

검정콩 함유 천연 안토시아닌의 염색성 연구

이경남, 염선경, 김성연, 박성민*

밀양대학교, *한국염색기술연구소

1. 서론

인류가 천연염료를 사용하여 염색을 시작한 기원은 정확히 알 수 없지만 고고학적 견해에서 보면 천연물질에서 채취한 염료는 적어도 6000년 전부터 사용되어 졌다고 한다. 화학염료가 사용되어지기 19세기 중반 이전까지 염료는 모두 식물의 뿌리, 열매, 잎, 줄기, 꽃이나 곤충, 광물 등 모두 자연에서 채취하여 사용하였다. 인류는 오랜 세월을 거치면서 인공적인 염료가 만들어지기 이전까지 자연의 생물 또는 흙으로부터 색소를 구하는 지혜에 의해서 아름다운 색을 얻었다. 우리나라에서는 색이 궁중을 중심으로 지배 계층의 지위나 신분의 구별을 위해 의복이나 장식품에 사용되었고, 그중 가장 고귀한 색을 자색으로 여겼다.

현재 세계적으로는 포도, 딸기, 적양배추, 적자소 등에 함유된 안토시아닌에서 자색으로 추출하여 사용하고 있다. 국내에서의 안토시아닌은 포도, 자색고구마 등에서 주로 추출하고 있으며, 자색으로 독성이 없고, 유해성 문제가 대두되는 합성착색료(적색2호,4호,40호)의 대체용으로 청량음료, 주류, 기타 분말제품에 이용되고 있다.

지금까지 천연 염재에 대해서는 많은 연구가 수행된 바 있으나, 최근 건강 기능성 증진의 주요 소재로 각광받는 검정콩(Black Soybean) 종피에서 추출한 안토시아닌을 이용한 천연염색에 대한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 식품첨가제 뿐만 아니라 향장공업의 착색원료 및 의약품에도 적극 활용되고 있는 안토시아닌색소 중에서 검정콩 함유 천연 안토시아닌의 분리와 동정 및 색소 추출물에 의한 특성을 파악하여 섬유 염색 가능성에 대한 연구를 해보고자 한다.

2. 실험 및 자료조사

2.1 시료

- ① 염재: 농촌진흥청 작물 과학원 영남농업연구소에서 육성한 검정콩 밀양 95호에서 추출한 안토시아닌 색소
- ② 피염물: KS K 0905에 규정된 염색견뢰도 시험용 실크, 폴리아미드 표준포 및 다섬교직포

2.2 시약

LC-Mass분석용으로 HCOOH, HCl, H₂O, n-butanol, HoAc 등의 고순도 시약을 정제없이 그대로 사용하였으며, 매염제로는 알루미늄, 황산제일철, 황산구리, 주석, 티탄등의 1급시약을 0.3%농도로 사용하였으며, 기타, 소다회(Na₂CO₃,1급), 가성소다, 아세톤 1급시약 및 건뢰도 시험용 표준가루비누 등을 사용하였다.

2.3 실험장치

항온건조기(Constant Temperature Oven, DN 610),실험용건조기(Lab. Drying,Curing&-Setting Apparatus,LTE,Mathis), Thermo Shaker (NTS-3100(EYELA),LC-MASS(Agillent 1100),적외선염색기(BFA-24(Mathis)) 세탁, 드라이클리닝 건뢰도 시험기(ATLAS LP2), 승화건뢰도 시험기 (ATLAS, SO-5B)마찰건뢰도시험기(ATLAS, CM5), 일광건뢰도 시험기(ATLAS ci 4000), CCM(datacolor model:SF600 software: datamaster V2.3), 자외가시부 분광광도계 (shimadzu, uv 2101 scanning spectrophotometer. Japan)등을 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 안토시아닌의 추출 및 정밀분석

검정콩의 안토시아닌은 농촌진흥청 작물 과학원 영남농업연구소에서 육성한 검정콩 밀양 95호의 색소를 추출하여 사용하였다.검정콩 밀양 95호의 종피 100g에 1% 염산-증류수 약 1,000ml를 첨가하고 상온에서 1일간 방치하여 색소를 추출하고, 추출용액은 TOYO No. 5B 여과지로 여과 한 후 염재로 사용하였다. 한편 검정콩 종피에서 추출한 안토시아닌의 특성을 평가하기 위해 추출시료 중 일부를 0.45 μ m의 membrane filter로 여과한 후 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)분석을 실시하였고, 분석조건은 Table 1와 같다.

Table 1. HPLC 분석조건

기 기	Agillent 1100 HPLC system
검 출 기	pHotodiode array
컬 럽	Tosoh ODS 120T(25cm x 4,6mm)
이 동 상	Water:MeOH:Formic acid=75:20:5
파 장	530nm
유 속	0.7ml/min.

2.3.2 UV-vis spectrometer 측정

추출 온도 및 시간에 따른 검정콩 함유 천연 안토시아닌의 흡광도 변화를 250nm~700nm 파장 범위에서 자외·가시부 분광광도계(shimadzu uv 2101 scan-ning spectrophoto meter. Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.3.3. pH 안정성 측정

검정콩 함유 천연 안토시아닌 추출색소 원액의 pH에 따른 안정성을 측정하였다.

2.3.4. 염색, 매염 및 측색

염색 시험용 KS K 0905에 규정된 염색건뢰도 시험용 실크, 폴리아미드 표준포 및 다섬교직 포를 이용하여 검정콩 함유 천연 안토시아닌 추출액(추출액1/4 희석액의 농도는 UV-Vis spectrometer로 측정결과 최대흡수파장 540nm에서 Abs. 2.43임.) 그대로 사용하여, 액비 1:10 60ml의 염액에 30℃~100℃로 온도변화를 주어 각각의 온도에 30분씩 염색하고, 수세하지 않고 자연건조 하였다. 매염은 염색 후 매염제(알루미늄, 황산제일철, 황산구리, 주석, 티탄) 0.3%용액에 30℃, 30분간 후매염하여 건조하였다.

Table 2. 염색 및 매염조건

염 료	검정콩 함유 천연 안토시아닌
매 염 제	알루미늄, 황산제일철, 황산구리, 주석, 티탄
염료 농도	추출한 1/4희석액을 uv-vis spectrometer로 측정한 결과 최대흡수 파장 540nm에서 Abs. 2.43이 나옴
매염제농도	g/ℓ (0.3%)
원 단	정련·호발된 다섬교직포 원단 각 1 점 (1g)
원단의무게	1g
액 비	1: 10 (원단무게의 10배의 액량: 원단무게 1g일 경우 전체 염료+매염제액은 1ℓ 임)
온 도	X℃ (각각 30,40,50,60,70,80,90,100℃)
시 간	30min
	염색조건은 하기의 염색승온조건에 따름

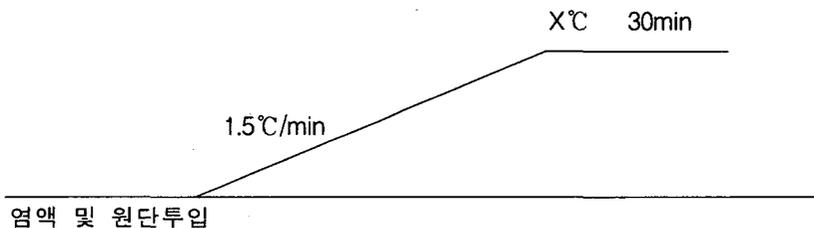


Fig. 1. 염색의 온도에 따른 실험.

측색은 CCM(computer color matching)(제조사: datacolor model:SF600 software: datamaster V2.3)을 이용하여 검정콩 함유 천연 안토시아닌의 온도, pH, 염색후 수세조건에 따른 L, a, b, 및 농도(K/S)를 측정하였다. 광원은 D65을 이용하였으며, 광파장은 가시광선 영역인 350nm~700nm의 광파장을 사용하였으며, 측색시 염색물은 4점으로 겹쳐서 3회 측색한 평균값을 구하였다.

2.3.7. 피염물의 건뢰도 측정

피염물의 건뢰도 측정은 세탁, 마찰, 승화, 일광, 물, 드라이 클리닝 건뢰도 등을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 안토시아닌의 추출 및 정밀분석

검정콩 함유 안토시아닌을 추출, 정제, 색소특성분석은 검정콩의 종피를 1% HCl-MeOH 용액으로 추출하였으며, 밀양 95호 종피 색소에 함유된 3종의 안토시아닌의 정성분석을 실시한 결과 Table 3 와 같이 각각의 안토시아닌은 델피니딘-3- α - β -D-글루코사이드, 시아니딘-3- α - β -D-글루코사이드 및 페츄니딘-3- α - β -D-글루코사이드 성분으로 확인 되었고, 이들의 화학적 구조는 Figure 2와 같다.

Table 3. 밀양 95호 함유 3종의 안토시아닌의 분광적 특성

Anthocyanin	Rf value		UV-Vis. Characterization in 0.5% HCl-50% MeOH			
	FHW ¹⁾	BAW ²⁾	$\lambda_{max}(nm)$	E_{UV}/E_{vis}	E_{acyl}/E_{vis}	E_{440}/E_{vis}
Delphinidin 3-glucoside	0.26	0.28	279, 530	71	11	27
Cyanidin 3-glucoside	0.44	0.38	282, 520	69	10	30
Petunidin 3-glucoside	0.36	0.35	279, 529	67	8	26

¹⁾FHW : (HCOOH : HCl : H₂O = 1 : 1 : 2)

²⁾BAW : (n-butanol : HoAc : H₂O = 4 : 1 : 5, upper phase)

E_{uv} , extinction coefficient of maximum absorption peak in UV region; E_{vis} , extinction coefficient of maximum absorption peak in visible region; E_{acyl} , extinction coefficient at 330 nm; E_{440} , extinction coefficient at 440nm

Fig. 2. 밀양 95호 함유 3종의 안토시아닌의 화학적 구조.

	R ₁	R ₂	Anthocyanin
1	OH	OH	D3G(C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂)
2	OH	H	C3G(C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁)
3	OCH ₃	OH	Pt3G(C ₂₂ H ₂₃ O ₁₂)

3.2 UV-Vis spectrometer 측정

검정콩 종피의 색소 추출물은 540nm의 스펙트럼 영역에서 최대흡수파장을 나타내며, 280nm의 스펙트럼 영역에 특이적 최대 흡수 영역이 하나 더 존재하고 있음을 관찰할 수 있었는데 이 미지의 물질은 분광학적 특징으로 보아 flavonol계열의 물질에 해당되는 것으로 판단되었다.

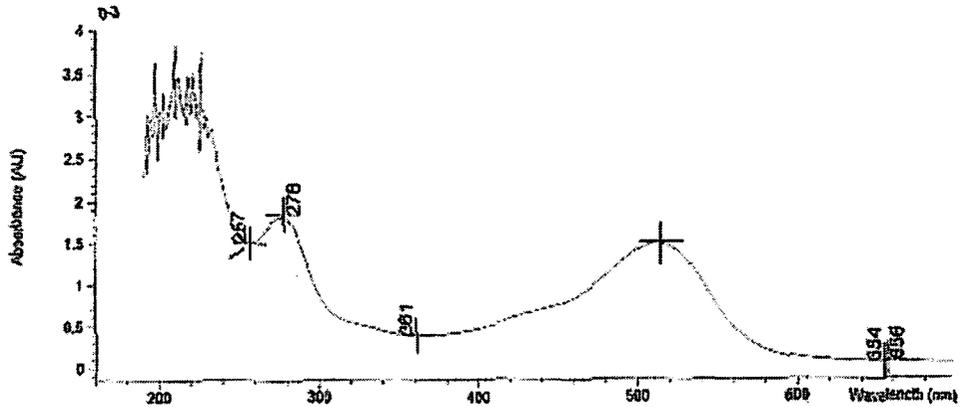


Fig 3. 안토시아닌 색소의 UV-Vis spectrometer결과

3.3 pH 안정성 측정

추출 원액에 pH를 산성에서 알카리로 변화 시켰을 때 검정콩 안토시아닌이 불안정해지는 것을 확인 할 수 있다. 아래의 Figure 4와 같이 좌(pH3)~우(pH12)까지 변화를 주었다. pH4까지는 색상의 변화가 나타나지 않지만 pH가 5이상에서부터 안토시아닌의 구조가 quinoid 구조로 변하면서 적갈색의 침전이 생성된다.

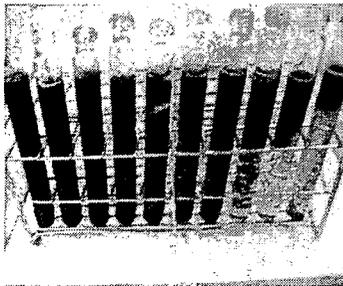


Fig. 4. 염료의 구조변화

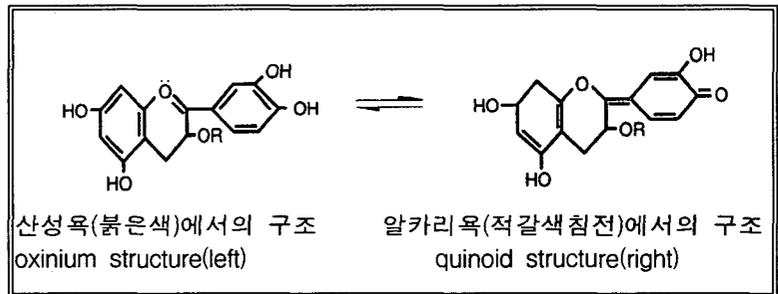


Fig. 5. 안토시아닌의 pH에 따른 화학적 구조.

3.4 염색, 매염 및 측색

염색, 매염 및 측색결과 염착은 상온 염색만으로 최대 염착량에 거의 도달하였으며, 염색 온도가 올라감에 염착량은 미세하게 증가하나, 안토시아닌의 분해로 인한 색상변화가 심하였다. 상온 염색에서 염색 시간에 따른 염착량 초기 30분내에 최대 염착량의 80%에 도달 하였으며, 시간이 경과 될수록 서서히 염착량이 증가하였다.

또한, 수세수의 pH에 따라, 염색이 완료된 시료라도, 수세수의 pH에 따라 자색에서 짙은 갈색으로 변화가 심하였다.

각 소재에 따른 염착성은 폴리아미드> 아세테이트> 실크> 면> 아크릴> 폴리에스테르 순으로 나타났으며, 색농도(K/S값)는 폴리아미드가 폴리에스테르의 10배 이상 높게 나타났다.

3.5 피염물의 견뢰도 측정

욕비 1:10, 온도 30℃, 시간 30min, pH-0.80의 염색 조건으로 염색한 염색물의 견뢰도는 일광견뢰도와 세탁견뢰도는 3~4급 정도로 양호 하였으나, 드라이크리닝견뢰도, 마찰견뢰도 4~5급 이상으로 우수하였다.

4. 결론

본 연구에서는 검정콩 함유 안토시아닌에 대한 연구로서, 검정콩 함유 기능성 천연 안토시아닌의 분리와 동정 및 색소 추출물에 의한 각종 섬유 염색성 및 견뢰도를 조사 하였으며, 연구방법으로는 검정콩 함유 안토시아닌을 이용하여 검정콩 함유 안토시아닌의 성분에 대한 분석을 실시하고, 다섬교직포에 각각 시간 및 온도, pH 조건에 따른 염색방법과 액비 0.3%농도의 알루미늄 (KAl(SO₄)₂ 12H₂O), 철(FeSO₄), 구리(CuSO₄), 주석(SnCl₂), 티탄(TiCl₄) 금속염으로 후매염 처리하여 Table면색의 변화를 측정하였고, 피염물의 견뢰도 등을 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 검정콩 함유 안토시아닌을 추출, 정제, 색소특성분석은 검정콩의 종피를 1% HCl-MeOH 용액으로 추출하여 안토시아닌을 얻어 실시하였으며, 검정콩 종피의 안토시아닌 추출물은 540nm의 스펙트럼 영역에서 최대흡수 파장을 나타내며, 280nm의 스펙트럼 영역에 특이 최대 흡수 영역이 하나 더 존재하고 있음을 관찰할 수 있었는데 이 미지의 물질은 분광학적 특징으로 보아 flavonol계열의 물질에 해당되는 것으로 판단되었다.
2. 검정콩 종피에서 추출된 안토시아닌의 PH에 따른 안정성은 중성일 때는 보라색 이었다가, 산성과 만나면 붉은색, 염기성이면 푸른색을 띤다.
또한 pH가 높아질수록 용해성이 감소하여 침전을 형성한다. 이는 안토시아닌의 구조적 특성에 의해 비롯되며, pH변화에 따라 색상이 변화하는 지시약적인 성격을 나타낸다.
3. 검정콩 함유 안토시아닌의 염색성은 먼저 염욕의 pH(-0.80~12)에 따라, 강산성에서 강알칼리로 갈수록 색농도는 증가되나, 자색→질은 자색→질은 갈색으로 색상이 어두워 졌으며, 염색온도(30℃~130℃)가 높아짐에 따라, 농도는 점차적으로 증가하나, 자색→질은 자색→질은 갈색으로 색상이 어두워 졌다.
4. 염착은 상온 염색만으로 최대 염착량에 거의 도달하였으며, 염색 온도가 올라감에 염착량은 미세하게 증가하나, 안토시아닌의 분해로 인한 색상변화가 심하였다. 상온 염색에서 염색 시간에 따른 염착량 초기 30분내에 최대 염착량의 80%에 도달 하였으며, 시간이 경과 될수록 서서히 염착량이 증가하였다.
5. 수세수의 pH에 따라, 염색이 완료된 시료라도, 수세수의 pH에 따라 자색에서 질은 갈색으로 변화가 심하였다.
6. 각 소재에 따른 염착성은 폴리아미드> 아세테이트> 실크> 면> 아크릴> 폴리에스테르 순으로 나타났으며, 색농도(K/S값)는 폴리아미드가 폴리에스테르의 10배 이상 높게 나타났다.
7. 욕비 1:10, 온도 30℃, 시간 30min, pH-0.80의 염색 조건으로 염색한 염색물의 견뢰도는 일광견뢰도와 세탁견뢰도는 3~4급 정도로 양호 하였으나, 드라이크리닝견뢰도, 마찰견뢰도 4~5급 이상으로 우수하였다.