Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 4, August 2019, 421-428
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1033

Article

강황과 울금으로부터 추출된 커큐민의 색도분석 : 반응표면분석법을 이용한 최적화

유봉호* · **장현식** · **이승범†**

단국대학교 화학공학과, *단국대학교 공과대학
(2019년 5월 8일 접수, 2019년 5월 21일 심사, 2019년 6월 4일 채택)

Chromaticity Analysis of Curcumin Extracted from Curcuma and Turmeric: Optimization Using Response Surface Methodology

Bong-Ho Yoo*, Hyun Sik Jang, and Seung Bum Lee†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea
**College of Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea*
(Received May 8, 2019; Revised May 21, 2019; Accepted June 4, 2019)

초 록

본 연구에서는 천연색소인 커큐민을 포함하고 있는 천연물인 강황과 울금으로부터 황색색소(목표색, L = 87.0, a = 7.43, b = 88.2)를 추출하였다. 기초실험을 통해 반응표면분석법에 사용될 계량인자의 범위는 두 천연물 모두 pH (3~7), 추출온도(40~70 ℃)로 설정하였다. 목표색에 가장 근접한 최적추출조건을 얻기 위해 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 접목하여 추출공정을 최적화하였다. 결과값 및 회귀방정식을 통해 주효과도 및 교호효과도를 분석해 강황 및 울금의 색공간과 색차는 b 값에 가장 큰 영향을 끼치는 것을 알았다. 또한 반응치인 색좌표 L, a, b를 모두 만족하는 최적조건은 강황의 경우 pH = 3.43, 추출온도 54.8 ℃에서의 이론적 수치 L (74.67), a (5.69), b (70.08)이었으며, 이 조건에서 실제실험을 수행한 결과 L (72.92), a (5.32), b (72.17)로 측정되었다. 울금의 경우에는 pH = 5.22, 추출온도 50.4 ℃에서의 이론적 수치 색좌표는 L (82.02), a (7.43), b (72.86)이었으며, 실제실험을 수행한 결과 L (81.85), a (5.39), b (71.58)로 나타나 두 경우 모두 1% 이내의 오차범위를 나타내었다. 따라서 천연원료의 색소추출공정의 최적화 과정으로 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 적용할 경우 낮은 오차율을 얻을 수 있었다.

Abstract

This paper describes a methode to extract yellow pigment from curcuma and turmeric containing natural color curcumin whose target color indexes of L, a, and b were 87.0 7.43, and 88.2, respectively. The pH range and extraction temperature used for the reaction surface analysis method were from pH 3 to pH 7 and between 40 and 70℃, respectively for both natural products. A central synthesis planning model combined with the method was used to obtain optimal extraction conditions to produce the color close to target. Results and regression equations show that the color space and difference of curcuma and turmeric have the greatest influence on the value. In the case of curcuma, the optimum conditions to satisfy all of the response theoretical values of color coordinates of L (74.67), a (5.69), and b (70.08) were at the pH and temperature of 3.43 and 54.8 ℃, respectively. The experimentally obtained L, a, and b, values under optimal conditions were 72.92, 5.32, and 72.17, respectively. For the case of turmeric, theoretical numerical color coordinates of L, a, and b, under the pH of 5.22 and temperature of 50.4 ℃ were 82.02, 7.43, and 72.86 respectively. Whereas, the experiment results were L (81.85), a (5.39), and b (71.58). Both cases showed an error range within 1%. Therefore, it is possible to obtain a low error rate when applying the central synthesis planning model to the reaction surface analysis method as an optimization process of the dye extraction of natural raw materials.

***Keywords**: Chromaticity analysis, Curcumin, Response surface methodology, Curcuma, Turmeric*

1. 서 론

우리나라의 염료산업은 1946년부터 시작되어 1980년대부터 국산 자급률이 70%를 상회하면서 꾸준히 성장하였다. 그리고 현재 세계 염료생산량은 110만 톤 이상으로 상당히 큰 규모를 자랑하고 있다. 세계 염료시장은 합성염료가 대부분을 차지하고 있다. 하지만 현재 합성안

† Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemical Engineering, Gyeonggi 16890, Korea
Tel: +82-31-8005-3559 e-mail: leesb@dankook.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

료의 유해성이 대두되어 이를 대체할 수 있는 생분해성, 저독성, 저알레르기성이 뛰어난 식물성 천연염료에 대한 관심이 고조되어 다양한 연구가 진행되고 있다[1,2]. 천연염료는 생태학적 균형을 유지하고, 생산 및 사용 중에 환경을 오염하지 않고, 사용 범위도 넓기 때문에 식품, 화장품, 의류산업 등 다양한 분야에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다[3,4]. 한편, 건강식품으로 대두되고 있는 뿌리식물인 강황과 울금은 식물성 천연원료이며 다량의 커큐민(curcumin)을 함유하고 있다. 커큐민은 알칼로이드의 일종으로 짙은 갈색, 노란색을 나타내는 색소이다. 또한 울금과 강황은 항산화 및 항염증 물질인 폴리페놀을 다량 함유하고 있어, 지주막하 출혈, 뇌빈혈의 질병을 가지고 있는 쥐의 병을 억제하는 등 여러 치료에 관한 연구가 활발히 진행되어지고 있다[5-7]. 세계 염료시장의 대부분을 차지하고 있는 합성염료는 대량생산이 가능하지만 천연염료는 추출공정의 최적화가 정립되지 않아 비싼 가격으로 상업화에 어려움을 겪고 있다. 따라서 본 연구에서는 반응표면분석법(response surface methodology, RSM) 중 중심합성계획모델(central composite design model, CCD)을 이용하여 천연염료 추출공정을 최적화하고자 하였다. 반응표면분석법이란 실험의 주어진 세트에 응답해 영향을 미치는 인자를 독립적으로 수행 향상 및 최적화하기 위한 효과적인 수학 및 통계 툴이다. 이는 상호 작용을 독립변수의 효과 정의뿐만 아니라, 반응치에 영향을 미치는 주효과도를 해석하여 목표치를 최적화할 수 있어 다양하고 넓은 범위에서 적용되고 있다[8-11]. 이 중 중심합성계획모델은 계량인자의 범위에 따른 반응치의 경향성을 분석해주는 모델로 경향성 분석을 통해 중심합성계획모델에서 사용되는 2차 회귀모형의 회귀방정식을 도출할 수 있다[12,13]. 따라서 본 연구에서는 천연물인 강황과 울금으로부터 천염염료인 커큐민을 추출한 후 목표색을 구현하기 위한 천연염료 추출공정의 최적화를 위해 반응표면분석법을 적용하였다. 따라서 반응표면분석법의 반응치로는 색도좌표(L, a, b)를 설정하였고, 천연염료의 추출공정이 독립변수로는 추출용매의 pH와 추출온도를 설정하였다. 실험결과를 바탕으로 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 적용하여 각 독립변수들의 주효과도와 교호효과도를 해석해고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 천연색소의 추출

식물성 천연원료로부터 천연색소를 추출하기 위해서 천연원료로는 강황과 울금을 선택하였다. 추출 전 강황과 울금은 건조한 후 분쇄기를 이용하여 분쇄하였다. 분쇄된 강황과 울금 4 g을 추출용매 100 mL에 넣은 후 일정한 온도에서 30 min 동안 천연색소 추출과정을 수행하였다. 실험에 사용된 추출용매의 pH 범위는 2~12로 변화시켰으며, 추출온도는 40~70 ℃로 설정하였다. 추출용매의 pH는 산성의 경우 아세트산(acetic acid, CH_3COOH)을 이용하였고, 염기성의 경우에는 탄산나트륨(sodium carbonate, Na_2CO_3)을 이용하여 조절하였다.

2.2. CIE *L-a-b* 공간을 이용한 색도분석

천연색소의 색도를 정량화하기 위해 국제조명위원회가 1976년도에 규정한 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) *L-a-b* 공간을 사용하였다[14]. 여기서 L은 명도를 나타내며, a와 b는 색의 방향을 나타낸다. $+a$는 빨강색, $-a$는 초록색, $+b$는 노랑색, $-b$는 파랑색 방향을 나타낸다. 중심은 무채색을 나타내고 a, b 값이 증가하여 점이 중심 밖으로 멀어지면 채도가 증가한다. 천연원료로부터 추출된 색소의 색좌표인 L, a, b 값을 얻기 위해 색차계(color meter, CT-310, Konica Minolta)를 사용하였다. *L-a-b* 시스템은 객관적인 색인식과 관련된 색 시스템으로 L, a, b의 3개의 축으로 구성되어 있다. L^*축은 색의 명도를 나타내며 항상(+)이며, 0 (이상적인 black)과 100 (이상적인 white) 사이에 있다. a축은 red-green에 해당하며 붉은 채도는(+) a 값을, 초록(-)은 a 값을 나타낸다. b축은 yellow-blue에 해당하며 노란 채도(+)는 b 값을, 파랑(-)은 b 값을 각각 나타낸다[9]. 모든 색들은 각각 고유의 *L-a-b* 좌표를 가지며 색차는 그 좌표들의 차이 값(ΔL^*, Δa^*, Δb^*)으로 알 수 있다. 이 차이 값들로부터 색차 ΔE를 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (1)$$

여기서 $\Delta a^* = a_2 - a_1$(red-green), $\Delta b^* = b_2 - b_1$ (yellow-blue), $\Delta L^* = L_2 - L_1$ (brightness)이다. 색차식(color difference formula)을 사용함으로써 계산된 색차 간 차이 값을 최소화하고 기기 측정치의 결과를 목표색과 높은 상관관계를 유지할 수 있다. 본 연구에서는 황색의 목표색을 CSS HTML #FFD100 (L = 87.0, a = 7.43, b = 88.2)으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응표면분석법의 변수설정

천연원료를 이용한 색소추출 공정에서 계량인자에 따른 반응치의 영향을 분석하기 위해 추출온도, pH를 계량인자로 설정하고 색좌표(L, a, b)를 반응치로 설정하여 기초실험을 진행하였다. 추출온도는 10 ℃간격으로 40~70 ℃, pH는 2.3, 5.0, 7.0, 8.6, 11.5로 실험을 진행하였다. 추출온도가 낮을 경우 추출이 충분히 일어나지 않아 색차 ΔE가 크게 나타났으며, 추출온도가 증가함에 따라 최적 추출구간에서는 색차가 작지만, 최적구간보다 높게 올라가면, 색소의 분자구조가 파괴되어 색차가 크게 나타났다. 또한 pH는 추출용매가 강산, 강염기일 경우 색소의 분자가 파괴되어 색차가 크게 나타났다. 강황과 울금에 공통적으로 함유되어있는 커큐민은 약산인 pH 5.01에서 가장 색차가 작게 나타났고, 염기성으로 갈수록 갈색이 섞인 노란색을 띄었다. 이는 색소의 변질에 의해 색이 변한 이유도 있지만, 커큐민의 이성질체인 진한 노란색을 띄는 다른 분자가 추출이 되기 좋은 조건임을 알 수 있었다. 3원색인 노란색을 목표색으로 설정하였기 때문에 본 실험에서의 최적조건은 진한 노란색을 나타내는 염기구간이 아닌 노란색을 띄는 산성구간에서 최적값을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 강황은 추출온도 50 ℃, pH 5.01일 때 색차가 가장 낮아 목표색에 가장 근접한 최적 조건으로 나타났으며, 울금은 추출온도 60 ℃, pH 5.01일 때 목표색에 가장 근접한 최적조건으로 나타났다. 강황과 울금의 기초실험 데이터는 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 본 실험의 기초실험 데이터를 통해 pH가 추출온도보다 더욱 큰 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었고, pH에 따라 추출되는 물질이 달라, 원하는 색상인 노란색은 pH가 산성구간일 때 추출되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 반응표면분석법에 사용될 계량인자의 범위는 pH는 3~7로 설정하였고, 추출온도는 40~70 ℃로 설정하였다. 추출온도는 pH에 비해 영향이 적고, 40~70 ℃ 범위에서 크게 색차가 높아지는 것이 아니기 때문에 기초실험 데이터에서와 마찬가지로 범위를 설정하였다.

3.2. 색차를 이용한 반응표면분석법의 적용

기초실험으로부터 설정된 계량인자인 추출용매의 pH와 추출온도 범위에서 반응표면분석법을 이용한 최적화 실험을 수행하였다. 추출용

Table 1. CIE Chromaticity Analysis according to *L-a-b* Value of Natural Dye from Curcuma

pH	Temperature [℃]	*L*	*a*	*b*	*ΔE*	color
2.3	40	83.2	3.7	54.0	34.7	
	50	79.3	4.2	57.4	32.0	
	60	89.6	3.2	50.3	38.3	
	70	90.5	-0.6	49.4	40.0	
5.0	40	68.1	5.3	76.0	22.7	
	50	67.1	7.9	79.3	21.8	
	60	69.1	2.2	71.1	25.3	
	70	75.1	-1.6	64.2	28.3	
7.0	40	72.1	3.3	65.3	27.7	
	50	70.3	5.3	69.1	25.5	
	60	73.0	3.0	60.5	31.4	
	70	64.7	-2.4	53.2	42.7	
8.6	40	50.7	3.9	51.2	52.0	
	50	31.0	8.1	38.4	75.0	
	60	24.7	8.2	29.1	85.9	
	70	22.3	7.3	25.2	90.4	
11.5	40	11.9	25.0	9.9	110.0	
	50	10.2	78.8	7.7	111.8	
	60	8.6	14.8	4.2	115.2	
	70	8.0	10.4	3.2	116.1	

Table 2. CIE Chromaticity Analysis according to *L-a-b* Value of Natural Dye from Tumeric

pH	Temperature [℃]	*L*	*a*	*b*	*ΔE*	color
2.3	40	83.3	6.2	59.8	28.7	
	50	90.2	7.0	57.9	30.5	
	60	37.1	8.7	66.3	22.0	
	70	65.9	2.3	80.1	23.2	
5.0	40	77.9	1.7	64.4	26.2	
	50	82.2	4.9	72.7	16.5	
	60	74.2	1.3	67.8	24.9	
	70	73.2	3.2	67.0	25.7	
7.0	40	69.1	4.2	70.1	25.7	
	50	60.0	8.1	68.1	33.7	
	60	64.2	8.2	59.1	37.0	
	70	63.1	7.3	65.5	33.0	
8.6	40	41.6	10.1	51.0	58.8	
	50	23.2	10.6	27.1	88.5	
	60	20.5	8.3	22.4	93.6	
	70	13.6	9.3	11.9	105.9	
11.5	40	15.9	31.5	13.1	106.3	
	50	10.2	15.4	10.5	109.6	
	60	9.1	13.2	7.7	112.3	
	70	15.3	11.5	9.4	106.6	

Table 3. Basic Experiment Setup of Response Surface Methodology

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Std. No.	Run No.	Point type	Block	Time [min]	Temp. [℃]
1	3	1	1	1	3.0	70.0
2	9	2	0	1	5.0	55.0
3	1	3	1	1	3.0	40.0
4	2	4	1	1	7.0	40.0
5	8	5	-1	1	5.0	76.2
6	13	6	0	1	5.0	55.0
7	7	7	-1	1	5.0	33.8
8	11	8	0	1	5.0	55.0
9	6	9	-1	1	7.83	55.0
10	5	10	-1	1	2.17	55.0
11	12	11	0	1	5.0	55.0
12	10	12	0	1	5.0	55.0
13	4	13	1	1	7.0	70.0

매의 pH와 추출온도 범위를 각각 pH = 3~7와 추출온도 = 40~70 ℃로 설정하여 Table 3과 같이 실험을 진행하였다.

점유형(point type) 분석에서는 높은 반응치를 갖는 점유형을 1, 낮은 반응치를 갖는 것을 -1, 중간값은 0으로 표현한다. 이 반응치를 바탕으로 점유형이 0인 변수는 추출온도 55 ℃, pH = 5이고, 경향성의 정확도를 확인하기 위해 중심합성계획모델에서는 총 5번 반복실험을 진행한다. 또한 점유형 1의 변수는 중간값의 계량인자에서 모두 분산되어 있으며, 반응치에 높은 영향을 끼치는 지점이다. 점유형이 -1인 변수는 낮은 반응치를 갖는 지점으로 2변수 중 1변수가 중간값을 갖고, 1변수만 반응치가 낮은 지점으로 한 변수의 경향성을 분석하기 위한 지점이다.

3.3. 강황으로부터 커큐민의 추출

Figure 1은 중심합성계획모델에 의해 설정된 계량인자에 따른 추출된 강황 내 커큐민의 색공간과 색차를 3차원 그래프와 등고선도로 나타낸 그림이다. 3차원 그림의 경향성 분석과 관측에 대한 변수의 주효과도, 교호효과도, 모델의 유의확률 등을 종합하면 회귀방정식을 유도할 수 있다. 각 계량인자에 따라 추출된 색소의 색좌표는 기초실험과 마찬가지로 강황은 pH가 증가할수록 b 값이 증가하고 L 값과 a 값이 감소하였고, 온도가 증가할수록 L, a, b 값이 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 색차는 계량인자 범위의 중간값에서 목표값에 가장 유사하였고, 이를 벗어날수록 색차가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

반응치를 색좌표 L, a, b로 설정하고, 계량인자를 추출용매의 pH를 x_1으로 추출온도를 x_2로 설정하여 계산된 강황으로부터 추출된 커큐민의 색좌표에 관한 회귀방정식은 다음과 같다.

$$L = 87.9 - 10.93x_1 + 0.259x_2 + 1.383x_1^2 + 0.00342x_2^2 - 0.0877x_1x_2 \quad (2)$$

$$a = -29.6 + 4.89x_1 + 0.990x_2 - 0.526x_1^2 - 0.00974x_2^2 - 0.0017x_1x_2 \quad (3)$$

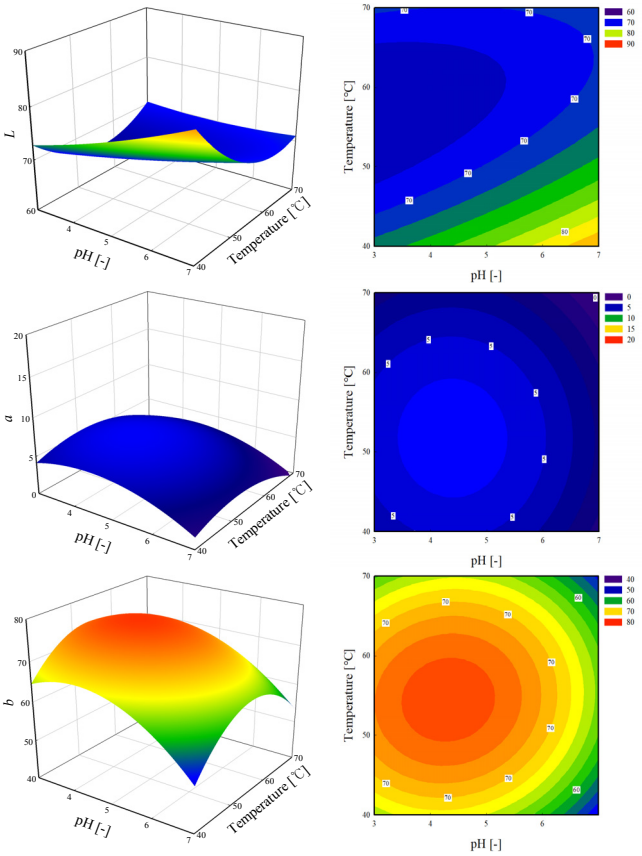

Figure 1. 3D surface and contour graph of curcuma CIE lab. according to various variables.

$$b = -65.8 + 25.02x_1 + 3.267x_2 - 2.724x_1^2 - 0.0346x_2^2 - 0.0368x_1x_2 \quad (4)$$

회귀방정식으로부터 추출온도와 pH가 반응치에 미치는 영향을 수치화하면 L 값의 경우 추출온도 : pH = 1 : -42.20, a 값은 추출온도

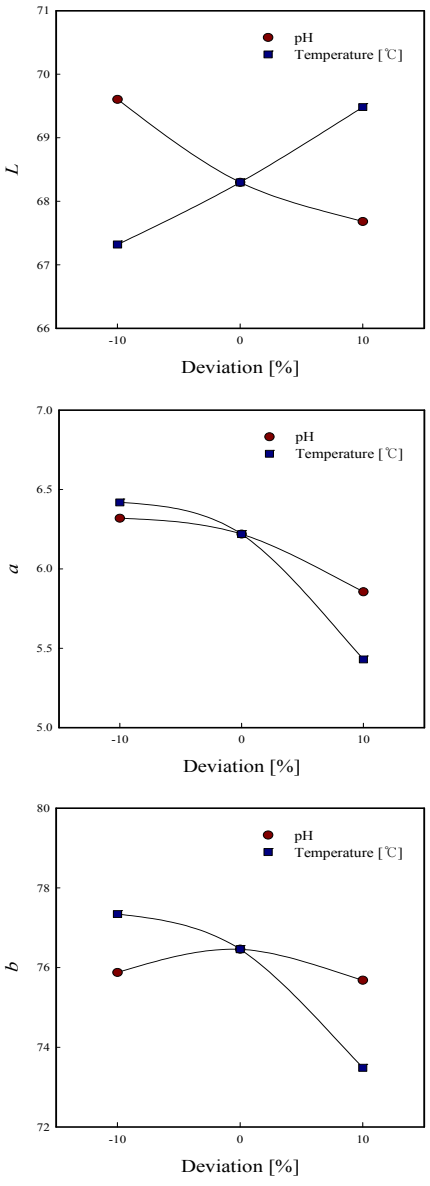

Figure 2. Perturbation plot for the effect of variables on color coordinates for curcuma.

: pH = 1 : 4.94, 그리고 b 값은 추출온도 : pH = 1 : 7.69로 나타났다. 또한 이를 보충하기 위하여 점유형 0에서 변수범위 ± 10%에 따른 결과값(CIE) L-a-b의 변화에 대해 perturbation curve를 Figure 2에 나타내었다. 회귀방정식의 주효과도인 색좌표는 pH가 1 증가할수록 L 값은 10.93이 감소하고 a 값은 4.89 증가하며 b 값은 25.02가 증가하는 것을 나타낸다. 또한 온도가 5 ℃ 증가할수록 L 값은 1.295가 증가하고 a 값은 4.95 증가하며, b 값은 16.34 증가하였다. 이는 계량인자인 pH 및 추출온도가 색공간 L, a, b 중 b 값에 가장 큰 영향을 끼치는 것을 의미하며, 주효과도만을 분석했을 때, 온도보다 pH의 영향이 더 큰 것을 알 수 있었다. 2차 회귀모형에서는 주효과도 및 주효과도의 제곱과 교호작용도를 고려하는데, 이는 여러 변수의 연관성 때문에 복잡한 경향이 있어서, 이를 전부 고려한 perturbation curve를 통해 분석할 수 있다. 반응표면분석법의 중간값인 점유형 0에서 pH가 증가함에 따라 L, a 값은 감소하고, b 값은 증가하다 감소하는 경향을 갖고, 중간값에서

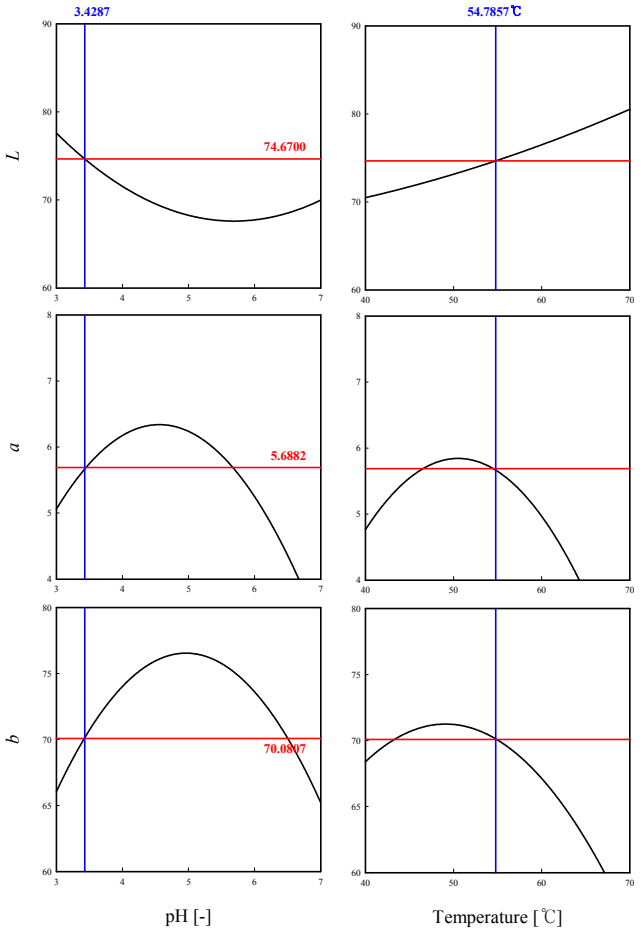

Figure 3. Multiple optimization graph of curcuma CIE lab. color space.

76.40인 극대값을 갖는다. 또한 추출온도가 증가함에 따라 L 값은 증가하며, a, b 값은 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 2차 회귀모형의 영향을 모두 고려한다면, 주효과도만을 고려했을 때와 다르게, 같은 변화율에 따른 추출온도가 pH보다 더 큰 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다. 2차 회귀모형의 합당성을 분석하기 위해 반응표면분석 기초실험의 분석에 대한 합당성을 나타내주는 모델의 정확도, 즉 오차율에 대한 확률의 척도를 나타내는 유의확률(P-value)을 분석해야 한다. 일반적으로 유의확률이 유의수준(significance level)보다 크게 나타나면 수리통계학적으로 실제로 예측값과 실제 실험값을 비교하여 오차율을 분석한다. 추출된 물질의 색공간 모델에 대한 유의확률이 L (0.032), a (0.007), b (0.000)로 반응표면설계분석법에서 주어진 유의수준인 0.05보다 낮은 값을 가지므로 도출된 회귀방정식이 이론적으로 합당하다고 판단할 수 있다.

반응표면분석법 중 중심합성계획모델에 의한 최적조건을 얻으려면 반응 최적화 도구, 즉 원하는 회귀방정식을 전부 연립하여 목표값에 도달하게 해야 한다. 이는 변수의 범위의 중간값을 대입한 후 두 회귀방정식을 연립해서 얻은 후 시행오차법(trial and error method)을 이용하여 목표값에 수렴하게 만들어주는 도구이며 이를 이용하여 더 정확한 계산을 수행한다. 따라서 본 연구에서는 목표색을 L (87.02), a (7.43), b (88.24)로 설정하여 반응표면분석법을 통해 최적화 과정을 수행하였다. 이 경우 반응치인 3가지 색좌표를 모두 만족하는 최적추출조건은 Figure 3과 같이 추출온도 54.8 ℃, pH 3.43이었으며, 이때 색좌표는

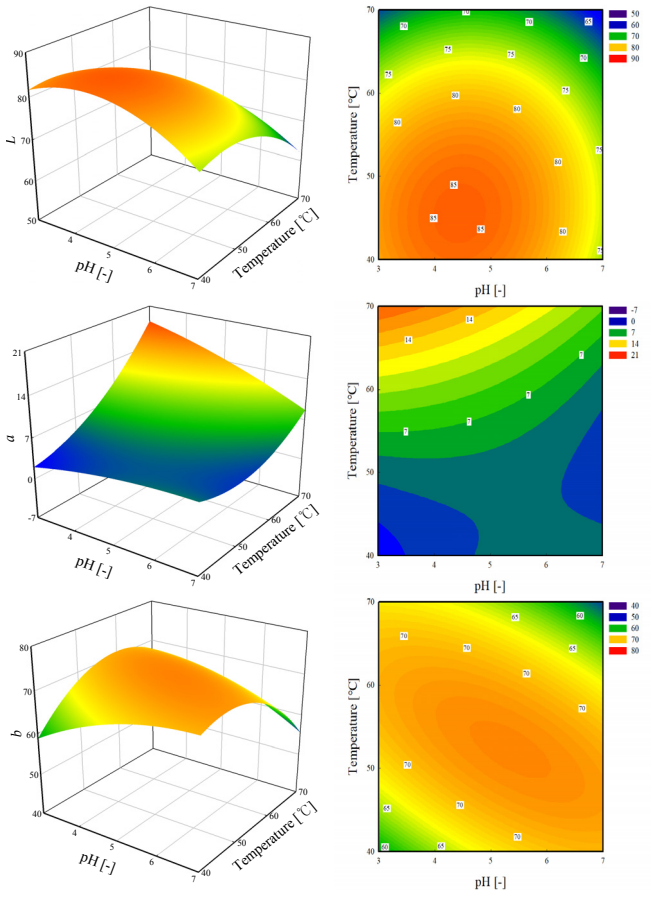

Figure 4. 3D surface and contour graph of tumeric CIE lab. according to various variables.

L (74.67), *a* (5.69), *b* (70.08)이었다. 이 조건에서 실제실험을 수행한 결과 추출수율은 10.1 wt.%이고, *L* (72.92), *a* (5.32), *b* (72.17)의 색좌표로 1% 이내의 오차율을 나타내었다.

3.4. 울금으로부터 커큐민의 추출

Figure 4는 중심합성계획모델에 의해 설정된 계량인자에 따른 추출된 울금에서 추출된 커큐민 색소의 색공간과 색차를 3차원 그래프와 등고선도로 나타낸 그림이다. 각 계량인자에 따라 추출된 용액의 색공간 및 색차 값은 pH가 증가할수록 *a* 값이 증가하고 *L* 값과 *b* 값이 감소하였고 온도가 증가할수록 *L*, *a*, *b* 값이 모두 증가하는 경향을 보였다. 색차는 계량인자 범위의 중간값에서 목표값에 가장 근사했고, 이를 벗어날수록 색차가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

반응치를 색좌표 *L*, *a*, *b*로 설정하고, 계량인자를 추출용매의 pH를 x_1으로 추출온도를 x_2로 설정하여 계산된 울금으로부터 추출된 커큐민의 색좌표에 관한 회귀방정식은 다음과 같다.

$$L = 59.4 - 8.86x_1 + 1.58x_2 + 0.751x_1^2 - 0.0122x_2^2 - 0.055x_1x_2 \quad (5)$$

$$a = -5.3 + 1.06x_1 + 0.148x_2 + 0.777x_1^2 + 0.0031x_2^2 - 0.144x_1x_2 \quad (6)$$

$$b = 72.2 - 10.28x_1 + 1.32x_2 + 1.258x_1^2 - 0.0077x_2^2 - 0.132x_1x_2 \quad (7)$$

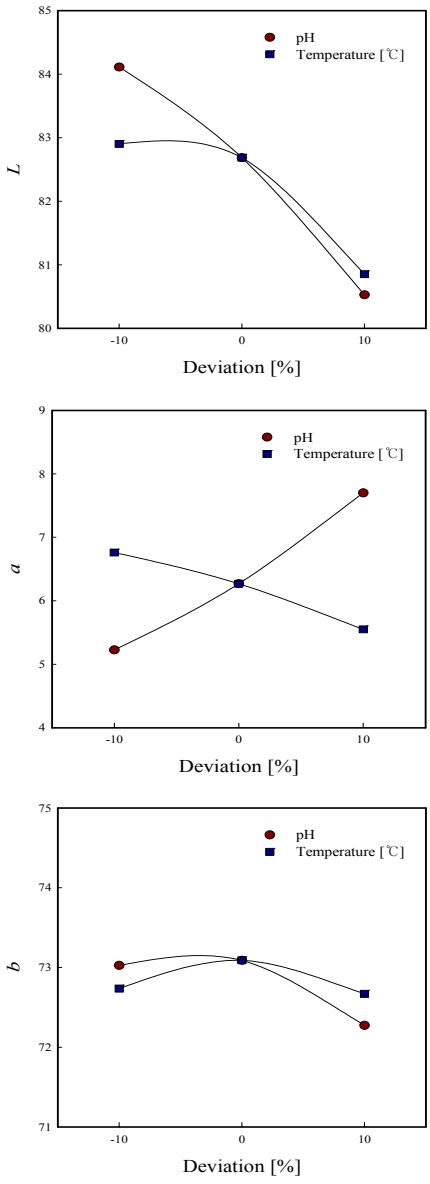

Figure 5. Perturbation plot for the effect of variables on color coordinates for tumeric.

회귀방정식을 통해 추출온도와 pH의 영향을 수치화하면 *L* 값은 추출온도 : pH = 1 : 3.64, *a* 값은 추출온도 : pH = 1 : 0.62, *b* 값은 추출온도 : pH = 1 : 11.58로 나타났다. 또한 이를 보충하기 위하여 점유형 0에서 변수범위 ± 10%에 따른 결과값(CIE) *L*-*a*-*b*의 변화에 대해 perturbation curve를 Figure 5에 나타냈다. 회귀방정식 주효과도로부터 얻은 색좌표는 pH가 1 증가할수록 *L* 값은 9.50이 증가하고 *a* 값은 0.52가 증가하며 *b* 값은 27.85가 증가한다. 또한 추출온도가 5 ℃ 증가할수록 *L* 값은 13.04가 증가하고 *a* 값은 4.17이 증가하며, *b* 값은 12.02가 증가한다. 울금도 마찬가지로 주 효과도만을 고려하였을 때, 계량인자인 pH 및 추출온도가 색공간 *L*, *a*, *b* 중에 *b* 값에 가장 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었으며, 온도보다 pH가 반응치에 미치는 영향이 더 크게 나타났다. 2차 회귀모형에서는 perturbation curve를 통해 분석을 진행했는데, 반응표면분석법의 중간값인 점유형 0에서 pH가 증가함에 따라 *L* 값은 감소하고, *a* 값은 증가하는 경향을 갖고, *b*

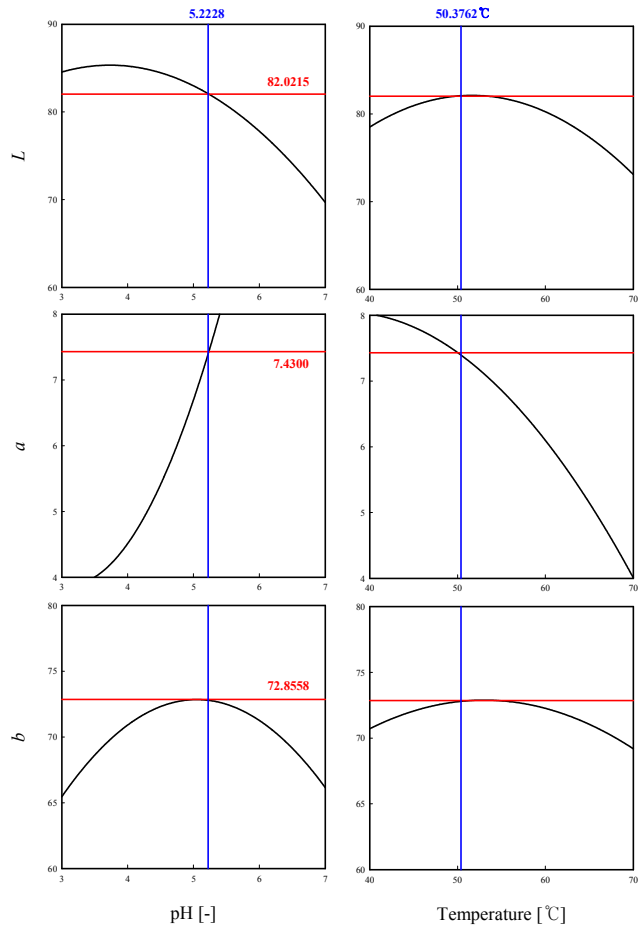

Figure 6. Multiple optimization graph of tumeric CIE lab. color space.

값은 중간값에서 73.10인 극대값을 갖는 경향을 나타낸다. 또한 추출온도가 증가함에 따라 L, a 값은 감소하는 경향을 나타내고 b 값은 중간값에서 73.10에 수렴하는 경향을 나나타낸다. 또한 2차 회귀모형의 영향을 모두 고려했을 때와, 주효과도만을 고려했을 때 같은 경향성을 나타내, 같은 변화율에 따른 pH가 추출온도보다 더 큰 영향을 끼치는 것 확인할 수 있었다. 2차 회귀모형에서 색공간과 색차의 모델에 대한 유의확률은 L (0.002), a (0.067), b (0.001)로 반응표면설계분석법에서 주어진 유의수준인 0.05보다 낮은 값을 가지므로 도출된 회귀방정식이 이론적으로 합당하다고 판단할 수 있다.

울금의 경우 반응치인 3가지 색좌표를 모두 만족하는 최적조건은 Figure 6에서와 같이 추출온도 50.4 ℃, pH 5.22로 계산되었다. 이 조건에서의 추출수율은 9.4 wt.%이고, 색좌표는 L (82.02), a (7.43), b (72.86)이다. 이 조건에서 실제실험을 수행한 결과 L (81.85), a (5.39), b (71.58)로 1% 이내의 오차범위를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 이용하여 색소추출 공정의 최적화 과정을 진행하였다. 색도분석을 위한 목표색(CSS HTML #FFD100)은 강황과 울금 모두 동일하게 설정하였다.

1. 추출온도, pH를 계량인자로 설정하고 색좌표 L, a, b를 반응치로 설정하여 기초실험을 진행한 결과 추출온도가 낮을 경우 추출이 충분히 일어나지 않아 색차 ΔE가 크게 나타났으며, 추출온도가 높아질수록 최적 추출 구간에서는 색차가 가장 작지만, 최적구간보다 높게 올라가면, 색소의 분자구조가 파괴되어 색차가 크게 나타났다. 또한 pH의 경우에도 추출용매가 강산, 강염기일 경우 색소의 분자가 파괴되어 색차가 크게 나타났다. 따라서 반응표면분석법에 사용될 계량인자의 범위는 두 천연물 모두 pH는 3~7, 추출온도는 40~70 ℃로 설정하였다.

2. 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 이용하여 계량인자 범위 내 실험을 진행하였으며, 결과값 및 회귀방정식을 통해 주효과도 및 교호효과도를 분석해 강황 및 울금의 색공간과 색차는 b 값에 가장 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 또한 반응치인 색좌표 L, a, b를 모두 만족하는 최적조건은 강황의 경우 pH = 3.43, 추출온도 54.8 ℃, 울금의 경우 pH = 5.22, 추출온도 50.4 ℃로 산출되었으며, 이 조건에서의 실제실험과의 오차율은 1% 이내로 나타났다.

따라서 천연원료의 색소추출공정의 최적화 과정으로 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 적용할 경우 낮은 오차율을 얻을 수 있었다.

References

1. M. M. Kamel, R. M. El-Shishtawy, B. M. Yussef, and H. Mashaly, Ultrasonic assisted dyeing: III. Dyeing of wool with lac as a natural dye, *Dyes Pigm.*, **65**, 103-110 (2005).
2. J. Xia, H. Wang, Q.-M. Zhang, Z. Zheng, and Z.-M. Han, The therapeutic effect of curcumin in male albino rats and its putative mechanisms on cerebral microvascular flow, *Brain Res.*, **1642**, 131-135 (2016).
3. I. K. Hong, H. Jeon, and S. B. Lee, Extraction of natural dye from Gardenia and chromaticity analysis according to chi parameter, *J. Ind. Eng. Chem.*, **24**, 326-332 (2015).
4. H. Ghouila, N. Meksi, W. Haddar, M. F. Mhenni, and H. B. Jannet, Extraction, identification and dyeing studies of isosalipurposide, a natural chalcone dye from *Acacia cyanophylla* flowers on wool, *Ind. Crops Prod.*, **35**(1), 31-36 (2012).
5. Y. Manolova, V. Deneva, L. Antonov, E. Drakalska, D. Momekova, and N. Lambov, The effect of the water on the curcumin tautomerism: A quantitative approach, *Spectrochim. Acta A*, **132**, 815-820 (2014).
6. W. M. Weber, L. A. Hunsaker, S. F. Abcouwer, L. M. Deck, and D. L. Vander, Anti-oxidants activities of curcumin and related enones, *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, 3811-3820 (2005).
7. S. Dutta, S. Padhye, K. I. Priyadarsini, and C. Newton, Antioxidant and antiproliferative activity of curcumin semicarbozone, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 2738-2744 (2005).
8. T. Belwal, P. Dhyani, I. D. Bhatt, R. S. Rawal, and V. Pande, Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in *Berberis asiatica* fruits using response surface methodology (RSM), *Food Chem.*, **207**, 115-124 (2016).
9. I. K. Hong, W. J. Lee, and S. B. Lee, Application of response surface methodology for optimization of nature dye extraction process, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(3), 283-288 (2018).
10. A. Alberti, A. A. F. Zielinski, D. M. Zardo, I. M. Demiate, A. Nogueira, and L. I. Mafra, Optimisation of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology, *Food Chem.*, **149**, 151-158 (2014).
11. N. Ilaiyaraja, K. R. Likhith, G. R. S. Babu, and F. Khanum, Optimisation of extraction of bioactive compounds from *Feronia*

limonia (wood apple) fruit using response surface methodology (RSM), *Food Chem.*, **173**, 348-354 (2015).
12. J. Cao, Y. Wu, Y. Jin, P. Yilihan, and W. Huang, Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH_2-MCM-41, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**(3), 860-868 (2014).
13. J. R. McGrath, M. Beck, and M. E. Hill, Replicating Red: Analysis of ceramic slip color with CIELAB color data measurement CIEL*a*b* color space Pueblo-Plains interactions, *J. Archaeol. Sci. Rep.*, **14**, 432-438 (2017).
14. M. del M. Pérez, R. Ghinea, M. J. Rivas, A. Yebra, A. M. Ionescu, R. D. Paravina, L. J. Herrera, Development of a customized whiteness index for dentistry based on CIELAB color space, *Dent. Mater.*, **32**(3), 461-467 (2016).