

HPLC-MS/MS를 활용한 DTP(Digital Textile Printing) 제품의 지표성분 동시분석법 연구 - 천연염료를 중심으로 -

이원경 · 성은지 · 문종렬 · 김미지 · 김종훈[†]
한국섬유소재연구원

Study of Simultaneous Analysis of Indicator Components of DTP(Digital Textile Printing) Textile Products Using HPLC-MS/MS - Focusing on Natural Dyes -

Wonkyoung Lee, Eunji Sung, Joung Ryul Moon, Miji Kim, and Jonghoon Kim[†]
Korea high tech textile research institute; Yangju-si, Korea

Abstract: Due to the increase in consumers' interest about well-being, interest in eco-friendly products has been increasing due to the harmful effects of various harmful substances contained in textile products and environmental issues. As a result, natural dyes of less potential risk than synthetic dyes and digital textile printing(DTP) textile products with less environmental pollution are drawing attention. However, due to the lack of evaluation criteria for DTP textile products with natural ink and the nature of many colors are stacked layer by layer for dyeing, the need for simultaneous analysis is emerging. To evaluate whether the natural dye is derived from natural ingredients, the biocarbon content is analyzed. However, in the case of ink made using natural dyes and DTP textile products using natural ink, it is difficult to analyze the biocarbon content due to the limitation of the presence of a small amount of dye contained therein. In this study, we were shown the possibility of natural derived verification by cross-checking the analytes of natural dyes (*Persicaria tinctoria*, an indigo dye; *Dactylopius coccus*, a light red; and *Curcum longa L.*, i.e., turmeric) and natural ink with HPLC-MS/MS. The coefficient of determination was 0.999 or higher, the limit of quantification was 0.647–3.664 µg/L and a %RSD of each indicator material was less than 10. Then, the extraction amount of natural dyes for five patterned fabrics was analyzed.

Key words: digital textile printing (디지털 텍스타일 프린팅), natural dyes(천연염료), natural ink (천연잉크), high-performance liquid chromatography–quadrupole tandem mass spectrometry (고성능 액체 크로마토그래피-사중극자 질량 분석기), biocarbon analysis (바이오카본 분석)

1. 서 론

천연염료는 고대부터 직물의 염색에 사용되었으며 이러한 원시 염색 기술은 식물, 동물, 광물 및 미생물등의 다양한 종류의 물질을 직물에 직접 문지르는 것으로 시작되었다(Kumar & Prabha, 2018). 1856년, 퍼킨(W.H. Perkin)에 의해 보라색 합성염료인 Mauve가 개발되었고 우수한 염색성과 대량생산으로 인해 천연염색의 사용량은 점차 떨어지게 되었다(Lee et al., 2018). 20세기 이후, 합성염료는 다양한 색상과 견뢰도 향상, 저렴한 비용 등으로 염색 산업을 발전시켰다. 그러나 합성염료

는 독성, 알레르기성, 발암성 등 잠재적인 위험성과 합성염료를 이용한 염색 과정에서의 많은 에너지와 물 사용 뿐 아니라 폐수 배출로 인한 환경오염 문제가 제기되고 있다(Hwang et al., 2020; Kasavan et al., 2021).

특히 섬유제품의 염색은 피부에 직접적으로 닿기 때문에 더욱 엄격한 규제를 받고 있으며, 이로 인한 알레르기 및 피부염 등 인체 유해성에 대한논란이 끊이지 않고 있다(Gulrajani et al., 2001, Ha et al., 2021, Santis et al., 2007)

이러한 물질들로 인한 환경오염 및 안전성 문제를 해결하고자 다양한 연구가 진행되었다(Choudhury, 2013). 대표적으로 Digital Textile Printing 방식, 플라즈마, 초음파, 레이저, 이산화탄소 초임계유체 염색 등 지속가능한 염색기술이 대안으로 대두되고 있다.(Abate et al., 2020; Banchemo, 2013; Dupres et al., 2007; Montero et al., 2020; Wang et al., 2019; Elmaaty & El-Aziz, 2017; Haddar et al., 2018; Kan & Wong, 2013; Khatri & White, 2015; Lehocký & Mráček, 2006; Penthala et al., 2019; Thomas, 2007). 앞서 언급된 방법 중, DTP는 섬

[†]Corresponding author; Jonghoon Kim

Tel. +82-31-860-0906, Fax. +82-31-864-8148

E-mail: jonghoon.kim@koteri.re.kr

© 2021 Fashion and Textile Research Journal (FTRJ). This is an open access journal. Articles are distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유 직물에 프로그램된 형상·모양·색채 또는 이들을 결합한 도안을 바로 인쇄해 내는 방식으로 기존의 스크린 날염 공정과정에서의 환경오염을 최소화 할 수 있어(Hong et al., 2007; Kim & Choi, 2012). 기존 날염 공정에 비해 친환경적 염색 방법으로 알려져 있다(Park, 2011; Savvidis et al., 2014,).

대부분의 세계적 의류 및 패션 기업들은 손쉽게 제조가 가능한 합성염료를 원료하는 DTP잉크로 사용하고 있다. 환경에 대한 세계적인 관심과 지속가능한 섬유산업을 위하여 Sustainable Apparel Coalition(SAC) 및 Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZDHC) 등을 통해 소재와 공정 과정 등에서 분명하고 실질적인 친환경 및 안전성에 대한 요구가 대두되고 있다.

이러한 관심을 바탕으로 합성염료의 대안으로 천연염색에 대한 세계적인 관심이 높아지고 있다. 하지만 천연염료가 갖는 고질적인 문제인 수급의 한계를 악용하여 천연염료를 사용하지 않은 가짜 염색 제품을 판매하거나 합성염료와 천연염료를 혼합한 염료가 유통되고 있는 것으로 보인다(Lee et al., 2020). 천연염료를 구매를 하는데 있어 염료에 대한 신뢰도가 떨어지고 그로 인하여 제품의 판매가 부진해 지면서 천연염색 산업의 발전을 저해 하고 있다 (Lee et al., 2020). 위와 같은 문제를 해결하기 위해 천연염색 제품에 대한 염료의 천연유래 유무를 확인해야 할 필요가 있다(You et al., 2022).

염료의 천연유래 유무를 확인할 수 있는 방법으로는 천연염료가 가질 수 있는 고유 물질에 대한 지표성분 분석을 통한 확인 방법(FITI Testing & Research Institute, 2017)이 있으나 일부 지표성분은 저렴하게 합성이 가능하여 지표성분분석만으로 천연유래 유무 확인에 한계점이 있다.

바이오탄소 함량 (^{14}C)은 생물 기반 탄소와 석유 기반 탄소를 구별하는 지표로써 석유를 기반으로 제조된 합성염료 및 합성된 지표성분은 바이오탄소가 존재하지 않는 것을 이용하여 천연유래 여부를 확인 할 수 있어 지표성분에 대한 분석의 한계점을 보완할 수 있다. 이렇듯 염료의 천연유래 유무 확인은 앞으로의 상품 및 서비스 거래에 있어 필수적인 요소라고 할 수 있다.(“Understanding bio-carbon”, 2021)

염료 단계에서는 바이오탄소 함량을 통해 천연유래 유무 확인이 가능하지만 DTP잉크 및 천연염색 제품의 경우 함유된 염료의 함량이 미량으로 존재하여 바이오탄소함량의 분석이 매우 어렵다.

제품단계에서 검증을 위해 먼저 염료의 천연유래 유무를 확인 하고 염색제품의 지표성분 과 사용된 염료의 지표성분을 서로 비교함으로써 동일 염료 사용 여부를 검증하여 이러한 한계점을 보완할 수 있다.

이와 같이 사용된 염료와 염색제품의 공정에 대한 관리의 연속성(CoC, Chain of custody)을 통해 천연유래 제품에 대한 전반적인 검증이 가능하다.

하지만 DTP는 일반적인 침염 방식의 천연염색과 다르게 Cyan, Magenta, Yellow 3가지 색상을 drop on demand 방식으로써 색상에 대한 지표성분의 동시 분석이 필수적이다.

Table 1. Analyte for each natural color

Natural products	Color	Analyte
Curcumin		
<i>Curcuma longa L.</i>	Yellow	Demethoxycurcumin bis-Demethoxycurcumin
Indigo		
<i>Persicaria tinctoria</i>	Cyan	Indirubin
Carminic acid		
<i>Dactylopius coccus</i>	Magenta	Carminic acid

본 연구에는 Cyan 색상으로 쪽, Magenta 색상으로 양홍, Yellow 색상으로 강황을 사용한 DTP용 잉크를 (주) 디티아이로부터 제공받아 면포에 프린팅하였다. 색상에 해당하는 지표 물질은 아래 Table 1에 나타내었다.

이를 토대로 천연염료를 사용한 DTP잉크로 인쇄된 천연염색제품의 천연유래를 검증하기 위하여 천연염색제품으로부터 추출된 각각의 천연염료 지표성분 분석에 대한 동시분석법을 제시하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1. Materials

각각의 지표성분에 대한 표준물질: Curcumin(98%), Demethoxy-curcumin, bis-Demethoxycurcumin, Carminic acid, Indigo(98%), Indirubin(97%)은 Avention사(U.S.A)로부터 HPLC 등급을 구매하여 사용하였다. Ammonium acetate, Acetonitrile, Formic acid는 Sigma-Aldrich사(U.S.A)의 HPLC 등급을 사용하였으며 Methanol은 J. T. Baker사(U.S.A)에서 구매하였다. 증류수는 Milli-Q System로 생산된 3차 증류수를 사용하였다. 천연염료를 사용한 잉크 및 프린팅 된 패턴 5종 원단은 (주)디티아이를 통해 제공받아 분석하였다.

2.2. Analysis of ^{14}C (biocarbon)

천연 인디고 염료의 천연 유래 여부를 확인하기 위하여 Korea Apparel Testing & Research Institute에 의뢰하여 ASTM

Table 2. Analytical condition of HPLC

HPLC condition	
Column	Hypersil GOLD C18 (2.1 × 100 mm, 1.9 μm)
Flow rate	0.3 mL/min
Column oven	35°C
Injection vol	3.0 μL
Mobile phase	(A) 0.1% formic acid (B) acetonitrile
Gradient method	0~1 min : 90% A
	1~5 min : 50% A
	5~10 min : 30% A
	10~11 min : 90% A
	11~12 min : 90% A

Table 3. Optimized HPLC-MS/MS conditions for each analyte

	Precursor ion(m/z)	Product ion(m/z)	Dwell time(ms)	Analyte	DP(V)	EP(V)	CE(V)	CXP(V)
Negative	367.17	216.90	10	Curcumin	-55	-10	-16	-11
	337.12	119.10	10	Demethoxycurcumin	-50	-10	-52	-9
	307.01	119.00	10	bis-Desmethoxycurcumin	-60	-10	-48	-11
	491.05	447.00	10	Carminic acid	-5	-10	-28	-33
Positive	262.96	206.10	10	Indigo	26	10	47	26
	263.05	219.10	10	Indirubin	206	10	37	18

*DP : declustering potential
 EP : entrance potential
 CE : collision energy
 CXP : collision cell exit potential

D 6866-20에 준하여 흑연화 후 가속기 질량 분석기(Accelerator Mass Spectrometry, AMS)로 ¹⁴C을 측정하였다(ASTM International, 2020).

2.3. HPLC-MS/MS analysis

분석에 사용된 HPLC-MS/MS 분석은 QTrap® 5500(AB Sciex, U.S.A)을 사용하였으며 사용된 컬럼 및 이동상의 HPLC 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

사용된 질량분석기는 전기분무 이온화(electrospray ionization, ESI) 방법으로 이온화하였으며 negative와 positive mode에서는 각각 -4500V, 4500V의 Ionspray Voltage(IS)를 가했다. Nebulizing gas와 drying gas는 50 psi로 설정하였다. 그 외의 모분자 이온 및 조각 이온에 대한 조건은 아래 Table 3에 나열하였다.

2.4. Method validation

천연염료 지표물질에 대한 검정곡선은 external standard calibration method를 사용하여 1, 2, 5, 10, 20, 50 µg/L의 6개 농도로 3회 반복 측정하였으며 실험하였으며 이때 검출한계(Limit of Detection, LOD) 및 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)를 검량선의 기울기에 근거하여 산출하였다.

LOD = 3.3 × (SD/SC)

LOQ = 10 × (SD/SC)

SD : standard deviation of the response

SC : slope of calibration curve

2.5. Extraction of DTP product

천연 염료를 사용한 천연인크-DTP 섬유제품 5종에 대한 지표성분 추출을 위하여 제품을 5 mm × 5 mm로 자른 후 0.25 g을 0.01 g까지 정확하게 칭량하여 40 mL 바이알에 담은 후 dimethyl sulfoxide 500 µL를 넣고 70°C 항온수조에서 30분간 초음파로 1차 추출 후 methanol 4.5 mL을 분주하여 초음파로 30분간 2차 추출을 한다.

추출된 시료는 원심분리기를 사용하여 6000 rpm으로 10분간 원심분리하여 이물질 및 미세한 원단 조각을 제거하고 상등액

을 0.22 µm PVDF Syringe filter로 필터 후 HPLC-MS/MS로 분석하였다. 모든 시료는 3회 반복 시험하였다.

기존의 천연염색 혹은 오래된 염색물의 경우, 추출 용매로써 TFA등을 사용하는 경우가 존재한다(Serrano et al., 2011). 그러나 천연 염료를 활용한 DTP의 경우, Drop and Demand 방식으로 염색하기 때문에 Methanol만으로도 지표성분 추출이 가능하다. 그러나 Carminic acid의 경우 지용성을 띄고 있어 Methanol만 사용하면 추출효율이 떨어질 수 있다. 본 논문에서는 동시분석을 다루기 때문에 모든 시료에 공통으로 적용 가능한 추출방법으로써 DMSO와 Methanol을 순차적으로 분주하는 2단계 추출을 고안하게 되었다.

3. 결과 및 논의

3.1. Analysis of ¹⁴C (biocarbon)

사용된 염료의 천연 유래 확인을 위하여 바이오탄소(¹⁴C)의 함량을 확인한 결과. 강황, 쪽, 양홍 염료의 현대 탄소에 대한 백분율(percent Modern Carbon)이 각각 106.2, 103.7, 107.1%로 나타났다. 바이오탄소함량은 아래의 식에 따라 계산하였으며 방사성동위원소함량 pMC 값에 대기보정계수 REF 값을 나누고 100을 곱하여 정수로 반올림하였다.

$$\%Biobased = \frac{pMC}{REF} \times 100$$

*방사성동위원소함량 (pMC) : 가속질량분석기의 측정값
 대기보정계수 (REF) : 100.0 (pMC 값이 100~105일 경우)

보정한 결과 바이오탄소함량이 각각 97, 100, 96%로 나타나 본 연구의 DTP인크 제조에 사용된 3 가지 염료는 96%이상으로 천연 유래 염료로 확인되었다(Table 4). 쪽 염료를 제외한

Table 4. Results of ¹⁴C (biocarbon) content

Natural dyes	Percent modern carbon (pMC)	¹⁴ C content (%)
<i>Curcuma longa L.</i>	106.23	97
<i>Persicaria tinctoria</i>	103.71	100
<i>Dactylopius coccus</i>	107.12	96

강황과 양홍 염료의 바이오탄소 함량이 100%가 아닌 것은 염료 제조과정 과정에서 사용된 화학물질 등이 잔류된 것으로 추정된다.

이상의 바이오 탄소 함유에 관한 정보를 통해 시판되고 있는 천연염제 및 천연염색 제품에서 추출된 염료의 천연유래를 확인할 수 있을 것이며, 이러한 질차는 다소 비용이 소요되기는 하겠지만, 천연유래 소재 및 제품에 대한 값어치를 객관적으로 인정할 수 있는 중요한 자료로 활용되어 천연유래 소재 및 제품 시장의 활성화와 공정한 상거래를 유도할 수 있을 것이다.

3.2. HPLC-MS/MS method development

DTP 섬유제품으로부터 추출한 지표성분들에 대한 분석 결과는 Fig. 1에서 total ion chromatogram(TIC)로 확인할 수 있다. Carminic acid 가장 먼저 4.03분에 검출이 되었으며 Indigo와 Indirubin은 각각 6.99분과 7.41분에 검출 되었다. 강황의 지표성분인 커큐미노이드 계열의 3종은 Curcumin 7.30분, Demethoxycurcumin 7.20분, bis-Demethoxycurcumin은 7.09분에 검출되었다. 커큐미노이드의 경우 다른 선행연구(Gudda-

darangavvanahally et al., 2002)와 비교해보았을 때, 검출된 순서 및 함량의 비와 유사하게 검출 되었다. 이로써 3종의 색상에 대한 지표성분을 동시 분석법으로 확인할 수 있다.

3.3 Method validation

각 지표물질에 따른 표준 검량선을 얻을 수 있었으며(Fig. 2). 모든 지표물질의 결정계수(R^2)는 0.999 이상의 높은 직선성을 보였다. 검출한계와 정량한계는 KOLAS G15 화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지침(Korea Laboratory Accreditation Scheme, 2020)에 따라 7번의 반복 시험을 진행하여 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하여 산출하였고 정밀도(%RSD)를 측정된 결과는 Table 5과 같다. 도시된 바와 같이 %RSD 값이 5.5~5.8으로 양호한 값을 보였으며 낮은 LOD, LOQ값을 가져 미량의 염료가 사용된 시료에서도 지표성분을 검출할 수 있음을 확인했다.

3.4. Extraction of DTP product

다양한 패턴으로 염색된 제품 5종을 분석하였으며 패턴의 형태와 모양은 Fig. 3에 도시된 바와 같다. 각각 pattern 1, 2, 3,

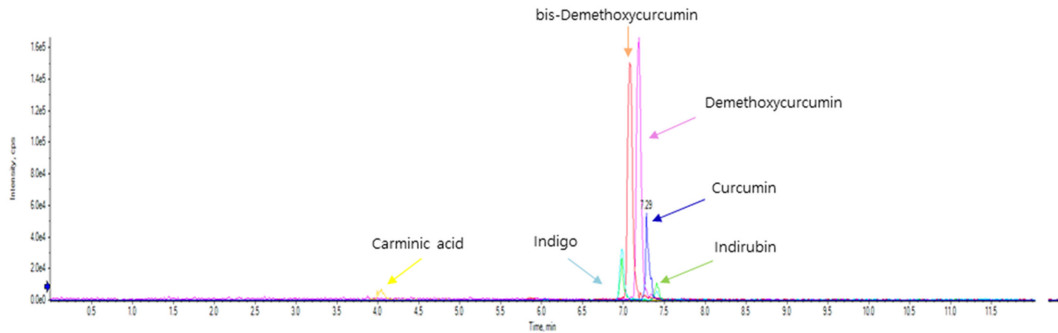


Fig. 1. TIC of standards using HPLC-MS/MS.

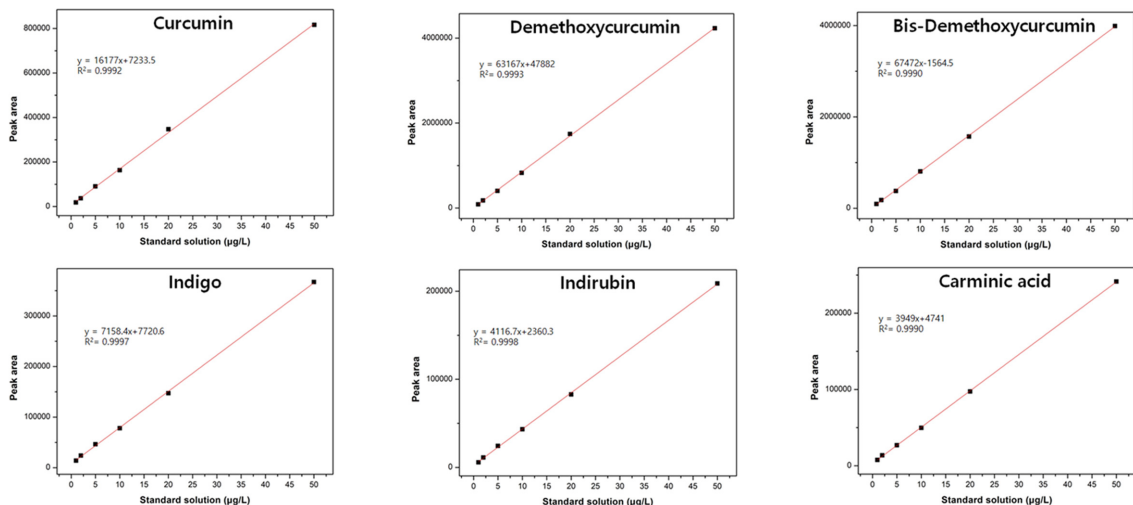


Fig. 2. Calibration curve for each analyte.

Table 5. Retention time, coefficient of determination, LOD, LOQ, %RSD of analyte by HPLC-MS/MS

	Retention time (min)	Coefficient of determination	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	%RSD
Curcumin	7.30	0.9992	0.461	1.382	5.629
Demethoxy curcumin	7.20	0.9993	0.560	1.679	5.455
bis-Demethoxy curcumin	7.09	0.9990	0.216	0.647	3.745
Indigo	6.99	0.9997	1.221	3.664	5.805
Indirubin	7.41	0.9998	0.602	1.807	5.580
Carminic acid	4.03	0.9990	0.849	2.546	5.527



Fig. 3. Various pattern fabric of naturally-derived DTP textile products.

4, 5 시료를 앞서 언급된 전처리 방법을 통한 지표물질 함량의 결과를 Table 6에 도시하였다. Pattern 1은 노란색 잉크에 사용된 강황의 지표물질인 Curcumin이 41.36 mg/L로 가장 높은 함량으로 검출 되었으며 Demethoxycurcumin 4.98 mg/L, bis-Demethoxycurcumin가 3.41 mg/L 또한 높은 함량을 보였다. 청색 잉크에 사용된 쪽의 지표물질인 Indigo가 24.19 mg/L와 Indirubin가 0.24 mg/L이 검출 되었다. 쪽 염료는 추출방법 및 원산지 등에 의한 지표물질의 함량 비율 차이가 비교적 큰 것으로 알려져 있다.(Oh, 2010) 본 논문에서는 Cyan 색상을 위하여 자주색을 띄는 Indirubin 보다 파란계열을 띄는 Indigo의

함량이 높은 생쪽에서 추출한 잉크를 사용하였기 때문에 인디고의 함량이 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 적색 잉크에 사용된 코치닐의 지표물질인 Carminic acid 1.23 mg/L로 검출 되었다. 시료의 주 색상에 따라 같은 계열의 지표물질들 또한 비슷한 경향성을 보였다. Pattern 2는 청색의 대표 지표물질인 Indigo가 62.27 mg/L이었으며 두 번째로 높은 함량을 보인 지표물질은 노란색 계열의 Curcumin이 5.55 mg/L의 함량을 보였다. 그 뒤로 Carminic acid가 1.29 mg/L 함유된 것으로 분석 되었다. Pattern 2의 지표물질 함량을 보았을 때, 전반적으로 청색계열의 색상이 많고 노란색, 적색 순으로 인쇄된 것으로 지

Table 6. Extraction amount of various pattern fabrics

	Pattern 1			Unit: mg/L
	Extract amount(n = 3)			Mean
Curcumin	33.34	40.88	49.86	41.36 ± 8.27
Demethoxycurcumin	3.86	5.26	5.82	4.98 ± 1.01
bis-Demethoxycurcumin	2.88	3.04	4.32	3.41 ± 0.79
Indigo	28.04	24.80	19.74	24.19 ± 4.18
Indirubin	0.12	0.38	0.23	0.24 ± 0.13
Carminic acid	0.96	1.44	1.28	1.23 ± 0.24
	Pattern 2			Unit: mg/L
	Extract amount(n = 3)			Mean
Curcumin	5.06	6.30	4.48	5.55 ± 0.95
Demethoxycurcumin	1.26	1.30	1.22	1.26 ± 0.04
bis-Demethoxycurcumin	0.96	1.04	0.64	0.88 ± 0.21
Indigo	63.08	52.84	70.90	62.27 ± 9.06
Indirubin	1.88	1.04	1.09	1.61 ± 0.49
Carminic acid	1.68	1.24	0.96	1.29 ± 0.36

Table 6. Continued.

Pattern 3				Unit: mg/L
Extract amount(n = 3)				mean
Curcumin	1.52	1.56	1.26	1.45 ± 0.16
Demethoxycurcumin	0.76	0.68	0.74	0.73 ± 0.04
bis-Demethoxycurcumin	0.88	0.56	0.72	0.72 ± 0.16
Indigo	39.38	30.36	50.56	40.10 ± 10.12
Indirubin	1.48	1.26	0.12	0.95 ± 0.73
Carminic acid	1.23	1.68	1.41	1.44 ± 0.23
Pattern 4				Unit: mg/L
Extract amount(n = 3)				Mean
Curcumin	4.72	6.80	5.34	5.62 ± 1.07
Demethoxycurcumin	1.18	1.22	1.20	1.20 ± 0.02
bis-Demethoxycurcumin	1.04	0.64	1.04	0.91 ± 0.23
Indigo	12.28	26.84	26.68	21.93 ± 8.36
Indirubin	0.16	1.00	0.23	0.46 ± 0.46
Carminic acid	1.04	0.64	1.04	0.91 ± 0.23
Pattern 5				Unit: mg/L
Extract amount(n = 3)				Mean
Curcumin	5.74	4.64	4.22	4.87 ± 0.78
Demethoxycurcumin	1.16	1.22	1.10	1.16 ± 0.06
bis-Demethoxycurcumin	0.88	0.64	0.80	0.77 ± 0.12
Indigo	51.82	50.54	23.94	42.10 ± 15.74
Indirubin	0.58	0.64	0.16	0.46 ± 0.26
Carminic acid	ND	ND	ND	-

*ND: Not detected

표물질의 함량과 육안으로 확인하는 실제 패턴의 색상이 일치함을 확인 할 수 있었다.

Pattern 3 또한 Indigo의 함량이 40.10 mg/L로 pattern 3에서 분석된 지표물질 중에 가장 높으며 그 뒤로, Curcumin과 Carminic acid가 각각 1.45, 1.44 mg/L로 분석되었다. pattern 1과 pattern 3의 지표물질 결과로 보라색을 내기 위해서는 청색과 적색의 잉크가 혼합되어 사용됨을 추측할 수 있다. 이때 Carminic acid의 경우 1.29 mg/L 으로서, 40.10 mg/L인 Indigo에 비교해 보았을 때 미량으로도 붉은 색을 표현 할 수 있음을 알 수 있었다.

Pattern 4는 Indigo의 함량이 21.93 mg/L로 가장 높았고 Curcumin 5.62 mg/L, Carminic acid 0.91 mg/L 순으로, 녹색을 만들기 위해 청색 잉크와 노란색 잉크가 사용된 것으로 판단된다. Pattern 5 또한 Indigo가 42.10 mg/L로 가장 높은 함량을 보였고 그 뒤로 Curcumin 4.87 mg/L가 함유되어 있으며 Carminic acid는 검출한계 이하의 값으로 분석되었다. Fig. 3의 pattern 5에 적색이 육안으로 확인되지 않는 것을 볼 수 있으며 지표성분분석 결과 또한 붉은색 잉크의 지표성분이 검출되지 않았음을 보였다.

DTP 방식의 특징으로 노즐에서 잉크를 분사시켜 층층이 겹

쳐 색을 내는 디지털 날염의 특성상 보라색 계열의 색상이 있는 패턴 제품에서 쪽 염료와 양홍 염료의 지표물질이 많이 분석되었으며 검은색이 관찰되는 시료에서 3가지 색상의 지표물질이 모두 분석되는 것을 확인 할 수 있었다.

실제 프린트 제품 5종의 전처리 및 지표물질 동시분석법을 통해 천연염료 사용하여 제조된 DTP 잉크로 프린트한 제품의 지표물질에 대한 동시분석 가능성을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 사용된 강황, 쪽, 양홍 염료는 각 96, 100, 97%의 바이오탄소(¹⁴C) 함량 결과를 얻었으며 3가지 염료가 모두 천연유래 염료인 것을 확인하였다.

강황 염료의 지표물질은 Curcumin, Demethoxycurcumin, bis-Demethoxycurcumin을, 쪽 염료의 지표물질은 Indigo, Indirubin을, 양홍 염료의 지표물질은 Carminic acid을 선정 하였으며, DTP된 제품의 천연염료를 동시에 추출 후 HPLC-MS/MS를 통한 동시분석 방법을 제시하였다.

제시된 동시분석법으로, 패턴 제품 5종에 대한 지표물질 함량을 분석하여 천연잉크-DTP 제품에 인쇄된 패턴 및 색상에

다른 지표물질의 정량, 정성 분석을 통해 DTP용 잉크에 사용된 천연염료의 지표성분과 일치 여부를 확인할 수 있었다.

염료 단계에서 바이오탄소(¹⁴C) 함량 분석을 통해 사용된 염료의 천연 유래 여부를 확인 할 수 있었으며, 동시 분석법을 통한 천연염색제품 단계의 지표물질 분석 결과와 사용된 천연 염료의 지표성분 일치 여부를 확인함으로써 동시분석법이 천연 염색제품에 대한 천연유래 검증 및 이력 관리에 적용될 잠재력을 가지고 있음을 확인하였다.

이를 활용하여 염료 단계부터 제품에 이르기까지 이력추적을 통한 관리의 연속성(Chain of custody)을 확보함으로써 검증된 정보들이 소비자에게 제공됨으로써 천연 염색 제품의 신뢰도 확보뿐만 아니라 관련 산업 활성화에도 도움이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 원천기술개발사업의 STEAM 연구사업 중 전통문화연구개발사업(NRF-2017M3C1B5018878)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- Abate, M. T., Zhou, Y., Guan, J., Chen, G., Ferri, A., & Nierstrasz, V. (2020). Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂ - Part II - Effect of dye concentration on the color and functional properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 157, 104703. doi:10.1016/j.supflu.2019.104703
- Agrawal, D. K., & Mishra, P. K. (2010). Curcumin and its analogues - Potential anticancer agents. *Medicinal Research Reviews*, 30(5), 818-860. doi:10.1002/med.2018834
- Amin, N., Rehman, F., Adeel, S., Ahamd, T., Muneer, M., & Haji, A. (2020). Sustainable application of cochineal-based anthraquinone dye for the coloration of bio-mordanted silk fabric. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 27, 6851-6860. doi:10.1007/s11356-019-06868-335
- ASTM International. (2020). *ASTM D 6866-20: Standard Test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis*. West Conshohocken
- Banchero, M. (2013). Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles - A review. *Journal of Coloration Technology*, 129(1), 2-17. doi:10.1111/cote.12005
- 'Understanding bio-carbon content measurement' (2021). *Beta Analytic*. Retrieved November 1, 2021, from <https://www.betalabservices.com/korean/biobased/biomass.html>
- Chiang, Y. R., Li, A., Leu, Y. L., Fang, J. Y., & Ling, Y. K. (2013). An in vitro study of the antimicrobial effects of indigo naturalis prepared from strobilanthes formosanus Moore. *Molecules*, 18(11), 14381-14396. doi:10.3390/molecules181114381.
- Choudhury, A. K. (2013). Green chemistry and the textile industry. *Journal of Textile Progress*, 45(1), 3-143. doi:10.1080/00405167.2013.807601
- Chung, I. M., Kim, I. H., & Nam, S. W. (1998). Structural analysis of natural indigo colorants extracted from polygonum tinctorium. *The Korean Society of Dyers and Finishers*, 10(3), 20-28.
- Naebe, M., Cookson, P. G., Rippon, J., Brady, R. P., Wang, X., Brack, N., & van Riessen, G. (2010). Effects of plasma treatment of wool on the uptake of sulfonated dyes with different hydrophobic properties. *Textile Research Journal*, 80(4), 312-324. doi:10.1177/0040517509338308
- Elmaaty, T., & El-Aziz, E. (2017). Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing - A review. *Textile Research Journal*, 88(10), 1184-1212. doi:10.1177/0040517517697639
- FITI Testing & Research Institute. (2017). *SPS-FITI TM 0009-7185, Natural colorants extracted from Indigo*, Seoul
- Guddadarangavvanahally, K. J., Lingamullu, J. M. R., & Kunnumpurath, K. S. (2002). Improved HPLC Method for the determination of curcumin, demethoxycurcumin, and bisdemethoxycurcumin. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 50(13), 3668-3672. doi:10.1021/jf025506a
- Gulrajani M. L. (2001). Present status of natural dyes. *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 26, 191-201.
- Haddar, W., Ticha, M., Meksi, N., & Guesmi, A. (2018). Application of anthocyanins as natural dye extracted from Brassica oleracea L. var. capitata f. rubra - Dyeing studies of wool and silk fibres. *Journal of Natural Product Research*, 32(2), 141-148. doi:10.1080/14786419.2017.1342080
- Ha, N. R., Oh, S. H., Lee, S. H., Jung, Y. J., Chol, J. Y., & Jung, S. H. (2021). Institutional management plan for hazardous chemical substances in textile products. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 43(5), 390-405. doi:10.4491/KSEE.2021.43.5.390
- Hong, M. G., Lee, H. N., Kim, J. Y., Zhang, L. P., Yoon, S. H., Kim, M. K., & Kim, S. S. (2007). A study on the media treatment technology of the high-coloured digital textile printing. *Journal of Textile Coloration and finishing*, 19(4), 1-9.
- Hwang, S. W., Park, J. H., Lee, S. L., Eom, J. H., Ryu, S. K., Choi, I. W., Kim, S. H., Kang, S. W., Cho, J. S., & Seo, D. C. (2020). Degradation characteristics of non-degradable dye in aqueous solution by ozonation. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 39(1), 58-64. doi:10.5338/KJEA.2020.39.1.8
- Kan, C. W. & Wong, C. C. (2013). Dyeing behavior of laser-treated polyester. *Journal of Fibers Polymers*, 14(2), 230-235. doi:10.1007/s12221-013-0230-4
- Kasavan, S., Yusoff, S., Guan, N. C., Zaman, N. S. K., & Fakri, M. F. R. (2021). Global trends of textile waste research from 2005 to 2020 using bibliometric analysis. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 28(33), 44780-44794. doi:10.1007/s11356-021-15303-5
- Khatir, A., & White, M. (2015). *Sustainable dyeing technologies*. In: *blackburn r sustainable apparel - Production, processing and recycling* (1st ed.). Cambridge: Woodhead Publishing
- Kim, S. J., & Choi, K. M. (2012). The study of the color reproducibility and the color fastness of nano inkjet DTP (Digital Textile Printing) - Focusing on 2012-2013 F/W COLOR TREND. *Journal of Fashion Business*, 16(2), 138-150. doi:10.12940/jfb.2012.16.2.138
- Korea Laboratory Accreditation Scheme. (2020). *KOLAS-G-015, Guidelines for validation of chemical test methods*. Chung-cheong bukdo: Korea Laboratory Accreditation Scheme

- Kumar, V., & Prabha, R. (2018). Extraction and analysis of natural dye. *Journal of Natural Product and Plant Resources*, 8(2), 32-38.
- Lee, E. M., Oh, D. K., Yoon, H. J., & Kim, J. H. (2018). A study for the conformity assessment on the natural dye by HPLC (1). *Fashion and Textile Research Journal*, 20(6), 752-758. doi:10.5805/SFTI.2018.20.6.752
- Lee, W. K., Kim, J. H., Kim, M. J., & Park, Y. C. (2020). Analysis of natural pigment indicator components of natural dyed cotton fabrics using HPLC-DAD-MS. *Journal of Textile Coloration and finishing*, 32(4), 255-264. doi:10.5764/TCF.2020.32.4.255
- Lehocký, M., & Mráček, A. (2006). Improvement of dye adsorption on synthetic polyester fibers by low temperature plasma pre-treatment. *Journal of Physics*, 56(S2), B1277-B1282. doi:10.1007/s10582-006-0362-5
- Montero, G. A., Smith, C. B., Hendrix, W. A. & Butcher, D. L. (2000). Supercritical fluid technology in textile processing - An overview. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(12), 4806-4812. doi:10.1021/ie0002475
- Oh, J. E. (2010). *The effect of characteristics of natural indigo dyestuff on its dyeing properties*. Unpublished master's thesis, Incheon National University, Incheon.
- Park, S. Y. (2011). *Research on digital color reproduction process technology with DTP*. Unpublished master's thesis, Ewha Womans University, Seoul.
- Penthala, R., Kumar, R. S., Heo, G., Kim, H., Lee, I. Y., Ko, E. H., & Son, Y. A. (2019). Synthesis and efficient dyeing of anthraquinone derivatives on polyester fabric with supercritical carbon dioxide. *Journal of Dyes and Pigments*, 166, 330-339. doi:10.1016/j.dyepig.2019.03.027
- Savvidis, G., Karanikas, E., Nikolaidis, N., Eleftheriadis, J., & Tsatsaroni. (2014). E. Ink-jet printing of cotton with natural dyes. *Journal of Coloration Technology*, 130(3), 200-204. doi:10.1111/cote.12087
- Santis D. D., & Moresi M. (2007). Production of alizarin extracts from Rubia tinctorum and assessment of their dyeing properties. *Journal of Industrial Crops and Products*. 26, 151-162. doi:10.1016/j.indcrop.2007.02.002
- Serrano, A., Sousa, M. M., Hallett, J., Lopes, J. A., & Oliveira, M. C. (2011). Analysis of natural red dye(cochineal) in textiles of historical importance using HPLC and multivariate data analysis. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 401(2), 735-743. doi:10.1007/s00216-011-5094-0
- Thomas, H. (2007). *Plasma modification of wool*. In *Plasma Technologies for Textiles* (1st ed.). Cambridge: Woodhead Publishing
- Wang, Q., Zhou, W., Du, S., Xiao, P., Zhao, Y., Yang, X., Zhang, M., Chang, Y. & Cui, S. (2019). Application of foam dyeing technology on ultra-fine polyamide filament fabrics with acid dye. *Textile Research Journal*, 89(23-24), 4808-4816. doi:10.1177/0040517519839377
- You, H., Gershon, H., Goren, F., Xue, F., Kantowski, T., & Monheit, L. (2022). Analytical strategies to determine the labelling accuracy and economically-motivated adulteration of “natural” dietary supplements in the marketplace - Turmeric case study. *Journal of Food Chemistry*, 370, 131007, doi:10.1016/j.foodchem.2021.131007

(Received October 20, 2021; 1st Revised November 25, 2021;
2nd Revised December 6, 2021; 3rd Revised December 24, 2021;
Accepted December 18, 2021)