

황색계 천연염료의 화학구조 및 염색성

차민경¹⁾ · 이문수²⁾ · 박주혁³⁾ · 권윤정¹⁾

- 1) 건국대학교 섬유공학과
- 2) 배재대학교 의류패션학과
- 3) 세종대학교 기계항공우주공학부

The Chemical Structure and the Dyeability of Yellow Natural Dyestuff

Min-Kyoung Cha¹⁾, Mun-Soo Lee²⁾, Joo-Hyuk Park³⁾ and Yoon-Jung Kwon¹⁾

- 1) Dept. of Textile Engineering, Konkuk University, Seoul, Korea
- 2) Dept. of Clothing & Textiles, Paichai University, Daejeon, Korea
- 3) Dept. of Mech. & Aero Engineering, Sejong University, Seoul, Korea

Abstract : This research confirmed the chemical structure of Curcumine and Carthamin pigments whose pigments were separated and refined from the *Curcuma longa* and *Carthamus Tinctorious* which were natural dye using FT-IR, HPLC and so on. The cotton and the silk fabrics were dyed using a main pigment and then this research obtained the conclusion as it follows. The curcumine, the main pigment of *Curcuma longa* extracted from the mixed solvent of acetic anhydride and methanol (CH₃OH), had the maximum absorption wavelength at 504.0 nm and was confirmed as yellow natural pigment. The Carthamin, the main pigment of *Carthamus Tinctorious* extracted from the mixed solvent of dichloromethane and methanol, had the maximum absorption wavelength at 420.0nm. This pigment was confirmed as yellow natural pigment. The dyeing property of the main pigment about the silk fabrics was superior to that about the cotton in both the *Curcuma longa* and *Carthamus Tinctorious*, and the dyeing property of *Carthamus Tinctorious* was superior to that of *Curcuma longa*.

Key words : yellow natural dyestuff, extract, chemical structure, dyeability

1. 서 론

천연염료를 이용한 염색은 색소 추출과 염색공정이 복잡할 뿐만 아니라 염색을 하는데 많은 시간이 소요되며 원료 구입과 보관이 어렵기 때문에 일부 기증 보유자 및 공예 염색가에 의해서만 명맥이 이루어지고 있다. 또한 역사가 오래된 것에 비해 전해 내려오는 문헌이 거의 없다는 아쉬운 점이 있지만, 합성염료가 가지고 있는 인체에 대한 유해성과 공해 및 폐수문제를 해결할 수 있는 염료이기 때문에, 현대 첨단기술과 접목시켜 신기술로 개발한다면 염색에서 뿐만 아니라 천연색소와 향료, 의약품 개발 및 환경보호에도 큰 몫을 할 수 있을 것으로 기대된다(Hwang et al., 1998; Lim et al., 1997; Chu et al., 2001).

이렇게 천연염료의 응용이 대두되는 가운데 본 실험에서 사용한 울금(*Curcuma longa* L., *Zingiberaceae*)은 생강과에 속하며, 특유한 향기를 지니고 있고 진한 황색을 띤다. 꽃은 녹색

색의 수상화가 나와서 매포엽의 끝에 방추형의 괴근이 달려있고, 단면은 선형 황색을 띠고 있다. 잎은 4~5개가 두 방향으로 나 있으며, 위경을 형성하고, 엽신은 길며 끝은 뾰족하게 되어 있다. 기원전 600년 전부터의 기록이 담겨진 아시리아 식물지에는 착색성의 물질로서 울금이 기재 되어있고, 인도동남아 중부에서는 옛날부터 견, 면의 염색과 식품의 착색에 이용되어 왔다. 한방에서는 뿌리줄기를 강황, 덩이뿌리를 울금이라 하여 약용으로 이담, 건위, 황달, 강폐, 산후어혈복통, 질타손상 등의 치료제로 쓰인다. 열대아시아 원산으로 우리나라, 인도, 인도네시아, 중국, 대만, 일본 등에 분포하며, 가을부터 괴근을 채취하여 염색용은 5-7일간 일광에서 건조시키고, 약재는 찌서 일광에 건조시켜 사용한다(Lee et al., 1997; Chu et al., 1996; Kang et al., 1998).

‘잇꽃’이라고도 불리는 홍화(*Carthamus tinctorius* L., *Compositae*)는 국화과에 속하는 일년생 초목으로, 줄기의 길이가 1m 정도이고 꽃은 7~8월에 피며 붉은 빛이 도는 황색을 띠고 있다. 원산지는 아프가니스탄의 산악지대 또는 에티오피아이며 중국, 티베트 등지에서 재배되었다. 인류의 문화사상 가장 오랜 역사를 지닌 염료식물 중 하나라고 전해지며, 이집트

Corresponding author; Yoon-Jung Kwon
Tel. +82-2-450-3521, Fax. +82-2-457-8895
E-mail: yjkwon@konkuk.ac.kr

문묘에서는 B. C 3500년경의 홍화 종자가 발견되었고 미라를 감싼 아마포가 홍화에 의해 염색된 것이라고 알려져 있다. 1909년 영국 Victoria 대학에서 B. C 2500년경의 홍화 염직물을 발굴하였으며, 1925년에는 동경대학 연구팀이 상자 속에서 2000여 년이 지난 홍화를 발견한 사실을 보도함으로써 홍화 염료가 사용된 역사가 오래된 것임을 밝혔다. 꽃잎은 홍화로 불리어 색소 및 약용으로 이용되어, 고혈압, 동맥경화 치료 및 예방에 쓰이며, 의류 특히 비단 등의 염색에 사용되고 있다. 홍화의 적색소는 물에 녹지 않으나 알칼리에 용해되기 때문에 전통적으로 알칼리성 잿물로 추출하고 오미자 추출액으로 산성화하여 색소를 침전시킴으로써 제조해왔다(Cho et al., 1997; Han et al., 1998; Kim et al., 1995).

본 연구에서는 칼럼 크로마토그래피를 통해 천연염재인 울금과 홍화를 분리정제하여 얻은 주색소를 가지고, 자외-가시광선 흡수 스펙트럼, 적외선 흡수 스펙트럼 및 고성능 액체 크로마토그래피 등을 측정하여 화학구조를 분석하였으며, 면과 견에 염색함으로써 주색소의 염색성을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시료

천연염재인 울금과 홍화는 시중 약재상에서 구입한 것을 사용하였다. 시험포는 KS K0905에 규정된 첨부백포인 견 및 면 직물을 사용하였으며 실험에 사용한 시료의 특성은 Table 1와 같다.

2.2. 시약

Acetone (Matsunoen Chemicals LTD), Methyl Alcohol (CARIO ERBA Reacenti), O-Dichloro-benzene (TEDIA), Acetic anhydride (Junsei Chemical Co., LTD), Chloroform (SHOWA) Benzen (SHOWA Chemical Co., LTD), Dichloromethane (TEDIA Co., Inc) 등의 특급 및 1급 시약을 사용하였다.

2.3. 주색소 추출

울금 및 홍화를 각각 100 g씩 메탄올 1500 ml에 침지시켜 3일간 상온에서 방치시켰다. 이를 감압 여과하여 울금 1430 ml, 홍화 1350 ml의 추출물을 얻고, Evaporator를 사용하여 70°C에서 용매를 제거함으로써 울금 5.02 g, 홍화 8.3 g의 추출물을 얻었다. 다시 진공 펌프로 감압, 추출물 내의 소량의 메탄올을 제거하여 순수한 시료를 채취한 후, 디클로로메탄(CH₂Cl₂) : 메

탄올(CH₃OH) = 6:1의 혼합용매와 아세트 안하이드라이드 : 메탄올 = 5:5의 혼합용매에 각각 용해하였다. 전개액과 silica gel를 섞어서 슬러리 상태로 만든 칼럼에 이 혼합액을 1 cm가량을 넣은 후, 칼럼에 전개액을 서서히 주입하면서 칼럼 크로마토그래피를 실시함으로써 주색소를 분리하였다. 이 때 사용한 전개액은 각각 디클로로메탄과 메탄올의 혼합용매와 아세트 안하이드라이드과 메탄올의 혼합용매이다(Han et al., 1998; Walczak et al., 1996; Kim et al., 2000).

2.4. 자외-가시광선 흡수 스펙트럼 측정

울금 및 홍화로부터 분리정제한 주색소의 흡광도 비교를 위해 자외-가시광선 분광 분석기(HEMIOS, UNICAM)를 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. scan type은 standard로, speed는 3800m/min로 하였으며, Data int는 4.0 nm이고, Bandwidth는 2.0 nm이며 Lamp change는 325 nm로 setting하여 작동시킨 후, 200-800 nm의 파장에서 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2.5. 적외선 흡수 스펙트럼 측정

울금 및 홍화로부터 추출한 주색소를 각각 적외선 분광장치(FT-IR 300E, JASCO)를 사용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이때 해상도는 4 cm⁻¹로 하고 적외선 주시수는 30으로 하였다.

2.6. 고성능 액체 크로마토그래피 측정

고성능 액체 크로마토그래피(HPLC, High Performance Liquid Chromatograph System)와 가변 파장 모니터를 사용하여 480 nm에서 울금 및 홍화의 주색소의 성분을 분석하였다. 주색소를 혼합용매에 1:100의 액비로 용해시킨 후, 각각의 용액 30 µl를 사용하여, Table 2에 나타난 조건으로 HPLC를 측정하였다. 이 때 사용한 혼합용매는 울금의 경우 디클로로메탄과 메탄올의 혼합용매이고, 홍화의 경우 아세트 안하이드라이드과 메탄올의 혼합용매이다(Park et al., 1987; Kim et al., 1995).

2.7. 염색과정

울금 및 홍화로부터 추출한 주색소의 염색성을 비교하기 위해 다음과 같이 염색을 행하였다. 울금은 아세트 안하이드라이드, 홍화는 디클로로벤젠과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합용매를

Table 1. Characteristics of fabrics

Fabric	Weave	Yarn Number		Fabric counts (thread/5 cm)		Weight	Thickness (mm)
		Warp	Weft	Warp	Weft		
silk	Plain	21D	21D/2	276	192	25	0.08
cotton	Plain	30'S	36'S	141	135	100	0.20

Table 2. Analytical Condition of HPLC

Model	Young-Lin VF-80A 12 50/60Hz
Injector	Hamilton 80665
Pump	Young-Lin M930
Detector	Young-Lin M720
Mobile phase	CH ₃ OH
Flow rate	0.2 ml/min

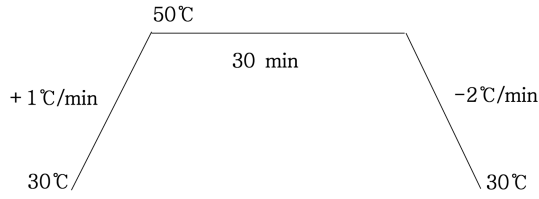


Fig. 1. Dyeing process.

용매로 사용하여 1:50의 액비가 되도록 염액을 준비한 후, 50 °C에서 30분 동안 면과 견에 직접염색(무매염 염색)을 행하였다. 염착량의 증대를 위해 2회 반복 염색하였으며, 염색공정은 Fig. 1와 같다(Kim et al., 2001; Kim, 2001; Chang et al., 2001; Park et al., 2000).

2.8. 염착량 측정

염색한 직물의 염착량을 알아보기 위해, 색차계(Color-Eye 3100)를 사용하여 분광반사율을 측정하여 Kubelka-Munk 식을 이용함으로써 염착량을 나타내는 K/S값은 구했으며, 이 때 광원은 D65, 관측시야는 10°의 조건으로 하였다.

Kubelka-Munk 식:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

여기서, K : 흡수계수

S : 산란계수

R : 분광반사율 (0<R≤1)

3. 결과 및 고찰

3.1. 자외-가시광선 흡수 스펙트럼

칼럼 크로마토그래피를 통해 울금 및 홍화의 추출물로부터 주색소를 분리한 후, 주색소의 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하여 분석하였다.

Fig. 2는 울금의 추출물로부터 분리정제한 주색소의 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, 울금의 주색소는 504

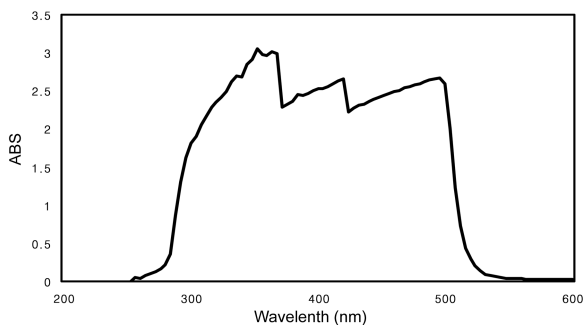


Fig. 2. UV-Visible spectrum of Curcumin.

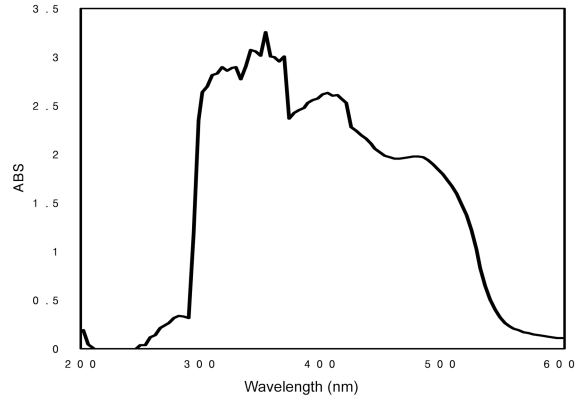


Fig. 3. UV-Visible spectrum of carthamin.

nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었으며, 220~350 nm의 영역에서 흡수대를 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 220~350 nm의 흡수대는 색을 나타내는 가시광선 영역대가 아니므로 주색소의 최대흡수파장이 504 nm라는 것을 통해 울금은 황색 계열의 색깔을 나타내는 염료임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 홍화의 추출물에서 분리정제한 주색소의 UV-Vis Spectrum을 나타낸 것으로, 측정 결과 480 nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었으며, 404 nm, 464 nm에서도 흡수파장을 나타내었다. 따라서 홍화의 주색소는 400 nm 후반의 최대흡수파장을 갖는 붉은 오렌지 계열의 색깔을 나타내는 염료임을 확인할 수 있었다.

3.2. 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 4는 울금 주색소의 적외선 흡수 스펙트럼 측정 결과이다. 3407 cm⁻¹부근에서 넓은 흡수 피크를 보이는데 이것은 울금의 색소구조에 존재하는 페놀성 OH기의 신축진동으로 인한 것이며, 2931 cm⁻¹부근의 다중흡수피크는 지방족 C-H기의 신축진동에 의한 것이다. 1722 cm⁻¹ 부근의 흡수피크는 울금의 색소구조 내의 C=O기에 의한 신축진동에 의해 나타난 것임을 알

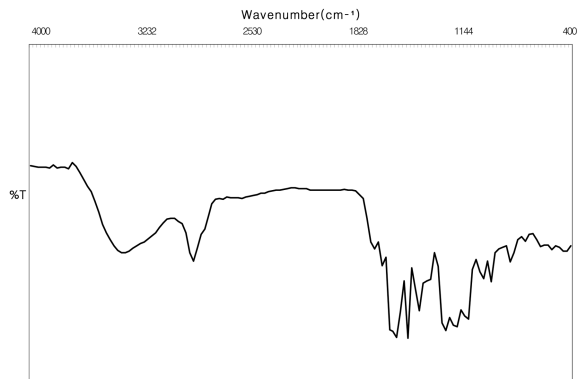


Fig. 4. FT-IR spectrum of Curcumin.

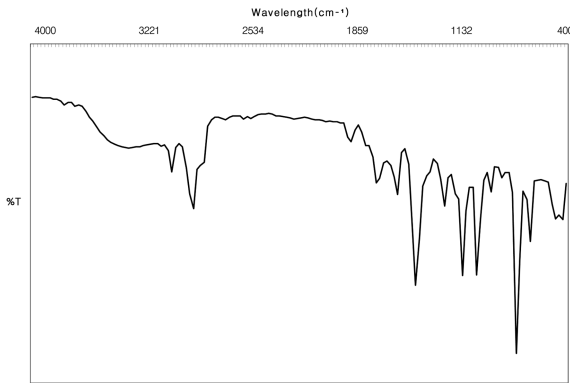


Fig. 5. FT-IR spectrum of Carthamin.

수 있었다.

Fig 5는 홍화 주색소의 적외선 흡수 스펙트럼 측정 결과이다. 3370 cm^{-1} 의 넓은 영역에서 hydroxy기(-OH)의 신축진동에 의한 흡수피크가 형성되었고, 2919 cm^{-1} 부근에서 방향족 C-H 기의 신축진동에 의한 흡수피크 및 1724 cm^{-1} 부근에서 C=O기에 의한 흡수피크가 형성되었으며, 1724 cm^{-1} 와 1573 cm^{-1} 부근에서는 방향족과 지방족의 C=C기에 의한 흡수피크가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 1450 cm^{-1} 부근에서 CH_2 기의 강한 흡수피크가 형성되었으며, 1132 cm^{-1} 에서는 C-O기의 흡수 피크가 형성되었고, 748 cm^{-1} 부근에서는 방향족의 C-H기에 의한 흡수피크를 확인할 수 있다. 따라서 주색소는 기본 구조로 Phenol 구조를 가지고 있으며, methaquinoid 골격에 여러 치환체를 가짐으로써 H원자의 부재가 가장 큰 특징으로 나타남을 알 수 있었다.

3.3. HPLC 성분분석

울금 주색소의 HPLC 분석에서 분석 파장은 UV-Visible Detector로 분석 시 울금 주색소의 최대흡수파장인 504 nm로 하여 성분분석을 행하였다. Fig. 6은 울금 주색소의 HPLC 결과를 나타낸 것이다. 504 nm에서 주색소의 HPLC의 결과는 retention time(Rt) 2.110분과 4.223분에서 피크가 나타났으며,

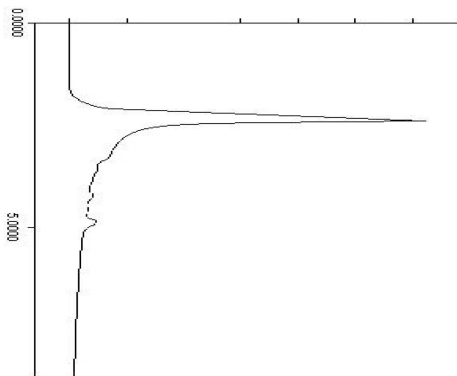


Fig. 6. High performance liquid chromatography of Curcumin.

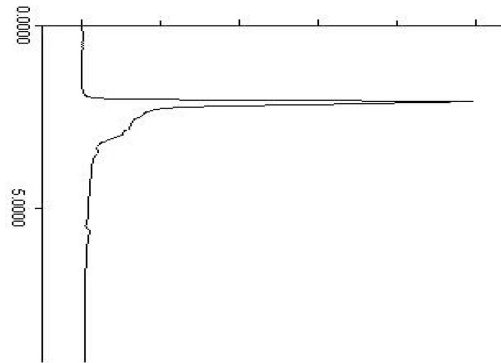


Fig. 7. High performance liquid chromatography of Carthamin.

2.110분에 나타난 피크가 최대값을 가지는 것으로 보아 이 시간대에 나타난 피크가 울금의 주색소임을 알 수 있었다.

홍화의 주색소의 HPLC 분석에서도 분석 파장은 UV-Visible Detector로 분석 시 최대 흡수 파장인 480 nm로 고정하여 성분 분석을 행하였다. Fig. 7은 홍화 주색소의 HPLC 결과를 나타낸 것이다. 홍화 주색소는 Rt 2.065분과 2.712에서 굉장히 큰 피크를 나타내었으므로 이 부분이 홍화의 주색소임을 확인 할 수 있었다.

3.4. 염색성

Fig. 8은 면과 견을 울금의 주색소로 염색한 후에 K/S값을 비교한 그래프이다. 견과 면이 400 nm에서 각각 3.0313과 3.1136의 최대 K/S값을 나타냈으나 400 nm에서 500 nm까지의 그래프상의 기울기를 비교해보면 면보다 견의 염착량이 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 그 이유는 견의 피브로인이 일반적으로 아미노기와 카르복실기 등과 같이 염료와 결합을 이룰 수 있는 활성기를 많이 함유하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 디케톤 화합물인 울금에 대한 친화력은 면섬유보다 견섬유가 더 우수하다고 볼 수 있다(Cho et al., 2000; Rhie et al., 1999).

Fig. 9는 홍화의 주색소로 염색한 면과 견의 K/S 값을 비교

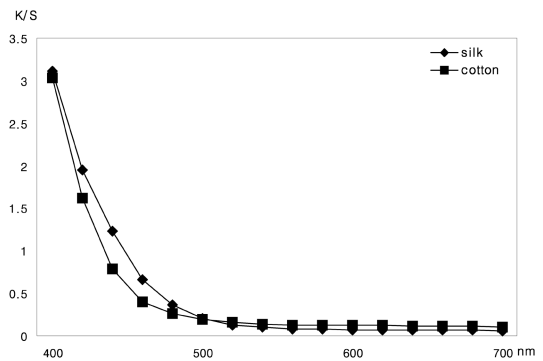


Fig. 8. K/S values of silk fabric and cotton fabric dyed with Curcumin.

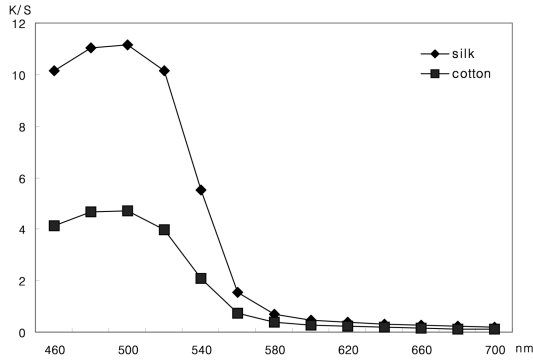


Fig. 9. K/S values of silk fabric and cotton fabric dyed with Carthamin.

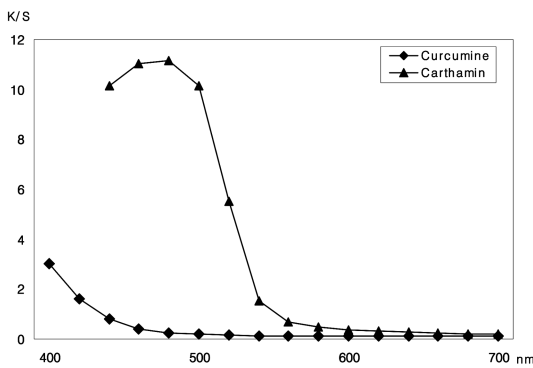


Fig. 10. K/S values of silk fabric dyed with Carthamin and Curcumin.

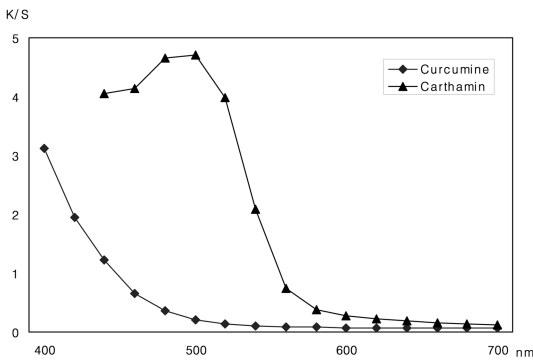


Fig. 11. K/S values of cotton fabric dyed with Carthamin and Curcumin.

한 것으로, 견에서 더 좋은 염색성을 나타내고 있다. 울금에서와 마찬가지로 견의 염착좌석이 면보다 더 많기 때문에, 홍화 또한 면섬유보다는 견섬유에 더 우수한 친화력이 있다고 할 수 있다. 이는 홍화의 황색소는 견, 양모에는 직접 염색성을 갖고 있으나 면에 대해서는 염색성이 낮다는 이전 연구 결과와 유사하였다(Yong et al., 1999; Lee et al., 1998).

Fig. 10과 11은 각각 견섬유와 면섬유에 대한 울금 및 홍화의 염색성을 비교한 그래프이다. 그래프를 통해 두 직물 모두에 대해 울금보다는 홍화의 염색성이 더 우수한 것으로 나타났다. 이것은 울금과 비교하여 홍화가 견섬유 및 면섬유와 결합을 할 수 있는 활성기를 더 많이 함유하고 있으며, 섬유에 대

한 직접성이 더 우수하기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 천연염료인 울금과 홍화로부터 분리 정제하여 얻은 주색소의 화학구조를 UV-Visible, FT-IR 및 HPLC 등을 이용하여 확인하고, 면과 견직물에 대한 염색성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 울금은 Curcumin을 주색소로 하는 황색 계통의 색소이며, 홍화는 Carthamin을 주색소로 하는 붉은 오렌지색 계통의 색소임을 알 수 있었다.
2. 울금과 홍화의 염색성은 면보다 견에 대한 염색성이 우수하였으며, 면 및 견에 대한 염색성은 울금과 비교하여 홍화가 더 우수하였다.

감사의 글 : 본 연구는 2004년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-2003-000-10-72-0)의 연구비지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

Cho K.R. and Kang M.J. (2000) Studies on the natural dyes(12)-dyeing properties of amur cork tree colors for silk. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **12**(4), 13-21.

Cho S.S., Song H.S. and Kim B.G. (1997) The dyeability properties of some yellow natural dyes(Part II). *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **21**(6), 1051-1059.

Chu Y.J. and Soh H.O. (1996) The study of curcuma longa L. dyeing. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **20**(3), 429-437.

Chu Y.J. and Soh H.O. (2001) The study on the mordanting and dyeing properties of polygenetic natural dyes(part I). *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **25**(8), 1484-1492.

Han B.S., Kim K.H. and Jung Y.S. (1998) Supercritical fluid extraction of safflower yellow pigments from carthamus tinctorius L. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, **41**(5), 363- 366.

Hwang E.K., Kim M.S., Lee D.S. and Kim K.B. (1998) Color development of natural dyes with some mordants. *Journal of the Korean Fiber Society*, **35**(8).

Kang W.S., Kim J.H., Park E.J. and Yoon K.R.(1998) Antioxidative property of turmeric(curcuma rhizoma) ethanol extract. *Korean J. Food Sci. Technol*, **30**(2), 266-271.

Kim A.S. and Chang C.C. (2001) A study on the dyeing properties of silk cotton fabrics with chestnut bur extract(2). *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **13**(2), 7-17.

Kim B.H. and Song W.S. (2000) The dyeability and antimicrobial activity of silk and cotton fabrics with saurus chinensis extract. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **2**(3), 215-219.

Kim M.H. and Park S.B. (1987) Studies on the content of pueraria radix in the tea by HPLC. *Kor. J. Food Hygiene*, **2**(3), 89-95.

Kim M.N. and Kim H.H. (1995) Analysis of safflower by high-

- performance liquid chromatography. *Journal of Korean Industry*, **2**, 238-242.
- Kim S.Y. (2001) The natural dyeing of silk fabric with onion shell. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **3**(1), 35-41.
- Lee H.S., Chang J.H., Kim I.H. and Nam S.W. (1998) Dyeing of cotton with clove extract. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **10**(3), 29-35.
- Lee S.H., Choi W.J., Lim Y.S. and Kim S.H. (1997) Antimicrobial effect of ethanol extract from curcuma aromatica S.. *J. Food Sci. and Technol.*, **9**, 161-165.
- Lim M.E., Yoo H.J and Lee H.Y. (1997) The study on natural dyeing with artemisia. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **21**(5), 911-921.
- Park Y.H., Nam Y.J. and Kim D.H. (2000) The study of antibiosis of the fabrics dyed by wormwood extract. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **24**(1), 67-76.
- Rhie J.S. and Lee D.Y.(1999) Dyeing of silk with lichen extret. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **11**(6), 43-50.
- Walczak B., Dreux M., Chretien J. and Doucet J.P. (1996) *Journal of Chromatography*, **353**, 109-121.
- Yong K.J., Kim I.H. and Nam S.W. (1999) Antibacterial and deodorization activities of cotton fabrics dyed with amur cork tree extracts. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **11**(1), 9-15.

(2004년 11월 5일 접수)
