

최 종  
연구보고서

나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료  
개발에 관한 연구

Development of Single Solid Phase Natural  
*Polygonum Tinctorium* Dyes with Nanoparticle

주관기관 순천대학교  
참여기관 특산단지 반석

농 립 부

# 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료 개발에 관한 연구”  
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006 년 7월 14일

주관연구기관명 : 순천대학교

총괄연구책임자 : 나재운

세부연구책임자 : 나재운

연 구 원 : 장미경

연 구 원 : 최창용

연 구 원 : 나상권

연 구 원 : 김동곤

연 구 원 : 박준규

연 구 원 : 서동혁

연 구 원 : 장민자

연 구 원 : 장학수

연 구 원 : 김미정

연 구 원 : 허선행

연 구 원 : 신명수



# 요 약 문

## I. 제 목

나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료 개발에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

현대 사회의 공업화와 더불어 합성염료는 일반 대중들의 색에 대한 기호를 충족시키는데 성공을 거두었으나 최근에 식품이나 화장품 사용시 암 유발 물질 가능성과 알레르기 등을 유발한다는 많은 보고와 더불어 자연스러우면서 독특한 아름다움을 주는 고부가가치 천연염료에 대한 소비자들의 선호 때문에 천연염료의 중요성이 대두되고 있다. 그러나 천연 염료의 염색 견뢰도, 생산의 한계성 및 보관상의 문제점 때문에 그 이용범위가 제한되어 있으며, 대중화가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

인류의 역사와 함께 사용된 천연 염료는 합성염료가 발견되기까지 오랜 세월 사용되어 왔으며, 이중 대표적인 것은 쪽(*polygonum tintorium*)이다. 다른 천연 염료와 마찬가지로 쪽 염료는 천연에서 얻어지기 때문에 인체에 큰 해가 없고, 환경오염의 문제가 적으며, 자연스럽고 조화로운 색채, 합성염료로는 발현할 수 없는 색감 등의 장점을 갖고 있는 반면 쪽 염료의 재현성 및 견뢰도가 불량하며, 보관상의 문제점 때문에 쪽 염료가 대량화 및 쪽 염색이 대중화되기 어렵다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 쪽풀에서 추출한 나노입자를 가지는 단일상의 천연 쪽 염료 분말의 개발이 필요하다. 현재의 일부 연구에서 쪽 풀의 분말 제조와 엑기스 제조가 시행되고 있으나 대부분의 쪽 염색은 쪽 풀의 앙금상태를 이용하는 재래식의 방법이 사용되어지고 있다. 그러나 이 방법은 7~30일정도 소요시간이 길고, 입자가 크고 균일하지 않아 섬유에 염색시 균일하게 염색이 되지 않는다. 또한 염색을 침전시키는 동안의 쪽 풀의 염색성분의 변질을 초래할 수 있다. 또한 염색성분의 엑기스의 제조 방법은 염색 성분의 추출 후 농축하는 과정에서 열이 가해지고 이로 인한 염색성분의 변화가 초래되며, 또한 그 염색 성분의 수율이 급격히

낮아지는 문제점을 갖고 있다. 본 연구개발에서 이룩하고자하는 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료에 관한 내용은 현재까지 국내에서 뿐만 아니라 미국, 유럽, 일본 등의 섬유 선진국에서 찾아볼 수 없는 고급 기술로서 무한한 기술력의 축적과 함께 천연 쪽 염색 부분의 획기적인 발전의 계기가 될 것이다. 그리고 친환경 농업응용기술에서 앞서나가는 전기를 마련할 수 있으리라 기대된다. 이러한 기술을 천연 염색에 응용하여 대중화를 시킬 경우 천연 섬유 생산 농가는 물론 천연 염색 회사에도 막대한 소득의 증대를 이끌어 낼 수 있으며, 쪽의 생육 특성상 저습지나 유흥지를 이용할 수 있으므로 국토의 활용을 높일 수 있으며 천연 염료, 천연 염색 등을 이용한 벤처기업, 중소기업의 기술 경쟁력을 높일 수 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 천연 쪽 염료의 문제점을 해결하기 위하여 복잡한 염료의 제조공정의 간소화, 염료의 분말화 및 나노입자화의 방법의 제시, 새로운 염색 기술의 도입을 통한 염색 건뢰도 향상, 천연 쪽 염색의 대중화를 실현하기 위하여 다음과 같은 목표를 가지고 연구를 진행하였다.

① 도르 교반기(dorr agitator)를 이용하여 니람의 천연 쪽 염료를 제조함으로써 기존의 방법보다 시간과 노동력을 절약하고 이에 따른 천연 쪽 염료의 제조비와 생산비를 낮춘다.

② 단일상 추출기(single solid extractor)를 이용하여 천연 쪽 염료에서 색소성분을 추출하고 이를 분광학적인 방법으로 규명하여 천연 쪽에 대한 기초적 연구 자료를 제공함으로써 천연 쪽 연구자들로 하여금 과학적인 접근을 용이하게 한다.

③ 동결건조기와 초고압균질기(High Pressure Homogenizer)를 이용하여 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료를 개발함으로써 염색시 섬유원단에 대하여 쪽의 염착량을 증가시키며, 균일하게 섬유원단에 염색할 수 있도록 하여 염색건뢰도와 재현성을 창출한다.

④ 본 기술에서 개발한 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색조건에 따라 섬유원단에 마이크로웨이브 극초단파(microwave)로 염색을 하고 이에 따른 최적조건을 제시함으로써 천연 쪽 염색을 적재적소에서 손쉽게 할 수 있도록 하여 전통 천연 쪽 염색을 세계인이 공감할 수 있는 문화상품으로 대중화한다.

### III. 연구개발 내용 및 범위

현재까지 천연 쪽에서부터 니람의 천연 쪽 염료를 제조하는 방법은 전통 방법에 따라 행하고 있으며, 정성·정량적이고 과학적인 방법으로 접근이 이루어지지 않고 있으며 천연 쪽 염료를 만드는데 많은 노동과 시간을 필요로 한다. 본 연구에서는 이러한 과정을 보다 간편하게 도르 교반기(dorr agitator)를 이용하여 천연 쪽 염료를 하나의 공정에서 간편하게 생산함으로써 전통적인 방법의 천연 쪽 염료 제조 방법을 개선하였으며 천연 쪽에 대한 색소 성분을 단일상 추출기를 이용하여 염색성분 즉, 인디고와 인디루빈 색소를 추출하고 정량함으로써 천연 쪽 염료의 구성 성분을 규명하였다. 또한 이들 성분에 대한 얇은막 크로마토그래피(TLC), 고성능액체크로마토그래피(HPLC)로부터 색소성분의 함량을 구하고 적외선 흡광 분광법(FT-IR spectrophotometer), 핵자기 공명 분광법(FT-NMR spectrophotometer), 원소분석(CHNS/O), 자외 흡광 분광법(UV/VIS spectrophotometer), 시차주사열량측정(DSC), 비행시간형 질량분석장치(MALDI-TOF)등과 같은 분광학적인 데이터를 제시함으로써 천연 쪽 염료에 대한 과학적인 접근에 기초적인 데이터로 활용이 가능할 것이다. 아울러 천연 쪽 염료는 염색한 직물을 사람이 착용하기 때문에 염료에서 발생하는 독성을 무시할 수 가 없다. 따라서 본 연구에서는 쪽 염료에 대한 독성을 평가한 결과 독성이 전혀 나타나지 않음을 확인 할 수 있었으며 이 결과는 천연 쪽 염료가 아주 우수한 염료로 활용될 수 있다는 것을 의미한다고 사료된다.

천연 쪽 염료의 분말화 과정인 건조방법에 따른 입자의 형태를 관찰한 결과 동결건조의 경우에서 입자의 크기가 작고 균일한 형태로 건조되는 것을 확인하였으며 고압균질기를 이용하여 단일상을 갖는 천연 쪽 염료 분말을 제조하였다. 이때 고압 균질기를 이용한 균질화 조건을 회전속도는 20,000 rpm , 균질화 시간은 5분으로 최적화 시켰다. 본 연구에서 규명한 균질기의 회전속도, 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료의 입자의 크기는 실제 염색시 염색되어지는 다양한 염색포의 섬유 구조에 따라 가장 최적의 입자 상태를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 사용하여 염색할 수 있는 기초를 제공할 수 있을 것이다. 또한 천연 쪽 염료의 항균활성을 그람 양성균, 그람 음성균, 진균에 대하여 실시한 결과 모든 균주에서 우수한 항균력이 나타나고 있음을 규명함으로써 천연 쪽 염료의 입증하는 계기를 마련하였다.

단일상 나노입자를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 손쉽게 염색을 할 수 있도록 하기 위하여 마이크로웨이브 극초단 염착기를 이용하여 염색의 최적 조건을 규명하였다.

이 결과 천연 쪽 염료의 농도는 마이크로 웨브 극초단파의 출력은 700 W, 40g/L, 수산화나트륨의 농도는 10g/L, 염색시간은 60초가 최적 조건임을 도출하였다. 마이크로웨이브 극초단파는 에너지 절약효과가 크고 공정의 단축과 염색시간의 단축을 목표로 신에너지원인 마이크로파 유도 가열방식으로 손쉽게 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색이 가능할 것으로 사료된다. 아울러 염색 견뢰도를 판정한 결과 일반적인 염색방법에서는 모든 견뢰도가 1~2급으로 아주 낮게 나타났으나, 본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 경우 4~5급으로 아주 높게 나타났다. 이 결과는 본 연구에서 제시하고 있는 방법이 간편하게 염색을 할 수 있는 반면 염색된 제품의 염색 정도를 장기간 유지할 수 있다는 것을 의미하고 천연염색의 대중화 저해 요인이었던 낮은 견뢰도, 비과학적인 염색방법이 본 연구를 통하여 염색조건 변화에 따른 염색특성이 과학적으로 규명되어져 365일 언제나 염색할 수 있는 기틀을 다졌다.

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구는 천연염색이 갖고 있는 문제점인 견뢰도의 저하 및 재현성을 개선시키고자 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료 개발에 관한 것으로써, 천연 쪽 염료의 분광학적인 성분 분석, 독성, 향균성, 마이크로 웨브 극초단파를 이용한 염색 기술의 개발을 통하여 염색의 편의성을 도모하여 누구나 손쉽게 염색을 할 수 있을 것으로 사료되고 이는 천연 염색의 대중화를 이룩할 수 있을 것이다. 또한 최적의 염색조건을 제시함으로써 염색의 재현성을 창출하였다. 또한 본 연구를 통하여 참여기업의 매출, 판매량, 신제품 개발, 특히 등이 획기적으로 증가하였다. 아울러 천연염색의 대중화 저해 요인이었던 낮은 견뢰도, 비과학적인 염색방법이 본 연구를 통하여 염색조건 변화에 따른 염색특성이 과학적으로 규명되어져 4급 이상의 높은 견뢰도를 확보할 수 있었으며 단일상 나노입자를 염색에 접목함으로써 365일 언제나 염색할 수 있는 기틀을 다졌다. 현재 업체에서는 개발된 기술을 접목하여 미국, 유럽 등의 프리미엄 진(청바지) 생산업체와 천연염색 청바지를 개발하는데 성공하였으며 수출계약을 추진 중이다. 또한 본 연구의 성공을 통하여 단순히 전통문화로만 인식되어졌던 천연염색을 세계시장에서 하나의 상품으로 인정받을 수 있는 계기를 마련하게 되었다. 여기에 국내·외 학회에서 18편의 학회 발표를 하였으며, 이와 더불어 천연 염색, 생물학, 기기분석 등의 분야를 습득한 다학제

간 연구가 가능한 우수한 인력을 배출하였다. 본 연구의 결과를 보다 효과적으로 산업화하기 위하여 향후 전문 인력 확보, 염료 식물의 재배지 확보, 염료 식물의 염료 분말화 및 타 지역 전문가와 교류를 지속적으로 확대할 것이다.





# SUMMARY

## I. Title

Development of Single Solid Phase Natural *Polygonum Tinctroium* Dyes with Nanoparticle

## II. Goal and Necessity of This Study

Recently, the synthetic dyes satisfy public's desire of various colors. But the natural dyes are getting into the spotlight because synthetic dyes have many problems such as introducing cancer or allergy. Natural dyes are environmentally friendly, while theirs popularization is not attained since they are very hard to improve dye uptake (K/S) and dyeing fastness.

Indigo is one of the oldest dyes used throughout the history of mankind. There are many indigo dye precursor-containing plants all over the world, but the most common ones are *indigofera tinctoria*, *isatis tinctoria* and *polygonum tinctorium*. *Indigofera* has more than 800 different types of its own kinds and it spreads from India to tropical regions of Southeast Asia. *Polygonum tinctorium* is most widely grown in the Far East region like China, Japan, and Korea. Indigo, as a blue pigment, has been known as one of the oldest natural dyes. Generally, natural dyes have moderate colors and are environmentally friendly. But these dyes have serious problems such as extract processing and storage methods of dyes and dying reproducibility and fastness. The development of single solid phase with nanoparticle natural *polygonum tinctorium* dyes must necessary to these various problems. Some research studied to solidification or extract of *polygonum tinctorium*. But this

research is performing by traditional method. Briefly, The leaves of Polygonum tinctorium are soaked in water for couple of days to extract indican. The leaves are then eliminated and the indican containing solution is mixed with lime water and stirred vigorously to oxidize the dye which becomes insoluble in water and settles at the bottom of the vessel. The water is then poured out to finally obtain the indigo paste.

To solve of natural dye various problems, this research, single solid phase natural indigo dye with nanoparticle was prepared using the dorr agitator, lyophilization, and high pressure homogenizer and physicochemical characterization of polygonum tinctoria dye substance was investigated by various methods. Then dyeing using single solid phase natural indigo dye with nanoparticle was carried out hemp fabrics according to the various dyeing conditions. And then the values of dye uptake (K/S) and according to dyeing conditions were investigated by colorimeter. Also we investigated to dye fastness against the light, washing, perspiration and friction. In this research introduced simplification of manufacturing process of natural indigo dye, and method of preparing process of single solid phase natural indigo dye with nanoparticle. Furthermore, dyeing fastness and reproducibility were improved by new dyeing technology.

### III. Scope of This Study

The single solid phase natural indigo dye with nanoparticle was prepared physicochemical characterization of polygonum tinctoria dye substance was investigated by UV/VIS spectrophotometer, TLC, DSC, FT-IR spectrophotometer, <sup>1</sup>H-NMR spectrophotometer, HPLC, MALDI-TOF mass, CHNS/O. MTT assay results revealed that the single solid phase natural indigo dye did not show any cytotoxic effect on the cells. The solid phase natural indigo dye with nanoparticle was prepared by high pressure homogenizer with various rotation speeds (rpm) and then harvested by lyophilization. Physicochemical characterization of polygonum tinctoria dye substance

was investigated by DLS, AFM, and SEM. Results, the mean diameters of single solid phase natural indigo dye, measured by DLS, were in the range of 450 ~ 1300 nm. Furthermore, morphology of single solid phase natural indigo dye was established by SEM and the size was similar to DLS results. The particle size decreased as increment of rotation speed and time. We introduce optimum condition (speed: 20000rpm, and time: 5min) of nanofication of solid phase natural indigo dye. Furthermore, antibacterial activity of single solid phase natural indigo dye was higher than commercial antibacterial agent. We carried out dyeing against hemp using microwave at various dyeing conditions- concentration of dye, amounts of alkali, and dyeing time to optimization of dyeing. We obtained optimum condition when concentration of natural indigo was 40 g/L, concentration of sodium hydroxide were 10 g/L, and dyeing time was 10min, respectively. The colorfastness to light, washing, perspiration and friction of all fabrics showed grade of 4~5 when dyeing was carried out optimum conditions

#### IV. Results of This Study and Recommendation on its Implementation

The aims of this research were to introduce simplification of manufacturing process of natural indigo dye, and method of preparing process of single solid phase natural indigo dye with nanoparticle. Also, dyeing fastness and reproducibility were improved by new dyeing technology. The results of research will accomplish popularization and mass production of single phase natural indigo dyeing. Through this research, sales volume, development of new product, and patents of participation enterprise (Ban-Suk) were dramatically increased. Success of this research could be recognized nature dyeing, just realized by traditional culture heritage in the world market. Also, through this research, we can train superior competent person who have ability in various field such as dyeing, biology, and instrumental analysis, etc.

To industrialize results of this research more effectively, we will continuously expand manpower supplement, security of dye plants cultivated land, and communication with expert in the other area.

# CONTENTS

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Chapter 1   | Summary of Research .....                                | 17  |
| Paragraph 1 | Goal of Research .....                                   | 17  |
| Paragraph 2 | Necessity and Scope of Research .....                    | 21  |
| Chapter 2   | Internal and External Technical Development Status ..... | 25  |
| Paragraph 1 | Internal and External Technical status .....             | 25  |
| Paragraph 2 | Prospect .....   | 29  |
| Chapter 3   | Results and Contents of Research .....                   | 33  |
| Paragraph 1 | Design of Research .....                                 | 33  |
| Paragraph 2 | Organization of Research .....                           | 38  |
| Paragraph 3 | Contents of Research .....                               | 44  |
| Paragraph 4 | Results of Research .....                                | 128 |
| Chapter 4   | Attainment and Contribution of Goal .....                | 135 |
| Chapter 5   | Application Plan of Results .....                        | 139 |
| Paragraph 1 | Application of Results and Expectation Effect .....      | 139 |
| Paragraph 2 | Plan (Operation) .....                                   | 140 |
| Chapter 6   | Overseas Technology Information .....                    | 143 |
| Chapter 7   | Reference .....  | 147 |



# 목 차

|       |                             |     |
|-------|-----------------------------|-----|
| 제 1 장 | 연구개발과제의 개요 .....            | 17  |
| 제 1 절 | 연구개발의 목적 .....              | 17  |
| 제 2 절 | 연구개발의 필요성 및 범위 .....        | 21  |
| 제 2 장 | 국내외 기술개발 현황 .....           | 27  |
| 제 1 절 | 국내·외 기술 현황 .....            | 27  |
| 제 2 절 | 향후 전망 .....                 | 29  |
| 제 3 장 | 연구개발수행 내용 및 결과 .....        | 33  |
| 제 1 절 | 연구방법의 설계 .....              | 33  |
| 제 2 절 | 연구개발 추진 체계 .....            | 38  |
| 제 3 절 | 연구내용 .....                  | 44  |
| 제 4 절 | 연구성과 .....                  | 128 |
| 제 4 장 | 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....    | 135 |
| 제 5 장 | 연구개발결과의 활용계획 .....          | 139 |
| 제 1 절 | 성과활용 및 기대효과 .....           | 139 |
| 제 2 절 | 향후 계획 (운영방안) .....          | 140 |
| 제 6 장 | 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 ..... | 143 |
| 제 7 장 | 참고문헌 .....                  | 147 |





## 제 1 장 연구개발과제의 개요

### 제 1 절 연구개발의 목적

전남 보성군 일대에서 재배되고 있는 쪽은 3월 중순부터 4월경에 심어서 7월 하순부터 8월에 수확하여 숙성단계를 거쳐 안료를 생산하고 그 안료를 이용하여 염색을 한다. 이때에 쪽 염료는 니람(泥藍) 그 자체로 보관되어지고 이것을 섬유에 염색하기 때문에 염색을 하는 기간이 쪽 수확시기로 지극히 제한되어져 있을 뿐만 아니라 니람으로 보관함으로써 발생하는 염료의 변질, 부피의 증가로 인한 공간의 확보라는 문제점을 가지고 있다. 그리고 쪽 염료의 입자가 균일하지 않고 그 크기가 큼으로써 섬유원단에 균일한 염색을 할 수 없으며, 염색의 재현성을 창출할 수가 없다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 본 기술개발에서는 3년 동안 다음과 같은 목표를 가지고 연구를 진행하였다.

① 도르 교반기(dorr agitator)를 이용하여 니람의 천연 쪽 염료를 제조함으로써 기존의 방법보다 시간과 노동력을 절약하고 이에 따른 천연 쪽 염료의 제조비와 생산비를 낮춘다.

② 단일상 추출기(single solid extractor)를 이용하여 천연 쪽 염료에서 색소성분을 추출하고 이를 분광학적인 방법으로 규명하여 천연 쪽에 대한 기초적 연구 자료를 제공함으로써 천연 쪽 연구자들로 하여금 과학적인 접근을 용이하게 한다.

③ 동결건조기와 초고압균질기(High Pressure Homogenizer)를 이용하여 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료를 개발함으로써 염색시 섬유원단에 대하여 쪽의 염착량을 증가시키며, 균일하게 섬유원단에 염색할 수 있도록 하여 염색건뢰도와 재현성을 창출한다.

④ 본 기술에서 개발한 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색조건에 따라 섬유원단에 마이크로웨이브 극초단파(microwave)로 염색을 하고 이에 따른 최적조건을 제시함으로써 천연 쪽 염색을 적재적소에서 손쉽게 할 수 있도록 하여 전통 천연 쪽 염색을 세계인이 공감할 수 있는 문화상품으로 대중화한다.

# 1. 연차별 연구 목표 및 내용

## 가. 1차년도

| 연구 개발 목표   | 연구개발 내용 및 범위  |
|--|---|
| 니람(泥藍)의 천연 쪽 염료 제조                                   | 도르 교반기를 이용하여 니람의 천연 쪽 염료 제조   |
| 천연 쪽에 대한 색소성분의 분리를 위한 추출                             | 단일상 추출기를 이용하여 염색성분 즉, 인디고와 인디루빈 색소 추출   |
| 천연 쪽의 구조와 색소 성분 구조 규명                                | 얇은막 크로마토그래피(TLC), 고성능액체크로마토그래피(HPLC)로부터 색소성분의 함량을 구하고 적외선 흡광 분광법(FT-IR spectrophotometer), 핵자기 공명 분광법(FT-NMR spectrophotometer), 원소분석(CHN-S), 자외 흡광 분광법(UV/VIS spectrophotometer), 시차주사열량측정(DSC), 비행시간형 질량분석장치(MALDI-TOF)를 이용하여 성분을 분석한다. |
| 천연 쪽에 대한 MTT (293T cells or 293F cells) 분석에 의한 독성 실험 | 천연 쪽 성분의 내독성에 대한 평가를 MTT(293T cells or 293F cells) 분석에 의해 수행한다. 그리고 세포의 생존 가능성(%)을 다음 식에 따라서 산출한다.<br>세포 생존 가능성(%)=(OD <sub>570(sample)</sub> /OD <sub>570(control)</sub> )×100   |

나. 2차년도

| 연구 개발 목표  | 연구개발 내용 및 범위  |
|---|---|
| 단일상 천연 쪽 분말 염료의 Classification                            | 건조(Frozen dryer or Spray dryer)를 통하여 니람의 천연 쪽 염료를 제조하고 고체-고체의 분리를 위한 크기 분급화(classification)   |
| 단일상 천연 쪽 분말 염료의 나노입자화                                     | High pressure homogenizer의 파라메타에 따른 나노입자의 크기 분급화(classification)  |
| JIS mesh( $\mu\text{m}$ )와 TYLER mesh(nm)입자의 크기 및 모폴로지 확인 | 시차주사전자현미경(FE-SEM), 원자력간현미경(AFM), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 크기와 형태 규명   |
| 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균을 이용한 천연 쪽 성분의 항균력 테스트                 | <p>섭유에 기생하는 미생물들은 섭유의 기능이나 태를 손상시킬 수 있으며 변색 등의 다양한 취화를 촉진시킨다. 천연 쪽에 항균력이나 방충효과 등의 여부 판정을 위하여 다음 같은 균주(<i>Aspergillus niger</i> AATCC 6275, <i>Penicillium cilrinium</i> AATCC 9849, <i>Hacromium globosum</i> AATCC 6205, <i>Murothecium verrucaria</i> USDA 1334, <i>Staphylococcus aureus</i> 209P AATCC 6538, <i>Porteus vulgaris</i>, <i>Escherichia coli</i>, <i>Trichophyton mentagrophytes</i>)들을 이용하여 항균 실험</p> |

다. 3차년도

| 연구 개발 목표                            | 연구개발 내용 및 범위   |
|-------------------------------------|--|
| 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 직물의 染色固着          | 섬유산업에 있어서 시간의 절약과 에너지의 절감은 중요 요소이다. 나노입자를 가지는 천연 쪽 염료를 이용하여 마이크로웨이브 극초단파 염착기로 염액의 농도, 온도, 시간 등의 파라메타 변화와 알칼리제의 종류와 첨가량에 따라 직물에 염색고착 시킨다.   |
| Chroma meter(CR-340)로 염착량 계산        | <p>염색한 직물에 대한 염착성을 염색포의 표면 반사율을 Chroma meter(CR-340, MINOLATA)를 이용하여 측정 후 염색포의 반사율과 반사표면상에 있는 염료 농도와의 관계를 나타내는 Kubelka-Munk식을 이용하여 K/S값을 산출하여 염착량을 구하였다.</p> $K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$ <p>(K: 염색포의 흡광계수, S : 염색포의 산란계수, R : 염색포의 표면 반사율)</p> <p>위에서 산출한 K/S값으로 염액의 농도, 온도, 시간, 알칼리제의 종류와 첨가량에 따른 변수로 염색조건을 최적화한다.</p> |
| 염색 견뢰도 및 재현성 창출                     | 나노입자를 가지는 천연 쪽 염료를 이용하여 염색을 실시할 때 알칼리제의 종류 및 첨가량, 발효온도, 염색 온도, 염색시간에 대한 최적 조건을 도출한 이러한 정보(피염물의 겉보기 염착량(K/S값))와 마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용하여 직물에 염색할 때 최적 조건 즉, 염액온도, 출력, 주파수 최적화로 염색하여 염색견뢰도와 재현성 창출하여 KS규격에 따라 세탁견뢰도, 마찰견뢰도, 일광견뢰도, 땀견뢰도 등을 측정하고 최상급의 염색견뢰도를 얻는다.   |
| 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 염색된 활용 제품 | 천연염색의 복잡한 공정을 단순화함으로써 천연 쪽 염색을 대중화시킨다. 그리고 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 섬유원단 염색 이외에 활용 방안(항균, 방충, 방향 효과를 갖는 복합기능성 제품, 병원침대시트, 환자복, 미용비누 및 샴푸, 화장품, 칩구류, 기저귀 및 영아복, 전통한지 등)을 찾을 수 있다.  |

## 제 2 절 연구개발의 필요성 및 범위

### 1. 기술적 측면

인간생활에 있어 세 가지 기본적인 요소인 의·식·주 가운데 하나인 "의"에 해당하는 섬유산업은 인류역사와 함께 발전한 산업으로 사람이 존재하는 한 영원히 발전할 수 있는 산업이다. 또한 사회가 점차 다원화되고 소득이 높아져 개성화 될수록 섬유소비는 의류용과 산업용으로 발전하여 그 수요가 무한히 증가할 것이며, 고급화를 지향할 것으로 예상됨으로 섬유산업은 계속적으로 발전을 거듭할 것으로 보인다. 특히 천연 섬유에 대한 소비자의 수요가 날로 증가하고 또한 천연 섬유를 소재로 사용한 최종 제품 역시 고급화 및 고기능화되고 있는 추세이다. 그러나 이러한 천연 섬유의 염색에 사용되는 염료는 대부분 합성염료이다. 현대 사회의 공업화와 더불어 합성염료는 일반 대중들의 색에 대한 기호를 충족시키는데 성공을 거두었으나 최근에 식품이나 화장품 사용시 암 유발 물질 가능성과 알레르기 등을 유발한다는 많은 보고와 더불어 자연스러우면서 독특한 아름다움을 주는 고부가가치 천연염료에 대한 소비자 선호 때문에 천연염료의 중요성이 대두되고 있다. 그러나 천연 염료의 염색 견뢰도, 생산의 한계성 및 보관상의 문제점 때문에 그 이용범위가 제한되어 있으며, 대중화가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

인류의 역사와 함께 사용된 천연 염료는 합성염료가 발견되기까지 오랜 세월 사용되어 왔으며, 그 종류로는 광물 염료, 동물 염료, 식물 염료 등이 있다. 광물 염료와 동물 염료는 그 수가 불과 몇 종에 지나지 않으나 이에 비해 식물 염료는 대략 3천 종이 넘는데 이중 대표적인 것은 쪽(*polygonum tinctorium*)이다. 다른 천연 염료와 마찬가지로 쪽 염료는 천연에서 얻어지기 때문에 인체에 큰 해가 없고, 환경오염의 문제가 적으며, 자연스럽고 조화로운 색채, 합성염료로는 발현할 수 없는 색감 등의 장점을 갖고 있는 반면 쪽 염료의 재현성 및 견뢰도가 불량하며, 보관상의 문제점 때문에 쪽 염료가 대량화 및 쪽 염색이 대중화되기 어렵다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 쪽 풀에서 추출한 나노입자를 가지는 단일상의 천연 쪽 염료 분말의 개발이 필요하다.

쪽은 3월 중순부터 4월경에 심어서 7월 하순부터 8월에 수확하여 숙성단계를 거쳐 안료를 생산하고 그 안료를 이용하여 염색을 한다. 이때에 쪽 염료는 액상 그 자체로 보관되어지고 이것을 섬유에 염색하기 때문에 염색을 하는 기간이 쪽 수확시기로 지극히 제한되어져 있을 뿐만 아니라 액상으로 보관함으로써 발생하는 염료의 변질, 부피의 증가

로 인한 공간의 확보라는 문제점을 가지고 있다. 따라서 쪽 풀에서 추출한 액상 염료의 특성을 그대로 유지하면서 색소 성분을 분말 상태로 보관할 수 있는 방법의 개발을 통하여 시간과 계절에 영향을 받지 않고 쪽 염색을 섬유 원단에 정량적으로 균일하게 염색할 수 있게 한다.

현재의 일부 연구에서 쪽 풀의 분말 제조와 액기스 제조가 시행되고 있으나 대부분의 쪽 염색은 쪽 풀의 앙금상태를 이용하는 재래식의 방법이 사용되어지고 있다. 현재 사용되고 있는 분말 제조 방법은 단순히 쪽 풀에 석회를 첨가시킨 후 과란 쪽 침전물과 상층액으로 분리시킨 후 여과시켜 건조하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이 방법은 7~30일정도 소요시간이 길고, 입자가 크고 균일하지 않아 섬유에 염색시 균일하게 염색이 되지 않는다. 또한 염색을 침전시키는 동안의 쪽 풀의 염색성분의 변질을 초래할 수 있다. 또한 염색성분의 액기스의 제조 방법은 염색 성분의 추출 후 농축하는 과정에서 열이 가해지고 이로 인한 염색성분의 변화가 초래되며, 또한 그 염색 성분의 수율이 급격히 낮아지는 문제점을 갖고 있다. 따라서 저온(-54℃)에서 염색성분의 변화를 일으키지 않으면서 높은 수득율을 얻을 수 있고 염색포에 염색시 염료의 염착량을 증가시키고 균일한 염색을 이룩할 수 있도록 쪽 염료에 나노기술을 접목하여 나노입자를 가지며 단일상 천연쪽 염료 분말화의 고효율적인 방법이 필요하다. 본 연구개발에서 이룩하고자하는 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료에 관한 내용은 현재까지 국내에서만 아니라 미국, 유럽, 일본 등의 섬유 선진국에서 찾아볼 수 없는 고급 기술로서 무한한 기술력의 축적과 함께 천연 쪽 염색 부분의 획기적인 발전의 계기가 될 것이다. 그리고 친환경 농업응용기술에서 앞서나가는 전기를 마련할 수 있으리라 기대된다.

## 2. 경제·산업적 측면

섬유 산업은 1960년대부터 수출에 앞장서서 우리나라 경제를 이끌어온 중추적 산업으로서의 자리를 잡고 있으나, 중국, 베트남, 말레이시아 등의 섬유 후진 기술 국가들은 낮은 인건비, 풍부한 자원 및 국가적 지원정책을 업고서 이 분야에서 우위에 서려는 노력을 가속화하고 있어, 지금이 우리 섬유 산업의 경쟁력 확보 문제를 점검해야 할 시기이다. 또한 세계 10대 섬유수출국 중 7개국이 선진국으로 이 중 이태리, 프랑스의 경우 독창적인 패션산업과 뛰어난 마케팅을 이용하여 세계시장에 수위로 자리 잡고 있다.

독일은 정밀화학과 기계 산업을 섬유산업과 연계시켜 세계적인 섬유수출국이 되었으며, 미국은 국무성, 에너지성, 국립 및 대학섬유연구소, 업계가 공동 착수한 수요 활성화

섬유제조구축 전략(DAMA 프로젝트), QR(Quick Response)시스템 구축을 통한 미국산 섬유 소비확산 운동 추진, 섬유산업의 재활성화를 위해 기획단을 구성하는 등 정책적으로 육성·관리하고 있다. 일본 역시 구조고도화 정책의 일환으로 신섬유 비전, 섬유산업 혁신기반구축(TIP)사업 추진, QR 시스템 구축 등 섬유산업 경쟁력 강화에 주력하는 등 섬유선진국은 경쟁력 강화와 시장 지배력 강화에 최선을 다하는 모습이다. 그러나 우리나라의 섬유산업은 OEM 위주의 생산에만 안주해 오면서 자가 브랜드 개발, 다품종소량 생산체제 구축 및 제품 고부가가치화에 투자, 즉 신소재 개발이나 패션·디자인 개발 등에 대한 노력이 미흡하였으며, 사(絲), 직물, 염색, 의류 등 업종간 협력 및 섬유기계 등 연관산업과의 협력이 이루어지지 않아 시장변화에 대한 신속하고 적절한 대응도 부족한 것도 부정할 수 없다. 이로 인해 경쟁력이 약화되어 해외시장에서의 수출비중이 낮아지고 있음은 물론 의류 제품의 수입이 급증하여, 국내생산 활동이 위축되고 있는 어려운 상황이 전개되고 있다. 따라서 지금이 우리의 섬유 산업의 경쟁력 확보 문제를 점검해야 할 시기이다. 특히 1990년 이후 섬유 수출 주력 상품이 의류 제품에서 원단 직물 분야로 이전되고 있는 상황이므로, 천연염색이 된 천연섬유 등의 고부가가치를 창출할 수 있는 섬유 원단의 개발이 필요하다.

1999년 이후 아시아 시장의 경기회복과 선진국의 경기호조지속 및 내수업체들의 수출 기업화 차별화 제품 개발 등 업체들의 수출 확대에 힘입어 꾸준히 증가하였으나 2000년 하반기부터 지속된 세계 경기 침체의 지속으로 인한 수입 수요 감소, 선진국 소비자들의 저가 제품 선호 경향에 따른 대형 유통업체들의 가격인하경쟁과 경쟁국 및 국내업체간 과다경쟁에 의한 지나친 수출 단가하락으로 수출이 감소하고 있다(표 1).

표 1. 섬유제품의 수출 현황

(단위 : 백만불)

|      | 1999년  | 2000년  |        | 2001년  |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
|      |        |        | 증감률(%) |        | 증감률(%) |
| 섬유류계 | 17,365 | 18,703 | ▲7.70  | 15,990 | ▼14.50 |
| 원료   | 733    | 859    | ▲17.2  | 690    | ▼19.70 |
| 絲    | 1,401  | 1,535  | ▲9.60  | 1,269  | ▼17.30 |
| 직물   | 9,401  | 10,263 | ▲9.20  | 8,843  | ▼13.80 |
| 섬유제품 | 5,830  | 6,046  | ▲3.70  | 5,187  | ▼14.20 |

자료 : 산자부 '수출통계'

반면, 1999년 내수경기회복에 따른 완제품수입과 수출증가에 따른 수출용 원자재 수입이



급증하였으며 2000년에는 IMF 탈출에 따른 소비경기 회복과 중국, 동남아 등 해외투자 업체들의 저가제품 역수입 및 수출단가를 맞추기 위한 저가 원자재 수입으로 지속적으로 증가하였다. 2001년에는 수출부진, 주가하락 등 내수경기침체로 원자재인 사. 직물류의 수입은 감소하였으나 소비양극화가 심화되면서 중국 등으로부터의 저가의류와 이태리 등 EU 지역으로부터의 고가의류의 수입이 급증하였다(표 2).

표 2. 섬유제품의 수입 현황

(단위 : 백만불)

|      | 1999년 | 2000년 |        | 2001년 |        |
|------|-------|-------|--------|-------|--------|
|      |       |       | 증감률(%) |       | 증감률(%) |
| 섬유류계 | 3,882 | 4,786 | ▲23.3  | 4,857 | ▲1.5   |
| 원료   | 148   | 161   | ▲8.9   | 162   | ▲1.0   |
| 絲    | 1,445 | 1,525 | ▲5.5   | 1,422 | ▼6.8   |
| 직물   | 1,312 | 1,517 | ▲15.6  | 1,328 | ▼12.4  |
| 섬유제품 | 977   | 1,583 | ▲62.0  | 1,944 | ▲22.8  |

자료 : 산자부 '수입통계'

섬유제품은 해년마다 증가하고 있으나 수출 물량은 감소하고 있으며 수출 단가 또한 하락하고 있어 업계의 채산성 산업용 섬유 등 고부가가치 제품으로 전환이 필요한 실정이다. 이와 더불어 중국 등 후발국이 산업구조 고도화 및 품질향상, 선진국의 경기부진에 따른 저가품 선호를 최대로 활용하고 있으며, 특히 중국은 장기발전계획에 따른 적극적인 외국인 투자유치로 섬유산업분야에서 산업기반과 경쟁력을 급속히 확보하고 있다. 또한 후발국의 경우 낮은 임금을 바탕으로 한 가격경쟁력으로 선진국 시장을 잠식하고 있으며, 중국의 시간당 임금수준은 0.69달러로 한국의 임금수준 보다 8배가 낮은 실정이다. 따라서 섬유산업에서 경쟁력을 확보하기 위해서는 자연을 소재로 하는 친환경적이고 고부가 가치의 섬유 개발을 통하여 기술력의 확보와 경쟁력을 향상시킬 필요성이 있다.

UR 이후 농수산물의 수입 규제의 완화에 따라 현재까지 우리나라의 노동집약적인 밭농사와 논농사의 위주의 농업환경을 탈피하여 고부가가치를 창출하며, 이와 더불어 환경친화적이며, 일반 시민들이 직접 참여할 수 있는 관광 농업의 개발이 필요하다.

2001년 현재 전국의 경지 면적은 표 3과 같다. 전국적으로 1,146.1천ha의 논농사를 짓고 있으나 수출은 한정되어 있는 반면, 인건비, 농약값 등은 매년 상승하고 있어 실제로 농가의 연소득은 급격히 감소하고 있다.

표 3. 경지면적 총괄 (단위 : 천ha)

|   | 1999년   | 2000년   | 2001년   | 비 고 |
|---|---------|---------|---------|-----|
| 논 | 1,152.6 | 1,149.1 | 1,146.1 |     |
| 밭 | 746.3   | 739.7   | 730.0   |     |
| 계 | 1,898.9 | 1,888.8 | 1,876.1 |     |

따라서 지금의 논농사와 밭농사 등으로는 급변하는 국제정세를 따라 잡을 수 없으므로 대체작물의 필요성이 대두되고 있다. 현재의 소비자들의 성향이 자연으로 회귀, 즉 천연 섬유, 천연 염료에 대한 관심이 높아지고 있으며, 그 수요도 매년 급격히 증가하고 있으며, 이를 이용한 다양한 제품이 생산되고 있다. 따라서 천연 염료 중 가장 일반적이고, 한국적인 색을 발현할 수 있는 쪽(藍)은 전남 보성군 일대에서 재배된 염료를 추출할 경우 벼농사에 비해 30배 이상의 소득을 높일 수가 있다(표 4).

표 4. 쪽과 타작물 소득 비교(1ha) (단위 : 백만원)

| 구 분 | 쪽  | 벼   | 시설오이 | 시설고추 |
|-----|----|-----|------|------|
| 소득액 | 74 | 1.9 | 28   | 24.6 |

또한 쪽 염료를 천연 섬유에 응용하여 대중화를 시킬 경우 천연 섬유 생산 농가는 물론 천연 염색 회사에도 막대한 소득의 증대를 이끌어 낼 수 있으며, 쪽의 생육 특성상 저습지나 유희지를 이용할 수 있으므로 국토의 활용을 높일 수 있으며 천연 염료, 천연 염색 등을 이용한 벤처기업, 중소기업의 기술 경제력을 높일 수 있을 것이다.

### 3. 사회·문화적 측면

대단위 쪽 재배 단지를 조성하여 지역의 관광 상품, 천연 염색 체험 교실 등의 운영과 지방자치단체의 축제로 승화시킬 수 있을 뿐만 아니라 지역 특산물로 발전시켜 천연 염색을 대중화시킬 수 있다. 이에 따라 부수적인 관광 수입을 높일 수가 있으며, 각 지역을 홍보할 수 있는 기회가 된다. 또한 한국의 전통 색과 전통 섬유를 세계에 알릴 수 있다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국내·외 기술 현황

국내의 천연 염색은 주로 전통적으로 문헌이나 구전을 통해 내려오는 극히 경험적인 염색 방법에 의존하고 있기 때문에 대부분 정량화되어 있지 않고 과학적으로 축적된 자료도 부족한 실정이다. 따라서 재현성 문제나 견뢰도가 뒤떨어지는 결점 때문에 합성염료의 발견 이후 사용이 급격히 감소되었다. 그러나 최근 합성염료 염색에 의한 환경오염 문제가 심각하게 부각되면서 다시 천연 염색에 대한 관심과 연구가 증가되어 실제 염색에 많이 응용되고 있으며, 최근 세계적으로 이에 대한 연구가 활발히 이루어져 소규모의 전통적 공예 염색에서부터 천연 염료의 산업화 과정에 이르기까지 폭넓은 응용과 연구가 이루어지고 있다.

일본의 경우에는 천연 염료의 분말이나 니상형의 상업화 및 천연 염색을 고부가가치 상품을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다. 미국에서도 천연 염료 염색 방법의 개발에 관심을 집중하여 소채류, 광물질, 나무뿌리, 꽃 등의 원료에서 채취한 염료로 염색한 제품을 Dxie Yarn사에서 개발하여 “Earthwise”라는 브랜드로 시판하고 있으며, California 대학의 Needles와 Zeronian, smithsonian 연구소의 보존 과학실에서도 천연 염색 제품의 보존 과학에 대하여 연구가 진행되고 있다. 영국의 York Archaeological Trust와 Leeds 대학, 스코틀랜드의 Paisley 대학과 고대 유물 박물관 등에서도 천연 염색과 관련된 분석 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 특히 Paisley 대학에서는 색소의 구조 연구 및 염색 공정 개선에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 여기에서는 주로 천연 염료의 다양한 분석 방법을 개발하고, 화학적 분석 연구를 통하여 주로 유럽의 역사적 유물들을 분석하여 염료 성분을 밝히고 있다. 또한 스코틀랜드의 Grierson은 문헌조사와 재현성 실험을 통한 유물분석을 하는데 이러한 자료를 제공하여 다른 연구자들과 함께 원활한 공동 연구를 진행하고 있다. 이태리에서 모직물 및 실크 직물업체에서 식물 염료를 개발하여 더욱 부가가치가 높은 직물을 생산하고 이에 많은 투자가 이루어지고 있으며, 원료 수급문제와 색상 발현의 기술적 문제에 대하여 집중적인 연구를 하고 있다. 프랑스와 벨기에 등 유럽 여러 나라에서도 박물관의 염색 직물 유물의 보존 과학과 관련된 연구가 심도

깊게 이루어지고 있다. 그러나 아직까지 천연 쪽을 이용한 재현성 및 견뢰도는 합성염료에 비해 떨어지고 있으며 이는 향후 지속적으로 연구 보완되어야 할 문제로 지적되고 있다.

우리나라 섬유산업의 전반적인 기술수준은 선진국의 80% 수준이나 신소재, 염색가공 등 고부가가치화를 위한 핵심기술은 취약한 실정이다. 산업용섬유의 경우 선진국 중심으로 재편되고 있으며 세계시장수요는 향후 매년 5.8%의 급속한 성장세를 유지하고 있으나 국내 생산기반은 취약한 실정이다(표 5).

표 5. 주요국의 기술수준 비교 (단위:%)

|    | 선진국 | 후발국 | 경쟁국 | 대한민국 |
|----|-----|-----|-----|------|
| 화섬 | 100 | 60  | 80  | 85   |
| 면방 | 100 | 55  | 65  | 70   |
| 제직 | 100 | 50  | 65  | 65   |
| 염색 | 100 | 45  | 65  | 60   |

자료: 산업연구원(경쟁국: 대만/홍콩, 후발개도국: 태국/인도네시아)

또한 섬유의 주된 이용 분야인 패션·의류산업은 하청생산에 의존하고 있는 상태로 국제경쟁력 수준은 선진국에 비해 아직 미흡한 실정이다(표 6).

표 6. 각국의 패션산업 수준 비교 (단위:%)

| 구 분           | 이태리 | 프랑스 | 미국  | 일본 | 대만 | 대한민국 |
|---------------|-----|-----|-----|----|----|------|
| 패션디자인 수준      | 100 | 100 | 90  | 80 | 60 | 60   |
| 연관산업 발달       | 100 | 90  | 90  | 80 | 70 | 70   |
| 브랜드 이미지 구축    | 100 | 100 | 95  | 90 | 50 | 50   |
| 마케팅, 상업화      | 100 | 80  | 90  | 85 | 70 | 65   |
| 내수시장(규모, 구매력) | 90  | 80  | 100 | 90 | 60 | 65   |
| 소비자수준         | 100 | 100 | 90  | 90 | 50 | 60   |
| QR체계          | 90  | 85  | 100 | 90 | 65 | 60   |

## 제 2 절 향후 전망

인간생활에 있어 세 가지 기본적인 요소인 의·식·주 가운데 하나인 "의"에 해당하는 섬유산업은 인류역사와 함께 발전한 산업으로 사람이 존재하는 한 영원히 발전할 수 있는 산업이다. 또한 사회가 점차 다원화되고 소득이 높아져 개성화 될수록 섬유소비는 의류용과 산업용으로 발전하여 그 수요가 무한히 증가할 것이며, 고급화를 지향할 것으로 예상됨으로 섬유산업은 계속적으로 발전을 거듭할 것으로 보인다.

섬유는 단순한 의류용 섬유생산의 한계를 뛰어넘어 첨단기술을 이용한 신소재, 신합섬 개발로 우리 생활에 밀접한 생활용품 소재에서부터 레저 스포츠용, 토목·건축용, 정보산업용, 환경용, 산업용 소재 및 생명공학 분야, 우주·항공분야 등의 새로운 수요가 계속 늘고 있으며, 미국, 독일, 일본 등 선진국들은 산업용 섬유 비중이 이미 50%가 넘어 서고 있는 양상이다. 기존 섬유기술도 컴퓨터, 메카트로닉스 등에 의해 첨단기술 분야로 계속 진화하며 발전하고 있다고 할 수 있다(표 7,8,9).

표 7. 섬유류 시장현황

(단위: 원)

| 구 분    | 현재의 시장 규모 ( 2002년 ) | 예상 시장 규모 (2003년) |
|--------|---------------------|------------------|
| 세계시장규모 | 325조3760억원          | 384조7448억원       |
| 한국시장규모 | 7조3354억원            | 7조4211억원         |

산출근거 : KOTIS(Korea Trade Information Services), PCI(petrochemical Institute)

표 8. 세계 섬유류 수요 및 1인당 섬유소비량 전망

(단위: 천톤, kg, %)

|                | 2002년(A) | 2003년  | 2005년(B) | 연평균(B/A) |
|----------------|----------|--------|----------|----------|
| 섬유류 수요 (천톤)    | 53,140   | 62,836 | 73,792   | 3.3%     |
| 1인당 섬유소비량 (Kg) | 8.7      | 9.7    | 10.8     | 2.2%     |

PCI(Petrochemical Institute), 영국, 2002

표 9. 세계 주요국의 성장률 전망

(단위:%)

|           | 2002년 | 2003년 |      |     |            |
|-----------|-------|-------|------|-----|------------|
|           |       | IMF   | OECD | EU  | DRI · WEFA |
| 전세계       | 2.8   | 3.7   | -    | 3.6 | 2.6        |
| 선진국       | 1.7   | 2.5   | 2.2  | -   | -          |
| 미국        | 2.2   | 2.6   | 2.6  | 2.3 | 2.6        |
| 일본        | △0.5  | 1.1   | 0.8  | 1.2 | 1.4        |
| EU        | 0.9   | 2.3   | 1.8  | 1.8 | 2.3        |
| 아시아 신흥시장국 | 5.9   | 6.1   | -    | -   | -          |
| 중국        | 7.5   | 7.2   | -    | 7.5 | 7.8        |

\* 주 : 2002년은 IMF 전망치 기준

\* 자료 : IMF, World Economic Outlook, 2002. 09.

OECD, OECD Economic Outlook, 2002. 11.

EU 집행위, Autumn 2002 Economic Forecasts, 2002. 11.

현재 선진국에서도 천연 염료에 대한 연구가 아직 초기 단계에 있으므로, 본 연구과제가 제시한 새로운 기술 개발에 있어 획기적인 발전의 계기를 마련함은 물론 독창적인 기술을 개발함으로써 21세기의 친환경농업 응용기술에서 앞서 나가는 전기를 마련할 수 있으리라 기대된다. 세계 전체의 천연 염료 시장은 4%정도이며 현대인의 소득 증대와 더불어, 천연 염료 및 친환경적인 제품을 선호하고 있다. 또 자연으로의 회귀를 추구하고 있으므로 이에 따라 천연 염료 시장도 꾸준한 성장을 보이고 있으며 향후 20%이상의 성장을 보일 것으로 예상되고 있다. 또한, 지역을 대표하는 각종 축제의 활성화로 인하여 쪽을 이용한 문화축제를 개최할 수 있으리라 기대된다. 이에 따라 쪽 염색에 의한 다기능성 고부가가치의 천연 염색 제품의 수출을 꾀할 수 있으며, 농가 소득 증대는 물론 국가 경제력에 커다란 영향을 미칠 것이다. 그리고 합성염료에 의한 염색시 발생하는 여러 가지 환경 오염원을 획기적으로 줄임으로써 환경 보존에

도 좋은 영향을 미칠 것이며, 천연 염색 의복의 대량 생산으로 인한 복식 문화에도 큰 변화를 줄 것이다.

삶의 질이 풍요로워짐에 따라 이제는 추우면 입고 더우면 벗는 단순한 기능중심에서 색상, 디자인 등 유행을 등을 중요시하는 개성 중심으로 변하고 있다. 문화가 발전할수록 인간의 감성에 맞는 색상과 디자인을 창조해 나아가는 패션 문화산업으로 무한히 발전할 것이다.





## 제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

### 제 1 절 연구방법의 설계

#### 1. 1차년도

현재까지 천연 쪽에서부터 니람의 천연 쪽 염료를 제조하는 방법은 전통 방법에 따라 행하고 있으며, 정성·정량적이고 과학적인 방법으로 접근이 이루어지지 않고 있다. 지금까지 천연 쪽 염료를 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

- ① 쪽을 줄기채로 용기 속에 채워 놓고 물을 부어 24시간동안 담가 놓는다.
- ② 쪽잎을 건져내고 남은 물이 염료의 원액이다.
- ③ 폐각회를 만들어서 적당량을 염료의 원액에 넣고 교반을 한다.
- ④ 색소가 침전되면 윗물을 떠낸다.
- ⑤ 침전된 색소를 음달에서 하루 동안 물기를 뺀다.
- ⑥ 침전된 쪽물의 앙금을 모아 시루에 삼베를 깔고 물을 빼내면 색소 덩어리가 된다.
- ⑦ 이렇게 얻은 색소 덩어리를 독에다 젓물을 풀고 7~30일 정도 발효를 시킨다.

이상의 방법처럼 천연 쪽 염료를 만드는데 많은 노동과 시간을 필요로 한다. 본 연구에서는 이러한 과정을 보다 간편하게 도르 교반기(dorr agitator)를 이용하여 천연 쪽 염료를 하나의 공정에서 간편하게 생산하고자 한다. **그림 1**에서 보는 것처럼 도르 교반기를 응용하여 한 반응조에서 니람의 천연 쪽 염료를 과학적인 방법으로 제조하고자 한다. 그리고 이러한 니람의 천연 쪽 분말 염료를 자연건조 방법을 통하여 고상의 천연 쪽 염료 분말을 얻고 **그림 2**와 같은 추출장치를 이용하여 색소 성분을 분리한다.

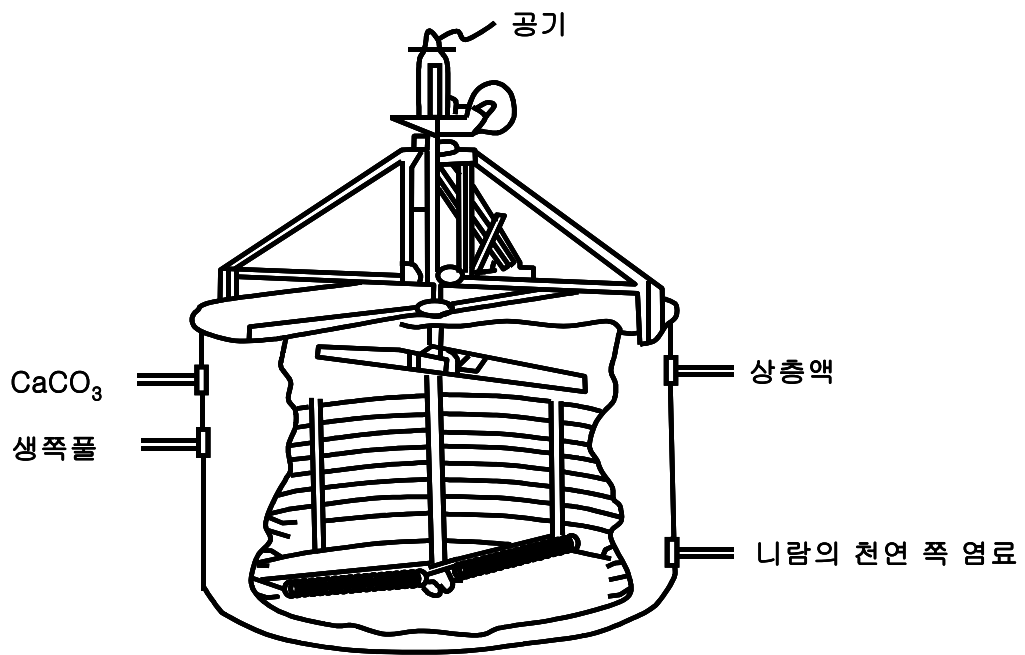


그림 1. 니람(泥藍)의 천연 쪽 염료 제조 공정도

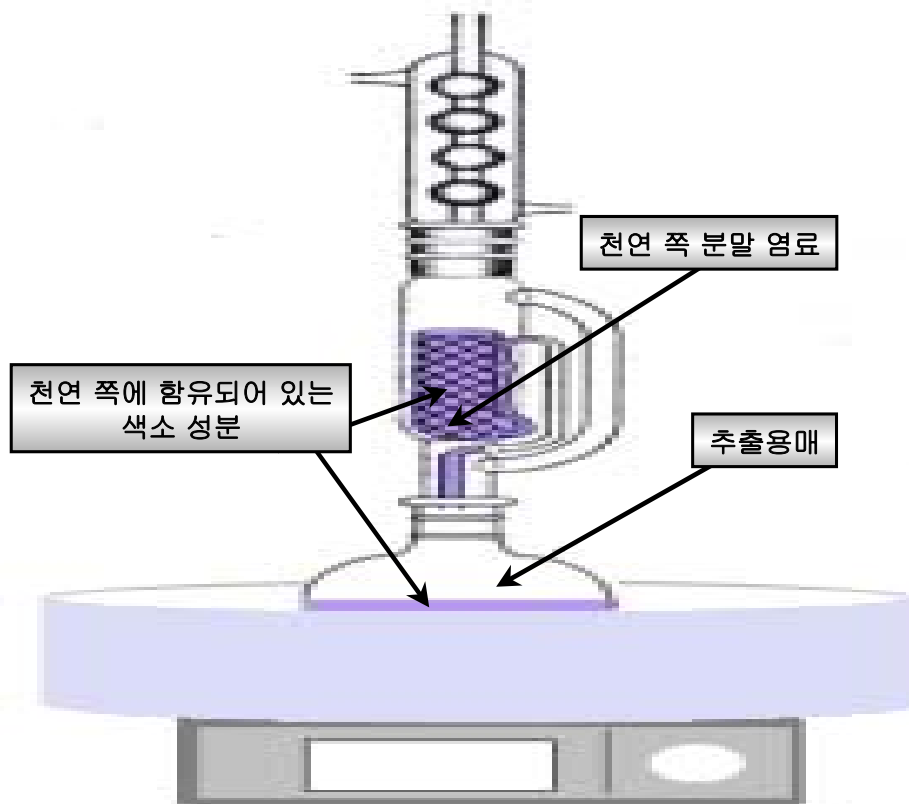


그림 2. 천연 쪽 염료의 색소 성분 추출

그림 2와 같은 추출 장비를 통하여 천연 쪽 염료 분말에서부터 인디고 색소성분과 인디루빈 색소성분을 분리하고 이를 얇은 막크로마토그래피(TLC), 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)로부터 색소성분의 함량을 구하고 FT-IR spectrophotometer, FT-NMR spectrophotometer, UV/VIS spectrophotometer, 원소분석(CHN-S), 시차주사열량측정(DSC), 비행시간형 질량분석장치(MALDI-TOF)를 이용하여 천연 쪽 성분을 분석한다.

천연 쪽 성분의 내독성에 대한 평가를 MTT(293T cells or 293F cells) 분석에 의해 수행한다. 그리고 세포의 생존 가능성(%)을 산출한다.

$$\text{세포 생존 가능성(\%)} = (\text{OD}_{570(\text{sample})} / \text{OD}_{570(\text{control})}) \times 100$$

## 2. 2차년도

1차년도에서 시간과 노동력을 절감시키는 도르 교반기를 제조한 니람의 천연 쪽 염료를 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료를 제조하기 위하여 다음의 방법을 이용한다. 염색성분의 변질을 일으키지 않고 니람과 동일한 효과를 갖게 하기 위하여 건조(Frozen dryer or spray dryer)를 통하여 고체-고체의 분리를 위한 크기 분급화(classification)하여 단일상 천연 쪽 염료 분말을 얻는다. 그리고 분급화하여 건조된 분말을 이용하여 천연 쪽에 의한 염색시 염색포에 보다 염착율을 높일 뿐만 아니라 균일하고 효과적인 염색을 위하여 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료를 제조하고자 초고압유화기(High Pressure Homogenizer)의 속도, 시간 등의 파라메타에 따른 분급화된 나노입자를 제조한다. 그리고 JIS mesh( $\mu\text{m}$ )와 TYLER mesh(nm)입자의 크기와 모폴로지 규명에 시차주사전자현미경(SEM), 원자력간현미경(AFM), 투과전자현미경(TEM)을 이용한다.

천연 쪽 성분에 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균을 이용한 항균력 테스트는 다음과 같다. 섬유에 기생하는 미생물들은 섬유의 기능이나 태를 손상시킬 수 있으며 변색 등의 다양한 취화를 촉진시킨다. 그래서 천연 쪽에 항균·방충 효과 등의 여부 판정을 위하여 다음 같은 균주(*Aspergillus niger* AATCC 6275, *Penicillium citrinum* AATCC 9849, *Hacromium globosum* AATCC 6205, *Murothecium verrucaria* USDA 1334, *Staphylococcus aureus* 209P AATCC 6538, *Porteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Trichophyton mentagrophytes*)들을 이용하여 항균력을 실험한다.

### 3. 3차년도

마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용한 직물의 염색고착은 다음과 같다. 섬유산업에 있어서 시간의 절약과 에너지의 절감은 중요 요소이다. 나노입자를 가지는 천연 쪽 염료를 이용하여 마이크로웨이브극초단파 염착기로 염액의 농도, 온도, 시간 등의 파라메타 변화와 알칼리제의 종류와 첨가량에 따라 직물에 염색고착 시킨다. 피염물의 겉보기 염착량은 염색한 직물에 대한 염착성을 염색포의 표면 반사율을 Chroma meter(CR-340, MINOLATA)를 이용하여 측정한 후 염색포의 반사율과 반사표면상에 있는 염료 농도와 의 관계를 나타내는 Kubelka-Munk식을 이용하여 K/S값을 산출하여 염착량을 구한다. 다음 식에서 K는 염색포의 흡광계수, S는 염색포의 산란계수, R은 염색포의 표면 반사율이다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

나노입자를 가지는 천연 쪽 염료를 이용하여 염색을 실시할 때 알칼리제의 종류 및 첨가량, 발효온도, 염색온도, 염색시간에 대한 최적 조건을 도출한 이러한 정보(피염물의 겉보기 염착량(K/S값))와 마이크로웨이브극초단파 염착기를 이용하여 직물에 염색할 때 최적조건 즉, 염액 온도, 출력, 주파수 최적화로 염색하여 염색건뢰도와 재현성을 창출하여 KS규격에 따라 세탁건뢰도(KS K 0430), 마찰건뢰도(KS K 0650), 일광건뢰도(KS K 0700), 땀건뢰도(KS K 0715) 등을 측정하고 최상급의 염색건뢰도를 얻는다.

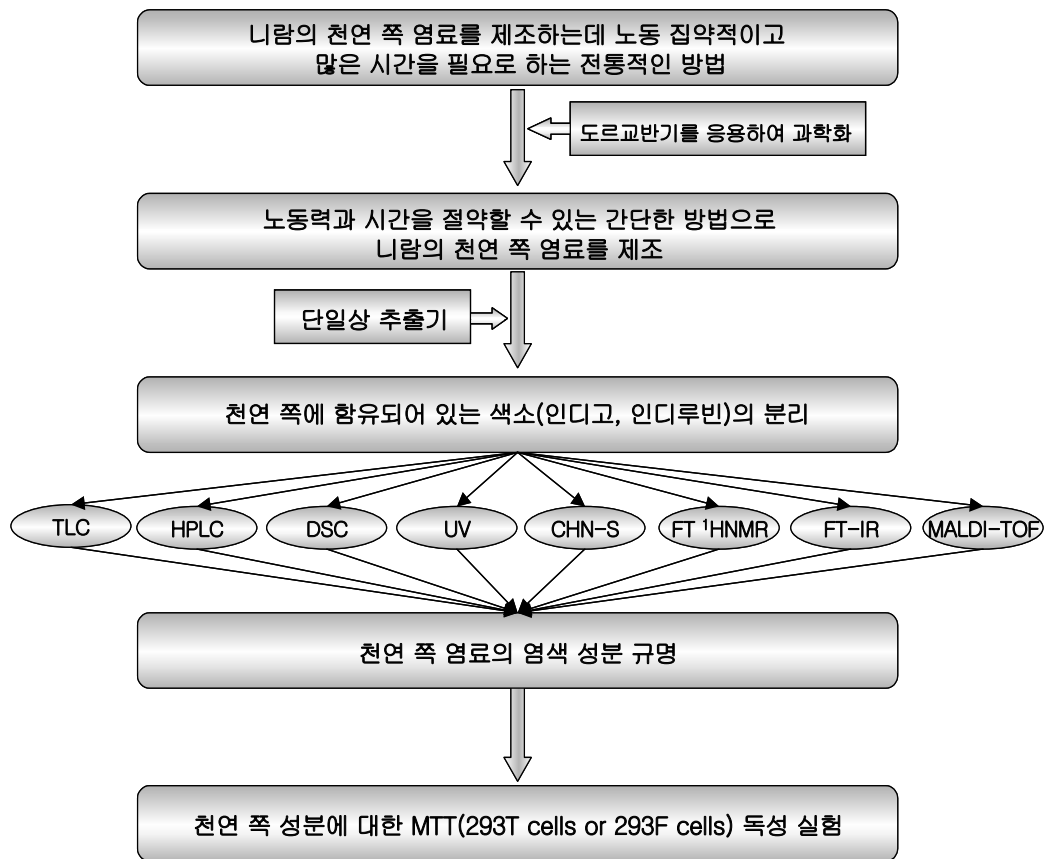
최종적으로 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 염색된 활용화 방안은 다음과 같다. 천연염색의 복잡한 공정을 단순화함으로써 천연 쪽 염색을 대중화시키고, 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 섬유원단 염색 이외에 활용화 제품(항균, 방충, 방향 효과를 갖는 복합기능성 제품, 병원침대시트, 환자복, 미용비누 및 샴푸, 화장품, 칩구류, 기저귀 및 영아복, 전통한지 등)을 상품화한다.

## 제 2 절 연구개발 추진체계

### 1. 1차년도

1차년도에서는 많은 공정과 복잡함, 노동 집약적, 많은 에너지와 시간을 필요로 하는 전통적인 방법의 전통 쪽 염료를 얻는 과정을 단순한 공정, 에너지와 시간, 노동력을 절감할 수 있는 정량적이고 과학적인 방법으로 도르 교반기를 사용하여 니람의 천연 쪽 분말 염료를 제조한다. 니람의 천연 쪽 분말 염료를 단일상 추출기로 천연 쪽 염료에 함유되어있는 색소 즉, 인디고 색소와 인디루빈 색소성분을 분리한다. 이들의 특성을 얇은막크로마토그래피(TLC), 고성능액체크로마토그래피(HPLC)로부터 천연 쪽 염료에 함유되어있는 색소성분의 함량을 구하고, 적외선 흡광 분광법(FT-IR spectrophotometer), 핵자기 공명 분광법(FT-NMR spectrophotometer), 자외 흡광 분광법(UV/VIS spectrophotometer), 시차주사열량측정(DSC), 원소분석(CHN-S), 비행시간형 질량분석장치(MALDI-TOF)를 이용하여 구조와 특성을 규명한다(Scheme 1).

|     |   |
|-----|---|
| I   | 니람(泥藍)의 천연 쪽 염료 제조                              |
| II  | 천연 쪽에 대한 색소 성분의 분리를 위한 추출                       |
| III | 천연 쪽 구조와 색소 성분 규명                               |
| IV  | 천연 쪽 성분에 대한 MTT(293T cells or 293F cells) 독성 실험 |



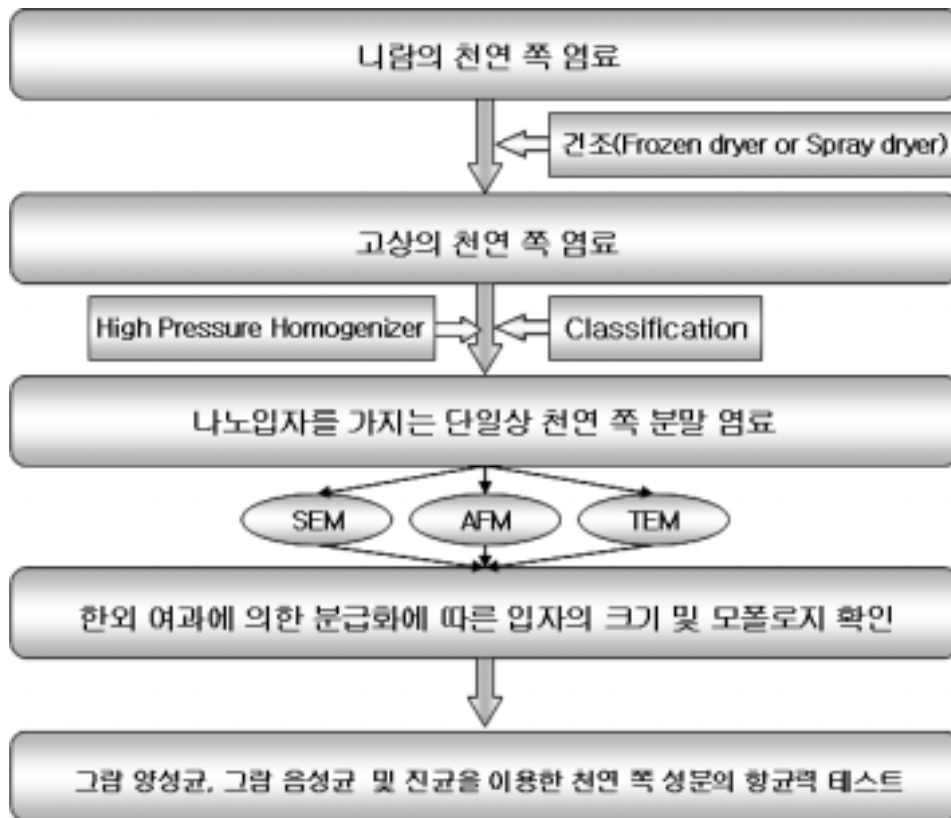
Scheme 1. 1차년도 연구개발 추진체계



## 2. 2차년도

2차년도에서는 식물원단에 염착량을 보다 향상시키기 위하여 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 염료 분말을 개발한다. 먼저 니람의 천연 쪽 분말 염료 즉, 고체-고체의 분리를 위하여 분급화 한 다음, 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료를 제조하기 위하여 High Pressure Homogenizer의 파라메타 변화에 따라 크기를 분급화와 염료성분의 변질을 막고 니람과 동일한 성분을 얻기 위하여 건조(Frozen dryer or Spray dryer)를 통하여 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 염료 분말을 얻는다. 나노입자의 모폴로지를 확인하기 위해 한외여과에 의한 입자의 크기를 시차주사전자현미경(SEM), 원자력간현미경(AFM), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 규명한다. 섬유에 기생하는 미생물들은 섬유의 기능이나 태를 손상시킬 수 있으며 변색 등의 다양한 취화를 촉진시킨다. 그래서 천연 쪽에 항균·방충 효과 등의 여부 판정을 위하여 다음 같은 균주(*Aspergillus niger* AATCC 6275, *Penicillium citrinum* AATCC 9849, *Hacromium globosum* AATCC 6205, *Murothecium verrucaria* USDA 1334, *Staphylococcus aureus* 209P AATCC 6538, *Porteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Trichophyton mentagrophytes*)들을 이용하여 항균력을 실험한다(Scheme 2).

|     |   |
|-----|---|
| I   | 단일상 천연 쪽 분말 염료의 Classification            |
| II  | 단일상 천연 쪽 분말 염료의 나노입자화                     |
| III | 한외 여과를 이용한 분급화에 따른 입자의 크기 및 모폴로지 확인       |
| IV  | 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균을 이용한 천연 쪽 성분의 항균력 테스트 |

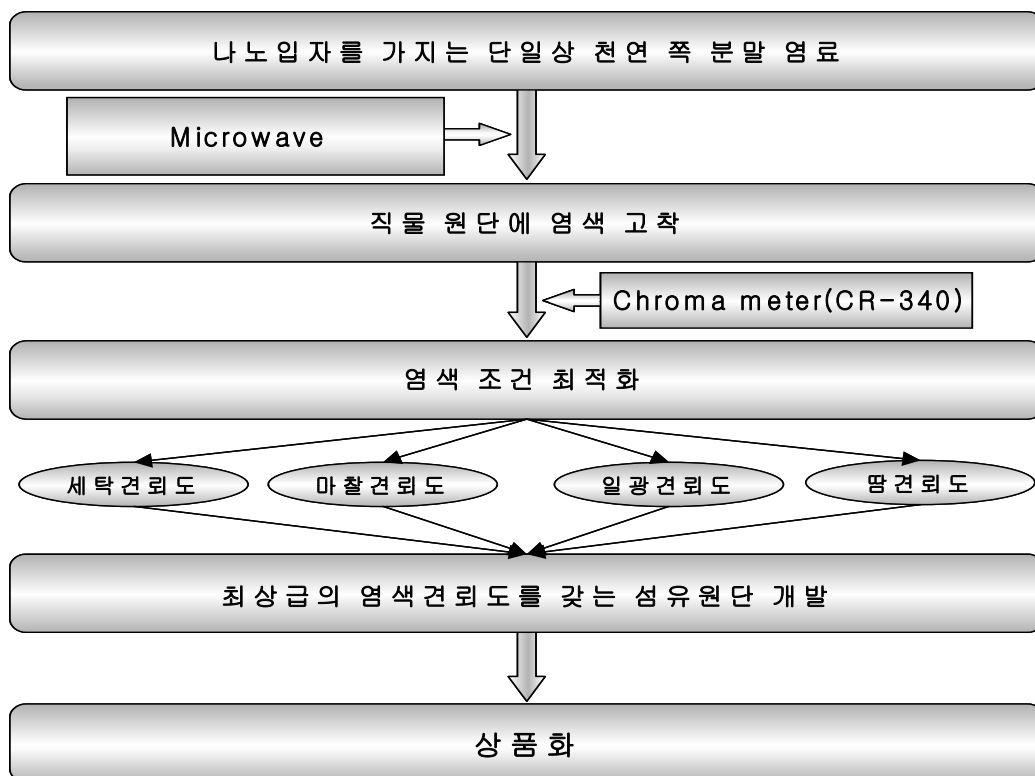


Scheme 2. 2차년도 연구개발 추진체계

### 3. 3차년도

3차년도에서는 마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용한 직물원단에 염색하여 염색견뢰도를 높이는 염색고착 단계로서 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 다양한 파라미터 즉, 염색시간, 염색온도, 알칼리제의 종류와 첨가량에 따라 직물원단에 염색을 하고 Chroma meter(CR-340)로 염착량을 측정하고 최적의 염색조건을 도출한다. 이렇게 염색된 섬유원단의 염색견뢰도를 KS규정에 준하여 일광견뢰도, 세탁견뢰도, 땀견뢰도, 마찰견뢰도를 판정하여 염색 견뢰도와 재현성을 창출한다. 우리나라 천연염색을 전통이라는 명목으로 보호·보존하기보다는 세계인이 함께 공감할 수 있는 문화상품으로 거듭나기 위해서는 천연염색의 복잡한 공정을 단순화시킴으로써 천연 쪽 염색을 대중화시키고 계절에 관계없이 적재적소에서 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 섬유원단 염색 이외에 활용 제품(항균, 방충, 방향 효과를 갖는 복합기능성 제품, 병원침대시트, 환자복, 미용비누 및 샴푸, 화장품, 침구류, 기저귀 및 영아복, 전통한지) 등으로 상품화하고자 한다(Scheme 3).

|     |                                     |
|-----|-------------------------------------|
| I   | 마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용한 직물의 染色固着      |
| II  | Chroma meter(CR-340)로 염착량 계산        |
| III | 염색 견뢰도 및 재현성 창출                     |
| IV  | 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 염색된 활용 제품 |



Scheme 3. 3차년도 연구개발 추진체계

## 제 3 절 연구내용

### 1. 실험방법

#### 가. 니람의 천연 쪽 염료 및 분말 염료의 제조

도르 교반기를 응용하여(그림 1) 물 1000L과 천연 쪽풀 100Kg을 넣고 30℃에서 48시간 우려낸 다음 상부에서 생쪽풀을 제거한 후 연속하여 5Kg의 소석회를 넣고 공기를 불어 넣어서 파란 침전물이 형성되면 4시간 정도 방치한 후 상층액을 상부에서 제거한 후 하부로부터 침전물을 취하여 액상의 니람 천연 쪽 염료를 얻었다. 이후 자연건조와 동결건조를 통하여 단일상의 천연 쪽 염료 분말을 얻었다.

#### 나. 천연 쪽 염료의 색소 성분 분리

단일상 추출기(그림 2)를 이용하여 천연 쪽 분말염료 2Kg을 acetonitrile 200L로 1회/1일씩 65℃에서 5일 동안 반복 추출한 다음 용해되지 않는 청색색소 인디고 성분을 얻었다. 또한 5Kg의 천연 쪽 염료를 용매 acetonitrile 500L로 3회 반복 추출하여 염액을 원심분리기를 이용하여 12,000RPM으로 10분간 분리한 후 상층액을 회전 증발기로 증발시킨 후 적색색소인 인디루빈 성분을 얻었다.

#### 다. 천연 쪽 염료의 물리화학적 특성

##### 1) UV/VIS spectrophotometer에 의한 분석

100g의 합성 인디고 염료와 1Kg의 천연 쪽 염료를 각각 DMSO와 chloroform 용매에 녹여서 색소 피크를 조사하였다.

##### 2) 얇은막 크로마토그래피(TLC)에 의한 성분 분석

천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료 분말을 각각 DMSO에 용해시킨 다음 색소 성분을 분리하기 위해 Silica gel 60F 254가 도포된 silica plate에 점적한 다음 잘 건조시켜  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}(85:15)$  용액으로 전개시켜 색소 성분의  $R_f$  값을 구하였다.

##### 3) 시차주사열량측정(DSC)에 의한 열분석

열분석을 위하여 천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료 분말을 각각 질소기류(50mL/min) 하에서 승온속도 20℃/min로 하여 30℃에서 230℃까지 1차 스캔을 한 후 즉시 액체질소에 담가 냉각시키고 이를 승온속도 10℃/min로 하여 30℃에서 400℃까지 2차 스캔하여 측정하였다

##### 4) FT-IR spectrophotometer에 의한 분석

천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료를 KBr법에 의하여  $4500\text{cm}^{-1}\sim 300\text{cm}^{-1}$  범위에서 분해능을 4, scanning 횟수 40의 조건으로 분석하였다.

5) FT-NMR spectrophotometer에 의한 분석

인들구조를 기본으로 하는 청색색소와 적색색소를 분석하기 위해 가속전압 20KV의 조건으로 TMS를 내부표준물질로 하고  $0.1\text{g/ml}$ 의 농도로 DMSO- $d_6$ 에 녹여 천연 쪽 염료와 인디루빈을  $^1\text{H-NMR}$ 를 분석하였다.

6) MALDI-TOF에 의한 분석

천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료를 각각 e-tube에 정량하고  $50\mu\text{l}$ 의 용매(0.1% TFA-1.0% TFA-0.1N NaOH)를 넣어 Voltex 교반기로 1분 교반과 1분간 원심분리 과정을 2회 반복하여 각각 시료액(A)을 제조하였다. 또한 매트릭스 시약 10mg을 e-tube에 정량하고 1ml의 용매(0.1% TFA-ACN(1:1))를 넣어 Voltex 교반기로 1분 교반과 1분간 원심분리 과정을 2회 반복하여 매트릭스액(B)을 제조하였다. 위의 두 용액((A),(B))  $2\mu\text{l}$ 를 각각 순차적으로 e-tube에 적하하여 Voltex 교반기로 1분 교반하고, 1분간 원심분리 과정을 2회 반복하여 분석용액(C)을 제조하였다. 이 분석용액((C))  $1\mu\text{l}$ 를 분취하여 MALDI plate에 loading 후 상온에서 완전히 건조된 상태에서 결정화하여 AXIMA-CFR MALDI MS(KRATOS Analytical Inc.)로 분석하였다.

7) 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의한 분석

천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료 분말 50mg을 혼합용매(DMSO/acetonitrile)에 각각 용해시킨 후 HPLC(Shimadzu, LC-10Avp)를 이용하여 실온에서 column VP-ODS( $\phi 4.6$ , 250mm), 유속  $1.0\text{ml/min}$ . 검출기 UV 3000 Focus/SM 5000, 이동상 water/acetonitrile(50:50)으로 하여 580nm에서 분석하였다.

8) 원소분석(CHNS/O)에 의한 분석

천연 쪽 염료 분말을 정량하여 CHNS/O(Perkin Elmer, 2400 series II elemental analyzer)를 이용하여  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  전기로에서 산화반응을 시킨 후 생성된 산화물을 비활성 기체인 헬륨을 이용하여 유속  $100\text{ml/min}$ 으로 Haysep Q column (2m)으로 이동, 통과, 및 분리시킨 후 분리된 산화가스를 TCD 검출기로 검출하여 탄소, 수소, 질소의 함량을 정량적으로 분석하였다.

**라. 천연 쪽 염료의 내독성 실험**

Plasmid/Natural indigo(NI)와 Plasmid/Synthetic indigo(SI)복합체의 내독성에 대한 평가는 MTT 분석에 의해 수행되었다. 293T cells를 바닥이 편평한 24-well microassay

plate에서  $5.0 \times 10^4$  cells/well의 밀도로 접종하여 24시간동안 배양하였다. 여기에 plasmid/Ni or SI 복합체( $5\mu\text{g}$  plasmid/ $10\mu\text{g}$  Ni or SI)를 첨가하였고,  $37^\circ\text{C}$ 에서 4시간동안 배양하였다. 실험 후반에 전이 혼합물은 혈청이 없는  $500\mu\text{l}$ 의 신선한 DMEM으로 교체되었다.  $1 \times \text{PBS}$ 에  $2\text{mg/ml}$  농도의 MTT 용액이  $120\mu\text{l}$  첨가되었다. Plate는  $37^\circ\text{C}$ 에서 부가적으로 4시간동안 배양하였다. MTT를 포함하는 medium이 제거되었고, 살아있는 세포에 의해 생성된 formazan crystal을  $750\mu\text{l}$ 의 DMSO로 용해하였다. 흡광도는  $570\text{nm}$ 에서 측정하였고, 세포의 생존 가능성(%)은 다음 식에 따라서 계산하였다.

$$\text{세포 생존 가능성 (\%)} = (\text{OD}_{570(\text{sample})} / \text{OD}_{570(\text{control})}) \times 100$$

여기서  $\text{OD}_{570(\text{sample})}$ 은 Ni 또는 SI로 처리된 well로부터 측정된 값을 나타낸 것이며,  $\text{OD}_{570(\text{control})}$ 은 단지 PBS 완충용액으로 처리된 well로부터 측정된 값을 나타낸 것이다.

#### 마. 천연 쪽 염료의 분말의 제조

니상의 천연 쪽 염료로부터 천연 쪽 염료의 분말은 자연건조와 동결건조를 통하여 제조하였다. 자연건조의 경우 상온에서 통풍이 잘되는 곳에서 30일간 자연건조를 시켰다. 이때 동일한 조건으로 건조시키기 위하여 하루에 한번씩 잘 섞어 주면서 건조를 시행하였다. 동결건조는 니상의 천연 쪽 염료를 액체질소 하에서 동결시킨 후 진공상태에서 영하  $40^\circ\text{C}$ 를 유지시키면서 5일간 건조시켜 천연 쪽 염료의 분말을 얻었으며, 시차주사전자현미경을 통하여 입자의 형태를 규명하였다.

#### 바. 천연 쪽 염료의 분급화

천연 쪽 염료의 분말을 크기별 분급화는 한외여과법을 이용하여 다음의 방법으로 분급화하였다. 천연 쪽 염료의 분말 1 Kg을 100L의 물에 넣어 잘 교반하여 천연 쪽 염료 수용액을 제조하였다. 한외여과막 2.0, 1.5,  $1.0\mu\text{m}$ 의 사이즈가 큰 것을 상단에서부터 적층하여 펌프를 이용하여 제조되어진 수용액을 고압으로 통과시켜 한외여과막을 통과하지 못한 입자를 크기별( $2\mu\text{m}$  이상,  $1.5 \sim 2\mu\text{m}$ ,  $1 \sim 1.5\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  이하)로 회수하였다. 이때 천연 쪽 염료 수용액이 여과막을 막는 것을 방지하기 위하여 3시간 간격으로 한외여과막을 분리하여 세척하였다. 크기별로 얻어진 천연 쪽 염료의 수용액은 동결건조를 통하여 분말 상태를 얻었으며, 각각의 크기별 수율은 무게를 측정하여 각각의 크기 범위의 양을 계산하였다.

#### 사. 분급화 된 천연 쪽 염료의 크기 및 형태 확인

한외여과법을 통하여 얻어진 분급화 된 천연 쪽 염료 분말의 크기와 모폴로지는 시차 주사전자현미경을 이용하여 규명하였다. 시차주사전자현미경의 관찰을 위하여 각각의 샘플은 분말상태를 카본테이프위에 얇게 올려놓은 후에 진공 상태에서 48시간동안 충분히 건조한 후 진공 증착기에서 Au를 80초 동안 진공 증착시켜 후 20kV로 전자를 주사하면서 형태를 관찰하였다.

#### 아. 천연 쪽 염료의 나노입자화

농도가 10g/L인 천연쪽 분말 염료 수용액을 10L을 고회전 균질기(SMT, R5, Japan)를 이용하여 균질화 시켰다. 이때 균질의 회전 속도 및 균질화 시간에 따라 천연 쪽 염료의 입자 크기가 변하므로, 회전 속도를 10000, 15000, 그리고 20000 rpm으로 변화시켰으며, 각각의 경우에서 균질화 시간을 1, 3, 5, 10분으로 변화시키면서 천연 쪽 염료를 균질화 시킨 후 각각의 샘플에 대하여서 동적산란장치와 시차주사전자현미경을 통하여 입자의 크기와 형태를 관찰하였다. 동적산란장치를 이용한 크기를 관찰하기 위하여 각각의 샘플은 1mg/mL의 수용액을 만든 후 초음파를 10초 동안 주사하여 충분히 분산시킨 후 각각의 용액 3mL을 취하여 사각셀에 넣은 후 크기 및 분포를 관찰하였다.

#### 자. 천연 쪽 염료의 항균활성 실험

천연 쪽 염료의 항균활성 시험은 그람 양성균, 그람 음성균, 그리고 진균에 대하여 agar diffusion법에 준하여 실험을 하였다. 항균 spectrum 시험용 균주 및 배지는 표 10 과 같으며, test plate는 soft agar 5mL에 전배양한 시험균 50 $\mu$ l를 첨가하여 잘 혼합시키고, soft agar가 응고되기 전에 hard agar plate위에 중층시켜 응고시켰다.

표 1. 시험용 균주 및 배지

| Groups | 시험용 균주                                       | 배지   | 배양 온도           |
|--------|--|--|-----------------|
| 그람 양성균 | <i>Bacillus subtilis</i> NFRI-8013           | Nutrient Agar (DIFCO)                      | 30 $^{\circ}$ C |
|        | <i>Bacillus licheniformis</i> NFRI-8008      | Nutrient Agar (DIFCO)                      | 30 $^{\circ}$ C |
|        | <i>Staphylococcus aureus</i> KCTC-1928       | Nutrient Agar (DIFCO)                      | 37 $^{\circ}$ C |
| 그람 음성균 | <i>Escherichia coli</i> NFRI-8263            | Nutrient Agar (DIFCO)                      | 37 $^{\circ}$ C |
|        | <i>Salmonella typhimurium</i> KCTC-1925      | Nutrient Agar (DIFCO)                      | 37 $^{\circ}$ C |
|        | <i>Alcaligenes faecalis</i> KCTC-2678        | Nutrient Agar (DIFCO)                      | 37 $^{\circ}$ C |
| 진균     | <i>Trichophyton mentagrophytes</i> KCTC-6316 | Sabouraud's glucose broth30g(DIFCO) + agar | 28 $^{\circ}$ C |



배양되어진 시험균에 대한 항균 활성 측정을 위하여 천연 쪽 염료 2mg을 증류수 7.8mL에 균일하게 혼합하여 시료액으로 사용하였다. 멸균된 paper disk(Toyo Rhozi Kaisha, Ltd., 8mm)에 시료액 240 $\mu$ l (약 61 $\mu$ g)을 spot한 다음 37 $^{\circ}$ C에서 건조 후 중층 시험용 plate의 표면에 놓아 밀착시켜 4 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 방치시킨 후 incubator에서 배양(25 ~ 37 $^{\circ}$ C, 24 ~ 48시간)하여 clear zone의 크기(직경, mm)를 측정하여 항균력을 비교하였다.

#### 차. 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 쪽 삼베 염색

균일상 나노입자를 갖고 있는 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 마이크로 웨브 극초단파 염색을 실시하였다. 이때 다양한 염색조건 즉, 알칼리제의 농도, 염색시간, 염료의 농도를 변화시키면서 삼베에 천연 쪽 염료를 이용하여 염색을 실시하였다. 좀 더 자세히 설명하면, 마이크로 웨브의 고주파출력은 700W로 고정하고 알칼리제인 수산화나트륨의 농도는 10, 20, 30, 40g/L, 염색시간은 20, 30, 40, 60초, 그리고 균일상 천연 쪽 염료 나노입자의 농도는 20, 24, 28, 32, 36, 40g/L로 변화시키면서 염색을 실시하였으며, 염색의 최적조건을 도출하였다.

#### 카. 색차 분석

염색물의 색상 측정은 색차계를(CR-310. Minolta, Japan) 사용하여 분석하였다. L(Whiteness), a(redness), b(yellowness)의 3차원 공간 좌표상의 점으로 두 색점 사이의 거리를 색차로 표현하는 Hunter L, a, b 값을 측정하였다. 측정된 L, a, b값을 이용하여 미염색포와의 색차( $\Delta E$ )를 구했다. 색상의 측정에서는 동일포에서 서로 다른 지점을 설정하여 5회 측정하고, 평균치를 구하였다.

#### 타. 염착농도 측정

염색 후 염색한 직물에 대한 염착성을 염색포의 표면 반사율을 Chroma meter(CR-340, MINOLATA)를 이용하여 측정한 후 염색포의 반사율과 반사표면상에 있는 염료 농도와의 관계를 나타내는 Kubelka-Munk식을 이용하여 K/S값을 산출하여 염착량을 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

(K: 염색포의 흡광계수, S : 염색포의 산란계수, R : 염색포의 표면 반사율)

위에서 산출한 K/S값으로 염액의 농도, 온도, 시간, 알칼리제의 종류와 첨가량에 따른 변수로 염색조건을 최적화한다.

#### 파. 염색 건뢰도 측정

최적 조건을 이용하여 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 삼베에 염색한 후 KS 규격에 따라서 일광건뢰도(KS K 0218:2002), 세탁건뢰도(KS K ISO 105-C01:2002), 마찰건뢰도(KS K 0650:2001), 땀건뢰도(KS K 0715:2002)를 측정하였다.

## 2. 결과 및 고찰

니상의 천연 쪽 염료를 도르 교반기를 응용하여 보다 간편하게 제조할 수 있었으며, 또한 이의 보관성의 문제점 해결 및 사용의 편의성을 부여하기 위하여 자연건조 및 동결 건조한 결과 대부분의 수분이 건조됨에 따라 초기 니상에서 보다 75%의 무게의 감소를 보인 천연 쪽 염료 분말을 얻었다. 또한 단일상 추출기를 이용하여 천연 쪽 염료 중의 인디고 색소와 인디루빈 색소의 분리한 결과 녹색색소의 인디고는 70.50wt%, 적색색소의 인디루빈은 29.50wt%로 구성되어 있음을 확인하였다.

#### 가. 천연 쪽 염료의 물리화학적 특성

##### 1) UV/VIS spectrophotometer 분석 결과

**그림 3(a)**는 DMSO를, **(b)**는 chloroform 용매를 각각 사용한 분광 곡선이다. **그림 3(a)**에서 합성 인디고 염료의 경우에는 620nm에서 1개의 흡광 피크와 580nm에서 shoulder가 나타난 반면, 천연 쪽 염료에서는 620nm와 575nm에서 2개의 흡광 특성 피크를 확인하였다. 그리고 **그림 3(b)**에서는 천연 쪽 염료의 경우에는 550nm에서 최대 흡수 피크가 나타났고, 합성 인디고 염료의 최대 흡수 피크는 620nm에서 나타났다. 이와 같이 두 가지의 다른 용매의 결과로부터 천연 쪽 염료 중에는 구조가 상이한 색소(청색색소와 적색색소)들이 혼합되어 있다는 것과 합성 인디고 염료는 단일색소(청색색소)로 이루어져 있음을 규명하였다.

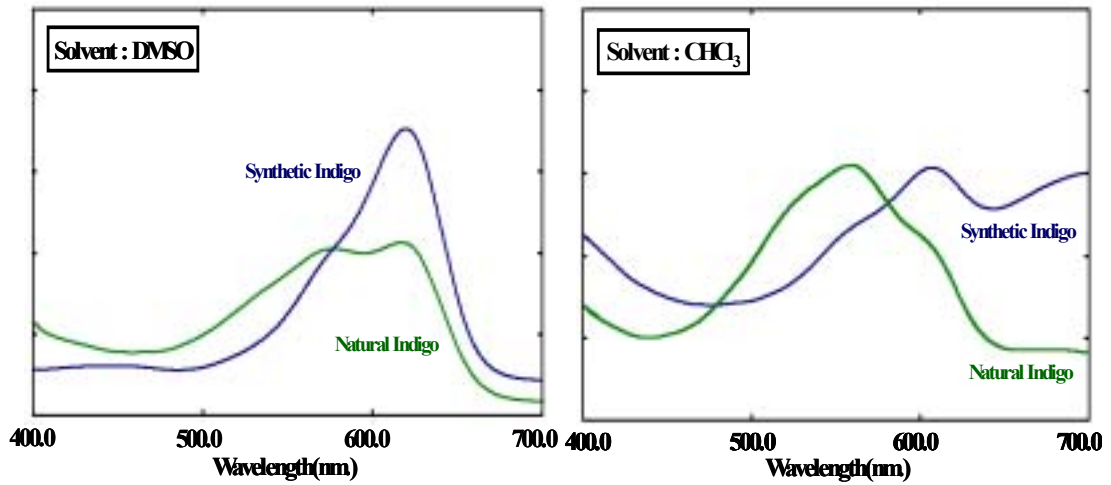


그림 3. UV/VIS spectrophotometer에 의한  
천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료의 성분 분석

2) 얇은막 크로마토그래피(TLC)에 의한 성분 분석 결과

TLC에 의한 색소 성분 분석에서는 합성 인디고 염료와 천연 쪽 염료에서 청색색소 성분의  $R_f$ 값이 각각 0.79와 0.80으로 일치하는 띠(band)가 확인되었으며, 천연 쪽 염료 중에서 나타나는 적색색소 성분의  $R_f$ 값은 0.63을 나타냈다(그림 4).

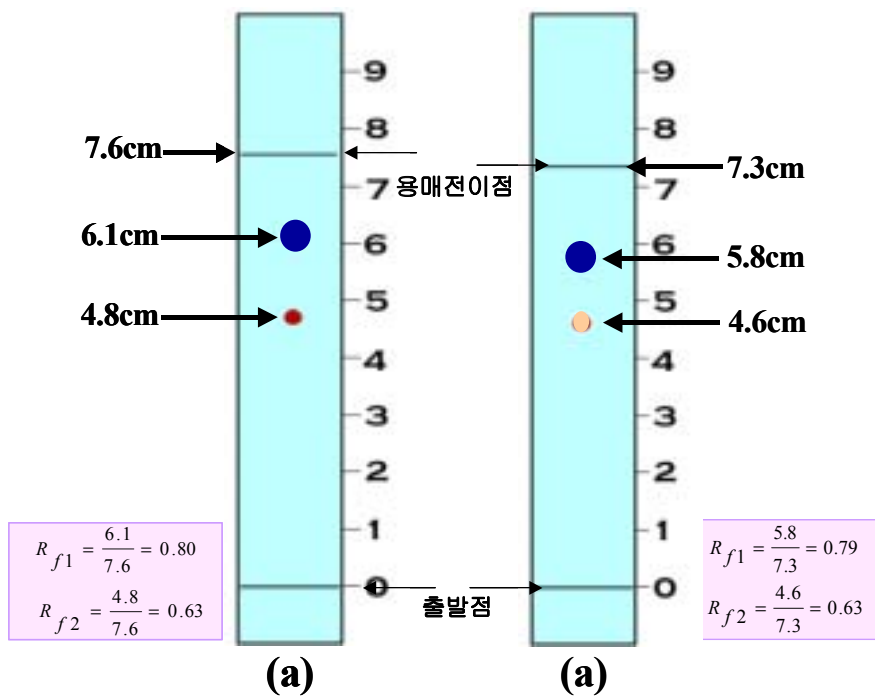


그림 4. 얇은막 크로마토그래피(TLC)에 의한 천연 쪽 염료(a)와 합성 인디고 염료(b)의 성분 분석

### 3) 시차주사열량측정(DSC)에 의한 열분석 결과

DSC를 이용한 열분석에서는 합성 인디고 염료의 경우 223.30℃와 383.26℃에서 천연 쪽 염료의 경우 221.20℃와 402.99℃에서 각각 인디루빈 색소의 흡열피크를 확인하여 각각의 녹는점을 규명하였으며 이 결과에서 천연 쪽이 합성인디고 보다 열적 특성이 우수함을 알 수 있었다. 이상의 결과는 UV/VIS spectrophotometer의 결과와 동일하게 천연 쪽 염료의 경우 청색색소의 인디고와 적색색소의 인디루빈 성분을 함유하고 있다는 결과이다(그림 5).

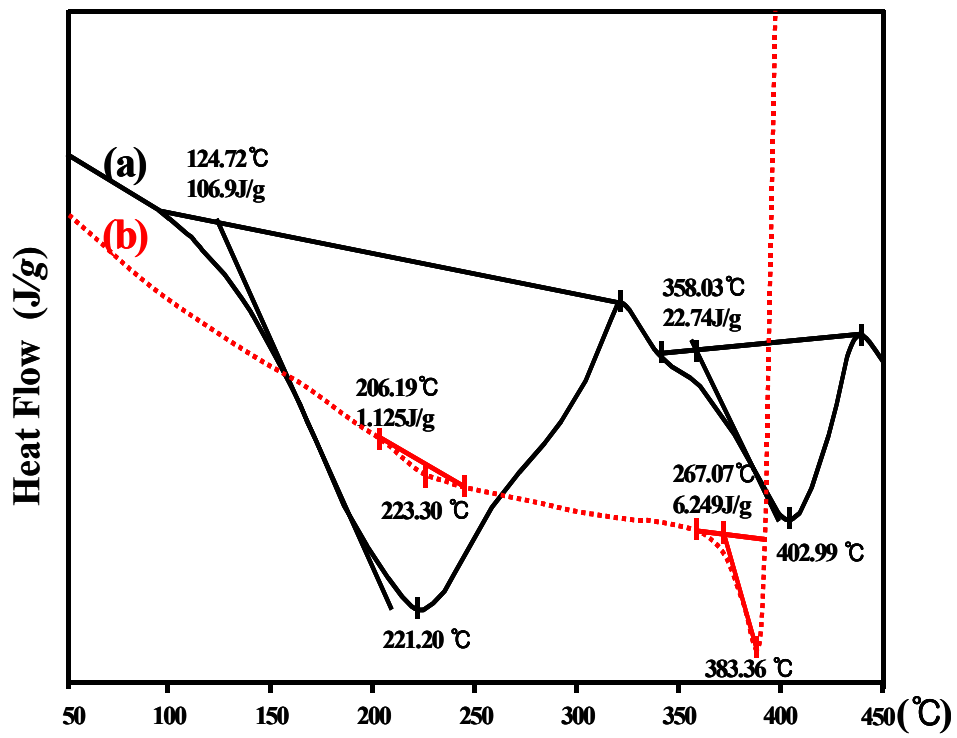


그림 5. 시차주사열량측정(DSC)에 의한 천연 쪽 염료(a)와 합성 인디고 염료(b)의 특성 분석

#### 4) FT-IR spectrophotometer 분석 결과

천연 쪽 염료 중에 함유되어 있는 인디루빈 색소는 각각 NH와 C=O의 특성 피크를 갖는다. 천연 쪽 염료의 경우  $3400\text{cm}^{-1}$ 와  $1628\text{cm}^{-1}$ 에서 stretching에 의한 특성 흡수 피크가 나타난다. 그리고 합성 인디고 염료의 경우  $3269\text{cm}^{-1}$ 와  $1626\text{cm}^{-1}$ 에서 특성 흡수 피크를, 또 인디루빈 색소의 경우는  $3346\text{cm}^{-1}$ 와  $1665\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 NH와 C=O stretching 특성 흡수 피크를 확인하였다. 이와 같이 흡수대의 shift현상이 나타나는 것은 천연 쪽 염료의 경우 천연 물질에서 추출되는 일반적인 현상으로 broad한 spectrum을 보였으며, 그리고 천연 쪽 염료와 인디루빈 색소의 구조상 차이에서 천연 쪽 염료가 인디루빈 색소보다 분자 내의 수소결합이 강하게 작용하므로 낮은 진동수로 인해 각각의 흡수대가 shift 되었다(그림 6).



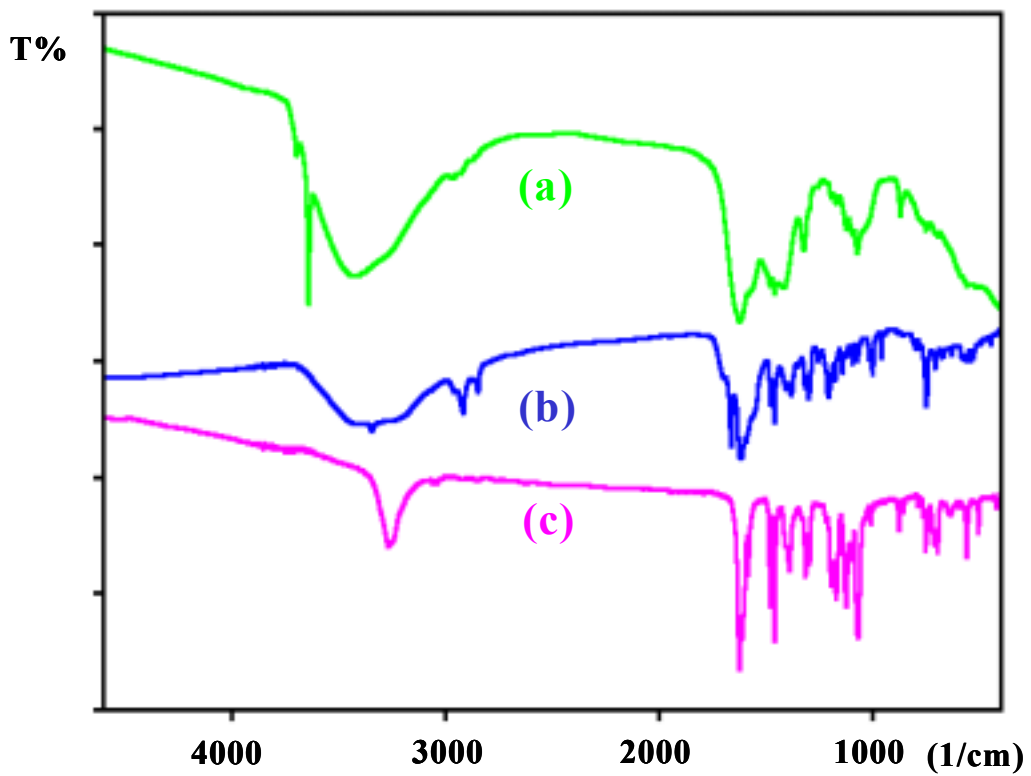


그림 6. FT-IR spectrophotometer에 의한  
천연 쪽 염료(a), 인디루빈 색소(b) 및 합성 인디고 염료(c)의 구조 분석

5) FT-NMR spectrophotometer 분석 결과

천연 쪽 염료의 H4,7은 7.615~7.307ppm에서 각각 이중선을 나타내고 있으며, H5는 7.504ppm, H6은 6.963ppm에서 각각 삼중선으로 나타났다. 그리고 NH의 proton 1개는 10.486ppm에서 단일선으로 나타났다. 이와 같은 결과로 천연 쪽 염료는 청색색소로 이루어져 있음이 확인되었다(그림 7). 인디루빈 색소의 H4,4'은 각각 7.659와 7.423ppm, H7,7'은 6.901ppm에서 이중선으로, H5,5'는 7.545와 7.215ppm에서 삼중선으로 나타났다. NH의 proton 1개는 10.458과 11.011ppm에서 각각 단일선으로 나타났다. 이와 같은 결과로 인디루빈은 적색색소임이 확인되었다(그림 8).

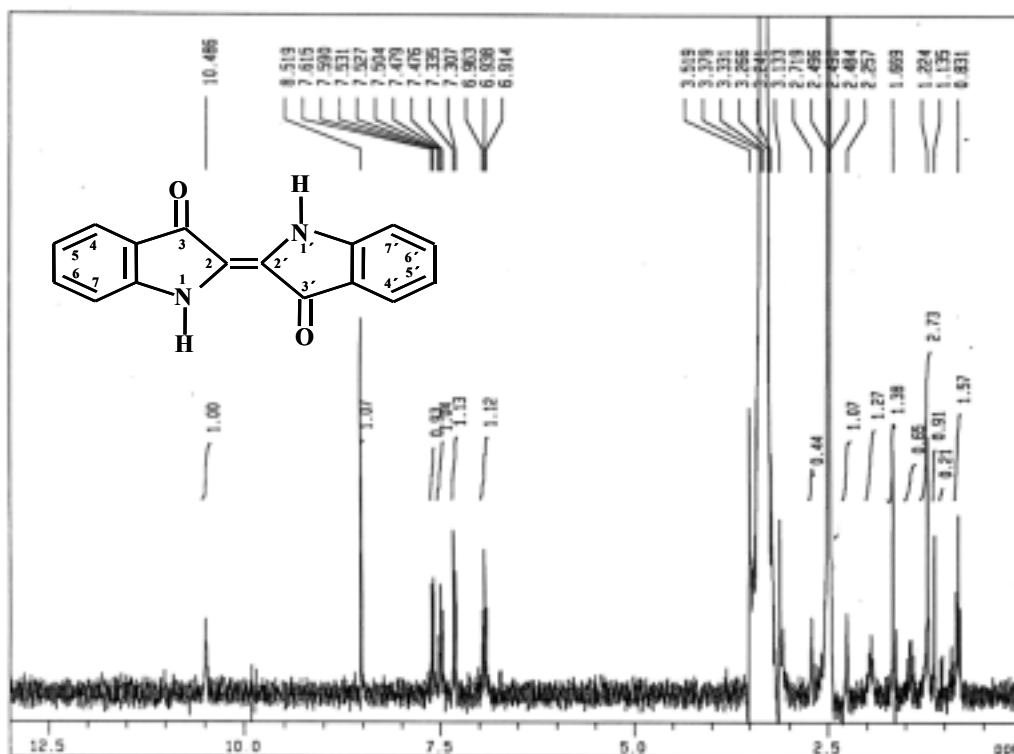


그림 7. FT <sup>1</sup>H-NMR spectrophotometer에 의한 천연 쪽 염료의 구조 분석

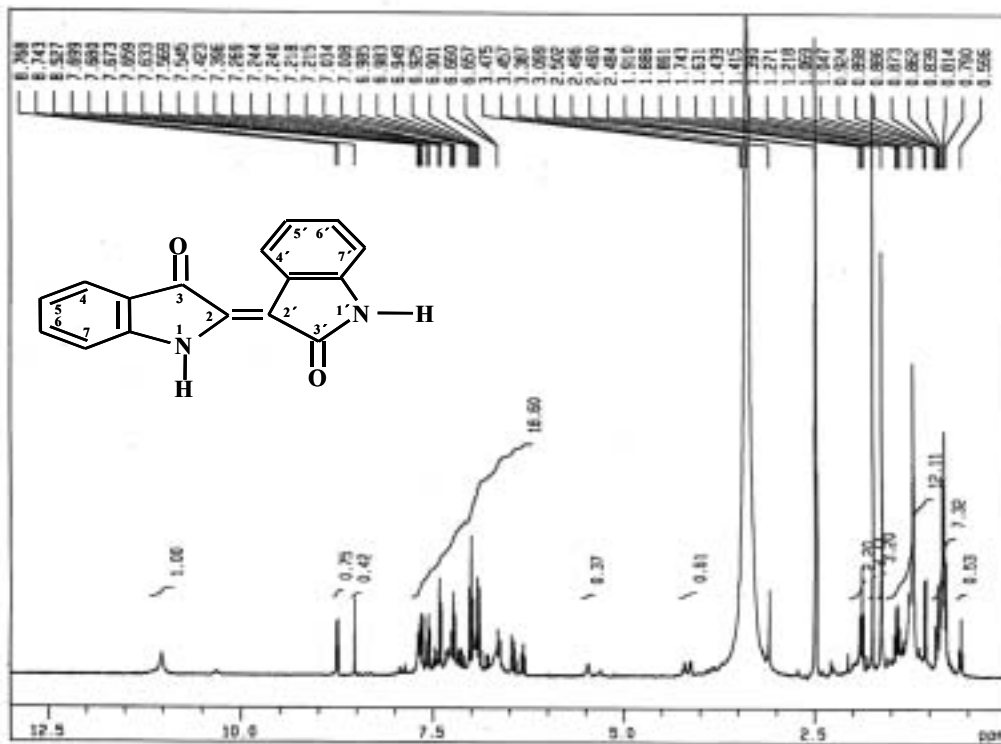


그림 8. FT  $^1\text{H-NMR}$  spectrophotometer에 의한 인디루빈 색소의 구조 분석

6) 고성능 액체 크로마토그래픽(HPLC) 분석 결과

천연 쪽 염료의 retention time은 4.008과 4.850(그림 11), 합성 인디고 염료의 retention time은 4.017과 4.708(그림 12)에서 각각 2개의 피크로 분리되었다. 천연 쪽 염료에서 retention time이 4.850의 피크와 합성 인디고 염료에서 4.780의 피크는 같은 성분을 나타내는 청색색소의 피크이다. 천연 쪽 염료 중에 함유 되어 있는 청색색소와 적색색소의 면적비는 각각 68.55%와 31.45%이며, 합성 인디고 염료의 경우는 청색색소와 적색색소의 면적비는 각각 97.19%와 2.81%임을 알 수 있었다. 즉, 천연 쪽 염료에는 청색색소와 적색색소가 함유되어 있었으며, 합성 인디고 염료는 청색색소가 주로 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

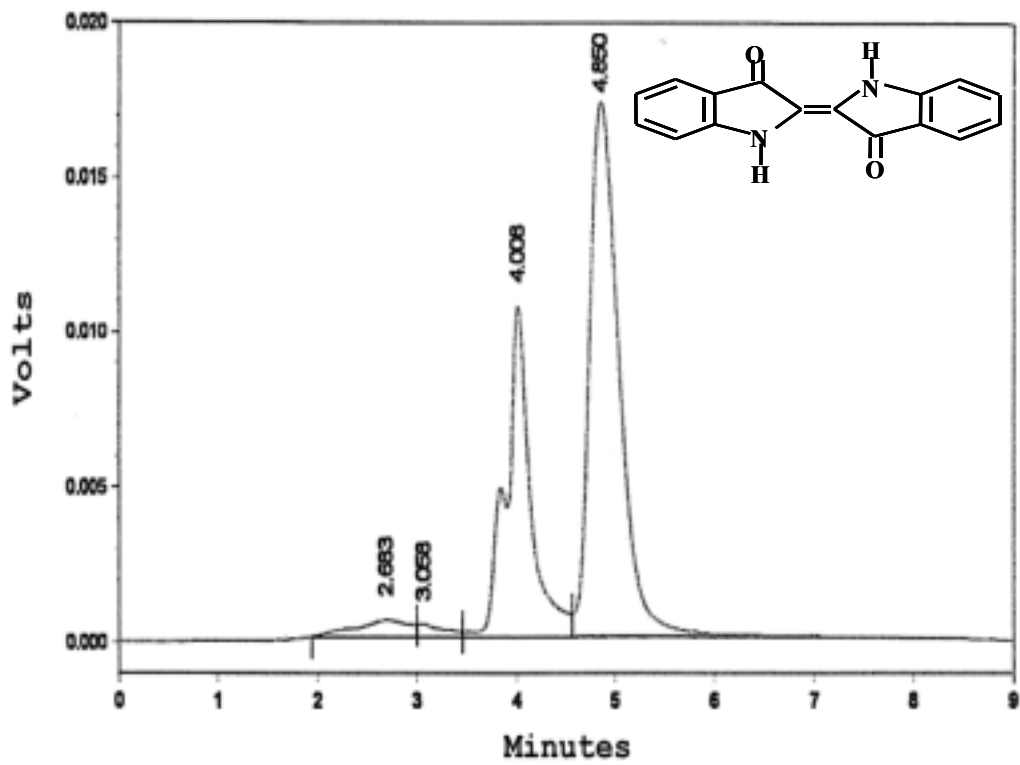


그림 11. 고성능액체크로마토그래피(HPLC)에 의한 천연 쪽 염료의 구조 분석

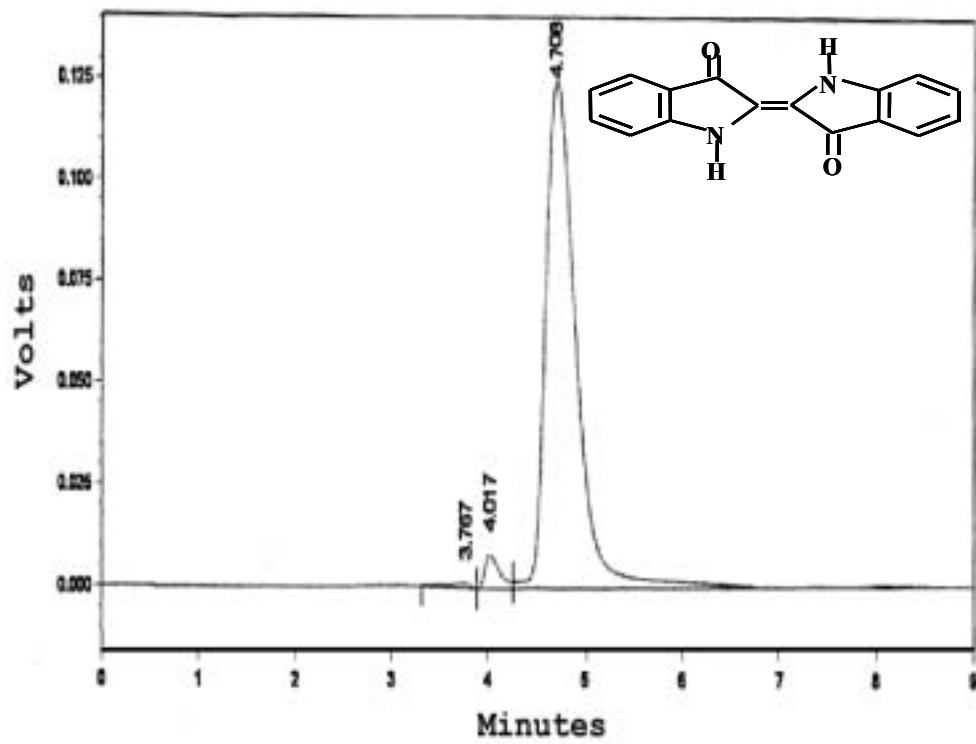


그림 12. 고성능액체크로마토그래피(HPLC)에 의한 합성 인디고 염료의 구조 분석

7) MALDI-TOF 분석 결과

AXIMA-CFR MALDI MS를 사용하여 negative mode에서 측정된 천연 쪽 염료와 합성 인디고 염료 모두 분자량이 262.9인 피크를 확인할 수 있었다(그림 13, 14).



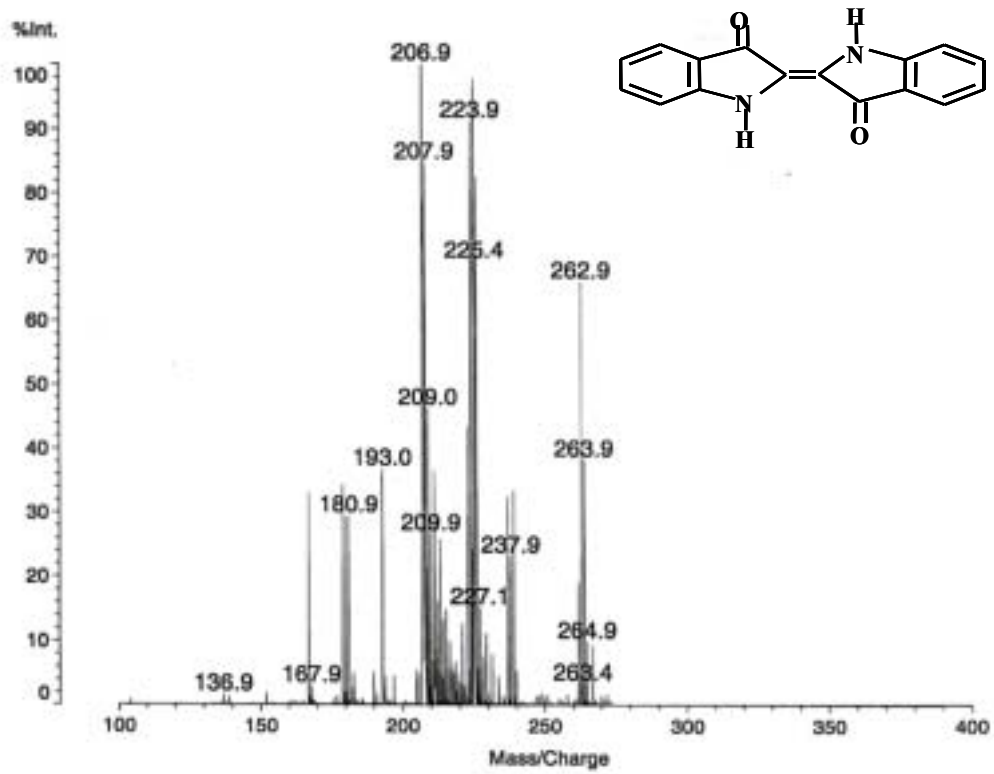


그림 13. MALDI-TOF에 의한 천연 쪽 염료의 분자량 측정

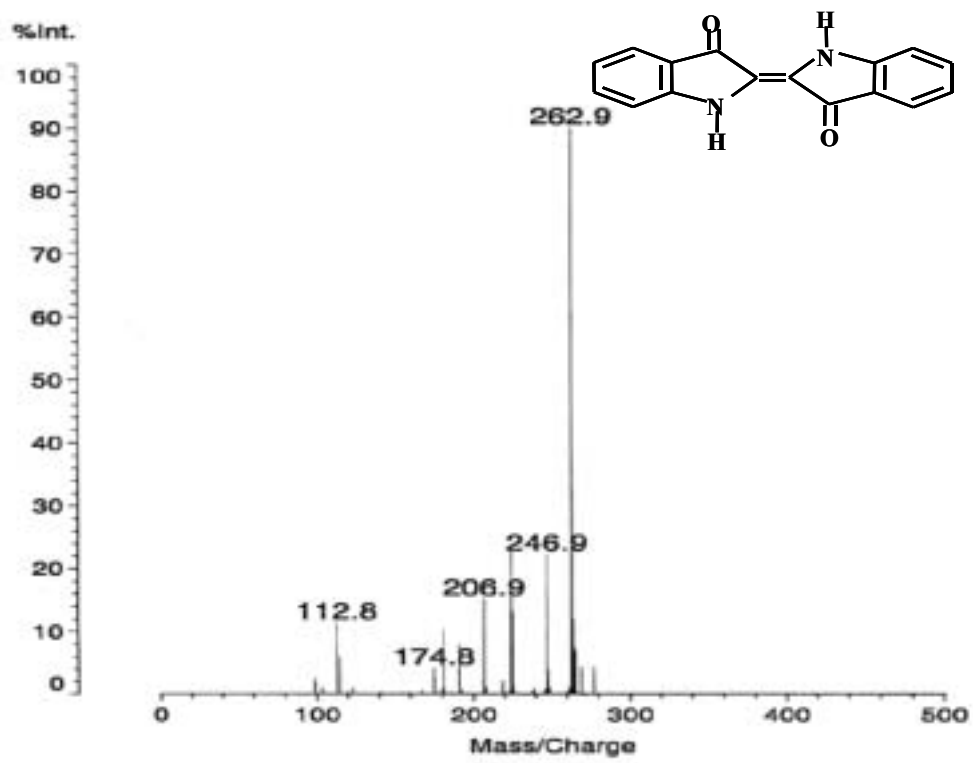


그림 14. MALDI-TOF에 의한 합성 인디고 염료의 분자량 측정

8) 원소분석(CHNS/O) 결과

천연 쪽 염료의 원소분석을 한 결과 **그림 15**에서 보듯이 질소, 탄소, 수소의 머무름 시간이 각각 0.82, 1.43, 5.28분에서 나타났다. 그리고 각각의 피크에서 면적비는 탄소가 71.095%, 수소가 3.965%, 그리고 질소가 10.509%였다. 이는 인디고 염료의 구조에서 나오는 면적비와 거의 일치하였다(**표11**).

**표 11. CHNS/O에 의한 천연 쪽 염료 분말의 원소 분석 결과**

|       | Theoretical Value(%) | Natural Indigo(%) |
|-------|----------------------|-------------------|
| C     | 73.280               | 71.095            |
| H     | 3.820                | 3.965             |
| O     | 12.210               | 14.431            |
| N     | 10.690               | 10.509            |
| Total | 100.000              | 100.000           |

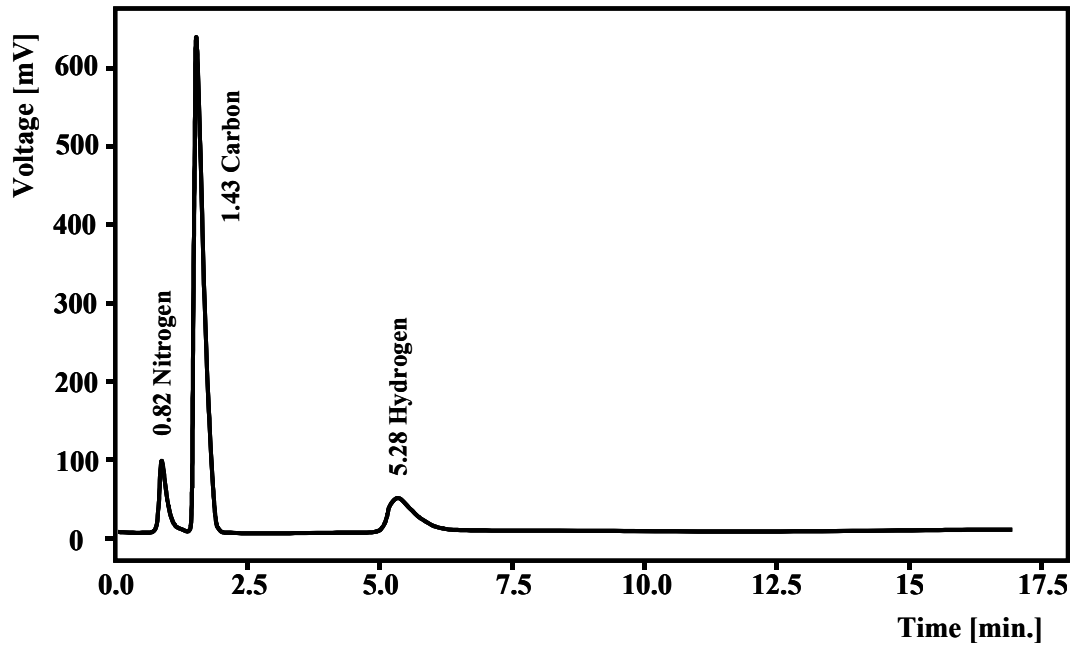


그림 15. CHN-OS에 의한 천연 쪽 염료 분말의 성분 분석

#### 나. 천연 쪽 염료의 내독성 결과

indigo(NI)와 plasmid/Snthetic indigo(SI) 복합체를 각각 293T cells에 첨가한 다음 4시간 동안 배양하였다. 배양 후 세포의 생존 가능성이 MTT 분석에 의해 측정되었다. 이 결과는 **그림 16**에 나타내었으며, plasmid/SI의 경우에는 79.0% 정도의 세포가 생존하였으나, plasmid/NI의 경우 293T cells에 거의 독성이 나타나지 않음을 확인하였다.

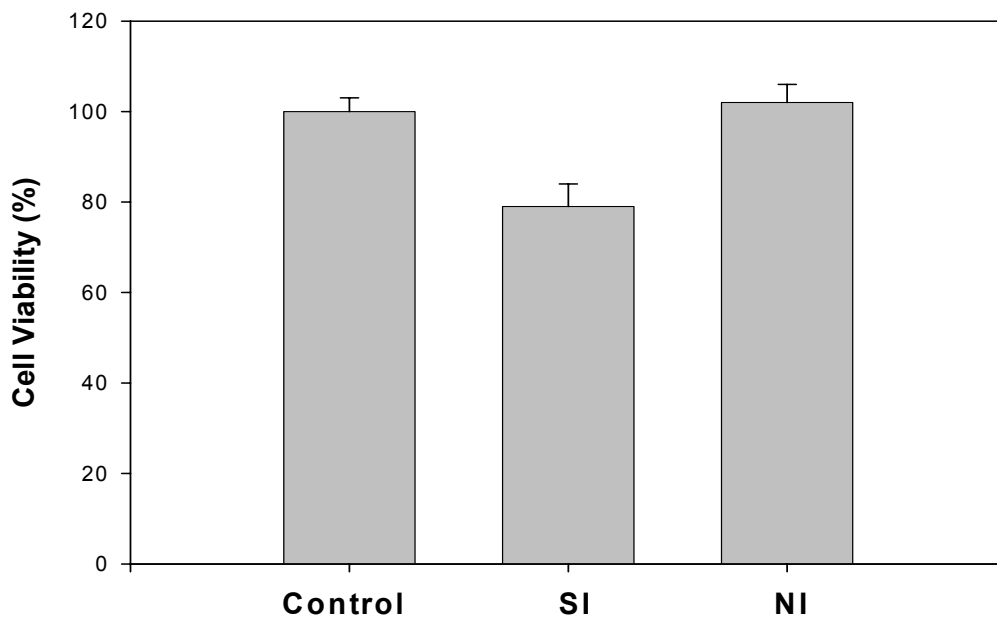


그림 16. 293T 세포에 대한 내독성 실험 (SI; 합성인디고, NI; 천연 쪽 염료)

#### 다. 천연쪽 염료의 분말의 제조

천연 쪽 염료 분말은 자연건조와 동결건조를 통하여 얻었으며, 이들의 형태와 크기는 시차주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다(그림 17). 그림 17에서 볼 수 있듯이 동결건조를 통하여 얻어진 천연 쪽 염료 분말이 자연건조에서 얻어진 것보다 입자의 크기가 작고 보다 더 균일함을 알 수 있었다. 자연건조를 통하여 얻어진 천연 쪽 염료 분말의 경우 그 크기가  $10\mu\text{m}$  이상이고 아주 불균일한 형태를 보였다(그림 17, (A)). 반면에 동결건조를 통하여 얻어진 천연 쪽 염료 분말의 경우 자연건조를 통하여 얻어진 결과에서 보다 작은  $1.5\mu\text{m}$  정도의 크기를 갖고 보다 균일한 분말을 얻을 수 있었다(그림 17, (B)). 이는 건조 방법이 입자의 형태와 크기를 결정할 수 있으며, 아울러 보다 작고 균일한 크기를 갖는 천연 쪽 염료의 분말은 실제 염색포에 염색을 하였을 때 보다 균일한 염색결과를 보일 것이라고 사료된다.

그리고 천연 쪽 염료와 동일한 색을 보이는 합성인디고 염료의 경우 약  $200\mu\text{m}$  정도의 아주 큰 입자를 갖고 있음을 시차주사전자현미경을 통하여 확인하였다(그림 18).

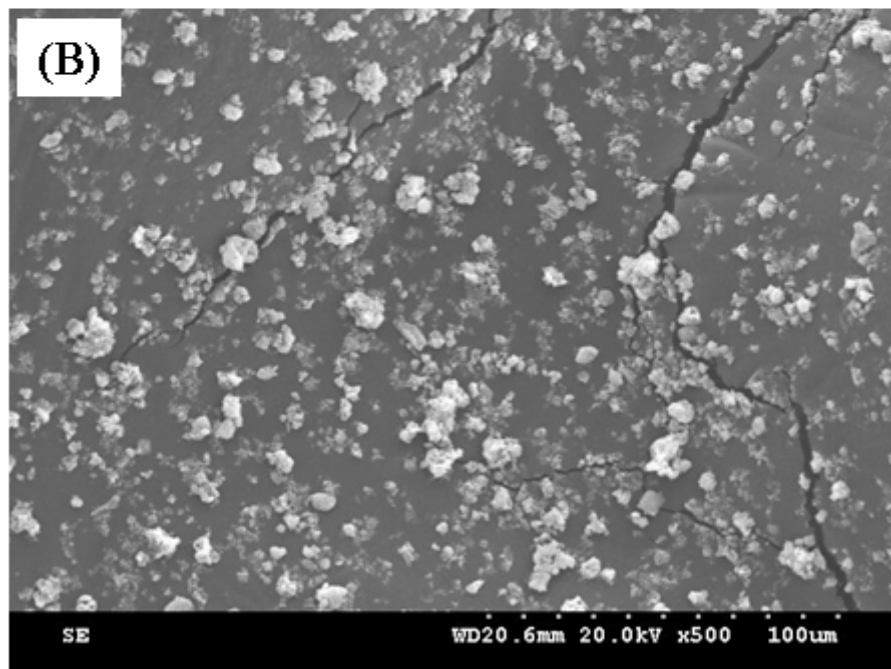
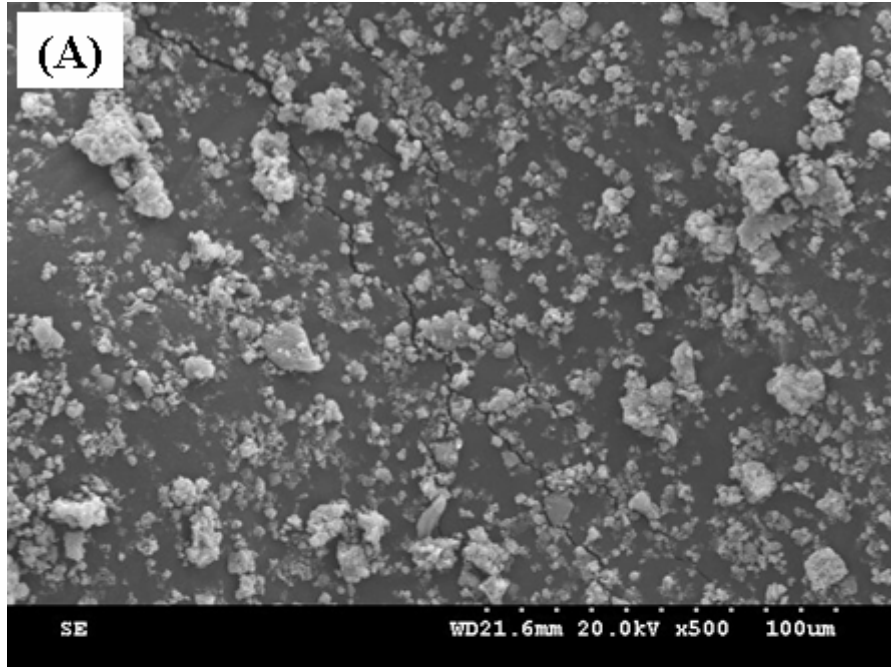


그림 17. 자연건조(A)와 동결건조(B)된  
천연 쪽 엽료 분말의 시차주사전자 현미경 이미지



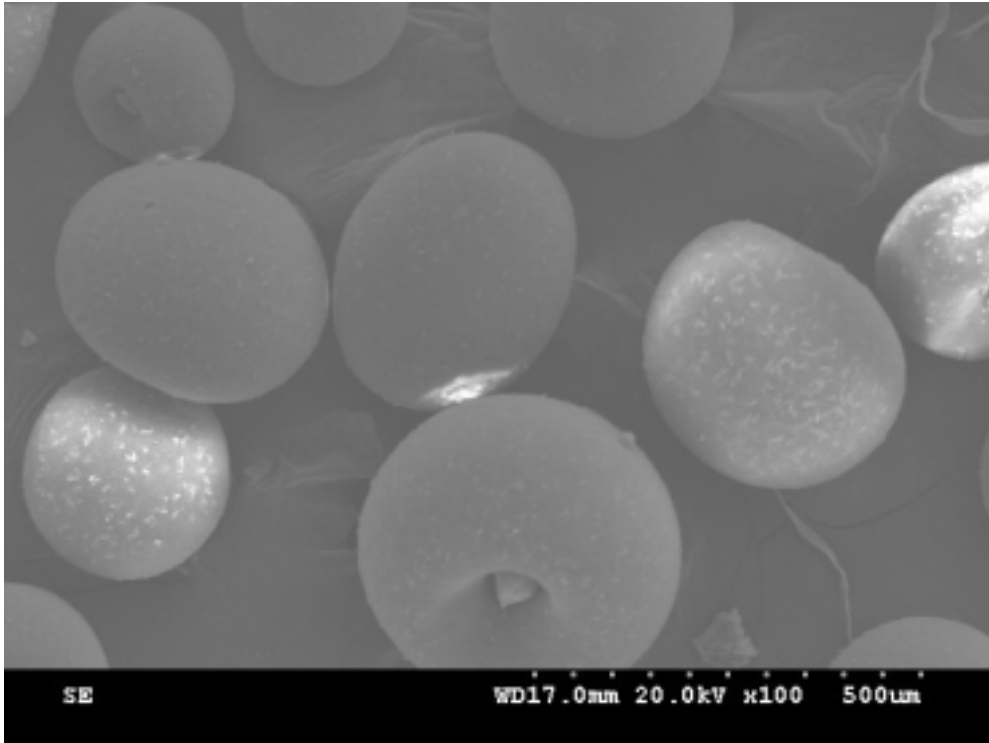


그림 18. 합성 인디고 염료 분말의 시차주사전자현미경 이미지

**라. 천연 쪽 염료의 분급화**

동결건조 된 천연 쪽 염료의 크기와 형태를 관찰한 결과 비교적 균일한 크기를 보이고 있으나, 여전히 분말의 크기가 다양함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 불균일한 크기는 염색의 재현성과 염색 특성에 영향을 주게 됨으로써 그 크기를 크기에 따라 분급화할 필요가 있다. 따라서 한외여과법을 이용하여 4개의 크기범위로 분급화하여 각각의 경우를 전자저울로 무게를 측정하여 크기별 함량을 계산하였다. 이 결과는 표 12에 요약하였 으며 1.5~2.0 $\mu\text{m}$  범위가 71.4%로 가장 많은 부분을 차지하고 있음을 보였으며 이는 앞의 시차주사전자현미경과 일치한 결과를 보이고 있다. 그리고 자연건조를 통한 분급화는 시차주사전자현미경의 결과에서 보듯이 분말의 크기가 너무 커서 분급화 할 수 없었다.

**표 12. 한외여과법을 통한 동결 건조된 천연쪽 염료의 분급화**

| 입자크기                    | 무게 %  | 비고       |
|-------------------------|-------|----------|
| 1 $\mu\text{m}$ 이하      | 0.7   | -        |
| 1~1.5 $\mu\text{m}$     | 26.6  | 그림 3 (A) |
| 1.5 ~ 2.0 $\mu\text{m}$ | 71.4  | 그림 3 (B) |
| 2.0 $\mu\text{m}$ 이상    | 1.3   | -        |
| 계                       | 100.0 |          |

크기별로 분급화 된 천연 쪽 염료의 시차주사전자현미경을 통한 형태 및 크기를 관찰한 결과 분급화되기 전보다 균일한 크기를 갖고 있음을 확인하였다(그림 19).

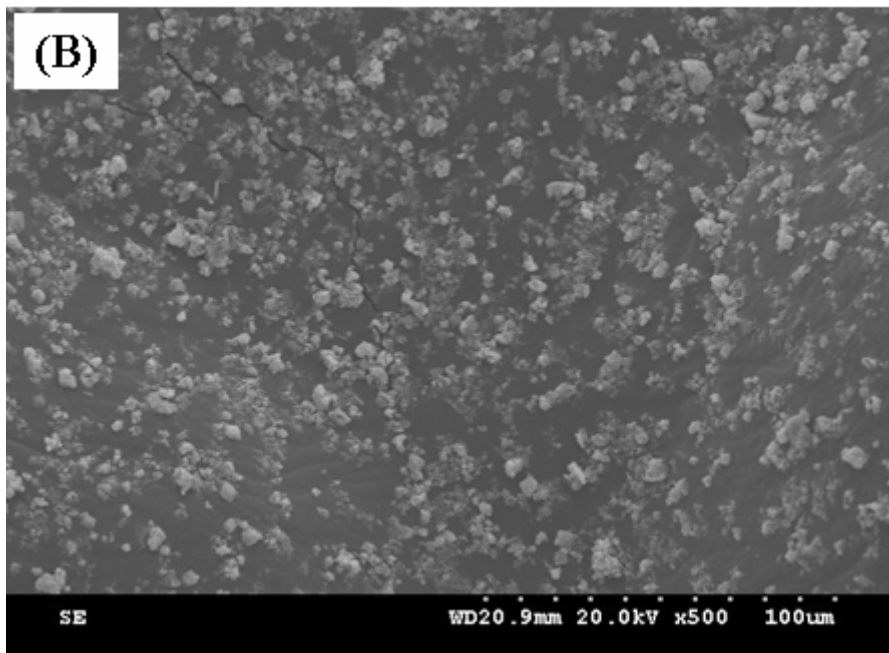
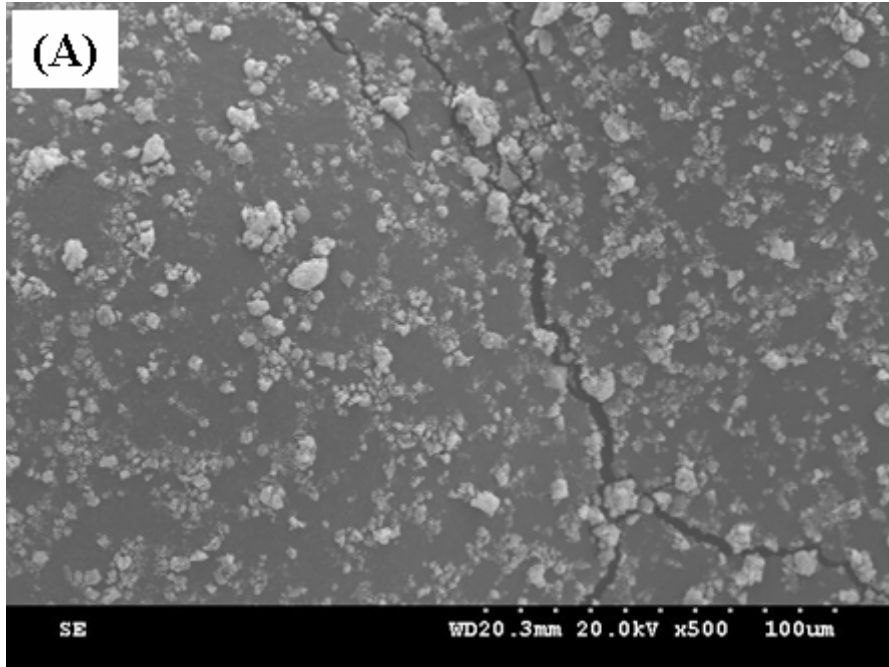


그림 19. 분급화 된 천연 쪽 염료 분말의 시차주사전자현미경 이미지  
(A; 1~1.5  $\mu\text{m}$ , B;1.5 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ )

또한 분급화 시키기 전의 동결건조 된 천연 쪽 염료 분말의 동적산란장치를 이용한 크기 및 분포를 확인한 결과(그림 20) 평균 크기가  $2.221\mu\text{m}$ 이었으며, 크기별로 누적 데이터를 확인한 결과 0~30% 범위가  $1.5\mu\text{m}$  이하의 크기를 가졌으며, 30~100% 범위는  $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 의 크기를 보였다. 이 결과와 한외여과법을 이용한 결과가 거의 일치하였으며 한외여과법을 통하여 천연 쪽 염료 분말을 정밀하게 분급화 할 수 있었다.

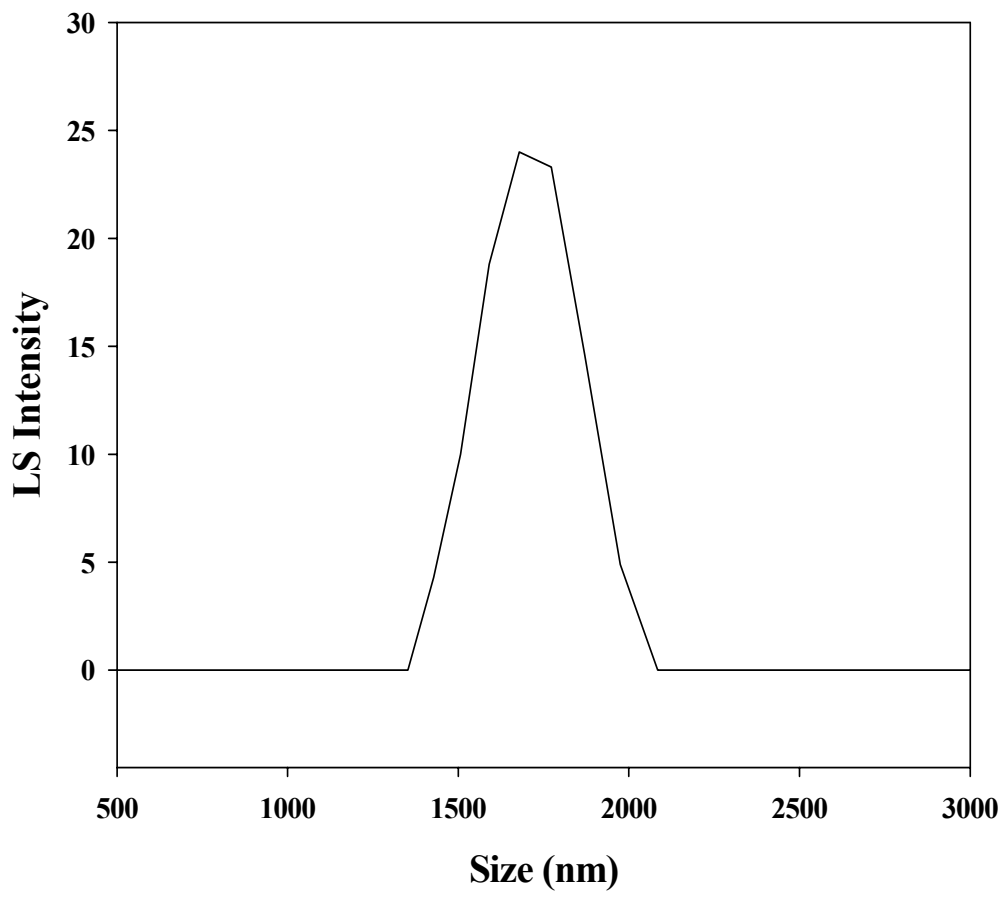


그림 20. 동결 건조된 천연 쪽 염료 분말의 크기 및 분포

#### 마. 천연 쪽 염료의 나노 입자화

고회전 균질기를 이용하여 균질기의 회전 속도 및 균질화 시간이 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 이들의 조건을 달리하여 실험하였다. **그림 21**은 균질기의 회전 속도를 10000rpm 으로 고정 시키고 균질화 시간을 각각 1, 3, 5, 10분으로 변화시키면서 얻은 천연 쪽 염료의 동적산란장치를 이용한 입자의 크기 분포에 관한 것으로써, 균질화 되기 전의 천연 쪽 염료의 크기는 약 2 $\mu$ m 정도의 크기를 보이다가 균질화 시간이 5분이 경과 될 때부터 나노입자(898 nm)가 생성되었음을 알 수 있었으며, 크기의 분포도 작아짐을 알 수 있었다. 또한 **그림 22**는 균질기의 회전속도를 10000 rpm으로 고정하고 균질화 시간이 1분과 10분이 되었을 때의 천연 쪽 염료 분말을 시차주사전자현미경으로 관찰한 결과로써 균질화 시간이 10분일 때 입자의 크기가 1분일 때 보다 작고 그 크기 분포 또한 작음을 알 수 있었다.

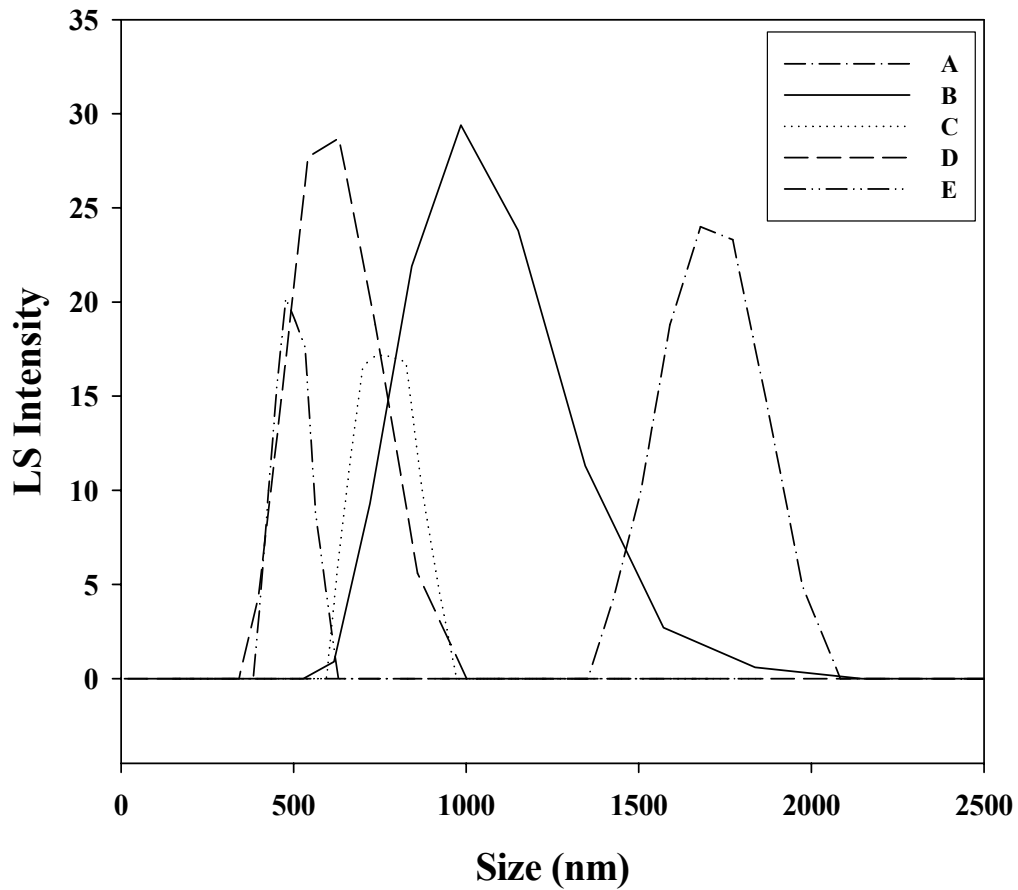


그림 21. 회전속도 10000rpm 일 때 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 크기 및 분포 (A; 균질화 전 천연 쪽 입자, B; 균질화 시간 1min, C; 균질화 시간 3min, D; 균질화 시간 5min, E; 균질화 시간 10min)

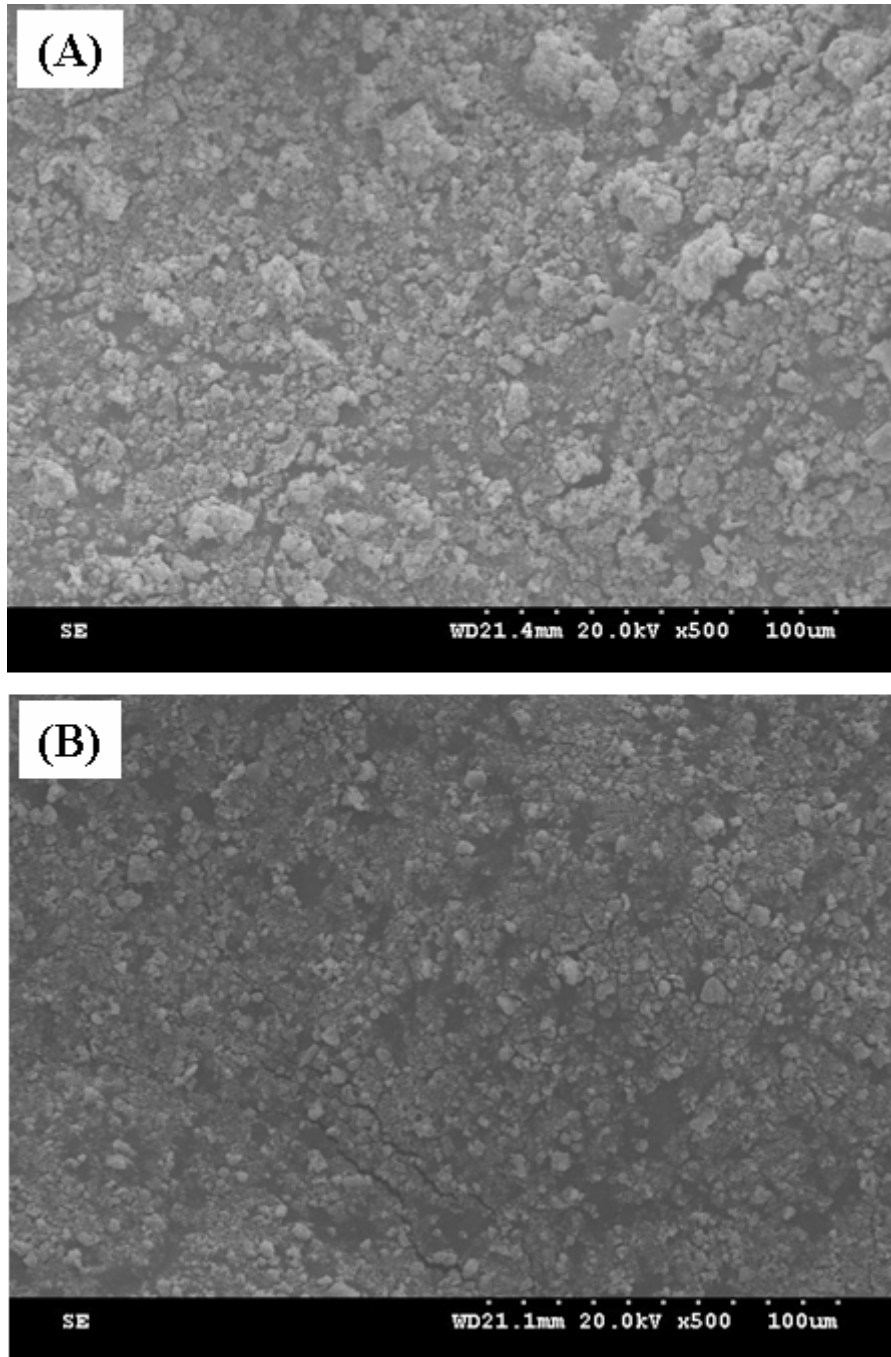


그림 22. 회전속도 10000rpm 일 때 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 시차주사전자현미경 이미지크기 (A; 균질화 시간 3min, B; 균질화 시간 10min)



**그림 23**은 균질기의 회전 속도를 15000rpm 으로 고정 시키고 균질화 시간을 각각 1, 3, 5, 10분으로 변화시키면서 얻은 천연 쪽 염료의 동적산란장치를 이용한 입자의 크기 분포에 관한 것으로써 균질화 시간이 3분이 경과 될 때부터 나노입자(930 nm)가 생성되었음을 알 수 있었으며, 크기의 분포도 작아짐을 알 수 있었다. 또한 **그림 24**는 균질기의 회전속도를 15000 rpm으로 고정하고 균질화 시간이 1분과 10분이 되었을 때의 천연 쪽 염료 분말을 시차주사전자현미경으로 관찰한 결과로써 균질화 시간이 10분일 때 입자의 크기가 1분일 때 보다 작고 그 크기의 분포 또한 작음을 알 수 있었다.

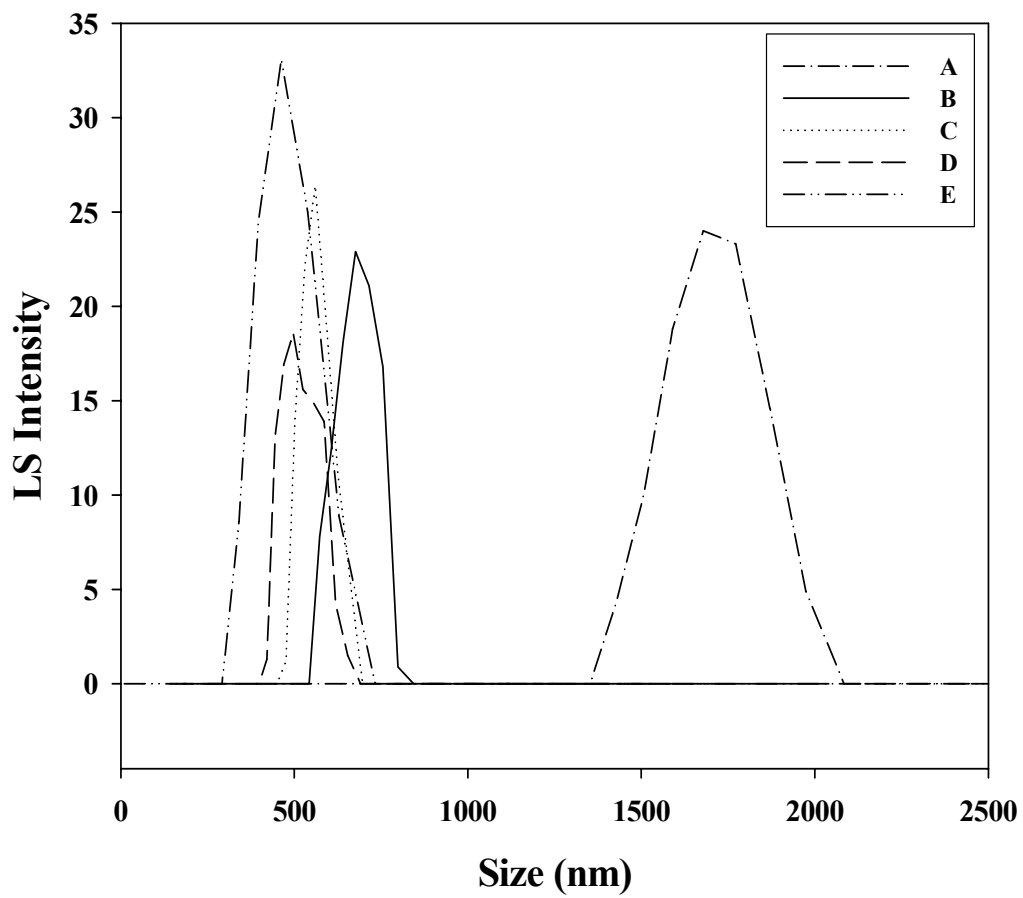


그림 23. 회전속도 15000rpm 일 때 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 크기 및 분포 (A; 균질화 전 천연 쪽 염료, B; 균질화 시간 1min, C; 균질화 시간 3min, D; 균질화 시간 5min, E; 균질화 시간 10min)

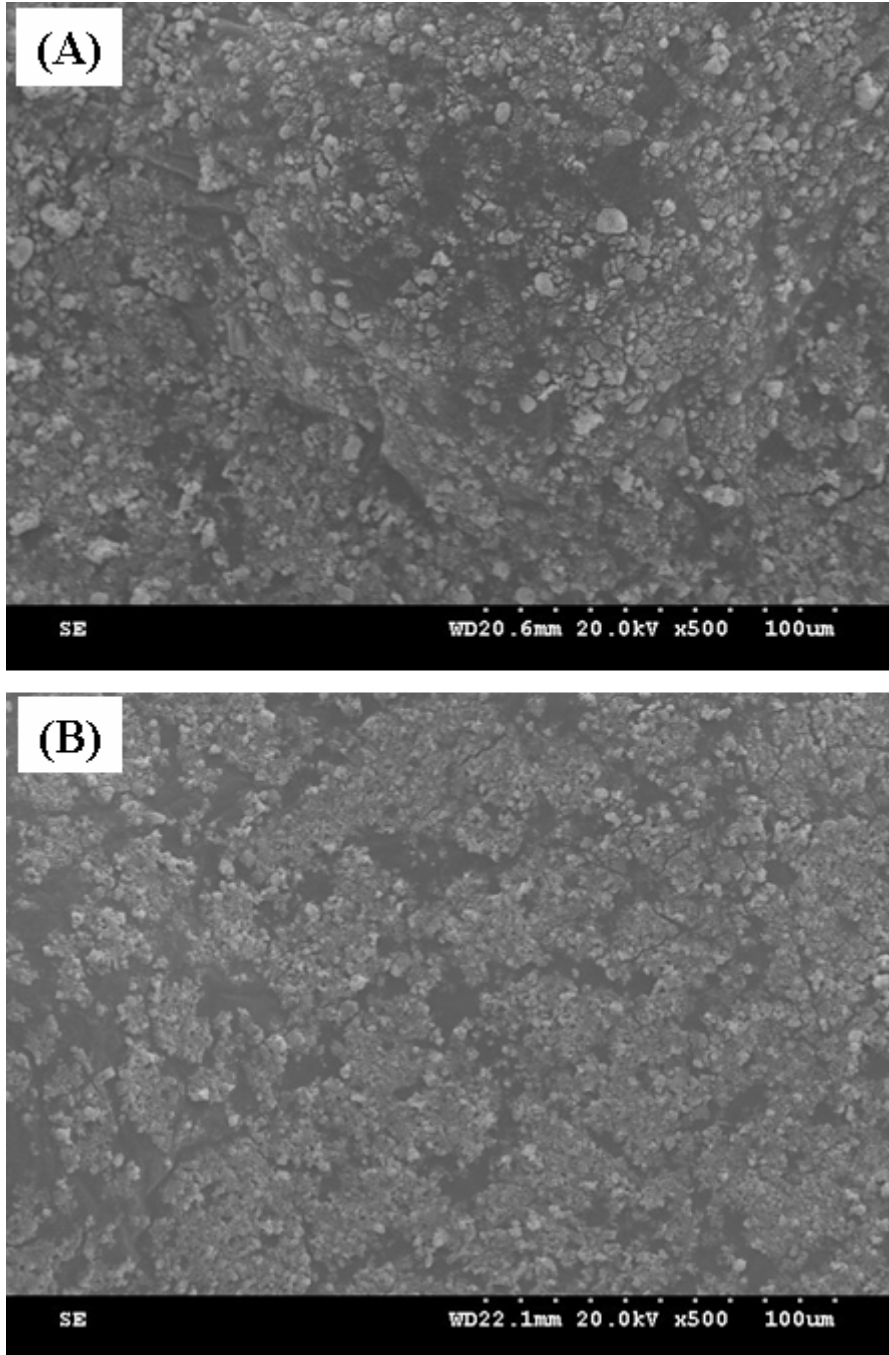


그림 24. 회전속도 15000rpm 일 때 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 시차주사전자현미경 이미지 (A; 균질화 시간 3min, B; 균질화 시간 10min)

**그림 25**는 균질기의 회전 속도를 20000 rpm 으로 고정 시키고 균질화 시간을 각각 1, 3, 5, 10분으로 변화시키면서 얻은 천연 쪽 염료의 동적산란장치를 이용한 입자의 크기 분포에 관한 것으로써 균질화 시간이 1분이 경과 될 때부터 나노입자(840 nm)가 생성되었음을 알 수 있었으며, 크기의 분포도 작아짐을 알 수 있었다. 또한 **그림 26**은 균질기의 회전속도를 20000 rpm으로 고정하고 균질화 시간이 1분과 10분이 되었을 때의 천연 쪽 염료 분말을 시차주사전자 현미경으로 3, 000배의 배율로 관찰한 결과로써 균질화 시간이 10분일 때 입자의 크기가 1분일 때 보다 작고 그 크기의 분포 또한 작음을 할 수 있었다.

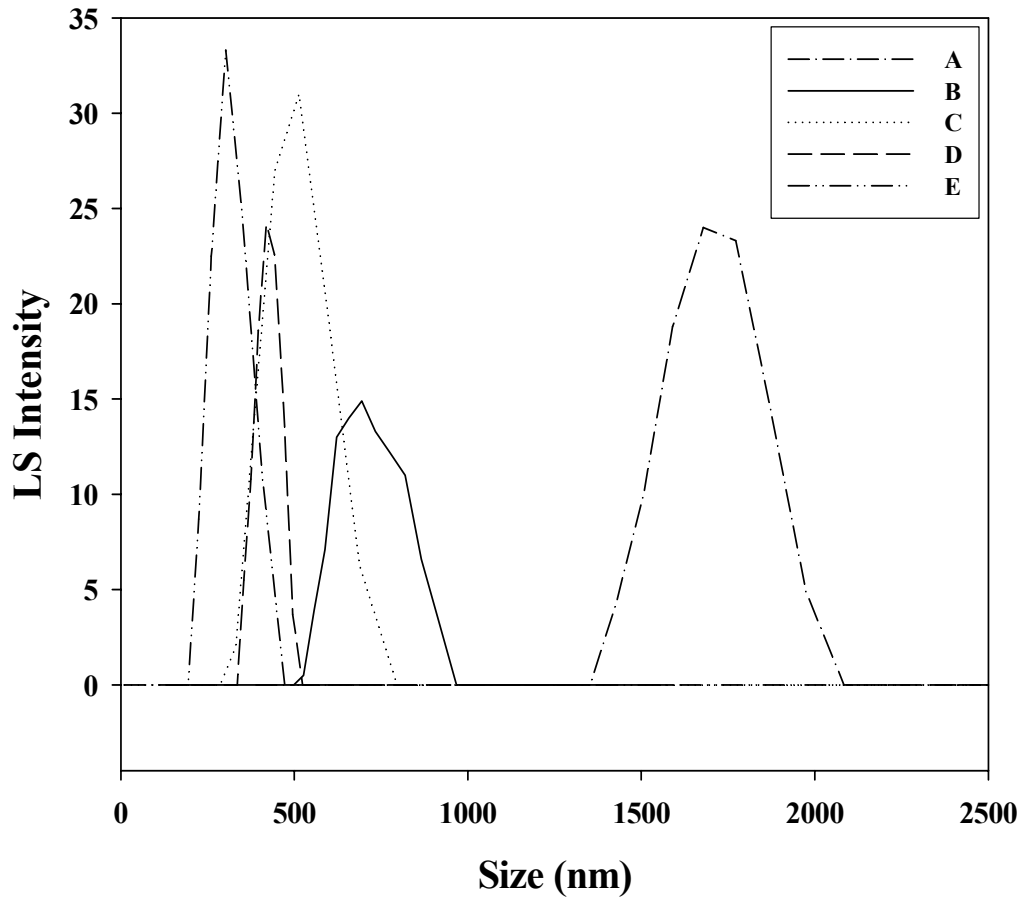


그림 25. 회전속도 20000rpm 일 때 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 크기 및 분포 (A; 균질화 전 천연 쪽 염료, B; 균질화 시간 1min, C; 균질화 시간 3min, D; 균질화 시간 5min, E; 균질화 시간 10min)

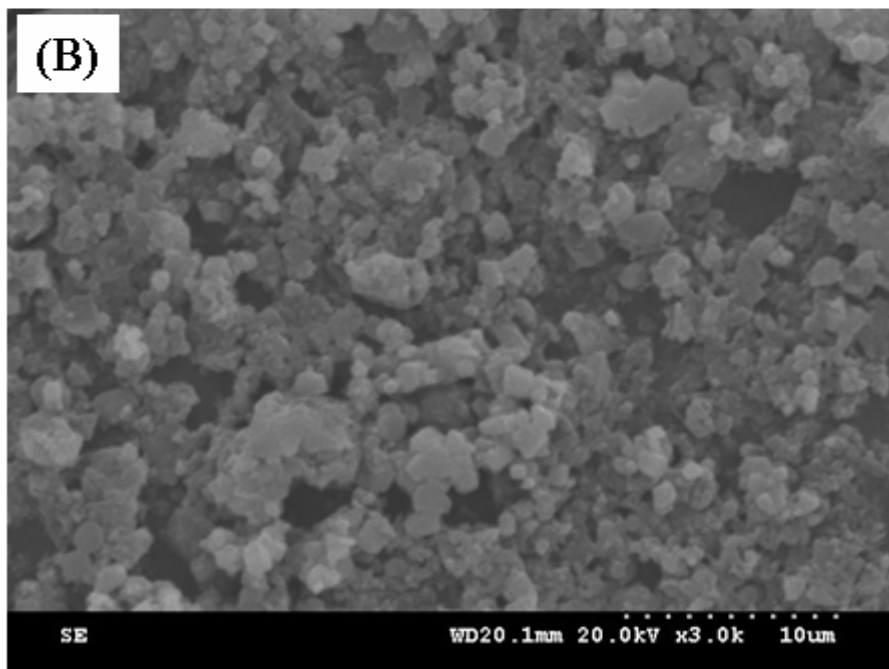
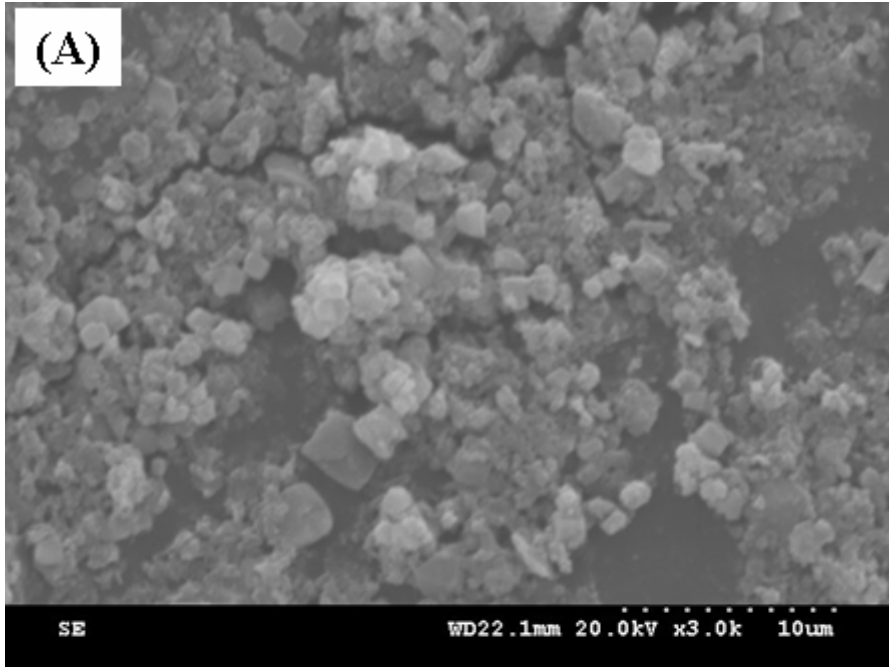


그림 26. 회전속도 20000rpm 일 때 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 시차주사 전자 현미경 이미지 (A; 균질화 시간 3min, B; 균질화 시간 10min)

균질기의 회전속도와 균질화 시간에 따른 결과는 표 13, 그림 27과 28에 요약하였다. 균질기의 회전속도와 입자의 크기와의 관계는 균질기의 회전 속도가 증가할수록 보다 미세한 입자가 제조되었으며, 또한 균질화 시간이 증가할수록 미세한 입자가 제조되었음을 확인하였다. 그러나 천연 쪽 염료의 나노입자로의 균질화는 균질화시 발생하는 열에 의한 온도의 상승, 균질화시 필요한 시간 등의 문제를 고려할 때 균질기의 회전속도는 20000rpm 그리고 균질화 시간은 5분이 최적화 조건(참고, 일반적으로 천연 쪽 염료의 최적의 염색온도는 35 ~ 40℃임, 표 3에 균질화시 온도를 요약하였다.)으로 사료되며 그림 29, 30의 원자력간힘현미경, 투과전자현미경 그리고 그림 26 (B)의 시차주사전자현미경의 모폴로지 확인 결과 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 본 연구에서 규명한 균질기의 회전속도, 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료의 입자의 크기는 실제 염색시 염색되어지는 다양한 염색포의 점유 구조에 따라 가장 최적의 입자 상태를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 사용하여 염색할 수 있는 기초를 제공할 수 있을 것이다.

표 13. 균질기의 회전 속도 및 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료의 입자크기

| 회전속도 \ 시간 | 1min       |         | 3min       |         | 5min       |         | 10min      |         |
|-----------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
|           | 입자 크기 (nm) | 온도 (°C) | 입자 크기 (nm) | 온도 (°C) | 입자 크기 (nm) | 온도 (°C) | 입자 크기 (nm) | 온도 (°C) |
| 10000 rpm | 1291       | 26.5    | 989        | 28.5    | 898        | 30.1    | 713        | 36.8    |
| 15000 rpm | 1080       | 28.4    | 930        | 30.4    | 835        | 31.5    | 610        | 41.5    |
| 20000 rpm | 840        | 29.5    | 675        | 32.6    | 579        | 37.5    | 459        | 68.4    |

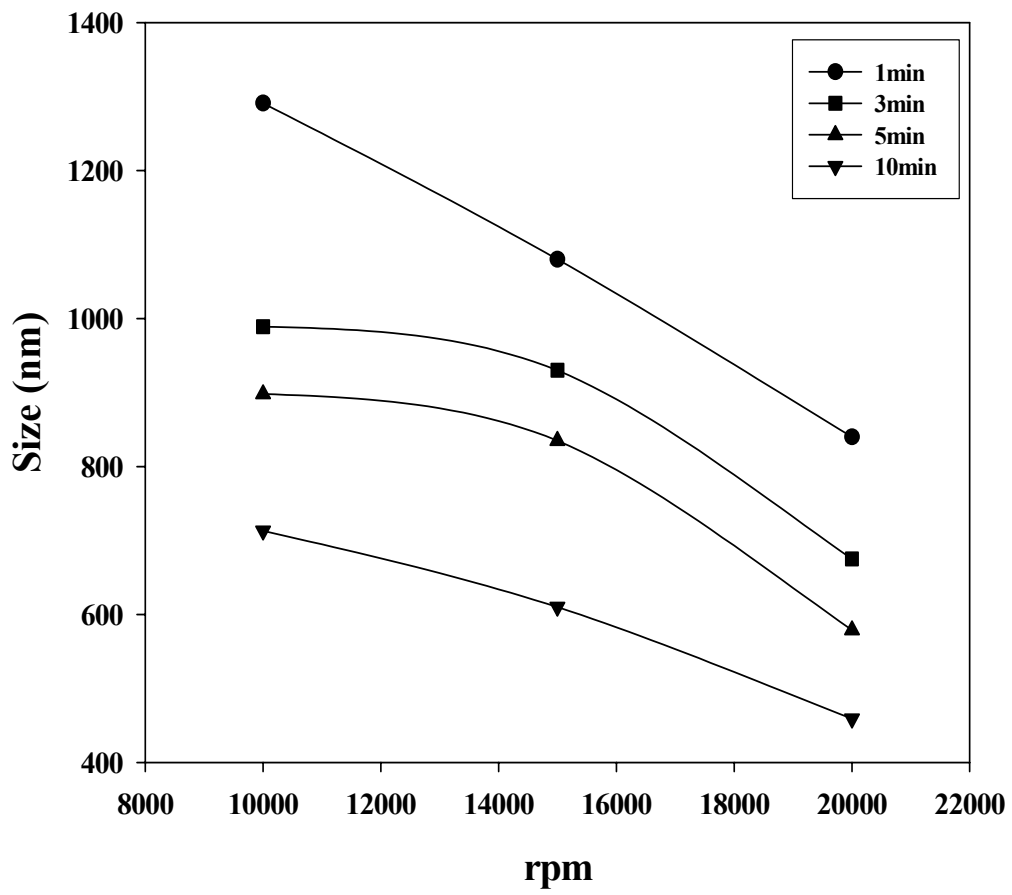


그림 27. 회전속도에 따른 천연 쪽 염료 분말의 크기



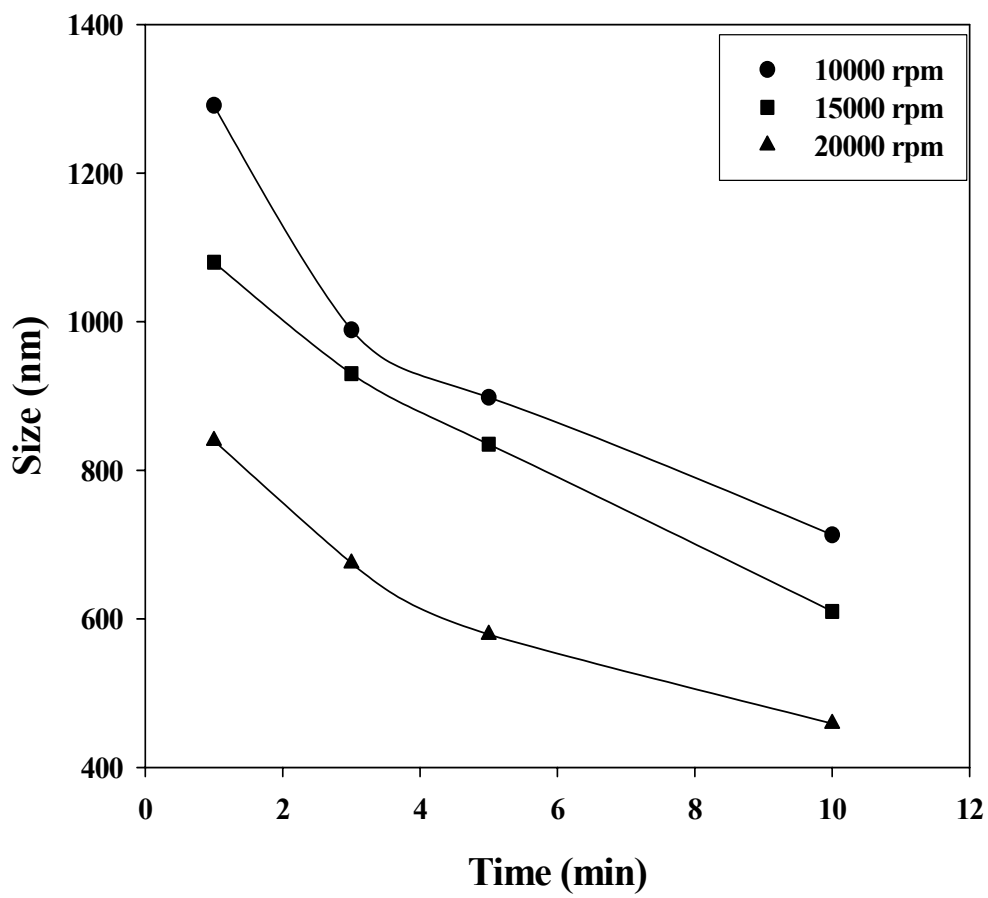


그림 28. 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료 분말의 크기

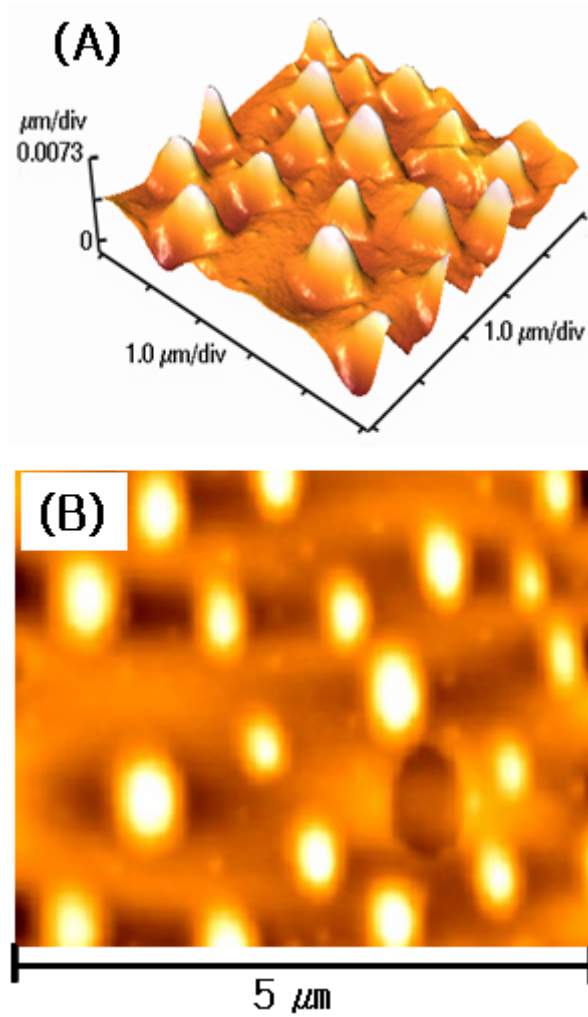


그림 29. 최적조건 균질화 (균질기의 회전속도 : 20000 rpm, 균질화 시간 : 5min )에서 얻어진 천연 쪽 염료의 모폴로지 (A: 원자력간힘현미경 3차원 이미지, B: 원자력간힘현미경 2차원 이미지)

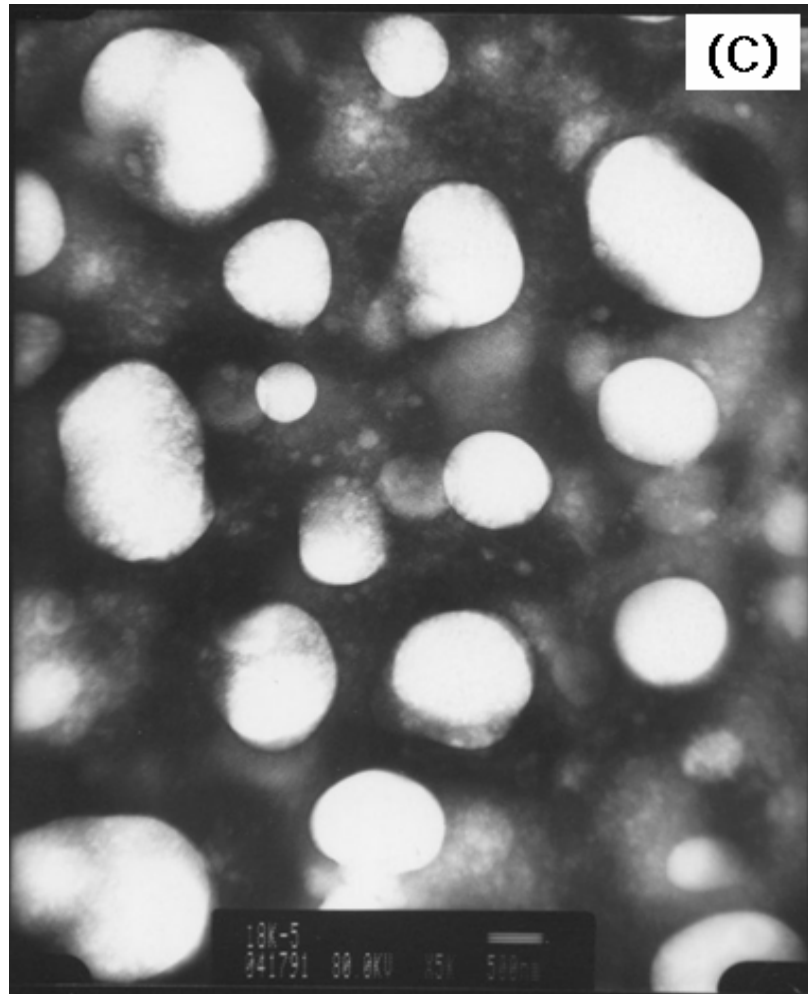


그림 30. 최적조건 균질화 (균질기의 회전속도 : 20000 rpm, 균질화 시간 : 5min )에서 얻어진 천연 쪽 염료의 투과전자현미경 모폴로지

**바. 천연 쪽 염료의 항균활성**

천연 쪽 염료의 그람 양성균, 그람 음성균에 대한 항균활성 시험은 agar diffusion법에 의해 실행하였으며, 이때 대조군으로는 아무것도 담지하지 않은 Blank와 그리고 기존의 상업적으로 사용되고 있는 항균제를 선택하여 실험하였다. 이 결과는 표 14에 요약하였다. 표 3에서 볼 수 있듯이 기존의 항균제가 천연 쪽에서 보다 약간 항균활성이 우수하게 나타났으나, 항균제의 독성 등을 고려하면 천연 쪽 염료가 우수함을 알 수 있다. 천연 쪽 염료의 독성실험 결과는 1차년도 연구에서 독성이 없음을 이미 밝힌 바 있다.

**표 14. 시험용 균주에 대한 천연쪽 염료와 기존 항균제의 항균활성**

| Groups | 시험용 균주                                       | Cont. |          |              |
|--------|--|-------|----------|--------------|
|        |  | Blank | 천연쪽 (mm) | 기존 항균제* (mm) |
| 그람 양성균 | <i>Bacillus subtilis</i> NFRI-8013           | 0     | 33       | 37           |
|        | <i>Bacillus licheniformis</i> NFRI-8008      | 0     | 28.5     | 38.5         |
|        | <i>Staphylococcus aureus</i> KCTC-1928       | 0     | 22.5     | 26           |
| 그람 음성균 | <i>Escherichia coli</i> NFRI-8263            | 0     | 19       | 25           |
|        | <i>Salmonella typhimurium</i> KCTC-1925      | 0     | 22       | 28           |
|        | <i>Alcaligenes faecalis</i> KCTC-2678        | 0     | 21.5     | 30           |
| 진균     | <i>Trichophyton mentagrophytes</i> KCTC-6316 | 0     | 20.5     | 29.0         |

\* 기존 항균제 : Clotrimazole

그림 31은 그람 양성균에 대한 천연 쪽 염료의 항균활성 결과로 clear zone이 22.5~33 mm로 우수한 항균활성을 보였다.

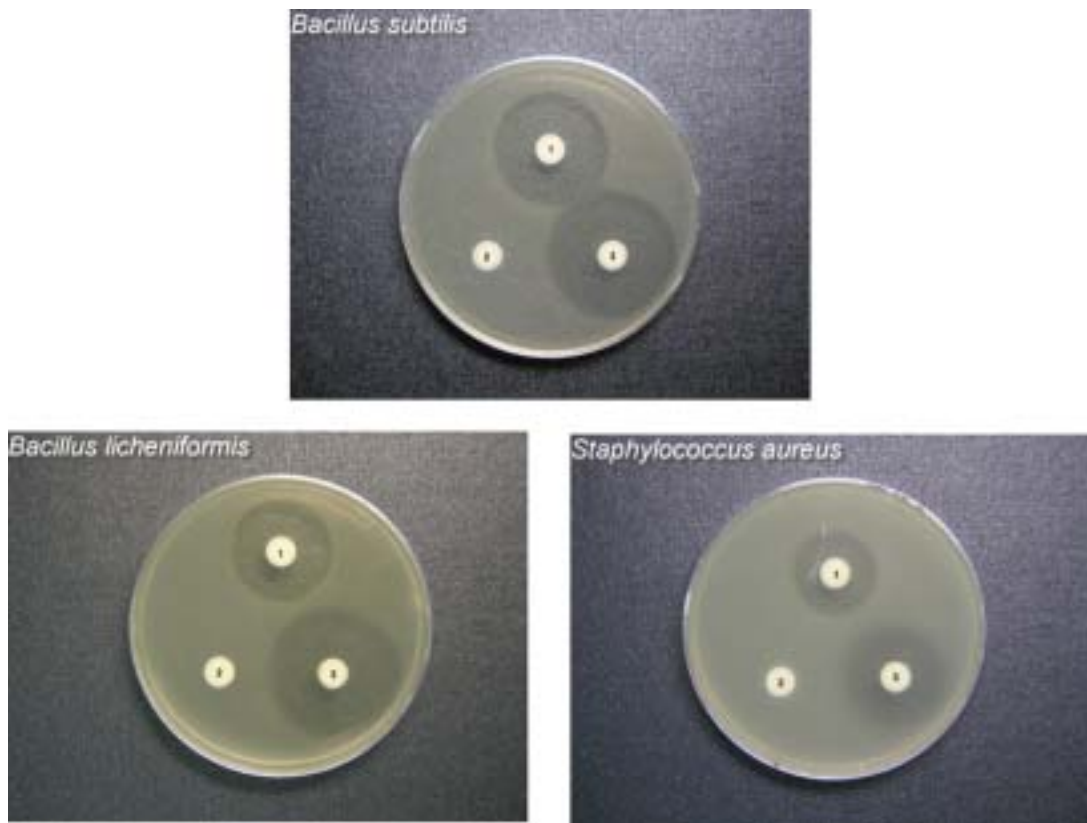


그림 31. 그람양성균에 대한 천연 쪽 염료의 항균활성  
(1; 천연쪽 염료, 2; Blank, 3; 기존의 항균제)

그림 32는 그람 음성균에 대한 천연 쪽 염료의 항균활성 결과로 clear zone이 19~22 mm로 우수한 항균활성을 보였다.

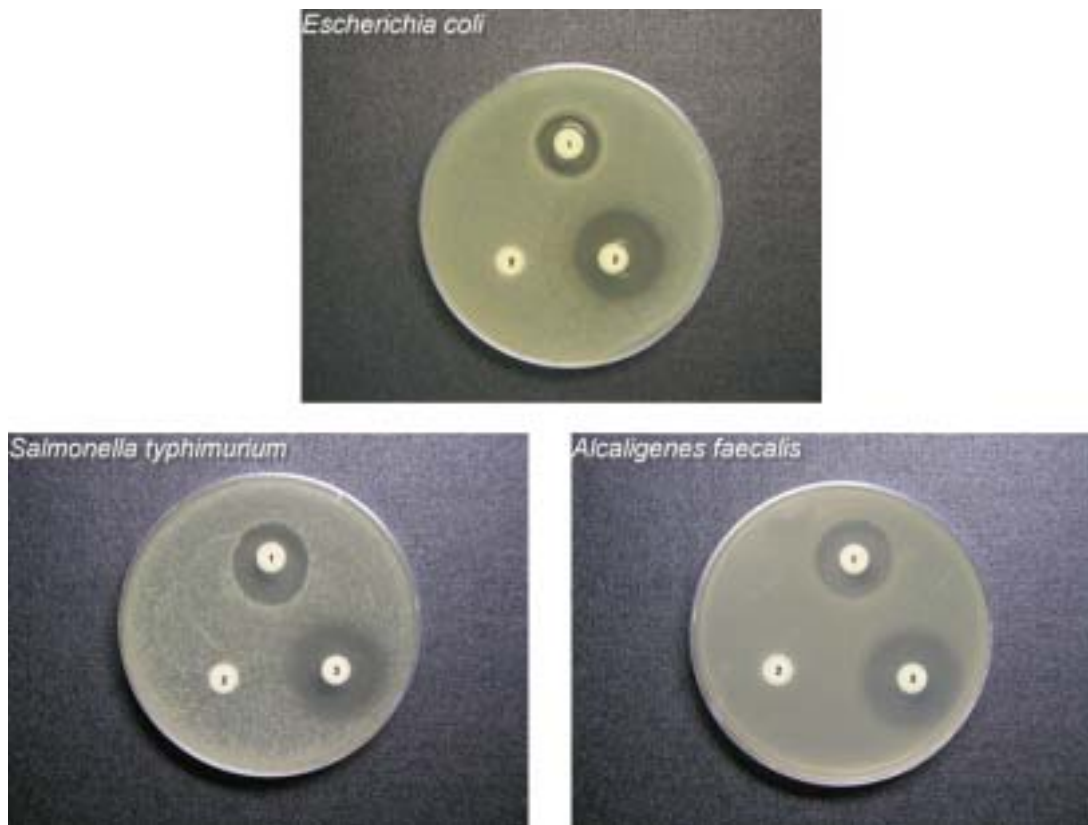


그림 32. 그람 음성균에 대한 천연 쪽 염료의 항균활성  
(1; 천연 쪽 염료, 2; Blank, 3; 기존의 항균제)

또한 진균에 대한 천연 쪽 염료의 항균활성 결과에서는 그람 양성균과 그람 음성균에서 처럼 clear zone이 선명하지 않았으나(그림 33), 우수한 항균력(clear zone: 20.5 mm)을 보였다. 일반적으로 진균의 경우 거의 모든 항균제에서 항균 활성이 나타나지 않은 것으로 알려져 있다.



그림 13. 진균에 대한 천연 쪽 염료의 항균활성  
(1; 천연 쪽 염료, 2; Blank, 3; 기존의 항균제)

### 사. 염색(삼베)직물의 색상 및 염착량 측정

마이크로웨이브 극초단파를 이용하여 최적 염색조건을 도출하기 위하여 쪽 염료의 농도, 수산화나트륨의 농도, 염색시간에 따른 색상을 색차계를 이용하여 측정하여 Hunter L, a, b 값으로 표시하였다. 여기에서 L은 Whiteness로 값이 커질수록 밝은 값을 나타내며, a는 redness로써 값이 크면 적색으로 작으면 녹색을 나타낸다. 또한 b값은 yellowness로써 큰 값은 황색, 작은 값은 청색을 나타낸다. 또한 미 염색 직물인 순수한 삼베와의 염색정도를 비교하기 위하여  $\Delta E$  다음 식에 의해 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

여기에서 L, a, b 는 염색된 삼베 염색포의 Hunter 값이고,  $L_0$ ,  $a_0$ ,  $b_0$ 은 순수한 삼베의 Hunter 값이다.

그리고, 염색 후 염색한 직물에 대한 염착성을 염색포의 표면 반사율을 Chroma meter(CR-340, MINOLATA)를 이용하여 측정한 후 염색포의 반사율과 반사표면상에 있는 염료 농도와의 관계를 나타내는 Kubelka-Munk식을 이용하여 K/S값을 산출하여 염착량을 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

(K: 염색포의 흡광계수, S : 염색포의 산란계수, R : 염색포의 표면 반사율)

#### 1) 쪽 염료의 농도에 따른 색상 및 염착량

천연 쪽 염료의 농도가 증가함에 따라서 L값은 연속적으로 감소하고 있는 것을 확인할 수 있었다(표15, 그림34). 이것은 쪽의 농도가 증가됨에 따라 염색포인 삼베와의 흡착이 많아지기 때문에 밝기가 감소되고 있는 것이다. 그러나 쪽 염료의 농도가 40g/L를 넘어가면서는 그 변화가 거의 없음을 알 수 있는데, 이것은 쪽 염료의 농도가 증가하더라도 더 염색포의 염색에는 큰 영향을 주지 않은 것을 의미하고 있다. 같은 결과로 a, b 값이 감소함으로(표15, 그림35,36), 녹색과 청색이 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 청색이 보다 진하고, 여기에 녹색이 어우러지면서 두색이 자연스럽게 균형을 이룸으로써 보다 자연스러운 천연쪽 염색을 할 수 있다. 그리고 순수한 삼베와 색차를 비교하였을 때 천연 쪽 염료의 농도가 높아짐에 색차( $\Delta E$ )가 증가하다가 40 g/L이상에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다(그림37).



천연 쪽 염료의 농도에 따른 염착량(K/S)의 변화는 염료의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 색도와 비슷하게 40g/L에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다(그림8). 이 결과는 염료의 농도가 증가함에 따라 염색이 더 많이 되고 있음을 의미하나, 어느 정도 수준에서는 염색의 정도는 농도와 상관이 없음을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 천연 쪽 염료의 농도는 40g/L 일 때를 최적조건으로 제시하였다.

표1. 천연쪽 염료의 농도에 따른 천연쪽 염색 삼베의 색상 변화

| 쪽 농도(g/L) | L     | a     | b      | $\Delta E$ |
|-----------|-------|-------|--------|------------|
| Control   | 82.37 | -0.21 | 4.18   | -          |
| 20        | 45.62 | 0.51  | -10.61 | 39.62      |
| 24        | 43.15 | -1.07 | -13.07 | 42.85      |
| 28        | 39.76 | -1.20 | -13.87 | 46.29      |
| 32        | 39.05 | -1.24 | -14.38 | 47.14      |
| 36        | 37.82 | -1.54 | -14.61 | 48.37      |
| 40        | 25.56 | -1.72 | -15.18 | 60.04      |
| 44        | 24.95 | -1.68 | -14.73 | 60.47      |

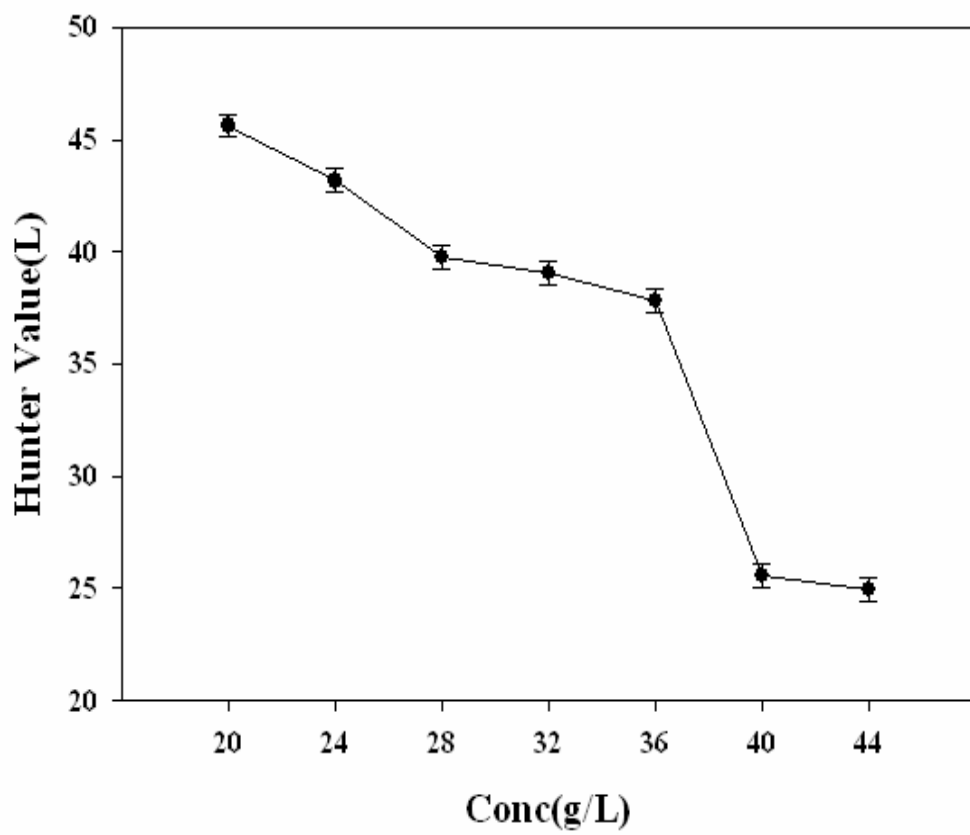


그림 34. 천연 쪽 염료의 농도에 따른 Hunter(L; whiteness) 색차

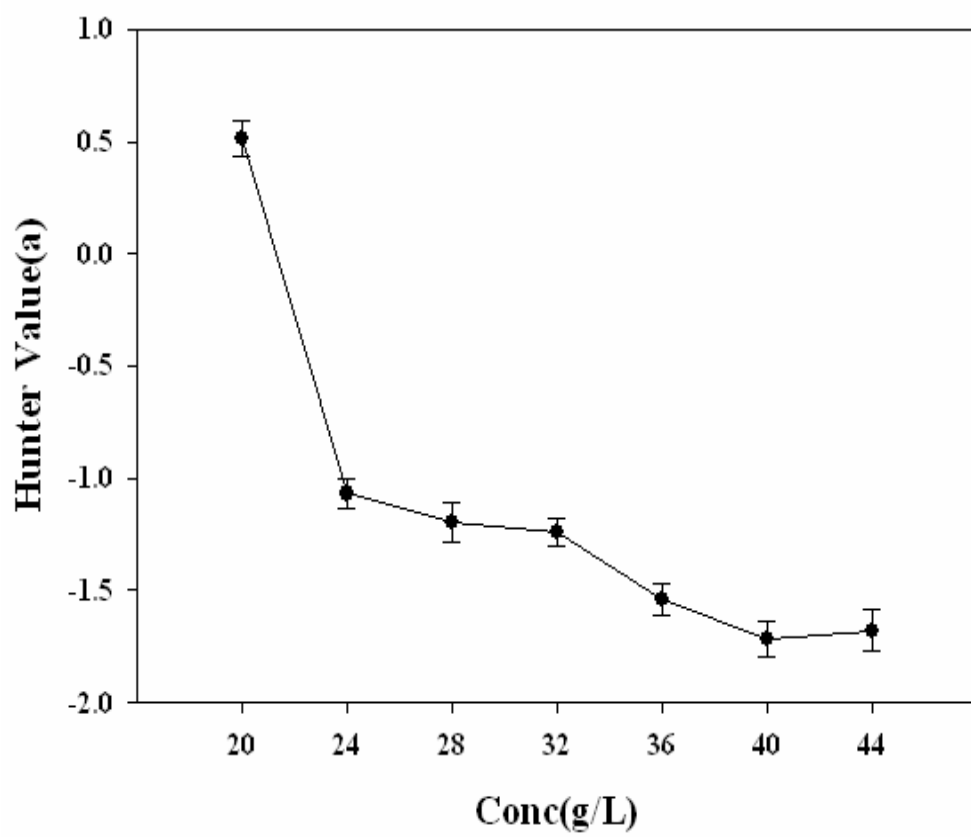


그림 35. 천연 쪽 염료의 농도에 따른 Hunter(a; redness) 색차

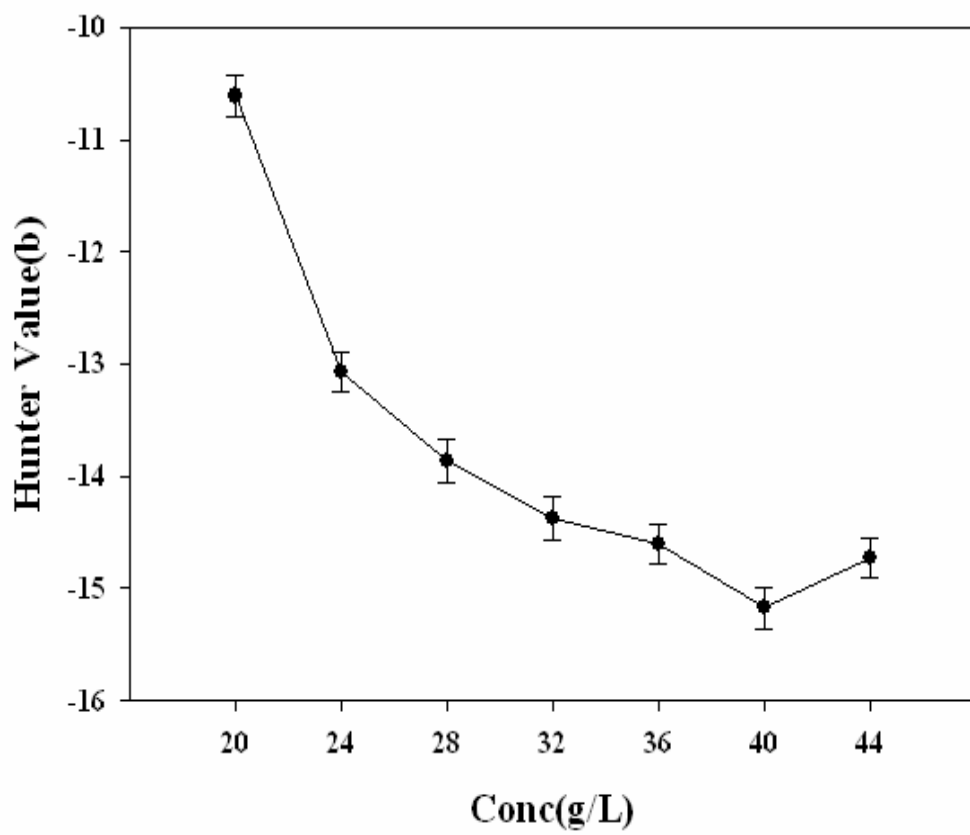


그림 36. 천연 쪽 염료의 농도에 따른 Hunter(b; yellowness) 색차

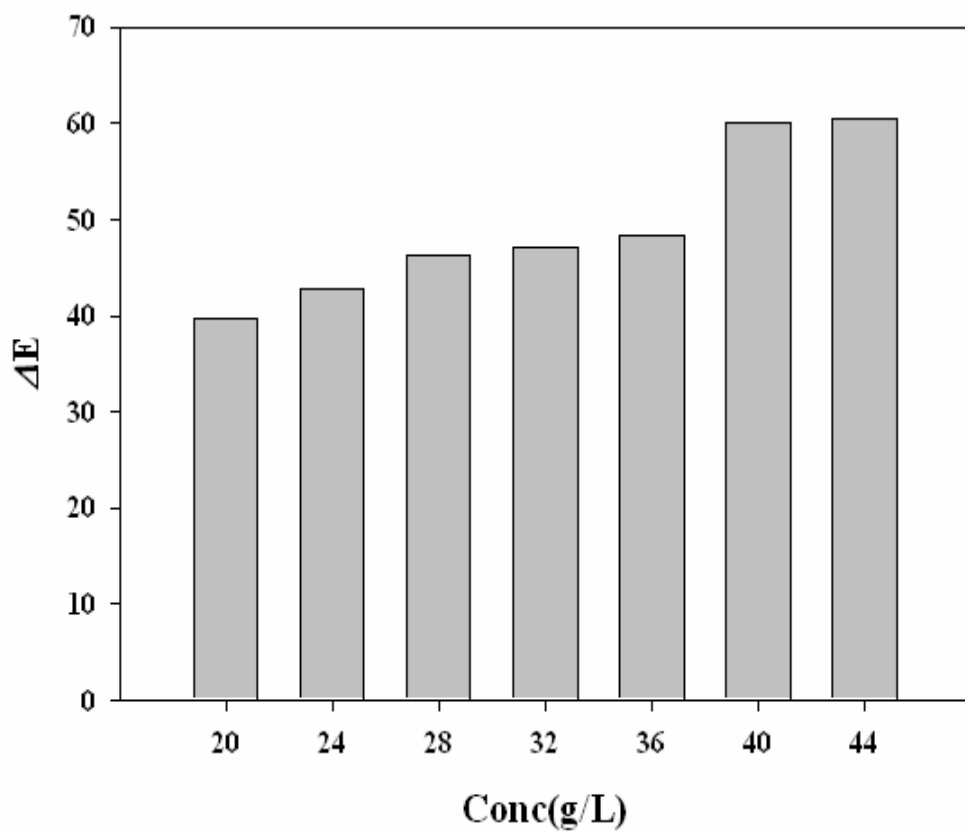


그림 37. 천연 쪽 염료의 농도에 따른  $\Delta E$  값의 변화

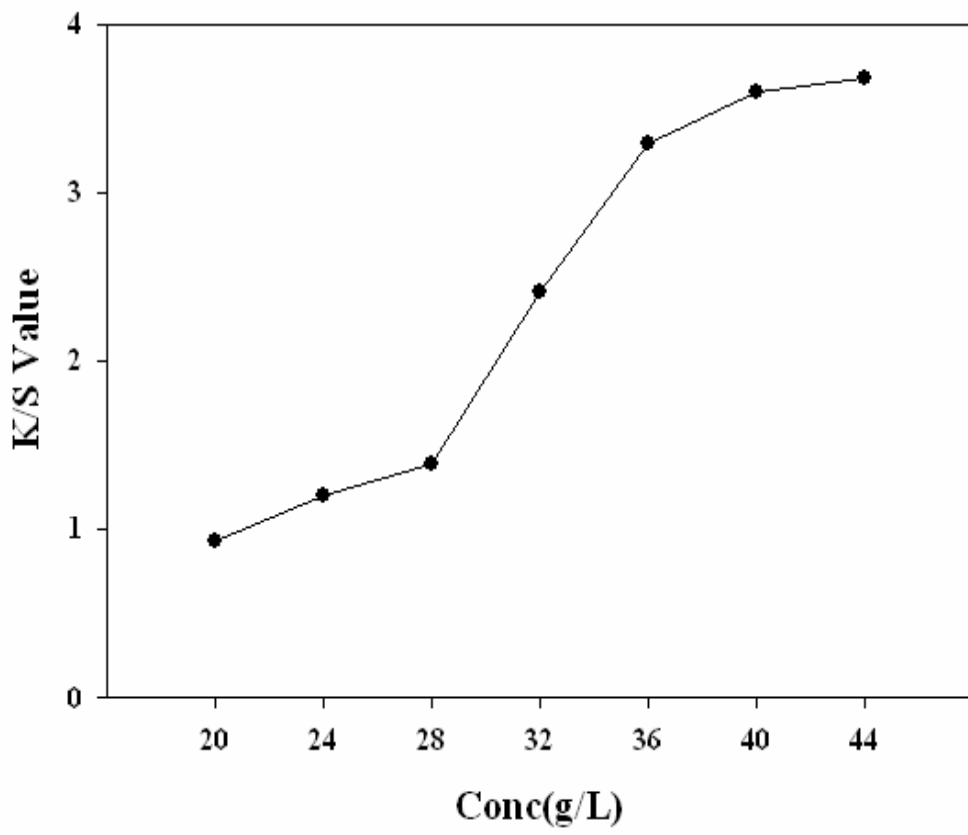


그림 38. 천연 쪽 염료의 농도에 염착량(K/S)값의 변화

2) 수산화나트륨의 농도에 따른 색상 및 염착량

염색시 필요한 환원제의 최적조건을 도출하기 위하여 천연 쪽 염료의 농도를 40g/L로 고정하고 수산화나트륨의 농도를 변화시키면서 삼베에 염색을 실시하였다. 수산화나트륨의 양이 증가함에 따라 L 값은 감소하다가 10g/L 이상에서 다시 증가를 하고 있는 것을 알 수 있었다(표16, 그림 39). a와 b값도 비슷한 경향을 보이고 있다(표2, 그림 40, 41). L값이 증가하는 것은 a와 b값이 증가하여 녹색과 청색의 정도가 감소하고 있기 때문이다. 그러나 이들의 색상의 변화는 거의 미미하다. 역시 미염색포와 색차에서도 비슷한 경향을 보이고 있다(표16, 그림 42).

수산화나트륨 농도에 따른 염착량에서는 10g/L일 때 3.60으로 가장 큰 K/S 값을 보이다가 감소하고 있음을 알 수 있다(그림 43). 이러한 결과는 수산화나트륨의 양이 증가함에 따라 과환원으로 인하여 색차 및 염착량이 감소되는 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 수산화나트륨의 농도를 10g/L일 때 최적조건임을 제시하였다.

표 16. 수산화나트륨의 농도에 따른 천연쪽 염색 삼베의 색상 변화

| 쪽 농도(g/L) | L     | a     | b      | $\Delta E$ |
|-----------|-------|-------|--------|------------|
| Control   | 82.37 | -0.21 | 4.18   | -          |
| 5         | 26.07 | -1.21 | -14.36 | 59.28      |
| 10        | 25.56 | -1.72 | -15.18 | 60.04      |
| 20        | 28.07 | -0.21 | -11.36 | 56.48      |
| 30        | 29.28 | -0.06 | -10.76 | 55.15      |
| 40        | 29.66 | 0.27  | -10.80 | 54.80      |

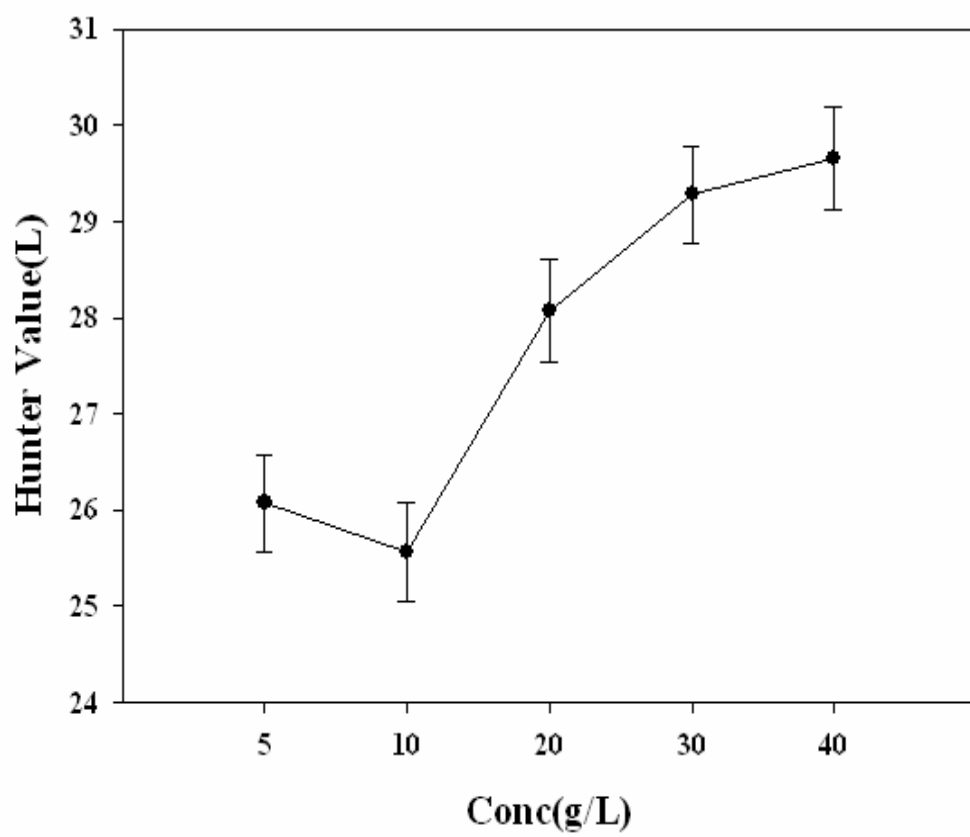


그림 39. 수산화나트륨의 농도에 따른 Hunter(L; whiteness) 색차



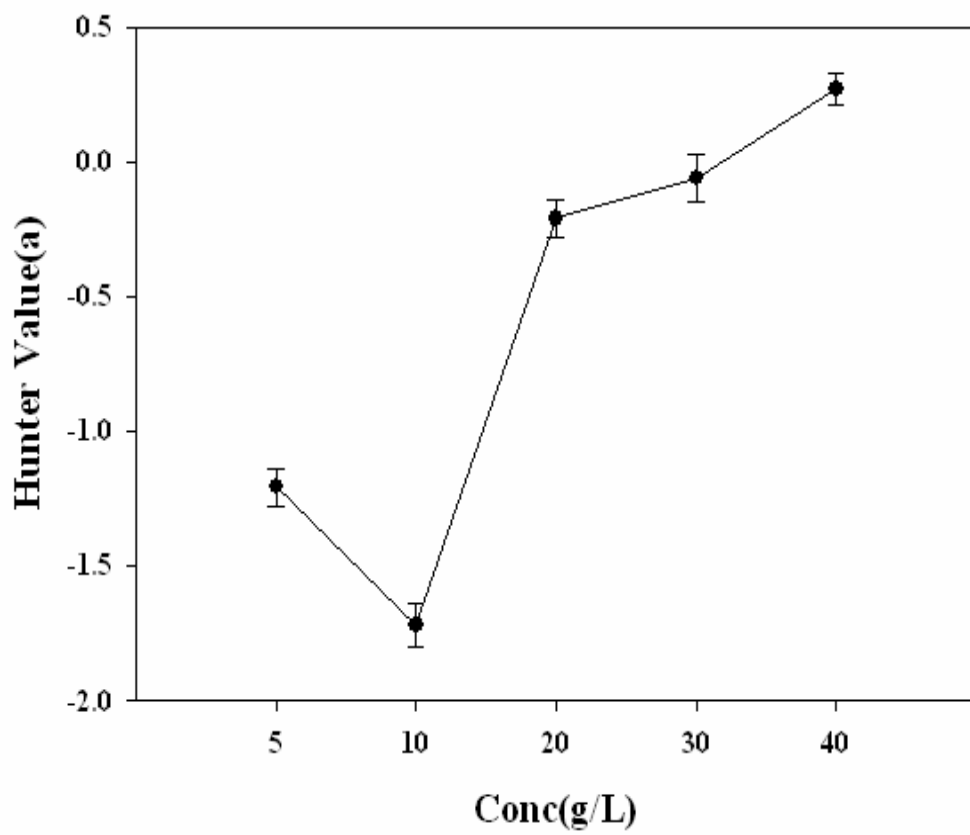


그림 40. 수산화나트륨의 농도에 따른 Hunter(a; redness) 색차

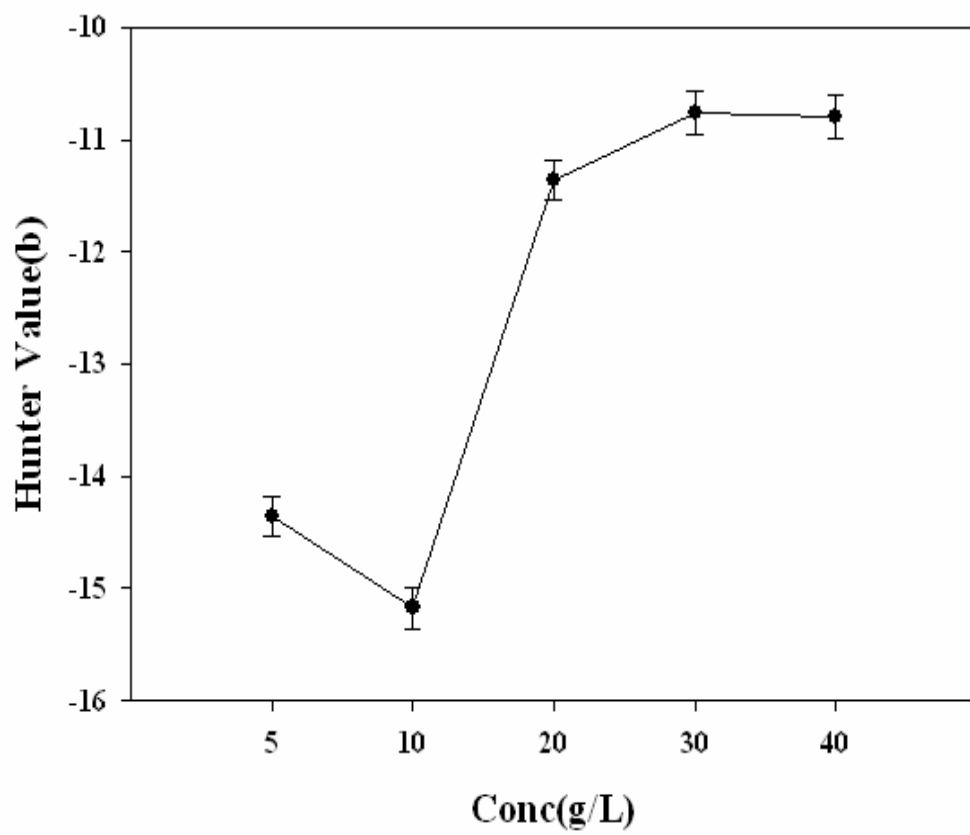


그림 41. 수산화나트륨의 농도에 따른 Hunter(b; yellowness) 색차

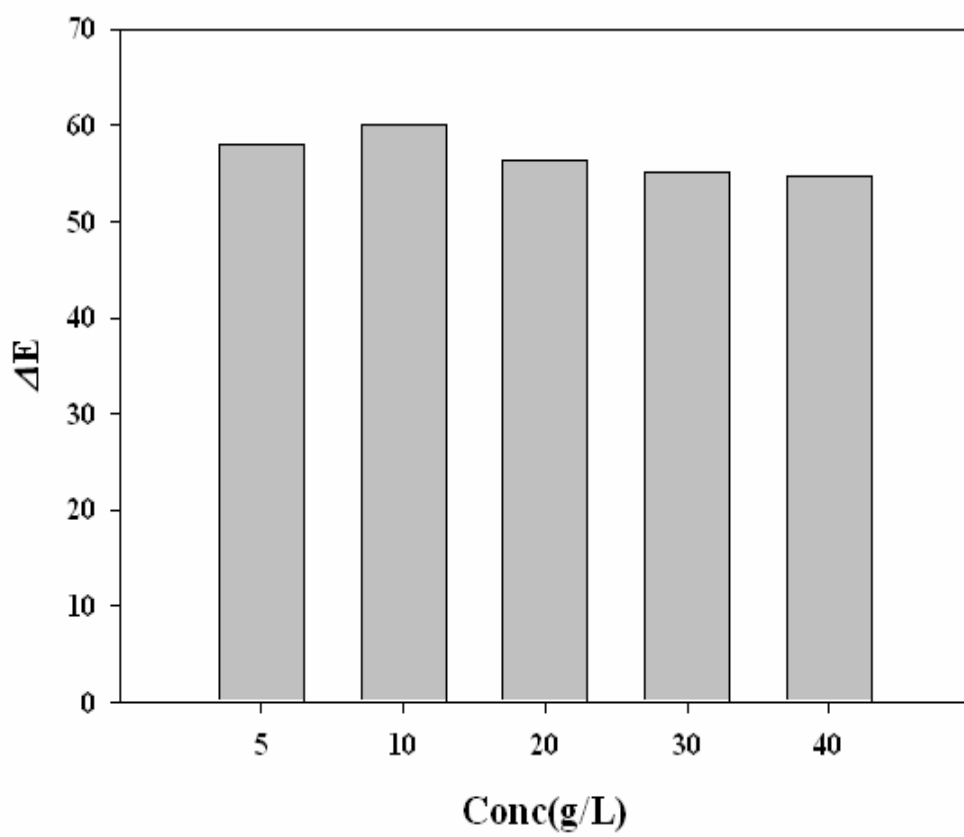


그림 42. 수산화나트륨의 농도에 따른  $\Delta E$  값의 변화

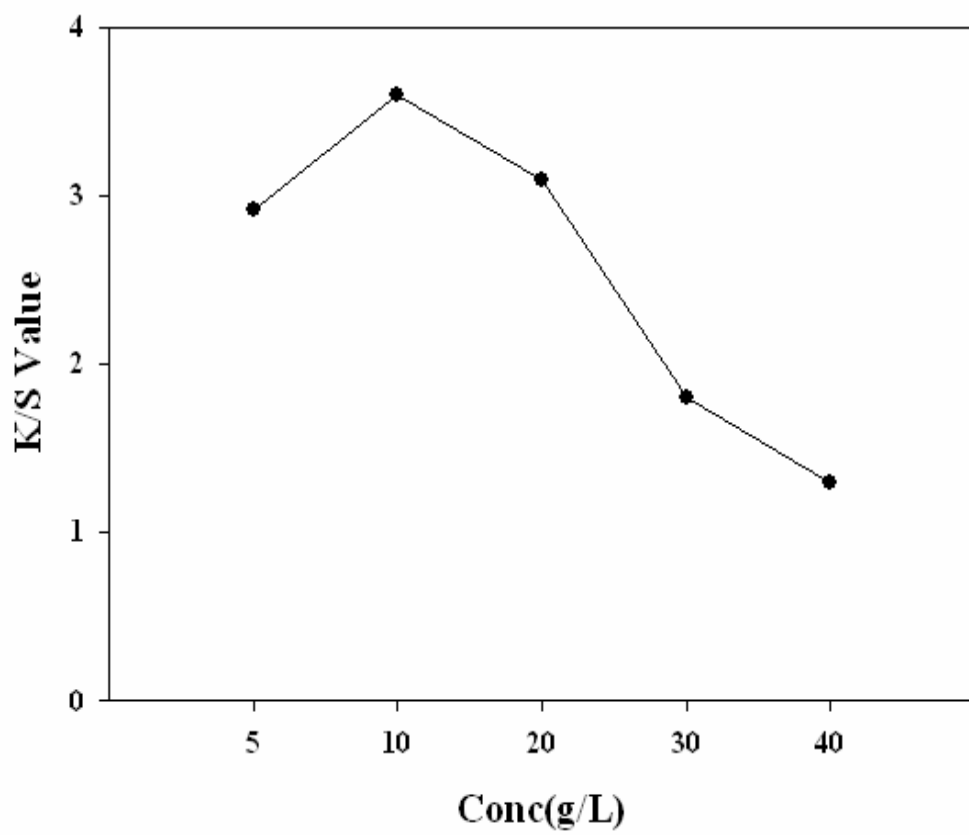


그림 43. 수산화나트륨의 농도에 염착량(K/S)값의 변화

3) 염색시간에 따른 색상 및 염착량

염색시간에 따른 최적조건을 도출하기 위하여 천연 쪽 염료의 농도를 40 g/L로, 수산화나트륨의 농도를 10g/L로 고정하고 염색시간을 변화시키면서 염색을 실시하였다. 염색시간이 증가함에 따라 L값은 증가하였으며(표17, 그림 44) a,와 b 값은 감소하고 있다(표17,그림 45,46). 또한 미염색포 색차에서는 소폭 증가하고 있음을 알 수 있다(표3, 그림 47). 이 결과는 일반적으로 염색시간이 길어짐에 따라 염색정도가 높게 나타난다는 것과 일치하고 있다. 그러나 색차에로만 고려할 때는 염색정도의 차이는 구별하기가 어렵다.

염색시간에 따른 염착량을 측정한 결과(그림48) 염색시간이 증가함에 따라 염착량이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 염색시간이 60초일 때 3.60으로 가장 높은 K/S 값을 보였다. 염색시간을 더 길게 하면 염착량은 증가할 것으로 사료되나 본 연구에서는 마이크로웨이브 극초단파를 사용하기 때문에 염색시간이 60초보다 길어지면 높은 에너지에서의 해서 염액이 모두 증발하기 때문에 염색을 실시할 수 없다. 그러나 이 결과는 일반적인 염색방법에서 걸리는 시간과 비교하면 매우 짧은 시간으로 보다 우수한 결과를 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 염색시간을 60초로 최적화하였다.

이상의 염색조건에 따라서 삼베에 염색한 결과 염색의 최적조건으로 천연 쪽 염료의 농도는 40g/L, 수산화나트륨의 농도는 10g/L, 염색시간은 60초로 도출하였으며, 이후의 실험은 모두 이 조건으로 실시하였다.

표17. 수산화나트륨의 농도에 따른 천연 쪽 염색 삼베의 색상 변화

| 쪽 농도(Sec.) | L     | a     | b      | $\Delta E$ |
|------------|-------|-------|--------|------------|
| Control    | 82.37 | -0.21 | 4.18   | -          |
| 20         | 28.06 | 0.16  | -11.78 | 56.61      |
| 30         | 27.59 | 0.34  | -12.05 | 57.14      |
| 40         | 26.85 | 0.38  | -12.54 | 57.99      |
| 50         | 26.53 | 0.49  | -12.63 | 58.32      |
| 60         | 25.56 | -1.72 | -15.18 | 60.04      |

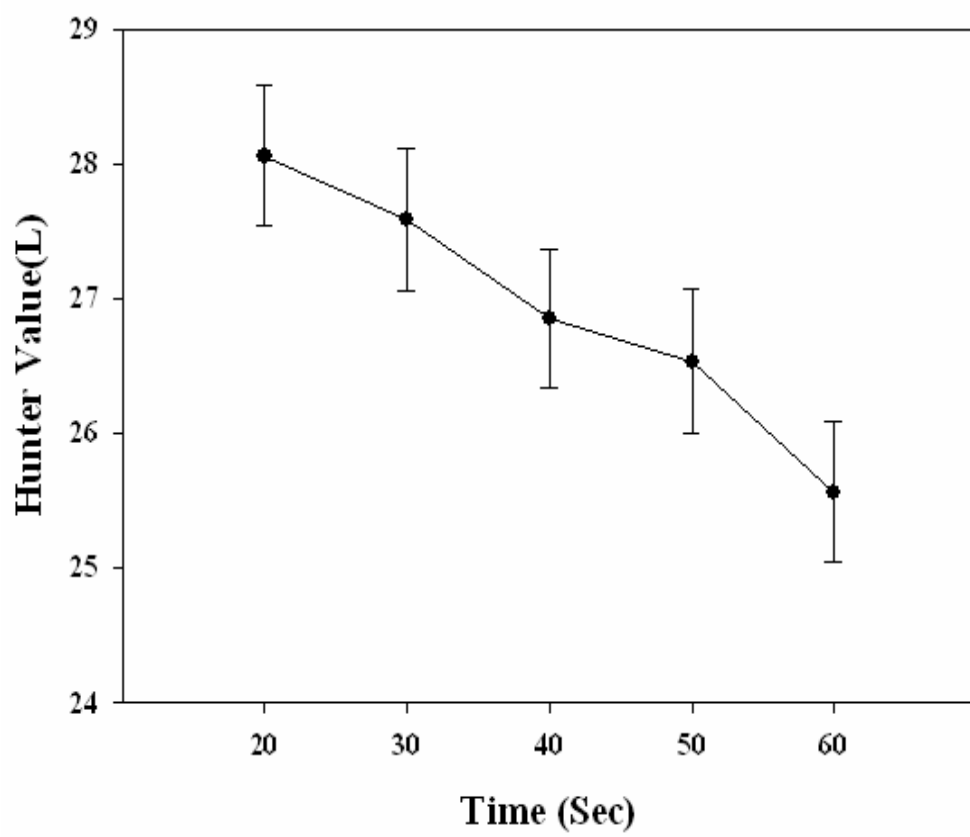


그림 44. 염색시간에 따른 Hunter(L; whiteness) 색차

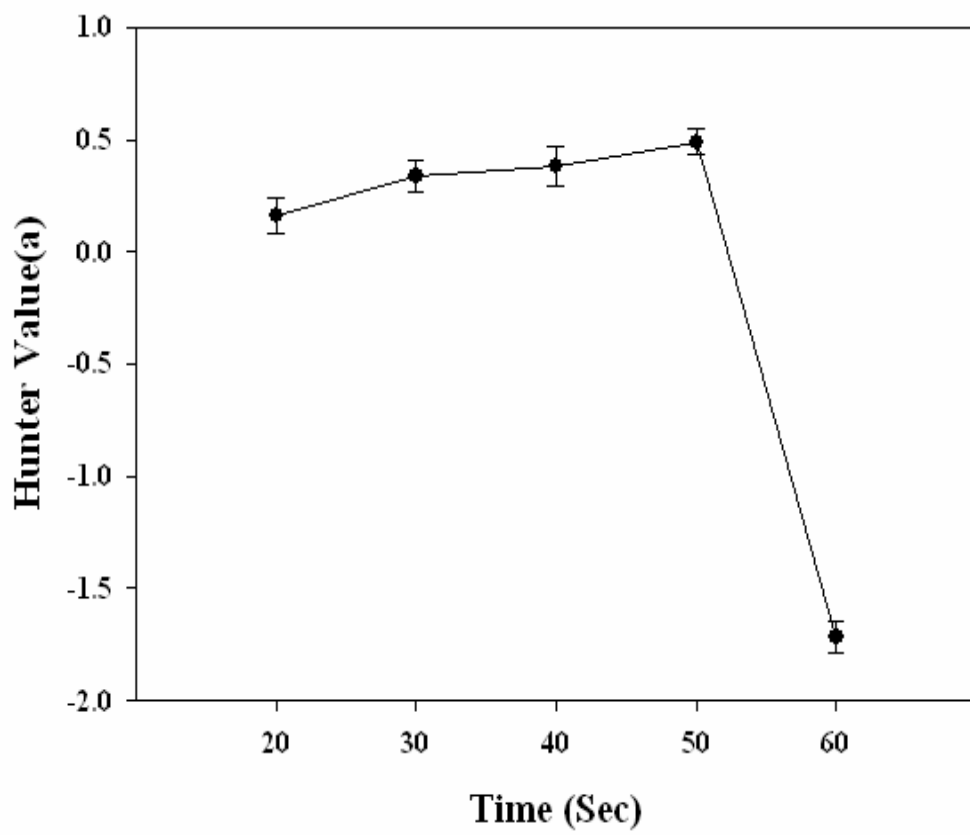


그림 45. 염색시간에 따른 Hunter(a; redness) 색차

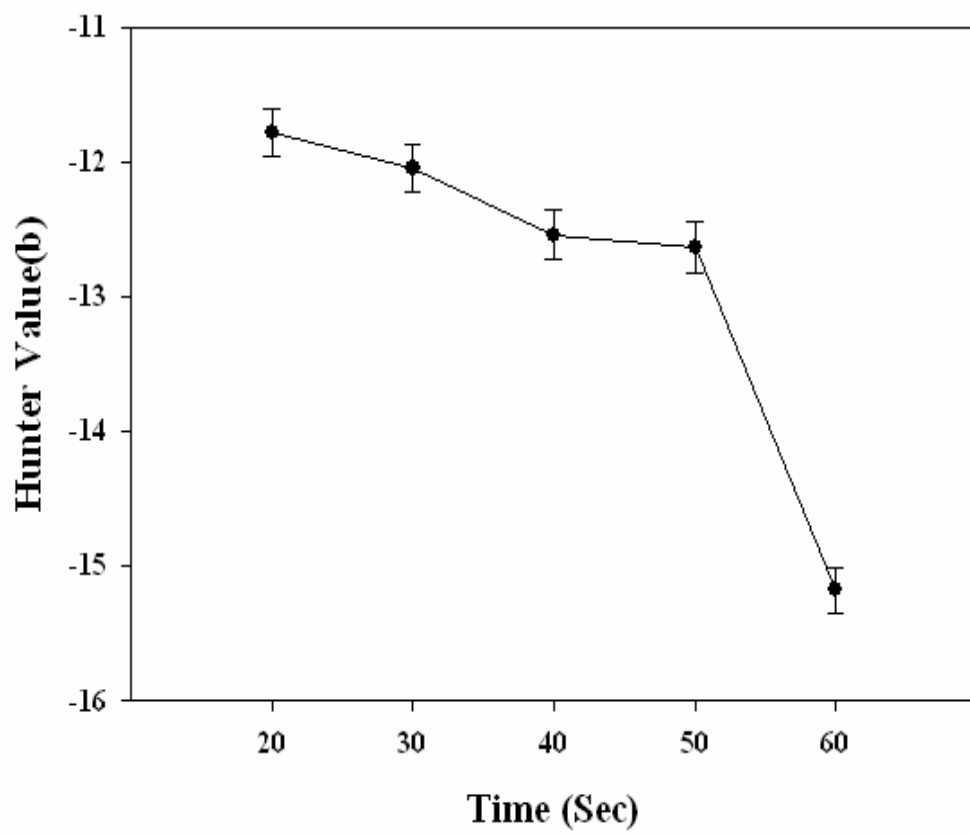


그림 46. 염색시간에 따른 Hunter(b; yellowness) 색차



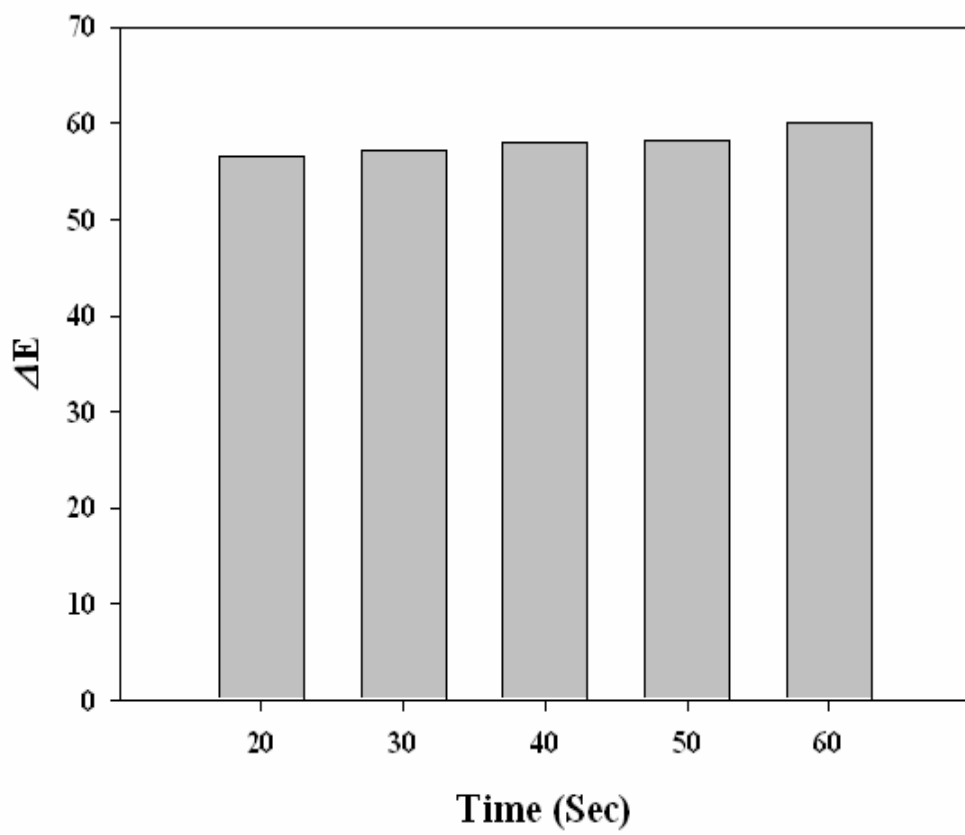


그림 47. 염색시간에 따른  $\Delta E$  값의 변화

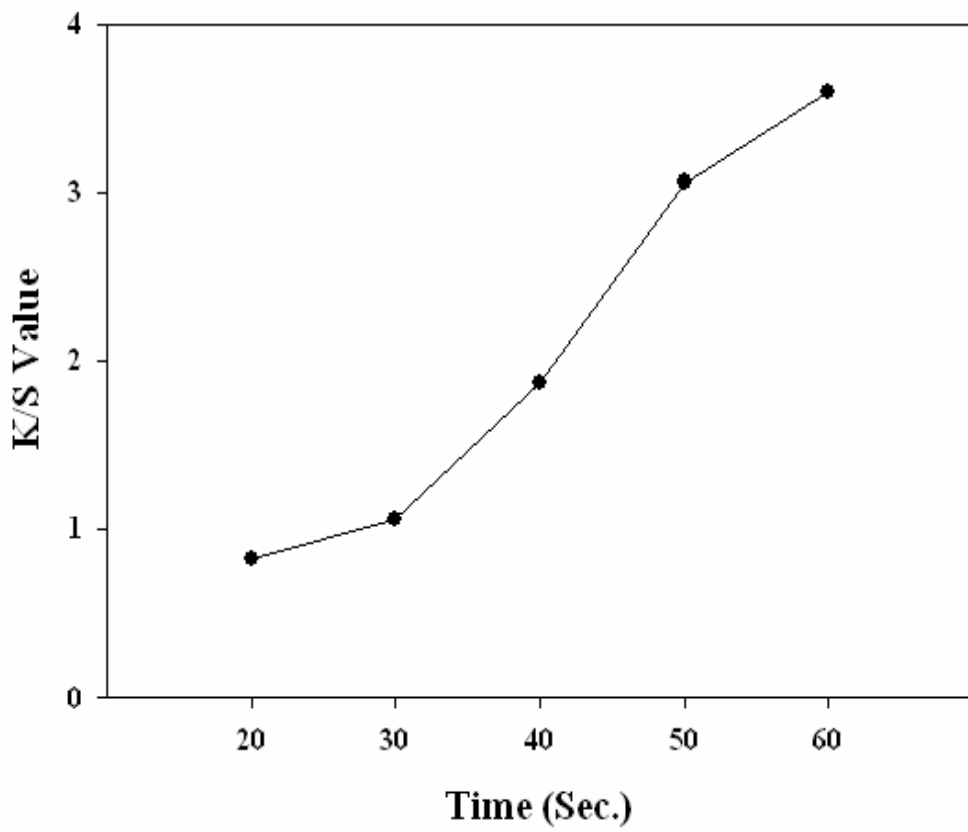


그림 48. 검색시간에 따른 염착량(K/S)값의 변화

4) 염색방법에 따른 색상 및 염착량

마이크로웨이브 극초단파를 이용한 천연 쪽 삼베염색의 최적조건을 이용하여 이와 동일한 조건으로 일반적으로 사용하는 염색방법(이하 자연염색)으로 염색을 실시하여 염색정도를 비교하였다.

이 결과 최적조건에서 자연염색보다 마이크로웨이브 극초단파를 이용하여 염색하였을 때 색도가 모두 우수하게 나타났다(표18, 그림 49~52). 또한 염착량의 결과도 동일한 결과를 얻을 수 있었다(그림53). 이러한 색상 및 염착량 결과 외에도 자연염색과 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 염색은 염색 건뢰도에도 차이를 보일 것으로 사료된다.

표 18. 염색 방법에 따른 천연쪽 염색 삼베의 색상 변화

| 쪽 농도(g/L) | L     | a     | b      | $\Delta E$ |
|-----------|-------|-------|--------|------------|
| Control   | 82.37 | -0.21 | 4.18   | -          |
| 자연염색      | 33.27 | -0.99 | -15.34 | 52.84      |
| 최적조건      | 25.56 | -1.72 | -15.18 | 60.04      |

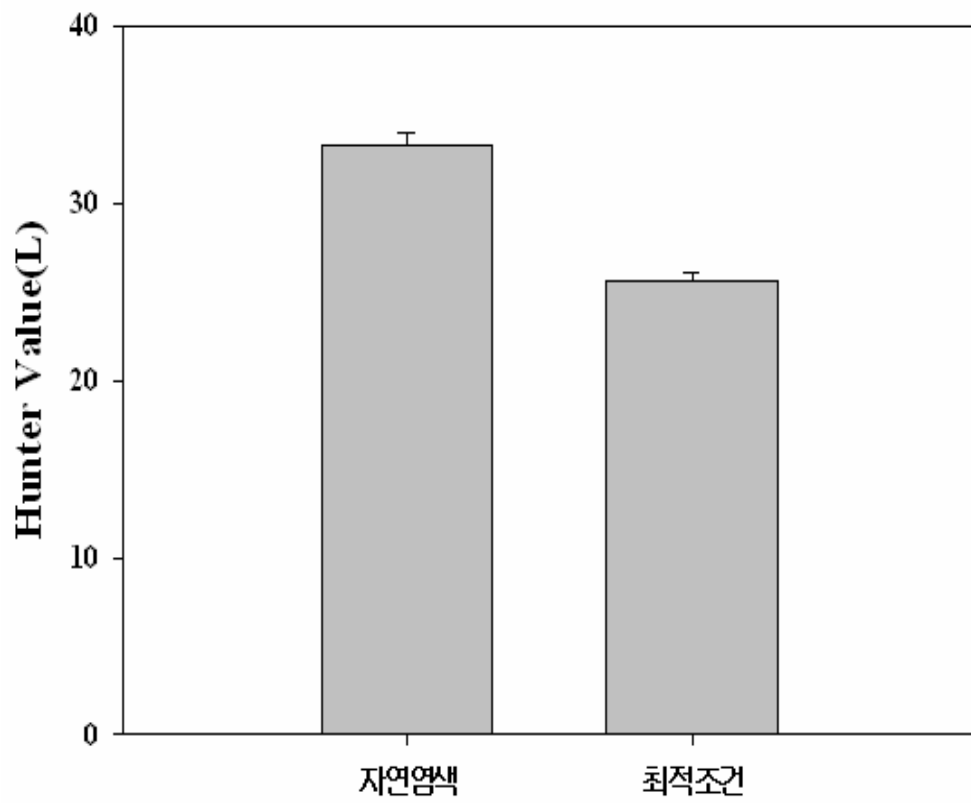


그림 49. 염색방법에 따른 Hunter(L; whiteness) 색차

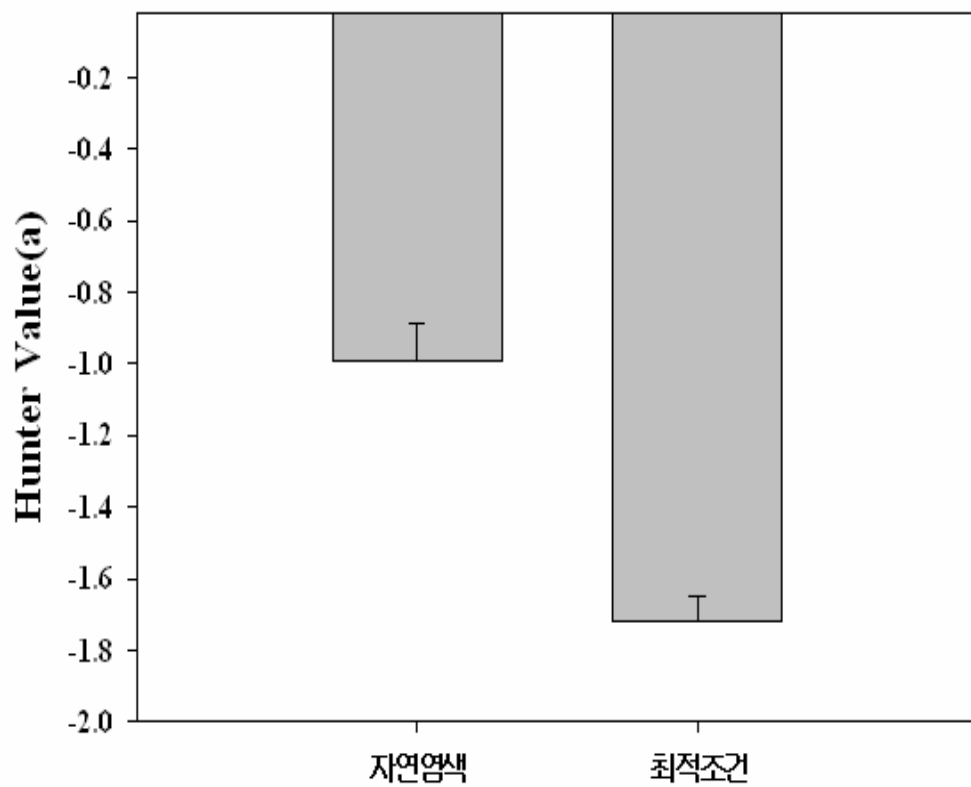


그림 50. 염색방법에 따른 Hunter(a; redness) 색차

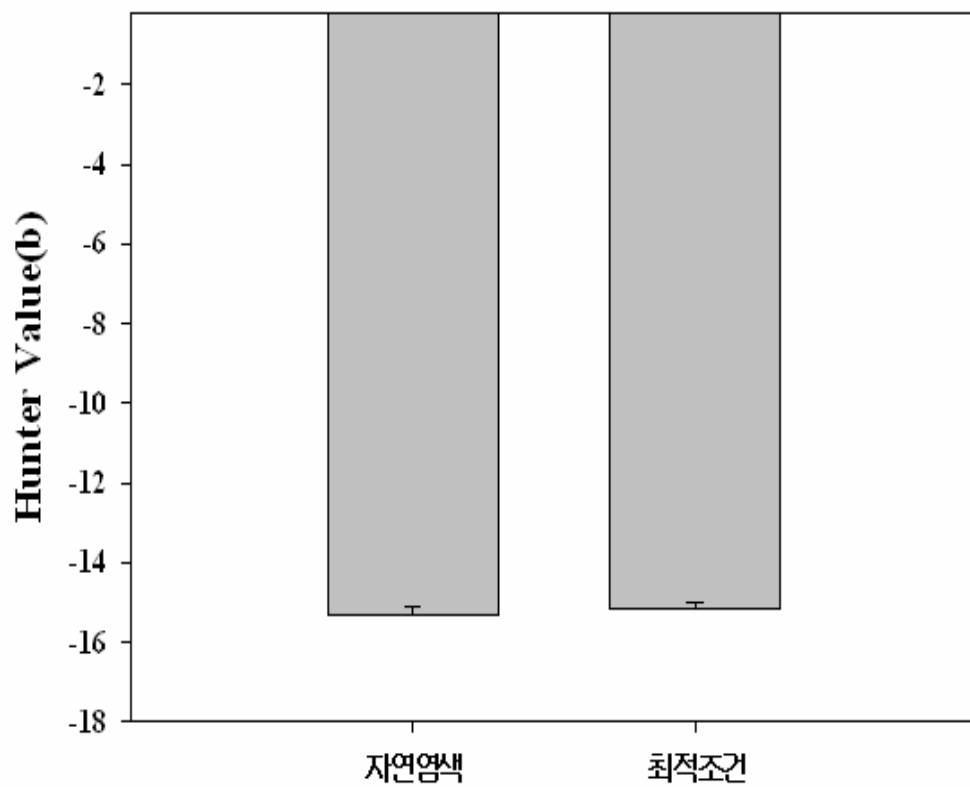


그림 51. 염색방법에 따른 Hunter(b; yellowness) 색차

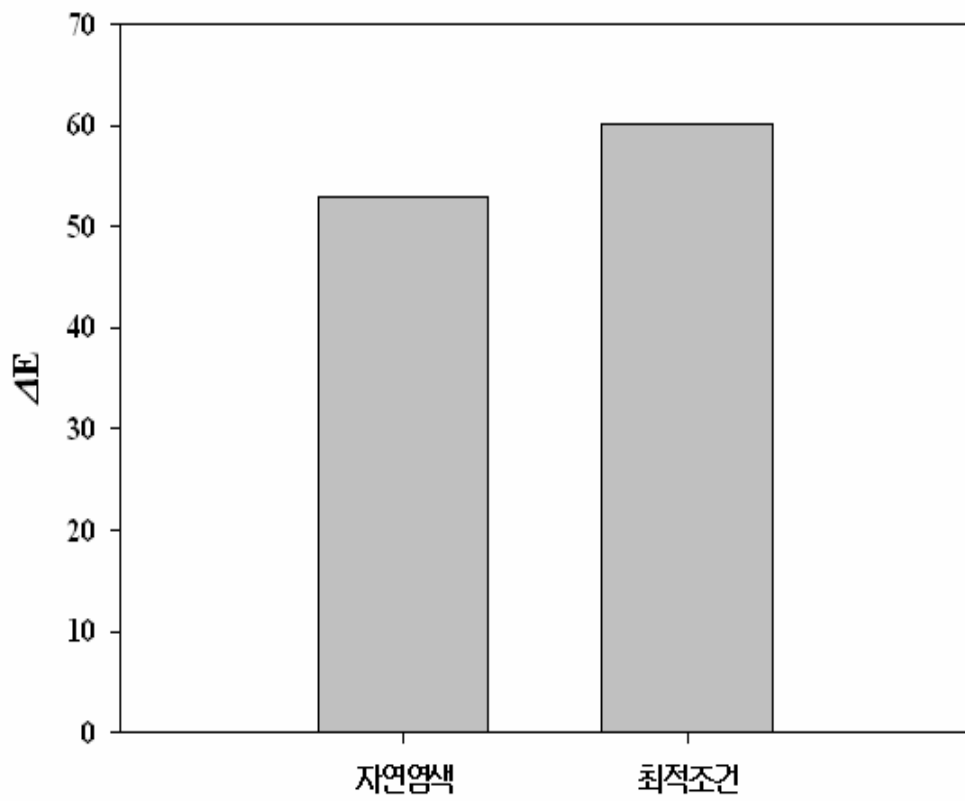


그림 52. 염색방법에 따른  $\Delta E$  값의 변화

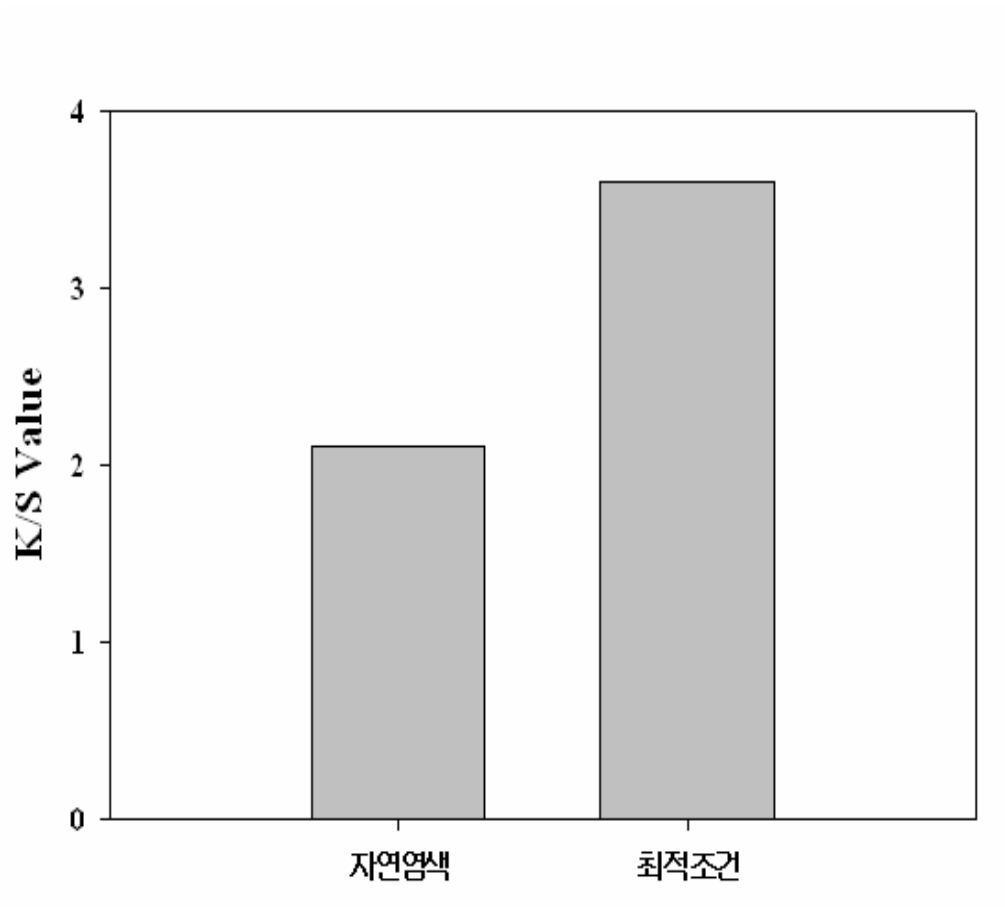


그림 53. 염색방법에 염착량(K/S)값의 변화



사. 천연 쪽 염료의 염색포

자연염색과 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 삼베의 천연 쪽 염색을 한 염색포의 실제 색도의 차이는 미미하지만 색차계를 이용한 색도와 염착량에서는 차이를 보이고 있다. 실험을 통하여 얻은 염색직물의 이미지는 **그림 54**에 나타났다.

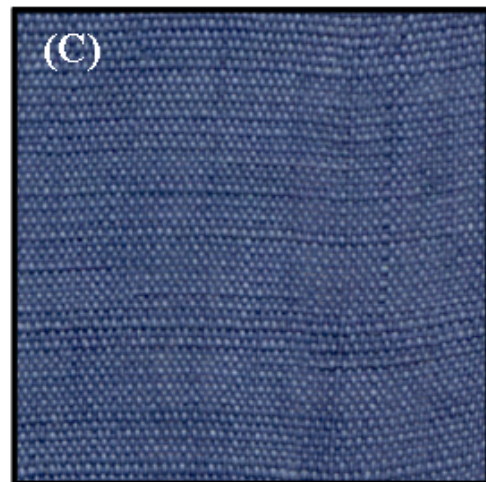
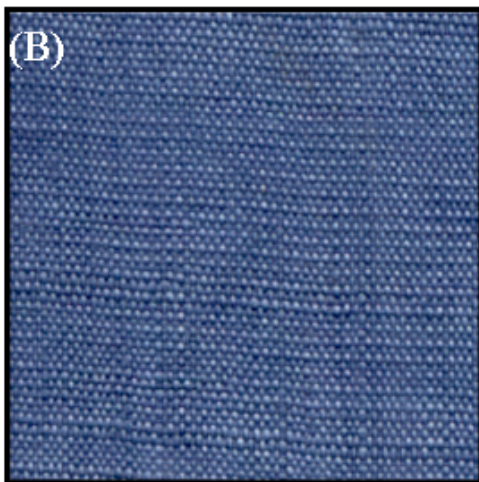
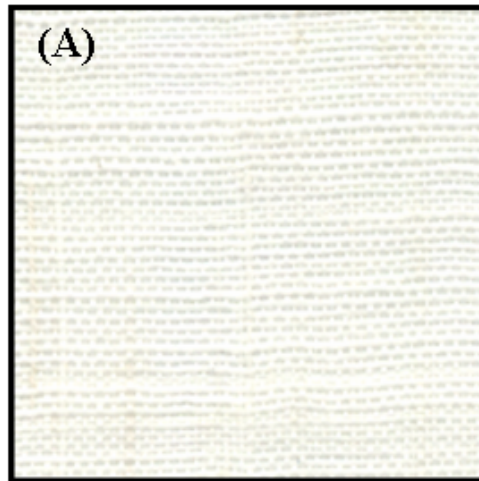


그림 54. 염색방법에 따른 나노입자를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색된 삼베(A; 미염색 삼베, B; 자연 염색법으로 염색된 삼베, C; 마이크로웨이브 극초단파 염착기로 염색된 삼베)

**아. 염색건뢰도**

최적조건으로 염색한 삼베의 염색 건뢰도를 KS 규격에 따라 판정하였다. 이 결과 자연염색 방법으로 염색하였을 때 1~2급에 불과하였으나 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 경우 염색 건뢰도는 4~5급으로 아주 우수하였다 (표 19, 그림 55, 56).

**표 19. 천연 쪽 염료를 이용한 삼베의 염색건뢰도 판정**

|              | 일광건뢰도 | 세탁건뢰도 | 땀건뢰도 |      | 마찰건뢰도 |
|--------------|-------|-------|------|------|-------|
|              |       |       | 산성   | 알칼리성 |       |
| 자연염색         | 2급    | 2급    | 2급   | 2급   | 견식1급  |
| 마이크로웨이브 극초단파 | 5급    | 5급    | 4~5급 | 4~5급 | 견식3급  |





자. 본 연구개발을 통하여 얻어진 제품 (그림 57, 58)

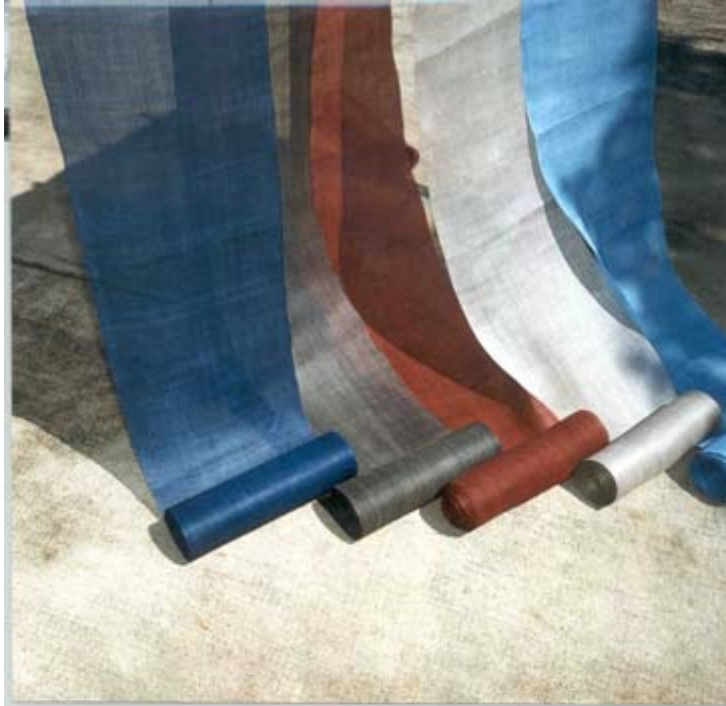


그림 57. 마이크로웹 극초단파 염착기를 이용하여 염색한 삼베 원단



그림 58. 마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용하여 염색한 삼베 원단 상품

### 3. 결론

현재까지 천연 쪽에서부터 니람의 천연 쪽 염료를 제조하는 방법은 전통 방법에 따라 행하고 있으며, 정성·정량적이고 과학적인 방법으로 접근이 이루어지지 않고 있으며 천연 쪽 염료를 만드는데 많은 노동과 시간을 필요로 한다. 본 연구에서는 이러한 과정을 보다 간편하게 도르 교반기(dorr agitator)를 이용하여 천연 쪽 염료를 하나의 공정에서 간편하게 생산함으로써 전통적인 방법의 천연 쪽 염료 제조 방법을 개선하였다. 또한 천연 쪽 염료에 대한 정성·정량적인 지표가 없기 때문에 염색시 재현성에 많은 문제점을 갖고 있어 본 연구에서는 천연 쪽에 대한 색소 성분을 단일상 추출기를 이용하여 염색성분 즉, 인디고와 인디루빈 색소를 추출하고 정량함으로써 천연 쪽 염료가 녹색색소의 인디고는 70.50wt%, 적색색소의 인디루빈은 29.50wt%로 구성되어 있음을 규명하였다. 또한 이들 성분에 대한 얇은막 크로마토그래피(TLC), 고성능액체크로마토그래피(HPLC)로부터 색소성분의 함량을 구하고 적외선 흡광 분광법(FT-IR spectrophotometer), 핵자기 공명 분광법(FT-NMR spectrophotometer), 원소분석(CHNS/O), 자외 흡광 분광법(UV/VIS spectrophotometer), 시차주사열량측정(DSC), 비행시간형 질량분석장치(MALDI-TOF) 등과 같은 분광학적인 데이터를 제시함으로써 천연 쪽 염료에 대한 과학적인 접근에 기초적인 데이터로 활용이 가능할 것이다. 아울러 천연 쪽 염료는 염색한 직물을 사람이 착용하기 때문에 염료에서 발생하는 독성을 무시할 수 가 없다. 따라서 본 연구에서는 쪽 염료에 대한 독성을 평가한 결과 독성이 전혀 나타나지 않음을 확인 할 수 있었으며 이 결과는 천연 쪽 염료가 아주 우수한 염료로 활용될 수 있다는 것을 의미한다고 사료 된다.

천연 쪽 염료의 분말화 과정인 건조방법에 따른 입자의 형태를 관찰한 결과 동결건조의 경우에서 입자의 크기가 작고 균일한 형태로 건조되는 것을 확인하였으며 한외 여과 방법으로 성공적으로 분급화할 수 있었다. 이 분급화된 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색을 보다 쉽게 하기 위하여 고압균질기를 이용하여 단일상을 갖는 천연 쪽 염료 분말을 제조하였다. 균질기의 회전속도와 입자의 크기와의 관계는 균질기의 회전 속도가 증가할수록 보다 미세한 입자가 제조 되었으며, 또한 균질화 시간이 증가할수록 미세한 입자가 제조되었음을 확인하였다. 그러나 천연 쪽 염료의 나노입자로의 균질화는 균질화시 발생하는 열에 의한 온도의 상승, 균질화시 필요한 시간 등의 문제를 고려할 때 균질기의 회전속도는 20000rpm 그리고 균질화 시간은 5분이 최적화 조건으로 도출하였다. 또한 본 연구에서 규명한 균질기의 회전속도, 균질화 시간에 따른 천연 쪽 염료의 입자의



크기는 실제 염색시 염색되어지는 다양한 염색포의 섬유 구조에 따라 가장 최적의 입자 상태를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 사용하여 염색할 수 있는 기초를 제공할 수 있을 것이다. 또한 천연 쪽 염료의 항균활성을 그람 양성균, 그람 음성균, 진균에 대하여 실시한 결과 모든 균주에서 우수한 항균력이 나타나고 있음을 규명하였다. 이는 천연 쪽 염료가 전혀 독성을 갖고 있지 않는 반면 우수한 항균력을 갖고 있으므로 염색된 섬유원단의 기능과 태를 최적화 할 수 있으며, 여러 가지 종류의 미생물로부터 섬유원단 및 사람을 보호할 수 있는 우수한 염색 재료로 사용될 수 있다는 것으로 사료된다.

단일상 나노입자를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 손쉽게 염색을 할 수 있도록 하기 위하여 마이크로웨이브 극초단 염착기를 이용하여 염색의 최적 조건을 규명하였다. 이 결과 마이크로웨이브 출력은 700 W, 천연 쪽 염료의 농도는 40g/L, 수산화나트륨의 농도는 10g/L, 염색시간은 60초가 최적 조건임을 도출하였다. 마이크로웨이브 극초단파는 에너지 절약효과가 크고 공정의 단축과 염색시간의 단축을 목표로 신에너지원인 마이크로파 유도 가열방식으로 손쉽게 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색이 가능할 것으로 사료된다. 아울러 염색 건뢰도를 판정한 결과 일반적인 염색방법에서는 모든 건뢰도가 1~2급으로 아주 낮게 나타났으나, 본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 경우 4~5급으로 아주 높게 나타났다. 이 결과는 본 연구에서 제시하고 있는 방법이 간편하게 염색을 할 수 있는 반면 염색된 제품의 염색 정도를 장기간 유지할 수 있다는 것을 의미하고 천연염색의 대중화 저해 요인이었던 낮은 건뢰도, 비과학적인 염색방법이 본 연구를 통하여 염색조건 변화에 따른 염색특성이 과학적으로 규명되어져 365일 언제나 염색할 수 있는 기틀을 다졌다.

## 제 4 절. 연구 성과

### 1. 기업체의 현장적용

#### 가. 기술개발 결과의 현장 적용 방법, 내용, 효과 등

본 연구는 천연염색이 갖고 있는 문제점인 건뢰도의 저하 및 재현성을 개선시키고자 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료 개발에 관한 것으로써, 천연 쪽 염료의 분

광학적인 성분 분석, 독성, 항균성, 마이크로 웨브 극초단파를 이용한 염색 기술의 개발을 통하여 염색의 편의성을 도모하여 누구나 손쉽게 염색을 할 수 있을 것으로 사료되고 이는 천연 염색의 대중화를 이룩할 수 있을 것이다. 또한 최적의 염색조건을 제시함으로써 염색의 재현성을 창출하였다.

**나. 기술개발 결과의 현장 적용에 따른 실적 및 예상 변화**

| 구분                | 개발 전       | 개발 후(예상)    |
|-------------------|------------|-------------|
| 판매량               | 56,000 set | 200,000 set |
| 매출액<br>(손익계산서 참조) | 1,308 백만원  | 2,500 백만원   |
| 신제품개발 수           | 10 건       | 30 건        |
| 특허                | 0 건        | 4 건         |

천연염색의 대중화 저해 요인이었던 낮은 견뢰도, 비과학적인 염색방법이 본 연구를 통하여 염색조건 변화에 따른 염색특성이 과학적으로 규명되어져 4급 이상의 높은 견뢰도를 확보할 수 있었으며 단일상 나노입자를 염색에 접목함으로써 365일 언제나 염색할 수 있는 기틀을 다졌다. 현재 업체에서는 개발된 기술을 접목하여 미국, 유럽 등의 프리미엄 진(청바지) 생산업체와 천연염색 청바지를 개발하는데 성공하였으며 수출계약을 추진 중이다. 또한 본 연구의 성공을 통하여 단순히 전통문화로만 인식되어졌던 천연염색을 세계시장에서 하나의 상품으로 인정받을 수 있는 계기를 마련하게 되었다.

## 손익계산서

제 8기 2003년 1월 1일부터 2003년 12월 31일까지  
제 7기 2002년 1월 1일부터 2002년 12월 31일까지

(단위: 원)

| 과목          | 제 8 (단)기      |               | 제 7 (단)기      |               |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|             | 금             | 액             | 금             | 액             |
| I. 매출액      |               | 1,420,904,748 |               | 1,308,751,385 |
| 제품매출        | 1,420,904,748 |               | 1,308,751,385 |               |
| II. 매출원가    |               | 1,205,326,827 |               | 1,025,956,543 |
| 제품매출원가      |               | 1,205,326,827 |               | 1,025,956,543 |
| 기초재품채고액     | 427,726,000   |               | 381,606,000   |               |
| 당기제품제조원가    | 1,017,427,827 |               | 1,072,076,543 |               |
| 기말재품채고액     | 239,827,000   |               | 427,726,000   |               |
| III. 매출총이익  |               | 215,577,921   |               | 282,794,842   |
| IV. 판매비용관리비 |               | 130,218,376   |               | 206,385,935   |
| 직원급여        | 58,150,000    |               | 97,950,000    |               |
| 복리후생비       | 9,082,640     |               | 7,122,910     |               |
| 여비교통비       | 4,390,960     |               | 1,836,010     |               |
| 경대비         | 4,440,650     |               | 5,529,339     |               |
| 통신비         | 6,171,417     |               | 8,623,978     |               |
| 수도광열비       | 3,162,275     |               | 4,554,501     |               |
| 전력비         | 3,038,950     |               | 3,429,660     |               |
| 세공과공과금      | 7,013,390     |               | 10,062,620    |               |
| 수선비         | 130,000       |               | 139,700       |               |
| 보험료         | 5,322,559     |               | 7,062,150     |               |
| 차량유지비       | 3,023,989     |               | 3,544,275     |               |
| 운반비         | 10,561,365    |               | 15,375,351    |               |
| 도시간회비       | 1,090,730     |               | 396,500       |               |
| 포장비         | 0             |               | 123,300       |               |
| 사무용품비       | 654,640       |               | 957,170       |               |
| 소모품비        | 1,683,234     |               | 3,943,461     |               |
| 지급수수료       | 9,781,547     |               | 21,604,130    |               |
| 보관료         | 1,236,700     |               | 3,189,740     |               |
| 광고선전비       | 0             |               | 1,000,000     |               |
| 판매촉진비       | 0             |               | 5,673,000     |               |
| 감비          | 331,130       |               | 2,147,670     |               |
| 하역비         | 952,200       |               | 1,510,410     |               |
| V. 영업이익     |               | 85,359,545    |               | 76,408,907    |
| VI. 영업외수익   |               | 867,212       |               | 917,514       |
| 감이익         | 867,212       |               | 917,514       |               |
| VII. 영업외비용  |               | 41,552,710    |               | 48,560,661    |
| 이자비용        | 37,652,693    |               | 48,560,661    |               |
| 기부금         | 3,900,000     |               | 0             |               |
| 감손실         | 17            |               | 0             |               |
| VIII. 순이익   |               | 44,674,047    |               | 28,765,760    |

2004/06/16 11:12:12

<출처: 순천세무서, 참여기업 반석>

## 손익계산서

제 10기 2005년 1월 1일부터 2005년 12월 31일까지  
제 9기 2004년 1월 1일부터 2004년 12월 31일까지

회사명 : 흑산단지반석

(단위 : 원)

| 과 목         | 제 10 (당)기     |               | 제 9 (전)기      |               |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|             | 금             | 액             | 금             | 액             |
| I.매출액       |               | 1,826,076,479 |               | 1,485,066,319 |
| 제품매출        | 1,826,076,479 |               | 1,485,066,319 |               |
| II.매출원가     |               | 1,604,550,688 |               | 1,259,517,903 |
| 제품매출원가      |               | 1,604,550,688 |               | 1,259,517,903 |
| 기초 제품 재고액   | 216,497,600   |               | 239,827,000   |               |
| 당기 제품 제조원가  | 1,643,032,068 |               | 1,236,188,503 |               |
| 기말 제품 재고액   | 254,979,000   |               | 216,497,600   |               |
| III.매출총이익   |               | 221,525,813   |               | 225,548,416   |
| IV.판매비와 관리비 |               | 155,361,617   |               | 162,393,332   |
| 직접인건비       | 86,150,000    |               | 89,750,000    |               |
| 복리후생비       | 5,207,400     |               | 5,803,930     |               |
| 여비교통비       | 2,289,740     |               | 3,468,740     |               |
| 점대비         | 4,527,000     |               | 8,937,500     |               |
| 통신비         | 6,863,145     |               | 6,768,909     |               |
| 수도광열비       | 10,231,621    |               | 8,221,620     |               |
| 전력비         | 2,541,952     |               | 3,321,328     |               |
| 세금과공과금      | 6,696,760     |               | 8,133,440     |               |
| 수수료         | 65,000        |               | 276,000       |               |
| 보험료         | 4,778,222     |               | 3,064,655     |               |
| 차량유지비       | 1,568,800     |               | 1,607,310     |               |
| 운반비         | 8,129,240     |               | 6,952,689     |               |
| 드서인쇄비       | 131,800       |               | 178,100       |               |
| 사무용품비       | 1,530,355     |               | 950,700       |               |
| 소모품비        | 1,024,710     |               | 1,719,160     |               |
| 자금수수료       | 12,517,652    |               | 10,969,533    |               |
| 보관료         | 0             |               | 949,910       |               |
| 광고선전비       | 900,000       |               | 0             |               |
| 잡비          | 189,000       |               | 338,380       |               |
| 하역비         | 0             |               | 981,030       |               |
| V.영업이익      |               | 66,164,196    |               | 63,155,084    |
| VI.영업외수익    |               | 241,434       |               | 326,840       |
| 감이익         | 241,434       |               | 326,840       |               |
| VII.영업외비용   |               | 32,176,620    |               | 32,727,016    |
| 이자비용        | 32,176,620    |               | 32,678,553    |               |
| 기부금         | 0             |               | 50,000        |               |
| 감손실         | 0             |               | 463           |               |
| VIII.경상이익   |               | 34,228,810    |               | 30,754,908    |
| IX.특별이익     |               | 0             |               | 0             |
| X.특별손실      |               | 0             |               | 0             |

2006/04/25 13:29 1/2

<출처: 순천세무서, 참여기업 반석>

## 2. 학회발표

| 순번 | 제 목   | 발표지  |
|----|---|--|
| 1  | Dyeing of Natural Fabrics with <i>Polygoum Tinctoria</i> according to Dyeing Conditions                           | The Polymer Society of Korea, <i>Abstracts</i> , <b>28</b> (1), 249 (2003)   |
| 2  | Physicochemical Characterization of <i>Polygoum Tinctoria</i> and Optimization of It's Dyeing                     | The Korea Institute of Chemical Engineers, <i>Theories and Applications of Chemical Engineering</i> , <b>9</b> (1), 6-9 (2003)       |
| 3  | Characterization and Optimization of Dyeing using <i>Polygoum Tinctoria</i> Dye Substances and Synthetic Indigo   | Advanced Polymeric Materials and Technology Symposium (2003)   |
| 4  | Physicochemical Characterization and Dyeability of <i>Polygoum Tinctoria</i> Dye Substance                        | The Polymer Society of Korea, <i>Abstracts</i> , <b>28</b> (2), 139 (2003)   |
| 5  | Separation of Dye Substance from <i>Polygoum Tinctoria</i> and It's Dyeing Characterization                       | The Korea Institute of Chemical Engineers, <i>Theories and Applications of Chemical Engineering</i> , <b>9</b> (2), 1624-1627 (2003) |
| 6  | Physicochemical properties of nanocapsules containing natural perfume by <i>in-situ</i> polymerization using urea | The Polymer Society of Korea, <i>Abstracts</i> , <b>29</b> (1), 317 (2004)   |
| 7  | Dyeing characterization of <i>polygoum tinctoria</i> against various fabrics                                      | The Polymer Society of Korea, <i>Abstracts</i> , <b>29</b> (1), 317 (2004)   |
| 8  | Dyeability of <i>Polygoum Tinctoria</i> against Fabrics according to Various Dyeing Conditons                     | The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, <i>Applied Chemistry</i> , <b>8</b> (1), 126-129 (2004)                  |

|    |  |   |
|----|--|---|
| 9  | Characterization of Single Solid Phase Natural Polygonum Tinctroium Dyes                                       | The Polymer Society of Korea, Abstracts, <b>29(2)</b> ,310,2004   |
| 10 | Characterization of single phase <i>polygonum Tinctroium</i> Dyes  | The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, <i>Applied chemistry</i> , <b>8(2)</b> , 398-401,2004 |
| 11 | Application of Single Phase Polygoum Tinctoria with Nano-Size  | The Polymer Society of Korea, Abstracts, <b>30(1)</b> ,210,2004   |
| 12 | Application and Characterization of Single Phase Polygoum Tinctoria  | The Korean Chemical Society, Theories and Applications of Chem. Eng., <b>11(1)</b> , 31-34.(2005)                 |
| 13 | Characterization of Single Phase Polygoum Tinctoria with Nano-Size Morphology                                  | Controlled Release Society Annual meeting, (2005)   |
| 14 | Preparation and characterization of Polygonum Tinctoria against Fabrics according to Various Dyeing Conditions | The Polymer Society of Korea, Annual Meeting Abstracts, <b>30(2)</b> ,219-219.(2005)                              |
| 15 | Preparation and Characterizations of Polygonum Tinctroium Dye Substance with Nano-Size Morphology              | Applied Chemistry, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, <b>9(2)</b> , 49-52.(2005)         |
| 16 | Dyeing Characterization of Nano Polygram Tinctroium Dye Substance  | The polymer Society of Korea, Annual Meeting Abstracts, <b>31(1)</b> , 74-74.(2006)                               |
| 17 | Characterization of Nano Polygoum Tinctoria  | Applied Chemistry, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, <b>10(1)</b> , 45-48.(2006)        |

|    |  |  |
|----|--|--|
| 18 | Characterization and Cytotoxicity of Nano<br><i>Polygoum Tinctoria</i> | Controlled Release Society<br>Annual meeting, (2005) |
|----|--|--|

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야의 기여도

### 1. 1차년도

1차년도는 전통적인 천연 쪽 염료의 제조 방법을 개선하고, 이들의 물리화학적 성분을 분석하여 관련 분야에 과학적인 데이터를 제공하여 천연 쪽 염료를 이용한 염색시 재현성을 창출하는 것이다. 좀 더 세부적인 연구 목표 및 평가의 착안점은 다음과 같다.

| 연구 목표 및 평가의 착안 사항  |
|--|
| ○ 니람(泥藍)의 천연 쪽 염료 제조                                     |
| ○ 천연 쪽에 대한 색소 성분의 분리를 위한 추출                              |
| ○ 천연 쪽의 구조와 색소 성분 구조 규명                                  |
| ○ MTT(293T cells or 293F cells) 분석에 의한 천연 쪽 성분에 대한 독성 실험 |

연구 개발 결과로써 니람의 천연 쪽 염료는 도르 교반기를 이용하여 제조함으로써 복잡하고 많은 시간을 소비하게 되는 전통적인 방법의 천연 쪽 염료 제조 방법을 개선함으로써 노동과 시간을 절약하여 천연 쪽 염료를 제조할 수 있는 여건을 제시하였다. 천연 쪽에 대한 색소 성분의 분리는 단일상 추출기를 이용하여 녹색을 나타내는 인디고와 적색을 나타내는 인디루빈의 색소를 추출하여 정량을 할 수 있었다. 이 결과는 천연 쪽 염료가 일반적으로 사용하는 합성 인디고의 색상보다 자연스러운 색상을 나타낼 수 있는 이유임을 증명하는 계기가 되었다. 아울러 천연 쪽 염료의 물리화학적 특성을 여러 가지 분광학적인 방법으로 규명함으로써 현재까지 규명되지 않은 정성 데이터를 제공할 수 있었다. 또한 천연 쪽 염료에 대한 독성 실험으로 독성이 전혀 나타나지 않음을 확인함으로써 천연 쪽 염료가 우수한 염색 재료로 사용될 수 있음을 확인하였다. 1차년도에서는 천연 쪽 염료의 제조 방법을 개선함으로써 제조에 필요한 원가를 절감할 수 있었으며, 또한 천연 쪽 염료의 성분을 정확히 분석한 데이터를 제공함으로써 관련분야에 많은 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다. 또한 천연 쪽 염료의 우수성을 확인함으로써 천



연 쪽 염료가 보다 대중적으로 사용될 수 있을 것이다. 아울러 참여한 연구원들은 다양한 분석 장비를 활용함으로써 천연 염색 외에 기기분석분야에 아주 우수한 인재로서 역할을 할 수 있을 것이다.

## 2. 2차년도

2차년도 천연 쪽 염색을 손쉽게 대중적으로 할 수 있게 하기 위하여 니람의 천연 쪽 염료의 분말화 및 분급화 그리고 염색이 균일하게 될 수 있도록 단일상 천연 쪽 염료를 나노 입자화하고 이들의 특성을 밝히고, 이 천연 쪽 염료 분말의 항균활성을 규명함으로써 기능성을 갖는 우수한 염료임을 제시하는 것으로 연구 목표 및 평가의 착안점은 다음과 같다.

| 연구 목표 및 평가의 착안 사항                             |
|---|
| ○ 단일상 천연 쪽 분말 염료의 Classification              |
| ○ 분급화 된 입자의 분석                                |
| ○ 단일상 천연 쪽 분말 염료의 나노 입자화                      |
| ○ 그람 양성균, 그람 음성균 및 진균을 이용한 천연 쪽 성분에 대한 항균력 실험 |

건조 방법에 따른 천연 쪽 염료 분말의 상태를 확인한 결과 동결건조의 경우 천연 쪽 염료의 성상을 유지하면서 작고 균일한 크기를 보이고 있는 것을 확인하였으며, 이것을 한외여과법을 이용하여 분리한 결과 1.5~2.0 $\mu$ m 범위가 가장 많이 존재하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 염색시 염료의 크기와 균일한 크기 분포는 염색의 질을 결정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 천연 쪽 염료 분말이 단일상의 나노입자를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 제조하기 위하여 고압 균질기를 이용하여 나노 입자화 하였으며, 고압 균질기의 최적 조건으로 회전속도는 20000rpm 그리고 균질화 시간은 5분을 제시함으로써 고압 균질기를 이용하여 최적화된 단일상 나노입자를 갖는 천연 쪽 염료 분말을 제조할 수 있었다. 아울러 천연 쪽 염색의 가장 큰 문제점인 재현성은 염료의 상태, 염색의 조건 등에 의해서 결정되어지는데 본 연구에서 천연 쪽 염료자체를 균일하게 제조할 수 있는

방법을 제시함으로써 천연 쪽 염색의 재현성을 획기적으로 개선할 수 있는 계기를 제공하였다. 또한 천연 쪽 염료의 항균활성을 그람 양성균, 그람 음성균, 진균에 대하여 실시한 결과 모든 균주에서 우수한 항균력이 나타나고 있음을 규명하였다. 이는 천연 쪽 염료가 전혀 독성을 갖고 있지 않는 반면 우수한 항균력을 갖고 있으므로 염색된 섬유원단의 기능과 태를 최적화 할 수 있으며, 여러 가지 종류의 미생물로부터 섬유원단 및 사람을 보호할 수 있는 우수한 염색 재료로 사용될 수 있다는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 천연 쪽 염색시 재현성 부분을 개선함으로써 염색 제품의 품질을 향상시킬 수 있으므로 천연 쪽 염색의 획기적인 발전을 제공할 것이다. 아울러 천연 쪽 염료의 우수한 항균력은 천연 쪽 염료의 활용 분야를 염색에서 의약이나 생물 산업분야에 충분히 응용 가능할 것으로 사료 된다.

### 3. 3차년도

3차년도 천연 쪽 염료 분말을 이용한 염색을 대중화시키기 위하여 마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용하여 다양한 조건으로 직물 염색을 실시하고 염색 직물의 색도 및 염착량을 규명하여 최적 염색조건을 도출하여, 염색 건뢰도 재현성을 창출하는 것으로 연구 목표 및 평가의 착안점은 다음과 같다.

| 연구 목표 및 평가의 착안 사항                        |
|--|
| ○ 마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용한 직물의 染色固着         |
| ○ Chroma meter(CR-340)로 염착량 계산           |
| ○ 염색건뢰도 및 재현성 창출                         |
| ○ 나노입자를 가지는 단일상 천연 쪽 분말 염료로 염색된 활용 제품 생산 |

마이크로웨이브 극초단파 염착기를 이용하여 염색의 최적 조건으로 마이크로웨이브 극초단파 출력은 700 W, 천연 쪽 염료의 농도는 40g/L, 수산화나트륨의 농도는 10g/L, 염색시간은 60초임을 제시하였다. 이는 전통적인 방법으로 천연 쪽 염료를 이용하여 염색시 1주일 이상 소요되는 염색 시간을 획기적으로 단축시킴으로 염색시 필요한 노동과 시간 그

리고 비용을 줄일 수 있는 계기가 되었다. 마이크로웨이브 극초단파는 에너지 절약효과가 크고 공정의 단출과 염색시간의 단축을 목표로 신에너지원인 마이크로파 유도 가열방식으로 손쉽게 천연 쪽 염료 분말을 이용하여 염색이 가능할 것으로 사료된다. 아울러 염색 견뢰도를 판정한 결과 본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 극초단파를 이용한 경우 4~5급으로 아주 높게 나타났다. 이 결과는 본 연구에서 제시하고 있는 방법이 간편하게 염색을 할 수 있는 반면 염색된 제품의 염색 정도를 장기간 유지할 수 있다는 것을 의미하고 천연염색의 대중화 저해 요인이었던 낮은 견뢰도, 비과학적인 염색방법이 본 연구를 통하여 염색조건 변화에 따른 염색특성이 과학적으로 규명되어져 365일 언제나 염색할 수 있는 계기를 마련했다고 할 수 있다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 제 1 절 성과활용 및 기대효과

#### 1. 기술적 측면에서의 기대효과

현재 국내의 기술수준 및 연구동향은 시대별로 주로 상용되었던 대표적인 천연 염료의 종류에 관한 문헌 고찰과 비교학적인 염색에 의한 전통색 재현에 머물고 있다. 최근 들어 일부 연구자에 의해 색소추출로부터 염색 및 견뢰도의 실험 연구를 시도하고 있으나 재현성 및 견뢰도가 불량한 실정이다. 일본에서는 실험연구가 주류를 이루고 있으며 천연 염료의 염색법을 합성염료의 염색법으로 대체하여 염색방법의 개선을 시도하고 있으며, 그 밖의 나라에서는 환경오염의 한 원인인 매염제 사용에 대한 해결책의 모색에 관한 연구와 고대 염료에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 따라서 현재의 천연 염료의 염색 기술수준은 답보상태이며, 특히 천연 염료를 다른 곳에 응용한 기술은 전무한 상태로 과학적인 접근 방법을 통하여 천연 염색의 염색 특성을 향상시키고자 하는 본 연구는 천연 염료의 염색 및 응용에 있어 혁신 기술을 제공하게 될 것이다.

또한, 우리 전통의 천연색 제품이 유럽의 패션기호와 맞아 우리의 색을 세계에 알림과 동시에 수출 기대효과를 얻을 수 있으며 천연 쪽을 이용하여 고부가가치의 제품을 생산함으로써 중소기업 및 벤처기업의 기술력 축적 및 경쟁력 향상에 기여할 수 있다.

#### 2. 경제적 측면에서의 기대효과

2001년 현재 전국적으로 1,146.1천 헥타(ha)의 논농사를 짓고 있으나 수출은 한정되어 있는 반면 인건비, 농약값 등은 매년 상승하고 있어 실제로 농가의 년 소득은 감소하고 있다. 반면에 천연 염료 중 가장 일반적이고, 한국적인 색을 발현할 수 있는 천연 쪽을 이용한 염료를 생산할 경우 벼농사에 비해 30배 이상의 고소득을 높일 수가 있다. 천연 쪽의 성장 특성상 저습지나 유희지를 이용할 수 있으므로 국토의 활용을 높이고, 대단위 천연 쪽을 재배하여 지역의 관광 상품, 천연염색 체험실 등을 운영하여 지역 홍보 및 관광수입을 높일 수 있다.

세계의 천연염료 시장은 4.0% 정도이며 현대인의 소득증대와 더불어, 천연 염료 등의 친환경적인 제품을 선호하고 있다. 또 자연으로의 회귀를 추구하고 있으므로 이에 따라 천연 염료 시장도 꾸준한 성장을 보이고 있으며 향후 20% 이상의 성장을 보일 것으로 예상되는 바, 염료 수출에 지대한 공헌을 할 것이다. 또한 천연 쪽 염료를 천연 및 합성 섬유에 응용하여 대중화를 시킬 경우 섬유 생산 농가는 물론 천연염색 회사에도 큰 소득과 매출의 증대를 이끌어 낼 수 있다. 그리고 천연염료, 천연염색을 이용한 벤처기업, 중소기업 등을 설립할 수 있으며 이들 업체의 기술경쟁력과 가격 경쟁력을 높일 수 있다. 그리고 섬유원단의 역수출로 한국 전통의 색과 전통섬유를 세계에 알릴 수 있다.

### 3. 인력양성 측면에서의 기대효과

본 연구는 고분자 공학의 학문 분야 중 섬유 공학에 관한 이론 및 실제 응용에 관한 연구를 수행하게 된다. 본 연구를 수행할 경우 쪽 염료의 추출 및 분말화를 통한 마이크로 입자화, 염색가공 기술, 염착 분석을 통한 분자구조 분석 및 건뢰도 향상을 위한 표면 개질 등 섬유 고분자 전 분야에 걸친 분야를 접하게 되어 섬유고분자 분야의 석·박사 인력을 양성할 수 있다.

현재 국토 균형발전이라는 토대로 잠재적 성장 가능성이 있는 분야를 선택하여 집중적으로 육성하고 있다. 천연 염색이 지닌 문제인 건뢰도의 문제를 해결함으로써, 지자체 차원의 중점 사업(관광 상품화, 벤처기업 및 중소기업 육성)으로 육성할 수 있으며, 이로부터 고용 인력 창출 효과를 지닌다.

## 제 2 절 향후계획(운영방안)

### 1. 전문 인력 확보

전통적인 염색법의 계승자이더라도 보다 체계적인 이론의 정립이 필요하며, 이를 위하여 전문적인 교육을 통하여 다수의 전문 인력을 우선적으로 확보 및 연계한다.

### 2. 염료식물의 재배지 확보

특정 농가 지정 및 홍보를 통하여 자발적 참여를 유도하여 염료 식물의 재배지를 확보함으로써 안정적인 원료의 수급처를 확보한다.

### 3. 염료식물의 가공에 의한 염료 분말화 및 제품 생산

재배 농가에서 염료 식물을 추출하고 염료를 분리, 이것을 이용 분말화하여 누구나 손쉽게 염색을 할 수 있도록 한다.

### 4. 타 지역 전문가와의 교류 확대

천연 염색 기술이나 염료 식물 재배, 그리고 판로 등에 관한 내용을 타 지역 전문가와의 교류를 통하여 보다 많은 정보를 확보하고, 염색 기술의 전수나 천연 염료의 새로운 기능성을 연구, 개발할 수 있는 전문 연구기관과의 교류 확대를 통하여 우월성을 확보하고, 현재 전라남도의 기반 산업인 생물 산업과의 연계 또는 참여를 통하여 활성화한다.



## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

천연 염색관련 분야 연구는 출토 유물 또는 염직물 중심으로 이루어지고 있다. 일본은 나라국립문화재연구소를 중심으로 염직물의 분석이 이루어지고 있고, 미국의 California 대학(Howard L, Needles, S. Haig Zeronian)과 Smithsonian Institute의 보존과학연구실(H. Schweppe), New York University, Buffalo state College, University of Delaware, 프랑스, 인도 벨기에 등의 나라에서도 고대 염직 유물의 분석연구가 이루어지고 있다. 특히 영국의 Paisley 대학, 국립 고대유물박물관을 중심으로 보존 과학적 측면의 접근에서 얻어진 지식들이 천연염료와 관련된 여러 정보를 제공해주고 있다. 또 쪽 염색 연구에 세계적인 권위를 갖고 있는 영국의 Bristol 대학 (Log Ashiton Research Station)에서는 쪽 염료의 추출방법에 대해 집중적으로 연구하여 독일의 대표적 천연염료 생산업체인 Livos사와 협력관계를 맺는 등 유럽지역에서의 선두적 위치를 확보하고 있는 실정이다. 독일의 캄니쯔 연구소, 그라이쯔 연구소의 견뢰도 향상을 위한 연구. 벨러 교수를 중심으로 한 천연염색 섬유제품 디자인 개발이 활발히 추진되고 있다. 몇몇 나라의 천연염료 및 염색연구를 살펴보면 다음과 같다.

### 1. 동남아 지역

중국, 네팔, 필리핀, 말레이시아, 파키스탄 등은 천연 염색에 대한 아시아 개발도상국 간의 기술협력을 위한 국제 강연회를 개최하고 합성염료를 대체할 수 있는 천연염료의 사업화가능성을 확인하였으며, 천연염색의 지속적인 연구발전을 위하여 연구개발계획을 마련하였다. 인도, 태국은 Lac(염료의 일종)의 생산이 많고 이의 생산 및 염색직물이 시판되고 있으며 전통적으로 목남으로부터 인디고 생산이 되고 있어 적색소와 함께 이 지역 염직물의 특성에 많은 영향을 주고 있으며, 황토 염색과 같은 색토 염색도 이루어지고 있다. 중국에는 우리나라 60년대와 마찬가지로 천연염색은 화학염색의 편리함에 밀려나고 있는 중이다. 그러나 일부에서는 외국의 영향으로 그 명맥을 잇고자 하는 노력을 보여 고급수준은 아니나 천연염료 제품을 생산하기 위한 연구에 박차를 가하고 있다.

### 2. 일본

일본은 세계적으로 천연염색이 가장 발달해 있고, 특히 전통염색의 과학화를 위해 각



지역의 기능보유자, 염직공예연구소, 섬유기술연구소, 대학 등과 연결하여 지역특성을 기반으로 식물염색특화 단지를 형성하고 전통기술의 과학화연구는 물론 각 지역의 작업자와 수공업적 사업에 필요한 화학, 섬유소재 등에 대한 각종 의문점을 이론적으로 보완 해결하고 지원하여 공동 발전시키고 있다. 이로 인하여 천연 염료를 사용한 섬유제품의 상업화는 물론 천연염료 자체도 분말 또는 액기스화하여 시판하고 있으며 천연 염색에 사용되는 매염제 및 조제도 여색 케이스 별로 거의 개발되어 있다. 최근에는 전통공예의 범주를 넘어 고감성 염색 제품으로 고부가가치 상품개발에 주력하는 단계에 이르고 있다. Kanebo사는 천연염료를 이용한 제품(허브염색)을 시판 중이며, 다이와보에서는 초목 염개발에 본격적으로 착수해 이미 40종의 색에 대한 일광 견뢰도 3급 이상의 염색기술을 확보하였고, 이외에도 구라보, 시키보, 제일방, 중방, 대화염고, 동흥 텍스타일 등 많은 회사들이 천연염색 및 기능성이 부여된 제품(효소가공, 키토산 가공, 피부윤택 및 보습가공, 방향가공 등)들을 출시하고 있다.

### 3. 독일

90년대 초부터 천연염료에 대한 연구개발이 국가 프로젝트로 추진되어 분말염료와 식물성 조제의 생산에 성공하는 등의 성과를 거두고 있으며, 과거 13-14세기 특히 쪽 풀을 전문적으로 생산하여 천연염색이 활발히 이루어졌던 동독지역 튜우링 지방의 전통과 유희 토지를 환경 친화적으로 이용하기(유채 꽃, 전분, 천연섬유 등)위해 천연염료 식물을 재배하고 천연 염색 제품의 상품화를 국가적인 프로젝트로 추진하고 있다. 또한 염재 식물 재배의 적합성검토(기후, 토양조건 등), 경작면적에 따른 경제성 여부, 환경 친화적 제품으로서의 타당성, 유럽 내 농업정책에 따른 시장성, 시장경쟁력 있는 제품 생산 가능성 등이며, 염재 식물 재배와 관련해서는 기후, 토양 등의 입지조건의 적합성 향상, 염재 식물 재배의 전통성 재복원, 염료의 품질향상 및 안정 생산, 염색성 및 견뢰도 향상, 다양한 칼라를 얻을 수 있는 식물 개발 및 연구 등을 중점적으로 연구하고 있다. 독일에서는 천연염료 제품에 Naturtestil 또는 Oko-Text. Standard 100 등의 품질보증 label 정책을 도입하여 소비자들에게 품질 보증에 대한 보다 효율적인 관측수단으로 이용하고 있다. 이에 따라 이 Label 사용인증을 받은 독일내 생산업체는 500여개 업체로 알려져 있다.

#### 4. 이태리

모직물 및 실크직물 업계에서 천연염료 개발에 많이 투자하고 있으며 계절적 요인에 의한 원료 수급문제와 색상별의 기술적 문제에 대하여 집중적인 연구를 하고 있다. Pisa 대학 L. G. Angelini 교수를 주축으로 하여 정부지원으로 신제품개발이 이루어지고 있고, 섬유원산지인 Plato, Como 지역을 중심으로 한 섬유업체(Nai Oleari, Zuochi 등)들과 천연 염료 신제품 개발에 의한 새로운 시장 개척이 활발히 움직이고 있다.

#### 5. 영국

영국의 학계와 독일의 천연염료회사와의 협력 등으로 이론적, 실용적으로 선두적 위치를 확보하고 있다. 유럽 재의 유일한 천연염료 생산업체인 독일의 Livos사는 분말형 천연염료 개발, 순수한 식물성의 전, 후 처리용 조제 및 유연제 개발, 표준화(산업화)염색 가공 기술 개발 등으로 그 동안 천연염색 제품이 시장에 진출되면서 주로 염색 공예가들에 의한 천연염색 제품들도 따라서 소개되는 기회가 있었으나 가격, 품질(견뢰도), 마케팅 전략 등의 미흡으로 소비자들로부터 호응을 얻지 못하였던 상황을 많이 바꾸어 놓았다.

이와 같이 전세계적으로 천연 섬유 및 무공해 섬유제품에 대한 소비자들의 관심과 수요가 점진적으로 증가되고 있는 추세이고, 각국의 특성에 맞게 천연 염료 및 천연 염색을 발전시키고 있다. 그러나 우리나라는 아직까지 기능 보유자가 원료재배 및 채취부터 염료 성분의 추출과 염색까지 전 공정을 진행하거나 가내수공업형태로 제조원가가 비싸고 생산량 또한 제한되어 대량생산은 어려운 실정이다. 그러나 본 연구에서는 일부 선진국의 천연염색 기술의 동향에 맞추어 천연 쪽 염료의 제조 방법, 분석, 분말의 제조, 그리고 천연 염색 기술을 제공한 연구로써 천연 쪽을 이용한 천연 염색의 획기적인 발전을 제공하고 독자적인 기술을 보유함으로써 선진국과의 기술경쟁력에서도 뒤지지 않을 것이다. 아울러 과학적인 방법의 천연 쪽 염료의 제조 및 염색을 도입함으로써 대량화를 달성할 수 있을 것이며, 제조 원가를 낮출 수 있음으로 대중화 시킬 수 있는 계기가 마련되었다.



## 제 7 장 참고문헌

1. C. Ahn and S. K. Obendorf, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **29(12)**, 1608 (2005).
2. C. Ahn and S. K. Obendorf, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **27(11)**, 1350 (2003).
3. J. I. Choi and D. W. Jeon, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **5(3)**, 283 (2003).
4. C. Ahn and S. K. Obendorf, *The Research journal of the Costume Culture*, **12(4)**, 579 (2004).
5. Y. J. Chu, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **26(9/10)**, 1301 (2002).
6. E. K. Roh and M. N. You, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **30(1)**, 31 (2006).
7. M. N. You and E. K. Roh, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **29(6)**, 859 (2005).
8. J. H. Sul, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **6(1)**, 17 (2004).
9. J. S. Jung, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **5(1)**, 59 (2003).
10. Y. J. Park, J. Y. Cho, S. H. Kim, and B. G. Heo, *Kor. J. Hort, Sci. Technol.*, **21(4)**, 422 (2003).
11. Y. Shin and A. Cho, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **28(12)**, 1625 (2004).
12. Y. J. Choi, H. S. Ryu, and S. A. Kweon, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **29(6)**, 868 (2005).
13. H. J. Lee, H. J. Yoo, J. H. Kim, and Y. S. Han, *대한가정학회지*, **40(1)**, 93 (2002).
14. E. H. Noh, *한국공예논총*, **61** (2002).
15. H. S. Seo, D. W. Jeon, and J. J. Kim, *대한가정학회지*, **43(8)**, 1 (2005).
16. Y. S. Shin and M. H. Seo, *J. Sciende for Better Living*, **5**, 17 (1997).
17. I. M. Chung, S. W. Nam, and I. H. Kim, *Korean J. Scric. Sci* **40(1)**, 78(1998).
18. S. J. Bae and S. C. Choi, *한국염색학회지*, **9**, 18.
19. K. Y. Lim, T. J. Jeon, K. J. Yoon and S. L. Eon, *J. Korean Fiber Society*, **38(11)**,

- 577(2001).
20. O. K. Cha and S. H. kim, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **23(6)**, 788(1999).
  21. H. J. kim, C. C. Park, and H. D Kim, *J. of the Korean Society of clothing and Textiles*, **20(5)**, 870(1996).
  22. T, Matsumaaru, *Sen-I Gakkaishi*, **51**, 322(1995).
  23. H. J. Kim, C. C. Park, and H. D. Kim, *J. of the Korean Society of clothing and Textiles*, **20(3)**, 512(1996)
  24. C. C. Park, Y. J. Jung, C. C. Park, and S. G. Min, *J. of korean Society of Dyers and Finishers*, **9(6)**, 68(1997).
  25. I. C. Kim, H. C. Chang, and P. Oriel, *J. Microbiology and Biotechnology*, **7(3)**, 197 (1997).
  26. I. M. Chung, K. G. Lee, Y. W. Lee, and S. O. Woo, *RDA. J. Agri. Sci.*, **36(1)**, 680(1994).
  27. E. S. Chung, and Y. A. Chae, *Korean J. Breed*, **26(2)**, 172 (1994).
  28. Y. J. Chu and S. W. Nam, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **9(6)**, 33( 1997).
  29. Y. J. Lim, and J. H. Chung, *Research Review of Kyungpook National Univ.*, **31**, 415 (1981).
  30. Y. J. Chu, and H. O. Soh, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **10(1)**, 11 (1998).
  31. S. J. Bae, and S. C. Choi, *한국염색교육학회지*, **9**, 18
  32. S. M. Cho, S. C. Choi and T. Wakida, *Journal of the Korean Fiber Society*, **35(4)**, 222 (1998).
  33. Y. Shin, and K. Min, *Journal of the Korean Fiber Society*, **33(6)**, 487 (1996).
  34. S. C. Choi, and J. S. Jung, *한국섬유공학회 추계학술발표회*, 507(1996).
  35. J. H. Cho, Wakida, *Journal of the Korean Fiber Society*, **30(3)**, 199 (1993).
  36. J. H. Kim, Y. H. Lee, and J. Y. Yoon, *한국섬유공학회 추계학술발표회*, 312 (1997).
  37. G. J. Hong, and S. M. Park, *한국섬유공학회 추계학술발표회*, 313 (1996).
  38. G. J. Hong, J. O. Choi, and S. M. Park, *한국섬유공학회 추계학술발표회*, 154 (1996).

39. S. C. Choi, and J. S. Jung, *Journal of the Korean Fiber Society*, **34(6)**, 393 (1997).
40. J. M. Kim, and G. S. Kim, *한국섬유공학회 추계학술발표회*, 294 (1996).
41. S. S. Cho, S. H. Soung, and B. H. Kim, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **10(1)**, 1 (1998).
42. H. S. Lee, J. H. Chang, I. H. Kim, and S. W. Nam, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **9(5)**, 19 (1997).
43. H. S. Lee, J. H. Chang, I. H. Kim, and S. W. Nam, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **10(3)**, 29 (1998).
44. E. K. Hwang, M. S. Kim, D. S. Lee, and K. B. Kim, *Journal of the Korean Fiber Society*, **35(8)**, 490 (1998).
45. Y. W. Lee, Y. S. Chung, E. J. Son, and J. W. Kim, *Journal of the Korean Fiber Society*, **35(9)**, 577 (1998).
46. W. J. Lee, and J. P. Kim, *Journal of the Korean Fiber Society*, **35(2)**, 100 (1998).
47. S. Y. Lee, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **9(2)**, 57 (1997).
48. K. R. Cho, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **9(5)**, 10 (1997).
49. S. S. Kim, and Y. J. Kim, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **9(3)**, 10 (1997).
50. H. Y. Kim, J. K. Jung, H. K. Shin, and H. Kim, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **4(2)**, 3412 (1998).
51. 윤석한, 임용진, *섬유기술과 산업*, **9(2)**, 162 (2005).
52. 유희숙, 서울대학교 대학원 농학석사학위 논문 (1996).
53. 정은숙, 서울대학교 대학원 농학석사학위 논문 (1994).
54. 이수철, 양진숙, 천연염료의 다색성에 관한 연구, 서울디자인포럼학회, *디자인학연구집*, (1998).
55. 장영호, 이재범, 한국공예학회, *한국공예논총*, 161, (1999)
56. 농림부 통계 자료.
57. 산업자원부 통계 자료.

## 주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.