

애기똥풀 추출물을 함유하는 PVA 나노섬유 제조 및 특성

Fabrication and Characteristics of *Chelidonium majus* Extracts Embedded Electrospun PVA Nanofiber

최형열·이정순*

충남대학교 의류학과

Choi, Hyeong Yeol·Lee, Jung Soon*

Dept. of Clothing & Textiles, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Abstract

The purpose of this study was to determine whether addition of polyvinyl alcohol (PVA) to *Chelidonium majus* distilled water and ethanol extract could produce hybrid nanofiber through electrospinning process. The electrospinning process used PVA concentration at 12 wt%, voltage of 10 kV, and a tip to collector distance of 15 cm. Total polyphenol and total flavonoid contents were measured in order to verify the antioxidant activity of *Chelidonium majus* extract. The morphology of *Chelidonium majus*/PVA nanofibers produced through electrospinning was confirmed through scanning electron microscope (SEM). Coupling between *Chelidonium majus* extract and PVA molecule was identified via fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. Total polyphenol contents of distilled water extract and ethanol extract were 38.4 mg/g and 60.58 mg/g, respectively. Total flavonoid contents of distilled water extract and ethanol extract were 14.88 mg/g and 52.82 mg/g, respectively. The diameter of the PVA nanofiber was about 250 nm. After *Chelidonium majus* extract was added, the diameter of nanofiber was increased to be over 400 nm. As the concentration of *Chelidonium majus* extract was increased, the diameter of *Chelidonium majus*/PVA nanofiber also was also increased. Without beads and incomplete spinning forms, the nanofibers were evenly spun. Hydrogen bond between *Chelidonium majus* extract and PVA and subsequent reduction in the degree of crystallization, melting point, and thermal capacity were confirmed by FT-IR, XRD, and DSC analysis. These results demonstrated that nanofiber could be produced after molecular binding is completed.

Keywords: PVA, *Chelidonium majus*, distilled water extract, ethanol extract, nanofiber

I. 서론

생활수준의 향상, 건강에 대한 관심으로 인체에 무해하고, 친환경적인 제품에 대한 수요가 증가함에 따라 천연물은 다양한 산업에서 사용되어지고 있다. 특히 식물로부터

추출한 천연물은 항균성, 항산화 작용이 뛰어나 식품산업과 의약품산업에서는 식품 보존제, 화장품, 의약품 등의 개발에 응용되어 제품화가 활발히 이루어지고 있다(Yu et al, 2010). 한편 섬유산업에서 천연 추출물의 응용은 천연 추출물이 가지는 은은한 색감발현으로 주로 천연염색 분야에서 응용되고 있다(Park et al, 2002). 최근 천연염색은 응용적

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2014R1A1A3A04049595)

* Corresponding author: Lee, Jung Soon

Tel: +82-42-821-6800, Fax: 042- 821-8887

E-mail: jungsoon@cnu.ac.kr

© 2016, Korean Association of Human Ecology. All rights reserved.

물에 대한 염색성의 확인 이외에 염색된 직물의 항균성, 소취성, 방미성, 항아토피성 등의 기능성을 확인하는 연구로 확대되고 있다(Nam & Lee, 2013; Sa et al., 2013; Kim & Shin, 2010). 그러나 섬유산업에서 천연 추출물의 활용성과 유용성을 극대화하기 위해서는 단순히 염색성과 그 기능성 확인이라는 연구 분야에 머무르지 않고, 천연 추출물의 이용이 가능한 미립화, 나노화, 분산화 및 유용한 소재의 복합화 등 다양한 분야로의 응용 연구가 필요하다.

나노섬유는 고분자물질에 전압공급장치를 사용하여 전압을 가하면 전기장에 의해 콜렉터에 쌓여 서로 얽혀 부직포형태로 만들어지는 섬유로 큰 표면적에 비해 나노사이즈의 기공크기와 이로 인한 다공성, 초박막·초경량의 특성을 갖는 등 많은 응용가능성을 가진 섬유이다(Youn & Lee, 2010; Lee et al., 2009a; Lee et al., 2009b). 이러한 나노사이즈의 기공크기는 황사나 미세먼지를 막는 마스크 제조분야, 세균의 침투를 막는 방진복과 같은 보호의류에 적용하는 등 필터 분야에서 다양하게 산업화가 이루어지고 있으며, 전도성 물질과 혼합하여 전지기반 산업에도 응용되어지고 있다. 의료용 산업분야에서는 무독성, 생체친화적인 고분자를 사용하여 신체에 닿는 붕대나, 신장투석막 같은 의료용기기의 구성물에 이용되어지고 있다(Shah et al., 2014; Sawicka & Gouma, 2006; Xie et al., 2008). 나노섬유의 제조는 고분자의 단일물질 전기방사가 아니라 고분자와 유/무기물을 혼합한 하이브리드 나노섬유 연구로 발전되고 있는데 특히 황사, 미세먼지, 메르스 등 다양한 사회위험요소의 발현으로 면역강화 기능성, 항균성, 항산화성과 같은 건강지향성 천연 유기물 혼합 나노섬유 연구에 대한 관심이 증대되고 있다. 천연 유기물을 활용한 복합 나노섬유 연구로는 세포의 노화억제 및 활성화, 질병을 억제하는 면역력강화 기능 등이 있는 키토산을 갑각류의 껍데기로부터 추출하여 polyvinyl alcohol (PVA) 복합 나노섬유를 만드는 연구(Koosha et al., 2015; Chauhan et al., 2014; Duan et al., 2006), 잣나무 부산물 중 피톤치드를 PVA와 혼합하여 창상피복재 내 치료용 조성물로서의 이용가능성을 알아본 연구(Kim & Lee, 2015), 천연항균물질인 폴리페놀 6종을 함유하는 Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate(PHBV) 나노섬유를 제조하여 항균성을 확인한 연구(Kim et al., 2009) 등이 있다.

전국의 산지나 주변에서 쉽게 찾아볼 수 있는 애기똥풀(*Chelidonium majus*)은 알칼로이드의 한 종류인 베르베린이라고 하는 색소성분을 포함하고 있어 천연염색 염재로 이

용이 가능하며(Choi & Lee, 2015), Bugatti, Han, Tábořská의 연구에 따르면(Then et al., 2000) 애기똥풀은 소염, 항균, 항바이러스, 항진균, 항종양 등에 탁월한 효과를 가지는 것으로 알려진 chelidionine, chelerythrine, coptisine, sanguinarine, berberine 등의 알칼로이드 성분을 포함하고 있어(Gadzikowska & Gryniewicz, 2001; Colombo & Bosisio, 1996), 의약품이외에 기능성 미용제품 개발에 응용이 가능하다(Jung et al., 2011; Woo et al., 1996).

애기똥풀은 한방에서 사용하는 약용식물에 비하여 상당히 많은 페놀성 물질과 플라보노이드를 함유하고 있는데(Jung et al., 2011) 폴리페놀과 플라보노이드는 일반적으로 모든 식용 및 비식용 식물에서 존재하며, 다양한 연구를 통해 생물학적으로 항산화 효과를 갖는 것이 보고되어 있다(Kähkönen et al., 1999; Van Acker et al., 1996). 폴리페놀은 식물에 함유된 화학물질로 그 종류는 수천가지가 넘으며, 식물이 외부의 병원균과 기타 침입자들로부터 스스로를 지킬 수 있게 하는 작용을 하고, 폴리페놀이 인체의 몸에 흡수되면 활성 산소를 저해하는 효과와 항산화작용을 한다(Papuc et al., 2012). 플라보노이드는 식물체 내에서 노란색 계통의 색소로 존재하고, 가을에 붉은색을 띠게 하는 기능을 하며 항산화 작용 외에도 항균, 항암, 항염증 활성작용 등이 보고되어 있어 산업 전반적으로 그 관심이 대두되고 있다(Heim et al., 2002; Winkel-Shirley, 2001; Zhishen, et al., 1999).

따라서 본 연구에서는 다양한 약리적 효과 및 항산화 효과가 있는 애기똥풀을 증류수와 에탄올을 이용하여 추출하고, 친수성이 강한 수용성 중합체로, 뛰어난 생체적합성과 생분해성으로 인해 다양한 바이오산업에서도 사용되어지고 있는(Park et al., 2010; Koski et al., 2004) PVA에 첨가, 혼합하여 식물성 천연물과 고분자를 혼합한 천연물질 함유 나노섬유 부직포를 개발하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시료 및 시약

시료로 사용한 애기똥풀은 2014년 7월 경북 영천시에서 채집되어 줄기, 잎, 꽃잎 부분을 15일 간 자연상태에서 건조시킨 것을 한약재상에서 구입하여 사용하였다. 애기똥풀의 추출의 용매로 3차 증류수, 99% 에탄올을 각각 사용하여 추출하였으며, 증류수 추출 방법으로

는 애기똥풀과 증류수를 액비 1:10으로 하여 100 °C에서 60분간 2회 추출하였고, 에탄올 추출방법으로는 시료와 용매를 액비 1:10으로 하여 상온에서 48시간 침지하여 1회 추출하고 침전물이 없을 때까지 여과지로 3회 여과한 후, 증류수 추출물은 회전증발농축기(RV10, IKA®, Germany)를 이용하여 온도 100 °C, 회전속도 180 rpm으로, 에탄올 추출물은 온도 60 °C, 회전속도 180 rpm으로 감압농축 후 진공, 건조하여 얻어진 고형물을 실험재료로 사용하였다(Choi & Lee, 2015).

전기방사 시 사용할 고분자는 PVA로 PVA217(degree of hydrolysis=88%, degree of polymerization=1700)을 Kuraray Co. 에서 구입하여 사용하였다.

2. 총 폴리페놀 함량 및 총 플라보노이드 함량 측정

애기똥풀 추출물의 총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis법을 변형하여 측정하였다(Swain & Hillis, 1959). 애기똥풀 추출물을 1 mg/mL 농도로 희석한 0.2 mL를 폴린 데니스 요산시약 0.2 mL와 혼합하여 3분간 실온에서 반응시킨 후, 10% 탄산나트륨 3 mL를 가하여 혼합하고 암실에서 1시간 반응시켰다. 반응시킨 시료를 자외-가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer, S-3100, Shinco, Korea)를 사용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 탄닌산(Sigma aldrich Co, USA)을 증류수에 녹여 31.25, 62.5, 125, 250 µg/mL 용액이 되도록 만들어 표준곡선을 이용하여 구하였다. 총 플라보노이드 함량은 Nieva Moreno의 방법을 변형하여 측정하였다(Moreno et al., 2000). 애기똥풀 추출물을 80% 에탄올 10 mg/mL 농도로 희석한 0.1 mL를 80% 에탄올을 0.4 mL와 혼합 후, 10% 질산알루미늄 용액 0.1 mL와 1 M의 아세트산 칼륨 용액 0.1 mL, 그리고 80% 에탄올 4.7 mL를 가하여 혼합하고 40분 간 반응시켰다. 반응시킨 시료를 자외-가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer, S-3100, Shinco, Korea)를 사용하여 흡광도 410 nm에서 측정하였다. 총 플라보노이드 함량은 퀘르세틴(Sigma aldrich Co, USA)을 증류수에 녹여 62.5, 125, 250, 500 µg/mL 용액이 되도록 만들어 표준곡선을 이용하여 구하였다.

3. 방사용액 제조와 점도측정

PVA 방사용액은 증류수에 12 wt%의 중량비로 용해하

여 제조하였다. 애기똥풀/PVA 방사용액의 제조는 추출물과 증류수를 1:1 비율로 용해한 애기똥풀 증류수 추출물을 0.25, 0.5, 1.5, 2.5 wt% 중량비로, 추출물과 에탄올을 1:9의 비율로 용해한 에탄올 추출물은 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2 wt% 중량비로 첨가하여 교반한 후 초음파 처리를 1시간 하고 다시 충분히 교반하여 방사용액을 제조하였다. 제조한 방사용액의 점도는 점도계(Viscometer, SV-10, A&D Co. Ltd., Japan)를 사용하여 측정하였다.

4. 전기방사

나노섬유를 제조하기 위하여 0-40 kV의 전압 조절이 가능한 고전압 공급장치(DC High voltage power supply, CPS-40K03, (주)청파EMT, Korea)를 사용하여 예비실험을 통해 12 wt% PVA 나노섬유의 형태가 고르게 제조된 10 kV 전압 과 방사거리(Tip to collector distance, 이하 TCD) 15 cm 조건으로 전기방사 하였다.

5. 나노섬유의 형태측정(SEM)

제조된 나노섬유의 평균직경과 표준편차를 확인하기 위하여 주사전자현미경(Cold type Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4800, Hitachi, Japan)측정을 통해 전기 방사된 나노섬유의 표면특성을 분석하였고, 나노섬유의 평균직경과 표준편차는 이미지 분석 프로그램(Image Processing and Analysis, ImageJ, NIH, USA)을 이용하여 측정하였다.

6. 나노섬유의 적외선 흡수 스펙트럼(FT-IR)

제조된 나노섬유의 PVA와 애기똥풀 추출물 간 상호작용을 확인하기 위하여 나노섬유의 표면을 반사 적외선 분광기(FT-IR Spectrophotometer, ALPHA-P, Bruker, Germany)를 이용하여 측정하였다.

7. 나노섬유의 X-ray 회절 스펙트럼(XRD)

제조된 나노섬유의 PVA와 애기똥풀 추출물의 두 분자간 결정구조 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 고분해능 X-선 회절분석기(High Resolution X-ray Diffractometer, Bruker AXS, Germany)를 사용하여 나노섬유의 표면을 측정하였다. 측정조건은 X-ray tube로 Cu

K α 를 사용하여 40 kV, 40 mA의 조건으로 조사하였다. Diffractogram은 10-60°의 범위의 2 θ 를 Stepsize 0.5°/sec의 속도로 측정하였다.

9. 나노섬유의 열특성(DSC)

제조된 나노섬유의 PVA와 애기똥풀 추출물 간 열적거동을 확인하기 위하여 열분석기(Thermal Analyzer, TGA/DSC 1, Mettler-Toledo, Korea)를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 질소가스 분위기에서 승온속도 10 °C/min. 온도 25-250 °C까지의 열용량변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 애기똥풀 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

애기똥풀을 증류수와 에탄올로 각각 추출한 추출물의 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량을 측정한 결과를 <Table 1>에 나타냈다. 증류수 추출물의 총 폴리페놀 함량은 38.4 mg/g, 에탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량은 60.58 mg/g으로 측정되었고, 증류수 추출물의 총 플라보노이드 함량은 14.88 mg/g, 에탄올 추출물의 총 플라보노이드 함량은 52.82 mg/g으로 측정되었다. 기존의 선행연구(Jung et al., 2011)에서는 애기똥풀 추출물의 총 폴리페놀의 함량은 80°C의 열수 환류 추출 시 17.48 mg/g, 가압 열수 추출 시 72.84 mg/g, 60°C 에탄올 환류 추출 시 14.43 mg/g, 총 플라보노이드 함량은 80°C의 열수 환류 추출 시 8.79 mg/g, 가압 열수 추출 시 16.17 mg/g, 60°C 에탄올 환류 추출 시 15.69 mg/g 로 보고되어있어 본 연구결과의 경향과는 차이가 있었다. 이 같은 차이는 추출방법에서 차이뿐만 아니라 식물의 생장에 있어 계절의 영향에 따른 채취시기와 추출 시 꽃, 줄기, 잎, 뿌리 등 부위별

함량의 차이에 의해 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량의 차이가 생긴 것으로 사료된다(Choi et al., 2008). 그러나 애기똥풀 증류수 추출물의 총 폴리페놀 함량은 약용식물 20종의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량을 측정 한 선행연구와 비교해 볼 때 가장 높은 음양각의 81.20±0.65 mg/g보다는 낮으나 여섯 번째로 함량이 높은 감초의 34.60±0.54 mg/g 보다는 높게 나타났다. 또한 총 플라보노이드 함량은 가장 높은 감초의 35±1.06 mg/g보다는 낮으나 여덟 번째로 함량이 높은 칩의 15.20±0.25 mg/g와 비슷한 수준으로 비교적 높은 함량을 나타내었다. (Kim et al., 2004). 따라서 애기똥풀 추출물을 나노섬유 제조에 활용할 경우 상처치료용 밴드나 마스크, 의료용기구 조성물 등에 활용가능성을 기대해 볼 수 있을 것이라 사료된다.

2. 애기똥풀/PVA 방사용액의 점도 및 나노섬유 형태

애기똥풀/PVA 나노섬유를 제조하기 위하여 PVA의 농도를 12 wt%로 하여 준비된 방사용액에 애기똥풀 증류수 추출물의 농도를 0.25, 0.5, 1.5, 2.5 wt% 로, 애기똥풀 에탄올 추출물은 농도는 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2 wt% 로 달리하여 첨가하여, 방사전압 10 kV, 방사거리 15 cm 조건 하에 주사기에 용액을 주입한 뒤 전기방사 하였다. 애기똥풀 추출물의 농도별로 균일하고 안정적인 섬유를 형성하는 조건을 확인하기 위해 방사용액의 점도와 나노제조 된 섬유의 직경과 표준편차를 <Table 2>와 <Table 3> 에 나타내었고, 전기방사 된 나노섬유의 SEM 이미지를 [Figure 1]과 [Figure2]에 나타내었다.

애기똥풀 증류수 추출물의 첨가량이 1.5 wt% 이상일 때, 에탄올 추출물의 첨가량이 1 wt% 이상일 때 점도가 낮아졌는데, 이는 애기똥풀 증류수 추출물을 증류수로 1:1의 무게비로 희석하고, 애기똥풀 에탄올 추출물은 에탄올로 1:9의 무게비로 희석한 후 사용하였기 때문에 애기똥

<Table 1> Contents of total polyphenolic and flavonoid compounds in *Chelidonium majus* extracts.

Extracts	Polyphenol(mg/g)	Flavonoid(mg/g)
Distilled water extracts	38.40±3.30 ¹⁾	14.88±0.92
Ethanol extracts	60.58±10.95	52.82±1.23

1) mean±SD

(Table 2) Changes in viscosity and surface tension of PVA solution and nanofiber diameter according to the concentration of *Chelidonium majus* distilled water extracts

<i>Chelidonium majus</i> conc.(wt%)	Viscosity (cP)	Diameter of nanofiber (nm)
0	1,040±40 ¹⁾	258.6±47.2
0.25	1,252±31	450.8±55.0
0.5	1,257±12	488.6±91.8
1.5	1,180±56	516.3±136.2
2.5	1,035±64	520.3±80.7

1) mean±SD

(Table 3) Changes in viscosity and surface tension of PVA solution and nanofiber diameter according to the concentration of *Chelidonium majus* distilled water extracts

<i>Chelidonium majus</i> conc. (wt%)	Viscosity (cP)	Diameter of nanofiber (nm)
0	1,040±40 ¹⁾	258.6±47.2
0.1	1,378±29	434.5±114.5
0.3	1,326±17	448.1±55.4
0.5	1,442±23	440.2±84.9
1	1,230±30	444.6±56.6
2	1,162±20	592.5±70.8

1) mean±SD

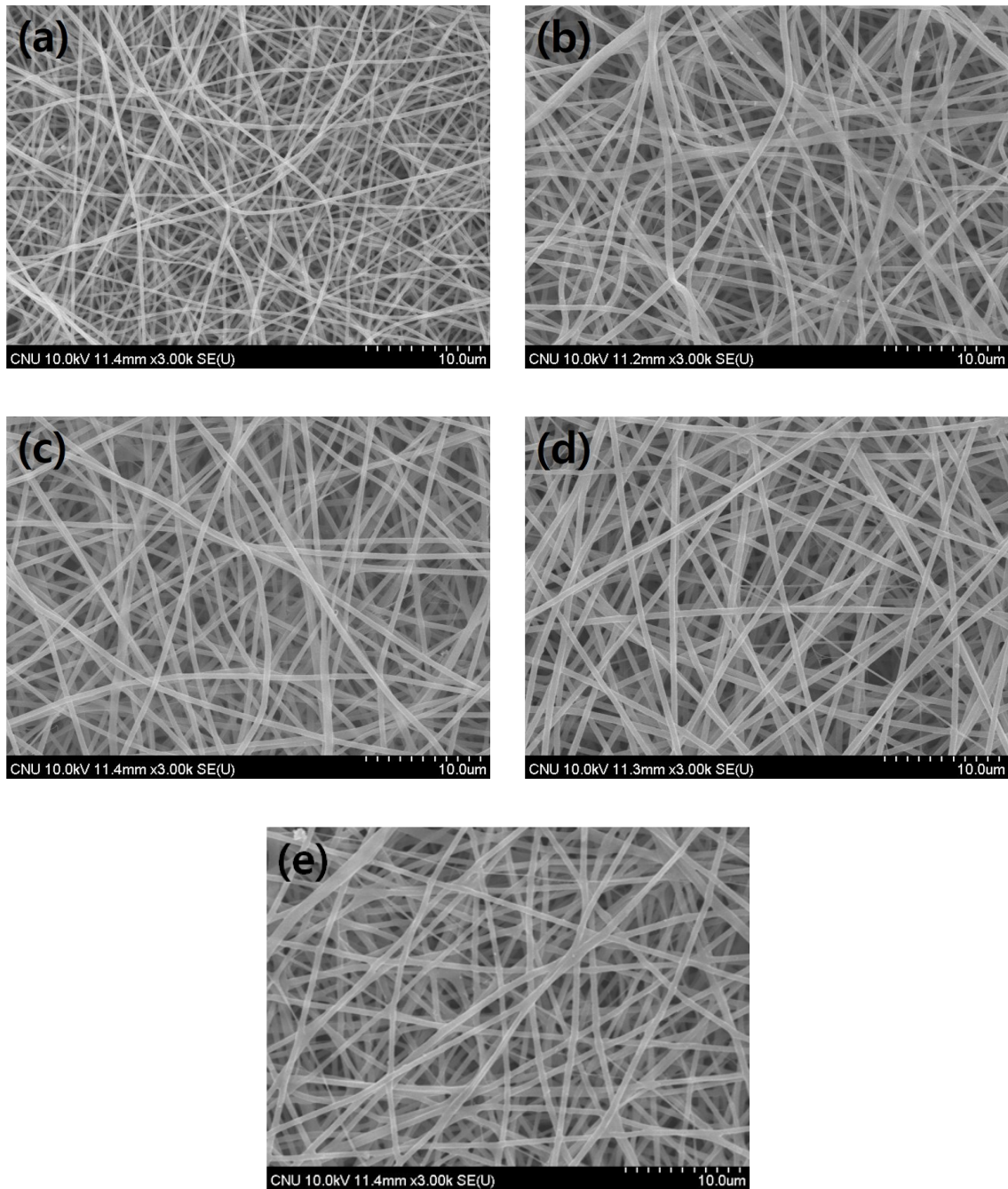
풀 증류수 추출물을 첨가할수록 증류수의 양과 에탄올이 증가하여 PVA의 농도가 미량씩 감소하여 낮아지는 경향이 있어 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 제조된 나노섬유의 직경은 애기똥풀 추출물이 첨가되지 않았을 때는 250 nm 수준이었으나, 애기똥풀 추출물의 함유되면서 직경이 400 nm 이상의 수준을 보여주며, 농도가 증가할수록 직경과 직경 간 편차가 증가하였다.

일반적으로 고분자에 추출물의 함량이 일정 이상 증가하면 섬유에 비즈가 생기거나 전기방사가 되지 않을 수 있는데, 향나무 에탄올 추출물의 경우 1.5% 농도 첨가에서는 비즈가 생겼으며 2.5% 농도 첨가에서 전기방사가 불가능하였다(Kim et al., 2015). 그러나 애기똥풀 추출물이 첨가된 나노섬유의 SEM 이미지를 확인해보면 제조된 나노섬유는 애기똥풀 증류수 추출물 함량이 2.5 wt%, 애기똥풀 에탄올 추출물 함량이 2 wt% 첨가된 나노섬유까지 모두 완전한 섬유를 형성하였다.

3. 애기똥풀/PVA 나노섬유의 적외선 흡수 스펙트럼

애기똥풀 증류수 추출물과 애기똥풀 에탄올 추출물로 각각 제조한 나노섬유 표면의 FT-IR 스펙트럼 비교하여 측정된 결과를 [Figure 3]과 [Figure 4]에 나타내었다.

PVA를 단독 방사한 나노섬유의 흡수밴드는 OH기의 신축 진동(stretching vibration)에 의한 피크가 3,323 cm⁻¹에서, CH₂의 비대칭 늘임진동(asymmetric stretching)과 대칭 늘임 진동(symmetric stretching)에 의한 피크가 각각 2,938 cm⁻¹과 2,912 cm⁻¹에서, OH기의 굽힘진동(bending vibration)과 CH₂의 세로 흔들림 진동(wagging vibration)이 1,426 cm⁻¹에서, PVA의 결정질에 의한 CO의 신축진동(stretching vibration)에 의한 피크가 1,091 cm⁻¹에서, PVA의 비결정질에 의한 OH기의 굽힘 진동과 CO의 신축진동(stretching vibration)에 의한 피크가 1,026 cm⁻¹에서, CH₂의 굽힘 진동에 의한 피크가 946 cm⁻¹에서, CH의 가로흔들림 진동(rocking vibration)이 846 cm⁻¹에서 나타났다. 이는 PVA 방사용액이 전압이 걸리는 전기방사 공정 하에서

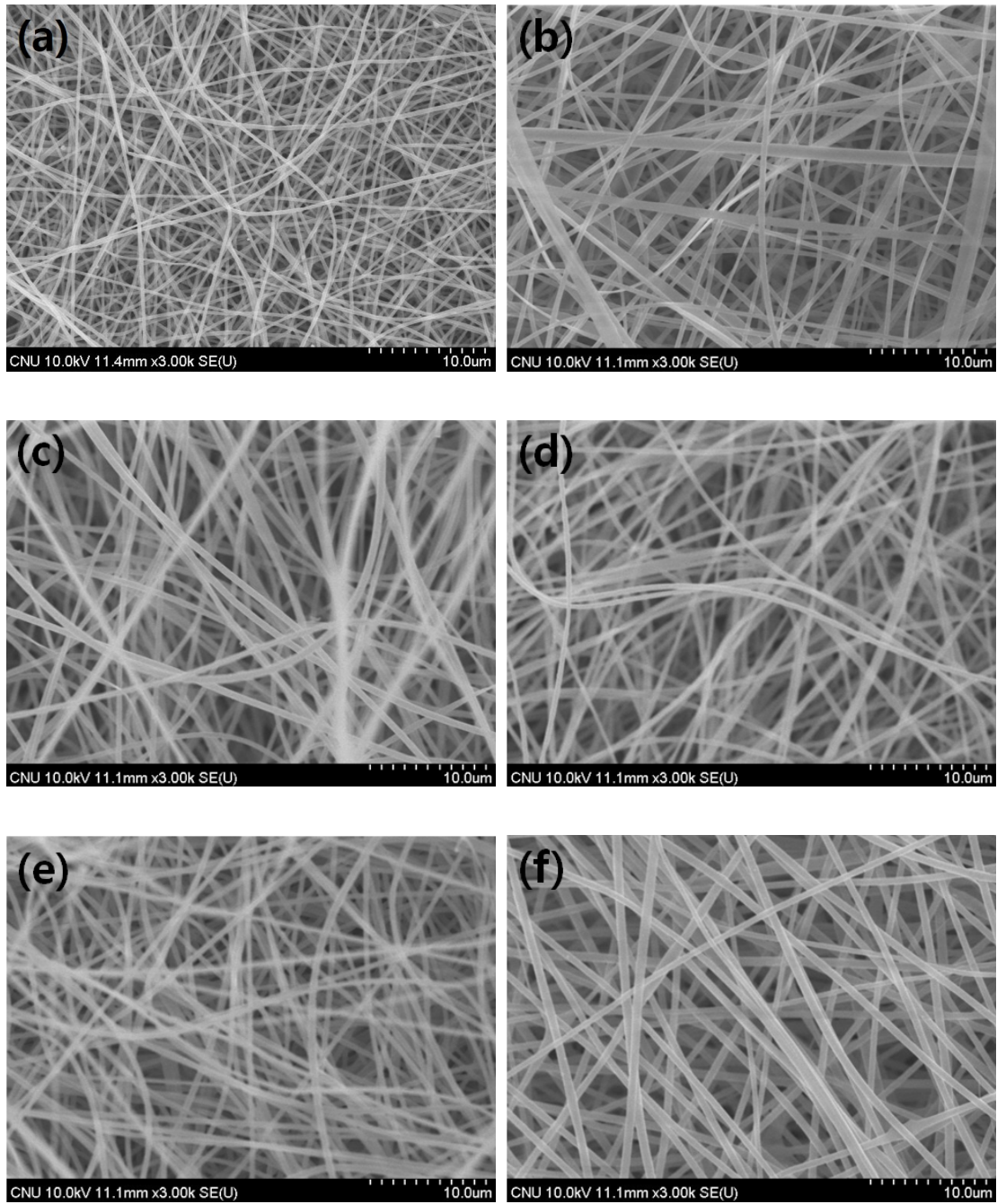


[Figure 1] SEM images of PVA nanofiber after adding *Chelidonium majus* distilled water extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.25 wt%, (c) 0.5 wt%, (d) 1.5 wt%, (e) 2.5 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)

제조된 나노섬유가 성분의 변화 없이 완성되었음을 보여 준다(Kim et al, 2008).

[Figure 3]의 애기똥풀 증류수 추출물을 농도별로 첨

가하여 방사한 나노섬유에서는 애기똥풀 추출물 농도가 증가할수록 OH기의 신축진동에 의한 피크가 $3,323\text{ cm}^{-1}$ 에서 $3,287\text{ cm}^{-1}$ 로 피크가 낮은 쪽으로 이동하였고,

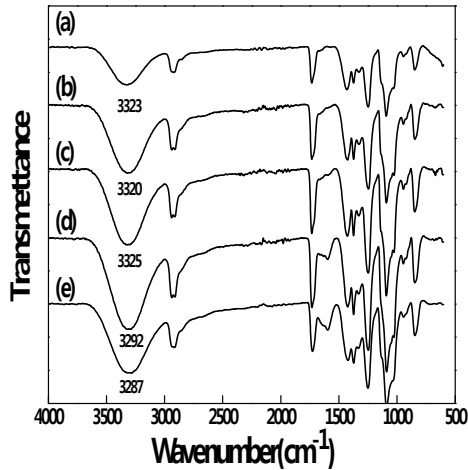


[Figure 2] SEM images of PVA nanofiber after adding *Chelidonium majus* ethanol extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 1 wt%, (f) 2 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)

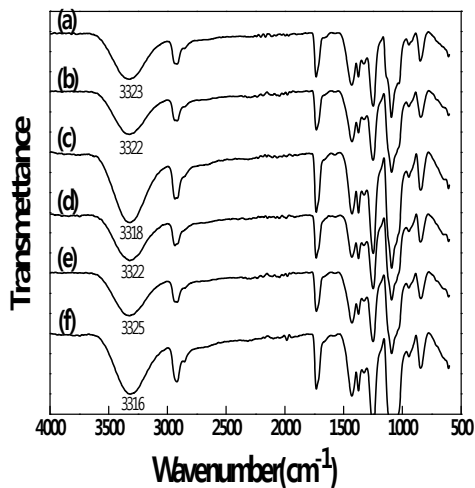
[Figure 4]에서도 애기똥풀 에탄올 추출물 농도가 증가할수록 OH기의 신축진동에 의한 피크가 $3,323\text{ cm}^{-1}$ 에서 $3,316\text{ cm}^{-1}$ 로 피크가 낮은 쪽으로 이동하였다. 일반적으로

수소결합은 신축진동의 피크가 더 낮은 곳으로 이동하는 원인이 된다(Martínez-Camacho, 2010; Kim et al., 2013). 이는 PVA와 애기똥풀 추출물의 분자 간 수소결합

이 일어난 것을 의미한다.



[Figure 3] FT-IR spectra of PVA nanofiber after adding Chelidonium majus distilled water extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.25 wt%, (c) 0.5 wt%, (d) 1.5 wt%, (e) 2.5 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)



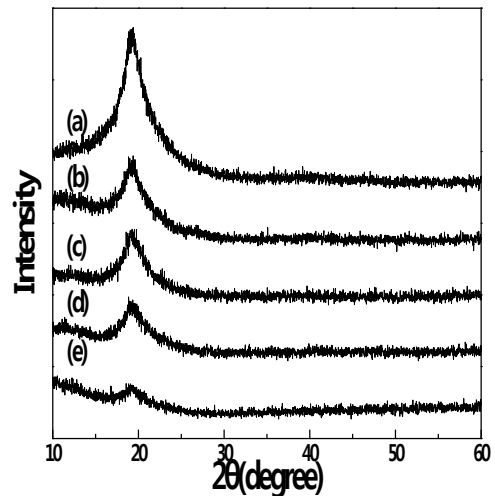
[Figure 4] FT-IR spectra of PVA nanofiber after adding Chelidonium majus ethanol extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 1 wt%, (f) 2 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)

3. 애기똥풀/PVA 나노섬유의 X-ray 회절 스펙트럼

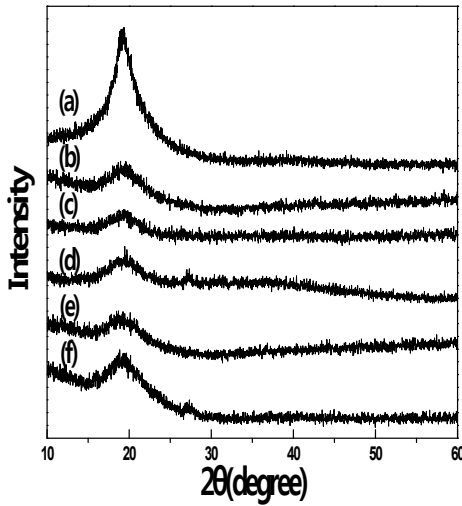
애기똥풀 증류수 추출물과 애기똥풀 에탄올 추출물로 각각 제조한 나노섬유 표면의 X-ray Diffractometer(XRD) 스펙트럼을 비교하여 측정된 결과를 [Figure 5]와 [Figure 6]에 나타내었다.

두 종류의 나노섬유 모두 PVA의 특정 피크가 19° 근처에서 나타난 것을 확인할 수 있었고, 애기똥풀 추출물의 함량이 증가할수록 PVA의 특정피크가 감소하거나 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 PVA와 애기똥풀 추출물 사이에서 수소결합의 내부, 외부 분자 간 결합이 이뤄지는 현상에 의해 결정화에 기여하는 PVA의 분자량이 줄어들기 때문이다(Kim & Yeum, 2011).

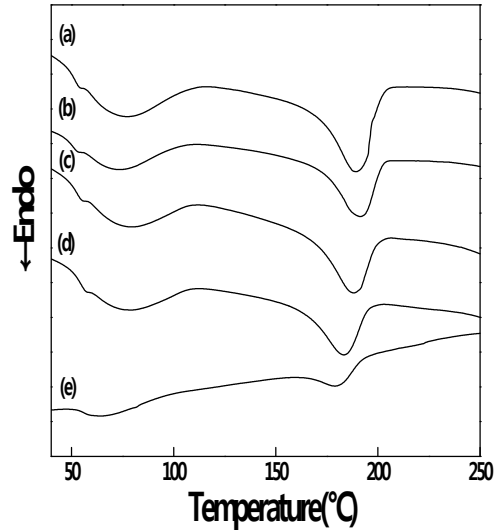
위와 같은 결과들은 PVA 분자와 애기똥풀 추출물 분자 간 상호작용에 의해 두 애기똥풀 추출물을 함유한 PVA 방사용액의 혼합이 이루어진 상태에서 방사가 된 것을 확인할 수 있다.



[Figure 5] XRD patterns of PVA nanofiber after adding Chelidonium majus distilled water extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.25 wt%, (c) 0.5 wt%, (d) 1.5 wt%, (e) 2.5 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)



[Figure 6] XRD patterns of PVA nanofiber after adding Chelidonium majus ethanol extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 1 wt%, (f) 2 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)



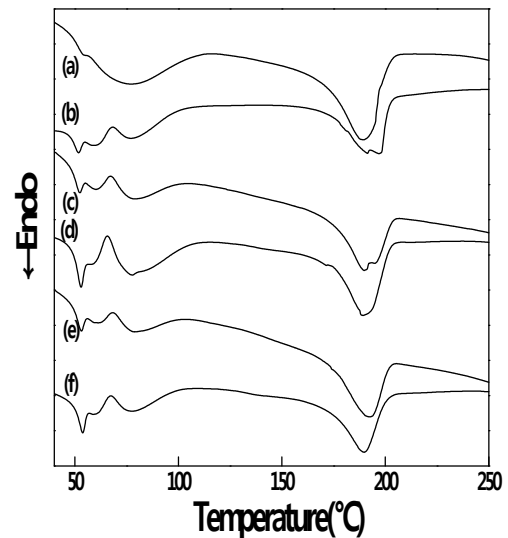
[Figure 7] DSC curves of PVA nanofiber after adding Chelidonium majus distilled water extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.25 wt%, (c) 0.5 wt%, (d) 1.5 wt%, (e) 2.5 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)

4. 애기똥풀/PVA 나노섬유의 열특성

애기똥풀 증류수 추출물과 애기똥풀 에탄올 추출물로 각각 제조한 나노섬유의 시차주사 열분석(Differential scanning calorimetry, DSC)한 결과를 비교하여 [Figure 7]과[Figure 8], <Table 4>와 <Table 5>에 각각 나타내었다.

PVA를 단독 방사한 나노섬유의 유리전이온도(T_g)는 77.19°C , 녹는점(T_m)은 189.26°C 이었다. 애기똥풀 증류수 추출물을 함유하여 제조한 나노섬유는 애기똥풀 추출물의 함량이 증가할수록 유리전이온도와 녹는점, 나노섬유의 열분해에 필요한 열량(ΔH_m)이 감소하였으며, 애기똥풀 에탄올 추출물을 함유하여 제조한 나노섬유는 애기똥풀 에탄올 추출물이 함유되면서 유리전이온도는 50°C 수준에서 시작되었고, $50\text{-}70^\circ\text{C}$ 에서의 불안정한 유리전이 상태를 보였다. 또한 녹는점에는 큰 차이가 없어 두 분자간 결합을 설명할 수 없었으나, 열분해에 필요한 열량이 확실히 감소하는 것을 알 수 있었다.

위와 같은 결과는 결정화에 기여하는 PVA의 분자량이 애기똥풀 추출물의 분자 간 결합에 의해 줄어들기 때문인데, 이상의 DSC 분석 결과는 XRD 분석 결과를 뒷받침해 주는 근거이다(Jia et al., 2007).



[Figure 8] DSC curves of PVA nanofiber after adding Chelidonium majus ethanol extracts at different concentrations. (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 1 wt%, (f) 2 wt% (PVA solution concentration: 12 wt%, Voltage: 10kV and TCD: 15 cm)

〈Table 4〉 DSC data of PVA nanofiber prepared from *Chelidonium majus* distilled water extracts at different concentrations

<i>Chelidonium majus</i> conc.(wt%)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g}^{-1})$
0	77.19	189.26	69.27
0.25	73.38	191.22	45.06
0.5	79.04	187.88	44.23
1.5	78.84	183.24	41.55
2.5	64.35	178.96	28.76

〈Table 5〉 DSC data of PVA nanofiber prepared from *Chelidonium majus* ethanol extracts at different concentrations

<i>Chelidonium majus</i> conc.(wt%)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g}^{-1})$
0	77.19	189.26	69.27
0.1	51.82	196.81	50.40
0.3	52.30	189.56	47.29
0.5	52.97	189.10	48.92
1	53.13	191.88	46.71
2	53.64	189.78	41.36

IV. 결론

애기똥풀을 증류수와 에탄올 두 가지 용매로 하여 추출하여 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량을 측정하고, 추출한 애기똥풀 추출물을 PVA에 첨가하여 혼합하고, 전기방사를 통해 제조된 애기똥풀/PVA 나노섬유의 형태와 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 애기똥풀 증류수 추출물의 총 폴리페놀 함량은 38.4 mg/g, 애기똥풀 에탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량은 60.58 mg/g으로 측정되었고, 애기똥풀 증류수 추출물의 총 플라보노이드 함량은 14.88 mg/g, 애기똥풀 에탄올 추출물의 총 플라보노이드 함량은 52.82 mg/g으로 측정되었다.

2. 애기똥풀/PVA 나노섬유의 직경은 애기똥풀 추출물이 첨가되지 않았을 때는 250 nm 수준이었으나 애기똥풀 추출물이 첨가되면서 직경이 400nm 이상으로 증가하였다. 애기똥풀 추출물 첨가농도가 증가할수록 제조된 애기똥풀/PVA 나노섬유의 직경은 증가하였으나 불완전한 섬유상 없이 고르게 방사가 되었다.

3. FT-IR 분석으로 제조된 PVA 나노섬유가 성분의 변화 없이 완성되었음을 확인하였으며, 애기똥풀 추출물의 함량이 증가할수록 OH기의 신축진동에 의한 피크가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동하는 것으로 PVA와 애기똥풀 추출물 분자 간 수소결합이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

4. XRD 분석 결과, 제조된 나노섬유는 PVA의 특정 피크가 19° 근처에서 나타난 것을 확인할 수 있었고, 애기똥풀 추출물의 함량이 증가할수록 PVA의 특정피크가 감소하거나 변화하는 것을 알 수 있다.

5. DSC 분석 결과, 애기똥풀 추출물과 PVA 간 수소결합과 이로 인한 결정화도, 용융점, 열용량 감소를 확인하여 애기똥풀/PVA 나노섬유는 분자 간 결합이 이루어진 상태에서의 나노섬유가 제조됨을 확인하였다.

이상의 연구를 통해 애기똥풀 추출물을 PVA에 첨가하고, 전기방사공정을 통하여 애기똥풀/PVA 복합 나노섬유

를 제조할 수 있음을 확인했다. 그러나 본 연구에서는 애기똥풀 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량 측정을 통해 상처치료용 밴드나 마스크, 의료용기구 조성물 등에 활용가능성만을 제안하였으므로 실제 활용가능성을 확인할 수 있는 in vivo 연구로 확대할 후속연구가 필요할 것으로 사료된다.

주제어: PVA, 애기똥풀, 증류수 추출물, 에탄올 추출물, 나노섬유

REFERENCES

- Bugatti, C., Colombo, M. L., & Tomè, F. (1987). High-performance liquid chromatographic separation of quaternary alkaloids of *Chelidonium majus* L. roots. *Journal of Chromatography A*, 393(2), 312-316.
- Chauhan, D., Dwivedi, J., & Sankararamkrishnan, N. (2014). Novel chitosan/PVA/zerovalent iron biopolymeric nanofibers with enhanced arsenic removal applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(15), 9430-9442.
- Choi, H. Y., & Lee, J. S. (2015). Characteristics and Dyeability of *Chelidonium majus* var. asiaticum Extracts with Different Solvents. *Korean Journal of Human Ecology*, 24(6), 859-871.
- Choi, S. R., You D. H., Kim, J. Y., Park, C. B., Ryu, J. Kim, D. H., & Eun, J. S. (2008). Antioxidant and Antimicrobial Activities of *Artemisia capillaris* Thunberg. *Korean J. Medicinal Crop Science*, 16(2), 112-117.
- Colombo M. L., & Bosisio E. (1996). Pharmacological activities of *Chelidonium majus* L. (Papaveraceae). *Pharmacol Research*, 33, 127-134.
- Duan, B., Yuan X., Zhua, Y., Zhanga, Y., Lib, X., Zhang Y., & Yao, K. A nanofibrous composite membrane of PLGA - chitosan/PVA prepared by electrospinning. *European Polymer Journal*, 42(9), 2013-2022.
- Gadzikowska M., & Gryniewicz G. (2001). Commentary on the chromatographic retention of *Chelidonium* alkaloids. *Acta Chrom*, 11, 62-74.
- Han, L. F., Nowicky, W., & Gutmann, V. (1991). Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of tertiary and quaternary alkaloids from *Chelidonium majus* L. *Journal of Chromatography A*, 543, 123-128.
- Heim, K. E., Tagliaferro, A. R., & Bobilya, D. J. (2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationship. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13, 572-584.
- Jia, Y. T., Gong, J., Gu, X. H., Kim, H. Y., Dong, J., & Shen, X. Y. (2007). Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 403-409.
- Jung, H. M., Seo, S. J., Kim, J. B., Kim, N. W., & Joo, E. Y. (2011) The Study of Physiological Activities from *Chelidonium majus* var. asiaticum Extract. *Journal of Investigative Cosmetology*, 7(4), 359-366.
- Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., & Heinonen, M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(10), 3954-3962.
- Kim, E. H., Kim, H. G., & Kim, J. H. (2013). Preparation and Properties of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Zeolite. *Textile Science and Engineering*, 50(2), 132-138.
- Kim, E. Y., Baik, I. H., Kim, J. H., Kim, S. R., & Rhyu, M. R. (2004). Screening of the Antioxidant Activity of Some Medicinal Plants. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 36(2), 333-338.
- Kim, G. M., Asran, A. S., Michler, G. H., Simon, P., & Kim, J. S. (2008). Electrospun PVA/HAP nanocomposite nanofibers: biomimetics of mineralized hard tissues at a lower level of complexity. *Bioinspiration & biomimetics*, 3(4), 046003.
- Kim, I. K., & Yeum, J. H. (2011). Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl

- alcohol)/Waterborne Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Nanofibers. *Polymer(Korean)*, 35(6), 553-557.
- Kim, J., & Lee, K. Y. (2015). Evaluation of Korean Pine Byproduct Loaded Poly(vinyl alcohol)/Pectin Hydrogel for Wound Healing. *Polymer(Korea)*, 39(4), 543-549.
- Kim, J. H., Kim, I. S., & Lee, J. S. (2015). Fabrication of Electrospun Juniperus Chinensis Extracts loaded PVA Nanofibers. *Asian Textile Conference 13, Proceeding*, 134.
- Kim, S. H., & Shin, Y. S. (2010). Evaluation of clothing comfort and anti-atopy properties by human wear test-focused to inner wear natural dyed with bamboo charcoal. *Fashion & Textile Research Journal*, 12(1), 122-128.
- Kim, Y. J., Kim, S. N., Kwon, O. K., Park, M. R., Kang, I. K., & Lee, S. G. (2009). Preparation and Characterization of Electrospun Nanofibers Containing Natural Antimicrobials. *Polymer(Korea)*, 33(4), 307-312.
- Koosha, M., Mirzadeh, H., Shokrgozarb, M. A., & Farokhib, M. (2015). Nanoclay-reinforced Electrospun Chitosan/PVA Nanocomposite Nanofibers for Biomedical Applications. *RSC Advances*, 5, 10479-10487.
- Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58, 493 - 497.
- Lee, S. M., D. Kimura, A. Yokoyama, Lee, K. H., Park, J. C., & Kim, I. S. (2009a). The Effects of Laundering on the Mechanical Properties of Mass-produced Nanofiber Web for Use in Wear. *Textile Research Journal*, 79(12), 1085-1090.
- Lee, S. M., D. Kimura, A. Yokoyama, Lee, K. H., Park, J. C., & Kim, I. S. (2009b). The Effect of Laundering on the Thermal and Water Transfer Properties of Mass-produced Laminated Nanofiber Web for Use in Wear. *Textile Research Journal*, 80(2), 99-105.
- Martínez-Camacho, A. P., Cortez-Rocha, M. O., Ezquerro-Brauer, J. M., Graciano-Verdugo, A. Z., Rodríguez-Félix, F., Castillo-Ortega, M. M., Yépiz-Gómez M.S., & Plascencia-Jatomea, M. (2010). Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. *Carbohydrate Polymers*, 82, 305-315.
- Moreno, M. I. N., Isla, M. I., Sampietro, A. R., & Vattuone, M. A. (2000). Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. *Journal of ethnopharmacology*, 71(1), 109-114.
- Nam, K. Y., & Lee, J. S. (2013). Antifungal activity and house dust mite repellent effect of fabric dyed with Juniperus chinensis heartwood extracts. *Korean Journal of Human Ecology*, 22(5), 407-417.
- Papuc, C., Crivineanu, M., Nicorescu, V., Predescu, C., & Rusu, E. (2012). Scavenging Activity of Reactive Oxygen Species by Polyphenols Extracted from Different Vegetal Parts of Celandine (*Chelidonium majus*). Chemiluminescence Screening. *Revista de Chimie*, 63(2), 193-197.
- Park, J. C., Ito, T., Kim, K. O., Kim, K. W., Kim, B. S., Khil, M. S., & Kim, I. S. (2010). Electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability. *Polymer journal*, 42(3), 273-276.
- Park, Y. J., Lee, J. G., Jeong, J. H., Jung, J. H., & Kang, Y. K. (2002). A Study on the Color Changes of Silk and Ramie Fabrics according to Extraction Methods and Extraction Temperature of Colorants of Rubia akane. *Korean Journal of Horticultural Science & Technology* 20(2), 130-130.
- Sa A. N., Choi, H. J., & Lee, J. S. (2013). Dyeing Properties and Functionalities of Alnus japonica Bark and Heartwood Extracts. *Journal of the Korean Fiber Society*, 50(5), 283-291.
- Sawicka, K. M., & Gouma, P. (2006). Electrospun composite nanofibers for functional applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 769-781.
- Shah, S., Yin, P. T., Uehara, T. M., Chueng, S. T. D., Yang, L., & Lee, K. B. (2014). Guiding Stem Cell Differentiation into Oligodendrocytes Using Graphene Nanofiber Hybrid Scaffolds. *Advanced*

- materials*, 26(22), 3673-3680.
- Swain, T., & Hillis, W. E. (1959). The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I.—The quantitative analysis of phenolic constituents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 10(1), 63-68.
- Táborská, E., Bochořáková, H., Paulová, H., & Dostál, J. (1994). Separation of Alkaloids in *Chelidonium majus* by Reversed Phase HPLC. *Planta Medica*, 60(4), 380-381.
- Then, M., Szentmihályi, K., Sárközi, Á., Illes, V., & Forgacs, E. (2000). Effect of sample handling on alkaloid and mineral content of aqueous extracts of greater celandine (*Chelidonium majus* L.). *Journal of Chromatography A*, 889(1), 69-74.
- Van Acker, S. A., Tromp, M. N., Griffioen, D. H., Van Bennekom, W. P., Van Der Vijgh, W. J., & Bast, A. (1996). Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20(3), 331-342.
- Woo, J. W., Huh, K. H., Ahn, M. Y., Kim, S. W., & Liu J. R. (1996). Somatic Embryogenesis and Plant Regeneration in Pedicel Explant Cultures of *Chelidonium majus* var. *asiaticum*, *Korean Journal of Plant Tissue Culture*, 23(6), 363-366.
- Winkel-Shirley, B. (2001). Flavonoid Biosynthesis. A Colorful Model for Genetics, Biochemistry, Cell Biology, and Biotechnology. *Plant Physiol*, 126, 485-493.
- Xie, J., Li, X., & Xia. Y. (2008). Putting Electrospun Nanofibers to Work for Biomedical Research. *Macromol. Rapid Commun*, 29, 1775-1792.
- Youn, B. R., & Lee, S. S. (2010). Comparison of Mechanical Properties of Electrospun Nanofiber Web Layered Systems and Conventional Breathable Waterproof Fabrics. *Korean Society for Emotion and Sensibility*, 13(2), 391-402.
- Yu, Y. E., Park, E. Y., Jung, D. H., Byun, S. H., Kim, S. C., & Park, S. M. (2010). Development of Antimicrobial Dye for Natural Dyeing Using Natural Substances. *Korean Journal of Microbiology and Biotechnology*, 38(1), 32-39.
- Zhishen, J., Mengcheng, T., & Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555-559.

Received 12 February 2016;

1st Revised 22 March 2016;

Accepted 24 March 2016