

자소 추출물의 기능성 성분과 자소 추출물을 함유하는 PVA 나노 섬유 제조

Functional Ingredients of *Perilla Frutescens* L. Britt Extracts and Preparation of PVA Nanoweb Containing Extracts

*Corresponding author

Jung-Soon Lee
(jungsoon@cnu.ac.kr)

왕천문, 이정순*

충남대학교 의류학과

Qian Wen Wang and Jung-Soon Lee*

Department of Clothing and Textiles, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Received_ October 22, 2017

Revised_ November 21, 2017

Accepted_ December 07, 2017

Abstract The purpose of this study was to analyze the functional ingredients of *Perilla Frutescens* L. Britt extracts and to confirm the possibility of producing PVA nanofibers using extracts. Distilled water, 3% aqueous sodium hydroxide solution and ethanol were used as extraction solvents. The electrospinning was carried out at a PVA concentration of 12%, an applied voltage of 10 kV and a tip to collector distance of 15cm. The contents of volatile substances, essential oils, total polyphenols and flavonoids of the extracts were measured to examine the constituents of functional materials. Flavor components and esters were identified in 3% sodium hydroxide and ethanol extracts. The content of polyphenols and flavonoids in ethanol extracts was higher than that of medicinal plants. 1wt.% of Tween 20 was added to disperse the essential oil components of the ethanol extract. Addition of a dispersant made it possible to produce a homogeneous mixture by having some compatibility with the ethanol extracts and the PVA molecule. When the concentration of the ethanol extract was 0.25 and 0.5wt%, relatively uniform PVA nanofiber having an average diameter of 350 to 365nm could be produced. The results of FT-IR, XRD and DSC analysis confirmed that *Perilla Frutescens* L. Britt ethanol extract was well mixed with PVA molecules and was electrospun.

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-4/2017-12/256-267

©2017 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Keywords *Perilla Frutescens* L. Britt, functional ingredients, distilled water extracts, NaOH aqueous solution extract, ethanol extract, PVA nanofibers

1. 서 론

최근 웰빙 열풍에 따라 환경 친화적인 기능성 섬유에 대한 관심이 높아지고 있으며 자연에서 얻을 수 있는 천연 성분으로 이루어진 제품에 관한 관심이 증대되고 있다. 약재나 식용으로 사용되고 있는 염색재료를 이용한 천연염색은 다양한 색상을 얻는 것 이외에 자연친화적이며, 화학염료의 잠재적인 인체 독성이나 알레르기 유발 가능성이 적으며, 피부 상처치료효과, 항균성, 항

알레르기성과 자외선 차단성, 소취성, 방미성 등 여러 가지 피부와 인체에 유익한 기능을 가지고 있다^{1,2)}. 전통적으로 염색재료로 많이 이용되는 천연식물로는 감, 치자, 쪽, 대나무, 녹차, 쪽, 소목 등이나³⁾ 최근에는 오디, 호장근, 환삼덩굴, 구아바, 삼주, 감귤박, 미역, 삼나무, 오리나무, 향나무, 애기뽕풀, 자소 등 다양한 천연식물로 확대되고 있으며 염색성 이외에 추출물의 성분이나 추출물의 다양한 효과에 대한 연구가 진행되고 있다⁴⁻⁶⁾. 특히 식물체의 추출물은 항산화 작용이 뛰

어나 항산화활성이 필요한 식품 보존제, 화장품, 의약품 등의 개발에 응용되고 있다^{7,8)}. 그러나 이러한 천연 추출물의 응용 가능성을 높이기 위해서는 천연추출물의 미립화, 나노화, 분산화, 복합화 등 다양한 분야에서 기술개발이 필요하다⁹⁾.

나노섬유는 직경이 100nm 이하인 섬유를 말하는 것으로 고분자 나노섬유를 제조하는 방법에는 전기방사법, 연신법, 형판 합성법, 상분리법, 자기조립법 및 기상합성법 등이 있는데 그 중 전기방사법은 간단하고, 공정비가 저렴하여 가장 일반적으로 사용되는 제조방법이다. 이러한 전기방사로 형성된 나노섬유는 높은 표면적과 기공성, 초박막, 초경량 등의 특성이 있어서 필터류, 의료용품, 스포츠웨어분야 등 다양한 분야에 적용되고 있다¹⁰⁾. 또한 전기방사법은 다양한 고분자 물질과 다른 물질을 혼합하여 나노섬유를 제조하는 것이 가능하여 유기물이나 무기물을 함유한 복합나노섬유 연구로 발전되고 있다¹¹⁾. 특히 나노섬유에 천연추출 기능성물질을 첨가하여 나노부직포를 얻을 경우, 나노섬유 g당 첨가되는 기능성물질의 양이 기존의 후가공처리에 비하여 낮고, 견뢰도 문제를 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 점을 활용하여 자연에서 얻은 항균, 항산화, 질병 억제 등 기능성을 가진 천연물질을 나노섬유에 활용한 연구가 다양한 분야에서 이루어지고 있는데, 황련 추출물, 잣나무 추출 피톤치드 오일, 애기뿔풀 추출물, 향나무 추출물 등 기능성이 있는 다양한 천연추출물이 전기방사 하이브리드 나노섬유 제조에 이용되고 있다¹²⁻¹⁵⁾. 항균활성이나 항산화효과가 풍부한 천연 추출물을 이용하여 나노섬유를 제조할 경우 나노섬유는 미세입자나 박테리아는 통과하지 못하게 하면서도 내부의 따뜻한 배출하는 호흡성이 있어 세균 등의 침투를 막아 방호복, 미용용 마스크 팩, 상처치료용 밴드나 항균성 소재, 쾌적성 소재 등으로 생활용품 분야에 응용할 수 있다.

식용이나 약용으로 우리나라 전국 각지에서 재배하는 한해살이풀인 자소는 생김새가 들깨와 유사하나 잎이 보랏빛이 나는 점이 다르다. 자소는 번식력이 강하며 베타카로틴이 풍부하여 해독제의 역할에다 암과 노화를 지연시키고 면역기능 증진과 동맥경화를 방지하는 작용을 지닌 식물로 알려져 있다. 자소 잎의 보랏빛 색소는 생체 내의 생리활성에 도움을 주는 것으로 알려진 안토시아닌(anthocyanin)으로 천연염색 염재로 이

용이 가능하며, 한방에서는 약용으로 활용되었고 민간요법으로 식중독 치료제로 사용하기도 하였다. 특히 잎에는 안토시아닌이외에 정유, 플라보노이드 등의 성분이 포함되어 있어 향료, 식용색소, 화장품 색소원료, 탈취제 등 다양한 제품에 쓰이고 있다^{16,17)}. 특히 자소는 항산화효과가 뛰어나 항산화활성, 염증조절 활성 등의 효능이 있어 염증성 피부질환의 치료에도 유용한 것으로 알려져 있다¹⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 다양한 약리적 효과와 항산화 효과가 있는 것으로 알려진 천연식물인 자소를 증류수, 3% 수산화나트륨 수용액과 에탄올을 용매로 추출하여 추출물의 휘발성 물질, 정유성분, 총 폴리페놀 함량 및 플라보노이드 함량을 측정하여 기능성 성분을 분석하였다. 또한 세 가지 조건의 추출물 중 가장 기능성이 우수한 자소 에탄올 추출물을 수용성 중합체로 뛰어난 인체친화성을 가진 Polyvinyl alcohol(PVA) 고분자와 혼합 후 전기방사 하여 자소/PVA 나노섬유 웹의 제조 가능성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

자소는 줄기, 잎 부분을 건조시킨 것을 한약재상에서 구입하여 사용하였다. 자소 추출 용매로는 증류수, 에탄올, 3% 수산화나트륨 수용액을 사용하였다. 증류수 추출 방법으로는 시료와 증류수를 액비 1:10으로 하여 100℃에서 60분간 2회 추출하였고, 에탄올 추출 방법으로는 시료와 용매를 액비 1:10으로 하여 상온에서 24시간 침지하여 3회 추출하였다. 3%수산화나트륨 수용액 추출 방법으로는 시료와 용매를 액비 1:10으로 하여 60℃에서 90분간 1회 추출하고, 침전물이 없을 때까지 여과지로 2회 여과하였다. 증류수 추출물 및 3% 수산화나트륨 수용액 추출물은 회전증발농축기(RV10, IKA[®], Germany)를 이용하여 온도 100℃, 회전속도 180rpm으로, 에탄올 추출물은 온도 60℃, 회전속도 180rpm으로 감압농축 후 진공, 건조하여 얻어진 고형물을 염료로 사용하였다. 수율은 추출 전 염재의 무게에 대한 추출물의 고형분 함량의 백분율로 계산하였고, 자소 증류수 추출물의 수율은 14.94%, 자소 에탄올 추출물의 수율은 6.35%, 3% 수산화나트륨 수용액 추출물의 수율은 16.7% 이었다. 또한 자소 증

류수 추출물의 pH는 5.57으로 산성, 자소 에탄올 추출물의 pH는 9.25로 알칼리성이었으며, 3% 수산화나트륨 수용액 추출물의 pH는 14.42으로 알칼리성이었다.

PVA는 PVA 217(degree of hydrolysis=88%, degree of polymerization=1700)을 Kuraray Co., Japan)에서 구입하여 사용하였다.

2.2 자소 추출물의 기능성 성분 측정

2.2.1 휘발성 물질의 측정(GC-MS)

증류수와 에탄올, 3%수산화나트륨 수용액으로 추출한 자소 추출물의 성분분석을 위해 추출된 색소를 기체 크로마토그래프/질량분석기(GC-MS Spectrophotometer, Clarus 600 series-Turbo Matrix HSS Trap, erkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였다. 측정 조건은 Elite-5 Column을 이용하였고, GC 오븐 온도는 50℃에서 2분간 유지한 후에 10℃/min의 속도로 증가시켜 최대온도 250℃에서 2min 유지시켜 실험을 진행하고, Flow gas는 Helium을 사용하였다.

2.2.2 총 폴리페놀 함량 및 총 플라보노이드 함량 측정

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis법으로 측정하였다¹⁹⁾. 자소 증류수, 에탄올, 3% 수산화나트륨 수용액 추출물을 1mg/mL 농도로 희석한 0.1mL를 폴린 데니스 요산시약 0.1mL와 혼합한 후, 2% Na₂CO₃ 2mL를 가하여 잘 혼합하여 암실에서 30분간 반응시켰다. 반응시킨 시료를 자외·가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer S-3100, Shinco, Korea)를 사용하여 745nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 탄닌산(Sigma aldrich Co, USA)을 증류수에 녹여 15.625, 31.25, 62.5, 125, 250 µg/mL 농도의 용액이 되도록 만들어 표준곡선을 이용하여 구하였다.

총 플라보노이드 함량은 Nieva Moreno의 방법을 응용하여 측정하였다²⁰⁾. 자소 증류수, 에탄올, 3% 수산화나트륨 수용액 추출물을 80% 에탄올에 10mg/mL 농도로 희석하여 0.1mL를 취하여 80% 에탄올 0.4mL와 혼합한 후, 10% 질산알루미늄 용액 0.1mL와 1M의 아세트산 칼륨 용액 0.1mL, 80% 에탄올 4.7mL를 가하여 혼합하여 40분간 반응시켰다. 반응시킨 시료를 자외·가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer, S-3100, Shinco, Korea)를

사용하여 흡광도 410nm에서 측정하였다. 총 플라보노이드 함량은 퀘르세틴(Sigma aldrich Co, USA)을 증류수에 녹여 62.5, 125, 250, 500 µg/mL 농도의 용액이 되도록 만들어 표준곡선을 이용하여 구하였다.

2.3 자소/PVA 나노섬유의 제조 및 특성

2.3.1 자소/PVA 방사용액 제조와 점도측정

자소/PVA 고분자 용액은 선행연구를 토대로 12% PVA 고분자용액에¹⁴⁾ 자소 에탄올 추출물의 함량을 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5wt%로 하여, 분산제로 계면활성제 Tween 20 1%를 첨가하여 12시간 교반한 후, 초음파로 1시간 처리한 뒤 다시 12시간 교반하여 제조하였다. 용액에 대한 점도는 점도계(Viscometer, DV-I Prime, Brookfield, USA)를 사용하여 각각 5회씩 측정하여 평균값을 계산하였다.

2.3.2 자소/PVA 나노섬유의 제조

자소/PVA 나노섬유의 제조는 전압 10kV, 방사거리(TCD) 15cm, 유체속도 0.5mL/h의 조건으로 전기방사 하여 제조하였다.

2.3.3 자소/PVA 나노섬유의 형태(SEM)

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6010LA, JEOL, Japan) 분석을 통해 전기방사된 나노섬유의 표면특성을 관찰하였다.

2.3.4 자소/PVA 나노섬유의 적외선 흡수 스펙트럼(FT-IR)

제조된 나노섬유의 구조적 특성과 PVA와 자소 에탄올 추출물의 상호작용과 조성을 확인하기 위해 전기방사로 제조된 자소/PVA 나노섬유의 표면을 반사 적외선 분광기(FT-IR Spectrophotometer, ALPHA-P, Bruker, Germany)를 이용하여 측정하였다.

2.3.5 자소/PVA 나노섬유의 X-ray 회절 스펙트럼(XRD)

자소 에탄올 추출물과 PVA 고분자의 혼합 시 두 분자 간 결정구조 변화에 미치는 영향을 고분해능 X-선 회절분석기(High Resolution X-ray Diffractometer, Bruker AXS, Germany)를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 X-ray tube로 Cu, K α 를 사용하여 40kV, 40mA의 조건으로 조사하였다. Diffractogram은 5-80°의 범위의 2 θ 를 Stepsize 0.5°/sec

의 속도로 측정하였다.

2.3.6 자소/PVA 나노섬유의 열적특성(DSC)

자소 에탄올 추출물과 PVA의 혼합 시 제조된 나노섬유의 열분해 거동을 확인하기 위하여 열분석기(Thermal Analyzer, DSC 1, Mettler-Toledo, Korea)를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 질소가스 분위기에서 10 °C/min의 속도로 승온시켰으며, 온도 25–250°C까지의 열용량변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자소 추출물의 기능성 성분

3.1.1 자소 추출물의 휘발성분

자소를 증류수, 3% 수산화나트륨 수용액과 에탄올로 각각 추출한 추출물의 질량 스펙트럼을 GC/MS library database와 비교한 결과를 각각 Figure 1 과 Table 1, Figure 2와 Table 2, Figure 3과 Table 3에 나타냈다.

자소 추출물을 비교한 결과를 살펴보면 증류수 추출물은 유효한 피크가 하나만 나타났는데, 반응시간(Retention time) 1.23min에서 (2-Aziridinylethyl)amine이 검출되었다. 3% 수산화나트륨 수용액 추출물은 다양한 휘발성 물질과 정유 성분들이 검출되었다. 반응시간 5.54min에서 알데하이드계인 Benzaldehyde 검출되었는데, 알데하이드계는 항염증효과, 진통작용, 중추신경계 조정 등 효과가 있으며, 14.24min에서 에스테르류인 Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester 검출되었는데 에스테르계는 살균작용과 진정작용이 있다²⁰⁾.

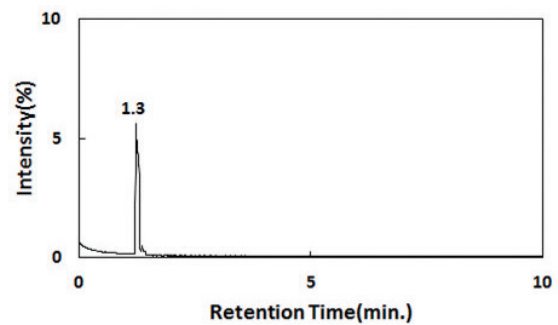


Figure 1. Total ion chromatography of *Perilla Frutescens* L. Britt Distilled water extracts analyzed by GC/MS.

Table 1. Compounds in *Perilla Frutescens* L. Britt distilled water extracts

Peak no.	Compound	Retention time(min.)	Normalized peak area (%)
1	(2-Aziridinylethyl) amine	1.23	17.7

15.19min에서, Ar-tumerone, 15.60min에서 Curlone, 16.90min에서 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-, 케톤류 향기 성분이 검출되었다. 이와 같이 자소 3%수산화나트륨으로 추출된 물질들은 향기성분 및 에스테르류가 주요성분으로 확인되었다.

자소 에탄올 추출물 주된 peak는 반응시간 14.38min에서 2-Hexanoylfuran, 1-Pentanone, 1-(2-furanyl)-, 1-Butanone, 1-(2-furanyl)-, 알코올류인 Ethanone, 1-(2-furanyl)-, 1-Heptanone, 1-(2-furanyl)-로 검출되었으며, 14.85min에서 Cis-3-ethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane,

Table 2. Compounds in *Perilla Frutescens* L. Britt NaOH aqueous solution extracts

Peak no.	Compound	Retention time (min.)	Normalized peak area (%)
1	Benzaldehyde	5.54	65.1
2	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1, 3-propanediyl ester	14.42	80.5
3	Ar-tumerone	15.19	97.7
4	Curlone	15.60	80.2
5	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	16.90	44.7

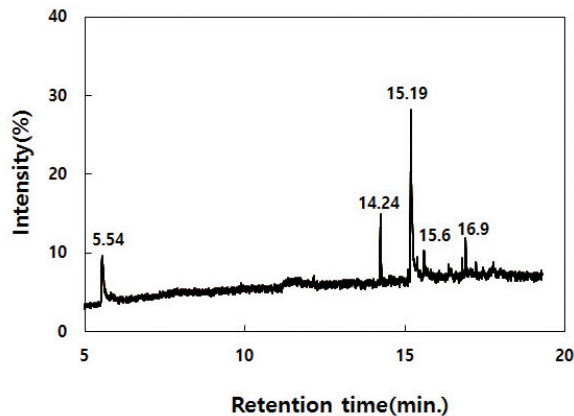


Figure 2. Total ion chromatography of *Perilla Frutescens* L. Britt NaOH aqueous solution extracts analyzed by GC/MS.

15.73min에서 Caryophyllene, 16.11에서 1,3,6,10-Dodecatetraene, 3,7,11-trimethyl-, (Z,E)-, 16.84min에서 Caryophyllene oxide로 검출되었다.

그중 Caryophyllene 및 Caryophyllene oxide는 세스퀴테르펜류에 속하는 것으로 항염증, 살균, 진통, 항세포독성 등 많은 생물활성 효과가 가지고 있다²²⁾. 세스퀴테르펜은 살균, 제초, 살충제에 이용되며 그중에 Caryophyllene은 항돌연변이 효과가 있고, Caryophyllene과 indole 또는 Caryophyllene과 farnesol을 혼합했을 때 항균력이 높아진다고 보고되었다²³⁾. 분석결과 자소 에탄올으로 추출된 물질들은 푸란 화합물, 세스퀴테르펜류, 에스테르류가 주요성분으로 확인되었다.

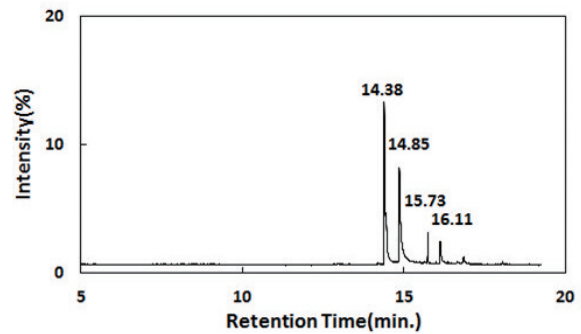


Figure 3. Total ion chromatography of *Perilla Frutescens* L. Britt ethanol extracts analyzed by GC/MS.

3.1.2 자소 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

페놀성 물질은 그들의 페놀성 하이드록시기 때문에 단백질 또는 효소 등과 같은 거대분자, 2가 금속이온과 결합력을 가지며 항산화효과를 나타낸다. 단백질과 결합하는 이러한 성질은 미생물 세포와 작용하여 성장저해를 유발시킴으로써 항미생물 효과를 나타내며, 항산화 작용에 의해 항암효과를 가진다²⁴⁾. 플라보노이드(flavonoid)는 식물 특이 2차 대사산물로서 8,000종 이상이 보고되어 있으며, 색소화합물로 식물 중에서는 대부분 당과 결합한 배당체 형태로 존재하며 항산화, 항균 및 항바이러스 작용, 면역증진 작용 등이 있는 것으로 알려져 있다²⁵⁾.

자소를 증류수와 에탄올, 3% 수산화나트륨 수용액으로 각각 추출한 추출물의 총폴리페놀과 총 플라보노이드 함량을 측정한 결과를 Table 4에 나타냈다. 자소 추출물 중에 증류수 추출물의 총 폴리페놀 함량은

Table 3. Compounds in *Perilla Frutescens* L. Britt ethanol extracts

Peak no.	Compound	Retention time (min.)	Normalized peak area (%)
	2-Hexanoylfuran		50.1
	1-Pentanone, 1-(2-furanyl)-		19.8
1	1-Butanone, 1-(2-furanyl)-	14.38	7.23
	Ethanone, 1-(2-furanyl)-		6.67
	1-Heptanone, 1-(2-furanyl)-		5.37
2	Cis-3-ethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	14.85	9.77
3	Caryophyllene	15.73	24.2
4	1,3,6,10-Dodecatetraene, 3,7,11-trimethyl-, (Z,E)-	16.11	39.5
5	Caryophyllene oxide	16.84	34.1

Table 4. Total phenolic contents and flavonoid contents in *Perilla Frutescens* L. Britt extracts

Extracts	Total phenolic contents (mg/g)	Total flavonoid contents (mg/g)
Distilled water extracts	98.82 ± 2.39	13.10 ± 0.87
Ethanol extracts	51.20 ± 2.02	65.15 ± 4.51
NaOH solution extracts	11.10 ± 1.11	9.86 ± 2.09

92.82mg/g으로 가장 많았으며, 에탄올 추출물의 함량은 51.20mg/g, 3% 수산화나트륨 수용액 추출물의 함량은 11.10mg/g 으로 측정되었다. 총 플라보노이드 함량은 에탄올 추출물이 65.02mg/g으로 가장 높았으며, 증류수 추출물은 13.13mg/g, 3%NaOH 수용액 추출물은 9.86 mg/g으로 측정되었다. 기존의 선행연구에서는 자소 물 추출물의 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 분획물의 폴리페놀 함량 및 플라보노이드 함량이 모두 에탄올 추출물의 함량보다 높게 나타나 본 연구결과와는 차이가 있었다²⁶⁾. 이는 식물의 산지, 채취 시기, 수확 시기 또는 추출 시 꽃, 줄기, 잎, 뿌리 등 부위별 함량의 차이에 의해 유효성분 함량의 차이가 생긴 것으로 사료된다. 자소 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량을 살펴본 결과, 증류수 추출물은 이전부터 약용식물로 사용되고 있는 찹, 산수유, 오미자 등의 총 폴리페놀 함량에 비해 높게 나타났고, 에탄올 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량은 대부분의 약용식물 함량보다 높게 나타났다²⁷⁾.

따라서 자소 에탄올 추출물을 나노섬유에 적용 할 경우 피부미용을 위한 마스크팩, 항균성 의료용품이나 상처 치료용 밴드 등 다양한 나노섬유 소재로의 응용이 가

능한 것으로 사료된다.

3.2 자소/PVA 나노섬유의 제조 및 특성

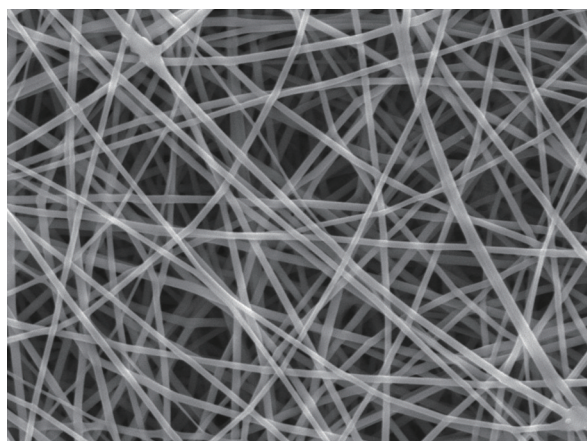
3.2.1 자소/PVA 방사용액의 점도 및 나노섬유의 형태

증류수, 3% 수산화나트륨 수용액, 에탄올로 추출한 자소 추출물 중 주요성분이 세스퀴테르펜류로 항염증, 살균, 진통, 항세포독성 등 많은 생물활성 효과가 있고, 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량이 모두 높아 황산화 효과가 우수하게 나타난 에탄올 추출물을 첨가하여 PVA 나노섬유를 제조하였다. 자소 추출물의 농도별로 균일하고 안정적인 섬유를 형성하는 조건을 확인하기 위해 방사용액의 점도를 측정하였고, 제조된 나노섬유를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 방사용액의 점도, 제조된 나노섬유의 직경과 표준편차를 Table 5에 나타내었고, 전기방사 된 나노섬유의 SEM 이미지를 Figure 4에 나타내었다.

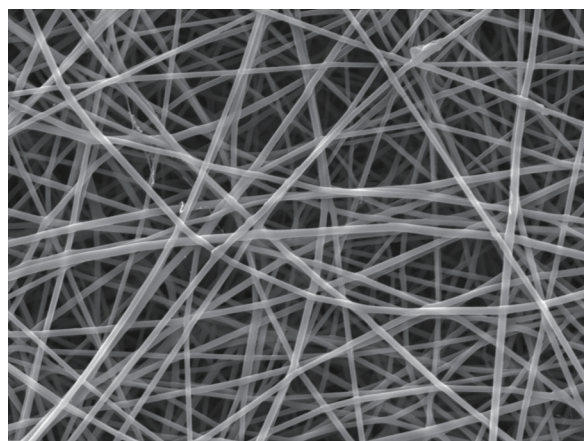
순수 PVA용액의 점도는 1 wt.% Tween 20을 첨가하게 되면 1462cP에서 1388cP로 감소하나 자소 에탄올 추출물의 첨가로 2284~2678cP 까지 증가하였다. 점도의 증가는 나노섬유의 직경을 증가시켜 나노섬유의 직경은 349.51~393.84nm로 점차 증가하는 것으

Table 5. Changes in viscosity of 12% PVA solution and nanofiber diameter according to the concentration *Perilla Frutescens* L. Britt ethanol extracts

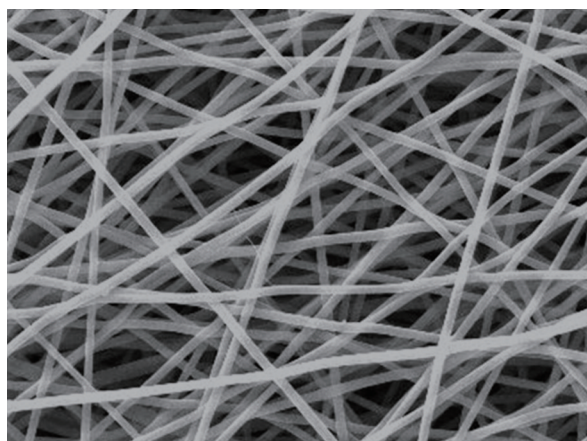
<i>Perilla Frutescens</i> L. Britt extracts concentration(wt. %)	1 wt.% Tween 20	Viscosity(cP)		Diameter(nm)	
		Mean	SD	Mean	SD
0	—	1462	25	312.40	52.96
0	○	1388	17	273.35	58.37
0.25	○	2284	47	349.51	45.14
0.5	○	2336	46	365.06	44.19
1	○	2466	36	352.52	80.43
1.5	○	2678	19	393.84	111.79



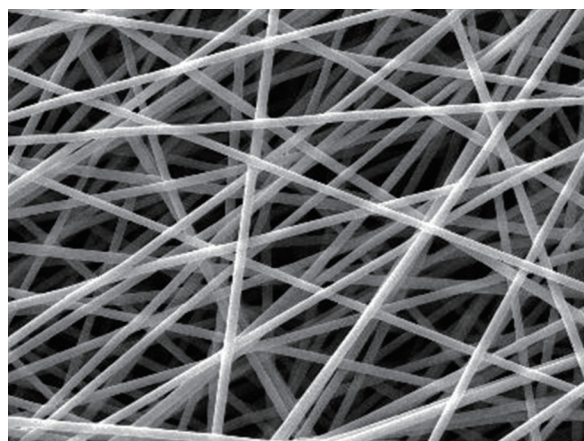
(a)



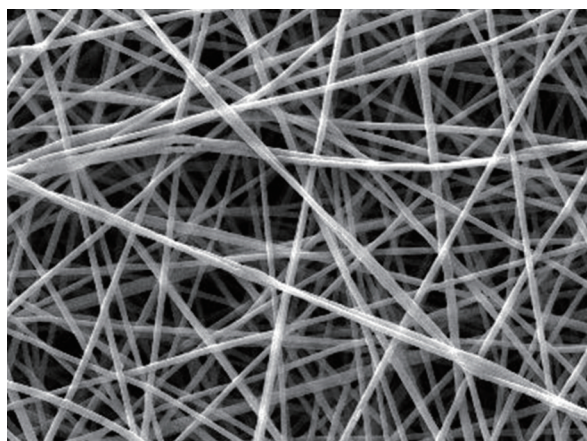
(b)



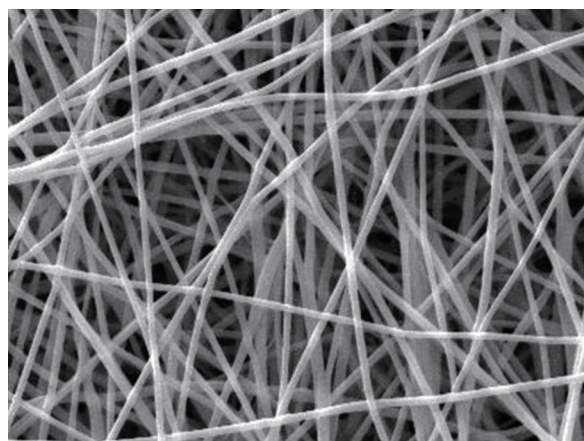
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 4. SEM images($\times 5000$) of 12% PVA nanofibers according to the concentration *Perilla Frutescens L. Britt* ethanol extracts; (a) 0wt.%, (b) 0 + 1wt.% Tween 20, (c) 0.25wt.% + 1wt.% Tween 20, (d) 0.5wt.% + 1wt.% Tween 20, (e) 1wt.% + 1wt.% Tween 20, (f) 1.5wt.% + 1wt.% Tween 20(PVA solution concentration: 12wt.%, Voltage: 10kV and TCD: 15cm).

Table 6. Color characteristics of nanofiber with *Perilla Frutescens* L. Britt extracts

<i>Perilla Frutescens</i> L. Britt extracts concentration(wt.%)	K/S	L*	a*	b*	H	V/C
0.25	0.087	94.810	-2.166	3.677	0.000	9.378/0.000
0.5	0.301	91.010	-3.047	6.704	6.240GY	8.991/1.681
1	0.407	90.914	-4.065	9.723	5.764GY	8.981/2.201
1.5	0.855	84.743	-4.356	13.641	4.362GY	8.348/2.495

로 나타났다. SEM 이미지를 살펴보면 자소 추출물이 농도가 0.25wt.%일 때 가장 매끄럽고 균일한 방사가 이루어졌으며 0.5wt.% 농도에서도 비교적 균일하게 방사된 것을 확인할 수 있다. 1wt.% 농도에서는 평균 직경이 다소 감소하나 리본 형태와 마디와 같은 불균일한 부분이 부분적으로 나타나기 시작해서 1.5wt.%에서는 나노섬유 직경이 불균일성이 크게 증가하였다.

한편 자소 에탄올 추출물이 첨가되어 제조된 나노섬유는 Table 6에서와 같이 0.25wt.%의 낮은 농도에서는 색상을 나타내지 않았으나 0.5, 1, 1.5wt.% 농도에서는 노란색을 띠는 연한녹색을 나타내었다. 이는 yellow green 반사 스펙트럼을 가지는 자소 에탄올 추출물의 색에 의한 것으로⁶⁾ 색상을 가진 기능성 추출물을 첨가하여 나노섬유를 제조할 경우 원액염색 나노섬유를 얻을 수 있음을 시사한다.

3.2.2 자소/PVA 나노섬유의 적외선 흡수 스펙트럼

적외선 흡수 스펙트럼을 통해 자소 에탄올 추출물을 함유한 PVA 나노섬유 내 자소 추출물과 PVA 고분자의 상용성(compatibility)을 확인하고, 전기방사 공정에 의한 전압 초음파 등 물리적 힘에 의해 PVA 나노섬유와 자소 추출물의 구성성분의 변화를 확인하고자 하였다. 순수 PVA 나노섬유, 1wt.% Tween 20 만을 함유한 PVA 나노섬유, 1wt.% Tween 20과 자소 추출물 함유한 PVA 나노섬유, 순수 자소 추출물의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

순수 PVA 나노섬유의 흡수밴드는 하이드록시(OH)기의 신축진동(stretching vibration)에 의해 넓게 나타나는 $3,323\text{cm}^{-1}$ 피크, 메틸렌(CH_2)의 신축진동에 의해 나타나는 2938cm^{-1} 피크, OH기의 굽힘진동(bending vibration)에 의해 나타나는 1426cm^{-1} 피크, PVA 고분자의 결정질에 의한 CO의 신축진동인

1091cm^{-1} 피크, PVA 고분자의 비결정질에 의한 OH기의 굽힘 진동과 CO의 신축진동인 1026cm^{-1} 피크, CH_2 의 굽힘 진동에 의한 946cm^{-1} 피크, CH의 가로 흔들림 진동(rocking vibration)에 의한 846cm^{-1} 피크가 나타나 제조된 PVA 나노섬유가 성분의 변화 없이 잘 제조됨을 확인하였다. 한편 1wt.% Tween 20 만을 함유한 PVA 나노섬유의 FT-IR 스펙트럼 (b)와 자소 추출물의 FT-IR 스펙트럼 (g)를 살펴보면, PVA 나노섬유의 FT-IR 스펙트럼 (a)에서는 3323cm^{-1} 에서 나타났던 OH기 신축 진동에 의한 피크가 각각 3336cm^{-1} 와 3369cm^{-1} 로 이동하였으며, 특히 자소 추출물의 스펙트럼에서는 2920cm^{-1} 부근에서 지방족 스펙트럼인 탄화수소(C-H)의 강한 흡수 피크를 볼 수 있었다.

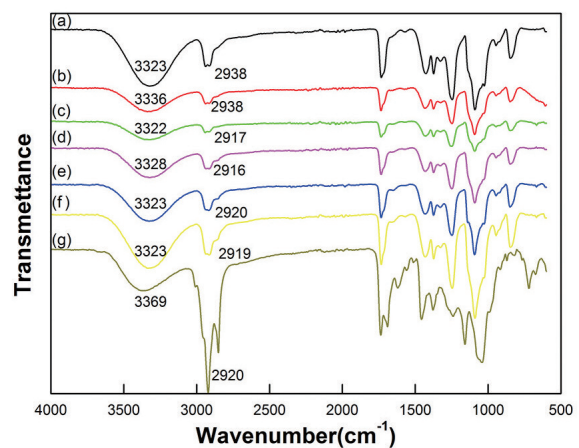


Figure 5. FT-IR spectra of PVA nanofibers according to the concentration *Perilla Frutescens* L. Britt ethanol extracts; (a) 0wt.%, (b) 0wt.% + 1wt.% Tween 20, (c) 0.25wt.% + 1wt.% Tween 20, (d) 0.5wt.% + 1wt.% Tween 20, (e) 1wt.% + 1wt.% Tween 20, (f) 1.5wt.% + 1wt.% Tween 20, (g) *Perilla Frutescens* L. Britt (PVA solution concentration: 12wt.%, Voltage: 10kV and TCD: 15cm).

자소 에탄올 추출물 0.25, 0.5, 1, 1.5 wt.% 함유 PVA 나노섬유의 FT-IR 스펙트럼인 (c)~(f)를 살펴보면, PVA의 특징적인 피크가 그대로 유지되고 있으며 (b)와 (g)의 하이드록시기 신축 진동에 의한 피크에 비하여 낮은 쪽으로, 즉 PVA 나노섬유의 피크 부근인 3322cm^{-1} 로 다시 이동하였다. 일반적으로 수소결합은 신축진동의 피크가 더 낮은 곳으로 이동하게 되는 원인으로 이는 자소 에탄올 추출물 분자와 PVA 고분자간에 수소결합이 형성된 것을 의미한다¹⁴⁾. 또한 PVA 나노섬유 메틸렌(CH_2)의 신축 진동에 의해 나타나는 2938cm^{-1} 피크는 Tween 20에 의해 피크가 작아지나 자소 에탄올 추출물의 농도가 증가에 따라 피크가 다시 강해지면서 2916cm^{-1} 부근으로 이동하였다. 이상 결과에 통해 자소 에탄올 추출물 분자와 PVA 고분자간의 상호작용이 잘 이루어졌으며, 자소 에탄올 추출물이 PVA 방사용액에 잘 혼합되어 방사가 된 것을 알 수 있다.

3.2.3 자소/PVA 나노섬유의 X-ray 회절 스펙트럼

Figure 6은 자소 에탄올 추출물의 함량이 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5wt.%로 증가시켜 전기방사 된 자소/PVA 나노섬유의 X-ray Diffractometer(XRD) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼을 보면 PVA의 특징피크가 20° 근처에서 모두 나타난 것을 확인할 수 있었고,

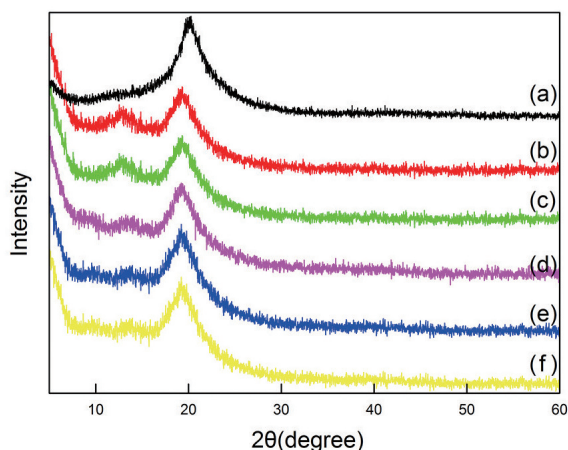


Figure 6. XRD patterns of PVA nanofiber according to the concentration *Perilla Frutescens L. Britt* ethanol extracts; (a) 0wt.%, (b) 0 + 1wt.% Tween 20, (c) 0.25wt.% + 1wt.% Tween 20, (d) 0.5wt.% + 1wt.% Tween 20, (e) 1wt.% + 1wt.% Tween 20, (f) 1.5wt.% + 1wt.% Tween 20(PVA solution concentration: 12wt.%, Voltage: 10kV and TCD: 15cm).

자소 에탄올 추출물이 첨가되지 않은 PVA 나노섬유 스펙트럼 (a)와 비교할 때 자소 추출물이 첨가된 PVA 나노섬유 스펙트럼은 분자 간 상호작용에 의해 특징피크가 감소하여 자소 추출물과 PVA 분자가 잘 혼합되어 방사가 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 특징피크의 감소는 PVA와 자소 에탄올 추출물이 결합하면서 고분자의 간격을 벌려 분자간 힘을 감소시킨 결과로 볼 수 있다. 한편 자소 에탄올 추출물 첨가 농도가 증가할수록 피크의 강도가 미미하게 다시 증가하는 것으로 관찰된다. 이는 자소 에탄올 추출물의 농도가 높아질수록 PVA와의 상용성이 떨어진다는 것을 의미한다. 분산제로 계면활성제 Tween 20을 추출물의 농도와 관계없이 동일한 1wt.% 농도를 첨가했으나 높은 농도의 자소 에탄올 추출물과 PVA가 충분히 혼합되기 위해서는 추출물의 농도에 비례하여 분산제 농도를 증가시킬 필요가 있음을 시사한다.

3.2.4 자소/PVA 나노섬유의 열적특성

자소 에탄올 추출물이 첨가된 PVA 나노섬유의 시차 주사 열분석(Differential scanning calorimetry, DSC) 분석결과를 Figure 7과 Table 7에 나타내었다.

PVA를 단독 방사한 나노섬유의 용융점은 192.03°C 이고 열분해에 필요한 열량은 44.03J/g^{-1} 으로, 자소

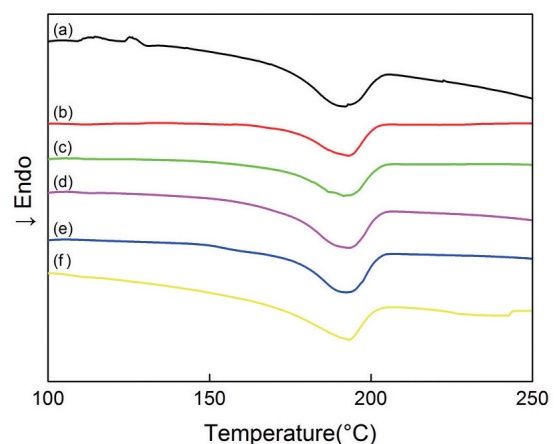


Figure 7. DSC curves of PVA nanofibers according to the concentration *Perilla Frutescens L. Britt* ethanol extracts; (a) 0wt.%, (b) 0wt.% + 1wt.% Tween 20, (c) 0.25wt.% + 1wt.% Tween 20, (d) 0.5wt.% + 1wt.% Tween 20, (e) 1wt.% + 1wt.% Tween 20, (f) 1.5wt.% + 1wt.% Tween 20(PVA solution concentration: 12wt.%, Voltage: 10kV and TCD: 15cm).

Table 7. DSC data of PVA nanofiber prepared from different *Perilla Frutescens* L. Britt extracts

<i>Perilla Frutescens</i> L. Britt extracts concentration(wt.%)	1wt.% Tween 20	Tm(°C)	ΔHm(J/g ⁻¹)
0	—	192.03	44.03
0	○	193.30	39.67
0.25	○	191.81	41.52
0.5	○	193.32	47.76
1.0	○	192.10	49.28
1.5	○	193.07	52.26

에탄올 추출물의 함량이 변화에 따라 자소/PVA 나노섬유 용융점은 191.81~193.07°C 범위로 큰 차이가 없는 것으로 나타났으나, 분산제로 1wt.% Tween 20을 첨가하여 제조한 PVA 나노섬유의 열분해에 필요한 열량(ΔHm)이 39.67J/g⁻¹로, 분산제와 함께 0.25% 자소 에탄올 추출물을 첨가하여 제조한 PVA 나노섬유는 41.52J/g⁻¹로 감소하는 것을 알 수 있다.

Florry-Huggins 이론에 의하면 상용성이 있는 블랜드 물질은 자유에너지 감소반응이 일어나고 열분해에 필요한 열량이 감소하는 것으로 보고되어 있어, 분산제 첨가로 자소 에탄올 추출물과 PVA분자는 어느 정도의 상용성을 가지게 되어 균일한 혼합물을 만들 수 있는 것으로 볼 수 있다²⁸⁾. 그러나 자소 추출물의 함량이 증가하게 되면 열분해에 필요한 열량이 다시 증가하여 혼합이 불균일한 상태로 되는 것으로 보이며, 이는 앞선 XRD 분석 결과를 뒷받침해 주는 근거가 될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 증류수, 3% 수산화나트륨 수용액과 에탄올을 용매로 자소를 추출하여 추출물의 휘발성 물질, 정유성분, 총 폴리페놀 함량 및 플라보노이드 함량을 측정하여 기능성 물질의 성분을 살펴보았다. 또한 세 가지 조건의 추출물 중 가장 기능성이 우수한 에탄올 추출물을 PVA고분자 용액에 첨가하여 혼합하고, 전기방사를 통해 자소/PVA 나노섬유 제조 가능성을 살펴보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자소를 증류수, 3% 수산화나트륨 수용액, 에탄올에 추출하여 추출물의 GC-MS 분석 결과 3% 수산화

나트륨과 에탄올 추출물에서 향기성분 및 에스테르류가 확인되었다.

2. 자소 추출물 중에 증류수 추출물의 총 폴리페놀 함량은 92.82mg/g으로 가장 많았으며, 에탄올 추출물의 함량은 51.20mg/g, 3% 수산화나트륨 수용액 추출물의 함량은 11.10mg/g으로 측정되었다. 총 플라보노이드 함량은 에탄올 추출물이 65.02mg/g으로 가장 많았으며, 증류수 추출물은 13.13mg/g, 3% 수산화나트륨수용액 추출물은 9.86mg/g으로 측정되었다. 자소 에탄올 추출물의 폴리페놀 및 플라보노이드 함량은 대부분 약용식물 보다 높게 나타나 우수한 항산화 효과가 기대되었다.
3. 자소 에탄올 추출물의 첨가로 자소/PVA 용액의 점도가 증가되며 나노섬유의 직경이 증가하는 것으로 나타났다. 자소 에탄올 추출물에 포함된 정유성분의 분산을 위해 1wt.%의 Tween 20을 첨가했으며, 자소 에탄올 추출물의 농도가 0.25, 0.5wt.%일 때 350~365nm 직경범위를 가지는 비교적 균일한 자소/PVA 나노섬유를 제조할 수 있었다.
4. FT-IR 분석으로 자소/PVA 나노섬유는 PVA의 특징적인 피크가 그대로 유지되고, 자소 에탄올 추출물 첨가로 OH기의 신축진동에 의한 피크가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동하는 것으로, 자소 에탄올 추출물이 PVA 방사용액에 잘 혼합되어 방사가 된 것을 확인할 수 있었다.
5. XRD 분석 결과, 제조된 자소/PVA 나노섬유는 PVA의 특정 피크가 20° 근처에서 나타난 것을 확인할 수 있었고, 자소 에탄올 추출물 첨가로 PVA의 특정피크가 감소하여 자소 추출물과 PVA 분자가 잘 혼합되어 방사가 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

6. DSC 분석 결과 자소 에탄올 추출물의 첨가는 제조된 나노섬유의 용융점에는 영향을 주지 않았으나 분산제 첨가로 열용량이 감소되어, 적절한 농도의 분산제 첨가는 자소 에탄올 추출물과 PVA분자가 어느 정도의 상용성을 가지게 하여 균일한 혼합물을 만들 수 있고 성공적으로 자소/PVA 복합 나노섬유를 제조할 수 있었다.

이상의 연구를 통해 자소 에탄올 추출물과 PVA 고분자 용액에 분산제를 첨가하여 상용성을 높이고 전기방사공정을 통하여 자소/PVA 복합 나노섬유를 제조할 수 있었으나 자소 에탄올 추출물과 PVA가 충분히 혼합되기 위해서는 추출물의 농도에 비례하여 분산제 농도를 증가시킬 필요가 있음을 확인하였다. 추후 기반 고분자 물질로 PVA 이외에 다양한 고분자물질을 활용한 연구로 확대할 필요가 있다. 또한 자소 에탄올 추출물은 높은 항균력을 나타내고, 폴리페놀 및 플라보노이드 함량이 높아 우수한 황산화 효과를 지니므로 제조된 자소/PVA 나노섬유의 기능성 실험평가, 마스크, 피부미용용 마스크 팩, 항균성 의료용품 등 다양한 섬유 소재로의 활용가능성을 확인할 수 있는 후속연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 충남대학교 학술연구비 지원으로 수행된 연구임.

References

1. I. M. Chung, Y. W. Lee, and S. O. Woo, Dyeing of Traditional Fabrics with Natural Dyeing, *Korean J. of Sericultural Science*, **41**(1), 61(1999).
2. H. J. Jang and S. H. Ko, A Study on Dyes Using Natural Medicinal Ingredients that are Effective Against Skin Damage Disorders, *J. of Korean Society of Costume*, **58**(9), 68(2008).
3. J. S. Shin, D. H. Kim, Y. S. Lee, Y. H. Song, S. H. Moon, and M. H. Kim, Natural Dyeing Technology and Industrial Property Rights Analysis, *Agricultural History Research*, **9**(2), 85(2010).
4. K. Y. Nam and J. S. Lee, Antifungal Activity and House Dust Mite Repellent Effect of Fabric Dyed with *Juniperus chinensis* Heartwood Extracts, *Korean J. of Human Ecology*, **22**(5), 407(2013).
5. H. Y. Choi and J. S. Lee, Characteristics and Dyeability of *Chelidonium majus* var. *asiaticum* Extracts with Different Solvents, *Korean J. of Human Ecology*, **24**(6), 859(2015).
6. Q. W. Wang and J. Lee, Characteristics and Dyeability of *Perilla frutescens* L. Britt Extracts with Different Solvents, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(3), 195 (2016).
7. L. Y. Park, E. J. Jeong, J. G. Ha, and S. H. Lee, Development of Food Preservative with Chitosan, Adipic Acid and Medicinal Plant Origin Antimicrobials, *J. of Chitin and Chitosan*, **17**(4), 210(2012).
8. B. R. Park, J. S. Lee, and Y. C. Kim, Utility of *Impatiens textori* Methanol Extract as an Antioxidant and Natural Preservative for Cosmetics, *J. of Investigative Cosmology*, **12**(4), 299(2016).
9. J. R. Venugopal, S. Sridhar, and S. Ramakrishna, Electrospun Plant-derived Natural Biomaterials for Tissue Engineering, *Plant Science Today*, **1**(3), 151(2014).
10. M. Khil, H. Kim, and I. Kim, Nanofiber Manufacturing Technology, *Textile Science and Engineering*, **11**(3), 129(2007).
11. K. Lee and S. S. Lee, Fabrication and Evaluation of Electrospun TiO_2 Nanocomposite Fibers for the Development of UV-protective Textile Materials, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **34**(11), 1767 (2010).
12. J. Jeong, Preparation and Characterization of Nanocomposite Fiber Webs Containing *Coptidis Rhizoma* Extracts for Wound Healing, M.S. Thesis, Yonsei University, 2015.
13. J. Kim and K. Y. Lee, Evaluation of Korean Pine Byproduct Loaded Poly(vinyl alcohol)/Pectin Hydrogel for Wound Healing, *Korea Polymer J. Search*, **39**(4), 543(2015).
14. H. Y. Choi and J. S. Lee, Fabrication and Characteristics of *Chelidonium majus* Extracts Embedded Electrospun

- PVA Nanofiber, *Korean J. of Human Ecology*, **25**(2), 153(2016).
15. J. H. Kim, H. Lee, A. W. Jatoi, S. S. Im, J. S. Lee, and I. Kim, Juniperus chinensis Extracts Loaded PVA Nanofiber: Enhanced Antibacterial Activity, *Materials Letters*, **181**, 367(2016).
16. Q. W. Wang and J. Lee, Characteristics and Dyeability of Perilla Frutescens L. Britt Extracts with Different Solvents, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(3), 195 (2016).
17. E. Choi, J. Lee, B. An, C. Lee, S. Jeung, M. Jang, S. Cheon, J. Sung, B. Kang, W. Joe, Y. Jeung, H. Choi, and U. Baek, Studies on the Cosmeceutical Activities of Perilla frutescens var. acuta, *The Korean J. of Herbology*, **21**(2), 95(2006).
18. M. Yamazaki, Inhibition by Perilla Juice of Tumor Necrosis Factor Production, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **56**(1), 152(1992).
19. T. Swain and W. E. Hillis, The Phenolic Constituents of Prunus domestica I-The Quantitative Analysis of Phenolic constituents, *J. of the Science of Food and Agriculture*, **10**(1), 63(1959).
20. M. I. N. Moreno, M. I. Isla, A. R. Sampietro, and M. A. Vattuone, Comparison of the Free Radical-scavenging Activity of Propolis from Several Regions of Argentina, *J. of Ethnopharmacology*, **71**(1), 109(2000).
21. E. S. Nam and D. C. Uhm, Effects of Phytoncides Inhalation on Serum Cortisol Level and Life Stress of College Students, *Korean J. of Adult Nursing*, **20**(5), 697(2008).
22. X. Y. Liu, X. B. Chen, and G. Y. Chen, Research Progress in Bioactivity and Synthesis of β -caryophyllene and Its Derivative, *Chemistry and Industry of Forest Products*, **32**(1), 104(2012).
23. Y. Kim, M. Kim, J. Kim, and J. Lee, The Effect of Hot Water-Extract and Flavor Compounds of Mugwort on Microbial Growth, *J. of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, **23**(6), 994(1994).
24. D. Jo, K. Min, and C. Cha, The Antioxidant and Antitumor Effects of the Extract of Bulnesia sarmientia, *J. of Food Hygiene and Safety*, **22**(2), 120(2007).
25. J. B. Harborne and C. A. Williams, Advances in Flavonoid Research Since 1992, *Phytochemistry*, **55**(6), 481(2000).
26. M. H. Kim, N. H. Lee, M. H. Lee, D. J. Kwon, and U. K. Choi, Antimicrobial Activity of Aqueous Ethanol Extracts of Perilla frutescens var. acuta Leaf, *Korean J. Food Culture*, **22**(2), 266(2007).
27. E. Y. Kim, I. H. Baik, J. H. Kim, S. R. Kim, and M. R. Rhyu, Screening of the Antioxidant Activity of Some Medicinal Plants, *Korean J. of Food Science and Technology*, **36**(2), 333(2004).
28. B. S. Kim and D. S. Lee, Structure Development in Thermos/Thermoplastic Blends, *Polymer Science and Technology*, **8**(1), 12(1997).