

세피아 멜라닌에 의한 양모 염색

김수진 · 권혜륜 · 유정화 · 장진호[†]

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

Wool Dyeing with Sepia Melanin

Su-Jin Kim, Hye-Ryun Kwon, Jung-Hwa Yoo and Jinho Jang[†]

Department of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Korea

(Received: February 3, 2010/Revised: March 2, 2010/Accepted: March 25, 2010)

Abstract— Squid ink was purified to melanin powder by repeated treatments with aqueous sodium hydroxide and acetic acid solutions. The exhaustion dyeing conditions of melanin to wool fabrics were investigated in relation with pH, melanin concentration, dyeing temperature and time. The melanin was dyeable to cotton and wool fabrics but higher dyeability of the wool was observed. A K/S of 7 was obtained on the optimally dyed wool fabrics with 5 %owf melanin under pH 4 at 100°C for 60 minutes. Color fastness to both washing and rubbing was excellent and color fastness to light was also very good probably due to the polymeric nature of the extracted sepia melanin.

Keywords: natural dye, sepia melanin, polymeric dye, wool, color fastness

1. 서 론

현재 섬유 염색에 사용되고 있는 대부분의 합성염료는 색상 견뢰도 및 작업용이성에 있어서 우수한 장점을 지니고 있지만, 최근 일부 합성염료의 인체에 대한 독성 및 유해성에 대한 염려가 있고 염료제조 및 염색 과정에서 발생하는 폐수와 각종 폐기물은 환경오염을 유발할 가능성이 있어 합성염료에 관한 각종 규제가 강화되고 있다. 최근 전통염색 제품의 상품화 개발을 위한 산업계의 노력과 환경 문제에서 접근하는 천연 염색에 관한 관심이 높아지고 있다^{1,2)}. 천연염색에 대한 이론적 연구는 1960년대에 활성화되기 시작하여 쪽과 감에 대한 연구를 시작으로 녹차나 쑥 등 다양한 천연 식물이 이용되었고, 천연광물로는 황토가 대표적이다³⁻⁷⁾.

한편 동물성 천연색소 중 하나인 멜라닌(melanin)을 함유한 오징어 먹물에 대한 관심이 고조되면서 섬유 염색뿐 아니라 식품, 화장품 등 다양한 분야에서도 응용 연구가 진행되고 있다^{8,9)}. 일반적으로 척추동물과 무척추동물에 널리 분포

되어 있는 멜라닌은 생합성 경로에 따라 유멜라닌(eumelanin)과 페오멜라닌(pheomelanin)으로 나뉜다. 멜라닌은 생체 내에서 아미노산의 하나인 티로신(tyrosine)이 효소에 의해 DOPA(3,4-dihydroxyphenylalanine)으로 변환 후 산화되어 DOPA quinone을 형성한다. 이 DOPAquinone이 시스테인 등 티올 화합물과 결합하여 5-S-cysteinyl DOPA이 주성분인 페오멜라닌이 만들어지고, 유멜라닌의 경우 DOPAquinone에서 DOPochrome이 형성된 다음 DHICA(Dihydroxyindole carboxylic acid)와 DHI(Dihydroxyindole)를 주성분으로 합성된다^{9,10)}. 멜라닌은 일반적인 식물성 천연염료와는 달리 고분자량을 갖는 천연색소로서 페오멜라닌은 적갈색이고 유멜라닌은 흑갈색이다. 오징어 먹물은 단백질, 멜라닌, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카로티노이드 등으로 구성되어 있고 오징어 먹물의 멜라닌은 먹물 주머니 내벽에서 Cu를 함유하는 tyrosinase가 분비되어 tyrosine이 DOPA로 산화되어 생성된 유멜라닌이다.

유멜라닌은 DHICA 유도체와 DHI 유도체가 혼합되어 있는 거대분자(Fig. 1)로써 수 십년간 연구되어져 왔지만 정확한 구조는 아직 밝혀지

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

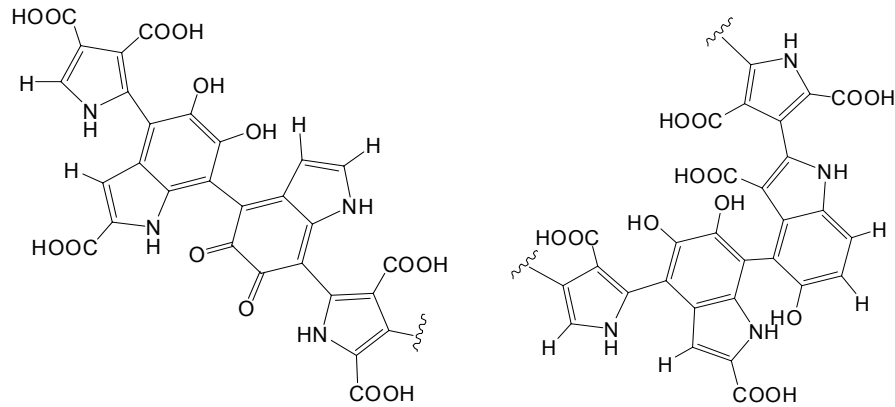


Fig. 1. Molecular structure of eumelanin¹⁴⁾.

지 않고 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 그리고 물과 유기용매에 용해되지 않는 불용성 염으로써 알칼리 조건에서 가용화되는 특성을 갖는다¹⁵⁾. 멜라닌은 항산화성을 가져 일광으로부터 눈, 피부 및 모발을 보호하고 자유 라디칼 소거(free radical scavenging), 광 민감(photosensitizing)성 방지 및 체온 조절, 금속이온 킬레이트화(metal-ion chelation), 약물 결합(drug binding), 발암성 세포의 성장 방해 등의 기능성을 가진다고 알려져 있다^{12,16-18)}.

그리고 푸른 곰팡이와 포도상구균의 번식저지 능력을 가지고 있고 음식물의 산화부패를 방지성이 있어 인체에 무해한 방부제로서의 연구도 진행되었다⁹⁾.

본 연구에서는 오징어 먹물로부터 멜라닌을 추출하여 정제하고 용이하게 분말로 제조함으로써 보관과 활용을 용이하게 하였다. 또한 오징어 먹물 유래 멜라닌의 천연 염료로서의 이용 가능성을 파악하기 위해 양모직물에 적합한 염색 조건을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 오징어먹물은 오징어(*Todarodes pacificus*)의 내장에 붙어있는 오징어먹물 주머니를 직접 채취하고 정제하여 멜라닌분말을 제조하였다. 염색용 직물로 평직의 양모직물(65g/m²)과 면직물(98g/m²)을 솜베에서 구매하여 사용하였다. 멜라닌 제조와 직물 염색 시 pH조절을 위해 sodium hydroxide와 acetic acid은 정제 없이 사용하였다. 또한 구입한 오징어 추출 멜라닌 분말(Sigma)은 구조 확인을 위해 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 멜라닌 추출 및 분말화

오징어 먹물 주머니에서 오징어 먹물을 채취하여 1% 수산화나트륨에 용해시켜 1시간 동안 교반시켜 단백질을 제거하였다. 그리고 10% 아세트산을 첨가하여 탄산칼슘과 탄산마그네슘, 카로티노이드를 제거하고 pH를 3으로 조절하여 멜라닌을 침전시켰다. 이후 증류수로 3회 반복 수세한 후 아세톤으로 석출하여 24시간 동안 진공건조기에서 건조시키고 사발로 갈아 분말화하였다.

2.2.2 FT-IR 분석

오징어먹물 채취 후 아무런 처리를 하지 않은 원액의 오징어 먹물과 정제한 멜라닌, 그리고 Aldrich에서 구입한 멜라닌 분말로 KBr 펠렛을 만들고 FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker, Germany)를 사용하여 분석하였다.

2.2.3 흡광스펙트럼

0.02(g/L)로 희석된 멜라닌용액을 3M 수산화나트륨수용액에 용해시켜 UV/Vis 분광광도계(Agilent Technologies, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.2.4 입도분석

멜라닌의 입도는 전기영동 광산란 분광광도계(ELS-8000, Otsuka, Japan)을 이용하여 염욕의 pH 변화에 따른 입자 크기변화를 40°C와 80°C에서 측정하였고 5회 측정하여 각 분포구간의 평균 입도를 계산하였다.

2.2.5 염색 및 염색성 평가

멜라닌 분말을 염료로 사용한 양모직물의 최적 염색조건을 얻기 위해 염액의 pH, 멜라닌 분말

의 농도, 염색 온도 및 염색 시간 변화에 따라 그 염색성을 조사하였다. 모든 염색은 자동 적외선 염색기(HeungShin Engineering, Korea)를 사용하여 액비 20:1에서 염색하였고, 멜라닌 분말 용액은 물과 유기용매에 쉽게 용해되지 않으므로 초음파 발생기(VC750, Sonics & Materials, USA)로 30분간 처리한 후 사용하였다. 염색성 평가는 반사율 분광광도계(Coloreye3100, Gretag Macbeth, Canada)를 사용하여 염색된 직물을 측정 후 최대 흡수파장(360nm)에서의 표면염착 농도(K/S)를 구하였고, UV/Vis분광광도계를 사용하여 염색 전 후 잔액의 최대 흡수파장에서의 흡광도 변화를 측정하여 흡진율을 구하였다. 염색된 직물의 세탁견뢰도는 Launder-O-meter(Daelim Engineering, Korea)을 사용하여 KS K ISO 105-C01에 의해 평가하였고 마찰견뢰도는 Crock meter(HeungShin Engineering, Korea)를 이용하여 KS K 0650의 크로크미터법으로 시행되었다. 그리고 일광견뢰도는 Fade-O-meter(Korea Science, Korea)를 사용하여 KS K 0700의 카본아크법으로 시행하여 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 멜라닌 분석

3.1.1 멜라닌의 FT-IR 분석

Fig. 2는 오징어먹물 채취 후 아무런 처리를 하지 않은 원액의 오징어 먹물(original powder)과 정제한 먹물, 그리고 구입한 분말의 FT-IR 스펙트럼이다. 원액의 오징어 먹물분말은 3398cm^{-1} 와 1577cm^{-1} 에서 피크가 나타나고 비교적 완만한 곡선을 보여 오징어 먹물에 단백질 등이 함유되어 있음을 알 수 있다. 그리고 Sigma에서 구입한 분말과 정제한 분말은 O-H와 N-H 신축진동이 3430cm^{-1} 와 3288cm^{-1} 에서 겹쳐져 있고, C=O 또는 C=C 신축진동이 1639cm^{-1} 부근에서 나타나고, N-H 굽힘과 C-N 신축 진동이 각각 1560cm^{-1} 와 1413cm^{-1} 에서 공통된 피크가 나타나므로 유사한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

3.1.2 멜라닌의 흡광스펙트럼

UV/Vis 스펙트럼에서 보통 발색단은 각각의 전자상태와 전자진동상태 사이에서 특정한 피크가 나타나는데 멜라닌은 이례적으로 단조로운

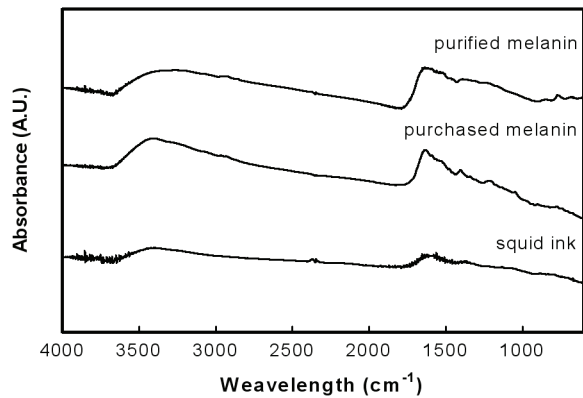


Fig. 2. FT-IR spectra of squid ink powders.

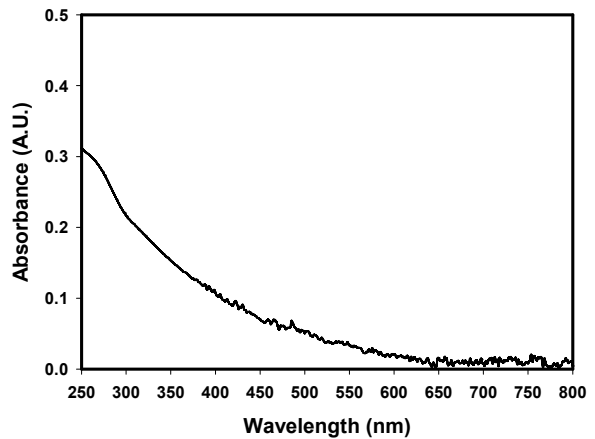


Fig. 3. UV/Vis absorption spectrum of eumelanin.

곡선 형태를 가진다고 알려져 있다¹³⁾. Fig. 3은 오징어먹물에서 추출한 멜라닌의 250~800nm에서의 흡광스펙트럼이다. 정제된 멜라닌은 특이한 피크가 나타나지 않고 완만한 곡선을 보이므로 유멜라닌과 유사한 흡광특성을 가짐을 알 수 있다.

3.1.3 멜라닌의 입도분석

Table 1은 pH와 온도 변화에 따른 멜라닌의 평균 입자크기와 빈도를 나타낸 것이다. 80°C에서 pH 2와 pH 4의 입자크기를 비교해 보면 pH 4에서 멜라닌 입자의 74%가 274nm이고 26%가 7,147nm이었지만, pH 2에서는 멜라닌 입도의 88%가 28,019nm, 12%가 2,057nm으로 증가하여 응집현상을 확인하였다. 하지만 pH 7이상에서는 입자크기는 큰 차이가 없지만 pH 4에서 보다 다소 증가하였다. 그리고 온도가 증가하였을 때 멜라닌 입자크기와 빈도 모두 증가하였지만, pH 변화에 비해 온도변화에 따른 응집효과는 상대적으로 적은 것을 알 수 있다.

Table 1. Particle sizes of sepia melanin depending on pH

pH	40°C		80°C	
	average (nm)	distribution (%)	average (nm)	distribution (%)
2	20,767	100	2,057	12
4	241	82	274	74
	3,552	18	7,147	26
7	235	66	305	55
	8,812	34	46,491	45

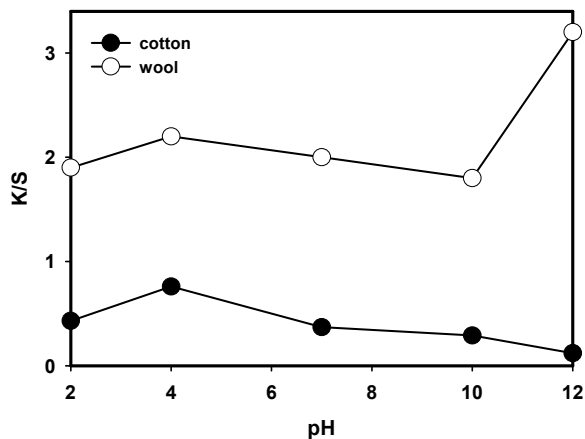


Fig. 4. Effects of pH on K/S of wool and cotton.

3.2 멜라닌에 의한 섬유 염색

3.2.1 pH변화

염액의 pH 변화에 따른 염색성 시험은 섬유 중량 대비 1%의 멜라닌 분말을 사용하여 100°C에서 60분간 양모와 면직물을 염색하였고, Fig. 4와 5는 각각 표면염착농도(K/S)와 흡진율을 측정된 결과이다. K/S와 흡진율 모두 면보다 양모가 더 높았다. 양모 직물의 경우 pH 12에서 흡진율이 가장 낮음에도 불구하고 K/S가 매우 높는데 이는 강알칼리 조건에서 양모 섬유의 취화가 일어났기 때문이다. 그러므로 양모 염색은 산성조건인 pH 4가 더 적합하다고 할 수 있다. 양모의 등전점은 pH 4.9로 알려져 있고 등전점 보다 낮은 pH에서 양전하를, 높은 pH에서 음전하를 띤다. 등전점보다 낮은 pH에서 양전하를 띤 양모가 멜라닌 DHICA의 COOH와 정전기적 인력이 작용하여 흡착되는 것으로 사료된다. 또한 양모 케라틴 단백질에서 티로신의 함량은 약 350µmol/g이므로 그 구조가 유사한 멜라닌과의 상호작용도 예상할 수 있다. 하지만 pH 2에서의 염색성이 pH 4보다 낮은

Table 2. Effect of dye concentration on color characteristics of wool fabrics

Dye conc. (% owf)	K/S	%E	L*	a*	b*	ΔE
1	2.2	80.2	65.3	3.1	14.0	22.0
2	3.6	92.3	52.7	3.8	12.6	35.4
3	4.6	90.5	49.7	4.1	12.9	38.5
4	5.5	93.0	46.2	4.4	12.7	41.9
5	6.6	84.2	43.5	4.4	12.7	44.7
6	6.9	75.6	43.9	4.1	12.2	46.0
7	7.2	73.9	43.2	4.1	12.2	46.8
8	7.6	73.5	42.3	3.8	11.6	47.6
9	7.9	71.4	40.8	3.9	11.7	48.9
10	8.3	64.5	40.8	4.0	11.4	49.1

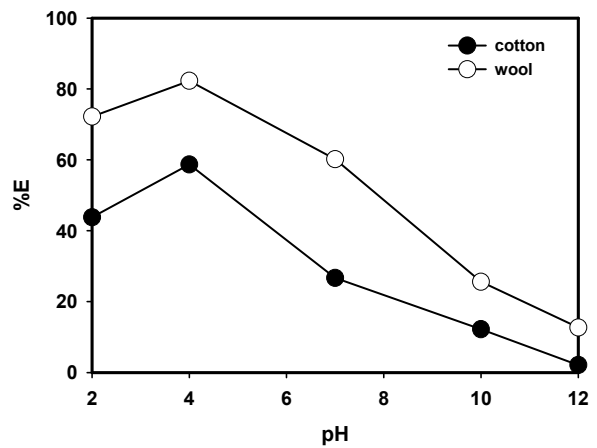


Fig. 5. Effects of pH on percent exhaustion of wool and cotton.

것은 입도분석을 통해 확인한 바와 같이 멜라닌이 낮은 pH에서 응집이 일어나기 때문인 것으로 추정된다.

3.2.2 멜라닌의 농도변화

Table 2는 염료농도변화에 의한 염색성을 알아보기 위해 pH 4에서 100°C에서 60분간 염색 시 염료농도를 10%까지 변화시켜 염색한 결과를 나타낸 것이다. 염료농도의 증가에 따라서 K/S도 증가하는 경향을 보이지만 염료농도 5% 이후에는 K/S 증가 기울기가 감소하였고 흡진율 또한 염료농도 4% 이후 감소하였다.

따라서 이후 멜라닌 염색에는 5% 농도를 사용하였다. 색의 속성은 CIE Lab값으로 알 수 있고 먼셀 색체계로는 염색함에 따라 명도가 4.2까지 감소하고 채도는 1.8까지 감소하였으며 색상은 10YR에 해당하였다.

3.2.3 염색온도와 시간변화

염색온도 변화에 의한 염색성은 pH 4, 염료농도 5%에서 염색온도를 60, 80, 100, 120°C로 변화시켜 60분간 염색하였다. Table 3에서 제시한 바와 같이 염색온도가 120°C까지 상승할수록 K/S도 증가하였다. 염색 온도가 증가함에 따라 멜라닌의 입자크기도 증가에도 불구하고 염색성이 증가한 것은 멜라닌의 입자크기 변화보다 양모의 팽윤성 증가에 의한 영향이 더 크다고 보여진다. 하지만 양모는 고온에서 세탁 또는 염색을 하면 직물의 손상과 수축이 쉽게 일어나기 때문에 120°C에서의 염색성이 더 높지만 흡진율은 100°C보다 낮고, 직물의 축융이 심해 방축가공 된 양모직물이 아닌 경우 높은 K/S와 가장 높은 흡진율을 가지는 100°C가 적정할 것으로 사료된다.

Table 4는 pH 4, 염료농도 5%, 100°C에서 염색시간을 120분까지 변화시킨 결과이다. 염색시간이 증가할수록 높은 K/S와 흡진율을 보이다가 60분 이후에는 오히려 K/S와 흡진율 모두 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 높은 염색온도에서 일정 시간이 지나면 염료의 흡착보다

는 탈착이 우선하는 것으로 사료된다.

3.2.4 염색견뢰도

Table 5는 염색시간 변화에 의해 염색된 양모직물의 염색견뢰도를 측정된 결과이다. 식물성 색소의 염색은 쪽과 감을 제외하면 보통 견뢰도가 낮다고 알려져 있지만, 동물성 천연 염료인 오징어먹물에서 추출한 멜라닌으로 염색한 양모는 마찰견뢰도와 세탁견뢰도 모두 대부분 5등급으로 아주 우수한 결과를 보였다. 또한 일광견뢰도의 경우에도 매염제를 처리하지 않았음에도 불구하고 매우 우수하였다. 이는 양모의 비결정부분에 멜라닌이 정전기적 인력으로 강하게 결합되어 있고, 티로신에서 유래한 고분자색소인 멜라닌은 양모 단백질과의 상호작용도 크고 수불용성을 갖기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

오징어 먹물에서 추출하여 제조한 분말은 멜라닌과 유사한 구조를 가짐을 확인하였다.

Table 3. Effect of dyeing temperature on color characteristics of wool fabrics

Temp.(°C)	K/S	%E	L*	a*	b*	ΔE
60	2.7	40.3	51.5	3.0	9.9	38.4
80	4.4	62.1	49.4	4.4	13.4	40.7
100	6.6	84.2	43.5	4.4	12.7	44.7
120	9.6	77.2	40.1	4.8	13.4	49.9

Table 4. Effect of dyeing time on color characteristics of wool fabrics

Time. (min)	K/S	%E	L*	a*	b*	ΔE
5	2.9	42.0	56.7	3.6	13.8	33.4
10	3.2	65.1	54.8	3.7	12.9	35.2
20	3.4	71.0	54.1	3.9	13.6	35.9
30	3.6	72.4	50.2	3.8	12.6	39.7
60	6.6	84.2	43.5	4.4	12.7	44.7
90	5.2	77.6	48.3	4.1	12.9	41.7
120	5.1	80.8	49.1	4.8	14.0	41.1

Table 5. Color fastness of melanin-dyed wool fabrics

K/S	Shade	Laundering						Rubbing		Light
		Stain						Dry	Wet	
		Wool	Acrylic	PET	Nylon	Cotton	Acetate			
2.9	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	
3.2	4-5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	
3.6	5	5	5	5	5	5	5	5	6	
6.6	5	4-5	5	5	5	5	5	5	6	

멜라닌은 pH 2에서 응집현상을 보이며 온도가 증가 할수록 입자크기가 증가하였다. 면 보다는 양모 직물의 염색성이 더 우수하였고 pH 4에서 가장 높은 염색성을 보였다. 그리고 염료 농도 변화에 의한 염색성은 염료 농도가 증가할수록 K/S가 8이상까지 증가하지만 5%이상에서는 증가율이 감소하는 경향을 보였다. 그리고 염색온도의 경우 온도가 증가할수록 K/S가 증가하지만 120℃ 이상에서 직물의 축융이 심하므로 100℃ 이하가 염색 온도가 적합하였고 염색시간은 60분 이후에는 염료가 흡진율이 낮아 지므로 60분의 염색시간이 적합하였다. 염색된 양모의 세탁견뢰도, 마찰견뢰도, 오염견뢰도 대부분이 5급 이상으로 견뢰도가 매우 우수함을 확인하였는데 이는 멜라닌이 고분자량을 갖는 동물성 색소로 양모 단백질과의 다양한 상호작용이 용이하게 형성될 수 있기 때문이다. 따라서 멜라닌에 의한 양모 염색은 세탁, 마찰 및 일광에 대한 색상견뢰도가 우수하여 견뢰도 향상을 위한 후처리가 필요 없고 염색공정도 간단하여 환경에 유해하지 않은 천연염색법으로 활용가능성이 크다고 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RT104-01-04) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. H. Chung, J. Han, K. S. Song, H. Y. Kim, S. B. Lee, and I. J. Ye, Inhalation Toxicity Assessment of C.I. Reactive Red 195 in Rats, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **11**(3), 198-205(2001).
2. K. D. Rosenman and M. J. Reilly, Cancer Mortality and Incidence among a Cohort of Benzidine and Dichlorobenzidine Dye Manufacturing Workers, *Amer. J. Ind. Medicine*, **46**(5), 505-512(2004).
3. J. S. Bae, Fabric Dyeing with Indigo and Japanese Pagoda Tree for Color Mixture(I)-Treatment on Cellulose Fabrics, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **21**(2), 29-39(2009).
4. J. S. Jung, J. S. Park and T. Y. Kim, Coloration of Cotton Fabrics with Tannins of Persimmon Extracts by Heating Process, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **20**(3), 25-30(2008).
5. T. K. Kim, S. I. Son, J. S. Jung, K. J. Jang, O. K. Kwon, Y. H. Choi, and Y. H. Jeong, Functional Dyeing and Finishing using Catechins Extracted from Green Tea(I)- Extraction Optimization, Stability, and Content Analysis of Catechins-, *Textile Coloration and Finishing (J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **20**(2), 75-82(2008).
6. M. E. Lim, H. J. Yoo, and H. J. Lee, The Study on Natural Dyeing with Artemisia, *J. Korean Soc. Clothing Textiles*, **21**(5), 911-921 (1997).
7. M. S. Jung, H. J. Kim, and D. H. Rhy, A Study on the Cotton Fabrics Dyeing Using Loess, *J. Korean. Soc. Cloth. Ind.*, **6**(2), 234-238(2004).
8. H. J. Lee, S. Y. Ban, and H. J. Yoo, Fabrics Dyeing using Natural Dyestuff Manufactured from Squid Ink, *J. Korean Soc. Clothing Textiles*, **22**(8), 1011-1019(1998).
9. M. H. Yoon, "An Investigation of the Antitumor Substance Isolation and Characteristic from Squid Ink", Master thesis Hanseo University, pp.1-27, 2001.
10. E. J. Ryu, "Clinical Hair Coloring", Chung-Ku Publishing, Korea, pp.55-58, 2001.
11. G. Zonios, A. Dimou, I. Bassukas, D. Galaris, A. Tsolakidis, and E. Kaxiras, Melanin Absorption Spectroscopy: New Method for Noninvasive Skin Investigation and Melanoma Detection, *J. Biomedical Optics*, **13**(1), 1-8(2008).
12. F. Delgado-Vargas, A. R. Jimenez, and O. Paredes-Lopez, Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains-Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability, *Critical Review in Food Science and Nutrition*, **40**(3), 173-289(2000).
13. P. Meredith and T. Sarna, The Physical and Chemical Properties of Eumelanin, *Pigment Cell Res.*, **19**, 572-594(2006).

14. A. Katritzky, N. Akhmedov, S. Denisenko, and O. Denisko, ¹HNMR Spectroscopic Characterization of Solutions of Sepia Melanin, Sepia Melanin Free Acid and Human Hair Melanin, *Pigment Cell Res.*, **15**, 93-97(2002).
15. Z. Matuszak and M. Wasilewska-Radwanska, "Proc. 7th Sympo. Optical Properties of Melanin Solutions. Estimation of Polymer Particles Size" , Wroclaw, Vol.12-14, pp.533-537, 2006.
16. J. P. Ortonne, Photoprotective Properties of Skin Melanin, *Br. J. Dermatol*, **146**, 7-10(2002).
17. H. Z. Hill, The Function of Melanin or 6 Blind People Examine an Elephant, *Bioessays*, **14**, 49-56(1992).
18. W. L. Morison, What is the Function of Melanin?, *Arch. Dermatol*, **121**, 1160-1163(1985).