

식물성 Diketon류 색소인 Curcumin에 관한 연구

김연중, 김광수

건국대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

식물성 천연염료중 울금의 뿌리와 줄기에 존재하는 천연의 diketon류 색소인 curcumin(1,7-Bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5 - dione)은 그 유도체 (p-hydroxycinnamoylferuloylmethane)가 0.3%~4.8% 정도이며 색소 이외에도 전분 50%와 주 성분이 turmerone 인 정유 성분 등 여러 성분을 함유하고 있어, 순수한 색소 성분은 10% 미만을 함유하고 있다. Curcumin은 단색성 천연염료로 구분되어지기도 하지만 pH 또는 피염포에 따라 선명한 황색에서 적갈색을 나타내며, 동식물성 섬유 모두에 다른 천연염료에 비하여 염색성은 우수하다. 본 논문에서는 울금 뿌리로 부터 curcumin 색소를 추출, 정제하여 시판 curcumin색소와 비교하여 그 구조를 확인하였으며, 물에 추출되지 않는 curcumin 색소를 methanol에 추출 농축화하여 그 염색성을 확인하였다.

2. 시료 및 실험

2.1 시료 및 시약

피염포는 정련 표백된 평직 silk, cotton, nylon 등을 사용하였고 모든 시약은 시약 1급을 사용하였다.

2.2 Curcumin의 정제 및 농축

시판 울금의 불순물을 제거한 후 입자의 크기를 $106\mu\text{m}$ 정도의 분말상으로 분쇄하여 적당량의 methanol을 첨가하고, 질소치환 분위기에서 상온으로 1시간 동안 교반한 후 추출액을 여과하였다. 이 여과액을 separatory funnel 상으로 옮겨 ethyl ether를 가하여 잘 혼합한 후 증류수를 가하면서 색소층을 분리하고 분리된 색소층을 rotary evaporator를 이용하여 waterbath 온도 60°C 로 methanol과 ethyl ether를 증발시켜 농축하면, 소량의 유상의 적갈색 농축액이 얻어지며, 이 농축액을 40°C 건조기에서 잔류 용제를 증발시킨 후 상온에서 장기간 보관하면 유상물질 속에서 주홍색 분말이 석출된다. 이 색소를 다시 건조기에서

건조한후 분쇄하여 정제 curcumin 시료로 하였다.

Curcumin의 농축은 soxhlet extractor를 사용하여 추출용제는 methanol을 첨가하여 6시간 추출하였으며, 사용량의 표준화를 위하여 분쇄한 curcumin염재 18g에 150ml의 methanol을 사용 추출후 rotary evaporator에서 75ml로 농축한 농축액을 본 실험에서는 100%색소 농축액으로 사용하였다.

2.3 Curcumin 색소의 확인

UV-visible spectrophotomert(shimadzu 160A) 를 사용하여 curcumin 색소의 최대흡수 파장을 확인하여, 색소의 몰흡광계수를 측정하였다. 정제 결과는 HPLC (High performance Liquid Chromathography: Shimadzu SPD-6AV)로 확인하였고, 정제염료의 용점은 DSC 2010(TA Instruments)을 사용하여 고찰하였으며, 화학구조는 FT-IR spectrum (Jasco FT/IR-300E)과 NMR spectrum 200MHz(Varian, Gemini 200)를 사용하여 확인하였다.

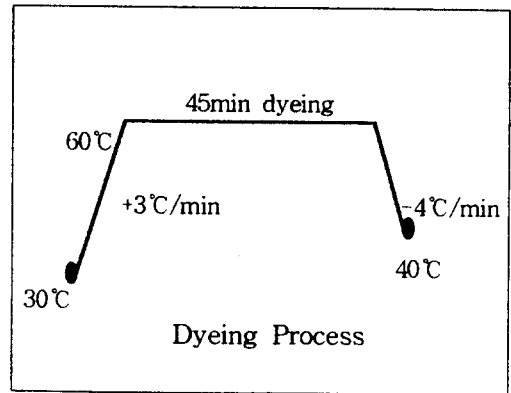
2.4 Curcumin의 광안정성 및 열안정성

정제된 curcumin 및 methanol 추출 농축 curcumin의 광안정성을 측정하기위하여 Carborn Arc Type Fade-O-Meter(Atlas Electric Device)를 사용하여 기내온도 60℃ 에서 60분간 광조사한후 시간별 색소분해율로 평가하였다.

$$\text{색소분해율(\%)} = \frac{(A_{(\lambda \text{ max})} \text{ at Time (0)}) - (A_{(\lambda \text{ max})} \text{ at Time (t)})}{A_{(\lambda \text{ max})} \text{ at Time (0)}} \times 100.$$

2.5 Curcumin의 염색성

Curcumin의 농축액을 사용하여 염색시간, 염욕의 pH 에 따른 염착량 변화는 각 피염포의 분광반사율을 측정하여 Kubelka -Munk 식에 의한 K/S값으로 나타내었으며, 표면색 변화를 CIE La*b* 색차계를 이용하여 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 식을 이용하여 측정하였다. 염색공정은 다음과 같다.



2.6 견뢰도 측정

Curcumin 염색후 일광견뢰도는 Carborn Arc Type Fade-O-Meter (Atlas 사제)를 사용하여

실험하였고, 세탁 건뢰도는 KS K0430 법에 의하여 측정된 후 Color Eye 3100 (Mabeth)를 사용하여 광원은 D₆₅, 관측조건 10° 시야의 조건으로 ΔE 값을 구하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 색소의 확인

정제 curcumin 색소는 Fig. 1의 FT-IR spectrum에서와 같이 1626cm⁻¹에서 aromatic의 -C=C- stretching band가 1281cm⁻¹에서는 alkyl-aryl ester가 1207cm⁻¹와 1153cm⁻¹에서는 phenyl inplan CH banding의 특성 peak가 보여짐으로서 구조식과 일치됨을 확인하였으나, 표품으로 사용한 시판 curcumin의 FT-IR spectrum 분석에서는 1283cm⁻¹에서의 alkyl-aryl ester band가 나타나고 있지 않았다. UV-Visible spectrum 분석에 의하면 정제 curcumin과 표품으로 사용된 시판 curcumin의 methanol 용해시의 최대흡수파장은 420nm를 나타내어 황색계 색소임을 확인하였으며, 순도를 측정하기 위한 Fig. 2의 HPLC 분석에서는 측정파장 420nm에서 retention time 2.648분 경과시 curcumin 색소의 peak가 나타나고 있으나 시판 표품의 경우는 retention time 1.644분과 2.4분 4.258분에 3개의 peak가 보여지고 있어 420nm에 여러물질을 가지고 있는 것을 확인하였다. 정제 curcumin과 시판 curcumin을 질소가스 purge하에서 10° C/min 로 200°C까지 승온하면서 시차주사열량계에 의하여 흡열에 의한 용점을 조사한 결과 Fig. 3에서와 같이 정제 curcumin은 170.46°C에서 용점이 나타나고 있으나 시판 curcumin은 120.17°C에서 용점이 나타나고 있다.

3.2 Curcumin 색소의 안정성

Fig. 4의 curcumin의 광안정성은 정제 curcumin의 경우 1시간 조사시의 색소의 광분해율은 80.07%로 나타나고 있으나 methanol에 의한 농축시의 색소 광분해율은 55.58%로 정제 시료의 경우가 빛에 의한 색소분해율이 높게 나타나고 있다.

열에 의한 curcumin 색소의 열분해율은 methanol추출 농축액의 경우 Fig. 5에 나타난 바와 같이 상온, 40, 60, 80, 100°C 로 1시간 동안 열처리한 경우의 색소의 분해율은 0.40%, 8.31%, 20.44%, 32.39%, 64.15%이나 정제 curcumin의 경우는 12.95%, 31.92%, 73.73%, 83.9%, 85.69%로 정제시 열과 빛에 매우 불안정한 색소로 나타나고 있다.

3.3 Curcumin의 염색성

Curcumin의 염료농도에 따른 염색성 변화는 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 염색온도 60°C에서 silk와 nylon은 염료 농도 2%에서 최대 흡착량을 나타내는 반면 cotton의 경우는 염료 농도 10%에서 최대 흡착량을 나타내고 있다.

Curcumin의 염색시 염욕의 pH에 따른 염착량의 변화는 Fig. 7에서와 같이 silk, nylon의 경우 염욕의 pH가 높아짐에 따라 염착량이 증가하나, cotton의 경우는 염착량이 저하하는 경향을 나타내고 있다.

3.4 Curcumin의 견뢰도

Curcumin염색 직물의 세탁견뢰도 전·후의 표면색 변화는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 cotton, silk 순으로 표면색의 변화가 뚜렷하게 나타나고 있으며, nylon의 경우는 세탁견뢰도 실험 후 표면색의 변화는 조금 나타나지만 색의 강도는 심색화되는 경향을 나타내었다. 각 피염포의 일광견뢰도는 Fig. 9에서와 같이 실험 전의 피염포를 기준으로한 ΔE 값은 cotton이 가장 높게 나타나고 있으며, 광조사 5시간이후 부터 silk의 ΔE 값이 nylon 보다 높아지는 경향을 나타내고 있다.

4. 결론

1) 정제 curcumin은 methanol 용해시 420nm부근 에서 최대흡수파장을 나타내는 황색계 색소로서, 본 실험에서 정제된 curcumin은 시판 curcumin에 비하여 FT-IR spectrum이나 NMR spectrum 분석에 의하면 curcumin의 구조식과 잘 일치하는 비교적 순수한 물질임을 확인하였고, 융점은 170.46°C로 나타나고 있다.

2) 농축 curcumin의 안정성은 정제처리시 methanol 추출 농축액에 비하여 광분해나 열분해가 쉽게 일어나는 것을 확인할 수 있어, 색소이외의 물질이 존재함으로써 색소의 공기나 빛에 의한 분해를 다소 방지하는 것으로 추측된다.

3) Curcumin의 염색성은 염색포의 종류에 영향을 받지 않는 비교적 좋은편이며, silk와 nylon은 염욕의 pH가 높아짐에 따라 염색시 염착량이 증가하였으나 일정 염료농도 이상에서는 염착량이 저하되는 경향을 나타내고 있다. Cotton의 경우는 pH가 증가할수록 염착량은 낮아지나, 염료농도가 증가됨에 따른 염착량은 증가하였다.

4) 농축 curcumin 피염포의 세탁과 일광 견뢰도는 nylon이 각 피염포중 우수하게 나타나고 있으며, 세탁견뢰도 실험후 nylon은 표면색조는 변화하지만 색의 강도는 오히려 심색화되는 경향을 나타내고 있다.

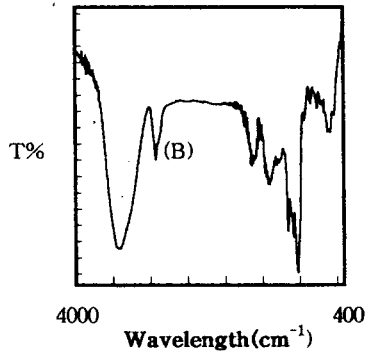
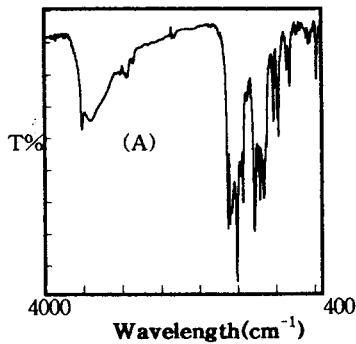


Fig.1 FT-IR spectrum of Curcumin; A:purified Curcumin, B: commercial Curcumin.

064 CHROMATOPAC D8-1 REPORT No. 27 CHROMATOGRAM-2: DYES3.C82
 Analysis File: 1.DYE.
 ANALYSIS OF DYES BY HPLC (C18 COLUMN, UV DETECTOR, NON ELUENT)

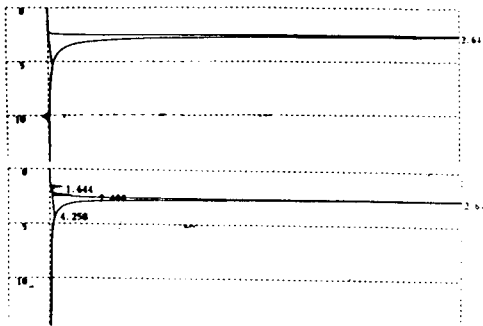


Fig. 2 HPLC of Curcumin dissolved with methanol;
 A: purified curcumin
 B: commercial curcumin

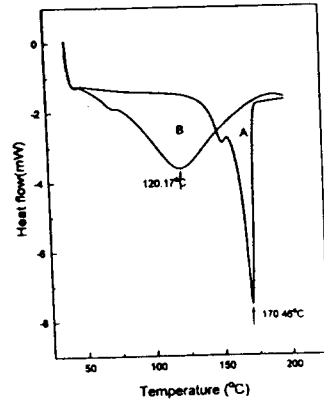


Fig. 3 Melting of Curcumin;
 A: purified curcumin
 B: commercial curcumin.

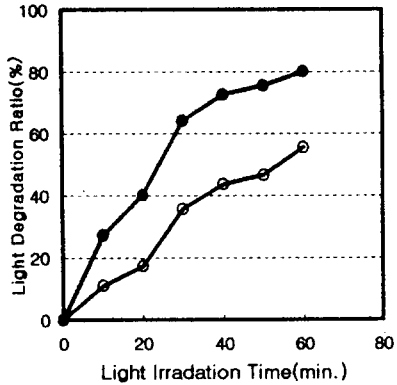


Fig. 4 Light Stability of Curcumin;
 (●): purified curcumin
 (○):concentrated curcumin.

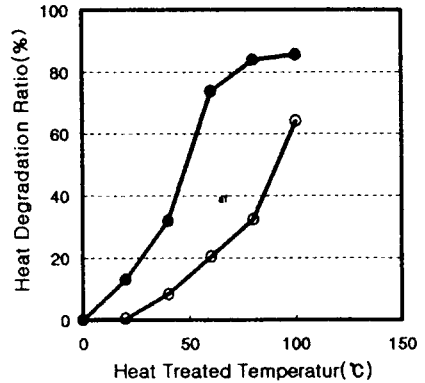


Fig. 5 Heat Stability of Curcumin;
 (●) purified curcumin
 (○) concentrated curcumin.

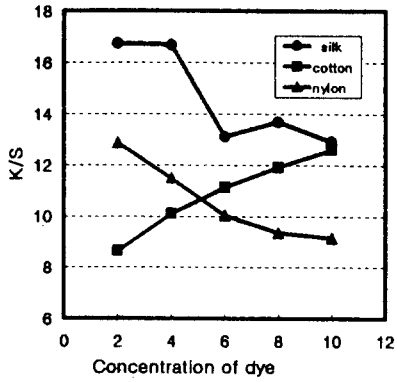


Fig.6 Variation of K/S value as a function of concentration of Curcumin

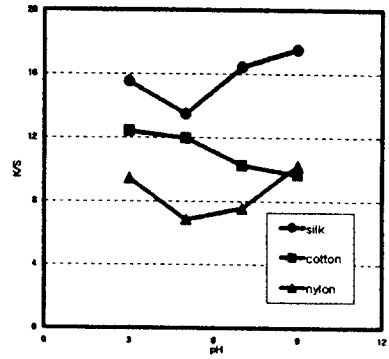


Fig. 7 Variation of K/S value according to pH

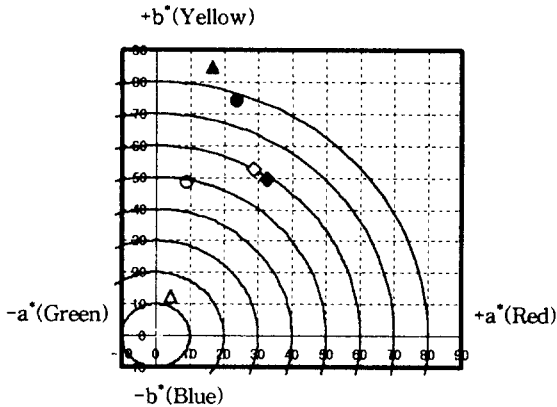


Fig. 8 Color difference diagram of silk, cotton, nylon dyed with curcumin;
 (●):before launder silk, (○):after launder silk
 (▲);before launder cotton,(△);after launder cotton
 (■);before launder nylon, (□);after launder. nylon

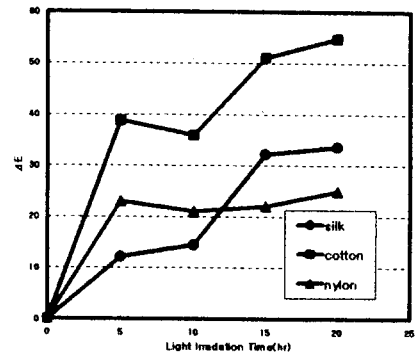


Fig. 9 ΔE Values of the dyed fabrics after light irradiation,

5. 참고 문헌

1. 林孝三, 植物色素, 養賢堂發刊, 東京, pp418~423, (1980).
2. 주영주 · 소황옥, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles* Vol. 20, No. 3 pp. 429~437, (1996).
3. 吉岡常雄, 天然染料の研究 光村推古書院刊, (1976).
4. Hamdan Suhaimi, *Journal of Pharmaceutical Sciences* Vol. 84, No. 3, pp376~380, (1995).
5. B.H. Davies *Chemistry & Biochemistry of Plant Pigment*, Acad. Press Vol. 2, pp 38~165, (1976).