

천연색소의 색 특성에 미치는 추출용매의 영향

Effect of Extractant on the Color Characteristics of Natural Colorant Extracts

*Corresponding author

Han-Do Kim
kimhd@pusan.ac.kr

이영희 · 박영광 · 백영미¹ · 김정수² · 이동진² · 김한도*

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹부산대학교 한국전통복식연구소,
²한국신발피혁연구원

**Young-Hee Lee, Young-Kwang Park, Young-Mee Baek¹, Jung-Soo Kim²,
Dong-Jin Lee² and Han-Do Kim***

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

¹*Korean Traditional Costume Research Institute, Pusan National University, Busan, Korea*

²*Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea*

Received_February 24, 2016
Revised_March 07, 2016
Accepted_March 10, 2016

Abstract Natural colorant extracts were obtained by extraction from tumeric root, gardenia seeds, mugwort and green tea using water, methanol, ethanol and acetone as extractants at room temperature for 3 hours under shaking condition(180rpm) with liquor ratio(solid:solvent; 1:100). The main pigment components of tumeric root, gardenia seeds, mugwort and green tea are known to be curcumin, crocin, chlorophyll b and epigallocatechin gallate, respectively. The effects of the kind of extractant and pH on the color characteristics of natural colorant extracts were investigated. The solubility parameters of pigment components were determined to find adequate extractant. The solubility parameters of curcumin, crocin, chlorophyll b and epigallocatechin gallate were found to be 27.85, 29.40, 19.48 and 37.97(J/cm³)^{1/2}. As expected, solvents that have a solubility parameter similar to that of pigment component were generally found to be effective to obtain pigment extracts having high visible absorbance(A). The extract(pigment/solvent) with high visible absorbance was generally found to have low L*(lightness) and high Chroma(C*, purity).

Textile Coloration and Finishing

TCF28-1/2016-3/1-13

©2016 The Korean Society
of Dyers and Finishers

Keywords *natural colorant extract, extractant, color characteristics, solubility parameter, tumeric, gardenia, mugwort, green tea*

1. 서 론

색소(colorant, pigment)란 물체에 특정한 색을 부여하는 물질을 말하며, 물질의 색은 그 물질을 구성하는 입자가 가시광선 380~760nm의 어떤 파장 부분을 선택적으로 반사 또는 투과하는가에 따라 색이 결정된다¹⁾. 색소는 자연계에 존재하는 동식물 및 광물로부터 얻을 수 있는 천연색소와 합성색소가 있다. 인류가 사용했던 색소의 원료는 천연색소 특히 식물색소에서 찾

을 수 있는데, 1856년 Perkin이 최초로 합성염료를 발견한 이래로 가격, 제품 안정성, 응용성 등에서 우수한 특성을 갖는 합성색소가 섬유 염색, 식품 및 화장품 등의 분야에서 주도적으로 사용되어 왔다. 그러나 최근 합성색소의 인체에 미치는 독성으로 인하여 사용이 제한됨에 따라, 천연색소는 환경친화적이며 색 자체가 합성색소에 비해 시각적으로 따스하고 부드러우며 인체에 자극이 없어 알러지 등을 일으키지 않으며, 자연스러운 색상뿐만 아니라 향균, 소취 등의 다른 기능도

가지고 있는 것이 알려지면서 그 사용이 점차 확대되고 있다^{2,3)}.

천연색소는 원료, 색상 및 화학구조에 따라 분류된다. 원료에 따라 식물성, 동물성, 광물성으로 나뉘며, 추출되는 색상에 따라서 적색, 등색, 황색, 청색, 자색 및 녹색 등으로 분류된다. 천연색소의 구조는 대표물질의 화학구조를 기준으로 하며, 화학구조상 같은 부류에 속하는 색소들은 대개 유사한 성질을 가진다. 화학구조에 따라 천연색소를 분류하면 플라보노이드계, 피롤계, 카로티노이드계, 탄닌계, 인돌계, 디케톤계, 벤조피란계, 이소퀴놀계 및 클로로필계 등으로 분류할 수 있다⁴⁾.

강황 황색소는 생강과인 강황(*tumeric, Curcuma longa, L*)의 뿌리로부터 추출하여 얻은 색소로 디케논계에 속하는 커큐민(*curcumin*)이 주 색소성분이다. 커큐민의 흡수스펙트럼은 UV영역에서는 265nm, 가시영역에서는 410~430nm에서 2개의 강한 흡수대를 가진다고 알려져 있다. 또한 커큐민은 물에는 불용이며, 디메틸 설펝사이드(*dimethyl sulfoxide, DMSO*), 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성용매에는 쉽게 용해된다고 알려져 있다⁵⁾.

치자 황색소는 치자(*gardenia, Gardenia jasminoides E.*)의 열매에서 추출하여 얻은 색소로 카로티노이드(*cartenoid*)계의 색소 중 크로신(크로세틴)이 주성분으로 알려져 있다. 크로신은 카로티노이드계에 속하는 크로세틴(*crocetin*)의 COOH기에 여러 가지 당이 결합된 배당체로 구성되어 있고, 그 중에서 크로세틴의 *digentiobiose ester* 화합물로 *crocetin digentiobioside*로 수용성으로 알려져 있다. 그리고 가시영역인 420~440nm 부근의 파장에서 흡수 극대를 나타낸다고 알려져 있다^{6,7)}.

쑥 녹색소는 쑥(*mugwort, Artemisia princeps var. orientalis*)의 잎에서 추출한 색소로 크로린(*chlorin*)계의 클로로필(*chlorophyll*)이 색소성분으로 알려져 있다. 클로로필의 포르피린환(*porphyrin ring*)과 결합하고 있는 마그네슘은 두 개의 공유결합과 두 개의 배위결합에 의해 결합되어 있으며, 가시광선 스펙트럼에서 최대흡수파장이 460, 647nm에서 나타난다고 알려져 있다^{8,9)}.

녹차 녹색소는 녹차(*green tea, Camellia sinensis*)의 잎에서 추출한 색소로 색소성분은 축합형 탄닌에 속하는 -에피갈로카테킨 갈레이트(*epigallocatechin*

gallate)로 알려져 있으며, 자외/가시광선 스펙트럼에서 최대흡수파장이 275, 388nm에서 나타난다고 알려져 있다¹⁰⁻¹²⁾.

용해도 파라미터는 용질의 용매에 대한 용해성의 척도로서 아주 중요하다. 용해도 파라미터에 근거한 이론은 Hildebrand-Scott에 의해 제안되었으며, 혼합 에너지 즉 엔탈피와 증발에너지와의 관계를 식(1)과 같이 나타내었다. 용해도 파라미터(*solubility parameter*)라는 용어는 Hildebrand가 처음 도입한 것으로 정규용액(*regular solution*)인 경우에는 용질의 용매에 대한 용해도는 두 용해성 파라미터의 차가 작을수록 커지며, 용해도 파라미터 δ 은 식(2)와 같이 정의하였다^{13,14)}. 이 때 정규용액이란 혼합엔트로피가 이상용액때의 값과 같고, 혼합열이 0이 아닌 용액을 뜻한다. 이러한 용해도 파라미터 개념을 Hildebrand의 전 용해도 파라미터 개념과 Hildebrand 파라미터 개념을 3성분의 분자간의 인력으로 표현한 Hansen의 3성분 용해도 파라미터 개념으로 나눌 수 있다. 각 용매의 용해도 파라미터는 Hansen의 파라미터를 사용한 식(3)을 이용하였다^{15,16)}.

$$(\Delta E_{\text{mix}})/(\psi_1 \psi_2) = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$\delta = [C.E.D.]^{1/2} = (\Delta E_{\text{vap}}/V_m)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

where,

ΔE_{mix} = energy of mixing

(or enthalpy, if ΔV_{mix} is zero)

ψ_1, ψ_2 = volume fraction of components

V_m = average molar volume based on mole fractions

δ_1, δ_2 = solubility parameters

C.E.D. = cohesive energy density

ΔE_{vap} = energy of vaporization

δ_d : dispersion cohesive parameter

δ_p : polar cohesive parameter

δ_h : hydrogen bonding cohesive parameter

본 연구는 천연색소를 각기 극성이 다른 유기용매를 사용하여 효과적으로 추출하기 위한 연구로서 황색 색

소원으로 강황과 치자를 녹색 색소원으로 썬과 녹차를 선정하여 천연색소의 색소성분에 대한 추출용매(증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤)의 추출특성을 비교 조사하였다. 그리고 색소성분의 용해도 파라미터를 계산하여 이들 값과 용매의 용해도 파라미터 값을 비교하여 추출 결과와 상호관계를 비교 검토하였다. 또한 천연색소의 색소성분 추출 조건 즉 추출용매의 종류 및 혼합비가 색농도와 색 특성에 미치는 영향을 비교 검토하였다. 그리고 본 연구에서는 이러한 연구 결과를 바탕으로 천연색소를 효과적으로 추출하는 방법을 확립하여 천연색소를 이용한 섬유에 대한 기능성 천연염색에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 천연색소 및 추출용매

실험에 사용한 천연색소는 인도산 강황(*tumeric, Curcuma longa, L*)의 뿌리와 한국산 치자(*gardenia, Gardenia jasminoides E.*)의 열매, 한국산 썬(*mugwort, Artemisia princeps var. orientalis*)의 잎, 그리고 한국산 녹차(*green tea, Camellia sinensis*)의 잎을 사용하였다.

추출용매로는 증류수, 메탄올(methanol, CH₃OH, DAEJUNG, Korea), 에탄올(ethanol, C₂H₅OH, DAEJUNG, Korea) 및 아세톤[acetone, propanone, (CH₃)₂CO, DAEJUNG, Korea]을 사용하였다.

2.2 천연색소의 추출

강황의 뿌리, 치자의 열매, 썬과 녹차의 잎을 건조하여 분말화한 후 증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤을 추출용매로 사용하여 1:100(천연색소 : 추출용매)의 액비로 추출하였다.

추출 조건으로는 항온 수조 (shaking water bath, BS-31, JEIO TECH., Korea)를 사용하여 온도와 시간을 변화시키면서 180rpm으로 진탕하여 추출하였다. 추출용액을 상온에서 식힌 후 여과하여 측정용 시료로 사용하였다.

2.3 천연색소 중 색소성분의 용해도 파라미터 계산

강황, 치자, 썬 및 녹차의 색소성분의 용해도 파라미터는 색소성분을 구성하는 각종 원자단의 응집에너지와

몰 부피(V)^{15,16})로부터 다음의 식(4)으로 계산하였다.

$$\delta = (\Sigma \Delta E / \Sigma V)^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

where,

δ : solubility parameter(J/cm³)^{1/2}

E : cohesive energy(J/mol)

V : molar volume(cm³/mol)

2.4 자외/가시광선 스펙트라 측정

증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 강황, 치자, 썬 및 녹차 추출용액의 최대 흡수파장 및 흡광도(absorbance)는 자외/가시광선 분광광도계(UV-Visible spectrophotometer, S-3100, Scinco, Korea)를 이용하여 가시영역인 380~760nm의 파장 범위에서 측정하였다.

2.5 색 특성 측정

증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 강황, 치자, 썬 및 녹차 추출용액의 색 특성은 color meter(Spectro colorimeter, JX-777, Japan)를 사용하여 D₆₅ 광원, 10° 시야 조건에서 CIELAB 표색계의 L*, a*, b*를 측정하였으며 C*와 h° 값은 다음 식(5, 6)으로 계산하였다.

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

$$h^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*) \dots\dots\dots (6)$$

where,

a* : redness(positive)-greenness(negative)

b* : yellowness(positive)-blueness(negative)

3. 결과 및 고찰

3.1 추출온도 및 시간의 영향

본 연구에서는 추출 시 적정 온도와 적정 시간을 선정하기 위하여 추출 온도(실온, 40 및 50℃)와 추출시간(30분, 1, 2, 3 및 4시간)의 변화에 따른 영향을 대표적으로 강황을 선정하여 증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤을 추출용매로 사용한 경우 강황의 색소성분인

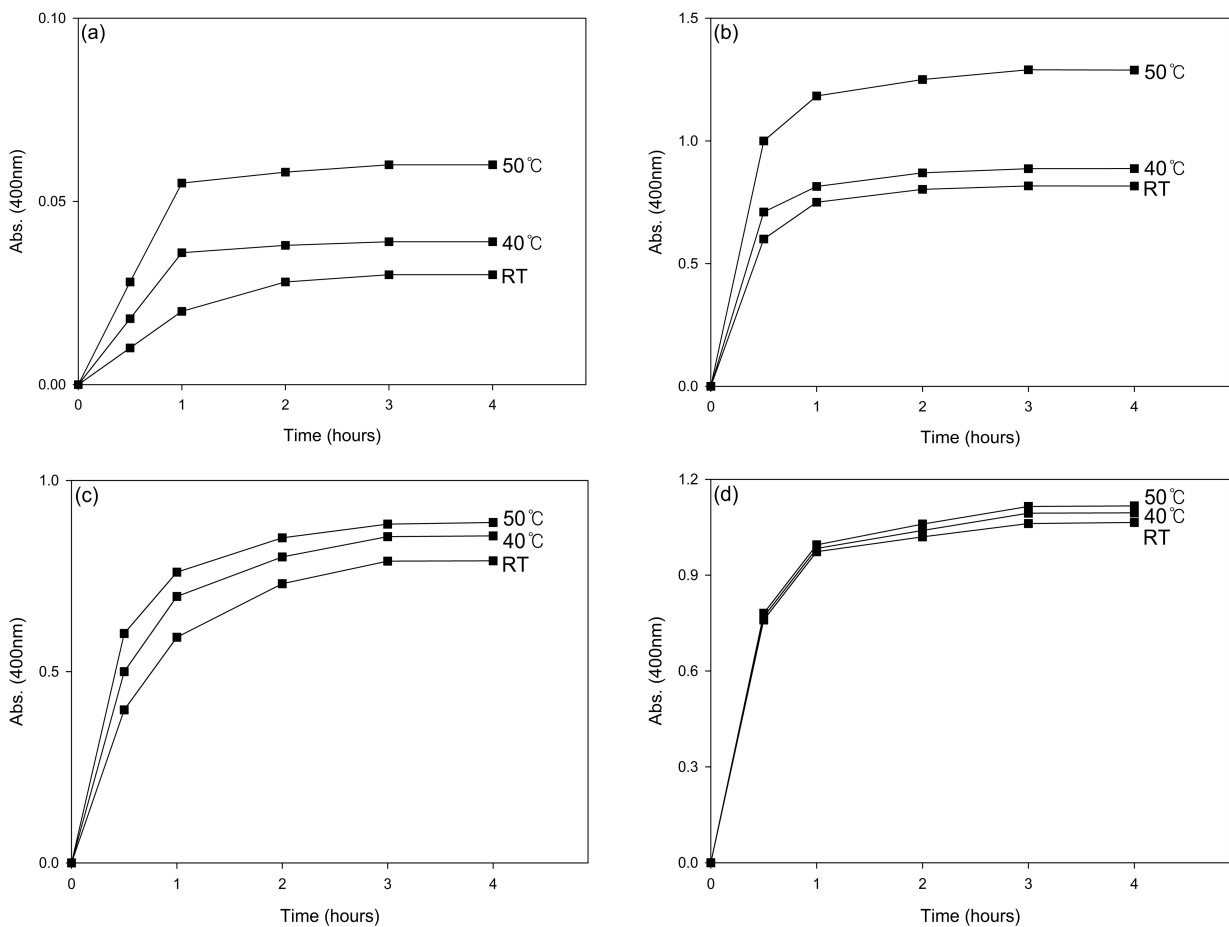


Figure 1. Effect of extraction temperature and time on the absorbance at λ max for curcumin with different extraction solvents. (a) water, (b) methanol, (c) ethanol and (d) acetone.

커큐민의 최대흡수파장인 400nm에서의 흡광도를 비교한 결과를 Figure 1에 나타내었다.

추출온도가 증가함에 따라서 추출용매의 종류에 따라 다소 차이가 있으나 대체로 흡광도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 대체로 실온에서도 색소성분의 추출이 용이하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 추출시간이 1시간 까지는 흡광도가 급격히 증가하고 그 후 서서히 증가하다가 약3시간 정도에서 거의 평형에 도달되는 것을 알 수 있었다. 따라서 대체로 실온에서도 색

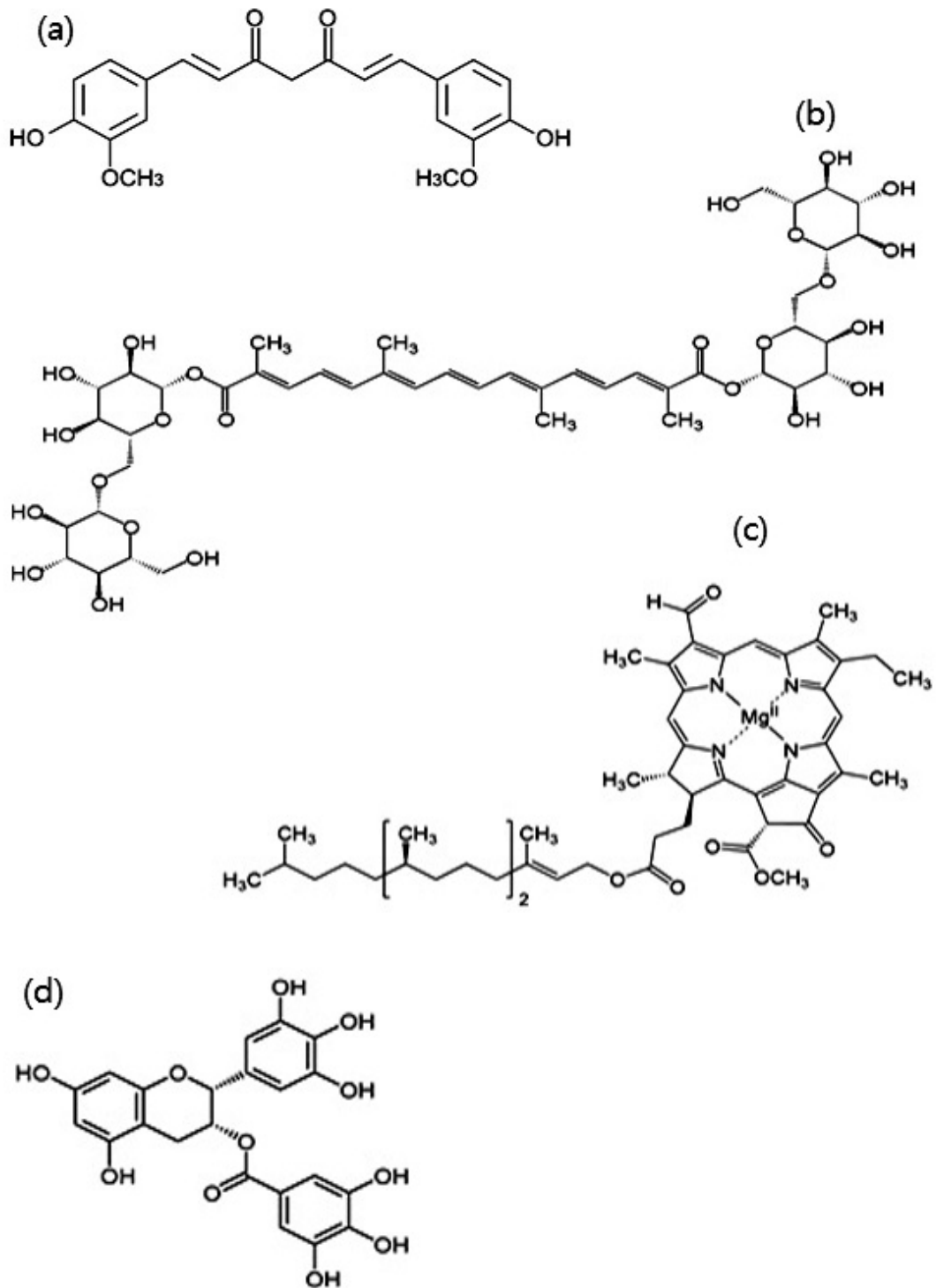
소의 추출이 용이한 점을 고려하여 본 연구에서는 추출 온도를 실온으로 고정하였다. 그리고 추출시간을 3시간으로 고정하여 용매의 종류, 용매의 혼합비의 변화가 흡광도 및 색 특성의 변화에 미치는 영향을 비교하였다.

3.2 색소성분과 추출용매의 용해도 파라미터

천연색소의 색소성분(용질)을 추출하는 공정에서 최적 추출용매를 선택하는 데 있어서 용해도 파라미터는 매우 중요한 요인이 된다. 따라서 강황, 치자, 쑥 및 녹

Table 1. Solubility parameters^{15,16)} of curcumin, crocin, chlorophyll and (-)epigallocatechin gallate

Colorant	$J/cm^3)^{1/2}$
Curcumin	27.85
Crocine	29.40
Chlorophyll	19.48
(-)-Epigallocatechin gallate	37.97



Scheme 1. The chemical structure of (a) curcumin¹⁷⁾, (b) crocin⁶⁾, (c) chlorophyll⁸⁾ and (d) -epigallocatechin gallate¹¹⁾.

차의 색소성분(커큐민, 크로신, 클로로필 및 -에피갈로카테킨 갈레이트: Scheme 1) 용해도 파라미터는 색소성분을 구성하는 각종 원자단의 응집에너지(ΔE , cal/mol)와 몰 부피(V , cm^3/mol)^{15,16})로부터 구하여 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 추출용매와 용질이 비슷한 용해도 따라서 본 연구에서 천연색소의 색소성분을 추출하기 위하여 다양한 용해도 파라미터 값(Hansen의 용해도 파라미터 값)을 나타내는 추출용매(증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤)를 사용하였으며, 이들의 용해도 파라미터 값을 Table 2에 나타내었다¹⁸.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 사용한 추출용매의 용해도 파라미터 값 중 분산의 기여 값은 $15.1 \sim 15.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 으로 모든 용매가 거의 비슷한 효과를 나타냄을 알 수 있으나, 극성효과에 대한 값은 $16.0 \sim 8.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 물, 메탄올, 아세톤, 에탄올 순으로 상당히 큰 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 수소결합에 대한 값이 $42.3 \sim 7.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 물, 메탄올, 에탄올 및 아세톤의 순으로 대단히 큰 차이를 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 극성 및 수소 결합력이 크게 다른 4가지 추출용매 단독 혹은 혼합물을 사용하여 용해도 파라미터가 다른 천연색소 물질의 추출에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

Table 1에 나타낸 천연 색소성분인 커큐민, 크로신, 클로로필 및 -에피갈로카테킨 갈레이트의 용해도 파라미터 값과 Table 2의 추출용매의 용해도 파라미터 값

을 비교해 본 결과 다음과 같은 것으로 예상된다.

커큐민 $[27.85(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 과 크로신 $[29.40(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 은 비슷한 용해도 파라미터 값을 가지는 메탄올 $[29.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 에 잘 용해될 수 있을 것으로 추정되고, 클로로필 $[19.48(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 을 색소성분으로 가지는 썩의 경우에는 아세톤 $[19.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 에 잘 용해되며, -에피갈로카테킨 갈레이트 $[37.97(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 가 색소성분인 녹차는 메탄올/물 혼합용매에 잘 용해될 것으로 예상된다.

3.3 추출용매의 종류가 흡광도에 미치는 영향

일반적으로 UV/Vis 스펙트럼에서 최대흡수 파장에서의 흡광도는 용액의 농도에 비례한다. 본 연구에서 추출용매의 종류가 천연색소의 색소성분 추출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 강황, 치자, 썩 및 녹차를 증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤을 추출용매로 사용하여 얻은 추출물의 가시광선 스펙트럼의 흡광도의 변화를 비교하여 색소물질의 추출에 미치는 추출 용매의 영향을 검토하였다.

Figure 2는 물, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 강황 추출물의 가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 예측되는 바와 같이 가장 극성이 높은 물로 강황을 추출한 경우에는 대단히 낮은 흡광도를 나타내었다. 이는 강황 중의 커큐민이 컨주게이트드(conjugated) 헵타디엔(heptadiene) 주쇄로 구성되어 있으며 분자 내에 극성기가 존재하지 않으므로 전반적으로 커큐민이 소수성 성질을 나타내기 때문으로 생각 된다⁵). 메탄올,

Table 2. Solubility parameters of various solvents and solvent/water mixture used in this study

Solvent	V	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Water	18.0	15.5	16.0	42.3	47.8
Methanol	40.7	15.1	12.3	22.3	29.6
Ethanol	58.5	15.8	8.8	19.4	26.5
Acetone	74.0	15.5	10.4	7.0	19.9
Methanol/Water(75/25)	35.0	15.2	13.2	27.3	33.9
Acetone/Water(75/25)	60.0	15.5	11.8	15.8	25.1

V : Molar volume(cm^3/mol)

δ_d : Dispersion solubility parameter($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

δ_p : Polar solubility parameter($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

δ_h : Hydrogen bonding solubility parameter($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

δ_t : Total solubility parameter($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

에탄올 및 아세톤과 같은 유기용매로 추출한 강황 추출물은 400nm 근처에서 최대흡수파장이 나타났다. 이는 메탄올, 에탄올 및 아세톤과 같은 유기용매에서는 커큐민에 있는 디케톤(diketone) 기의 enolization이 2개의 vinylguacycol 부분의 π 전자 사이에 컨쥬게이션(conjugation)을 허용하기 때문이다. 이러한 발색단(chromophore)이 가지는 낮은 $\pi-\pi^*$ 에너지 여기(excitation)에 의해 유기용매에서의 커큐민 용액은 밝은 황색을 나타내는 ~420nm 부근에서 흡수를 나타내는 것으로 보고되어 있다¹⁷⁾.

메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 강황 추출물의 최대흡수파장이 400nm 근처에서 나타났으며, 이는 커큐민의 전형적인 황색성분 때문인 것으로 추정되었다^{5,17)}.

앞서 고찰한 용해도 파라미터 값만을 고려했을 때 강황의 경우에는 메탄올이 최적의 추출용매일 것으로 추측하였으나, 커큐민의 최대흡수파장인 400nm에서의 흡광도를 비교해 본 결과 강황 추출용매로는 아세톤이 가장 우수함을 알 수 있었다. Kavirayyani는 커큐민이 소수성(쌍극자 모멘트 10.77D)이므로 물에는 불용이며, 디메틸설폭사이드, 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성용매에는 쉽게 용해된다고 보고한 바 있다⁵⁾.

본 연구에서 사용한 추출용매(유전상수 물 80, 메탄올 33, 에탄올 24.3, 아세톤 20.7)들 중 아세톤이 다른 용매들보다 소수성이므로 아세톤으로 추출한 경우가 가장 흡광도가 높게 나타난 원인으로 생각된다.

Figure 3은 물, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 치자 추출물의 가시광선 스펙트라를 나타낸 것이다. 치자 추출물의 최대흡수파장은 410, 437nm 근처에서 나타났으며, 이는 치자의 색소성분인 크로신의 황색에 기인하는 것으로 생각된다⁶⁾.

흡광도를 비교해 본 결과 추출용매 중 메탄올의 경우가 흡광도가 가장 높은 것을 알 수 있었다. 또한 메탄올 추출에서 가장 높은 흡광도를 나타낸 것은 앞서 고찰한 크로신의 용해도 파라미터 값이 $29.40(J/cm^3)^{1/2}$ 으로 메탄올의 용해도 파라미터 값 $29.6(J/cm^3)^{1/2}$ 과 가장 비슷한 값 때문에 용해가 가장 잘 일어난 결과라고 생각된다.

Figure 4는 물, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 쑥 추출물의 가시광선 스펙트라를 나타낸 것이다. 물 추출물에서는 쑥의 색소성분으로 알려져 있는 클로

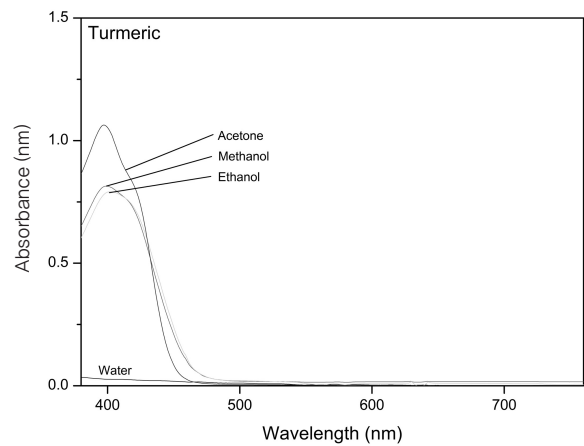


Figure 2. UV-visible spectra of turmeric extraction solutions with different solvent type(water, methanol, ethanol and acetone).

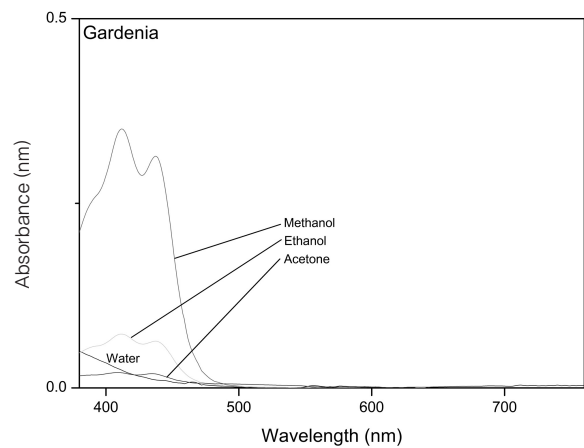


Figure 3. UV-visible spectra of gardenia extraction solutions with different solvent type(water, methanol, ethanol and acetone).

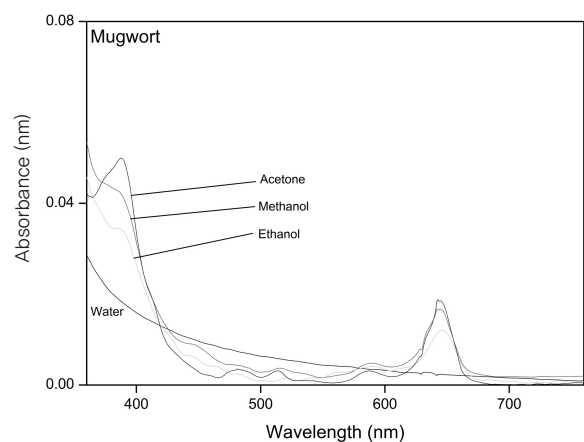


Figure 4. UV-visible spectra of mugwort extraction solutions with different solvent type(water, methanol, ethanol and acetone).

로필b의 최대흡수파장인 460, 647nm⁸⁾의 피크가 보이지 않았는데 이러한 원인은 클로로필b가 거의 추출되지 않았기 때문으로 생각된다. 썩 추출물의 색상을 비교해 본 결과 메탄올, 에탄올 및 아세톤 추출물들은 녹색을 나타내었으나 물 추출물에서는 황색을 나타낸 결과와도 일치하며, 물 추출물의 황색은 썩의 성분 중의 하나인 flavonoid의 황색이 추출된 것으로 생각된다. 썩 추출물에서는 썩의 색소성분으로 알려져 있는 클로로필b의 최대흡수파장인 460, 647nm의 흡광도를 비교해 본 결과 큰 차이는 아니지만 아세톤으로 추출한 경우의 흡광도가 가장 높은 것을 알 수 있었다. 또한 아세톤 추출에서 가장 높은 흡광도를 나타낸 것은 Table 1에 나타난 클로로필b의 용해도 파라미터 값이 19.48(J/cm³)^{1/2}으로 Table 2에 나타난 아세톤의 용해도 파라미터 값 19.9(J/cm³)^{1/2}과 가장 비슷한 값을 나타내므로 용해가 잘 일어났다고 생각된다.

Figure 5는 물, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 녹차 추출물의 가시광선 스펙트라를 나타낸 것이다. 녹차 추출물의 스펙트라에서는 녹차의 색소성분으로 알려진 -에피갈로카테킨 갈레이트의 최대흡수파장인 275, 388nm와 Masek 등의 보고¹⁰⁾와 같이 다른 페놀릭 화합물인 클로로필b의 최대흡수파장인 644nm의

두 흡수 피크가 관찰되었다. -에피갈로카테킨 갈레이트의 388/644nm의 흡광도를 비교하여 녹차 색소의 추출용매로는 메탄올이 가장 우수함을 알 수 있었다. 메탄올 추출물에서 가장 높은 흡광도를 나타낸 것은 앞서 고찰한 -에피갈로카테킨 갈레이트의 용해도 파라미터 값이 37.97(J/cm³)^{1/2}으로 다른 추출용매보다는 메탄올의 용해도 파라미터 29.6(J/cm³)^{1/2}과 가장 근접한 값 때문에 용해를 보다 잘 시킨 결과로 보다 높은 흡광도를 나타낸 것으로 생각된다.

3.4 추출용매의 종류가 색 특성에 미치는 영향

CIE 1976 L*, a*, b*, C* 및 h° 색 공간은 색을 측정하는 데 가장 널리 사용되는 방법으로 L*(Lightness)는 밝기를 나타내며 L* = 0이면 검은색이며, L* = 100이면 흰색을 나타낸다. a*(redness-greenness)는 적색과 녹색 중 어느 쪽으로 치우쳤는지를 나타내며, a*값이 양수이면 적색으로, a*값이 음수이면 녹색에 치우친 색을 의미한다. 또한 b*(yellowness-blueness)는 황색과 청색을 나타내며, b*값이 양수이면 황색으로, b*값이 음수이면 청색을 의미한다. C*는 채도(Chroma, 포화도, 색의 순도)를 의미하며 0(불포화된)으로 부터 100(포화된) 사이의 값을 나타낸다. h°

Table 3. Effect of solvent type on the colorimetric data of various natural colorants

Natural Colorants	Solvent	Colorimetric data				
		L*	a*	b*	C*	h°
Turmeric	Water	94.07	-3.47	22.06	22.33	98.95
	Methanol	87.40	22.87	124.83	82.52	75.29
	Ethanol	85.96	12.66	128.00	85.07	86.98
	Acetone	76.96	2.49	123.64	86.81	90.64
Gardenia	Water	88.20	-3.14	63.07	63.15	92.85
	Methanol	84.30	14.36	126.19	92.13	83.44
	Ethanol	93.74	-6.68	125.19	91.88	97.89
	Acetone	97.92	-18.39	86.42	88.08	103.48
Mugwort	Water	64.49	21.15	92.63	73.58	72.41
	Methanol	69.71	-13.25	86.92	64.47	99.48
	Ethanol	70.89	-15.31	89.07	74.20	100.85
	Acetone	64.04	-14.82	92.81	68.43	100.97
Green tea	Water	88.87	-8.40	56.84	57.46	98.41
	Methanol	50.41	-9.32	88.87	66.63	97.43
	Ethanol	62.62	-5.79	81.61	63.87	94.01
	Acetone	59.19	-3.06	82.24	56.40	91.54

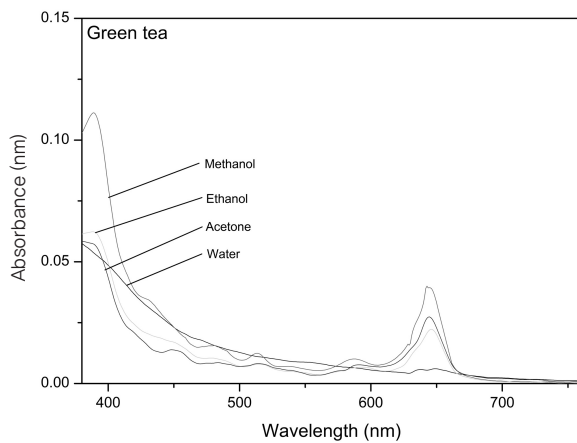


Figure 5. UV-visible spectra of green tea extraction solutions with different solvent type(water, methanol, ethanol and acetone).

는 색상(Hue)을 나타내며, 0°(적색), 90°(황색), 180°(녹색) 및 270°(청색)를 의미한다.

Table 3은 물, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 추출한 강황, 치자, 쑥 및 녹차 추출물의 색 특성인 CIE L*, a*, b*, C* 및 h°를 나타낸 것이다.

강황 추출물은 모든 추출용매 추출물에서 h° 값이 75~99°로 전형적인 황색을 나타내었으며, 아세톤 추출물의 L*값이 가장 작고, C*값이 가장 크게 나타났다. a*값은 메탄올 추출물이 b*값은 메탄올, 에탄올, 아세톤 추출물에서 비슷한 값을 나타내었다.

치자 추출물은 모든 추출용매 추출물에서 h° 값이 83~103°로 전형적인 황색을 나타내었으며, 메탄올 추출액의 L*값이 가장 작고, a*, b* 및 C*값이 가장 크게 나타났다. 이는 앞서 고찰한 메탄올 추출물의 가시광선 스펙트라에서 흡광도가 가장 크게 나타난 결과와도 잘 일치되는 결과이다.

쑥 추출물은 모든 용매 추출물에서 h° 값 72~101°, L* 값 64~71, a*값 -13~21, b*값 86~93을 나타내었으며 이 값들을 고려하면 황색도 포함한 녹색계인 것을 알 수 있었다. 아세톤 추출물의 L*값이 가장 작고, a*값은 증류수 추출물이 가장 크고, b*값은 아세톤과 증류수 추출물이 비슷하게 크게 나타났으며, C*값은 증류수와 에탄올 추출물이 비슷하게 크게 나타났다.

녹차 추출물은 모든 추출용매에서 h° 값 92~98°, L* 값 50~89, a*값 -3~-9, b*값 57~89를 나타내었으며 이 값들을 고려하면 황색도 포함한 녹색계인 것

을 알 수 있었다. h° 값이 92~98°로 전형적인 황색을 나타내었으며, 메탄올 추출물의 L*값이 가장 작고, b*와 C*값이 가장 크게 나타났다.

지금까지의 가시광선 스펙트라의 흡광도 및 색 특성을 고려하여 강황과 쑥은 아세톤을 치자와 녹차는 메탄올을 최적 추출용매로 선정하였다.

3.5 추출용매의 혼합비가 흡광도에 미치는 영향

추출용매의 혼합비가 천연색소의 색소성분 추출에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 강황, 치자, 쑥 및 녹차를 앞서 고찰한 최적 추출용매인 메탄올 또는 아세톤과 물의 혼합비를 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100으로 하여 제조한 혼합용매를 사용하여 얻은 추출물의 흡광도를 비교하여 색소물질의 추출에 미치는 추출 용매의 혼합비의 영향을 검토하였다. 추출용매의 혼합비에 따른 흡광도(강황 400nm, 치자 420nm, 쑥 460/643nm, 녹차 388/644nm)의 변화를 Figure 6에 나타내었다.

일반적으로 추출에서 유기용매와 더 극성인 물을 혼합함으로써 추출능이 증가한다고 알려져 있다^{19,20}. 본 실험에서도 강황은 아세톤/물의 혼합비 75/25에서, 치자는 메탄올/물의 혼합비 75/25에서, 녹차(388nm)는 메탄올/물의 혼합비 75/25에서 가장 높은 흡광도를 나타내었으며, 강황은 25%, 치자는 23% 및 녹차는 10%의 흡광도 증가를 나타내었다.

Table 2에 의하면 아세톤/물(75/25) 혼합용매의 용해도 파라미터는 $26.875(J/cm^3)^{1/2}$ 이며, 메탄올/물(75/25) 혼합용매의 용해도 파라미터는 $34.15(J/cm^3)^{1/2}$ 이었다. 강황의 색소성분인 커큐민의 용해도 파라미터는 아세톤/물 75/25의 혼합용매의 용해도 파라미터와 유사하며, 녹차의 색소성분인 -에피갈로카테킨 갈레이트의 용해도 파라미터는 메탄올/물 75/25의 혼합용매의 용해도 파라미터와 유사함을 알 수 있었다. 따라서 이들 혼합용매를 사용한 경우가 보다 높은 흡광도를 나타냄을 알 수 있었다.

용해도 파라미터 값만으로 생각하면 치자의 색소성분인 크로신의 경우는 메탄올이 가장 효과적인 추출용매로 생각되지만, 실제로는 메탄올/물 75/25를 사용한 경우가 보다 높은 흡광도를 나타내었다. 이는 크로신에 존재하는 극성부분이 혼합용매 메탄올/물(75/25)의 보

다 높은 극성($\delta p / \delta h$)에 관여하는 것으로 생각된다.

쑥 추출의 경우는 아세톤/물 혼합용매의 경우가 아세톤 단독보다 오히려 더 낮은 흡광도를 나타내었다. 이는 뒤에서 고찰할 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 아세톤/물의 경우 물의 함량이 증가할수록 겉보기 색상이 녹색에서 황색계열로 변화되므로 녹색성분의 흡광도가 감소한 것으로 생각된다. 아세톤/물 혼합용매의 조성에 따른 이러한 색상의 변화에 대한 명확한 규명을 위하여 앞으로 보다 체계적인 연구가 요구된다.

3.6 추출용매의 혼합비가 색 특성에 미치는 영향

추출용매의 혼합비가 천연색소의 색 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 앞서 고찰한 최적 추출용매인 메탄올, 에탄올 혹은 아세톤/물의 혼합비를 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100으로 하여 제조한 혼합용매를 사용하였다.

Table 4는 추출용매의 혼합비에 따른 강황, 치자, 쑥 및 녹차 추출물의 색 특성인 CIE L*, a*, b*, C* 및 h°를 나타낸 것이다. 강황은 모든 혼합용매 추출에서 h°값이 72~99°로 전형적인 황색을 나타내었으며, 아세톤/물 50/50 혼합용매에서 L*값이 가장 작게 나타났으며, 아세톤 단일용매에서 C*값이 가장 크게 나타났다. 앞서 고찰한 아세톤/물 75/25 혼합용매에서 흡광도가 400nm에서 가장 높게 나타난 바와 같이 아세톤/물 75/25 혼합용매에서 황색을 나타내는 b*값이 가장 높게 나타난 것을 알 수 있었다.

치자는 모든 혼합용매 추출에서 h°값이 73~93°로 전형적인 황색을 나타내었으며, 메탄올/물 50/50 혼합용매에서 L*값이 가장 작게 나타났으며, C*값이 메탄올 단일용매에서 가장 크게 나타났다. 앞서 고찰한 메탄올/물 75/25 혼합용매에서 흡광도가 420nm에서 가장 높게 나타났으나, Table 4에서 알 수 있는 바와

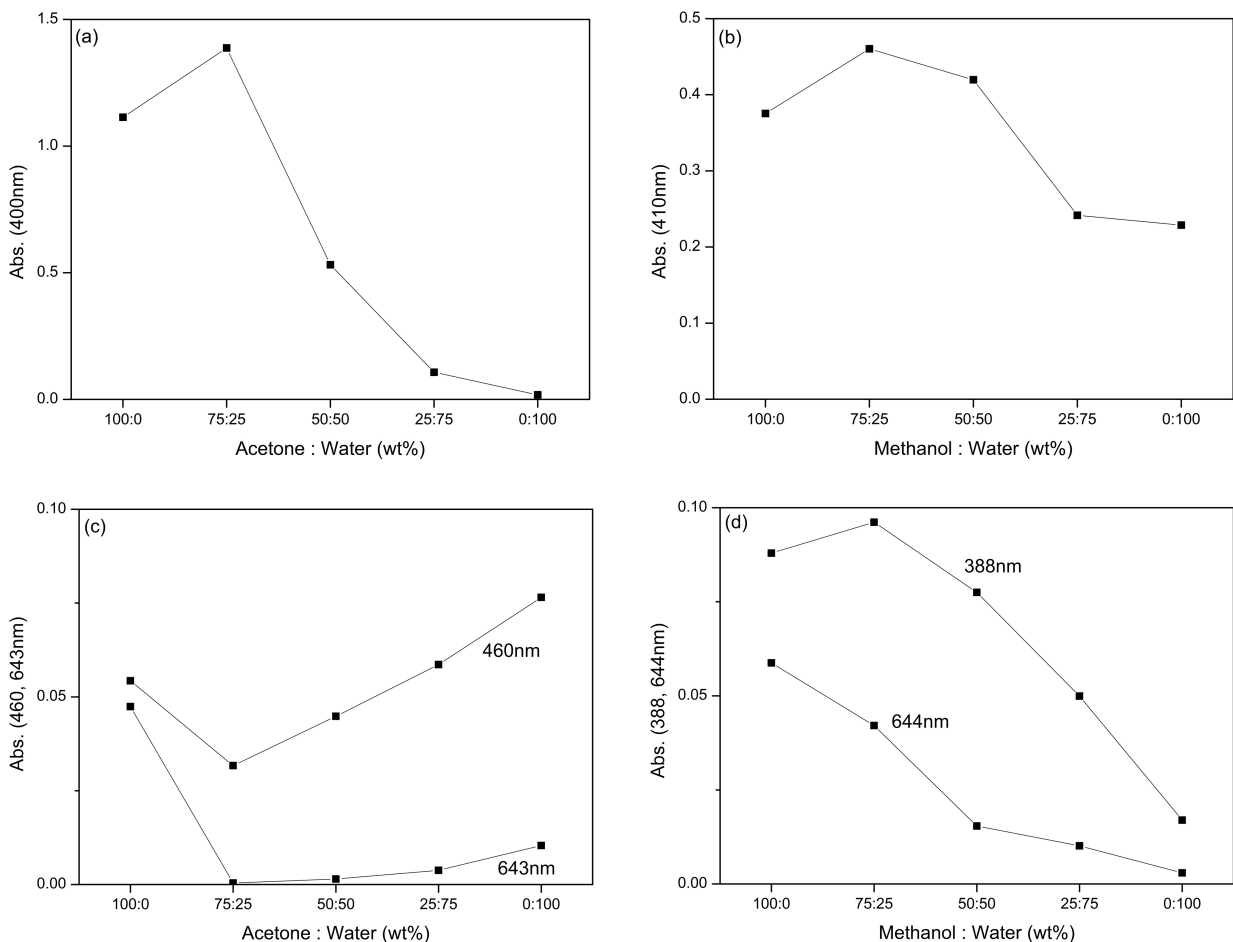


Figure 6. Absorbance at λ max for (a) turmeric (b) gardenia (c) mugwort (d) green tea extraction solutions with different mixture ratio of solvent and water(100/0, 25/75, 50/50, 75/25 and 0/100).

Table 4. Effect of the mixture ratio of solvent and water on the colorimetric data of various natural colorants

Natural Colorants	Solvent/ Water	Colorimetric data				
		L^*	a^*	b^*	C^*	h°
Turmeric	Acetone/Water(100/0)	76.96	2.49	123.64	86.81	90.64
	Acetone/Water(75/25)	81.55	22.05	128.00	83.07	80.17
	Acetone/Water(50/50)	62.64	20.87	102.90	72.14	72.03
	Acetone/Water(25/75)	77.34	13.48	119.54	81.96	79.28
	Acetone/Water(0/100)	94.07	-3.47	22.06	22.33	98.95
Gardenia	Methanol/Water(100/0)	84.30	14.36	126.19	92.13	83.44
	Methanol/Water(75/25)	80.36	30.61	125.48	82.59	76.46
	Methanol/Water(50/50)	77.97	32.29	122.28	82.50	73.51
	Methanol/Water(25/75)	80.81	25.70	125.16	82.78	78.38
	Methanol/Water(0/100)	88.20	-3.14	63.07	63.15	92.85
Mugwort	Acetone/Water(100/0)	64.04	-14.82	92.81	68.43	100.97
	Acetone/Water(75/25)	83.71	-6.56	67.70	68.02	95.54
	Acetone/Water(50/50)	77.28	7.38	84.57	80.09	84.44
	Acetone/Water(25/75)	73.38	13.79	94.89	78.47	79.09
	Acetone/Water(0/100)	64.49	21.15	92.63	73.58	72.41
Green tea	Methanol/Water(100/0)	50.41	-9.32	88.87	66.63	97.43
	Methanol/Water(75/25)	55.43	0.90	89.15	60.98	87.71
	Methanol/Water(50/50)	76.40	-4.62	70.59	70.74	93.75
	Methanol/Water(25/75)	79.87	-6.06	86.47	81.15	93.94
	Methanol/Water(0/100)	88.87	-8.40	56.84	57.46	98.41

같이 황색을 나타내는 b^* 값은 모든 메탄올 혼합용매에서 비슷하게 나타났다.

썩은 모든 혼합용매 추출에서 h° 값이 $72\sim 101^\circ$ 로 황색과 황록색을 나타내었으며, 아세톤과 물을 단일용매로 사용한 경우가 가장 낮은 L^* 값이 가장 낮게 나타났으며, C^* 값은 아세톤/물 50/50 혼합용매에서 가장 높게 나타났다. 아세톤 단일용매의 경우는 a^* 값이 -14.82로 녹색을 나타내었다.

녹차는 모든 혼합용매 추출에서 h° 값이 $87\sim 98^\circ$ 로 황색과 황록색을 나타내었으며, 메탄올 단일용매와 메탄올/물 75/25 혼합용매를 사용한 경우 낮은 L^* 값을 나타내었으며, 메탄올 단독용매를 사용하였을 때 a^* 값이 -9.32로 녹색을 나타내었다.

추출용매의 흡광도 조사로부터 추출용매와 이들의 혼합비가 달라도 물 추출을 제외하고는 추출 정도의 차이는 있었으나 모두 주색소 성분이 추출된다는 것을 알 수 있었다. 그러나 CIELAB 표색계의 L^* , a^* , b^* , C^* 및 h° 값들이 다소 차이가 있는 것으로부터 추출용매 및

혼합비에 따른 색 특성이 다소 변한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연색소로 강황의 뿌리, 치자의 열매, 썩의 잎 및 녹차의 잎을 사용하였으며, 추출용매로 증류수, 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 혼합용매(메탄올/물, 에탄올/물 및 아세톤/물)를 사용하였다. 추출조건은 추출액비(천연색소: 추출용매)를 1:100으로 하여 실온에서 3시간 동안 180rpm으로 진탕하면서 추출하였다. 천연색소의 색소성분과 추출용매의 용해도 파라미터를 계산하였으며 추출용매의 종류와 혼합비가 천연색소 추출물의 흡광도와 색 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

강황의 색소성분인 커큐민, 치자의 색소성분인 크로신, 썩의 색소성분인 클로로필 및 녹차의 색소성분인 -에피갈로카테킨 갈레이트의 용해도 파라미터 값은 각각

27.85, 29.40, 19.48 37.97(J/cm³)^{1/2}임을 알 수 있었다.

천연색소의 색소성분을 추출하는데 있어서 최적의 추출용매는 강황과 섞은 아세톤, 치자와 녹차는 메탄올인 것을 알 수 있었다. 이는 강황을 제외한 추출용매의 용해도 파라미터 값이 색소성분의 용해도 파라미터 값과 유사한 값을 가지므로 색소성분이 잘 용해된 것으로 생각된다.

추출용매의 종류에 따른 색 특성 중 가장 높은 색농도(흡광도)를 나타낸 추출용매의 경우에는 모두 CIE L* C* h° 표색계의 L*값은 가장 낮은 값을 나타내었으며, C*값은 대체로 높은 경향을 나타내었다. 추출용매의 혼합비는 강황은 아세톤/물(75/25), 치자는 메탄올/물(75/25) 및 녹차는 메탄올/물(75/25)의 혼합용매가 가장 높은 흡광도를 나타내었다. 이는 용해도 파라미터 값과 물의 혼합에 의한 극성효과와 수소결합 기여의 영향으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2011-0012871)으로 이에 감사드립니다.

References

1. S. Billmeyer, "Principles of Color Technology, 2nd ed.", John Wiley and Sons, Inc., USA, pp.1-23, 1981.
2. M. Choi, D. I. Yoo, and Y. S. Shin, Preparation of Lip Balm Utilizing Functionalities of Colorants Extracted from Marine Algae, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 124(2014).
3. Y. H. Lee, E. K. Hwang, Y. M. Baek, and H. D. Kim, Deodorizing Function and Antibacterial Activity of Fabrics Dyed with Gallnut (*Galla Chinensis*) Extract, *Textile Research J.*, **85**, 1045(2015).
4. K. R. Cho, "Natural Dyestuff and Dyeing", Hyungseul, Seoul, pp.65-114(2004).
5. I. P. Kavirayani, The Chemistry of Curcumin: From Extraction to Therapeutic Agent, *Molecules*, **19**, 20091(2014).
6. I. K. Hong, H. Hyen, and S. B. Lee, Extraction of Natural Dye from Gardenia and Chromaticity Analysis According to Chi Parameter, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, **24**, 326(2015).
7. C. Yang, C. Le, Z. Can, X. H. Chuan, C. C. Yong, L. Ying, J. Lin, Y. H. Xiang, C. Chu, and Z. Hao, Spectroscopic, Stability and Radical-Scavenging Properties of a Novel Pigment from Gardenia, *Food Chemistry*, **109**, 269(2008).
8. S. Benoit, Chlorophyll and Carotenoid Analysis in Food Products, Properties of the Pigments and Methods of Analysis, *Trend in Food Science and Technology*, **13**, 361(2002).
9. B. H. Kim and W. S. Song, The Dyeability and Antibacterial Activity of Artemisia Princeps Extracts, *Textile Coloration and Finishing*, **11**(5), 30(1999).
10. A. Masek, E. Chrzescijanska, A. Kosmalka, and M. Zaborski, Antioxidant Activity Determination in Sencha and Gun Powder Green Tea Extracts with the Application of Voltammetry and UV-VIS Spectrophotometry, *C. R. Chimie*, **15**, 424(2012).
11. S. Vladislav, N. Y. Michael, M. S. M. Ross, and P. R. David, The Spectral Properties of (-)Epigallocatechin-3-O-Gallate(EGCG) Fluorescence in Different Solvents: Dependence on Solvent Polarity, *PLOS ONE*, **8**(11), e79834(2013).
12. S. H. Kim, Ultraviolet Protection Property of Green Tea Extract Dyed Fabrics, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(6), 80(2006).
13. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes, 3rd ed.", Reinhold, New York, 1950.
14. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
15. A. I. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, p.8, 1983.
16. R. F. Fedors, The Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids, *Polymer Engineering and Science*, **14**(2), 147(1974).
17. J. Ramya, M. A. Priya, and P. Pankaj, Temperature-De-

- pendent Spectroscopy Evidences of Curcumin in Aqueous Medium: A Mechanistic Study of Its Solubility and Stability, *The J. of Physical Chemistry B.*, **116**, 14533 (2012).
18. C. M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd ed.", CRC Press, Boca Raton, p.2, 2007.
 19. L. Brigita, P. Mirko, and G. W. Alenka, Comparison of Prepared from Plant by-products Using Different Solvents and Extraction Time, *J. of Engineering*, **71**, 214 (2005).
 20. S. W. Chan, C. Y. Lee, C. F. Yap, W. M. W. an Aida, and C. W. Ho, Optimisation of Extraction Conditions for Phenolic Compounds from Limau Purut(Citrus hystrix) Peels, *International Food Research J.*, **16**, 203(2009).