

꼭두서니 추출염료에 대한 TLC와 GC-MS 분석법의 비교 연구

안 춘 순

인천대학교 패션산업학과 부교수

1. 서 론

심하게 퇴색된 출토 복식유물의 경우 유물의 고유색을 알지 못함은 물론 사용된 염료의 종류를 알지 못함으로 인하여 유물의 보존처리 및 장기간 보관과 전시에 큰 어려움을 지낸다. 이화학 분야에서는 미지시료의 기초 성분분석 방법으로서 thin layer chromatography(TLC)법이 오래 전부터 사용되었는데, 퇴색된 복식유물의 염료분석을 다룬 일부 선행연구에서는 이를 활용하여 유물의 염료를 판정하였다(Kharbade & Agrawal, 1985; Schweppe, 1989). 그러나 미지의 천연염료성분을 분석하고자 할 경우, 염료의 종류가 서로 다르더라도 화학적으로 유사한 구조를 지닐 때가 많으므로, TLC 용매에 대한 용해도나 미지시료의 polarity 등을 바탕으로 분석이 이루어지는 TLC의 방법으로는 염료판정이 실제적으로 매우 어렵다. 특히, 심하게 퇴색된 출토복식은 염료의 성분이 화학적으로 변질된 상태이므로(Ahn & Obendorf, in press) TLC 법으로 표준염료와 비교하여 염료를 판정한다는 것은 불가능하다. 퇴색된 출토복식의 염료를 판정하기 위해서는 과거에 사용된 천연염료로부터 염료성분을 추출하여 표준염료 성분과 비교하고, 이들 염료의 화학적 변질을 유도한 후 변질성분을 분석한 후 그 결과를 출토복식의 추출물질과 비교하여야 한다(Ahn & Obendorf, in press). 전체 과정에서 분석방법은 동일한 것을 사용하여야 하며 따라서 화학적 변질물을 판정하기에는 감도가 떨어지는 TLC 법은 출토복식유물의 연구에 적합하지 않다.

이화학분야에서는 미지시료의 성분분석을 위해 고속액체크로마토그래피(HPLC)나 가스크로마토그래피(GC)와 같은 고급의 기기분석방법이 도입되면서 성분분리의 감도(sensitivity)를 크게 향상시킬 수 있게 되었고, 아울러 질량분석기를 장착함으로써 분리성분의 확인이 가능해졌다. 출토복식의 연구와 직접적인 관련이 있는 선행연구로서 Grojean et al.(1987)은 퇴색된 고대 예술작품의 안료성분을 판정하는데 GC를 사용하였으며 GC의 고감도 분석에 힘입어 안료의 화학적 변질과정을 제안할 수 있었다. 같은 원리로 HPLC나 GC와 같은 분석방법을 퇴색된 출토복식의 분석에 도입할 경우 TLC에서 부족하였던 검출감도를 보완하고 유물의 고유색이나 사용된 염료를 알아내는데 일보 전진할 수 있을 것으로 본다. 본 논문에서는 이의 일환으로서 TLC와 가스크로마토그래피 질량분석법(GC-MS)을 이용하여 꼭두서니로부터 추출한 염료성분을 분석하고 그 결과를 비교함으로써 TLC의 문제점을 시사하고 차후의 출토복식의 염료분석을 위해 GC-MS의 활용 가능성을 제안하고자 한다.

2. 연구방법 및 절차

알리자린(1,2-dihydroxyanthraquinone)과 퍼퓨린 색소는 Sigma Aldrich로부터 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 꼭두서니의 건뿌리는 일반 한약재상에서 구입하였으며 맑은 물이 나올 때까지 깨끗이 씻은 후 실험실의 대기 중에서 건조하여 잡물을 제거하고 분쇄기로 분쇄하였다. TLC 플레이트는 실리카겔 플레이트를 이용하였으며 톨루엔, 빙초산, 에틸 아세테이트, hexan, 메탄올 등을 여러 조합과 비율로 혼합하여 TLC 용매로 사용하였다. 알리자린을 증류수에 용해하여 0.3% 농도의 표준염액을 제조하고 이를 알리자린 표준염액으로 명명하였다. 꼭두서니 염액은 꼭두서니를 온도를 80°C로 유지하며 90분간 가열추출한 후 유리섬유 필터로 감압여과하여 꼭두서니 추출액을 얻었다.

표준염액과 꼭두서니 추출액의 성분을 GC-MS로 분석하였으며 GC-MS 분석을 위한 시료는 다음과 같이 준비하였다. 알리자린 표준염액을 로타리 감압 증발기(Rot-A-Vap, 50)로 수분을 완전히 증발시킨 후 플라스크 잔여물을 약 2ml 메탄올로 용해해 취하고 0.45µm glass syringe filter로 여과하여 GC-MS를 위한 Alizarin 표준시료를 만들었다. 꼭두서니 추출액 7ml를 로타리 감압 증발기로 완전 증발시킨 후 플라스크 잔여물을 약 2ml 메탄올로 용해해 취하고 0.45µm glass syringe filter로 여과하여 사용하였다.

GC-MS 분석은 Hewlett-Packard 6890 Plus Series Gas Chromatograph에 Agilent Technologies 5973N Mass Selective Detector system (GC-MSD)이 장착된 기기를 이용하였으며 분석조건은 다음과 같다. Front inlet은 splitless mode로 하고 초기온도는 250°C로 하였다. 성분분리는 Hewlett Packard 190915-433 capillary column(30m × 250µm i.d., 굵기 0.25µm)을 이용하였는데 column flow를 1.3 ml, 분리온도는 50 에서 시작하여 최대온도는 350 로 고정하였다. 질량분석기의 초기온도는 310°C였으며 스캔범위는 80 ~ 250m/z로 하였다. 표준염료와 추출액의 성분은 시료의 질량 스펙트럼과 GC-MSD library database에서 제공하는 표준 질량 스펙트럼을 비교하여 확인하였다

3. 결과 및 고찰

TLC 분석의 어려움 중 하나는 플레이트에서의 시료 분리를 용이하게 하기 위해서는 시료들 메탄올과 같이 휘발성이 큰 용매상으로 하여야 한다는 것이다. 그런데 꼭두서니 염료는 물에 대한 용해도가 메탄올이나 다른 용매에 대한 용해도 보다 높기 때문에 결과 비교를 위해 물로 추출한 후 증발시키고 잔여물을 메탄올로 취한 경우, 불로 추출한 후 시료로 바로 이용한 경우, 메탄올로 추출한 경우의 세 경우를 시험하였다. 여러 조합의 TLC 용매 중 toluene:ethyl acetate=9:1의 용매에서 표준 알리자린, 표준 퍼퓨린과 비교하여 꼭두서니 추출물로부터 유사성분의 분리가 가장 잘 이루어졌으며 추출 및 시료제작 방법에는 차이가 없었다. 그러나 Rf 값을 비교할 때 꼭두서니 추출물로부터 분리된 색소는 표준 알리자린과 표준 퍼퓨린의 중간 정도의 값을 유지하였으므로 알리자린과 퍼퓨린 간의 구별은 매우 어려웠다. 분리된 색소의 색상은 붉은 색으로서 표준 퍼퓨린의 붉은색과 유사하였으나 Rf 값은 오히려 표준 알리자린의 Rf 값에 근접하였으므로 정확한 결론을 내리기가 어려웠다.

GC-MS를 이용하여 분석한 결과 꼭두서니로부터 추출한 물질은 매우 다양한 성분으로 이루어져 있음을 확인하였는데 그 중 알리자린의 함유율은 매우 낮아 여러 차례에 걸친 반복추출과 반복분석의 결과 알리자린 함유율이 최고 9.54%에 불과했으며 0% 인 경우도 발견되었

다. GC 피크 중 함유율이 상대적으로 높은 몇 가지 분리성분을 분석한 결과 2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-을 비롯하여 phthalic anhydride, 1,8-dihydroxyanthraquinone 등 다양한 성분으로 이루어져 있음을 확인하였다. GC-MS 결과 본 연구에서 조사한 꼭두서니 추출물에는 퍼퓨린은 함유되지 않을 것으로 확인되었다. GC-MS 분석의 결과 꼭두서니 추출물의 분석에 있어서 TLC 분석에서 색소의 분리가 매우 어려웠던 이유는 일차적으로 추출물에서 알리자린의 함유율이 매우 낮기 때문인 것으로 보여진다. 그러나 TLC 분석에 있어서 분리된 색소의 색상이 퍼퓨린과 유사하고 Rf값이 근접하였기 때문에 꼭두서니 색소가 퍼퓨린일 것이라고 예측할 수 있으나 GC-MS 결과 퍼퓨린은 함유되어 있지 않은 것으로 확인되었다.

참고문헌

- Ahn, Cheunsoon and Obendorf, S. Kay (in press). "Toward the Study of Dyes in Archaeological Textiles: Analysis of Alizarin and its Degradation Products." *Textile Research Journal*.
- Grosjean, Daniel, Whitmore, Paul M., De Moor, C. Pamela, Cass, Glen R. and Druzik, James R. (1987). "Fading of Alizarin and Related Artists' Pigments by Atmospheric Ozone: Reaction Products and Mechanisms." *Environmental Science & Technology* Vol. 21 No. 7.
- Kharbade, B. V. and Agrawal, O. P. (1985). "Identification of natural red dyes in old Indian textiles: Evaluation of thin-layer chromatographic systems." *Journal of Chromatography* Vol. 347. pp. 447-454.
- Schweppe, H. (1989). "Identification of red madder and insect dyes by thin-layer chromatography. In S. H. Zeronian and H. L. Needles (Eds.), *Historic textile and paper materials II: Conservation and characterization* (pp. 188-219)." Washington, DC: American Chemical Society.