

<연구논문(학술)>

새로운 천연염재로서 메타쉐콰이어 열매의 활용(1): 면섬유 염색을 중심으로

염 준 · 류동일¹ · 신윤숙[†]

전남대학교 의류학과 생활과학연구소, ¹전남대학교 고분자 섬유시스템공학과

Utilization of Metasequoia(*Metasequoia glyptostroboides*) Cone as a New Natural Dye Resource(1): Dyeing of Cotton Fiber

Yan Jun, Dong Il Yoo¹ and Younsook Shin[†]

Department of Clothing and Textiles, Chonnam National University, Gwangju, Korea

¹Department of Polymer and Fiber System Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

(Received: May 21, 2015 / Revised: June 12, 2015 / Accepted: June 15, 2015)

Abstract: The aim of this study was to investigate the possibility utilizing *Metasequoia glyptostroboides* cone as a new natural dye resource. Dyeing onto cotton fiber was carried out to study the effect of dyeing conditions and mordanting effect on dye uptake, color change, and colorfastness. FT-IR analysis supported that hydrolyzable tannins were contained in the extracted colorant. *Metasequoia* cone colorant showed low affinity to cotton fiber and maximum dye uptake was obtained at pH 3.5 showing YR Munsell color. Mordanting improved dye uptake regardless of mordant type, especially Fe(C₅H₁₀FeO₆) mordant was effective as much as 2 times higher dye uptake comparing with un-mordanted sample. The color of dyed fabric with mordanting showed YR Munsell color except of the Fe(FeSO₄·7H₂O) mordanted sample showing Y Munsell color. Colorfastness to rubbing and washing was relatively good, whereas lightfastness of the dyed fabrics was above grade 3/4 except that the dyed samples with Fe mordanting showed grade 2. It is necessary to apply *Metasequoia* cone colorant onto other fibers, especially protein fibers, for evaluating its efficacy as a new natural dye resource.

Keywords: *metasequoia glyptostroboides*, cone colorants, dyeing properties, hydrolyzable tannins, colorfastness

1. 서 론

최근 환경과 건강에 대한 관심이 증대되면서 합성염료보다 환경친화적인 천연염료에 대한 관심이 커지고 있다¹⁾. 이에 따라 새로운 염재의 발굴과 자원활용의 관점에서 임산업, 농업, 식품산업에서 발생하는 부산물이나 폐기되는 부분으로부터 색소나 기능성 물질 등 부가가치가 있는 물질을 추출 활용하는 연구가 활발해지고 있다²⁻⁶⁾. 가로수로 쓰이는 메타쉐콰이어나무의 열매는 폐기되고 있는데 기존의 천연염재로 사용되고 있는 오리나무 열매와 원뿔 모양으로 유사하다.

메타쉐콰이어(*Metasequoia glyptostroboides*)나무는 측백나무과(Cupressaceae)에 속하는 낙엽침엽교목으로 동아시아, 북아메리카 및 유럽 등지에 많이 분포되어 있으며 높이 35m, 직경 2m에 달하고 정원 조경나무와 가로수로 널리 재배하고 있다. 또한 메타쉐콰이어나무의 심재가 홍갈색과 흰색을 지니며 유연한 재질 등 특성을 겸비하기 때문에 가구재, 건축재, 선박재 및 인테리어 등 산업용으로 많이 활용되고 있다. 조리된 식품의 품질을 유지시키기 위한 목적으로 사용된 천연소재 중의 하나로 알려져 있다.

메타세콰이어나무에는 taxodone, taxoquinone, metasegylptorin A, metasequoia acid C, 2R-hydroxy-8, 15-isopimaradien-18-oic acid, (-)-acora-2,4,8-trien-15-oic acid, norlignans, catechin류와 같은 폴리페놀성 성분 등이 함유되어 있다⁷⁻¹⁰⁾. 현재까지 메타세콰이어나무에 대한 연

[†]Corresponding author: Younsook Shin (yshin@jnu.ac.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-2/2015-6/142-148

구로는 항균활성, 항산화 및 항피부진균 작용, 항진균 작용 등과 같은 여러 가지 생리활성에 대한 연구가 시도되고 있다^{7,8,11,12}.

메타쉐콰이어나무 열매의 화학성분으로는 플라보노이드와 탄닌을 갖고 있을 뿐만 아니라 총 페놀성 화합물, 무기성분의 칼슘(Ca), 칼륨(K), 인(P) 등 물질도 함유하며 이 밖에 아미노산의 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid) 및 프롤린(proline) 등이 함유되는 것을 알려져 있어서 메타쉐콰이어 열매의 추출물은 라디칼 소거활성이 있으며 항산화력과 환원력을 지녀 기능성식품 소재로 활용되고 있는 것을 알 수 있다^{8,12}.

본 연구에서는 메타쉐콰이어나무 열매로부터 추출한 색소를 이용하여 면섬유에 대한 염색성을 조사하였으며, 새로운 염제로서의 가능성을 검토하고자 하였다. 이를 위하여 메타쉐콰이어나무 열매 색소를 분말화하였으며, UV-Vis 및 FT-IR 분석에 의해 색소의 특성을 확인하였다. 염색성을 조사하기 위해 색소 농도, 염색 시간 및 온도, pH 등의 염색조건이 염착량과 색상에 미치는 영향, 매염제에 따른 염착량과 색상의 변화, 염색한 시료의 견뢰도를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 직물은 KS K 0905에 규정된 정련·표백된 100% 면직물(평직, 직물밀도; 95×86/5cm², 무게; 80g/m², 두께; 0.21mm)을 사용하였다.

메타쉐콰이어나무 열매는 광주광역시 소재의 전남대학교 캠퍼스 내에서 2014년 4~5월 사이에 채취하여 서늘한 곳에 2~3주 건조하여 꼭지를 제거하고 사용하였다.

사용한 매염제의 종류는 5종이며 Table 1과 같다. pH 조절에 사용한 수산화나트륨(NaOH)과 아세트산(acetic acid)은 시약 1급 그대로 사용하였다.

Table 1. Mordants used in this study

No	Name	Chemical structure	Code
1	Aluminium ammonium sulfate	Al ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄)SO ₄ ·24H ₂ O	Al-1
2	Aluminium potassium sulfate	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Al-2
3	Cupric sulfate	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Cu
4	Iron(II) sulfate	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe-1
5	Iron(II) lactate hydrate	C ₅ H ₁₀ FeO ₆	Fe-2

2.2 색소 추출 및 분말화

메타쉐콰이어나무 열매 100g에 증류수 1000mL을 가하여 100℃에서 60분간 추출하였다. 추출액은 60℃에서 여과·휘발·건조하여 분말화하였으며, 수율은 약 0.5%이었다.

2.3 UV-Vis 분광분석

제조한 분말염료의 수용액의 흡광도와 흡광스펙트럼을 UV-VIS spectroscope(Agilent 845, Agilent Technologies, Waldbronm, Germany)를 사용하여 측정하여 비교하였다.

2.4 FT-IR 분석

메타쉐콰이어나무 열매 추출물을 얻은 색소의 특성을 분석하기 위해 FT-IR(Fourier Transform Infrared, Fourier Spectrophoto Spectrum 400, UK)분석을 KBr pellet 방법을 사용하였다.

2.5 염색 및 매염처리

염색은 욕비 1:100에서 색소농도, 시간, 온도, pH를 변화시키면서 적외선 고압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International, USA)를 사용하여 하였다. 매염처리는 농도 3%(o.w.f.), 40℃, 30분, 욕비 1:50에서 후매염(염색-수제-건조-수제-건조)을 하였다.

2.6 염착량 및 색 특성 측정

색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, Germany)를 사용하여 D65 광원, 10°시야 조건에서 최대흡수파장에서 흡광도로부터 K/S값을 산출하여 염착량을 평가하였다.

색채변화는 CIELAB 표색계에 의한 명도 L*와 색좌표지수 a*, b*를 측정하고, 이로부터 Munsell의 H/V/C 값을 변환하여 사용하였다.

2.7 염색견뢰도 평가

일광견뢰도는 내광시험기(Xenon Test Chamber, Q-Sun Xe-1-b, USA)를 사용하여 카본아크 전류 15~17A, 아크 전압 125~140V, 기계 내 온도는 블랙패널(black panel) 온도계로 측정하여 63±3°C가 되게 하고, 기내습도 50% 이내의 조건에서 20시간 광조사하여 KS K 0218의 방법에 따라 등급을 평가하였다.

세탁견뢰도는 세탁견뢰도기(Laundry-Ometer, Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989의 1A법에 준하여 40±2°C에서 30분간 세탁한 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일(gray scale)과 오염 판정용 스케일(chromatic transference scale)을 사용하여 평가하였다.

마찰견뢰도는 마찰견뢰도 측정기(Crockmeter, Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 준하여 건조와 습윤 상태의 조건에서 각각 10회 마찰시킨 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염판정용 스케일로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 메타쉐콰이어나무 열매 추출 색소의 특성

메타쉐콰이어나무 열매에서 추출한 색소의 특성을 조사하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Figure 1에 제시하였다. 추출한 메타쉐콰이어나무 열매 색소는 3300cm⁻¹ 부근에서 넓은 흡수피크를 보이는데 이는 색소구조에 존재하는 페놀성 -OH의 신축진동이며, 2900cm⁻¹과 2850cm⁻¹은 각각 지방족 -CH₂ 비대칭 및 대칭 신축진동이다¹³. 1700~1200cm⁻¹ 부근에서는 카르복실레이트, 카르복실, 메틸렌, 에스테르 등의 관능기(functional group)가 흡착에 작용하는 것으로 보고되었다^{13,14}.

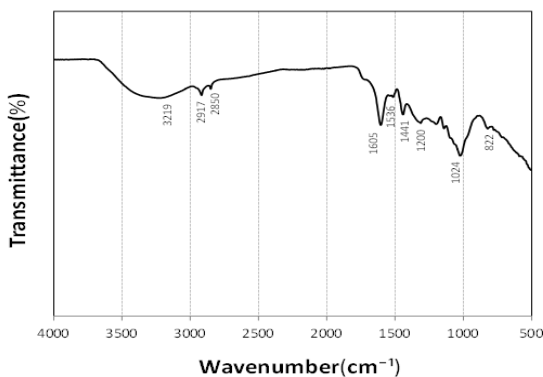


Figure 1. FT-IR spectrum of Metasequoia cone colorant.

Figure 1에서 1605cm⁻¹과 1441cm⁻¹ 부근에서 방향족의 C=C와 C=N의 신축진동, 1200cm⁻¹과 1024cm⁻¹ 부근에서 C-O 신축진동, C-H 굽힘진동, 822cm⁻¹ 부근에서 C-H 신축진동을 나타내고 있다. 이로부터 메타쉐콰이어나무 열매 색소는 -OH, -COOH, -COO(ester)기를 함유하는 것으로 나타났다. 분석 결과는 메타쉐콰이어나무 열매 색소 구조가 가수분해형 타닌 특성밴드와 거의 일치하는 것을 보여줬으며, 가수분해형 타닌은 주로 오배자, 도토리, 오리나무 등에 포함되어 있다^{15,16}.

타닌은 축합형 타닌과 가수분해형 타닌으로 나뉘며 축합형 타닌은 기본구조가 플라반(flavan)이며 -OH기만을 가지고 있는 한편 가수분해형 타닌에는 gallotannin, ellagitannin 등이 있으며 화학구조 내에 반응기로서 -OH, -COOH기 및 -COO(ester)기를 포함하고 있다¹⁷.

Figure 2는 메타쉐콰이어나무 열매 색소 수용액의 UV-Vis 흡수스펙트럼이다. 추출 색소 수용액은 자외선 영역에서 350nm를 포함한 다수의 피크를 포함하여 가시광선 영역에서 400nm, 450nm의 피크 등 넓은 파장 범위에서 흡광도를 보인다. 넓은 파장 영역에서의 복잡한 흡수 패턴은 이 색소가 많은 페놀성 수산기를 갖는 수용성을 띤 다양한 타닌 혼합물임을 시사한다. 가시영역에서의 UV-Vis 흡수스펙트럼은 400nm에서 주 흡수피크를 나타내고 있어 이후 염착량 측정은 최대흡수파장인 400nm에서 행하였다.

3.2 염색조건이 염착량에 미치는 영향

Figure 3은 메타쉐콰이어나무 열매 색소 농도에 따른 염착량, K/S값을 측정한 결과이다. 색소 농도가 증가함에 따라 K/S값이 완만하게 증가하다가 3% (o.w.b.) 이후 큰 변화를 보이지 않았다. 메타쉐콰이어나무 열매 색소에 대한 면섬유의 친화력은 크지 않은 것으로 나타났다. 염색에 사용한 색소수용액은 pH 4.7

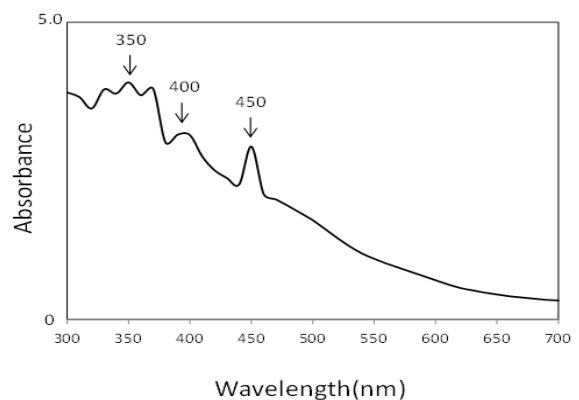


Figure 2. UV-Vis absorption spectrum of Metasequoia cone colorant.

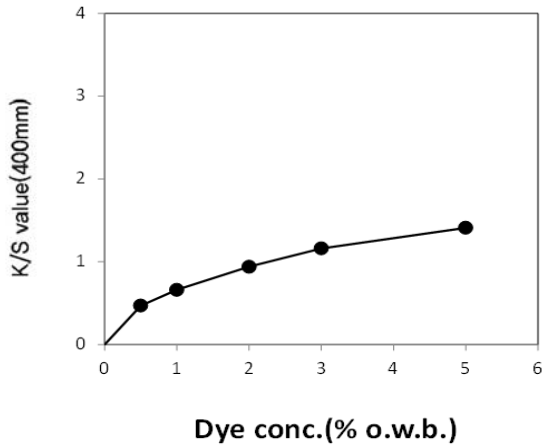


Figure 3. Effect of concentration on the dye uptake of cotton fabric(100°C, 60min).

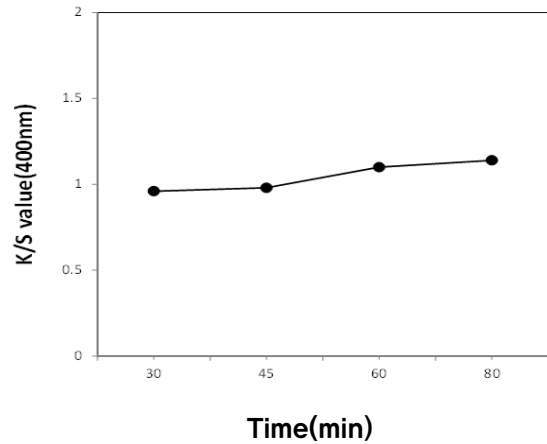


Figure 4. Effect of dyeing time on the dye uptake of cotton fabric(3% o.w.b., 100°C).

로 산성이었다.

Figure 4는 3%(o.w.b.) 색소농도로 100°C에서 염색할 때 염색시간에 따른 염착량 변화를 나타낸 것이다. 30분 이전에 염착이 거의 이루어지고 그 이후는 미미하게 증가하다가 60분 이후에는 변화를 보이지 않는다. 이로부터 메타쉐콰이어나무 열매 색소의 면섬유에 대한 염착은 60분 정도가 적당함을 알 수 있었다.

Figure 5는 3%(o.w.b.), 60min의 조건에서 염색온도에 따른 염착량의 변화이다. 60°C 이후에는 온도에 따라 염착량은 거의 변화가 없다가 90~100°C 범위에서 약간 증가하였다. 이로부터 메타쉐콰이어나무 열매 색소에 대한 면섬유의 염색온도는 100°C가 적당한 것으로 판단된다. 일반적으로 염액의 온도가 상승하면 섬유 분자간격이 넓어지고 색소의 분자운

동이 활발해져 염착량이 증가하지만, 면섬유에서는 온도에 의해 영향을 크게 받지 않고 염료와 섬유표면과의 전기적인 상호작용의 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

Figure 6은 3%(o.w.b.), 100°C/60min의 조건에서 pH에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. pH는 3.5, 4.7, 6, 7, 9로 변화를 주었는데 메타쉐콰이어나무 열매 색소는 pH 3.5의 염액에서 최고의 K/S값을 나타내었으며, 그 이후 pH가 증가함에 따라 K/S값이 감소하는 경향을 보였다. 이는 알칼리조건에서 메타쉐콰이어나무 열매 색소의 음이온과 음이온으로 하전된 면섬유가 전기적 반발을 일으키기 때문으로 사료된다¹⁵⁾. 한편 산성조건으로 갈수록 염착량이 증가하는 이유는 -COOH, -OH를 가진 타닌과 셀룰로오스의 -OH 간의 수소결합이 증

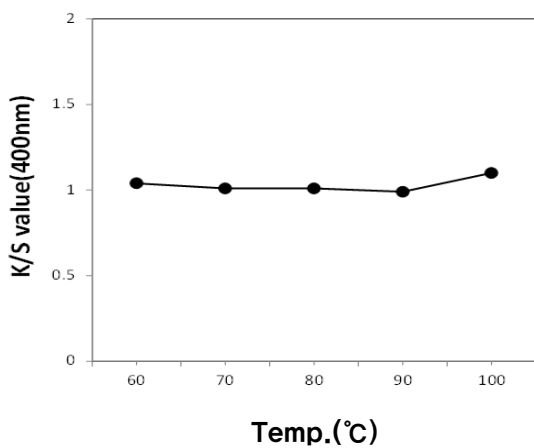


Figure 5. Effect of dyeing temperature on the dye uptake of cotton fabric(3% o.w.b., 60min).

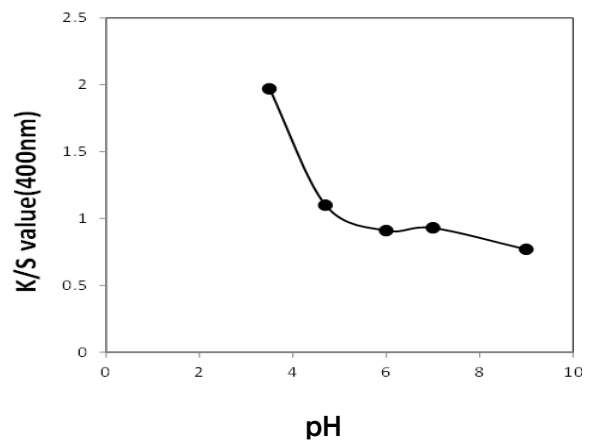


Figure 6. Effect of pH on the dye uptake of cotton fabric(3% o.w.b., 100°C/60min).

가하기 때문이다. 이로부터 면섬유에 대한 메타쉐콰이어 나무 열매 색소의 염착이 이온결합 아닌 수소결합에 의한 것임을 알 수 있다¹⁸⁾. 즉 메타쉐콰이어 나무 열매 추출색소는 셀룰로오스섬유에 비해 단백질섬유에 대한 친화력이 더 높을 것으로 예측된다.

이상과 같은 실험 결과를 고려하여 이후 염색은 메타쉐콰이어 나무 열매 색소 농도 3%(o.w.b.), 염색시간 60분, 염색온도 100℃에서 pH를 조정하지 않고 그대로 약산성 조건(pH 4.7)에서 행하였다.

3.3 매염제 종류에 따른 염착량과 색상의 변화

매염제는 섬유에 대한 친화력이 부족하여 직접 섬유에 염색이 잘 안 되는 염료를 섬유와 결합시켜 염착성과 견뢰도를 높여 주는 역할을 하며, 매염제의 종류에 따라 색상의 변화를 얻을 수 있다. Al, Cu, Fe 등 매염제는 금속원자와 안정된 배위결합을 형성해 섬유와 염료사이의 친화력이 없거나 친화력이 극히 적은 염제에 염색하면 색소 착화합물(lake)이 형성되어 피염물의 염색견뢰도 증진 및 색상의 다양성을 꾀할 수 있다¹⁸⁾.

Figure 7은 메타쉐콰이어 나무 열매 색소 농도 3% (o.w.b.)로 염색한 후, 40℃, 30분, 욕비 1:50의 조건에서 후매염(염색-수세-건조-매염-수세-건조)한 결과이다. 매염제 종류에 관계없이 모두 염착량이 증가하였으며,

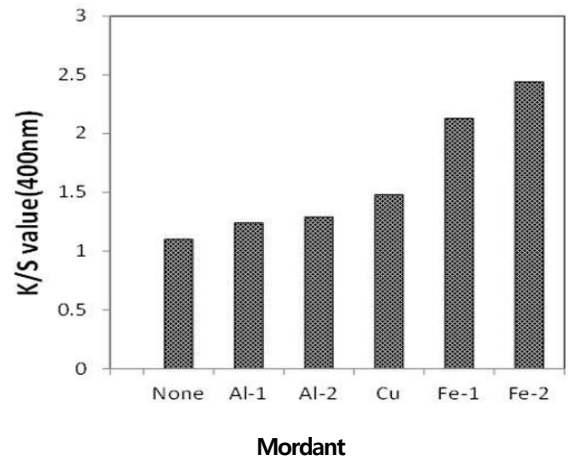


Figure 7. Effect of post-mordanting on the dye uptake of cotton fabric.

특히 철(Fe)로 매염한 경우 가장 높은 K/S 값을 나타내었다. 두 철매염제 중 C₅H₁₀FeO₆(Fe-2)의 경우에 K/S값의 증가가 더 높았다. 이로부터 면섬유와 매염제 사이의 친화력이 면섬유와 메타쉐콰이어 나무 열매 색소 사이의 친화력보다 크다고 볼 수 있다. 메타쉐콰이어 나무 열매 색소에 대한 면섬유 염색에서 매염처리에 의해 염착량 증진 효과는 큰 것으로 나타

Table 4. Color coordinates of the dyed cotton fabrics with post-mordanting

Mordant	H	V/C	L*	a*	b*	Dyed samples
Un-mordanted	4.9YR	6.9/2.6	69.90	7.97	12.46	
(Al ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄)SO ₄ ·24H ₂ O	9.7YR	6.9/2.5	70.04	4.50	15.83	
AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	9.5YR	6.9/2.7	69.65	5.08	16.75	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	9.9YR	6.6/2.7	67.45	4.85	16.58	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.8Y	5.2/0.7	53.21	1.12	4.41	
C ₅ H ₁₀ FeO ₆	9.5YR	4.9/0.6	50.58	1.35	3.89	

Table 5. Colorfastness of the dyed cotton fabrics

Mordant	Washing			Rubbing		Light fastness (20hr)
	Color change	Stain		Dry	Wet	
		First	Second			
Un-mordanted	3/4	5	5	4	4	3/4
(Al ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) SO ₄ ·24H ₂ O	4	5	5	5	4	4
AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	4	5	5	4	4/5	3/4
CuSO ₄ ·5H ₂ O	3/4	5	5	3/4	5	4
FeSO ₄ ·7H ₂ O	3/4	5	5	3	4	2
C ₅ H ₁₀ FeO ₆	3	5	5	4/5	4	2

났다.

Table 4에 매염처리 후 색상변화 결과를 제시하였다. 염색 후 매염한 시료의 색상(H)은 Y계열인 철(FeSO₄·7H₂O)매염 시료를 제외하고 그 밖에는 모두 YR 계열이었다. 육안으로 관찰했을 때 무매염 시료는 핑크베이지색이고 알루미늄 매염한 두 시료와 구리 매염한 시료는 베이지색을 나타내었다. 철 매염한 두 시료는 채도(C)값이 0.6-0.7로 매우 낮아 무채색에 가까운 어두운 회갈색을 나타내었다.

3.4 염색견뢰도

견뢰도 측정을 위한 시료의 염색 조건은 메타쉐콰이어 나무 열매 색소농도 3%(o.w.b.), 100℃, 60분, 욕비 1:100이며, 후매염한 시료의 견뢰도 측정 결과는 Table 5에 제시하였다.

세탁견뢰도는 무매염과 매염시료에 상관없이 모두 5등급으로 매우 좋은 결과를 나타내었다.

마찰견뢰도는 건조 상태에서 철(Fe-1) 매염시 3등급으로 매우 낮게 나타났으며, 구리 매염시 3/4등급, 무매염과 알루미늄(Al-2)매염시 모두 4등급, 철(Fe-2) 매염시 4/5등급, 알루미늄(Al-1)매염시 5등급으로 우수한 결과를 보인다. 습윤 상태의 마찰견뢰도는 알루미늄(Al-2)매염과 구리 매염시 4/5와 5등급으로 우수하였으며, 그 외는 모두 4등급으로 나타났다.

일광견뢰도는 무매염과 알루미늄(Al-2)매염시 모두 3/4등급이 비슷하며 알루미늄(Al-1)매염과 구리 매염시 4등급이었지만 철 매염한 두 시료는 모두 2등급으로 가장 낮은 견뢰도를 나타냈다. 종합적으로 메타쉐콰이

어 열매 색소에 대한 면섬유의 견뢰도는 일광견뢰도를 제외하고는 대체적으로 우수하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 천연염재 개발을 위해 메타쉐콰이어 나무 열매의 활용가능성을 검토했다. 메타쉐콰이어 나무 열매 색소의 특성을 조사하기 위해 UV-Vis와 FT-IR을 분석하였으며, 염색성을 살펴보기 위해 염색 조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량, 색상 및 견뢰도에 미치는 영향을 조사하였다.

메타쉐콰이어 나무 열매 색소는 400nm, 450nm에서 흡수피크를 보였으며, 가수분해형 탄닌을 함유하는 것으로 판단된다. 메타쉐콰이어 나무 열매 색소에 대한 면섬유의 친화력은 낮은 편이었고, pH 3.5에서 최대 염착량을 보였으며 색상은 YR 계열로 나타났다. 매염제 종류에 관계없이 염착량이 모두 증가하였으며, 특히 철(C₅H₁₀FeO₆)매염시 무매염 시료보다 염착량이 2배 이상의 차이를 나타냈다. 색상은 철(FeSO₄·7H₂O)매염한 시료가 Y 계열을 나타내었고 그 외는 YR 계열이었다. 세탁견뢰도는 매우 우수하여 5등급을 나타내었다. 마찰과 일광견뢰도는 이염과 변퇴색을 나타내었으며, 매염처리에 의해 세탁, 마찰과 일광견뢰도가 무매염시보다 증진효과가 있으나 철매염의 경우 일광견뢰도가 2등급으로 낮았다. 메타쉐콰이어 나무 열매의 새로운 염재로서의 유효성을 판단하기 위해서는 다른 종류 섬유, 특히 단백질 섬유에 대한 적용연구가 필요하다고 본다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(BK21 플러스사업, S13HR15D0801).

References

1. Y. Shin and Y. K. Cho, Dyeing Properties of Cotton Fabric with Pomegranate Colorants and Antimicrobial Properties, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **25**(3), 577(2001).
2. M. Choi, Y. Shin, and D. I. Yoo, Evaluation of Hair-Dyeing by Using *Rubus coreanus Miquel* Sludge, *Fibers and Polymers*, **14**(12), 2032(2013).
3. Y. H. Park and Y. J. Nam, The Antibacterial Activity and Deodorization of Fabrics Dyed with Lithospermi Radix Extract, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **27**(1), 60(2003).
4. Y. Shin, M. Choi, and D. I. Yoo, Eco-friendly Indigo Reduction using Bokbunja(*Rubus coreanus Miquel*) Sludge, *Fashion and Textiles*, **1**, 6(2014).
5. M. Choi, D. I. Yoo, and Y. Shin, Preparation of Lip Balm Utilizing Functionalities of Colorants Extracted from Marine Algae, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 124(2014).
6. H. Lee and E. Kang, Dyeing of Cotton Fabrics using Residual Parts of Cultivated *Pteridium aquilinum*, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 53(2014).
7. V. K. Bajpai and S. C. Kang, Antibacterial Abietane-type Diterpenoid, Taxodone from *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu., *J. Bioscience*, **35**(4), 533(2010).
8. V. K. Bajpai, M. K. Na, and S. C. Kang, The Role of Bioactive Substance in Controlling Foodborne Pathogens Derived from *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu., *Food and Chemical Toxicology*, **48**(7), 1945(2010).
9. L. B. Dong, J. He, Y. Y. Wang, X. D. Wu, X. Deng, Z. H. Pang, G. Xu, L. Y. Peng, Y. Zhao, Y. Li, X. Gong, and Q. S. Zhao, Terpenoids and Norlignans from *Metasequoia glyptostroboides*, *J. Natural Products*, **74**(2), 234(2011).
10. W. Feucht, D. Treuter, and J. Polster, Flavanol Binding of Nuclei from Tree Species, *Plant Cell Reports*, **22**(6), 430(2004).
11. V. K. Bajpai, J. I. Yoon, and S. C. Kang, Antioxidant and Antidermatophytic Activities of Essential Oil and Extracts of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu., *Food and Chemical Toxicology*, **47**(6), 1355(2009).
12. V. K. Bajpai, A. Rahman, and S. C. Kang, Chemical Composition and Antifungal Properties of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu., *Industrial Crops and Products*, **26**(1), 28(2007).
13. A. N. Sa, H. J. Choi, and J. S. Lee, Dyeing Properties and Functionalities of *Alnus japonica* Bark and Heartwood Extracts, *Textile Science and Engineering*, **50**(5), 283(2013).
14. H. Y. Lee, C. Jeon, K. J. Lim, K. C. Hong, J. E. Lim, B. S. Choi, N. W. Kim, J. E. Yang, and Y. S. Ok, Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions onto Chemically Modified Rice Husk and Sawdust from Aqueous Solution, *Korean J. Environmental Agriculture*, **28**(2), 158(2009).
15. S. Bai, The Mordant Effects Used by Natural Tannin Dyed with Lac Powder: Tara and Myrobalan, *J. Fashion Business*, **18**(4), 114(2014).
16. Y. J. Noh and S. H. Lee, Natural Dyeing of Soybean Protein Fabrics -Gallnut-, *Fashion and Text. Res. J.*, **16**(3), 462(2014).
17. K. C. Pang, M. S. Kim, and M. W. Lee, Hydrolyzable Tannins from the Fruits of *Rubus coreanus*, *Kor. J. Pharmacognosy*, **27**(4), 377(1996).
18. Y. Shin and Y. J. Oh, Dyeing of Cotton with Rosemary Extract, *J. Kor. Clothing and Textiles*, **26**(3), 485(2002).