

# 생물자원 폐기물을 활용한 친환경 가죽염색(III): 매리골드와 편백나무 잎 추출물의 복합염색에 의한 기능성 부여

## Eco-friendly Leather Dyeing Using Biomass Wastes(III): Imparting Functionality by Combination Dyeing with Marigold (*Tagetes erecta L.*) and Hinoki Cypress(*Chamaecyparis obtusa*) Leave Extracts

### \*Corresponding author

Younsook Shin  
(yshin@jnu.ac.kr)

이건희, 신윤숙\*

전남대학교 의류학과/생활과학연구소

**Geonhee Lee and Younsook Shin\***

Department of Clothing and Textiles/Human Ecology Research Institute, Chonnam National University, Gwangju, Korea

Received\_February 18, 2019

Revised\_March 05, 2019

Accepted\_March 11, 2019

**Abstract** In this study, eco-friendly functional leather was developed by recycling wastes such as eel skin, marigold(*Tagetes erecta L.*), hinoki cypress(*Chamaecyparis obtusa*). The hot water extracts of marigold and hinoki cypress leaves were freeze-dried at  $-80^{\circ}\text{C}$  to prepare colorant powder. The dyeing of eel leather with marigold was carried out to investigate the effects of dyeing conditions, mordanting on dye uptake, color, morphological change, and color fastness. Considering shrinkage of eel leather caused by dyeing, the optimum dyeing conditions were  $60^{\circ}\text{C}$  of dyeing temperature and 60 min of dyeing time at 1:100 of bath ratio, and color of the dyed eel leather was Y to YR Munsell series. In order to prevent the degradation of leather from microbe, we conducted combination dyeing with marigold and hinoki cypress leave colorants. In this case, the combination dyed eel leathers showed excellent antimicrobial activity with above 99% bacterial reduction rate against *S. aureus* and *K. pneumoniae*. It was confirmed that all of the dyed eel leathers were sufficient to meet the Korean Standard for color fastness of leather products. It can be applied practically for the development of eco-friendly functional leather by utilizing some useful active components extracted from plant resources and by recycling food wastes.

### Textile Coloration and Finishing

TCF 31-1/2019-03/1-13

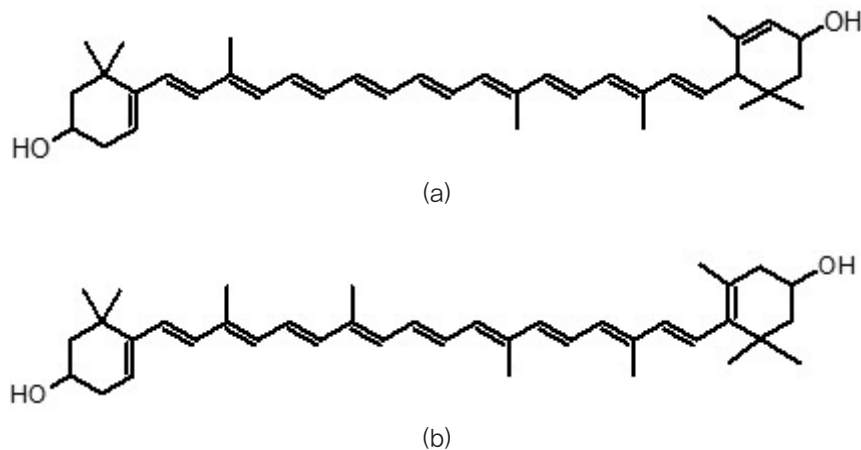
©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

**Keywords** eel leather, marigold, hinoki cypress, combination dyeing, antimicrobial activity

## 1. 서 론

환경오염과 자원부족 문제로 친환경제품을 생산하며 자원을 대체하려는 노력이 이어지고 있다. 이러한 사회 변화에 입각하여 재활용 제품시장은 각광받게 될 분야로 평가받는다<sup>1)</sup>. 재활용이 가능한 다양한 재료 중 식품

및 농림 가공부산물은 목표 제품과 동시에 생산되는 중간 산물을 말하며, 분리, 수거, 처리가 어렵기 때문에 활용되지 못하고 퇴비나 매립, 폐기, 소각 등으로 처리되는 경우가 많다. 하지만 가공부산물은 바이오매스 자원 중 하나로서 재활용한다면 새롭게 생산되는 부가가치가 매우 높으며, 환경 친화적이어서 국내 식품산업의



**Figure 1.** Chemical structure of (a) Lutein and (b) Zeaxanthin.

경제성을 향상시킬 수 있다. 그러나 국내에서는 처리 기술의 부족과 불필요한 규제가 많기 때문에 자원의 재활용이 어려워 국내에서 이용사례가 많지 않다<sup>2)</sup>. 그럼에도 불구하고 현재 천연염색 분야에서는 식품가공 부산물과 같은 생물자원 폐기물로 천연염재를 제조하는 연구사례들이 보고되고 있다<sup>3-5)</sup>.

매리골드는 국화과 타게테스(*Tagetes*)속의 춘파성 1년생 화훼로 우리나라에서는 더위에 강하고 개화기간이 길어서 여름철 화단용으로 많이 이용되고 있고<sup>6)</sup>, 관상식물로서의 가치뿐만 아니라 항균활성, 방부효과, 혈압강하효과, 세포 손상 방어기능, 상처 및 궤양을 치료하는 기능 등으로 유명해 서양에서는 민간요법으로도 활용되고 있다<sup>7)</sup>. 이와 같이 다양한 용도로 쓰여진 매리골드를 천연색소로 재활용한다면 자원 절약 및 부가가치를 창출할 수 있다. 이러한 매리골드에는 색소체(plastid)의 일종인 잔토펜(xanthophyll)류 카로티노이드계(Carotenoid)계에 속하는 노란색을 띠는 색소인 루테인(Lutein)과 제아잔틴(Zeaxanthin) 색소가 다량 함유되어 있으며 구조식을 Figure 1에 나타냈다.

루테인은 푸른색 빛(blue light)을 흡수하고 저농도에서는 노란색을 띠지만 고농도에서는 다홍색(orange-red)을 나타내며<sup>8)</sup> 염착 성능과 매염제와의 반응성이 뛰어나 다양한 계열로 발색된다고 알려져 있다. 또한 견뢰도가 우수하여 색소로 효용성이 높다<sup>9,10)</sup>.

편백나무(*Hinoki cypress*)는 측백나무과(*Cupressaceae*) 편백속(*Chamaecyparis*)에 속하며 1904년 우리나라에 도입되어 남부지방에 식재되었으며 1970년대부터 산림녹화사업이 진행되면서 식재 면적이 증

가하고 있다. 편백나무의 목재 자원화 과정에서 발생하는 부산물은 버려지거나 방치되고 있어 이들의 자원화가 필요한 실정이다<sup>11)</sup>. 또한 편백나무 잎과 열매 줄기 등에서 추출된 추출물은 자연 친화적 물질로 화장품, 탈취제 등으로 개발 및 판매되고 있다<sup>12)</sup>. 이렇듯 편백나무의 기능성 물질을 찾고자하는 연구는 최근까지 지속되고 있으며, 편백나무에는 많은 생리활성을 가진 성분들을 포함하고 있는 것으로 밝혀지고 있다.

선행 연구에서는 에틸아세테이트(ethyl acetate) 분획 후 당을 제거해 폴리페놀에 속하는 플라보노이드(flavonoid)계의 Quercetin, Taxifolin, Kaempferol을 포함한 편백나무 잎 추출물이 항산화·항균·항염 효과가 있음을 입증하였으며<sup>13)</sup>, Szu-Chin Cheng (2014)의 연구에서는 편백나무 열수 추출물의 에틸아세테이트 분획에서 Catechin, Quercetin과 같은 항산화성 가진 물질이 검출되었다<sup>14)</sup>. 김정희(2018)의 연구에서 편백나무 잎 추출물을 분석한 결과  $\alpha$ -Terpinene,  $\alpha$ -Terpineol, limonene, borneol, myrcene과 같은 테르펜(Terpene)계 화합물이 항균 및 항바이러스 작용을 나타내는 것으로 보고되었다<sup>15)</sup>. 편백나무 잎의 기능성을 나타내게 하는 성분의 화학 구조식을 Figure 2에 나타냈다.

의류소재에서 가죽은 독특한 질감과 고유의 광택을 가지고 있어서 다양한 스타일을 표현할 수 있는 재료이다. 하지만 천연염색 연구에서 염색포로 사용되는 섬유나 직물의 소재는 천연섬유가 대부분이다. 이에 돈피, 우피, 양피와 같이 다양한 가죽을 염색포로 사용한 천연염색 연구가 진행되고 있지만<sup>16-20)</sup> 장어가죽에 관한

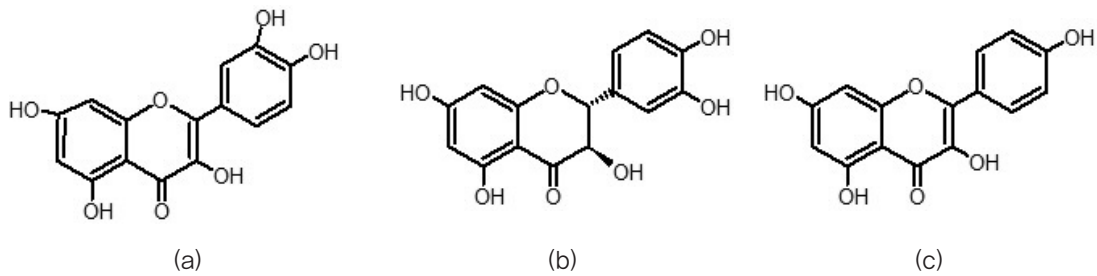


Figure 2. Chemical structure of (a) Quercetin, (b) Taxifolin, and (c) Kaempferol.

연구는 미미하다.

장어가죽은 식품의 부산물로 만들어지는 만큼 가죽 산업의 문제점인 환경오염을 해결한 대안으로 꼽힌다. 장어가죽은 뉴질랜드, 남미, 중국에서도 생산하지만 한국의 장어가죽이 가공 기술 수준이 높아 품질이 가장 뛰어나다고 평가받고 있다. 한국에서 장어가죽은 한 해 500만 장 정도가 생산되고 있으며, 장어가죽으로 만들어진 제품은 세계 각지로 수출되고 있다. 이러한 장어가죽의 특징은 표면은 고유한 무늬를 가지고 있으며 이면은 섬유가 얽혀있는 스웨이드로 면에 따라 색다른 질감을 나타내고 색소 흡수력이 뛰어나 발색력이 우수하고 얇지만 인장력이 뛰어나다는 것이다. 또한 생선가죽 특유의 차가운 질감을 가지고 있다는 점은 일반가죽과 차별화되어 있다<sup>21)</sup>. 하지만 장어와 같은 동물의 원피는 사용 시 미생물과 세균에 의한 제품의 상품성 저하, 인체 및 환경에 부차적인 문제점을 일으킬 수 있다는 단점이 존재하는데 그 이유는 산지 부위에 따른 구성성분의 차이는 있지만 대부분 단백질, 수분 등으로 이루어져 있어 습기와 양분이 존재해 각종 진균 및 세균 등이 발생하기 쉽기 때문이다<sup>22)</sup>.

이에 본 연구는 장어가죽의 염색공정의 여러 조건들 중 온도, 시간, 농도, 매염 처리에 의한 색상변화를 측정해 매리골드 염색의 효과에 대하여 고찰했으며 염색 후 형태변화를 분석해 염색으로 인한 가죽의 형태변화를 최소화하는 최적 염색 조건을 도출하고자 했다. 또한 가죽 제품 사용 시 세균 증식으로 인한 품질 저하를 방지하기 위해 항균성분이 확인된 편백나무 잎을 복합염색에 사용했으며 복합염색된 장어가죽의 항균성을 평가했다. 또한 드라이클리닝·마찰·일광견뢰도 시험으로 외적 조건에 대한 저항성 및 내구성을 평가해 기능성을 가질 수 있는 친환경 가죽개발의 가능성을 타진했다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

연구에 사용한 장어가죽 시료는 먹장어의 껍질을 무두질한 후 가공을 거치지 않은 것을 구입하여 사용했으며 특성은 Table 1과 같다.

매염제는 알루미늄(Aluminium Ammonium Sulfate, Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), 철(Iron(II) lactate hydrate C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>FeO<sub>6</sub>), 티타늄(Potassium titanium oxide oxalate dihydrate C<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ti · 2H<sub>2</sub>O)를 사용했다.

### 2.2 색소추출 및 분말화

매리골드는 나주천연염색박물관에서 건조 포장된 것을 구입해 사용하였으며 편백나무 잎은 경남 사천 지역에서 식재되는 편백나무의 생잎을 구입해 사용했다. 매리골드 2.4kg을 증류수 36L에 100℃에서 30분 동안 끓여 1차 열수 추출액을 만들고 1차 추출한 매리골드를 증류수 24L에 100℃에서 30분 동안 끓여 2차 열수 추출액을 만든 후 1차 추출액과 혼합했다. 매리골드 추출 혼합액을 60℃, 120RPM에서 감압·농축 후 -80℃에서 급랭시켜 동결·건조해 분말로 만들었다. 또한 건조한 편백나무 잎 2kg를 증류수 30L에 100℃에서 30분 동안 끓여 1차 열수 추출액을 만들고 1차 추출한 편백나무 잎을 증류수 20L에 100℃에서 30분 동안 끓여 2차 열수 추출액을 만든 후 1차 추출액과 혼합했다. 편백나무 잎 추출 혼합액을 60℃, 120RPM에서 감압농축 후 -80℃에서 급랭시켜 동결·건조해 분말로 만들었다. 분말로 만들어진 매리골드의 색소수율은 27.9%

Table 1. Characteristic of eel leather

Material	Weight(g/30cm <sup>2</sup> )	Thickness(mm)
Eel leather	16.11	0.30

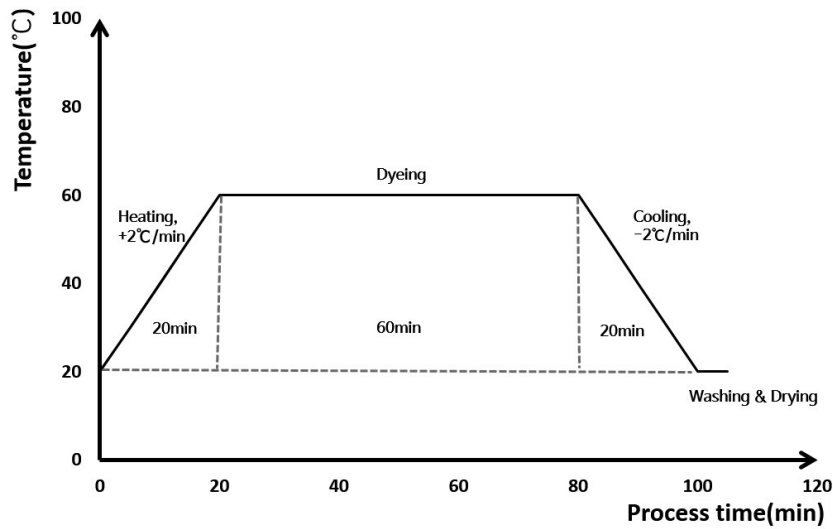


Figure 3. Dyeing process.

이며, 편백나무 잎의 색소수율은 6.64%이다.

### 2.3 염색 및 매염처리

매리골드 색소에 의한 장어가죽의 염색은 장어가죽 0.5g을 액비 1:100의 증류수에 넣어 온도, 시간, 농도를 변화해 진행했다. 염색은 Figure 3의 공정을 거쳐 진행하고 IR염색기(Infrared Rays Dyeing Machine, Model KSL-24 KOREA SCIENCE CO. LTD, Korea)를 사용했다. 매염 처리는 액비 1:100, 매염제 농도 3%(owf), 60°C, 40분간 선매염(매염-수세 및 건조-염색-수세 및 건조)과 후매염(염색-수세 및 건조-매염-수세 및 건조)법으로 진행했다.

### 2.4 복합염색

복합염색은 장어가죽 0.5g을 매리골드 색소와 편백나무 잎 색소를 혼합해 액비 1:100에서 행했다. 일욕법(1-Bath)은 매리골드 색소와 편백나무 잎 색소를 혼합한 용액을 만들어 염색했으며 이 때 매리골드 색소농도는 5%(owf)로 고정했다. 한편 이욕법(2-Bath)은 매리골드 색소(5%owf)용액으로 1차 염색·세척·건조 후 편백나무 잎 색소용액에서 다시 염색했다. 일욕법의 염색공정은 Figure 3과 같으며 이욕법 또한 같은 공정을 반복했다.

### 2.5 염착량 및 표면색 측정

매리골드 및 매리골드와 편백나무 잎 색소로 염색한

장어가죽의 표면색과 염착량을 색차계(Color-Eye 3, 100, Macbeth, Germany)를 사용하여 CIE L\* a\* b\* 및 Munsell의 색상(H), 명도(V), 채도(C)를 측정했으며 최대흡수파장(400nm)에서 표면반사율(R)을 측정해 K/S값을 Kubelka-Munk 식(1)에 의해 K/S값을 구해 염착량을 계산했다.

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

where,

R : Reflectance

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

### 2.6 형태분석

매리골드 색소로 염색한 후 장어가죽의 수축률을 식 (2)에 의해 계산했으며, 수축한 장어가죽의 전·측·이면을 저진공 주사전자현미경(Low Vacuum Scanning Electron Microscope, LV-SEM, JSM-IT300, JEOL)으로 분석했다. 장어가죽 시료 위에 백금(Platinum)을 증착시킨 후 전자총에서 방출된 전자빔을 집속시켜 시료표면을 주사시켜 시료 표면에서 발생하는 이차전자, 반사전자를 이용하여 시료의 형태를 관찰했다.

$$\text{Shrinkage ratio}(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

where,

A : The length before dyeing

B : The length after dyeing

### 2.7 염색견뢰도 평가

드라이클리닝 견뢰도는 KS K ISO-D01:2010에 준하여 세탁시험기(Laundry-O-meter, Type LHDEF, Atlas Electric Device CO., USA)를 사용해 평가했으며 일광견뢰도는 KS K ISO 105-BO2에 준하여 내광시험기(Xenon Test Chamber, Q-Sun Xe-1-b, USA)를 사용해 평가하였다. 마찰견뢰도는 AATCC Test Method 116-1989에 준하여 마찰견뢰도시험기(Crockmeter Model CM-5, Atlas Electric Device Co., USA)를 사용해 평가했다.

### 2.8 항균성 측정

염색포의 항균성 시험은 KS K 0693:2016에 의거하여 공시균을 한천 평판 배지에 접종하여 37℃에서 48시간동안 배양한 후 뉴트리언트 배지 20ml에 접종하여 37℃에서 24 시간동안 진동 배양했다. 배양 후 생균수를  $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 가 되도록 접종액을 조제한 후, 대조군 및 시험군 각각 3검체에 0.2ml를 살포해 37℃에서 18시간 배양한다. 그 후 대조군 및 시험군 검체로부터 균액을 추출해 생리식염수로  $10^0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4$ 배 희석시킨 후 각각 1ml를 취하여 한천 평판 배지에 살포해 37℃에서 48시간동안 배양한 후 콜로니 수를 세어 평균값을 계산했다. 공시균은 한국미생물보존센터(KCCM)에서 분양받은 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* strain 209, American Type Culture Collection No. 6538)과 폐렴간균(*Klebsiella pneumoniae*, America Type Culture Collection No. 4352)를 사용했으며 항균성 시험 결과는 정균감소율 식(3)을 사용해 계산했다.

$$\text{Bacterial reduction ratio(\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \dots (3)$$

where,

A : Average number of bacteria recovered from undyed samples

B : Average number of bacteria recovered from dyed samples

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 염색조건에 따른 매리골드 색소의 염착성

매리골드 색소에 의한 장어가죽의 염색온도에 따른 염착성을 Figure 4에 나타냈다. 염색은 장어가죽 0.5g을 액비 1:100, 색소농도 5%(owf)로 40℃-70℃에서 30분간 진행했다. 장어가죽의 표면과 이면의 염착량의 차이는 미미했지만 염색온도가 높아질수록 염착량이 점진적으로 증가했고 70℃에서 표면 4.40, 이면 4.43의 최대 염착량을 보였다. 이는 염액의 온도가 상승하면서 섬유 미세구조가 넓어지고 색소의 분자운동이 활발해져 염착좌석에 대한 접근성이 좋아졌기 때문에 염착량이 증가한 것으로 사료된다. 매리골드 염색 시 온도에 따라 염착량이 증가한 것은 견직물에서의 연구 결과와 같다<sup>26)</sup>.

Figure 5는 염색시간에 따른 염착성을 나타냈으며 염색은 액비 1:100, 색소농도 5%(owf), 60℃에서 각각 30, 40, 60, 80분 동안 진행했다. 장어가죽 표면과 이면의 염착량은 60분까지 시간이 지날수록 증가했고 60분에서 표면 3.50, 이면 4.01의 최대 염착량을 보였다. 반면 80분 염색시료는 60분 염색시료에 비해 염착량이 감소했다. 이렇듯 염색시간이 길어지면서 염착량이 감소한 현상은 울금으로 염색한 우피에서도 나타난 현상이며 콜라겐의 팽윤이나 변형이 진행되어 색소의 탈리가 진행되었기 때문으로 사료된다<sup>27)</sup>.

적정 염색농도를 알아보기 위해 염색은 장어가죽을 액비 1:100, 색소농도를 1, 3, 5, 7, 9%(owf)로 제조한 염액에 넣어 60℃에서 60분간 진행했으며 측정할 염착량 변화를 Figure 6에 나타냈다.

장어가죽 표면 및 이면의 염착량은 9%(owf) 농도에서는 더 이상 증가하지 않았으며 7%(owf)와 비슷한 수준에 머물렀다. 두 농도 조건에서 염착량이 비슷해지는 경향을 보였지만 그래프는 섬유 내 색소농도가 일정 한계에 다다른 Langmuir의 흡착등온 그래프를 따른다고 보기는 어렵다. 하지만 색소가 염착좌석의 상당부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다<sup>28)</sup>.

### 3.2 염색조건에 따른 장어가죽의 형태변화

여러 요인에 의한 가죽의 형태변화는 모양과 색과 같은 성질이 변할 수 있으며 내구성에 영향을 미치게 된다. 이에 본 연구에서는 장어가죽의 형태를 유지하기

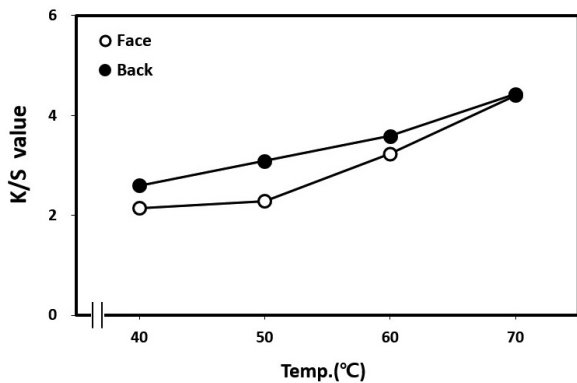


Figure 4. K/S value of eel leather dyed with marigold according to dyeing temperature.

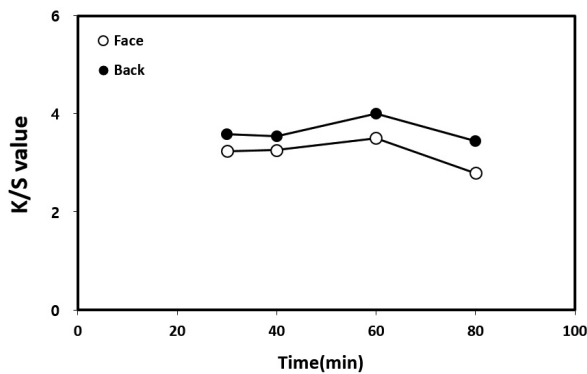


Figure 5. K/S value of eel leather dyed with marigold according to dyeing time.

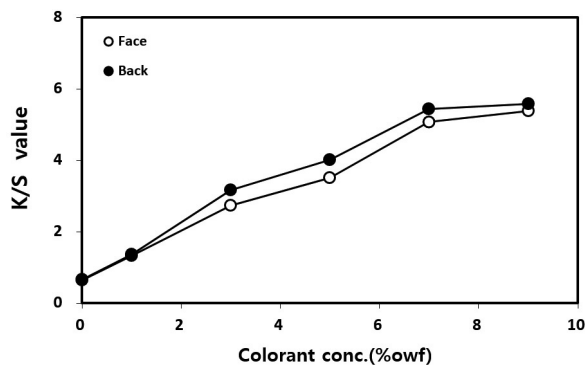


Figure 6. K/S value of eel leather dyed with marigold according to colorant concentration.

위해 매리골드 염색 조건에 따른 장어가죽의 수축을 방지하고자 했으며 수축 정도를 여러 방법을 통해 관측했다. 염색 조건에 따른 수축률을 Table 2에 나타냈으며, 저진공 주사현미경(LV-SEM)으로 분석한 장어가죽의 표·측·이면을 Table 3, 4, 5에 나타냈다.

염색온도에 따른 장어가죽의 수축률을 평가하기 위해

염색을 염색시간과 염색농도를 각각 30분, 5%(owf)로 고정하고 염색온도를 40, 50, 60, 70°C로 변화해 진행했다.

Table 2에서 40-60°C 구간의 수축률은 1% 미만으로 수축이 거의 일어나지 않은 반면 70°C에서는 시료가 크게 일그러지며 수축률이 약 8%까지 큰 폭으로 증가했다. 또한 수축률 차이를 보인 장어가죽 형태를 분석한 Table 3에서는 60°C 염색시료는 무염색 시료처럼 표면에 섬세한 무늬가 있고 이면의 섬유조직이 치밀하고 촘촘했다. 또한 층 구조로 이루어진 측면의 형태 변화가 없었다. 하지만 70°C 염색시료는 표면 무늬가 울퉁불퉁하게 나타나 높낮이의 변화가 생김을 알 수 있고, 이면에서는 섬유조직이 벌어져 측면의 층 두께가 200 $\mu$ m에서 280 $\mu$ m로 두꺼워졌으며 구조에 굴곡이 생긴 것을 분석할 수 있었다. 이와 같은 결과는 장어가죽과 같은 콜라겐 성분을 포함한 단백질 섬유가 약 30-60°C에 노출되면 수축이 일어난다는 연구와 일치했으며 콜라겐이 함유된 장어가죽이 한계 온도를 넘어서면서 쉽게 이완되었거나 가죽의 면이 뜨면서 속이 비어졌기 때문으로 판단된다<sup>23,24</sup>.

염색시간에 따른 수축률을 계산하기 위해 염색을 염색온도 60°C, 염색농도 5%(owf)으로 고정하고 염색시간을 30, 40, 60, 80분으로 변화해 진행했다. 염색시간이 길어질수록 1.01, 2.31, 3.13, 3.74%로 꾸준히 증가했으나 염색온도에 따른 수축률에 비해 크지 않았다. 수축률 차이를 보이는 시료를 분석한 Table 4에서 30분 동안 염색한 시료는 무염색 시료에 비해 표면의 무늬가 커지거나 적게 발견됐으며 측면에서는 약간의 수축이 일어나 층 구조가 일그러지기 시작했다. 반면 60분 동안 염색한 시료는 표면의 섬세한 무늬가 현저히 적어지고 이면에서는 섬유 조직간 거리가 늘어났다. 또한 측면이 더욱 일그러져 굴곡진 형상이 관측되었으며 두께 또한 두 시료에 비해 약 25 $\mu$ m 정도 두꺼워졌다. 이렇듯 시료가 염색에 머문 시간에 따라서도 수축이 일어남을 확인했고 이는 물에 담가두었을 때 섬유축에 대하여 직각방향으로 팽윤이 일어나는 콜라겐 섬유가 수축하게 된 것으로 사료된다<sup>29</sup>.

색소농도 변화에 따른 수축률을 계산하기 위해 염색을 염색온도 60°C, 염색시간 60분으로 고정하고 염색농도를 1, 3, 5, 7, 9%로 변화해 진행했다. 색소농도 1, 3, 5(owf)는 약 3%의 비슷한 수축률을 나타냈으

**Table 2.** Shrinkage ratio of eel leather by dyeing conditions

Dyeing condition		Shrinkage ratio(%)
Temp.(°C)*	40	0.23
	50	0.26
	60	1.01
	70	7.54
Time(min)**	30	1.01
	40	2.31
	60	3.13
	80	3.74
Colorant conc.(%owf)***	1	2.94
	3	2.96
	5	3.13
	7	5.60
	9	5.73

\*dyeing time: 30min, colorant concentration: 5%owf

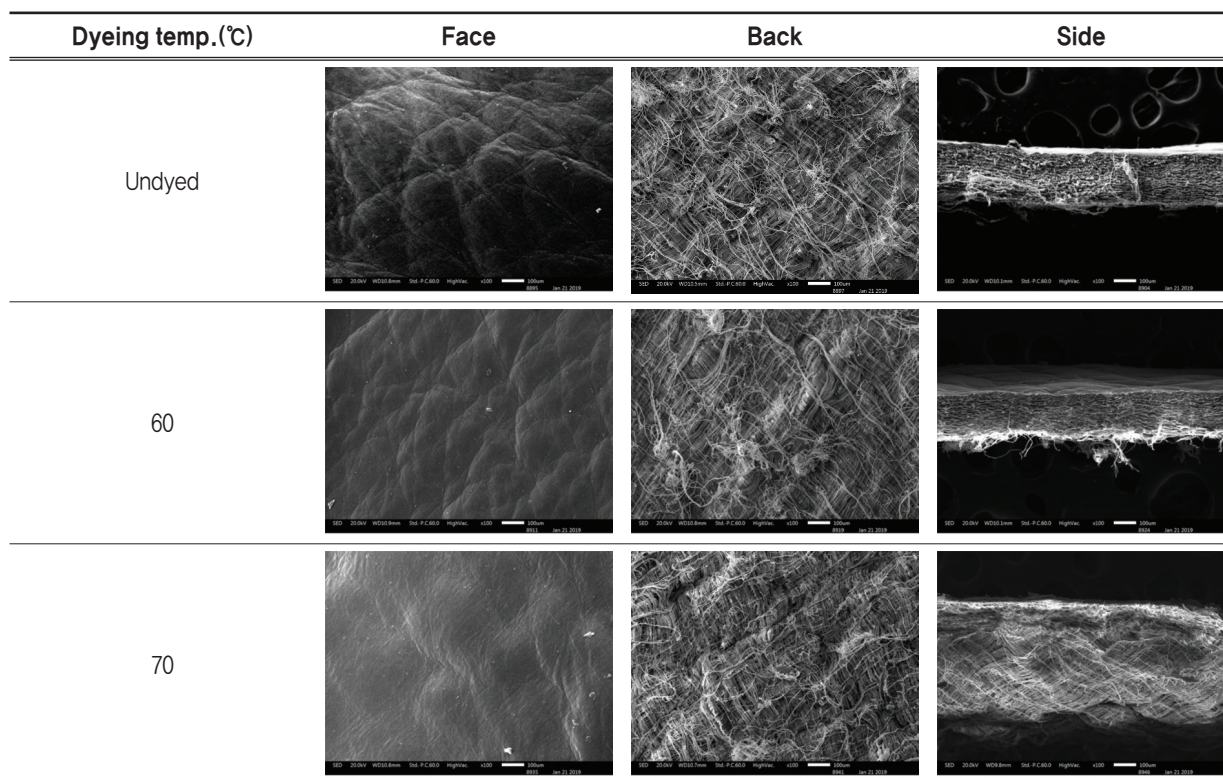
\*\*dyeing temperature: 60°C, colorant concentration: 5%owf

\*\*\*dyeing temperature: 60°C, dyeing time: 60min

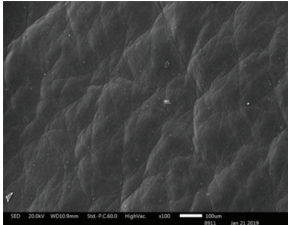
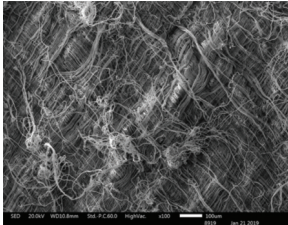
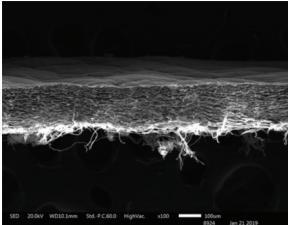
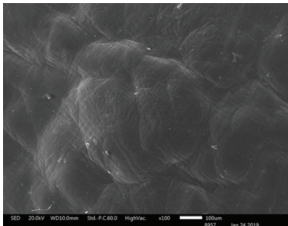
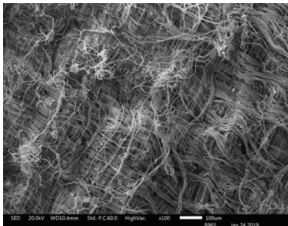
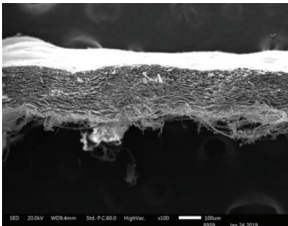
나 7, 9%(owf)에서는 가죽의 수축이 각각 5.6, 5.7%로 증가했다. 수축률의 차이를 보이는 시료를 분석한

Table 5에서도 염색농도가 증가할수록 표면 무늬가 점점 흐려지고 울퉁불퉁해졌다. 또한 이면의 섬유 조직간

**Table 3.** SEM(×100) image of eel leather dyed with marigold according to dyeing temperature(dyeing time: 30min, colorant concentration: 5% owf)



**Table 4.** SEM( $\times 100$ ) image of eel leather dyed with marigold according to dyeing time(dyeing temperature: 60°C, colorant concentration: 5% owf)

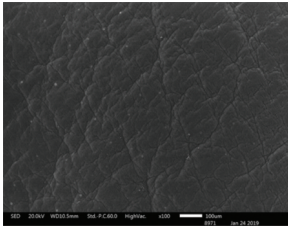
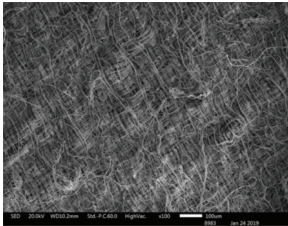
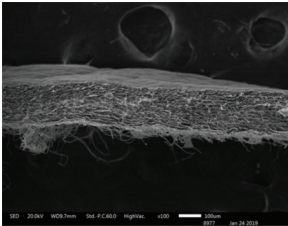
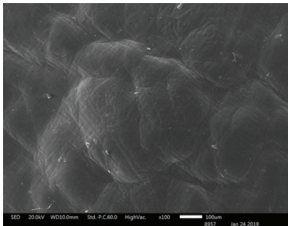
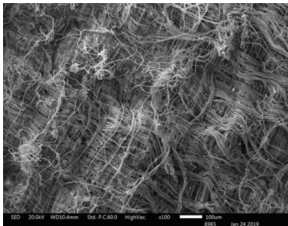
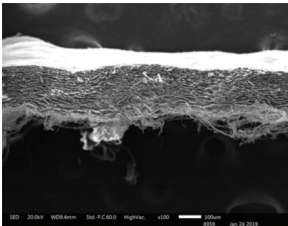
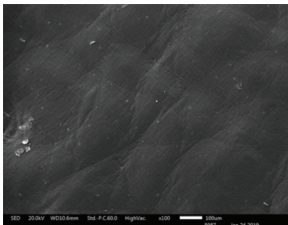
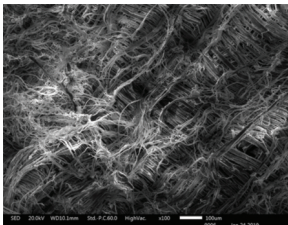
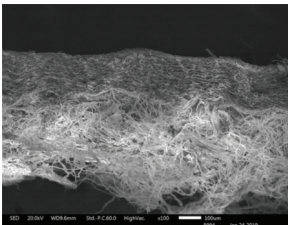
Dyeing time(min)	Face	Back	Side
30			
60			

거리가 증가하고 조직의 패턴이 불규칙해졌으며 직선 형태의 측면이 굴곡진 부분이 늘어나며 두께가 1.5배 정도 두꺼워졌다. 이러한 결과로 염색농도 차이에 의해서도 가죽의 형태 변화가 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

**3.3 매염 효과**

천연색소는 금속 매염제를 사용해 처리하면 염색견뢰도 개선과 함께 다양한 색상 구현이 가능하다. 매리골드 색소를 이용한 장어가죽 염색의 염색성과 견뢰도를 높

**Table 5.** SEM( $\times 100$ ) image of eel leather dyed with marigold according to colorant concentration(dyeing temperature: 60°C, dyeing time: 60min)

Colorant conc.(% owf)	Face	Back	Side
1			
5			
9			

**Table 6.** The color characteristic of pre and post-mordanted eel leather dyed with marigold

Mordanting		CIE Lab					Munsell			K/S	Sample		
		L*	a*	b*	C	H	△E	H	V			C	
pre-	Face	None	64.33	5.17	35.65	36.03	81.75	31.28	2.9Y	6.4	5.3	3.50	
		Al	60.33	5.68	39.49	39.90	81.82	36.23	3.1Y	6.0	5.8	5.07	
		Fe	56.64	3.05	28.19	28.36	83.82	30.47	3.5Y	5.6	4.1	3.68	
		Ti	57.94	14.56	32.12	35.26	65.61	33.97	7.8YR	5.7	5.8	4.18	
	Back	None	58.92	2.20	29.58	29.66	85.74	30.44	4.0Y	5.8	4.3	4.01	
		Al	61.43	4.21	44.11	44.31	84.54	43.54	4.1Y	6.1	6.3	6.20	
		Fe	56.64	3.05	28.19	28.36	83.82	30.47	3.5Y	5.6	4.1	4.52	
		Ti	51.90	16.39	30.18	34.34	61.49	39.71	6.5YR	5.1	5.7	5.89	
post-	Face	Al	63.51	7.14	34.78	35.50	78.41	31.20	1.9Y	6.3	5.4	3.22	
		Fe	58.03	7.05	27.85	28.73	75.79	27.67	1.2Y	5.7	4.4	3.46	
		Ti	61.39	9.92	29.55	31.17	71.45	28.41	9.7YR	6.1	4.9	2.93	
	Back	Al	62.26	4.57	33.41	33.72	82.20	33.37	3.2Y	6.2	5.0	3.37	
		Fe	53.85	4.82	24.02	24.50	78.65	29.20	2.1Y	5.3	3.7	3.98	
		Ti	58.65	6.77	28.14	76.48	30.67	30.67	1.2Y	5.8	4.4	3.45	

이기 위해 매염법과 매염제의 종류를 달리해 처리했으며 염착색성과 표면색 변화를 Table 6에 나타냈다.

무매염 시료는 염색 조건과 수축률을 고려한 최적 염색조건인 60℃, 60분, 5%(owf)에서 염색했으며 매염 처리는 매염제 농도 3%(owf), 매염시간 40분, 매염온도 60℃에서 선매염과 후매염으로 실시했다. 3가지 매염제(Al, Fe, Ti)로 후매염한 염색포의 염착성은 Table 6에서 나타난 바와 같이 무매염 시료와 비슷하거나 낮은 것으로 나타나 염착성 증가효과와 색상변화가 크지 않았으며 이는 천연색소로 염색한 장어가죽 후매염 시 염착량 변화가 적었던 선행연구의 결과와 유사했다<sup>25)</sup>.

무매염 장어가죽의 표면과 이면의 K/S값은 각각 3.50, 4.01이며 표면과 이면 모두 황색을 나타내는 b\*값이 35.65, 29.58로 가장 높아 어두운 황색을 나타내는 Y계열의 색을 보였다. Al 매염제로 선매염한 시료표면의 염착량은 무매염 시료에 비해 약 1.5, 이면은 2.2의 증가폭을 보여 매염 시 염착 증진 효과가 있었다. Al 매염 시료표면과 이면의 CIE Lab값 변화는 황

색을 나타내는 b\*값이 각각 39.49, 44.11으로 증가해 무매염 시료에 비해 짙은 황색이 되었다. Fe 선매염 시료의 표면과 이면의 K/S값은 무매염 시료와 비슷했으나 b\*값이 무매염 시료에 비해 낮아져 황색보다 옅은 갈색에 가까운 색상으로 변했다. Ti 선매염 시료 표면과 이면의 K/S 값은 각각 4.18, 5.89로 염착성이 소폭 상승했으며 색상은 적색을 나타내는 a\*값의 변화가 두드러지게 나타났다. 표면과 이면의 a\*값이 14.56, 16.39로 무매염 시료의 a\*값보다 10 이상 증가했고 황색을 나타내는 b\*값이 표면과 이면 각각 32.18, 30.18로 무매염 시료에 비해 소폭 감소해 결과적으로 색상이 적색 기운이 있는 YR계열로 나타났다. 이와 같은 결과는 황색계열의 케르세틴(Quercetin)을 함유한 양과겉질 색소로 장어가죽을 염색한 선행연구에서 Fe 매염제는 황색을 어둡게 했으며, Ti 매염제는 색상이 주황색으로 색상이 YR계열로 변화한 것과 유사했다<sup>25)</sup>.

### 3.4 복합염색

매리골드와 편백나무 잎 색소를 사용한 복합염색은

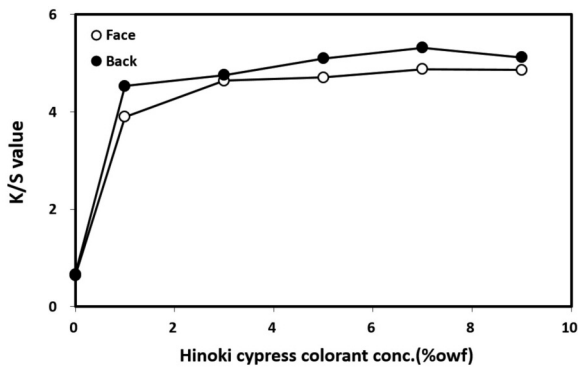


Figure 7. K/S value of 1-Bath combination dyed eel leather.

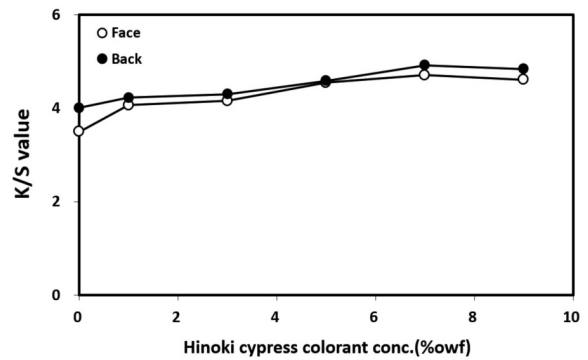


Figure 8. K/S value of 2-Bath combination dyed eel leather.

일욕법(1-Bath)과 이욕법(2-Bath)으로 실시했다. 복합 염색 시 매리골드 색소농도는 장어가죽 최적 염색 농도인 5%(owf)로 고정하여 주로 편백나무 잎 색소에 의한 염착성 변화를 관찰했다.

일욕법(1-Bath) 복합염색은 액비 1:100의 증류수에 5%(owf) 농도의 매리골드 색소와 농도를 달리한 편백나무 잎 색소를 혼합 후 장어가죽을 넣고 60분, 60℃에서 진행되었으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 표면 및 이면의 염착량은 대체로 혼합한 편백나무 잎의 농도가 7%(owf)일 때까지 증가하였으며 염착량은 매리골드 색소에 의한 단일염색 시료에 비해 1-1.5 가량 소폭 증가했다. 혼합한 편백나무 잎 색소농도가 7% 이상 이 되면 염착량 변화가 없었으며 이는 더 이상 색소들이 염착좌석에 접근하지 못한 것으로 판단된다.

이욕법(2-Bath)에 의한 복합염색은 고정된 매리골드 색소농도 5%(owf)로 60℃, 60분 염색 후 농도를 달리한 편백나무 잎 색소로 60℃, 60분 염색하여 실행했으며 결과를 Figure 8에 나타냈다. 표면 및 이면의 염착량은 매리골드 색소에 의한 단일 염색시료보다 농도가 짙어질수록 0.5~0.8가량 증가했다. 이러한 경향은

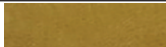

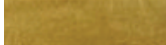

섬유와 염료 간 결합, 염료의 분자 크기 및 염착 좌석이 영향을 미친 것으로 판단되며 먼저 염색된 매리골드 색소가 많은 염착좌석을 차지했기 때문에 편백나무 잎 색소가 섬유와 결합하기 어려웠을 것으로 사료된다. 편백나무 잎 색소농도 7%(owf)에 이를 때까지 염착량은 증가했고, 색소농도 9%(owf)로 복합염색한 시료는 염착량이 7%(owf)와 비슷해져 염착평형상태에 도달하고 있는 것으로 사료된다.

매리골드 색소 5%(owf)와 편백나무 잎 색소 7%(owf)로 염색했을 때 우수한 염착성이 발현되었으며 이 때 표면색을 측정된 결과를 Table 7에 나타냈다. 1-Bath 염색시료는 이면의 염착량이 표면에 비해 약 0.5 정도 증가했으며 황색을 나타내는 b\*값과 밝기를 나타내는 L\*값이 낮아져 짙은 황색을 띠었다. 2-Bath 염색시료는 표면과 이면의 염착량 차이는 미미했지만 이면의 b\*값과 L\*값이 낮아져 색상이 변화했다.

### 3.5 염색견뢰도

Table 8는 매리골드 단일염색과 매리골드 및 편백나무 잎 색소의 복합염색 후 염색포의 일광, 드라이클리

Table 7. The color characteristics of combination dyed eel leather

Sample		CIE Lab					Munsell			K/S	Sample	
		L*	a*	b*	C	H	ΔE	H	V			C
1-Bath	Face	60.53	6.00	37.20	37.68	80.84	34.14	2.6Y	6.0	5.5	4.88	
	Back	58.51	1.90	32.07	32.12	86.61	32.76	4.2Y	5.8	4.6	5.32	
2-Bath	Face	60.45	7.65	37.05	37.84	78.33	34.45	1.9Y	6.0	5.7	4.71	
	Back	58.08	5.11	32.03	32.44	80.93	33.68	2.6Y	5.7	4.8	4.84	

**Table 8.** Color fastness of dyed eel leather

Dyed sample	Fastness Light	Dry cleaning			Rubbing	
		Color change	Stain		Stain	
			Cotton	Silk	Dry	Wet
Marigold	3	5	5	5	5	5
1-Bath combination	3	5	4-5	4-5	5	4-5
2-Bath combination	3	5	5	5	5	4-5

닝, 마찰견뢰도를 측정된 결과이다. 매리골드 색소만으로 염색한 장어가죽은 일광견뢰도 3등급을 나타냈으며, 드라이클리닝 후 면과 견 시험포에 대해 이염이 일어나지 않아 5등급으로 평가했다. 건조, 습윤 시 마찰견뢰도 또한 평가 후의 색이 변하지 않아 5등급으로 평가했다.

일욕법(1-Bath)의 복합염색한 시료는 일광견뢰도가 3등급이었으며, 드라이클리닝 견뢰도는 변퇴색 견뢰도는 5등급, 오염견뢰도는 4-5등급이었다. 건조 시 마찰견뢰도는 5등급으로 색이 묻어나오지 않았지만 습윤 시 마찰견뢰도 평가에서는 약간의 색이 묻어나와 4-5등급으로 평가했다.

이욕법(2-Bath)의 복합염색한 시료 또한 일광견뢰도가 3등급이며, 드라이클리닝 견뢰도는 변·퇴색 및 오염이 발생하지 않아 5등급으로 평가했다. 건조 시 마찰견뢰도는 5등급으로 색이 묻어나오지 않았지만 습윤 시 마찰견뢰도 시 색이 약간 묻어나와 4-5등급으로 평가했다.

천연 염색한 우피 및 양피의 천연 염색 견뢰도와 비교하면 매리골드 염색과 매리골드와 편백나무 복합염색한 장어가죽의 드라이클리닝 및 마찰견뢰도는 우수했다<sup>16-20</sup>. 모든 염색포의 염색견뢰도는 의류용 가죽의 염색 견뢰도 권장값(일광견뢰도-3등급 이상, 견식 마찰견뢰도 3등급 이상, 습식 마찰견뢰도 2-3등급 이상, 드라이클리닝 견뢰도 3등급 이상)을 충족했다.

### 3.6 항균성

가죽 제품은 온도와 습도와 같은 기후적 조건과 피혁의 보존기관 및 보관 장소의 청결도에 따라 미생물 및 세균이 발생하고 결국 제품의 질이 저하될 수 있다. 이를 제조한 색소로 복합염색을 실시하여 인체 및 제품에 영향을 주지 않는 항균성을 얻고자 한다. 항균성 시험에 사용한 공시균은 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)과 폐렴간균(*Klebsiella pneumoniae*)을 사용했으며 시험 결과를 Table 9에 나타냈다.

매리골드 염색 시료는 황색포도상구균에 대해 91.82%와 폐렴간균에 대해 43.20%의 항균성을 나타냈다. 견과 면직물에 매리골드 염색 후 항균성을 평가한 박윤점 외(2006)의 연구에서 황색포도상구균에 대해 28.90%, 폐렴간균에 대해 0%의 항균성이 나타난 결과<sup>27</sup>와 비교해 항균성이 향상됨을 알 수 있었다.

일욕법(1-Bath)으로 복합염색한 가죽은 황색포도상구균에 대해 99.07%, 폐렴간균에 대해 99.56%로 무염색 시료와 매리골드 염색 시료에 비해 콜로니(Colony)가 성장하지 않는 것으로 나타나 증진된 항균성을 보였다.

이욕법(2-Bath)으로 복합염색한 시료 또한 황색포도상구균에 대해 99.02%, 폐렴간균에 대해 99.32%로 특히 폐렴간균에 대한 항균성이 증진되었으며 이는 편백나무 잎 추출물에는 항균성 및 항산화성을 나타내는 성분들이 존재<sup>11-15</sup>하기 때문으로 사료된다.

**Table 9.** Antimicrobial activity of dyed eel leather

Dyed sample	Bacterial reduction ratio(%)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Marigold	91.82	43.20
1-Bath combination	99.07	99.56
2-Bath combination	99.02	99.32

## 4. 결 론

식품, 농림 가공 부산물로 폐기되는 소재들인 장어가죽, 매리골드 편백나무 잎을 천연염색 분야에 이용하고 가죽 제품 질적 저하를 방지하기 위해 장어가죽과 매리골드 색소의 염색 조건과 매염법과 매염제에 따른 염착성 변화, 견뢰도 및 항균성을 평가한 결과와 장어가죽과 매리골드 및 편백나무 잎 색소의 방법을 달리한 복합염색성과 견뢰도 및 항균성을 평가한 결론은 다음과 같다.

매리골드 색소에 의한 장어가죽의 최적 염색조건은 염착성과 형태변화를 측정하여 염착성이 가장 높은 조건과 콜라겐 함유의 변형이 적게 일어난 조건을 감안한 결과 최적 염색조건은 염색온도 60℃, 염색시간 60분, 염색농도 5%(owf)임을 알 수 있었다. 이 때 염색한 장어가죽 표면 및 이면의 염착량은 각각 3.50, 4.01으로 황색 계열의 색상을 나타냈다. 매리골드 염색에서 매염 처리한 장어가죽의 염착성 증진 및 색상 변화는 후매염보다 선매염한 시료에서 뚜렷이 나타났다. 특히, Al, Fe, Ti 매염제로 선매염 처리했을 때 색상이 각각 짙은 황색, 옅은 갈색, 적색으로 발색되었다. 매리골드와 편백나무 잎 색소에 의한 장어가죽의 염착성을 평가한 결과, 일욕법 및 이욕법 모두 매리골드 5%(owf)와 편백나무 잎 7%(owf) 색소농도를 사용했을 때 가장 우수한 효과를 나타냈다.

염색견뢰도는 매리골드로 염색한 장어가죽은 드라이클리닝과 마찰견뢰도에 대해 각각 5등급으로 매우 우수했으며 일광견뢰도는 3등급이었다. 복합염색법을 달리한 가죽의 견뢰도 또한 드라이클리닝과 마찰에 대해 높은 저항성을 가지고 있었으며 일광견뢰도는 3등급으로 평가되었다. 염색한 장어가죽의 염색견뢰도는 의류용 가죽에 적합한 기준을 만족해 염색성과 실효성을 확인하였지만 가죽 염색에서 주로 나타나는 일광에 노출시 퇴색되는 문제점은 앞으로의 연구에서 해결해야할 과제 중 하나이다.

항균성 실험 결과, 매리골드 색소는 황색포도상구균에 대한 항균성은 91.82%로 항균성이 존재하였지만 폐렴간균에 대해서는 43.20%로 항균성이 낮은 것으로 확인되었다. 매리골드 염색시료의 선택적인 항균성을 개선하기 위해 항균성분이 확인된 편백나무 잎 색소를 추가로 사용해 복합염색을 실시하였으며, 이후 장어가

죽은 황색포도상구균과 폐렴간균에 대해 99%가 넘는 항균성을 지닌 것으로 확인되어 매리골드 색소로 단일 염색한 장어가죽의 항균성을 개선할 수 있었다. 이와 같은 결과는 염색 방법을 달리해 가죽 제품에서 발생하는 품질 저하를 방지할 수 있는 가능성을 가진 친환경 가죽 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (BK21플러스사업, S18AR43D0801).

## References

1. [http://www.sbiz.or.kr/neb/nebidea/1190796\\_1175.jsp](http://www.sbiz.or.kr/neb/nebidea/1190796_1175.jsp), 2018.11.23.
2. <https://brunch.co.kr/@light903>, 2018.11.05.
3. J. T. Kim, B. Y. Son, J. S. Lee, S. B. Baek, S. L. Kim, M. J. Kim, G. H. Jung, and Y. U. Kwon, Natural Dyeing Fabrics with Leaf and Stem of Purple Corn, *Korean J. of Crop Science*, **58**(2), 113(2013).
4. H. S. Lee and E. Y. Kang, Dyeing of Cotton Fabrics using Residual Parts of Cultivated *Pteridium aquilinum*, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 53(2014).
5. H. A. Yang and Y. M. Park, Optimum Dyeing Condition of Cotton by Fermented Grape By-products with Degraded Protein Mordant, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 202(2015).
6. B. G. Heo, D. H. Lee, J. K. Suh, and S. B. Lee, A Study on the Use of Roadside container gardens in Kwangju Chonnam Area, *J. Agric. Sci. Res.*, **7**, 61(1993).
7. K. Zitterl-Eglseer, S. Sosa, S. Jurenitsch, J. Schubert-Zsilavec, M. Loggia, R. Tubaro, A. Bertoldi, and M. Franz, Anti-oedematous Activities of the Main Triterpenoid Esters of Marigold (*Calendula officinalis* L.), *J. Ethnopharmacol.*, **57**, 139(1997).
8. <http://blog.daum.net/goldenboy1960/141>, 2018.11.26.
9. K. S. Kim and D. W. Jeon, Effect of Absorbed Metal Ion Concentration by After-treated Mordanting on the Color and Fastness in Human Hair and Wool Fiber Dyed with

- African Marigold Petals Extract, *J. of Fashion Business*, **10**(5), 45(2006).
10. K. S. Kim and D. W. Jeon, Effect of Dyeing Bath, Mordanting and Chitosan Treatment on the Dyeing of Natural Proteinic Fabrics Using African Marigold(*Tagetes erecta L.*) Petals Extract, *J. of Fashion Business*, **11**(2), 92(2007).
  11. M. J. Park, W. S. Choi, B. C. Min, H. Y. Kim, H. Y. Kang, and I. G. Choi, Antioxidant Activities of Essential Oils from *Chamaecyparis obtusa*, *J. of the Korean Wood Science and Technology*, **36**(6), 159(2008).
  12. S. E. Jo and D. H. Yi, Antioxidant and Anti-inflammatory Activity of Leaves Extracts of *Chamaecyparis Obtusa*, *J. of the Korean Society of Cosmetology*, **17**(5), 970(2011).
  13. D. S. Lee, M. S. Lim, S. S. Kwan, S. Y. Kim, and S. N. Park, Antioxidative Activity and Componential Analysis of *Chamaecyparis obtusa* Leaf Extract, *Applied Chemistry for Engineering*, **23**(1), 93(2012).
  14. S. C. Cheng, W. H. Li, Y. C. Shi, P. L. Yen, H. Y. Lin, V. H. C. Liao, and S. T. Chang, Antioxidant Activity and Delayed Aging Effects of Hot Water Extract from *Chamaecyparis obtusa var. formosana* Leaves, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, **62**(18), 4159(2014).
  15. J. H. Kim, S. O. Lee, K. B. Do, and W. D. Ji, Analysis of the Component and Immunological Efficacy of *Chamaecyparis obtusa* Leaf Extract, *Original Article Korean J. Clin. Lab. Sci.*, **50**(1), 37(2018).
  16. S. K. Bai, Natural Dyeability of Cow Leather Dyeing with Turmeric powder, *J. of Fashion Business*, **15**(4), 182(2011).
  17. S. K. Bai, Mordanting Effect of Chestnut's Inner Skin on the Cow Leather Dyed with Turmeric powder, *J. of Fashion Business*, **16**(4), 100(2012).
  18. S. K. Bai, Dyeing Conditions and Mordant Effects on the Cow Leather Dyed with Lac Powder, *J. of Fashion Business*, **17**(4), 140(2013).
  19. S. Y. Kim, Natural Dyeing of Cow Leather with Cochineal, *The Research J. of the Costume Culture*, **24**(6), 817(2016).
  20. S. Y. Kim, Nature Dyeing of Sheep Leather with Amur Cork Tree, *J. of Fashion Business*, **20**(5), 76(2016).
  21. [http://news.chosun.com/site/data/html\\_dir/2017/09/29/2017092902443.html](http://news.chosun.com/site/data/html_dir/2017/09/29/2017092902443.html), 2018.11.23.
  22. W. J. Kim, S. B. Shin, B. W. Min, and J. S. Heo, Pesticide, Environment Chemistry : Study on the Antibiotic Effect of Casual Shoe Usage Leather, *J. Korean Soc. Agri. Chem. Biotechno.*, **44**(3), 257(2010).
  23. B. J. Rigby and J. D. Spikes, Hydroxyproline and the Shrinkage Temperature of Collagen, *Nature*, **187**, 150 (1960).
  24. W. J. Kim, "Leather & Environment", Adbooks, Seoul, pp.65-66, 2006.
  25. Y. Yeo, D. I. Yoo, and Y. Shin, Eco-friendly Leather Dyeing using Biomass Wastes ( I ): Natural Dyeing of Eel Skin using Onion Peels, *Textile Coloration and Finishing*, **30**(2), 141(2018).
  26. B. G. Heo, H. G. Jang, S. H. Kim, W. N. Hou, J. Y. Cho, and Y. J. Park, Effects of Dyeing Conditions of Natural Colorants from Disused Marigold Plants on Dyeability of Silk Fabrics, *Korean J. of Horticultural Science and Technology*, **22**(3), 364(2004).
  27. Y. J. Park, S. P. Lee, H. J. Kim, H. G. Jang, J. R. Choi, and B. G. Heo, Effect of Marigold Extracts and Powdered Colorant on the Dyeability and Antifungal Activity of Silk and Cotton Fabrics, *Korean J. Community Living Science*, **17**(4), 39(2006).
  28. G. J. An, "The Science of Dyeing", Gyeonchunsa, Seoul, pp.197-200, 2000.
  29. M. W. Kim, "Leather Industry Chemistry", Sunjinprinting, Seoul, pp.60-61, 2008.

## Authors

이건희 전남대학교 의류학과 석사과정 학생

신윤숙 전남대학교 의류학과/생활과학연구소 교수