

치자, 녹차, 석류껍질을 활용한 박테리아 셀룰로오스 섬유소재의 염색성과 단백질 전처리의 영향

황예림 · 김현진* · 김혜림**†

숙명여자대학교 의류학과, *한국생산기술연구원 인간중심생산기술연구소 섬유솔루션 부문,
**숙명여자대학교 의류학과/숙명여자대학교 창의융합연구소

Dyeing Properties of Bacterial Cellulose Fabric using *Gardenia Jasminoides*, Green Tea, and Pomegranate Peel, and the Effects of Protein Pretreatment

Yerim Hwang · Hyunjin Kim* · Hye Rim Kim**†

Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung Women's University

*Textile Innovation R&D Department, Smart Textronics Center, Korea Institute of Industrial Technology

**Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung Women's University/

Research Institute for Creativity and Convergence, Sookmyung Women's University

Received December 29, 2023; Revised February 20, 2024; Accepted February 29, 2024

Abstract

The aim of this study was to impart color to bacterial cellulose (BC) fabric using various natural plant-based dyes-namely, *gardenia jasminoides*, green tea, and pomegranate peel. A protein pretreatment was also applied to improve the BC fabric's dyeability and mechanical properties. The BC fabric's dyeing and mordanting conditions when using plant-based natural dyes were determined by changes in the K/S values. The dyeability of BC samples dyed with green tea or pomegranate peel improved when they were pretreated with soy protein isolate (SPI) prior to dyeing. Moreover, the SPI pretreatment was efficient in improving the BC fabric's tensile strength and flexibility. This study proposes a method for dyeing BC fabric that uses plant-based natural dyes and confirms the effects of the protein pretreatment on the fabric's dyeability and durability.

Key words: Bacterial cellulose, *Gardenia jasminoides*, Green tea, Pomegranate peel, Protein pretreatment; 박테리아 셀룰로오스, 치자, 녹차, 석류껍질, 단백질 전처리

I. 서 론

박테리아 셀룰로오스(Bacterial cellulose, BC)는 *Glucanacetobacter xylinus*, *Acetobacter xylinum*와 같은 박테리아가 포도당 잔기를 선형 β -(1,4)-glucan 사슬로 중합하고 결정화하여 합성되는 3차원 나노 구조의 셀

룰로오스 소재이다(Czaja et al., 2007). BC는 포도당, 효모추출물과 같은 천연물질을 탄소원과 질소원으로 활용하여 생산되며, 리그닌, 헤미셀룰로오스를 함유하지 않는 고순도의 셀룰로오스 물질로, 불순물 제거를 위한 공정이 필요하지 않다(Song et al., 2020). 이처럼 BC는 생산 및 후처리 공정에서 유해한 화학물질이 사용되지 않고, 폐기시 생분해성이 있어 친환경적이다(Kim et al., 2021a). 또한 성형성이 우수하여 원하는

†Corresponding author

E-mail: khyerim@sookmyung.ac.kr

형태로 배양이 가능하고, 부직포(nonwoven) 상태로 생산되는 장점이 있다(Song et al., 2020). 특히 BC는 건조 시 천연가죽과 유사한 외관적 형태를 가지고 있어, 의류 산업 분야에서는 가죽을 대체할 수 있는 소재로 제안되고 있다(Fernandes et al., 2021).

본 연구는 가죽 대체재로서 사용가능한 BC 소재의 친환경성을 고려하여, BC의 천연염색을 제안하고자 한다. BC는 3차원 나노 구조로 인해 표면적이 넓고, 다공성이 우수하다(Torres et al., 2019). 또한 팽윤 과정을 거치면 BC 나노 구조 사이의 공간이 넓어져 염료가 침투하기 용이하므로, 염료를 물리적으로 흡착하는 방식으로 염색이 가능하다(Song et al., 2018). BC에 색상을 부여한 선행연구로는 화학염료를 사용한 BC의 염색, 커피 부산물 및 미생물 기반 색소를 활용한 BC의 염색, 라카아제의 도입을 통한 BC의 페놀계 천연염색 등이 보고되었으며, 이상의 선행연구에서는 염색 방법 또는 염료에 따른 BC의 염색성 및 염색견뢰도를 평가하였다(Amorim et al., 2022; Kim et al., 2021a; Kim & Kim, 2022; Shim & Kim, 2019).

본 연구에서는 BC에 천연염재로서 염색성이 연구 보고된 바 없는 치자(*Gardenia jasminoids*), 녹차(*Green tea*), 석류껍질(*Pomegranate peel*)을 활용해 BC에 색상을 부여하고자 한다. BC에 치자를 적용한 선행연구는 항균성과 약물전달 효과에 대한 목적으로(Abba et al., 2019; Lee et al., 2011), 석류껍질을 적용한 선행연구는 BC의 소수성 부여를 목적으로 연구 보고되었다(Da Silva Jr. et al., 2022). 또한 BC에 녹차를 염재로서 염색성을 평가한 연구는 보고된 바 없다. 따라서 치자, 녹차, 석류껍질을 BC에 적용 시 BC의 색상변화에 대한 연구가 필요하다.

BC는 염색 중 BC의 수산기가 약한 음이온으로 하전되므로, 음이온성을 띠는 천연염료와 전기적 반발력이 발생되어 염색성이 저하될 수 있다. 또한 천연염색한 BC는 습윤 상태에서 염색견뢰도가 저하되는 단점이 있으므로, 이를 보완할 수 있는 추가적인 공정이 필요하다(Abba et al., 2019).

따라서 본 연구에서는 BC에 단백질 전처리를 도입하고자 한다. 셀룰로오스 섬유는 단백질 개질을 통해 셀룰로오스 섬유 표면에 아미노기(NH₂)가 도입되어 양전하를 띠므로, 음이온인 천연염료와의 이온결합을 통해 염색성이 향상될 수 있는 것으로 보고되었다(Lee & Jang, 2019). 또한 BC는 단백질 전처리에 의해

인장강도, 형태안정성 등 물리적 특성도 함께 향상되는 것으로 보고되고 있다(Kim et al., 2021b; Wang et al., 2017). 이에 본 연구에서는 Kim et al.(2021b)과 Kim and Kim(2023)의 선행연구에서 확립된 단백질 전처리 조건을 적용하여 대두 단백질(Soy protein), 우유 단백질인 나트륨(Casein sodium salt), 버섯 파우더(Mushroom powder)로 BC를 전처리하고, BC의 염색성 향상 여부 및 물리적 특성에 미치는 영향을 확인하고자 한다.

따라서 본 연구의 목적은 첫째, 치자, 녹차, 석류껍질을 BC에 천연염재로 적용시 염색 및 매염 조건이 염색성에 미치는 영향을 검토하고자 한다. 둘째, 단백질 전처리가 BC의 염색성과 물성에 미치는 영향을 검토하고자 한다. 또한 염색한 BC의 의류용 섬유소재로서의 활용성을 확인하기 위해 염색견뢰도를 평가하고자 한다.

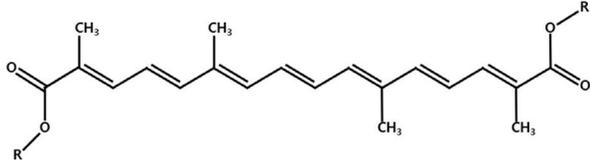
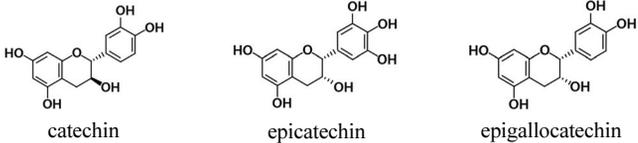
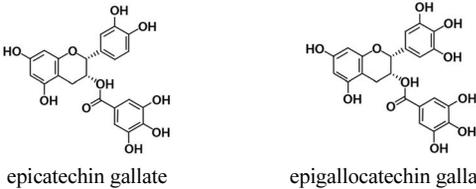
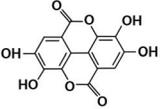
II. 실험 방법

1. 시료 및 시약

BC는 시판 중인 SCOBY(Symbiotic culture of bacteria and yeast, Fermentaholics, USA)를 구매하여 배양하였다. BC 배양 시 글루코스(Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 펩톤(BD Bioscience, San Jose, USA), 효모 추출물(BD Bioscience, San Jose, USA)을 탄소원 및 질소원으로 사용하였다. BC의 세척 및 표백 시 수산화나트륨(NaOH, 98.0%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 아세트산(C₂H₄O₂, 99.0%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 과산화수소(H₂O₂, 34.5%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea)를 사용하였다.

염재는 분말 형태의 치자(Garunara Co., Korea), 녹차(Daehandaup Co., Korea), 석류껍질(Bixa Botanical, India)을 구매하여 사용하였다. 각 천연염재에 함유된 색소성분은 <Table 1>과 같다. 황산알루미늄갈륨(AlK(SO₄)₂, 99.2%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 황산구리(II)(CuSO₄·5H₂O, 99.0%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea), 황산철(II)(FeSO₄·7H₂O, 98.0~102.0%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea)를 사용하여 매염하였다. 단백질 전처리 시, 분리대두 단백질(Herbseoul Co., Korea), 카제인(Sigma-Aldrich, MO, USA), 표고버섯 가루(The Yeondu Co., Korea)를 사용하였다.

Table 1. Chemical structure of *gardenia jasminoides*, green tea, and pomegranate peel

Natural dye	Colorant	Chemical structure
<i>Gardenia jasminoides</i>	Crocin	 <p>R: C₁₂H₂₂O₁₁, gentiobiose</p>
Green tea	Catechin	 <p>catechin epicatechin epigallocatechin</p>
		 <p>epicatechin gallate epigallocatechin gallate</p>
Pomegranate peel	Ellagic acid	

Crocin: Adapted from Cho et al. (1998); Catechin: Adapted from Shin and Choi. (1999a); Ellagic acid: Adapted from Shin and Cho (2001a)

물성 평가 시, 건조 상태의 BC와 유사한 두께를 갖도록 필할된 미처리 소가죽(Seoul, Korea)을 비교군으로 사용하였다.

2. 실험 방법

1) BC의 생산

BC는 Han et al.(2019)의 방법에 따라 배양하였다. BC의 배양은 SCOBY 무게 대비 액비 1:7(w/v)의 Hestrin and Schramm(HS) 배양액에 SCOBY를 넣고 27±2°C에서 10일간 정치 배양하였다. BC의 배양에 사용한 HS 배양액의 조성은 글루코스 20g/L, 펩톤 5g/L, 효모 추출물 5g/L이다. 배양된 BC의 전처리(세척, 팽윤, 표백)는 Han et al.(2019)와 Song et al.(2017)의 방법에 따라 진행하였다. BC의 세척은 액비 1:5(w/v)의 증류수에 BC를 넣고 10분간 끓여 세척하였다. BC의 팽윤은 8%(v/v) 수산화나트륨 용액(액비 1:5(w/v))에 BC를 넣고, ultrasonic bath(WUC-D10H, DAIHAN Scien-

tific Co., Korea)에서 30°C, 40kHz, 30분간 처리 후 pH 3의 아세트산 용액(액비 1:5(w/v))에 BC를 넣고, water bath(BS-31, JEIO TECH Co., Korea)에서 50°C, 90rpm으로 90분간 처리하였다. BC의 표백은 0.5%(w/v) 과산화수소 용액(액비 1:5(w/v))에 BC를 넣고 water bath에서 90°C, 80rpm으로 60분간 처리하였다. 전처리 과정을 거친 BC는 이후 Original BC로 명명하였다.

2) 염액의 추출

염액은 증류수(액비 1:5(w/v))에 각 염재를 1~10%(w/v) 첨가하여 추출하였다. 치자 염액은 30°C에서 60분간 교반하여 추출한 염액을 감압 여과하여 사용하였다. 녹차와 석류껍질 염액은 80~90°C에서 60분간 교반하여 추출한 염액을 감압 여과하여 사용하였다.

3) BC의 단백질 전처리

단백질 전처리는 Kim et al.(2021b)과 Kim and Kim (2023)의 방법으로 하였다. 단백질 용액은 액비 1:10

(w/v)의 증류수에 대두 단백질 20%(o.w.f.), 버섯 단백질 50%(o.w.f.), 우유 단백질 50%(o.w.f.)을 각각 첨가하고 ultrasonic bath에서 30°C, 40kHz, 30분간 처리하여 제조하였다. 단백질 용액의 변성은 1N 수산화나트륨 용액을 사용하여 각 단백질 용액의 pH를 10으로 조정된 뒤, water bath에서 80°C, 20분, 80rpm으로 처리하였다. BC의 단백질 전처리를 위해 변성한 단백질 용액에 Original BC를 넣고 ultrasonic bath에서 30°C, 40 kHz, 30분 동안 처리한 후, water bath에서 30°C, 80 rpm, 1시간 동안 처리하였다.

4) 염색 및 매염

BC의 염색 시, 1, 3, 5, 7, 10%(w/v)의 농도로 추출한 염액(액비 1:5(w/v))에 Original BC를 넣고, 염색 온도(30~90°C), 염색 시간(10, 30, 60, 90min), 염액의 pH(pH 3, 5, 7, 9) 조건을 변화시켜 water bath에서 80rpm으로 염색하였다. 매염은 선매염, 동시매염, 후매염으로 진행하였으며, 매염제 농도는 Al 3%(o.w.f.), Cu 2%(o.w.f.), Fe 1%(o.w.f.)으로 각각 water bath에서 40°C, 80rpm, 20분간 처리하였다. 동시매염은 염색 시 염액에 매염제를 추가하여 매염을 진행하였다. 이후 염색 및 매염한 BC는 강제순환건조기(OF-22GW, JEIO TECH CO., Korea)에서 160°C, 5분간 큐어링 후, 30°C, 24시간 동안 텐터에 고정하여 건조하였다.

5) 염착량 및 표면색 측정

염착량과 표면색은 분광광도계(CM-2600d, Konica Minolta Sensing, Inc., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 염착량은 염색된 BC의 표면 반사율을 측정한 후, Kubelka-Munk식을 사용하여 K/S값을 산출하였다. 표면색은 CCM을 사용하여 Munsell의 표색계 변환법으로 색의 삼속성인 색상(H), 명도(V), 채도(C)를 구하였다. CIE Lab 색차에 의하여 L^* , a^* , b^* 값을 측정하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \dots \text{Eq. 1.}$$

K : Absorption coefficient
S : Scattering coefficient
R : Reflectance coefficient

6) FT-IR 분석

염색 및 단백질 전처리한 BC의 화학적 구조는

FT-IR 분광기(Nicolet IS50, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 사용해 분석하였으며, 주파수 4,000~650 cm^{-1} 에서 4 cm^{-1} 의 해상도로 스캔하였다. 측정된 스펙트럼은 OMNIC 프로그램(OMNIC Series Software, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA)을 사용하여 분석하였다.

7) 물성 평가

인장강도는 ISO 13934-2:2014(Tensile properties of fabrics – Part 2: Determination of maximum force using the grab method)규격을 기준으로 하였으며, 5×10(cm)의 크기로 시험편의 사이즈를 변형하여 측정하였다. 인장 압축 시험기(HZ-1007A, MMS TECH, Korea)를 사용하였으며, 각 샘플별로 5회 측정 후 평균값을 계산하였다.

유연성은 ISO 17235:2015(Leather – Physical and mechanical tests – Determination of softness) 규격을 기준으로 하여 측정하였다. 가죽 유연도 테스터(XB-OTS-TF115, Dongguan Xinbao Instrument Co., Ltd, Dongguan, China)를 사용하였으며, 각 시험편 당 5회 측정 후 평균값을 계산하였다.

8) 염색견뢰도

마찰견뢰도는 KS K ISO 105-X12 규격을 기준으로 하였으며, Crock meter(Sungshin Testing M.C Co, Korea)을 사용하여 건식 마찰 후 각 시험편에 대한 오염 등급을 KS K ISO 105-A03 규격을 기준으로 평가하였다.

드라이클리닝 견뢰도는 KS K ISO 105-D01 규격을 기준으로 하였으며, 드라이클리닝 시험기(Sungshin Testing M.C Co, Korea)를 사용하여 시험 후 각 시료의 변퇴 등급을 KS K ISO 105-A02 규격을 기준으로 평가하였다. 또한 각 시험편에 대한 오염 등급을 KS K ISO 105-A03 규격을 기준으로 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. BC의 염색

본 연구에서는 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 염액 농도, 염색 온도, 염색 시간, 염액의 pH에 따른 염착량을 측정하여 적정 염색조건을 확인하고자 하였다.

1) 염액 농도에 따른 염착량

<Fig. 1>은 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC의 염색 시, 염액 농도에 따른 염착량의 변화를 K/S값으로 나타낸 결과이다.

BC의 치자 염색 시 염액 농도가 1%(w/v)에서 3%(w/v)로 증가함에 따라 염착량이 1.5배 증가하였으며, 10%(w/v)일 때 1%(w/v)에 비하여 1.8배 증가하여 최대 K/S값이 나타났다. BC의 녹차 염색 시에는 염액 농도가 1%(w/v)에서 3%(w/v)로 증가함에 따라 염착량이 2.5배 증가하였으며, 10%(w/v)일 때 1%(w/v)에 비하여 염착량이 3.4배 증가하여 최대 K/S값이 나타났다. BC의 석류껍질 염색 시에는 염액 농도가 1%(w/v)에서 3%(w/v)로 증가함에 따라 염착량이 1.1배 증가하였으며, 10%(w/v)일 때 1.3배 증가하여 최대 K/S값이 나타났다.

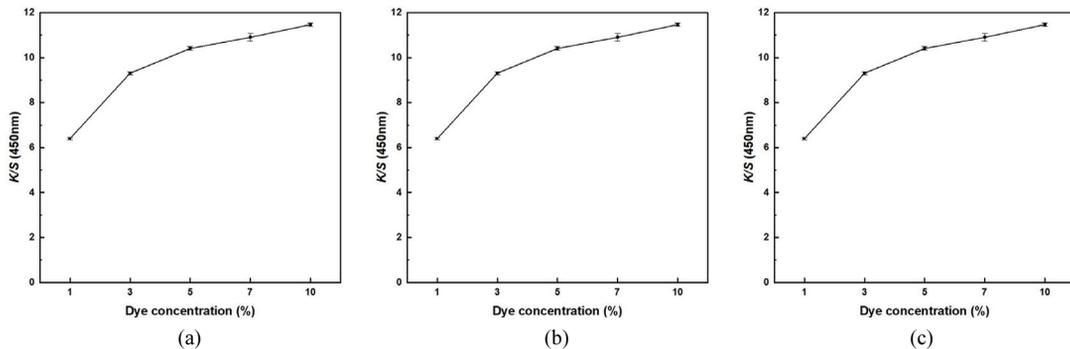
BC는 미세한 섬유구조로 인해 넓은 표면적을 가지므로, 표면에 많은 수산기를 가지고 있다(Gelin et al., 2007). 치자, 녹차, 석류껍질의 색소 성분은 각각 크로신(crocin), 카테킨(catechin), 엘라그산(ellagic acid)으로, 이러한 색소 성분에 함유된 수산기와 BC의 수산기 간 활발한 수소결합을 통해 염색이 이루어진 것으로 판단된다. 또한 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC의 염색 시, 수소결합 외에도 BC의 구조적 특성에 기인한 물리적 흡착이 복합적으로 영향을 미친 것으로 생각된다. 본 연구에서는 염색 전 팽윤 처리를 통해 BC의 미세다공 구조가 확장되었는데, 이로 인해 BC 섬유구조 내부에 색소 성분이 물리적으로 흡착되었을 것으로 사료된다(Abba et al., 2019; Shim & Kim, 2019;

Song et al., 2018). 따라서 염액의 농도가 증가함에 따라 염착량은 지속적으로 증가될 수 있다. 그러나 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 10%(w/v) 농도에서 K/S값이 각각 11.46, 10.32, 10.92로 색상이 진하게 염색되고, 염액 농도 증가에 비해 염착량의 증가가 둔화되므로, 염재 사용량을 고려하여 모든 염료에서 적정 염액 농도를 10%(w/v)로 설정하였다.

2) 염색 온도에 따른 염착량

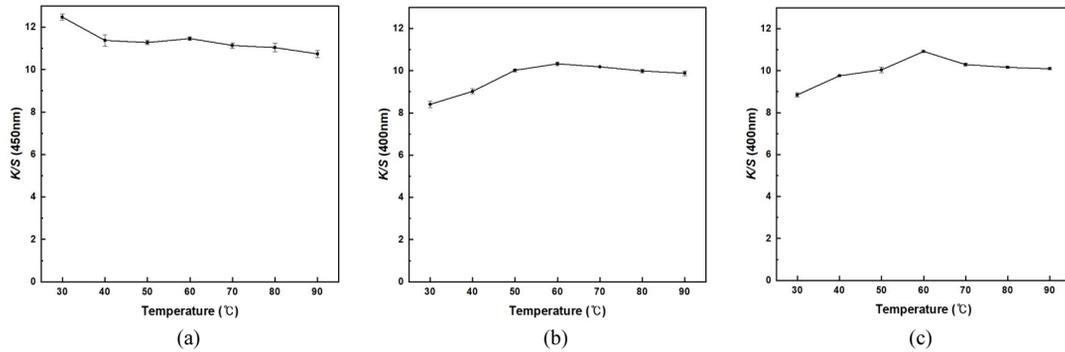
<Fig. 2>는 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC의 염색 시, 염색 온도에 따른 염착량의 변화를 K/S값으로 나타낸 결과이다.

BC의 치자 염색 시 염색 온도가 30°C일 때 가장 높은 K/S값이 나타났으며, 온도가 상승되어도 염착량이 증가하지 않고, 오히려 저하되었다. BC의 녹차 염색 시 염색 온도가 30°C에서 60°C로 상승함에 따라 염착량이 1.2배 향상되었으며, 최대 K/S값이 확인되었다. 이후 온도를 상승시켜도 염착량이 오히려 감소하는 경향이 나타났다. BC의 석류껍질 염색 시 염색 온도가 30°C에서 60°C로 상승됨에 따라 염착량이 1.2배 향상되었으며, 최대 K/S값이 나타났다. 이후 온도를 상승시켜도 염착량이 오히려 감소하는 경향이 나타났다. 이는 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 80°C 이상의 고온에서 섬유소재에 염색을 진행하는 기존의 선행연구와는 반대되는 경향으로, BC의 염색 시에는 상대적으로 저온에서 염색이 가능함을 확인하였다(Cho et al., 1998; Shin & Cho, 2001b; Shin & Choi, 1999b). 이러한 경향은 BC의 구조적 특성에 기인한 것으로 예상된다.



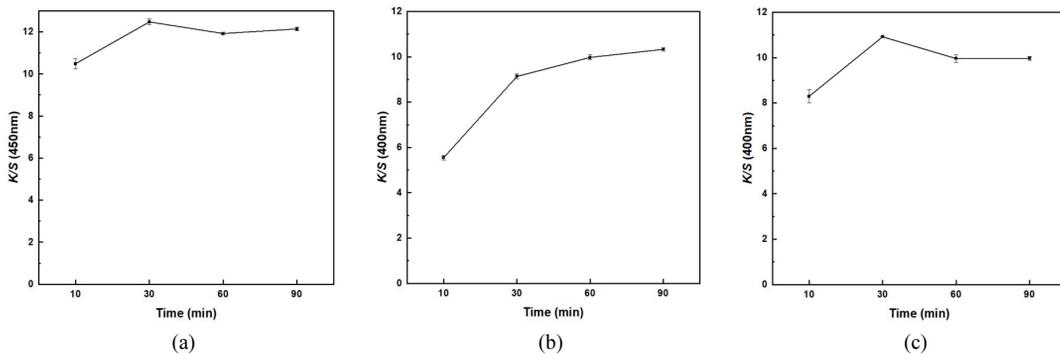
Dyeing conditions: (a) liquor ratio 1:5, 60°C, 30min., pH 3.7; (b) liquor ratio 1:5, 60°C, 90min., pH 5; (c) liquor ratio 1:5, 60°C, 30min., pH 3.7.

Fig. 1. Effect of dyeing concentration on K/S values of BC dyed with (a) *Gardenia jasminoides*, (b) Green tea, and (c) Pomegranate peel.



Dyeing conditions: (a) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 30min., pH 3.7; (b) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 90min., pH 5; (c) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 30min., pH 3.7.

Fig. 2. Effect of dyeing temperature on K/S values of BC dyed with (a) *Gardenia jasminoides*, (b) Green tea, and (c) Pomegranate peel.



Dyeing conditions: (a) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 30°C, pH 3.7; (b) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 60°C, pH 5; (c) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 60°C, pH 3.7.

Fig. 3. Effect of dyeing time on K/S values of BC dyed with (a) *Gardenia jasminoides*, (b) Green tea, and (c) Pomegranate peel.

직물의 천연염색 시 일반적으로 색소 입자의 운동성 증가와 섬유 표면의 공극을 확장시키기 위해 고온에서 염색을 진행하지만, 본 연구에서 활용한 BC는 팽윤 전처리를 통해 섬유 내부의 미세 다공 구조가 확장되어 있으므로, 비교적 낮은 온도에서도 염료가 BC 섬유 구조 내부로의 침투가 용이하여 염착량이 증가하는 것으로 판단된다(Bai, 2004; Shim & Kim, 2019; Song et al., 2018). 또한 BC는 친수성이 우수하므로 저온에서도 염료의 흡수 및 염착이 충분히 이루어지는 것으로 판단된다(Reiniati et al., 2017).

3) 염색 시간에 따른 염착량

<Fig. 3>은 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC의 염색

시, 염색 시간에 따른 염착량의 변화를 K/S값으로 나타낸 결과이다.

BC의 치자 염색 시 염색 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 염착량이 1.2배 향상되었으며, 최대 K/S값이 나타났다. 그러나 염색 시간이 30분 초과 시에는 염착량이 저하되는 경향이 나타났다. BC의 석류껍질 염색 시에도 염색 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 염착량이 1.3배 증가하여 최대 K/S값이 나타났으나, 염색 시간이 30분 초과 시에는 염착량이 저하되었다. BC의 녹차 염색 시 염색 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 염착량이 1.6배 증가하였으며, 90분일 때 1.8배 증가하여 최대 K/S값이 나타났다. 따라서 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC의 염색 시, 염

색시간이 증가함에 따라 BC와 염료 간의 수소결합과 반데르발스 결합이 활발하게 일어나며, 치자 및 석류 껍질 염색 시 30분, 녹차염색 시 90분일 때 염착평형에 도달한 것으로 판단된다.

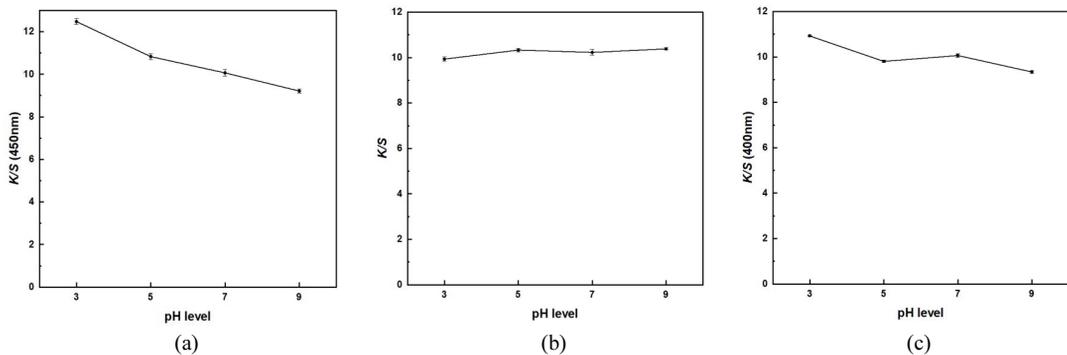
4) 염액의 pH에 따른 염착량

<Fig. 4>는 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC의 염색 시, 염액의 pH에 따른 염착량의 변화를 K/S값으로 나타낸 결과이다.

<Fig. 4(a)>와 <Fig. 4(c)>에 나타난 바와 같이 BC의 치자 및 석류껍질 염색 시, 염액의 pH 3에서 가장 높은 염착량이 나타났으며, pH가 높아질수록 염착량은 점차 감소하였다. 일반적으로 면, 마와 같은 식물성 셀룰로오스 섬유는 산성 조건에서 셀룰로오스 구조가 손상되어 염색이 어려운 반면, BC는 pH 3의 배양액에서 초산균이 산화 합성되어 생산되므로 산성조건에 대한 내성이 있어 산성조건에서도 셀룰로오스 구조의 손상이 염색이 가능하다(Castro et al., 2012). 따라서 K/S 값 측정 결과, BC의 치자 및 석류껍질 염색 시 염액의

적정 pH는 pH 3으로 설정하였다.

<Fig. 4(b)>에 나타난 바와 같이, BC의 녹차 염색 시 염액 pH에 따른 K/S값의 변화는 크게 나타나지 않았으나, 표면색의 변화가 확인되었다. <Table 2>는 BC의 녹차 염색 시 pH 조정에 따른 표면색(L^* , a^* , b^* , H, V, C, 실제 색상)을 나타낸 결과이다. 녹차 염색한 BC의 표면색은 육안으로 관찰 시, pH 3에서는 노란색, pH 5에서는 황갈색, pH 7과 pH 9에서는 적갈색으로 관찰되었다. 이러한 결과는 <Table 2>와 <Fig. 5>의 a^* , b^* 값과 일치한다. 특히 H 값은 pH 3에서 2.0Y, pH 9에서 2.9YR로 나타났으며, pH가 증가할수록 표면의 색상이 yellowish red로 변화한 결과와 일치한다. V값과 C 값은 pH 3~7에 비하여 pH 9에서 감소하여 명도와 채도가 모두 상대적으로 어둡고 탁하게 나타났다. 이러한 pH에 따른 녹차 염액의 색상 변화는 알칼리 영역에서 카테킨의 구조 변화에 의한 색상 변화로 판단된다(Kim et al., 2008). 따라서 BC의 녹차 염색 시 염액의 적정 pH는 K/S값이 높고 카테킨의 구조 변화가 적은 pH 5로 설정하였다.



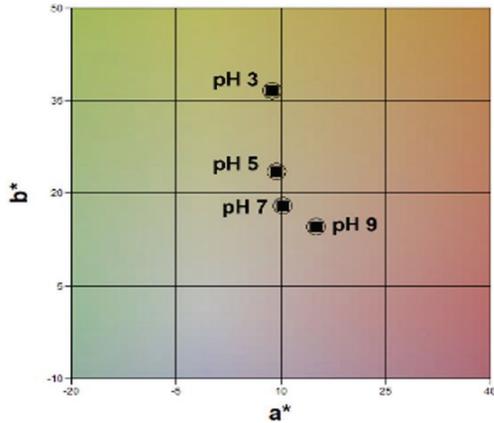
Dyeing conditions: (a) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 30°C, 30 min.; (b) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 60°C, 90 min.; (c) liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 60°C, 30 min.

Fig. 4. Effect of dyeing pH on K/S values of BC dyed with (a) *Gardenia jasminoides*, (b) Green tea, and (c) Pomegranate peel.

Table 2. L^* , a^* , b^* , H, V, C, K/S values and coloration of Green tea dyed BC by various dyeing pH

pH	L^*	a^*	b^*	H	V	C	$\lambda_{max}(nm)$	K/S	Photo
3	48.65	6.04	29.07	2.0Y	4.79	4.34	400	9.92	
5	42.13	9.98	25.16	9.6YR	4.17	4.12	400	10.32	
7	41.27	10.48	22.46	8.6YR	4.08	3.81	400	10.22	
9	34.72	15.44	16.03	2.9YR	3.44	3.86	420	10.38	

Dyeing condition: liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 60°C, 90 min.



Dyeing condition: liquor ratio 1:5, 10%(w/v), 60°C, 90 min.
Fig. 5. Effect of dyeing pH on a^* , b^* values of BC dyed with Green tea.

BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 적정 염색 조건은 다음과 같다. BC의 치자 염색 조건은 염액 농도 10%(w/v), 염색 온도 30°C, 염색 시간 30분, 염액 pH 3으로 설정하였다. BC의 녹차 염색 조건은 염액 농도 10%(w/v), 염색 온도 60°C, 염색 시간 30분으로 설정하였다. BC의 석류껍질 염색 조건은 염액 농도 10%(w/v), 염색 온도 30°C, 염색 시간 30분, 염액 pH 3으로 설정하였다.

5) 매염에 따른 염착량 및 표면색

<Table 3~5>는 각각 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 매염제와 매염방법에 따른 염착량 및 색상 변화를 나타낸 결과이다. 매염 결과, 모든 염제에서 K/S값이 다소 감소하였으며, 특히 선매염 시 K/S값이 상대적으로 많이 감소하는 경향이 나타났다.

Table 3. L^* , a^* , b^* and H, V, C, K/S values of *Gardenia jasminoides* dyed BC by different mordants and mordanting methods

Mordant	Method	L^*	a^*	b^*	H	V	C	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	K/S	Photo
-	-	52.62	35.41	51.09	3.7YR	5.28	10.80	450	12.47	
Al	Pre	62.30	16.28	59.21	0.7Y	6.24	9.43	450	9.17	
	Meta	55.58	25.4	54.13	7.3YR	5.57	9.76	450	11.50	
	Post	63.20	25.01	67.34	8.6YR	6.36	11.46	450	12.0	
Cu	Pre	58.62	18.98	54.91	9.7YR	5.87	9.08	450	9.49	
	Meta	55.54	20.70	56.20	9.3YR	5.57	9.41	450	12.91	
	Post	62.28	16.73	63.5	1.3Y	6.26	9.98	450	10.78	
Fe	Pre	57.73	16.86	52.51	10.0YR	5.77	8.56	450	9.22	
	Meta	61.02	15.83	58.26	0.8Y	6.11	9.23	450	9.63	
	Post	58.82	14.33	56.71	1.4Y	5.88	8.84	450	10.48	

Table 4. L^* , a^* , b^* and H, V, C, K/S values of Green tea dyed BC by different mordants and mordanting methods

Mordant	Method	L^*	a^*	b^*	H	V	C	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	K/S	Photo
-	-	42.13	9.98	25.16	9.6YR	4.17	4.12	400	10.32	
Al	Pre	63.67	5.8	48.41	3.3Y	6.32	6.99	400	8.48	
	Meta	44.67	1.74	26.71	4.8Y	4.4	3.75	400	10.4	
	Post	44.77	1.64	27.37	4.9Y	4.41	3.83	400	10.23	
Cu	Pre	45.55	13.38	28.53	8.1YR	4.51	5.01	400	9.06	
	Meta	40.14	2.71	19.56	3.7Y	3.95	2.82	400	9.61	
	Post	36.58	1.15	14.1	4.8Y	3.6	2.08	400	9.34	
Fe	Pre	27.19	0.09	-0.1	8.0P	2.65	0.03	560	8.75	
	Meta	25.68	-0.15	0.01	3.6 PB	2.5	0	560	9.88	
	Post	24.6	0.18	-0.45	0.2P	2.4	0.09	560	10.74	

Table 5. L^* , a^* , b^* and H, V, C, K/S values of Pomegranate peel dyed BC by different mordants and mordanting methods

Mordant	Method	L^*	a^*	b^*	H	V	C	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	K/S	Photo
-	-	38.07	11.62	20.57	6.9YR	3.77	3.81	400	10.92	
Al	Pre	44.9	16.21	26.44	5.6YR	4.44	5.22	400	8.13	
	Meta	33.99	10.1	13.06	4.9YR	3.36	2.77	400	9.49	
	Post	34.81	8.52	13.76	6.8YR	3.44	2.63	400	9.58	
Cu	Pre	35.43	10.69	13.07	4.2YR	3.5	2.85	420	8.69	
	Meta	31.69	9.25	10.7	4.2YR	3.13	2.37	400	10.19	
	Post	31.99	7.29	8.61	4.5YR	3.15	1.85	400	9.06	
Fe	Pre	27.26	0.35	-0.38	6.6P	2.66	0.09	560	8.71	
	Meta	25.52	0.18	-0.95	7.3PB	2.48	0.18	560	9.17	
	Post	24.34	0.09	-0.38	8.8PB	2.37	0.07	560	10.99	

일반적으로 천연염색 시 매염제는 색상의 변화 및 염색견뢰도 증진을 목적으로 적용한다(Song & Kim, 2004). <Table 3>에 나타난 바와 같이, BC의 녹차 및 석류껍질 염색 시 매염에 의한 색상 변화가 관찰되었다. 알루미늄 매염과 구리 매염 시에는 H값이 Y(yellow) 및 YR(yellow red)로 나타난 반면, 철 매염에서는 P (purple)과 PB(purple blue)의 남색 계열의 색상이 나타났다. 또한 V값과 C값이 크게 감소하여 흑색에 가까운 어두운 색상이 나타났다. 이러한 결과는 녹차와 석류껍질의 탄닌 성분에 기인한 것으로, 탄닌산이 철 매염제와 결합하여 탄닌철이 되고, 이로 인해 흑색으로 발색되는 Cho(2000)의 연구 결과와도 일치한다. 반면 치자는 매염에 의해 색상이 거의 변하지 않는 단색성 염색재로, BC의 치자 염색 시 매염에 의한 색상의 변화는 관찰되지 않았다(Song & Kim, 2004).

6) 염색견뢰도

<Table 6>과 <Table 7>은 BC의 치자, 녹차, 석류껍

질에 의한 BC 염색 시 매염제와 매염방법에 따른 마찰견뢰도와 드라이클리닝 견뢰도를 비교한 결과이다.

BC는 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 매염으로 인해 염착량이 다소 감소하는 경향이 공통적으로 나타났으나, 치자 염색 시 알루미늄 후매염, 녹차 염색 시 동시매염(알루미늄, 구리)한 샘플에서 무매염 샘플보다 효과적으로 마찰견뢰도가 향상되었다. 또한 BC의 석류껍질 염색 시 알루미늄 동시매염 후, 마찰견뢰도가 향상되었다. 따라서 염색의 종류에 따라 매염제의 종류 및 매염방법이 마찰견뢰도에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 및 매염 시 드라이클리닝 견뢰도가 모두 우수함을 확인하였다.

따라서 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 매염에 따른 염착량 및 색상 변화와 염색견뢰도 분석 결과를 바탕으로, BC의 치자 염색 시 적정 매염 조건은 알루미늄 후매염, 녹차 염색과 석류껍질 염색 시 적정 매염 조건은 알루미늄 동시매염으로 설정하였다.

Table 6. Rubbing fastness of *Gardenia jasminoides*, Green tea, Pomegranate peel dyed BCs by different mordants and mordanting methods

Mordant	<i>Gardenia jasminoides</i>			Green tea			Pomegranate peel		
	Pre	Meta	Post	Pre	Meta	Post	Pre	Meta	Post
-		2-3			3			2-3	
Al	3	3	4-5	4	4-5	3	2-3	4-5	2
Cu	3-4	2-3	3	3-4	4-5	3	3	3-4	3
Fe	3	2-3	2-3	4	4	3	2-3	1-2	3

Table 7. Drycleaning fastness of *Gardenia jasminoides*, Green tea, Pomegranate peel dyed BCs by different mordants and mordanting methods

Mordant	method	<i>Gardenia jasminoides</i>			Green tea			Pomegranate peel		
		Color change	Color staining		Color change	Color staining		Color change	Color staining	
			Cotton	Wool		Cotton	Wool		Cotton	Wool
-	-	4-5	4	4	5	5	5	5	5	5
Al	Pre	4-5	5	5	5	5	4	5	5	5
	Meta	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cu	Pre	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	Meta	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	Post	5	4	5	5	5	5	5	5	5
Fe	Pre	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	Meta	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5

2. 단백질 전처리의 영향

1) 단백질 전처리에 따른 염착량

<Fig. 6(a)>는 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 단백질의 종류별 전처리에 따른 염착량을 K/S값으로 나타낸 결과이다. 염색 전, Original BC에 SPI(Soy Protein Isolate), MP(Mushroom Powder), Casein(Casein sodium salt)을 각각 전처리 하였으며, 단백질 전처리한 BC는 각각 SPI-BC, MP-BC, Casein-BC로 명명하였다. 단백질 전처리 후 각 염재별 적정 염색 및 매염 조건에 따라 염색을 진행하였으며, 단백질 전처리의 효과를 확인하기 위해 Original BC를 대조군으로 선정하였다.

<Fig. 6(a)>의 결과와 같이, 녹차 및 석류껍질로 염색한 SPI-BC의 염착량은 Original BC에 비하여 각각 1.5배, 1.7배 증가하였다. 이는 BC 섬유 내부에 물리적으로 흡착된 SPI와 녹차 및 석류껍질의 탄닌 성분이 수소결합 및 소수성 상호작용을 함으로써 불용성의 탄닌-단백질 복합체를 형성하고, 그로 인해 염착량이 증가한 것으로 판단된다(Pisitsak et al., 2016; Wang et al., 2022). 그러나 치자 염색한 BC는 단백질 전처리에 의해 염착량이 증가하지 않는 것으로 나타났다.

또한 녹차 및 석류껍질 염색 시 SPI-BC에서 최대 K/S값이 관찰되었다. 이는 단백질에 따른 아미노산 조성 및 함량의 차이로 인한 결과로 판단된다. 단백질의

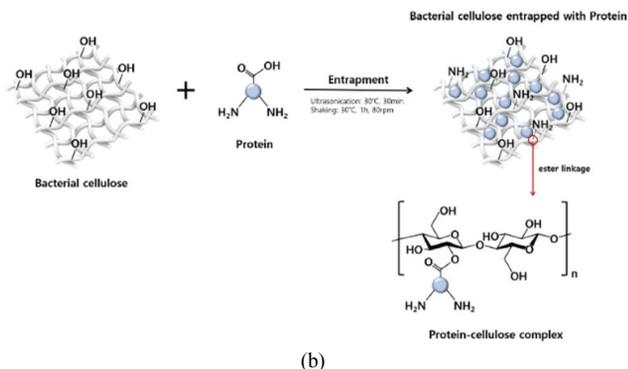
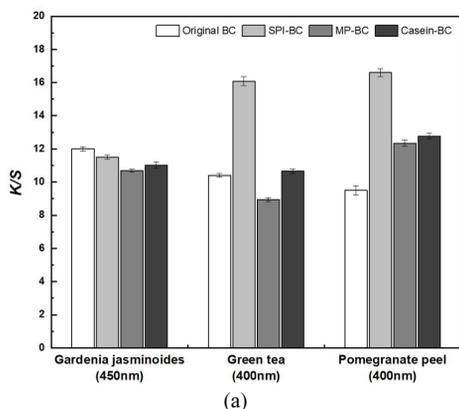


Fig. 6. (a) K/S values of protein pretreated BC dyed with *Gardenia jasminoides*, Green tea, Pomegranate peel and (b) Mechanism of entrapment and chemical interaction between BC and protein.

Adapted from Zhang et al. (2022).

Table 8. Amino acid compositions (g/100g) of SPI, MP, and Casein

Amino acid	SPI	MP	Casein
<i>Essential</i>			
Valine	4.0	5.2	6.5
Isoleucine	4.2	4.7	5.5
Leucine	7.5	9.2	8.3
Lysine	6.0	5.6	7.4
Methionine+Cystine	6.1	6.0	2.8
Threonine	4.0	4.8	4.4
Phenylalanine+Tyrosine	8.6	9.0	10.2
Tryptophan	1.2	1.2	1.1
<i>Non-Essential</i>			
Arginine	7.0	5.3	3.7
Glutamic acid	17.4	11.5	20.2
Alanine	4.0	7.8	2.7
Glycine	3.8	10.3	2.4
Aspartic acid	11.7	7.8	6.4
Proline	4.8	3.4	10.2
Serine	4.4	4.7	5.7
Histidine	3.9	2.2	2.8

(Pisitsak et al., 2016; Stepanova & Akrahsie., 2021 ; Rasmussen et al., 2008)

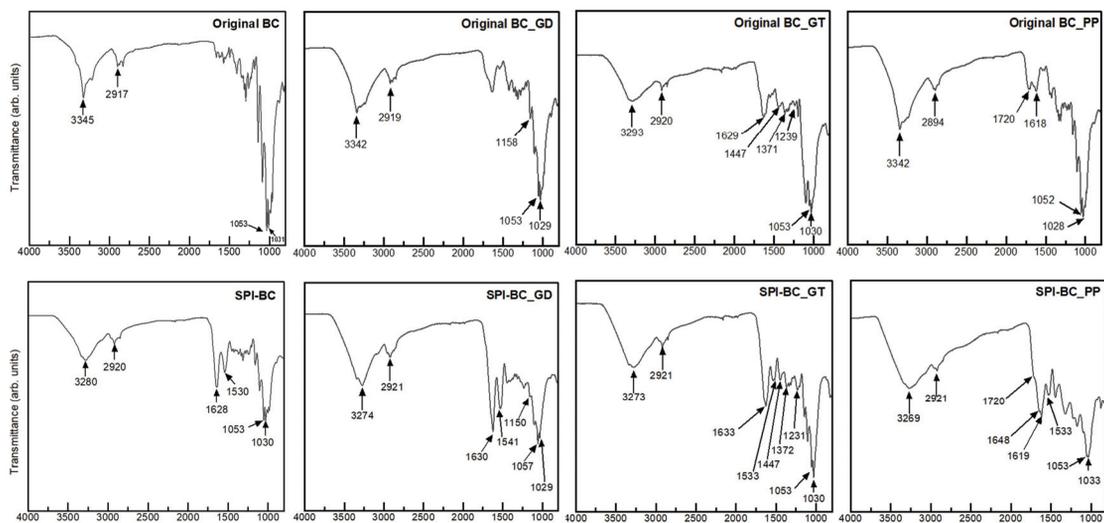
리신(lysine), 메티오닌(methionine), 프롤린(proline)과 같은 아미노산은 탄닌과 비공유결합성 상호작용인 수소결합, 정전기적 인력 및 소수성 상호작용을 통해 안정적인 탄닌-단백질 복합체를 형성할 수 있다(Schefer et al., 2021). 특히 프롤린은 분자 내 수소결합과 단백질 이차 구조의 형성을 방해하여 단백질 구조를 느슨하게 함으로써 단백질과 탄닌 간의 소수성 결합을 더 많이 가능하게 하므로, 프롤린 함량이 높을수록 탄닌과의 결합이 용이하다(Pisitsak et al., 2016). <Table 8>에 나타난 바와 같이 MP의 프롤린의 함량은 상대적으로 적다. 따라서 녹차와 석류껍질 염색 시, MP는 SPI와 Casein에 비하여 BC의 염색성 향상에 큰 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다. 또한 Casein은 SPI보다 높은 프롤린 함량을 가지고 있으나, SPI가 Casein보다 셀룰로오스에 대해 더 강한 부착력을 가지고 있으므로 녹차와 석류껍질 염색 시 SPI-BC의 염색성이 가장 우수하게 나타난 것으로 판단된다(Park et al., 2007). 단백질 전처리 시, BC와 단백질 간의 물리적 흡착 및 화학적 결합에 대한 메커니즘은 <Fig. 6(b)>과 같다.

따라서 BC의 단백질 전처리는 탄닌을 주요한 성분으로 하는 녹차와 석류껍질 염색 시 효과적이며, 특히 SPI 전처리 시 염색성이 향상되는 것으로 확인되었다.

2) FT-IR 분석

<Fig. 7>은 단백질 전처리 시 염색성 향상에 효과가 있었던 SPI-BC 샘플의 FT-IR을 측정할 결과이며, 대조군으로 Original BC를 선정하여 비교 분석하였다. 치자, 녹차, 석류껍질로 염색한 Original BC 샘플은 각각 Original BC_GD, Original BC_GT, Original BC_PP로 명명하였다. 치자, 녹차, 석류껍질로 염색한 SPI-BC 샘플은 각각 SPI-BC_GD, SPI-BC_GT, SPI-BC_PP로 명명하였다. 모든 샘플은 3300-3450, 2900, 1054, 1031cm⁻¹ 부근에서 O-H stretching, C-H stretching, C-O stretching으로 인한 셀룰로오스의 특징적인 피크가 관찰되었다. SPI-BC 샘플에서는 3300-3450cm⁻¹ 부근의 피크가 Original BC에 비해 낮은 파수로 이동하고 피크의 강도가 감소하였다. 이는 BC와 SPI 간의 수소결합에 의한 것으로 판단된다(Kim & Kim, 2023; Nam et al., 2021). 또한 SPI-BC 샘플의 amide I(1585-1720cm⁻¹)와 amide II(1500-1586cm⁻¹) 영역에서 피크가 관찰되었다. 이는 C=O stretching(amide I), N-H bending(amide II)에 의한 것으로, SPI가 BC 내부에 물리적으로 흡착되었음을 알 수 있다(Kim et al., 2021b).

Original BC_GD와 SPI-BC_GD 샘플에서는 1150 cm⁻¹ 부근에서 C-C stretching에 의한 크로신의 카르티노이드 영역의 특징적인 피크가 관찰되었다(Abba et al., 2019). 또한 SPI-BC_GD 샘플에서는 amide I과 amide II 영역에서 SPI-BC에 비해 좁고 날카로운 피크가 관찰되어, 크로신이 SPI와 수소결합 및 소수성 상호작용에 의해 결합하였음을 확인하였다(Fan et al., 2023). Original BC_GT, SPI-BC_GT 샘플에서는 카테킨에 의한 페놀 화합물의 특징적인 피크가 공통적으로 관찰되었다. 1372cm⁻¹ 부근에서는 -OH plane bending에 의한 피크가 나타났으며, 1400-1600cm⁻¹ 부근에서 카테킨의 방향족 고리에 의한 C=C stretching 피크가 확인되었다(Chen et al., 2010; Liu et al., 2014). 또한, 1200-1300cm⁻¹ 부근에서 C-O/C-C stretching에 의한 피크가 관찰되었다(Liu et al., 2014). Original BC_PP, SPI-BC_PP 샘플에서는 1725cm⁻¹ 부근에서 공명 C=O stretching에 의한 피크와 1600cm⁻¹ 부근에서 C-O stretching 피크가 공통적으로 확인되었으며, 이는 엘라그산의 관능기에 의한 것으로 판단된다(Cho et al.,



Original BC: no protein pretreatment before dyeing, SPI-BC: BC pretreated with SPI before dyeing (protein pretreatment conditions: liquor ratio of 1:10(w/v), SPI 20%(o.f.), denaturation process at 80°C, 20min., pH 10, entrapment process at 30°C, 40kHz, 30min., stabilized at 30°C, 80 rpm, 1h.) (dyeing conditions: liquor ratio of 1:5(w/v), Gardenia jasminoides 10%(w/v), 30°C, 30min, pH 3.7) (post-mordanting condition: liquor ratio of 1:5(w/v), Al 3%(o.f.), 40°C, 80rpm, 20 min.) (dyeing and mordanting conditions: liquor ratio of 1:5(w/v), Green tea 10%(w/v), Al 3%(o.f.), 60°C, 90min.; liquor ratio of 1:5(w/v), Pomegranate peel 10%(w/v), Al 3%(o.f.), 60°C, 30min.

Fig. 7. FT-IR spectra of Original BC, SPI-BC, Original BC_GD, SPI-BC_GD, Original BC_GT, SPI-BC_GT, Original BC-PP, SPI BC-PP.

2008; Shin & Cho, 2001a). 따라서 치자, 녹차, 석류껍질의 색소가 BC와 수소결합을 형성하고 물리적으로 흡착되었음을 확인하였다.

SPI-BC_GT와 SPI-BC_PP 샘플에서는 SPI-BC 샘플과 비교하여 amide I과 amide II 영역의 피크들이 높은 파수로 이동하였으며, 3300–3450cm⁻¹ 부근의 피크가 낮은 파수로 이동하였다. 이는 SPI와 녹차의 카테킨, 석류껍질의 엘라그산 간의 정전기적 상호작용이 발생하였으며, 수소결합이 일어났음을 의미한다(Han et al., 2023; Jia et al., 2016; Moghadam et al., 2020). 또한 SPI-BC 샘플과 비교하여, SPI-BC_GT, SPI-BC_PP 샘플에서 2900cm⁻¹ 부근의 피크가 높은 파수로 이동하였다. 이는 녹차의 카테킨, 석류껍질의 엘라그산이 SPI와 불용성의 단백질-탄닌 복합체를 형성하는 과정에서 소수성 상호작용이 일어났음을 의미한다(Dai et al., 2022; Ye et al., 2013). 따라서 SPI-BC_GT, SPI-BC_PP 샘플은 SPI와 녹차의 카테킨, 석류껍질의 엘라그산과 수소결합을 형성할 뿐만 아니라 정전기적 상호작용 및 소수성 상호작용을 통해 치자보다 강한 결합을 형성하는 것을 확인하였다.

3) 물성 평가

(1) 인장강도

<Fig. 8(a)>는 Cowhide leather(미처리 소가죽), Original BC, SPI-BC, 치자, 녹차, 석류껍질 염색한 Original BC와 SPI-BC의 인장강도 측정 결과이다. SPI-BC의 인장강도는 Original BC에 비해 향상되었으며, Cowhide leather와 비교 시, 우수하게 나타났다. 이는 SPI의 아미노기와 카르복실기가 BC의 수산기와 수소결합하는 과정에서 분자 간의 결합에 의해 강도가 강해진 것으로 판단된다(Wu et al., 2009). 또한 SPI 전처리 시 단백질이 단백질 간의 수소결합 및 소수성 상호작용을 통해 안정된 단백질-단백질 상호작용을 형성하고, 이 과정에서 기계적 강도가 강한 필름 구조가 생성되므로, SPI-BC의 인장강도가 향상된 것으로 판단된다(Friesen et al., 2015). 따라서 SPI-BC_GD, SPI-BC_GT, SPI-BC_PP의 인장강도 또한 Original BC에 비해 향상되고, Cowhide leather와 비교 시 우수하게 나타난 반면, 치자와 녹차로 염색한 Original BC의 인장강도는 염색하지 않은 Original BC와 유사하게 나타났다. 따라서 SPI 전처리가 BC의 인장강도를 향상시

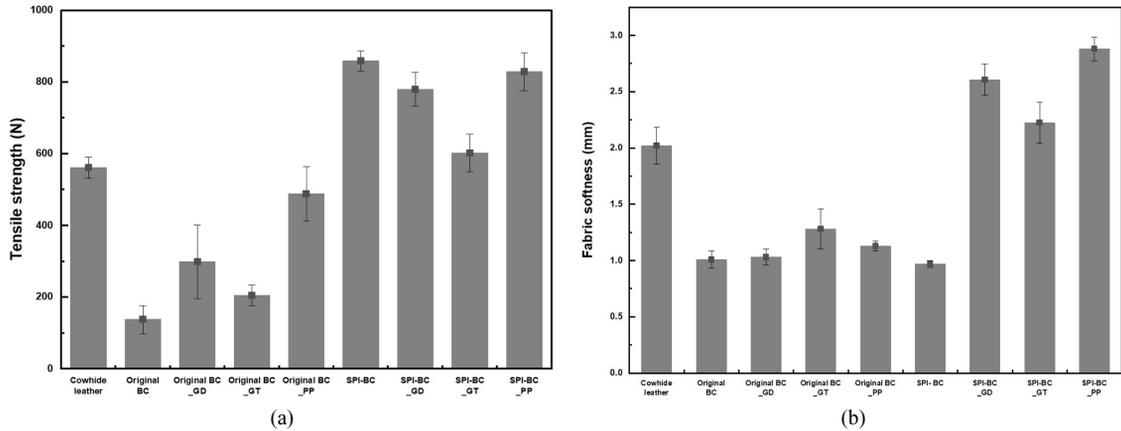


Fig. 8. (a) Tensile strength and (b) fabric softness of Cowhide leather, Original BC, Original BC-GD, Original BC-GT, Original BC-PP, SPI-BC, SPI-BC_GD, SPI-BC_GT, SPI-BC_PP.

김을 확인하였으며, 이는 선행연구(Kim et al., 2021b)의 결과와 일치한다.

(2) 유연성

<Fig. 8(b)>는 Cowhide leather, Original BC, SPI-BC, 치자, 녹차, 석류껍질 염색한 Original BC와 SPI-BC의 유연성 측정 결과이다 SPI-BC의 유연성은 Original BC와 유사하게 나타났다. 이는 SPI 전처리 시, 단백질-단백질 상호작용은 BC의 강도를 향상시킬 수 있지만, 강성이 함께 증가하여 유연성은 감소하게 된다는 선행연구의 경향과 일치한다(Friesen et al., 2015; Rhim et al., 2000). 그러나 SPI 전처리 후 염색한 SPI-BC_GD, SPI-BC_GT, SPI-BC_PP의 유연성은 Original BC와 SPI-BC에 비하여 모두 증가하였으며, Cowhide leather와 비교하여도 우수한 유연성이 확인되었다. 이는 치자, 녹차, 석류껍질에 공통적으로 포함된 페놀 화합물과 SPI 간의 결합에 기인한 것으로 생각된다. SPI 전처리 시 페놀화합물을 첨가하면 단백질-페놀류 가교결합이 생성되고, 이러한 과정에서 수소결합이

증가하여 단백질 간의 결합이 감소하므로 유연성을 향상된 것으로 판단된다(Hager et al., 2012; Moghadam et al., 2020; Soares et al., 2010).

이상의 결과를 바탕으로, 치자의 크로신과 단백질 간의 결합은 <Fig. 6>에서 나타난 바와 같이 BC의 염색성 향상에는 영향을 미치지 않지만, <Fig. 8(b)>의 결과와 같이 유연성 향상에는 유의미한 영향을 미친 것으로 판단된다. 또한 녹차의 카테킨, 석류껍질의 엘라그산과 단백질 간의 결합은 <Fig. 6>과 <Fig. 8(b)>의 결과와 같이 BC의 염착량 및 유연성 향상에 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서 SPI 전처리한 BC에 탄닌이 풍부한 녹차와 석류껍질로 염색 시, 글리세린을 첨가하지 않아도 유연성 및 염색성이 복합적으로 향상됨을 확인하였다.

4) 염색견뢰도

<Table 9>는 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC 염색 시 SPI 전처리에 따른 마찰견뢰도와 드라이클리닝 견

Table 9. Rubbing fastness and Drycleaning fastness of Original BC_GD, SPI-BC_GD, Original BC_GT, SPI-BC_GT, Original BC_PP, SPI-BC_PP

Sample	Mordanting method	Mordant	Dry Cleaning			Rubbing
			Color change	Color staining		Color Staining
				cotton	wool	
SPI-BC_GD	Post-mordanting	Al	5	5	5	5
SPI-BC_GT	Meta-Mordanting		5	5	5	5
SPI-BC_PP			5	5	5	5

견뢰도를 비교한 결과이다. 치자, 녹차, 석류껍질 염색한 Original BC와 SPI-BC는 마찰과 드라이클리닝 시 변퇴와 오염에 대한 견뢰도가 모두 우수하였다. 따라서 SPI 전처리 후 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC 염색 시, 마찰견뢰도와 드라이클리닝 견뢰도가 우수하게 유지되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 천연염색한 BC를 의류용 섬유소재로 활용하기 위해 치자, 녹차, 석류껍질을 활용하여 BC에 색상을 부여하고, 단백질 전처리가 BC 섬유소재의 염색성과 물성에 미치는 영향을 검토함으로써, 색상과 기능성이 부여된 BC 섬유소재를 제안하고자 하였다.

BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 염색조건에 따른 염착량을 측정하여 적정 염색조건을 확인하고, 매염제와 매염방법에 따른 염착량 및 표면색, 염색견뢰도 판정 결과를 바탕으로 적정 매염조건을 확인하였다. BC의 치자 염색 시 적정 염색조건은 염액 농도 10%(w/v), 염색 온도 30°C, 염색 시간 30분, 염액 pH 3이며, BC의 녹차 염색 시 적정 염색조건은 염액 농도 10%(w/v), 염색 온도 60°C, 염색 시간 90분, 염액 pH 5로 확인하였다. BC의 석류껍질 염색 시 적정 염색조건은 염액 농도 10%(w/v), 염색 온도 60°C, 염색 시간 30분, 염액 pH 3으로 확인하였다. 또한 적정 매염조건은 BC의 치자 염색 시에는 알루미늄 후매염, 녹차와 석류껍질 염색 시에는 알루미늄 동시매염으로 확인하였다.

이후 단백질 전처리가 BC 섬유소재의 염색성 및 물성에 미치는 영향을 확인하였다. 단백질 전처리한 BC의 치자 염색 시, 단백질 전처리는 BC의 염색성에 영향을 미치지 않았으나, SPI로 전처리한 BC의 녹차와 석류껍질 염색 시에는 BC의 염색성이 향상되어 염착량이 각각 1.5배, 1.7배 증가하였다. 따라서 SPI 전처리를 통해 BC의 녹차, 석류껍질 염색 시, 염색성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. FT-IR 측정 결과, SPI 전처리 및 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 단백질과 치자, 녹차, 석류껍질 색소가 BC 내부에 물리적 흡착되었고, BC와 화학적으로 결합하였음을 확인하였다.

물성 평가 결과, SPI 전처리한 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 BC의 인장강도는 SPI의 영향으로 증가하였으며, 유연성은 SPI와 치자, 녹차, 석류껍질의 폴리페놀 성분의 복합적인 영향으로 향상되었다. 따

라서 BC의 치자, 녹차, 석류껍질 염색 시 SPI 전처리를 통해 물성을 향상시킬 수 있음을 확인하였으며, 미처리 소가죽과 비교하여 물성이 우수함을 확인하였다.

염색견뢰도 평가 결과, SPI 전처리 후 치자, 녹차, 석류껍질에 의한 BC 염색 시, 마찰견뢰도와 드라이클리닝 견뢰도가 모두 우수하게 유지됨을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 녹차, 석류껍질의 BC 염색 시 단백질 전처리를 통해 염색성과 물성을 복합적으로 향상시킬 수 있음을 확인하였다. BC의 치자 염색 시에는 단백질 전처리가 염색성 향상에는 영향을 미치지 않았으나, 강도와 유연성 향상에 영향을 미친 것을 확인하였다. 그러나 본 연구에서 적용한 매염제는 일반적인 합성 매염제를 적용한 한계가 있다. 따라서 향후 후속 연구에서는 BC의 천연염색 시, 천연 매염제 및 공정에 대한 연구가 필요하다.

1. 사사

본 논문은 석사학위 논문임.

2. 연구윤리

해당사항 없음.

3. 데이터 및 자료 가용성

본 연구에 사용된 데이터는 합당한 요청이 있는 경우 교신 저자가 제공 가능함.

4. 이해관계 상충

해당사항 없음.

5. 연구비 지원

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행됨(No. NRF-2022R1A2B5B01002588).

6. 저자의 기여

모든 저자는 실험계획을 함께 담당하였으며 결과 분석에 대해 논의하였음. YR은 실험 설계 및 실험을 진행하였고, 자료 수집, 원고작성을 주로 담당하였음. HJ와 HR은 자료 해석과 결론 검토를 주로 담당하였음. 모든 저자가 데이터 분석 및 원고 작성을 검토하였으며 최종적으로 승인하였음.

7. 저자 정보

황예림 숙명여자대학교, 의류학과, 석사
김현진 한국생산기술연구원, 인간중심생산기술연구소 섬유솔루션부문, 박사후연구원
김혜림 숙명여자대학교, 의류학과, 교수/
 숙명여자대학교, 창의융합연구소, 교수

References

- Abba, M., Ibrahim, Z., Chong, C. S., Zawawi, N. A., Kadir, M. R. A., Yusof, A. H. M., & Razak, S. I. A. (2019). Transdermal delivery of crocin using bacterial nanocellulose membrane. *Fibers and Polymers*, 20(10), 2025–2031. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-9076-8>
- Amorim, L. F. A., Fangueiro, R., & Gouveia, I. C. (2022). Characterization of bioactive colored materials produced from bacterial cellulose and bacterial pigments. *Materials*, 15(6), 2069. <https://doi.org/10.3390/ma15062069>
- Bai, S. K. (2004). A study for dyeing properties of marigold on silk fabric. *The Journal of Natural Sciences*, 3(2), 309–316.
- Castro, C., Zuluaga, R., Álvarez, C., Putaux, J.-L., Caro, G., Rojas, O. J., Mondragon, I., & Gañán, P. (2012). Bacterial cellulose produced by a new acid-resistant strain of *gluconacetobacter* genus. *Carbohydrate Polymers*, 89(4), 1033–1037. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.045>
- Chen, Y. M., Tsao, T. M., Liu, C. C., Huang, P. M., & Wang, M. K. (2010). Polymerization of catechin catalyzed by Mn-, Fe- and Al-oxides. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, 81(1), 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.012>
- Cho, A. R., Shin, Y. S., & Yoo, D. I. (2008). Hair-dyeing by using pomegranate hull extract. *Textile Coloration and Finishing*, 20(6), 42–50. <https://doi.org/10.5764/TCF.2008.2.0.6.042>
- Cho, K. R. (2000). 천연염료와 염색 [Natural colorants and dyeing]. Hyungseul publishing.
- Cho, S. S., Song, H. S., & Kim, B. H. (1998). The dyeability properties of some yellow natural dyes (I): Extracted from gardenia. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 10(1), 1–10.
- Czaja, W. K., Young, D. J., Kawecki, M., & Brown, R. M. (2007). The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, 8(1), 1–12. <https://doi.org/10.1021/bm060620d>
- Da Silva Jr., C. J. G., de Amorim, J. D. P., de Medeiros, A. D. M., de Holanda Cavalcanti, A. K. L., do Nascimento, H. A., Henrique, M. A., Maranhao, L. J. C. N., Vinhas, G. M., Silva, K. K. O. S., Costa, A. F. S., & Sarubbo, L. A. (2022). Design of a naturally dyed and waterproof biotechnological leather from reconstituted cellulose. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(2), 49. <https://doi.org/10.3390/jfb13020049>
- Dai, S., Lian, Z., Qi, W., Chen, Y., Tong, X., Tian, T., Lyu, B., Wang, M., Wang, H., & Jiang, L. (2022). Non-covalent interaction of soy protein isolate and catechin: Mechanism and effects on protein conformation. *Food Chemistry*, 384, 132507. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132507>
- Fan, H., Fu, G., Feng, S., He, X., Cai, W., & Wan, Y. (2023). Fabrication of casein-crocin nanocomplexes: Interaction mechanism, impact on stability and bioavailability of crocin. *Food Hydrocolloids*, 136, 108279. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108279>
- Fernandes, M., Souto, A. P., Dourado, F., & Gama, M. (2021). Application of bacterial cellulose in the textile and shoe industry: Development of biocomposites. *Polysaccharides*, 2(3), 566–581. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides2030034>
- Friesen, K., Chang, C., & Nickerson, M. (2015). Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: Mechanical, barrier and cross-linking properties. *Food Chemistry*, 172, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.128>
- Gelin, K., Bodin, A., Gatenholm, P., Mihranyan, A., Edwards, K., & Strømme, M. (2007). Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy. *Polymer*, 48(26), 7623–7631. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.10.039>
- Hager, A., Vallons, K. J. R., & Arendt, E. K. (2012). Influence of gallic acid and tannic acid on the mechanical and barrier properties of wheat gluten films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(24), 6157–6163. <https://doi.org/10.1021/jf300983m>
- Han, J., Shim, E., & Kim, H. R. (2019). Effects of cultivation, washing, and bleaching conditions on bacterial cellulose fabric production. *Textile Research Journal*, 89(6), 1094–1104. <https://doi.org/10.1177/0040517518763989>
- Han, L., Peng, X., Cheng, Y., Zhu, Y., Huang, Y., Zhang, S., & Qi, B. (2023). Effects of catechin types found in tea polyphenols on the structural and functional properties of soybean protein isolate–catechin covalent complexes. *Food Science & Technology*, 173, 114336. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114336>
- Jia, Z., Zheng, M., Tao, F., Chen, W., Huang, G., & Jiang, J. (2016). Effect of covalent modification by (–)-epigallocatechin-3-gallate on physicochemical and functional properties of whey protein isolate. *Food Science & Technology*, 66, 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.054>
- Kim, H. (2023). *Development of flame-resistant bacterial cellulose as a sustainable leather substitute by using biomass-derived compounds* [Unpublished doctoral dissertation]. Sookmyung Women's University.
- Kim, H., & Kim, H. R. (2022). Production of coffee-dyed bacterial cellulose as a bio-leather and using it as a dye adsorbent. *PLoS One*, 17(3), e0265743. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0265743>
- Kim, H., & Kim, H. R. (2023). Production of flame-resistant

- bacterial cellulose using whey protein isolate or casein via physical entrapment and crosslinking. *Cellulose*, 30(15), 9295–9330. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05452-w>
- Kim, H., Song, J. E., & Kim, H. R. (2021a). Ex situ coloration of laccase-entrapped bacterial cellulose with natural phenolic dyes. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 45(5), 866–880. <https://doi.org/10.5850/JKSCT.2021.45.5.866>
- Kim, H., Song, J. E., & Kim, H. R. (2021b). Comparative study on the physical entrapment of soy and mushroom proteins on the durability of bacterial cellulose bio-leather. *Cellulose*, 28(5), 3183–3200. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03705-0>
- Kim, T., Son, S., Jung, J., Jang, K., Kwon, O., Choi, Y., & Jeong, Y.-H. (2008). Functional dyeing and finishing using catechins extracted from green tea (I): extraction optimization, stability, and content analysis of catechins. *Textile Coloration and Finishing*, 20(2), 75–82. <http://dx.doi.org/10.5764/TCF.2008.20.2.075>
- Lee, J. Y., & Jang, J. D. (2019). Improving the dyeability of cotton fabric with caesalpinia sappan through pretreatment with gelatin. *Fashion & Textile Research Journal*, 21(4), 509–514. <https://doi.org/10.5805/SFTI.2019.21.4.509>
- Lee, N.-R., Jeong, J.-H., Park, S.-B., Jeong, S.-Y., Hwang, D.-Y., Kim, H.-S., & Son, H.-J. (2011). Antimicrobial activity and coloration of environment-friendly biopolymer, bacterial cellulose. *Journal of Environmental Science International*, 20(7), 899–905. <https://doi.org/10.5322/JES.2011.20.7.899>
- Liu, J., Lu, J., Kan, J., Wen, X., & Jin, C. (2014). Synthesis, characterization and in vitro anti-diabetic activity of catechin grafted inulin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijbio.2013.11.028>
- Moghadam, M., Salami, M., Mohammadian, M., Khodadadi, M., & Emam-Djomeh, Z. (2020). Development of antioxidant edible films based on mung bean protein enriched with pomegranate peel. *Food Hydrocolloids*, 104, 105735. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105735>
- Nam, J., Hyun, Y., Oh, S., Park, J., Jin, H., & Kwak, H. W. (2021). Effect of cross-linkable bacterial cellulose nanocrystals on the physicochemical properties of silk sericin films. *Polymer Testing*, 97, 107161. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.107161>
- Park, K. S., Choi, I. R., & Bae, K. I. (2007). A study for natural dyeing textiles with bean-juice treatment method. *Journal of the Korea Fashion & Costume Design Association*, 9(2), 85–92.
- Pisitsak, P., Hutakamol, J., Thongcharoen, R., Phokaew, P., Kanjanawan, K., & Saksang, N. (2016). Improving the dyeability of cotton with tannin-rich natural dye through pretreatment with whey protein isolate. *Industrial Crops and Products*, 79, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.043>
- Rasmussen, C. J. (2008). Nutritional supplements for endurance athletes. In M. Greenwood, D. S. Kalman, & J. Antonio (Eds.), *Nutritional supplements in sports and exercise* (pp. 369–407). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-231-1_11
- Reiniati, I., Hrymak, A. N., & Margaritis, A. (2017). Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(4), 510–524. <https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1189871>
- Rhim, J. W., Gennadios, A., Handa, A., Weller, C. L., & Hanna, M. A. (2000). Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4937–4941. <https://doi.org/10.1021/jf0005418>
- Schefer, S., Oest, M., & Rohn, S. (2021). Interactions between phenolic acids, proteins, and Carbohydrates: Influence on dough and bread properties. *Foods*, 10(11), 2798. <https://doi.org/10.3390/foods10112798>
- Shim, E., & Kim, H. R. (2019). Coloration of bacterial cellulose using in situ and ex situ methods. *Textile Research Journal*, 89(7), 1297–1310. <https://doi.org/10.1177/0040517518770673>
- Shin, Y., & Cho, E. (2001a). Dyeing properties of silk fabric with pomegranate colorant. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 25(2), 268–274.
- Shin, Y., & Cho, E. (2001b). Dyeing properties of cotton fabric with pomegranate colorants and antimicrobial properties. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 25(3), 577–585.
- Shin, Y., & Choi, H. (1999a). Characteristics and dyeing properties of green tea colorants (part I): Components and characteristics of green tea colorants. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 23(1), 140–146.
- Shin, Y., & Choi, H. (1999b). Characteristics and dyeing properties of green tea colorants (part III): Dyeing properties of cotton with green tea colorants. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 23(4), 510–516.
- Soares, R. M. D., & Soldi, V. (2010). The influence of different cross-linking reactions and glycerol addition on thermal and mechanical properties of biodegradable gliadin-based film. *Materials Science & Engineering: C*, 30(5), 691–698. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.02.026>
- Song, H. S., & Kim, B. H. (2004). 천연염색(아름다운 우리의 색) [Natural dyeing (Our Beautiful Colors)]. Sookmyung

- Women's University Press.
- Song, J. E., Cavaco-Paulo, A., Silva, C., & Kim, H. R. (2020). Improvement of bacterial cellulose nonwoven fabrics by physical entrapment of lauryl gallate oligomers. *Textile Research Journal*, 90(2), 166–178. <https://doi.org/10.1177/0040517519862886>
- Song, J. E., Su, J., Loureiro, A., Martins, M., Cavaco-paulo, A., Kim, H. R., & Silva, C. (2017). Ultrasound-assisted swelling of bacterial cellulose. *Engineering in Life Science*, 17, 1108–1117. <https://doi.org/10.1002/elsc.201700085>
- Song, J. E., Su, J., Noro, J., Cavaco-Paulo, A., Silva, C., & Kim, H. R. (2018). Bio-coloration of bacterial cellulose assisted by immobilized laccase. *AMB Express*, 8(19), 1–11. <https://doi.org/10.1186/s13568-018-0552-0>
- Stepanova, T., & Akrashie, N. A. (2021). Study of organoleptic and technological properties of minced meat products with addition of mushroom powder. *BIO Web of Conferences*, 30, 1020. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20213001020>
- Torres, F. G., Arroyo, J. J., & Troncoso, O. P. (2019). Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. *Materials Science & Engineering: C*, 98, 1277–1293. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.064>
- Wang, X., Ullah, N., Sun, X., Guo, Y., Chen, L., Li, Z., & Feng, X. (2017). Development and characterization of bacterial cellulose reinforced biocomposite films based on protein from buckwheat distiller's dried grains. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.106>
- Wang, Y., Xie, Y., Wang, A., Wang, J., Wu, X., Wu, Y., Fu, Y., & Sun, H. (2022). Insights into interactions between food polyphenols and proteins: An updated overview. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46, e16597. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16597>
- Wu, R., Wang, X., Wang, Y., Bian, X., & Li, F. (2009). Cellulose/soy protein isolate blend films prepared via room-temperature ionic liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15), 7132–7136. <https://doi.org/10.1021/ie9001052>
- Ye, J., Fan, F., Xu, X., & Liang, Y. (2013). Interactions of black and green tea polyphenols with whole milk. *Food Research International*, 53(1), 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.05.033>
- Zhang, Y., Zhou, Q., Xia, W., Rather, L. J., & Li, Q. (2022). Sonochemical mordanting as a green and effective approach in enhancing cotton bio natural dye affinity through soy surface modification. *Journal of Cleaner Production*, 336, 130465. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130465>