GC-MS로 분석하고 그 결과를 꼭두서니 추출액과 비교하였으나 아세톤 용액 상에서의 퍼퓨린 표준색소의 특성 peak인 r.t. 9.43분(80-305°C)과 r.t. 10.73분(50-305°C)이 어떤 시료에서도 검출되지 않았다. 따라서 본 연구에서 사용한 꼭두서니 뿌리에는 퍼퓨린은 함유되지 않은 것으로 확인되었다.

표준염액과 마찬가지로 꼭두서니 추출액의 경우도 50-305°C 조건이 80-305°C 조건보다 알리자린의 검출량이 더 많았다. 아세톤 시료의 경우 두 경우 모두 pH 4로 조절한 추출액으로부터 가장 많은 양의 알리자린이 검출되었으며 특히 50-305°C의 경우 pH 4 추출액이 pH 3 추출액보다 두배 정도 많은 양의 알리자린이 검출되었다. 메탄올 시료의 경우 pH 3 추출액과 pH 4 추출액에 있어서 아세톤 시료의 해당 pH 추출액보다 높은 검출량을 보였는데 특히 pH 3 추출액이 다른 pH 추출액보다 현저하게 높은 검출량을 보였다. pH 5 이상에서의 추출 양상을 조사하기 위해 추출액의 pH를 5-9로 각각 조절하여 메탄올을 사용해 GC-MS 분석을 실시하였으나 pH 5를 제외하고는 알리자린이나 유사 hydroxyanthraquinone계 색소의 검출은 전혀 없었으며 pH 5의 경우도 r.t. 10.66분에서 알리자린 검출이 3.57%(Table 1)로 낮은 수준임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 꼭두서니 추출액의 분석은 본 연구에서 도입한 분석 조건 중 GC-MS 분

Table 2. Gas Chromatographic Result of the Amount of Alizarin in the Decant Liquor and the Extraction Liquor of the Pre-soak Procedure

Soak time	Liquor type	Sample pH	Retention time for alizarin detected(min)	Percent area (%)
15 min	decant	not adjusted	9.82	2.76
	extraction	3	not detected	n/a
	extraction	4	not detected	n/a
45 min	decant	not adjusted	not detected	n/a
	extraction	3	10.3	5.71
	extraction	4	not detected	n/a
90 min	decant	not adjusted	not detected	n/a
	extraction	3	10.28	28.84
	extraction	4	10.30	8.92

리온도 50–305°C, 추출액의 pH는 3이 최적조건임을 확인하였으며 이는 표준염액의 최적 분석조건과 일치한다.

### 3. 사전침지 여부에 따른 알리자린 검출의 결과 비교

남성우(1999)의 연구를 토대로 사전 침지를 한 경우 침지액(버리는 액)과 추출액(염액)의 알리자린 검출에 영향을 미치는지 조사하기 위해 pH 조절 없이 상온에서 15분, 45분, 90분 침지한 침지액과 pH 조절하여 80°C 온도로 가열하여 추출한 추출액의 GC-MS 분석결과는 Table 2와 같다. 침지액 중에서는 15분 침지액에서만 소량의 알리자린이 검출되었을 뿐 45분과 90분간 침지한 경우 모두 알리자린이 전혀 검출되지 않았다. 침지액 여과 후 가열 추출한 추출액에서는 반면에 45분과 90분 침지한 시료에서 모두 r.t. 10.3분 부근에서 알리자린이 검출되었으나 15분 침지한 추출액에서는 알리자린이 검출되지 않았다. 45분과 90분 침지후 추출한 경우 모두 Table 1의 결과와 마찬가지로 pH 3 추출액이 pH 4 추출액보다 알리자린의 검출량이 높고 더 확실한 검출이 이루어짐을 알 수 있었다.

여기서 15분 침지 후의 추출액의 결과는 45분과 90분 침지 후의 추출액의 결과와 상반됨을 볼 수 있다. 여러 차례의 반복적인 실험과 분석 결과 같은 현상이 나타나는 것을 확인하였는데 이는 천연의 재료인 꼭두서니가 뿌리에 주색소성분 외에 물에 쉽게 용해되는 페놀성 색소물질을 다량 함유하고 있으며 이와 같은 물질을 사전침지 과정에 의해 가능한 많이 제거하여야 주색소인 알리자린의 검출이 가능하기 때문인 것으로 파악된다. 이와 같은 현상은 GC-MS분석에 의해 침지액과 추출액으로부터 다량의 페놀류 등이 검출됨으로써 확인되었다(ex. r.t. 7.06분: phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl), r.t. 8.24분 : phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenylethyl)). 즉, 적어도 45분 이상의 사전침지 과정을 거쳐야 꼭두서니로부터 가능한 한 많은 양의 주색소 성분을 추출하고 불순물인 기타 페놀류의 양을 최대한 줄일 수 있을 것으로 본다. 본 연구에서 시도한 세 가지 침지조건 중에서는 알리자린의 검출이 가장 많이 이루어진 90분 침지가 가장 적당한 침지시간이며 이 때 추출액을 pH 3으로 조절하였을 때 최적의 조건이 만족됨을 확인할 수 있었다.

## IV. 결 론

본 연구에서는 심하게 퇴색된 출토복식의 고유색 및 염료의 판정을 위한 일차적인 단계로서 꼭두서니 식물에 함유된 주 색소성분을 검출할 수 있는 최적의 추출조건 및 GC-MS 분석조건을 찾고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 알리자린 표준염액과 꼭두서니 추출액을 분석한 결과 GC-MS의 Cappillary내 분리온도는 50~305°C, GC-MS 용매는 메탄올이 좋은 조건임을 확인하였다.

2. 본 연구에서 시도한 세 가지 실험조건 중 꼭두서니 추출은 상온에서 90분간 침지후 침지액을 여과하고 새롭게 2차 가열추출하는 방법이 주색소성분의 검출에 가장 적합하였다.

3. 주색소성분 검출을 위한 추출액의 pH는 3이 가장 적합하였으며 pH 5 이상의 조건에서는 알리자린의 검출이 이루어지지 않았다.

4. 본 연구에서 사용한 꼭두서니에는 주색소성분으로 알리자린이 함유되어 있었으며 퍼퓨린은 함유되지 않은 것으로 확인되었다.

본고와 유사한 방법으로 각 염색식물별로 표준화된 추출 및 분석 조건을 확립하고 이를 토대로 다양한 환경에 의한 각 염료의 화학적 변질과정을 조사한다면 퇴색된 출토복식의 염료판정을 위한 기초자료를 마련할 수 있을 것으로 본다. 아울러 본 연구의 결과 및 분석방법은 이론적으로만 알려져 있던 각 천연염료의 주색소성분의 화학적 구조를 실험적으로 확인하고 이를 토대로 견뢰도 증진 등 천연염료의 안정화와 내구력 강화를 위해서도 응용될 수 있을 것으로 사료된다. 끝으로 GC-MS의 분석과 데이터 해석을 위해 조언을 아끼지 않은 Cornell University, Textiles and Apparel학과의 Tatyana Dokuchayeva와 염료추출 실험을 도와준 Lauren Petrick에게 깊은 감사를 드린다.

## 참고문헌

- 남성우. (1999). *천연염색의 이론과 실제*. 천연염색 공개강좌 1999, 7. 2-10. 성균관대학교 천연염료연구실.
- Agilent Technologies. (2000). *National Institute of Standards and Technology 98 Mass Spectral Libraries*, NIST 98, Rev. D.02.00.
- Ash, J. E., O'Neill, M., Smith, A., Heckelman, P., & Kinneary, J. (1997). *The merck index*. London: Chapman & Hall.

- Fabbri, D., Chiavari, G., & Ling H. (2000). Analysis of anthraquinoid and indigoid dyes used in ancient artistic works by thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Anal. Appl. Pyrolysis*, 56, 167–178.
- Gillard, R. D., Hardman, S. M., Thomas, R. G. & Watkinson, D. E. (1994). The detection of dyes by FTIR microscopy. *Studies in Conservation*, 39, 187–192.
- Grosjean, D., Whitmore, P.M., De Moor, C.P., & Cass, G. R. (1987). Fading of alizarin and related artists' pigments by atmospheric ozone: Reaction products and mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 21(7), 635–643.
- Halpine, Susana M. (1996). An improved dye and lake pigment analysis method for High-Performance Liquid Chromatography and diode-array detector. *Studies in Conservation*, 41, 76–94.
- Kharbade, B.V., & Agrawal, O.P. (1985). Identification of natural red dyes in old Indian textiles: Evaluation of thin-layer chromatographic systems. *Journal of Chromatography*, 347, 447–454.
- Komiha, N., Kabbaj, O.K., & Chraibi, M. (2002). A density functional study of alizarin and its isomers and its transition metals and rare-earth complexes. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 594, 135–145.
- Masschelein-Kleiner, L. (1967). Microanalysis of hydroxyquinones in red lakes. *Mikrochim. Acta*, 1967/6, 1080–1085.
- McLafferty, F. W., & Turecek, F. (1996). *Interpretation of mass spectra* (4th ed.). Herndon, VA: University Science Books.
- Miller, C. (1982). Dyes in rugs from the Milas area. *Hali*, 4(3), 258–261.
- Orska-Gawry, J., Surowiec, I., Kehl, J., Rejniak, H., Urbaniak-Walczak K. & Trojanowicz, M. (2003). Identification of natural dyes in archaeological Coptic textiles by liquid chromatography with diode array detection. *Journal of Chromatography A*, 989, 239–248.
- Schaefer, G. (1941). The cultivation of madder. *Ciba Review*, 39, 1398–1406.
- Schweppe, H. (1989). Identification of red madder and insect dyes by thin-layer chromatography. In S. H. Zeronian & H. L. Needles (Eds.), *Historic textile and paper materials II: Conservation and characterization* (pp. 188–219). Washington, DC: American Chemical Society.
- Thomson, R. H. (1957). *Naturally occurring quinones*. London: Butterworths Scientific Publications.
- Walton, P., & Taylor, G. (1991). The characterisation of dyes in textiles from archaeological excavations. *Chromatography and Analysis*, June, 5–7.
- Wouter, Jan. (1985). High performance liquid chromatography of anthraquinones: Analysis of plant and insect extracts and dyed textiles. *Studies in Conservation*, 30, 119–128.