

## 미생물 Prodiginine 색소의 물리화학적 특성 및 섬유염색성

김용숙 · 최종명<sup>†</sup>

충북대학교 패션디자인정보학과

Physicochemical and Dyeing Properties of Microbial Prodiginine  
from *Zooshikella* sp.Yong Sook Kim · Jong Myoung Choi<sup>†</sup>

Dept. of Fashion Design Information, Chungbuk National University

접수일(2010년 9월 7일), 수정일(1차 : 2010년 12월 7일, 완료일 : 2011년 1월 29일), 게재확정일(2011년 2월 23일)

## Abstract

Microbial colorants produced from *Zooshikella* sp. were developed as a reddish dye for fabrics. The reddish colorants were extracted from cell mass of *Zooshikella* sp. using 100% ethanol and were identified as prodiginine by 1H-NMR and FT-IR analysis. Microbial prodiginine had a maximum spectrophotometric absorbance at 530nm and were chemically stable and 30 to 60°C. The microbial prodiginine could dye natural fibers such as cotton, silk, and wool as well as synthetic fibers such as nylon. The maximum K/S values of the dyed fiber were shown at 540 nm with a color appearance of RP (reddish purple). Silk and nylon had an excellent dyeability among the experimental fibers. The optimum pH for the dyeing of experimental fibers was at pH 3.0 and dyeability was improved as the temperature increased. The cover change of dyed multifiber fabrics with the microbial prodiginine were measured after washing with detergents and a dry cleaning solvent for the selection of a proper fabric against microbial prodiginine. Among the experimental fibers, silk and nylon did not show significant color change after washing. Therefore, under the criteria of dyeability, silk and nylon were excellent fabrics for being dyed by microbial prodiginine.

**Key words:** Microbial colourants, Prodiginine, *Zooshikella* sp., Physicochemical properties, Dyeability; 미생물 색소, 프로디지닌, 주시켈라, 물리화학적 특성, 염색성

## I. 서 론

오늘날 고도의 산업 발달은 우리들의 생활에 많은 편리함을 주었지만 동시에 자연환경의 많은 부분이 훼손되게 되었다. 이로 인해 지구온난화와 대기오염 및 이상기후 등 심각한 환경문제를 야기하게 되었고

아울러 환경보호의 중요성을 크게 인식하게 되었다. 따라서 최근 개발되는 산업적 기술은 인간의 건강과 안전 및 환경오염을 줄이는 친환경적 산업에 관심을 크게 기울이고 있다.

이러한 산업기술 개발의 트렌드에 맞추어 섬유산업에서도 환경친화적인 녹색기술에 대한 요구가 점차 커지고 있는 가운데 섬유염색 분야에서는 천연염료에 대한 관심이 증가하게 되었다. 그동안 천연염료의 자원으로는 자연계에 존재하는 동물과 식물 및 광물질을 이용하여 추출된 색소로 염색을 해 왔는데(이

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: jmchoi@chungbuk.ac.kr

본 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-531-H00004).

종남, 2004) 이 중에서도 식물성 자원으로부터 추출한 염료를 많이 사용하고 있다(남성우, 2007). 그러나 식물성 염료는 추출된 색소가 지역이나 품종, 재배 방법에 따라 차이가 있을 수 있으며, 염색견뢰도가 낮고 원료의 한계성 때문에 대량생산이 어렵고 염색 공정이 복잡하고 색의 재현성을 얻기 힘들다는 점 때문에 천연염색을 산업화하기에는 다소 어려운 점이 있다(송경현, 백천의, 2002). 따라서 천연자원을 이용한 염료의 대량생산과 추출된 색소의 재현성이 확보된다면 친환경적인 녹색 염색기술의 산업화와 실용화를 이룰 수 있을 것으로 기대된다.

미생물은 자연계에서 가장 풍부한 자원으로 지구 어디에서나 습기가 있는 곳에는 살아갈 수 있으며 인간생활과 밀접한 관계가 있다. 미생물 중에는 색소를 생산하는 종들이 많이 보고되고 있으며(Dufosse et al., 2005) 새로운 색소개발(Oppong et al., 2000)에 대한 연구도 꾸준히 이루어지고 있다. 그동안 식품과 미용 및 의료 분야에서 많은 미생물 색소가 활용되어지고 있는 가운데, 청색의 인디고를 미생물을 이용하여 생산하고 염색에 성공하여 청바지 업계에 새로운 혁신을 일으켰다는 보고(Wilson, 1998)는 미생물에서 생산된 색소가 천연색소로서 섬유염색에 사용되어 환경 친화기술이 될 수 있음을 보여주고 있다. Shirata et al.(1997), Shirata et al.(2000)은 오염된 실크에서 푸른색 계통의 보라색을 나타내는 미생물인 *Janthinobacterium lividium*을 분리하여 추출된 색소가 violacein임을 밝혀 일본의 전통 의상인 '기모노'를 염색하는데 사용하였으며, Alihosseini et al.(2008)은 해양에서 분리한 신규 미생물인 *Vibrio* sp.가 생산하는 적색의 prodiginine 색소를 섬유에 염색한 결과 모, 견, 나일론, 아크릴 및 모드아크릴 섬유에 짙은 적색으로 염

색되었다고 보고하기도 하였다. 국내에서도 유전자를 조작한 미생물로 청색의 인디고 색소를 생산하여 섬유염색을 시도한 바가 있으며(Han et al., 2008) *Chromobacterium violaceum*이란 미생물에서 violacein 색소를 추출하여 섬유에 염색을 한 연구(최종명, 김용숙, 2009)를 통해서 미생물 색소를 섬유염색에 활용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

한편, 미생물 적색 색소인 prodiginine은 오각형의 포르피린 구조의 질소화합물이 3개 포함된 피놀의 3중구조(tripyrrole core)를 가지는 알칼로이드 화합물로 항암(Pandey et al., 2009), 항균(Kim et al., 2007; Kim et al., 2009), 항말라리아(Mancini et al., 2008) 및 면역(Huh et al., 2007) 등 다양한 생리활성 역가가 보고되고 있다. Prodiginine은 미생물 *Serratia*(Tao et al., 2005)나 *Streptomyces*(Manteca et al., 2008)가 자라면서 붉은 색소를 생산하여 마치 붉은 핏방울 같은 모습을 한데서 "놀라운, 불가사의한" 의미의 'prodigious'에서 기인되어 prodiginine이라고 명명되었다. 미생물이 생산하는 prodiginine은 주로 prodigiosin, undecyl-prodi-giosin, cycloprodiginin, butyl-m-cycloheptyl-prodi-giosin, butyl-cycloheptyl-prodiginin, nonyl-prodi-giosin과 같은 6개의 화합물이 존재하고 있으며(Furstner, 2003) 이 중 가장 많이 존재하는 화합물은 prodigiosin과 cyclo-prodiginin으로 이들의 화학적 구조는 <Fig. 1>과 같다.

따라서 본 연구는 미생물이 생산하는 색소를 이용하여 친환경적인 천연염료를 개발하기 위한 기초 연구로서 미생물 *Zooshikella* sp.로부터 적색의 prodiginine 색소를 추출하여 색소의 물리화학적 특성을 조사하고, 다섬교직포에 염색을 하여 색상과 염착량을 평가함으로써 미생물 색소를 이용한 섬유염색활용의 가능성을 알아보았다.

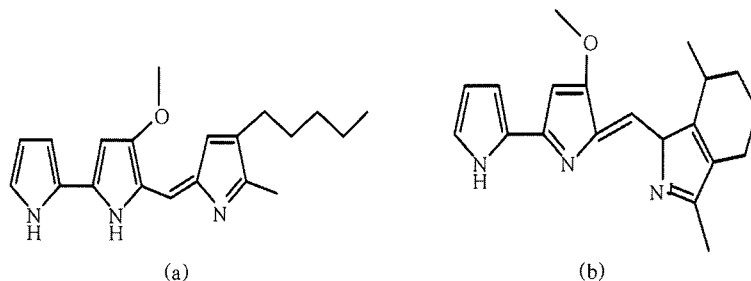


Fig. 1. Chemical structure of prodiginin (a) and cycloprodiginin (b).

## II. 실험

### 1. 실험재료

본 실험에 사용한 미생물은 한국생명공학연구원에서 분양받은 무독성의 *Zooshikella* sp.을 사용하였다. 실험에 사용한 유기용매인 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 헥산 등은 1급 시약을 사용하였고, 미생물을 배양하기 위한 배지로는 액체배지(Marine broth, Difco, USA)를 사용하였다.

염색직물은 한국의류시험연구원에서 시판하고 있는 AATCC와 ISO 규격의 다섬교직포(Warp Strip 13 Fiber Style #43, Testfabrics, Inc. USA)를 사용하였고 조성은 <Table 1>과 같다.

### 2. 실험방법

#### 1) 색소 미생물의 배양 및 색소추출

고체배지(Marine agar)에 배양되어 보관된 *Zooshikella* sp.을 액체배지 50ml가 포함된 125ml 삼각 플라스크에 접종을 한 후 30°C에서 24시간 진탕배양(Rotary shaker, 120rpm)하여 종자배양을 하였다. 종자배양을 2.0L의 액체배지가 포함된 5L 삼각 플라스크에 접종하고서 2일간 120rpm으로 왕복 진탕배양하여 색소생산 미생물을 생산하였다. 색소추출을 위해서 배양액을 6,500rpm에서 15분 동안 원심 분리하여 배지 상등액과 미생물 세포로 분리한 후, 침전된 미생물 균체에서 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 헥산 등을 이용하여 색소를 추출하여 50°C의 수조에서 농축기로 감압 농축하였다. 염색 시에는 농축한 색소를 물에 희석하여 염색으로 사용하였다.

#### 2) 색소의 물리화학적 특성분석

UV-visible spectroscopy(DU 8000, Beckman, Germany)

를 사용하여 미생물 색소를 300~700nm까지 스캐닝하여 최대 흡광을 나타내는 파장을 측정하고, 색소농도와 흡광도 값을 측정하여 색소의 양을 측정할 수 있는 표준 곡선을 구하였다. 또한 색소의 화학성분의 분석은 시료를 DMSO-d<sub>6</sub> 용매에 녹인 후 <sup>1</sup>H-NMR(UNITY 300 spectrometer, Varian, USA)를 사용하여 300MHz에서 측정하였으며, 미생물 색소를 완전히 건조시킨 후 KBr과 섞고 Die에 넣어 감압시키면서 압력을 가하여 KBr pellet로 만든 후, FT-IR(EQUINOX 55, Bruker, USA)를 사용하여 4000~500cm<sup>-1</sup>의 파장에서 스캐닝하며 측정하였다. 색소의 열에 대한 특성은 VP-Differential Scanning Calorimeter(Microcal Inc., USA)를 사용하여 증류수를 25~110°C까지 측정된 결과와 동일한 조건으로 증류수에 색소를 1mg/ml로 녹인 염액의 흡수 열량을 측정하여 조사하였다.

#### 3) 다섬교직포의 염색

다섬교직포의 염색은 적외선 염색시험기(Starlet-2 DL-6000plus, DaelimStarlet Co., Korea)를 사용하여 염색하였다. 섬유 염색선택성과 세탁 후의 색차를 평가하기 위한 염색조건은 진공 농축된 색소(0.5% o.w.f.)를 증류수에 녹여서 액비 1:50, 염색온도 30°C, 1시간 염색하였으며, pH와 온도에 따른 염색성을 비교하기 위해서는 미생물 색소 0.2% o.w.f., 액비 1:50, 30분 염색하였다. 염액의 pH 변화는 0.1N NaOH와 0.1N HCl을 이용해서 pH 3에서 pH 11까지 맞추었으며, 염색온도는 30~90°C로 변화시켰다. 염색 후 모든 시료는 맑은 물이 나올 때까지 수세하고 완전히 건조시켰다.

#### 4) 염색된 시험포의 색상분석

염색된 시험포는 분광측색계(JS 555, Colour Techno System Co., Japan)를 사용하여 색상을 분석하였다. 색소의 염착량은 염색포의 K/S값으로 평가하였으며 K/S

Table 1. Fabric contents of multifiber fabrics #43 testfabrics

Fabric Number	Fibers	Fabric Number	Fibers	Materials	Warp
1	Spun diacetate	8	Spun polyamide (Nylon 6.6)	Welt	Strip
2	SEF (Modacrylic)	9	Orlon 75 (Polyacrylic)		
3	Filament triacetate	10	Spun silk		
4	Bleached cotton	11	Polypropylene (Polyolefin)		
5	Creslan 61 (Acrylic)	12	Viscose (Rayon)		
6	Dacron 51 (Polyester)	13	Wool		
7	Dacron 64 (Polyester)				

값은 분광측색계에서 직물의 흡수파장의 표면반사율을 측정하여 아래의 Kubelka-Munk식에 의해 계산하였다. 이때 섬유 염착농도를 측정하는 최대 흡수파장은 각 파장에서의 K/S값을 구한 후 최대의 K/S값을 가지는 파장을 결정하여 염착량을 표시하였다.

$$K/S=(1-R)^2/2R$$

K: 염색포의 흡광계수

S: 염색포의 산란계수

R: 염색포의 표면반사율

또한 염색된 섬유의 표면색은 분광측색계를 이용하여 L\*, a\*, b\*, K/S값으로 측정하였으며,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ 값은 염색한 직물의 값과 염색하지 않은 직물의 값의 차로 구하였다. 이와 같이 구하여진 값을 이용하여 채도(Chroma, C\*)= $((a^*)^2+(b^*)^2)^{1/2}$ 를 계산하였다.

### 5) 세탁에 의한 색차평가

세탁에 의한 색차평가는 염색된 다섬교직포에 각각 합성세제액과 드라이클리닝액을 처리하여 색소가 빠져나간 정도를 측정하는 방법을 사용하였으며 섬유별로 상대적으로 비교하였다. 즉 염색된 다섬교직포를 물 25ml에 합성세제 25ml(LG생활건강, 테크) 및 물 25ml에 드라이클리닝 용제(perchloroethylene) 25ml를 혼합한 세탁액에 넣고 30°C의 배양기에서 1시간 동안 120rpm으로 진탕시킨 후, 맑은 물이 나올 때까지 수세하고 건조시켜 세탁 전후의 색차이를 비교하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 미생물 *Zooshikella* sp. 색소의 추출

미생물 *Zooshikella* sp.로부터 추출된 감압 농축된 색소의 무게를 측정한 결과, 얻어진 적색 색소추출물의 생산량은 <Table 2>와 같이 용매의 종류에 따라 각각 다르게 나타났다. 물과 헥산을 용매로 하여 추출했을 경우에는 색소의 추출 정도가 아주 낮게 나타남으로써 극성이 높은 물이나 비극성이 높은 헥산에서는 미생물 세포로부터 색소를 추출하기가 어렵다는 것을 알 수 있었다. 미생물 *Zooshikella* sp.로부터 색소추출이 가장 잘 되는 용매는 100% 에탄올, 80% 메탄올, 80% 아세톤이었는데, 이 중에서 100% 에탄

**Table 2. Effect of different solvents on extraction of red colorants from cell mass of *Zooshikella* sp.**

Solvents	Dye (mg/liter)	Solvents	Dye (mg/liter)
Water	17	Buthanol	
Methanol		100%	99
100%	756	90%	47
80%	796		
60%	185		
40%	28		
20%	19	Acetone	
Ethanol		100%	185
100%	1,207	80%	869
80%	789	60%	114
60%	721	40%	90
40%	116	20%	25
20%	26	Hexane	26

올이 반복실험을 한 결과 가장 좋은 색소추출률을 나타내었다. 이런 결과는 사람이 음용하는 술(주정)을 색소의 추출용매로 사용할 수 있다는 점에서 안전성 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 색소를 추출한 후에 감압 농축하며 용매를 계속 사용할 수 있으므로 경제적인 실용성도 충족시킬 수 있다고 판단하여 본 연구에서는 미생물 세포로부터 색소를 추출 시 100% 에탄올을 사용하였다. Shirata et al.(2000)이 미생물 *Janthinobacterium lividum*에서 보라색의 violacein 색소를 추출 시에는 50% 메탄올을 사용하였고, 미생물 *Chromobacterium violaceum*에서 색소를 추출한 연구에서는 80% 아세톤에서 색소추출률이 상대적으로 높게 나타나서(최종명, 김용숙, 2009) 본 연구의 결과와는 다소 차이가 있었다. 이와 같은 결과는 *Janthinobacterium lividum*, *Chromobacterium violaceum*, *Zooshikella* sp. 이 각기 다른 미생물로 세포벽의 화학적 조성이 다르기 때문이라고 추정할 수 있다.

### 2. 미생물 *Zooshikella* sp. 색소의 물리화학적 특성

#### 1) Spectrophotometer로 스캐닝한 결과

미생물 *Zooshikella* sp.에서 추출한 색소의 정량을 위한 최대 흡광도를 찾기 위해서 증류수에 색소를 녹인 후, spectrophotometer로 가시광선 범위인 300~700nm를 스캐닝한 결과는 <Fig. 2(a)>와 같이 최대 흡광도

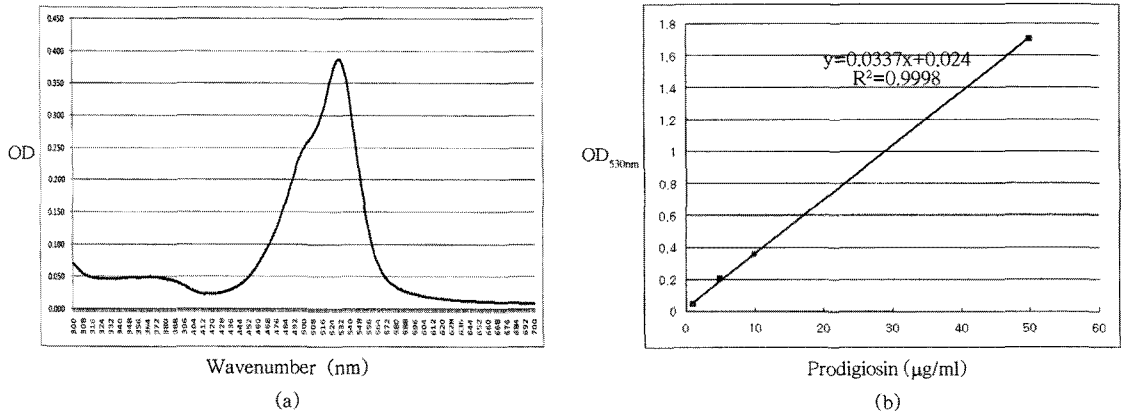


Fig. 2. Visible scanning spectra for colorants (a) and standard curve (b) of microbial prodiginine from *Zooshikella* sp.

를 나타내는 파장은 530nm이었다. 색소농도에 따른 표준 곡선을 작성하기 위하여 530nm의 파장의 흡광도를 측정하여 <Fig. 2(b)>와 같은 결과를 얻었는데 색소농도 50µg까지 농도와 530nm에서의 흡광도가 직선적인 관계를 갖고 결정계수(R<sup>2</sup>)가 0.998을 나타내어 색소의 농도를 측정하는 표준 곡선으로 사용하기에 타당한 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서의 색소함량을 측정하기 위한 흡광도 측정파장은 530nm로 결정하고 색소농도(µg/ml)=(OD<sub>530nm</sub>-0.024)/0.0337=29.67\*OD<sub>530nm</sub>-0.71으로 환산하였다.

2) <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼 분석

미생물 *Zooshikella* sp.에서 생산하여 분리한 적색 색소가 가지는 화학적 구조와 기능을 밝히기 위해서 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 조사한 결과는 <Fig. 3>과 같다.

6.30~7.24ppm에서 pyrrole ring의 olefin methine 유래의 proton signal이 관측되었고, 3.94ppm에서 OCH<sub>3</sub>기, 2.35ppm에서 pyrrole ring에 결합한 methyl기, 1.96ppm, 1.72ppm, 1.51ppm에서 methylene기, 0.87ppm에서 aliphatic chain의 methyl가 관측되었다. 이러한 <sup>1</sup>H-NMR 결과는 prodiginine의 특징적인 구조를 잘 보여주고 있다.

FT-IR 기기를 사용해서 미생물 *Zooshikella* sp.에서 추출한 색소를 측정된 결과는 <Fig. 4>에 나타난 바와 같다. 3,422cm<sup>-1</sup>에서 N-H stretching 유래의 특징적인 signal이 관측되었고, 2,924cm<sup>-1</sup>에서 C-H stretching 유래의 signal, 1,624cm<sup>-1</sup>에서 C=C stretching 유래의 signal이 관측되었다. 이런 결과는 분리된 미생물 적색 색소는 특징적인 기능기가 잘 노출되며 염색 시 섬유와 결합이 가능한 조색단을 갖고 있으므로 색소와 섬유의 결합이 용이할 것으로 판단된다. 또한 prodiginin standard curve의 FT-IR spectrum 그래프와 동일한

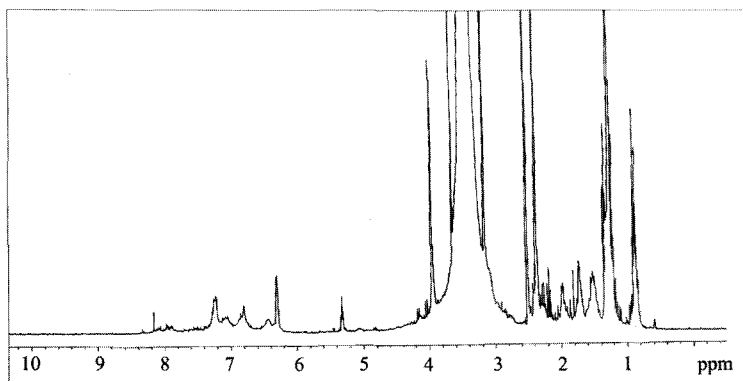


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of microbial prodiginine from *Zooshikella* sp. in DMSO-d<sub>6</sub> solution at 300 MHz.

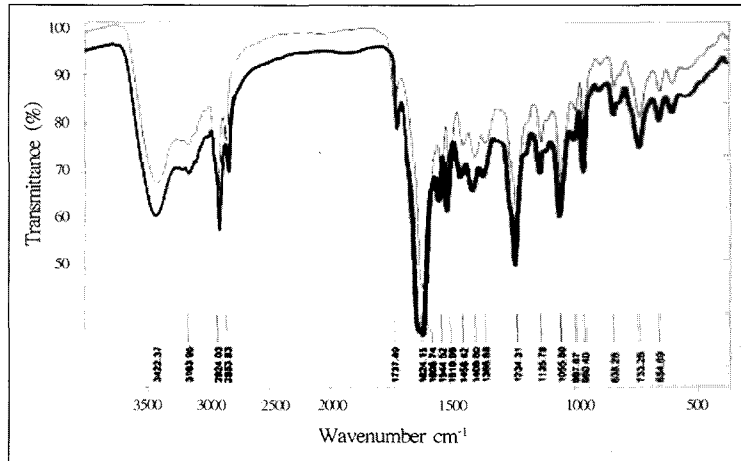


Fig. 4. FT-IR spectrum of microbial prodiginine from *Zooshikella* sp. (upper line) and standard prodiginosin (lower line).

스펙트럼의 양상을 보임으로써 본 연구에서 미생물 *Zooshikella* sp.에서 생산하여 분리한 미생물 적색 색소는 prodiginosin을 포함하는 prodiginine임을 확인할 수 있었다.

### 3) 미생물 *Zooshikella* sp. 색소의 열역학적 특성

미생물 *Zooshikella* sp.에서 추출하여 분리 정제된 prodiginine 색소를 물에 용매로 하여 녹인 후, 온도에 따른 열특성을 DSC 기기를 사용해서 분석한 결과는 <Fig. 5>와 같이 나타났다. Cp(Specific heat capacity)가 30°C에서 60°C까지의 온도에서는 122Kcal/mole/°C로 일정하게 나타남으로써 색소분자구조가 안정되게 유지

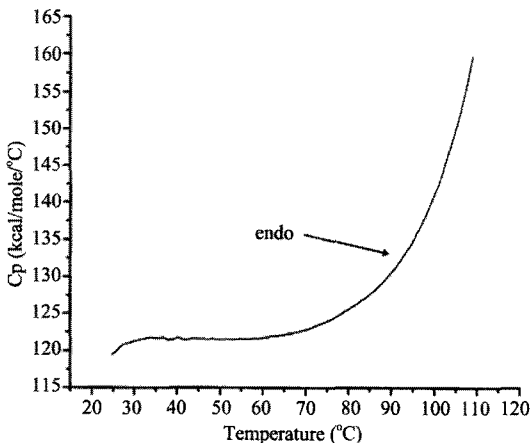


Fig. 5. Differential Scanning Calorimetric chromatogram of liquid microbial prodiginine from *Zooshikella* sp.

되지만, 70°C 이상에서는 점차 증가하는 결과를 보임으로써 분자구조가 회전하거나 물질이 병진운동(Matsuo-ka, 1992)을 하는 것을 알 수 있었다. 따라서 미생물 prodiginine 색소를 물에 녹여 염색을 할 경우에는 70°C 이상의 온도에서는 색소분자가 활발히 움직여서 흡열반응이 일어나고 염착속도가 빠를 것으로 예상된다. 일반적으로 화합물에 대한 DSC의 결과는 흡열(endothermic)과 발열(exothermic)의 반응을 보여 주는데, 본 연구에서 흡열반응(Endo)만 나타난 이유는 실제로 섬유에 염색을 하는 조건인 색소가 물과 함께 있을 때의 열특성을 조사하기 위하여 색소고형분만을 측정하지 않고 물에 색소를 녹여서 측정하였기 때문이라고 사료된다. 본 연구의 실험에서는 110°C 이상의 온도에서는 물이 끓을 뿐만 아니라 증기압이 1기압 이상이라 측정하는 cell 자체가 파괴되어 발열반응은 측정할 수 없었다.

한편, 미생물 적색 색소를 냉장 보관하였다가 Visible spectroscopy를 이용하여 가시광선 부위인 400~700nm 까지 스캐닝하여 조사한 결과는 <Fig. 6>에 나타난 바와 같다. 미생물 prodiginine 색소를 4°C의 냉장고에 보관했다가 꺼낸 즉시 측정된 그래프는 최대 흡수파장이 500nm로 단파장으로 이동하였으나 온도를 30°C로 높여서 측정을 하면 원래의 미생물 prodiginine 색소의 최대 흡수파장인 530nm로 나타남으로써 장파장으로 이동하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 저온 보관한 색소를 30°C 이상의 온도로 높이면 색상의 변화 없이 염색이 가능하다는 것을 보여주었다.

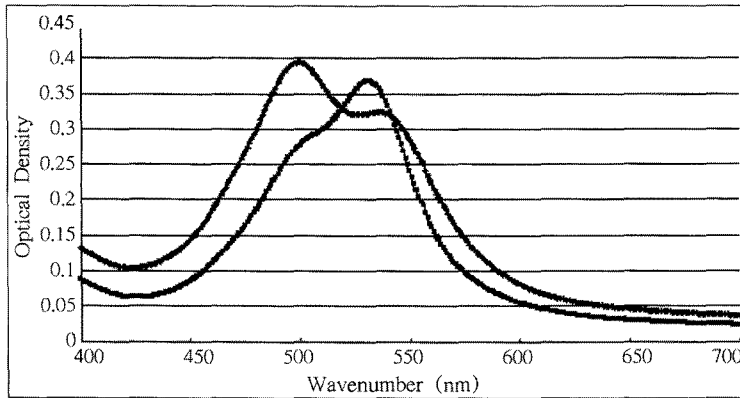


Fig. 6. Visible scanning spectra for microbial prodiginine at low temperature (left line) and high temperature (right line) from *Zooshikella* sp. low temperature: 4°C, high temperature: 30°C.

3. 미생물 prodiginine 색소의 염색성

1) 섬유에 따른 염색선택성

미생물 prodiginine 색소 0.5% o.w.f., 액비 1:50, 염색온도 30°C, 염색시간 1시간 조건에서 다섬교직포를 염색한 후에 400~700nm의 범위에서 K/S값을 구한 결과는 <Fig. 7>과 같다. <Fig. 7>에서 보는 바와 같이 모든 섬유는 540nm에서 염착량을 나타내는 K/S 값이 가장 높게 나타나서 미생물 prodiginine 색소로 염색한 다섬교직포의 염착량은 540nm에서 측정하였다. 염착량은 견, 아세테이트, 양모, 나일론, 모드아크

릴, 면섬유의 순으로 많은 것으로 나타났다.

<Table 3>은 염색된 다섬교직포의 CIE 색채특성인 L\*, a\*, b\* 및 Munsell 색채특성인 H V/C의 값을 나타내었다. <Table 3>에서 보는 바와 같이 모든 섬유가 적자색으로 발현되었다. 명도를 나타내는 L\*은 모든 섬유가 50 이상의 값을 나타내어서 중명도 이상의 밝기를 나타냄을 알 수 있었다. 적색(+)과 녹색(-)의 정도를 나타내는 a\*값은 34-55의 범위를 나타내었으며, 견섬유의 a\*값이 가장 높게 나타나 적색을 많이 띠고 있었으며 황색(+)과 청색(-)을 나타내는 b\*값은 아세테이트 섬유를 제외하고는 모두 음의 값을 나타

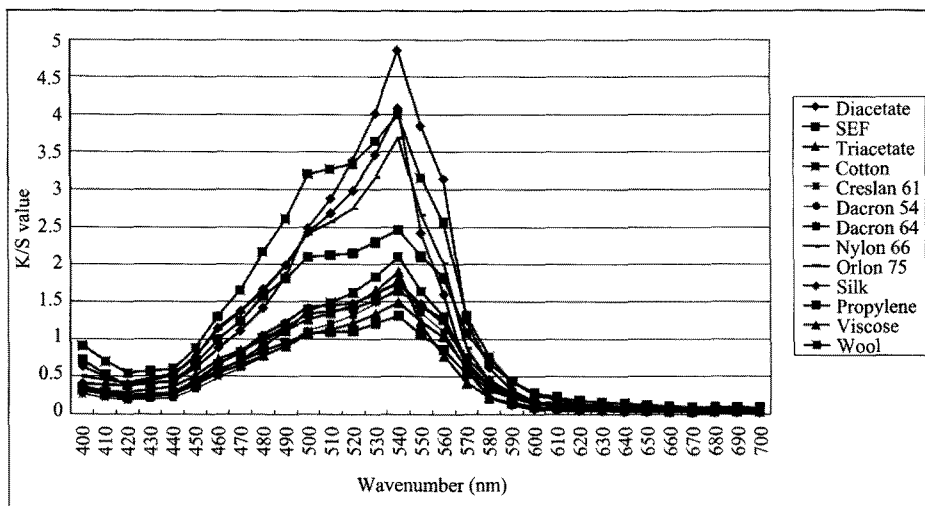


Fig. 7. Plotting of K/S value for multifiber fabrics dyed with microbial prodiginine from *Zooshikella* sp. according to wave number.

**Table 3. Hunter and Munsell values of multifiber fabrics dyed with microbial prodiginine from *Zooshikella* sp. for 1 hours at 30°C.**

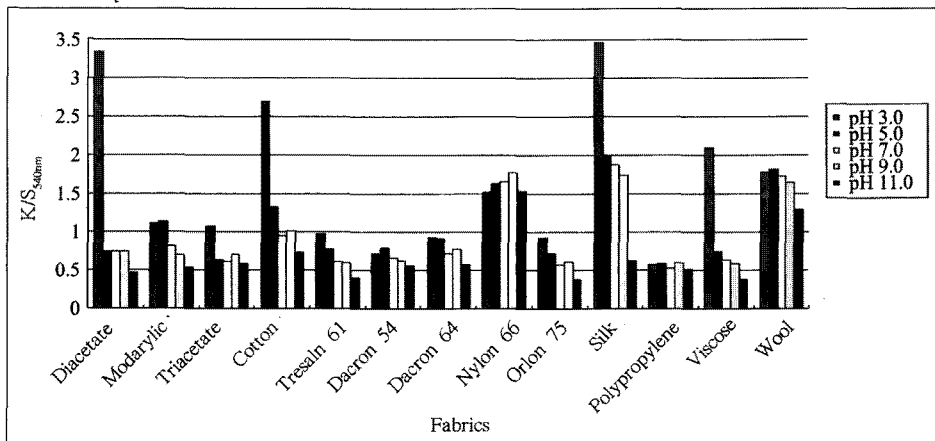
Test Fabrics	L*	a*	b*	H	V/C	K/S <sub>540nm</sub>
Spun Diacetate	64.69	51.06	2.64	8.69RP	6.30/11.33	3.70
SEF (Modacrylic)	62.12	42.72	-7.32	5.01RP	6.04/9.59	2.15
Filament Triacetate	68.53	38.71	1.09	8.64RP	6.69/8.49	1.61
Bleached Cotton	64.77	44.93	-9.66	4.38RP	6.31/10.22	2.18
Creslan 61	67.04	42.02	-8.50	4.55RP	6.54/9.45	1.74
Dacron 54 (Disperse)	67.56	39.33	-7.74	4.79RP	6.63/8.41	1.36
Dacron 64 (Cationic)	65.28	40.65	-8.45	4.53RP	6.36/9.15	1.77
Nylon 66	62.17	50.23	-3.49	6.75RP	6.05/11.26	3.75
Orlon 75 (Acrylic)	66.58	43.26	-8.04	4.79RP	6.49/9.76	1.63
Spun Silk	60.51	55.68	-8.83	5.11RP	5.88/12.59	4.91
Polypropylene	68.81	34.13	-5.28	5.48RP	6.72/7.40	1.19
Viscose	66.30	38.91	-8.75	4.34RP	6.46/ 8.72	1.51
Wool	58.07	49.50	-3.34	6.74RP	5.64/10.98	3.58

내었다. 또한 V/C값의 분포를 살펴보면, V의 분포는 5.64~6.72로 나타나서 CIE의 L\*값과 마찬가지로 모든 섬유가 증명도 이상의 명도를 보였으며, C값은 섬유에 따라 차이를 보여 폴리프로필렌 섬유는 중채도를 보인 반면 견섬유는 고채도를 보였다.

## 2) pH와 온도에 따른 섬유염색성

염색의 pH와 온도에 따른 다섬교직포 섬유 간의 염색성을 상대적으로 비교하기 위하여 미생물 prodiginine 색소 0.2% o.w.f., 액비 1:50, 염색시간 30분의 조건에서 염착량을 측정할 결과는 <Fig. 8>-<Fig. 9>와 같다.

<Fig. 8>은 염색의 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 조절하고 염색온도 30°C에서 염색한 섬유의 염착량(K/S<sub>540nm</sub>)을 나타낸 것이다. 대부분의 섬유가 강산성인 pH 3의 조건에서 염착량이 가장 많고 pH 5, pH 7, pH 9의 조건에서는 염착량의 차이가 크게 나지 않는 결과를 보여줌으로써 미생물 prodiginine 색소는 산성과 중성 염색에서 염색이 되는 것을 알 수 있었다. pH 11의 강알칼리 조건에서는 모든 섬유의 염착량이 감소하는 결과를 보여줌으로써 염색성이 좋지 않은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 나일론의 코치닐 염색(배정숙, 허만우, 2006)이나 동물성 섬유에 대한 Lac 추



**Fig. 8. K/S<sub>540nm</sub> values of multifiber fabrics dyed with microbial prodiginine from *Zooshikella* sp. according to different pH condition.**



출물의 염색(박문영 외, 2002)에서 pH 3의 조건에서 염착량이 많게 나타난 결과와 유사한 결과를 보인다. 그러나 미생물 *Zooshikella* sp.에서 추출한 prodiginine 색소의 색상이 코치닐이나 Lac에서 추출한 색소와 비슷한 적자색이지만, 본 연구의 prodiginine 색소의 화학구조와 코치닐의 주색소인 카르민산이나 Lac의 주색소인 락카인산과는 유사성이 없으므로 앞으로 미생물 색소의 염색거동에 대한 다각적인 연구가 더 필요하다고 판단된다.

<Fig. 9>는 염색온도를 30~90°C로 맞추고 30분 동안 다섬교직포를 염색하여 염색온도에 따른 염착량을 측정하여 섬유종류별로 나타낸 결과이다. 섬유에 따라 증가하는 경향은 다르지만 대부분의 섬유가 염색온도가 상승함에 따라서 염착량이 증가하였으며, 디아세테이트, 모드아크릴, 아크릴 섬유 등의 합섬섬유는 90°C에서 염착량이 많아졌다. 또한 모든 온도에서 나일론, 견, 모섬유가 다른 섬유에 비해 상대적으로 염착량이 많은 것으로 나타남으로써 본 연구의 색소가 아미노기를 갖고 있는 단백질 섬유인 견과 모, 나일론 섬유에 염색이 잘되는 색소임을 알 수 있었다.

3) 세탁에 의한 색차평가

미생물 prodiginine 색소로 염색된 섬유의 합성세제와 드라이클리닝 용제를 사용하여 처리한 후 색상을 측정된 결과는 <Table 5>~<Table 6>과 같다.

<Table 5>에서 보는 바와 같이 합성세제로 세탁한 후의 색상(H)은 적자색인 RP 로 세탁 전후의 색상의 변화는 없었으며, 견, 나일론, 모, 아크릴 섬유의 순서

로 적색 색소인 Δa값의 변화가 적게 나타남으로써 적색 색소의 이탈이 적은 결과를 보였다. 따라서 이들 섬유가 다른 섬유에 비하여 상대적으로 세탁에 의한 색상의 변화가 적음을 알 수 있었다.

또한 <Table 6>에서 보는 바와 같이 드라이클리닝 용제를 사용하여 처리한 결과는 합성세제로 처리한 결과에 비해서 Δa값의 변화가 모든 섬유에서 크게 나타나서 적색 색소의 이탈이 큰 것을 알 수 있었다. 그러나 견, 나일론 섬유는 비교적 적색 색소의 이탈이 적은 것으로 나타났다.

따라서 미생물 prodiginine 색소는 세탁에 의한 색상내구성에서도 아미노기를 갖고 있는 견, 모, 나일론 섬유가 양호함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

천연자원인 미생물로부터 색소를 추출하여 섬유의 염료로 개발하기 위한 기초적인 연구로 미생물 *Zooshikella* sp.가 생산하는 prodiginine 색소의 물리화학적 특성 및 염색성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미생물 *Zooshikella* sp.의 세포로부터 색소를 추출 시 100% 에탄올을 용매로 사용할 때 가장 많은 색소가 추출되었다.
2. 미생물 *Zooshikella* sp.가 생산하는 색소는 530nm의 파장에서 최대 흡광도를 나타냈으며 <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR을 분석하여 적색 색소인 prodiginine임을 확인할 수 있었다.
3. 미생물 prodiginine 색소를 이용하여 염색 시 적

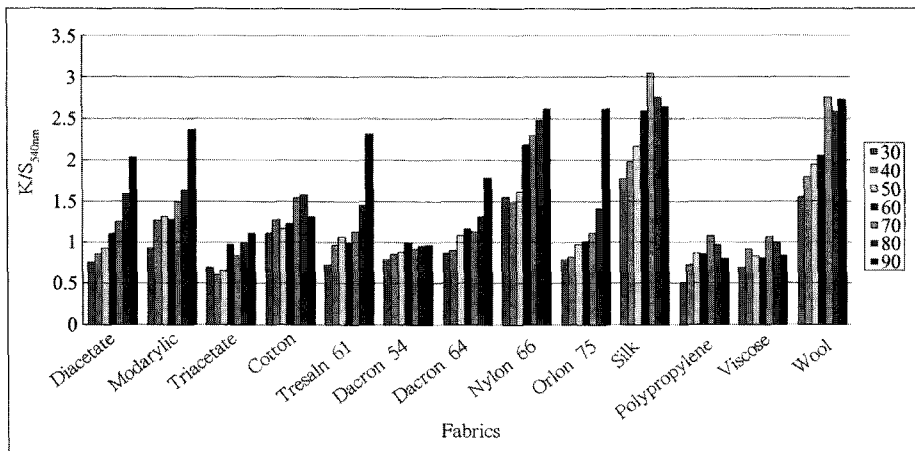


Fig. 9. K/S<sub>540nm</sub> values of multifiber fabrics dyed with microbial prodiginine from *Zooshikella* sp. according to different temperature condition.

Table 5. Color changes for multifiber fabrics dyed with microbial prodiginine: Commercial detergents

Fabrics	L*			a*			b*			H	
	Before	After	$\Delta L^*$	Before	After	$\Delta a^*$	Before	After	$\Delta b^*$	Before	After
Diacetate	65.39	65.67	-0.28	44.95	41.41	3.54	-4.58	-3.56	-1.02	6.13 RP	6.49 RP
SEF	62.77	64.83	-2.07	40.96	35.41	5.55	-9.67	-10.66	0.99	4.19 RP	3.45 RP
Triacetate	66.01	70.23	-4.23	37.78	30.66	7.12	-3.99	-4.35	0.37	6.25 RP	5.94 RP
Cotton	64.25	66.74	-2.48	41.83	33.38	8.44	-12.46	-11.60	-0.86	3.38 RP	2.89 RP
Creslan 61	64.97	68.52	-3.55	39.98	34.35	5.63	-9.83	-11.83	2.00	4.06 RP	2.87 RP
Dacron 54	64.44	68.94	-4.50	37.31	31.96	5.36	-10.02	-10.74	0.72	3.82 RP	3.06 RP
Dacron 64	64.12	67.08	-2.96	36.94	33.20	3.75	-8.89	-10.68	1.79	4.19 RP	3.23 RP
Nylon 66	61.42	62.97	-1.54	47.55	45.15	2.39	-5.83	-8.55	2.72	5.74 RP	4.70 RP
Orlon 75	63.61	63.85	-0.24	40.87	37.99	2.89	-8.60	-12.78	4.19	4.50 RP	2.94 RP
Silk	57.19	60.27	-3.08	55.48	53.50	1.98	-12.14	-11.87	-0.27	4.34 RP	4.27 RP
Polypropylene	67.79	70.04	-2.25	32.92	28.43	4.48	-6.44	-6.00	-0.44	4.84 RP	4.84 RP
Viscose	65.60	68.37	-2.77	37.60	29.31	8.29	-10.18	-11.40	1.22	3.78 RP	0.00 RP
Wool	54.35	58.00	-3.65	47.60	44.90	2.70	-5.78	-5.18	-0.60	5.88 RP	5.97 RP

Table 6. Color changes for multifiber fabrics dyed with microbial prodiginine: Perchloroethylene

Fabrics	L*			a*			b*			H	
	Before	After	$\Delta L^*$	Before	After	$\Delta a^*$	Before	After	$\Delta b^*$	Before	After
Diacetate	65.17	69.55	-4.38	51.36	40.16	11.20	0.44	-2.37	2.80	7.96 RP	6.99 RP
SEF	65.49	76.88	-11.39	41.57	17.93	23.64	-8.47	-4.77	-3.70	4.55 RP	5.34 RP
Triacetate	70.57	77.49	-6.91	34.84	24.76	10.08	0.64	1.70	-1.07	8.64 RP	0.81 RP
Cotton	66.55	71.76	-5.21	42.58	25.45	17.14	-9.81	-6.79	-3.03	4.19 RP	4.29 RP
Creslan 61	70.31	78.57	-8.26	39.15	18.71	20.43	-8.39	-3.88	-4.51	4.42 RP	6.48 RP
Dacron 54	70.19	82.27	-12.08	37.60	15.28	22.32	-8.79	-2.00	-6.78	4.21 RP	9.78 RP
Dacron 64	67.98	77.01	-9.03	38.76	21.28	17.48	-9.44	-6.89	-2.55	4.08 RP	3.86 RP
Nylon 66	65.32	68.90	-3.57	47.34	39.00	8.34	-4.68	-6.09	1.41	6.13 RP	5.22 RP
Orlon 75	68.96	75.14	-6.19	41.19	23.41	17.78	-8.81	-5.95	-2.87	4.39 RP	4.63 RP
Silk	63.34	65.93	-2.60	53.56	45.47	8.09	-8.64	-7.83	-0.81	4.94 RP	4.87 RP
Polypropylene	69.18	79.08	-9.90	34.29	15.15	19.14	-5.35	-4.29	-1.07	5.43 RP	6.10 RP
Viscose	65.39	71.87	-6.49	40.76	21.83	18.93	-9.24	-6.70	-2.54	4.28 RP	4.02 RP
Wool	56.91	67.75	-10.84	49.94	34.48	15.46	-2.90	-4.42	1.51	6.91 RP	5.97 RP

자색(RP)을 나타냈으며, 모든 섬유는 540nm 파장에서 최대 염착량을 보였다. 견, 나일론, 아세테이트, 면, 양모섬유의 순으로 염착량이 많았다.

4. 대부분의 섬유가 pH 3의 염액에서 염색 시 염착량이 많게 나타나 산성염액에서 염색이 잘 되는 것으로 조사되었으며, 염색온도가 높을수록 염착량이 많았다. 모든 온도에서 견, 모, 나일론 섬유가 다른 섬유에 비해 상대적으로 염착량이 많은 것으로 나타났다.

5. 염색된 다섬교직포를 합성세제와 드라이클리닝 용제로 처리하여 색상의 차이를 비교한 결과 견, 나일론 섬유의 색상차이가 적은 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과를 통해서 미생물 *Zooshikella* sp.가 생산하는 prodiginine 색소를 에탄올로 추출하여 적자색을 발현하는 섬유염색용 염료로 활용할 수 있는 가능성을 발견하였고, 견과 나일론 섬유가 염색성이 양호하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연

구를 토대로 현대 바이오기술의 발달로 저렴하게 대량생산이 가능하며 다양한 기능성을 갖고 있는 미생물 색소를 섬유염색용 염료로 개발하면 친환경적인 녹색 염색기술의 산업화와 실용화를 이룰 수 있을 것으로 기대한다. 그러나 본 연구에서는 미생물 색소의 특성 및 섬유염색가능성에 초점을 두어 실험을 설계하였기 때문에 염색조건의 유기적인 검토와 다양한 섬유의 염색건뢰도를 측정하지 않은 점이 제한점이라고 생각된다. 후후 연구에서는 미생물 색소의 섬유의 염색선택성을 바탕으로 특정 섬유를 선정하여 다양한 염색조건을 유기적으로 검토하여 미생물 색소의 최적 염색조건을 확립하고 객관적인 염색건뢰도 등을 측정하는 연구가 이루어져야 할 것이다.

## 참고문헌

- 남성우. (2007). *천연염색의 이론과 실제 I*. 서울: 보성문화사.
- 박문영, 김호정, 이문철. (2002). 동물성 섬유에 대한 Lac 추출물의 염색성. *한국의류학회지*, 26(8), 1248-1253.
- 배정숙, 허만우. (2006). 코치닐에 의한 나일론 직물의 천연 염색성과 항균성. *한국의류산업학회지*, 8(6), 702-708.
- 송경현, 백천희. (2002). 호도 외피를 이용한 천연염색에 관한 연구. *한국생활과학회지*, 11(4), 391-400.
- 이종남. (2004). *우리가 정말 알아야 할 천연염색*. 서울: 현암사.
- 최종명, 김용숙. (2009). 미생물 violacein 색소의 다섬교직포에서의 염색성. *한국의류산업학회지*, 11(5), 818-826.
- Alihosseini, F., Ju, K., Lango, J., Hammock, B. D., & Gang, S. (2008). Antibacterial colorants: Characterization of prodiginines and their applications on textile materials. *Biotechnology Progress*, 24(3), 742-747.
- Dufosse, L., Galaupa, P., Yaronb, A., Aradb, S. M., Blanc, P., Kotaballi, N., Murthy, C., & Ravishankar, G. A. (2005). Microorganisms and microalgae as sources of pigments for food use: A scientific oddity or an industrial reality? *Trends in Food Science & Technology*, 16(9), 389-406.
- Furstner, A. (2003). Chemistry and biology of roseophilin and the prodigiosin alkaloids: A survey of the last 2500 years. *Angewandte Chemie-International Edition*, 42, 3582-3603.
- Han, G. H., Shin, H. J., & Kim, S. W. (2008). Optimization of bio-indigo production by recombinant E. coli. *Enzyme and Microbial Technology*, 42(7), 617-623.
- Huh, J. E., Yim, J. H., Lee, H. K., Moon, E. Y., Rhee, D. K., & Pyo, S. (2007). Prodigiosin isolated from *Hahella chejuensis* suppresses lipopolysaccharide-induced NO production by inhibiting p38 MARK, JNK and NF- $\kappa$ B activation in murine peritoneal macrophages. *International Immunopharmacology*, 7(13), 1825-1833.
- Kim, D., Lee, J. S., Park, Y. K., Kim, J. F., Jeong, H., Oh, T. K., Kim, B. S., & Lee, C. H. (2007). Biosynthesis of antibiotic prodiginines in the marine bacterium *Hahella chejuensis* KCTC 2396. *Journal of Applied Microbiology*, 102(4), 937-944.
- Kim, Y. S., Choi, J. M., Yoon, J. H., Choi, M. J., Reza, M. A., & Park, S. C. (2009). Studies on dermal and ocular irritation of prodigiosin isolated from *Zooshikella rubidus*. *Toxicology Research*, 25(4), 237-242.
- Mancini, I., Guella, G., & Defant, A. (2008). Synthesis of marine natural products with antimalarial activity. *Mini-Reviews in Medical Chemistry*, 8(12), 1265-1284.
- Manteca, A., Alvarez, R., Salazar, N., Yague, P., & Sanchez, J. (2008). Mycelium differentiation and antibiotic production in submerged cultures of *Streptomyces Coelicolor*. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(12), 3877-3886.
- Matsuoka, S. (1992). *Relaxation phenomena in polymers*. New York: Hanser.
- Oppong, D., King, V. M., Zhou, X., & Bowen, J. A. (2000). Cultural and biochemical diversity of pink-pigmented bacteria isolated from paper mill slimes. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 25(2), 74-80.
- Pandey, R., Chander, R., & Sainis, K. B. (2009). Prodigiosins as anti cancer agents: Living upto their name. *Current Pharmaceutical Design*, 15(7), 732-741.
- Shirata, A., Tsukamoto, T., Yasui, H., Hata, T., Hayasaka, S., & Kijima, A. (1997). Production of bluish-purple pigments by *Janthinobacterium lividium* isolated from the raw silk and dyeing with them. *Journal Sericultural Science of Japan*, 66(6), 377-385.
- Shirata, A., Tsukamoto, T., Yasui, H., Hata, T., Hayasaka, S., Kijima, A., & Kato, H. (2000). Isolation of bacteria producing blue-purple pigment and use for dyeing. *Japan Agricultural Research Quarterly*, 34(2), 131-140.
- Tao, J. L., Wang, X. D., Shen, Y. L., & Wei, D. Z. (2005). Strategy for the improvement of prodigiosin production by a *Serratia marcescens* mutant through fed-batch fermentation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21(6-7), 969-972.
- Wilson, A. (1998). Biotechnology could revolutionize blue jeans production. *International Dyer*, 183(9), 35-36.