

## 쪽 色素에 의한 絹纖維 染色에 관한 研究

- 발효 염색에 대하여 -

정인모 · 남성우\* · 김인회\*

농촌진흥청 잠사곤충연구소  
\*성균관대학교 공과대학 섬유공학과

## A Study on the Silk Dyeing With Natural indigo Extracted from *Polygonum tinctorium*

- On the fermentation dyeing -

In Mo Chung, Sung Woo Nam\* and In Hoi Kim\*

National Sericulture and Entomology Research Institute, RDA, Suwon, Korea

\*Dept. of Textile Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon, Korea

### ABSTRACT

Colorants were prepared by extraction of natural indigo which was harvested just in the blooming season(in the late of July). 100 g of fresh leaves soaking in 1 l water was kept at 30°C, 30 hours. A solution of 3 g/l calcium hydroxide was added into it to precipitate dye substance and it was freezing-dried into powder form. The fermentation and dyeing conditions were investigated. The results obtained are summarized as follows; K/S value of dyed silk fabrics of fermentation conditions was higher at 95°C for 20 min. than at 40°C for 20 hours. Furthermore, K/S value of dyed silk fabric was raised by the addition of 5g/l of glucose and 5g/l of NaOH. K/S value increased as extending of dyeing time when dyed till 2 hours at 30°C. K/S value decreased in order of 30°C, 40°C and 50°C, at the various dyeing temperatures and dyeing concentrations, and colour fastness ranged from 4 to 5 grade in terms of washing, perspiration and light fastness.

Key words : Indigo, Fermentation, K/S, Color, Silk

### 서 론

쪽풀은 인도가 원산지이며 중국, 필리핀, 중앙아메리카, 서인도제도, 브라질, 중부아프리카 등에서 광범위하게 재배되고 있다(Minagawa 등, 1980). 현재 재배되고 있는 쪽풀을 크게 분류하여 간단히 설명하면 다음과 같다.

1) *Indigofera tinctoria* (印度藍)는 콩과 植物에 속하며, 주로 동인도, 필리핀, 중앙아프리카 및 브라질 등이 주산지이다.

2) *Isatis tinctoria* (大靑)는 十字科 植物로서 주로 구주에 널리 재배되며 특히 독일, 프랑스, 영국에서 재배되나 현재는 아주 적다.

3) *Polygonum tinctoria* (蓼藍)은 여뀌科(Polygonaceae) 植物로서 주산지는 일본, 중국 및 한국이다.

4) *Mercurialis leiocarpa* (山藍)은 오키나와 및 대만에 야생하는 것으로 알려졌다(Kume 1967)

이들 중에서 이 연구에 사용한 쪽풀은 여뀌科에 속하는 *Polygonum tinctoria* 로서 1년생 草木으로 草長은 60~100 cm 내외이며, 그 잎에는 indican 이 함유되어 있다. 이러한 쪽풀에 대해서는 옛 文獻인 鄉藥救急方에 "藍汁은 우리말로 靑黛라고 하니 이는 잎을 쓰는 藍이다. 주로 여러 毒을 풀어주며 맛이 쓰고 寒하나 毒이 없다"고 하였으며, 訓蒙字會에서도 "藍을 쪽람이라 訓하고 靑대는 큰 것"이라고 하였으며, 新編集成馬醫方에는 "靑대는 大靑·靑花라 부른다"고

기록되어 있다.(李 등 1988)

한편, 우리나라에서 이용한 발효쪽 제조방법은 이용자에 따라 차이가 있으나, 일반적으로 쪽풀을 꽃이 피기 전에 베어서 물로 하루 또는 수일동안 우려낸 다음 쪽풀을 건져내고 그 액에 조개껍질이나 굴껍질을 태워 얻은 가루를 넣고 상하, 좌우로 강하게 저어 거품덩어리가 점점 작아질 때까지 저어준 다음 그대로 방치하였다가 파란 침전물과 연한 갈색액으로 분리가 되면 윗물을 따르고 침전물을 쪽덩어리로 만들어서 발효시켜 염색에 사용한다.

우리 나라의 전통적인 쪽색소 발효 방법은 일반적으로 위에서와 같은 과정을 통하여 얻어진 쪽덩어리를 콩대, 쪽대, 나뭇잎 등을 태운 재로 만든 잣물에 풀어서 그 용액에 조개껍질을 태워 얻은 가루 등을 넣고 여름철에는 外溫에서, 겨울철에는 따뜻한 실내에서 1주일 또는 2개월 정도 발효하여 염색에 사용하였다.

또한, 옛부터 일본에서도 쪽풀을 발효에 의하여 환원시켜서 염색하는 방법을 이용하였으며, 이 방법은 쪽잎을 베어서 햇빛에 건조시킨 후 물을 뿌려 뒤집기를 수회 반복하여 퇴비모양으로 만들어 일정한 온·습도로 유지하여 저장하여 두고, 염색 전에 발효시켜서 염색하는 것이다.

쪽풀 색소의 발효방법에 관한 연구로는 Inoue (1956) 阿波藍에 관한 연구가 있으며, 일본 자연쪽에 의해 제조한 [Sukumo]에는 쪽풀 자체에 존재하는 특수한 균의 작용에 의하여 발효를 위하여 첨가된 전분류가 포도당이 되고 다시 공기중의 유산균에 의하여 酸酵을 일으킨 후 다시 酪酸菌을 하면 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 발생하는데, 이 수소가 indigo 를 환원시킨다고 하였다.

또한, 특수한 棒狀 還元菌과 공기중의 乳酸菌 및 酪酸菌 등이 섬유소를 분해하여 지방산, 탄산 및 수소를 발생하는 好熱性 섬유소 발효균들의 복합적인 작용에 의하여 발효되는 것으로 생각된다고 보고하였다.

Takahara 등(1958)은 발효에 관여한 細菌을 純粹分離한 후 菌을 培養하여 接種 후 발효시킨 결과 발효 시간을 단축시킬 수 있다고 하였으며, 또한 이렇게 배양된 균을 접종하여 발효시킨 후 염색한 결과 염착율이 향상되었다고 보고하였다.

Marshall 등 (1952)은 vat 염료의 환원성질에 관한 연구에서 vat 염료는 섬유에 흡착되기 전에 반드시 leuco 형으로 변화되어 물에 용해되어야 하는데 이때에 leuco 로 되는데 영향을 주는 요인은 온도, 환원제의 종류 및 환원제의 농도라고 하였으며, indigo 의 면섬유 및 견섬유에 대한 염착 확산 거동에 관한 연구 결과를 보고하였다.

이와 같이 Indigo 염료의 염색에 관한 연구는 화학적

으로 합성된 indigo 의 염색이 대부분이다. Kimura 등 (1988)은 吸着等溫線을 측정한 결과 Freundlich 型이며 標準親和力은 rayon > cotton > silk 순위였고 染色溫度가 50°C가 30°C 보다 낮아진다고 보고하였다.

Petters 등(1955)은 vat 염료의 셀룰로오스에 대한 標準親和力 측정법 및 平衡吸着量의 측정에 관하여 발표하였고, 또한 흡착력은 極性, 水素結合과 van der Waal's 힘에 의하며, 염료의 mol 흡광계수 (ε값)에 의해서 결정된다고 하였다.

그러나 우리 나라의 전통 염색 방법 중에서, 쪽 색소를 제조하는 과정은 쪽풀생리량과 굴 또는 조개껍질을 태워 얻은 가루의 첨가량의 상관관계에 대한 기준이 없고, 조제로서 첨가되는 잣물의 원료나 첨가량에 대한 정확한 지침이 없으며, 또한 굴껍질이나 조개껍질 등을 태워 가루를 제조하는데 번잡한 노력과 비용이 많이 드는 단점이 있다.

이 연구에서는, 전통염색 방법의 단점을 개선하기 위하여 굴껍질이나 조개껍질 등을 태워 만든 가루 대신에 소석회를 사용하여 제조한 쪽의 염색 방법을 확립하고자 실험하여 보고한 바이다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 쪽풀

쪽풀은 *Polygonum tinctorium* 으로 여귀과에 속하는 1년생 草本으로 草長은 60~100 cm 내외이며, 3월 초순에 파종하여 5월 초순에 밭에 옮겨 심고, 7월 중순부터 8월하순까지 잎을 수확하여 사용하였다.

#### 2) 직물

시판 한복지용 견직물을 구입하여 사용하였는데, 직물 조직은 평직이며, 폭이 22 인치, 중량이 65 g/m<sup>2</sup> 인 精練은 0.5% 마르세이유 비누용액으로 95°C 에서 30 분간 재 정련하고 충분히 수세한 후 건조하여 사용하였다.

#### 3) 시약

○ Sodium hydroxide (Yakuri Pure Chem. Co., LTD 특급)

○ Calcium hydroxide (Yakuri Pure Chem. Co., LTD 1급)

○ Sodium carbonate (Junsei Chem. Co., LTD 1급)

○ Glucose (Junsei Chem. Co. LTD 1급)

### 2. 쪽풀 색소의 제조

#### 1) 색소의 제조

1 l의 물에 100 g 의 생잎을 넣고 30°C 에서 30 시

간 우려낸 다음, 쪽풀을 건져내고, 그 물에 3 g/l의 소석회(Ca(OH)<sub>2</sub>)를 넣고, 공기를 불어 넣어서 파란 침전물이 형성되면, 2 시간정도 더 두었다가 윗물은 따라 버리고, 침전물을 deep freezer 를 이용하여 영하 70°C 에서 24 시간 동결시킨 다음, 얼린 침전물을 凍結乾燥機(주)일신엔지니어링에 넣고 영하 50°C 에서 동결건조하였다.

### 3. 쪽풀 염색 방법

#### 1) 색소를 이용한 염색

##### (1) 발효

1 l 물에 4 g의 쪽풀 색소 분말과 3 g/l의 글루코오스를 넣은 다음 3 g/l의 NaOH를 가한 후 95°C 에서 20 분간 발효시켰다.

##### (2) 염색

시료 색소를 발효시킨 후 액비 1:100 으로 30°C 에서 10 분간 염색한 다음 10 분간 실내에서 공기산화시킨 후 증류수로 수회 수세하고 500 cc 의 증류수를 붓고 80°C 에서 10 분간 가열한 후 수세, 건조하였다.

### 4. 염착농도 및 색채 측정

색차계 (Nippon Denshoku SQ-300 H)를 이용하여 色彩 (H V/C)를 측정하였고, 최대흡수파장에서의 반사율을 측정하여 Kubelka-munk 式에 대입하여 염착농도(K/S)를 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

단, K: 염색포의 흡광계수이며, 농도에 비례하는 값

R: 염색포로부터의 단색광의 반사율

S: 산란계수

### 5. 건뢰도 측정

Fade-O-Meter (Model:25-FR, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.) 를 사용하여 KS K 0700 에 준하여 일광건뢰도를 측정하였으며, Launder-O-Meter(Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0640 에 준하여 세탁건뢰도를 측정하였고, AATCC Perspiration Tester (Model PR-1, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0715 에 준하여 땀건뢰도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 쪽풀 색소 제조

#### 1) 생잎량에 따른 색소의 수율 및 색채

20~80 g의 쪽풀을 각각 1 l의 물에 침지하여 상온에서 30 시간이 지난 후 쪽풀을 건져내고, 그 우려낸 액에 각각 2 g의 소석회를 첨가한 후 파란 거품이 일어나는데, 거품덩어리가 점점 작아질 때까지 저어준 다음, 2 시간 정도 더 방치하여 침전시킨 후 상등액은 따라 버리고, 파란 침전물을 여과지(No.2)로 여과한 후 50°C 에서 2 일간 건조하여 색소를 제조한다.

얻어진 색소의 중량과 색채를 측정한 결과는 다음 Table 1 에서 보인 바와 같다.

Table 1 에서와 같이, 얻은 색소의 양은 쪽풀의 양이 20 g/l 인 경우에 0.95 g 이고, 생잎량이 점차적으로 증가할수록 점차 증가하여 쪽풀의 양이 80 g/l 인 경우에는 2.08 g의 색소를 얻으며, 최대흡수파장은 모두 640 nm 이다.

한편, 색소의 색상은 쪽풀의 양이 20 g/l일 때 0.92 PB 로 blue 에 가까운 PB 대이었으나, 쪽풀의 양이 증가할수록 색상은 PB 색상의 중앙값인 5.0 PB 에 가깝게 발색되어 쪽풀의 양이 80 g/l 인 경우에는 3.87 PB 이며, 명도값은 생잎량이 증가할수록 점차적으로 적어 지므로 PB 색상대에서 쪽풀의 양이 증가할수록 색채는 검게 나타낸 것을 알 수 있다.

#### 2) 소석회 첨가량에 따른 색소의 수율 및 색채

80 g의 쪽풀을 물 1 l 에 침지하여 상온에서 30 시간 방치한 후, 쪽풀을 건져내고, 그 우려낸 액에 1~5 g 의 소석회를 넣고 색소 분말을 제조한 결과는 Table 2 에서와 같이, 1 g/l 의 소석회를 첨가하면 색소 분말

**Table 1.** Colour and yield changes of indigo powders with amounts of fresh indigo leaf

Amounts of fresh leaf(g/l)	Colour (H V/C)	$\lambda_{max}$ (nm)	Yield(g)
20	0.92 PB 5.72/1.82	640	0.95
40	3.62 PB 5.31/1.94	"	1.55
60	3.67 PB 5.04/1.68	"	1.98
80	3.85 PB 5.03/1.69	"	2.08

Amount of calcium hydroxide: 3 g/l, Soaking temperature: 35°C, Soaking time: 30h.

**Table 2.** Colour and yield changes of indigo powders with amounts of Calcium hydroxide

Amounts of Calcium hydroxide(g/l)	Colour (H V/C)	$\lambda_{max}$ (nm)	Yield(g)
1	3.49 PB 5.08/1.55	640	1.36
2	3.85 PB 5.03/1.69	"	2.08
3	3.05 PB 4.90/1.70	"	2.67
5	2.74 PB 5.30/1.87	"	3.43

Fresh indigo leaf: 80 g/l

**Table 3.** Colour and yield changes of indigo powders at various soaking temperatures

Soaking temp.(°C)	Colour (H V/C)	$\lambda_{max}$ (nm)	Yield(g)
30	2.81 PB 4.10/1.46	640	2.78
40	6.73 B 4.50/0.95	620	2.65
50	8.77 Y 5.47/1.47	420	2.46

Amount of calcium hydroxide : 3 g/l  
Fresh indigo leaf : 100 g/l

은 1.36 g 이고, 소석회의 첨가량이 증가할수록 얻어지는 색소 분말의 양도 증가하여 5 g/l의 소석회를 첨가하면 얻어지는 색소 분말의 양은 3.43 g 이다.

한편, 침전분말의 착색도는 1 g/l의 소석회를 첨가하면 3.49 PB 이고, 5 g/l의 소석회를 첨가하면 2.74 PB 로, 소석회의 첨가량이 증가할수록 색상은 점차적으로 PB 색상대에서 B 색상대에 가깝게 나타남을 알 수 있다. 명도값은, 소석회의 첨가량이 3 g/l 일 때까지는 점진적으로 낮아지고 있으나, 5 g/l 일 때는 명도값이 다시 높아진 것은, 쪽풀을 우려낸 액에 소석회를 과량으로 첨가할 경우에, 소석회 입자에 염료가 흡착되어 염료분자의 수가 감소함을 시사한다.

**3) 침지온도에 따른 색소의 수율 및 색채**

쪽풀로부터 색소를 제조하기 위하여 100 g 생잎을 침지할 때의 온도를 30~50°C 로 변화시켜 얻은 색소의 양과 색채는(Table 3) 침지액의 온도가 30°C 일 때는 색소의 색상이 쪽색소의 고유 색상인 청자색(2.81 PB) 이나, 40°C 일 때는 6.73 B 이고, 50°C 일 때는 8.77 Y 로 쪽색소의 색상과는 전혀 다른 노란 색이었다. 또한, 침지액의 온도가 높을수록 얻어지는 색소의 양이 적은 것은 쪽풀잎으로부터 색소를 우려낸 용액의 색은 30°C 일 때는 연녹색이고, 40°C 에서는 연갈색, 50°C 에서는 갈색에 가까운 용액이었으며, 소석회를 첨가한 후 공기산화 시킬 때의 쪽빛으로 색소가 변화되지 않았으므로, 색소의 색상이 PB 에서 B, Y 로 변환 것으로 생각되며, 또한, 우려낸 색소액의 색상이 온도에 따라 변화된 것을 보아서 색소가 분해되어, 소석회와의 흡착이 적게 되어 수율이 감소된 것으로 생각된다.

**4) 색소의 발효**

합성 indigo 를 염색하기 위한 알카리제로는 sodium hydroxide 와 환원제로는 sodium hydrosulfite 를 사용하지만, 쪽풀 색소를 이용한 염색에 있어서는 발효방법으로 환원시켜 염색한다. 일반적으로 우리 나라의 전통 쪽풀 색소의 발효방법은 색소침전물을 나무, 풀 및 짚 등을 태운 잿물에 용해시키고, 조개 껍질 또는 굴껍질가루를 태운 가루를 넣고, 여름에는 外溫,

**Table 4.** Colour of silk fabrics dyed for various fermentation times at 40°C

Fermentation time (h.)	Colour (H V/C)	pH of dyeing bath
5	2.31 PB 4.83/4.70	12.68
10	2.37 PB 4.80/4.86	12.62
15	2.35 PB 4.79/4.91	12.59
20	2.41 PB 4.74/4.90	12.51

**Table 5.** Colour of silk fabrics dyed for various fermentation times at 95°C

Fermentation time (min.)	Colour (H V/C)	pH of dyeing bath
10	2.42 PB 4.58/4.55	12.65
20	2.71 PB 4.27/4.92	12.56
30	2.35 PB 4.60/4.56	12.44
40	2.37 PB 4.63/4.55	12.41
60	2.45 PB 4.78/4.69	12.40

겨울에는 따뜻한 실내에서 자연발효에 의하여 쪽풀 색소를 발효시키는 것이다.

이 실험에서는 쪽풀색소의 발효에 영향이 있을 것으로 예상되는 발효온도, 알칼리 및 영양원의 효과를 검토하였다.

**(1) 온도의 영향**

1 l 의 증류수에 4 g 의 쪽풀 색소, 3 g 의 glucose 및 3 g 의 NaOH 를 첨가한 후, 40°C 에서 5~20시간 발효시킨 후 30°C 에서 10분간 염색한 견직물의 색상과(Table 4) 95°C 에 10~60 분간 발효시킨 후 30°C 에서 10 분간 염색한 견직물의 색상(Table 5)을 측정하였다.

Table 4 에서와 같이 40°C 에서 20시간까지 발효시킨 경우에는 발효시간이 증가되어도 색상은 큰 변화가 없었고, 명도값은 시간의 증가에 따라 점점 감소되며, 채도값은 증가되어 짙고, 검게 염색되었다.

Table 5 은 95°C 에서 10 분간 발효시킨 경우로는 2.42 PB 인데 비하여, 20분간 발효시킨 경우에는 2.71 PB, 30 분간 발효시킨 경우에는 2.35 PB, 60 분간 발효시킨 경우에는 2.45 PB 로 큰 차이는 없으나, 20 분간 발효시킨 후 염색한 견직물이 PB 색상대의 중앙값에 가깝게 염색된 것을 알 수 있다.

Fig. 1~2 은 40°C 에서 5~20 시간 발효시킨 후 30°C 에서 10 분간 염색하여 얻은 견직물과 95°C 에서 10~60 분간 발효 후 30°C 에서 10 분간 염색하여 얻은 견직물의 염착농도를 측정된 결과이다. 이경우의 시료 견직물의 최대흡수파장은 620 nm 이며, 40°C 에서 발효시킬 경우에는 발효시간의 증가에 따라 염색견직물의 염착농도에는 큰 차이가 없이 약간씩 증가하며,

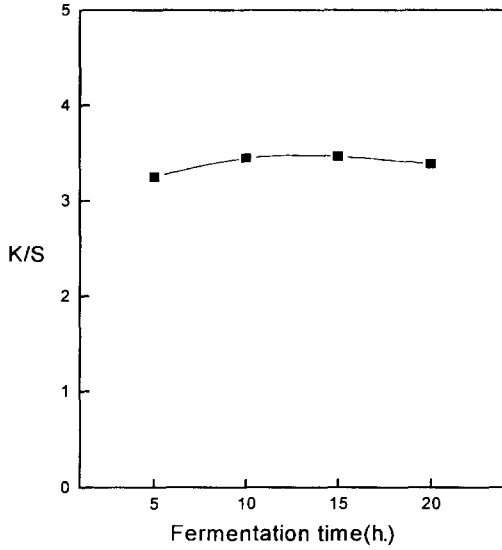


Fig. 1. K/S values of silk fabrics dyed for various fermentation times at 40°C.

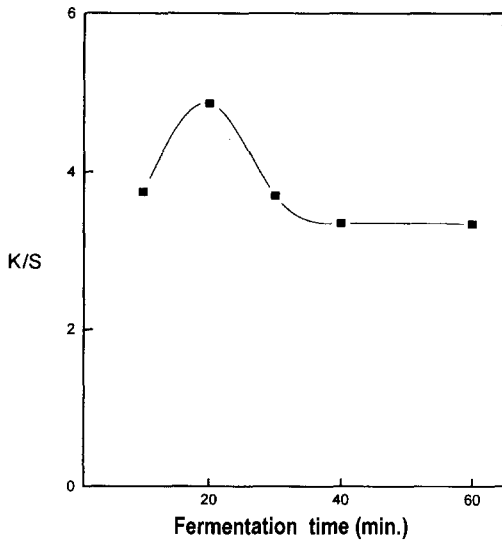


Fig. 2. K/S values of silk fabrics dyed for various fermentation times at 95°C.

95°C 에서 발효시킬 경우에는 염색견직물의 염착농도가 20 분까지는 급격히 증가하나, 그 이상 시간이 증가하면 염착농도는 낮아진다. 이것은 발효가 95°C 인 고온에서 발효시간이 길어지면 과발효에 의하여 색소 입자가 뭉친 상태로 석출이 일어나고, 염착성도 저하에 의한 것으로 생각되며, 40°C 에서 발효할 때는 발효시간이 20 시간으로는 충분히 발효되지 않았기 때문

에 95°C 발효보다 염착농도(K/S)가 낮아진 것으로 생각된다.

(2) 알카리의 영향

Table 6 은 쪽풀 색소를 발효시킬 때 수산화나트륨을 첨가하는 양에 따른 발효정도를 알아보기 위하여 1 l 의 증류수에 4 g 의 쪽풀 색소와 수산화나트륨을 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g/l 로 변화시켜 첨가하고, 각각에 3 g/l 의 glucose 를 첨가하여 95°C 에서 20 분간 발효시켜 얻은 액의 pH 와 그 액으로 30°C 에서 10 분간 염색한 견직물의 색상을 나타낸 것이다. 얻어진 염색물의 명도(V)값은 수산화나트륨의 양이 증가함에 따라 3 g/l 까지는 서서히 감소하다가 4 g/l 는 다시 높아지며, 염착농도(K/S)는 Fig. 3 과 같이 3 g/l 의 수산화나트륨을 첨가할 때까지는 수산화나트륨의 첨가량이 많을수록 염색견직물의 염착농도가 높으며, 그 이상에서는 염착농도가 감소한다.

이것은 수산화나트륨양이 적은 경우에는 생성된 vat

Table 6. K/S values of silk fabrics dyed by the addition of NaOH in fermentation bath

Amounts of NaOH (g/l)	Colour (H V/C)	pH of dyeing bath
0.5	1.69 PB 5.16/3.92	10.50
1.0	1.65 PB 4.87/4.11	11.80
2.0	1.73 PB 4.86/3.83	12.35
3.0	1.95 PB 4.62/4.20	12.58
4.0	1.87 PB 4.89/3.73	12.76

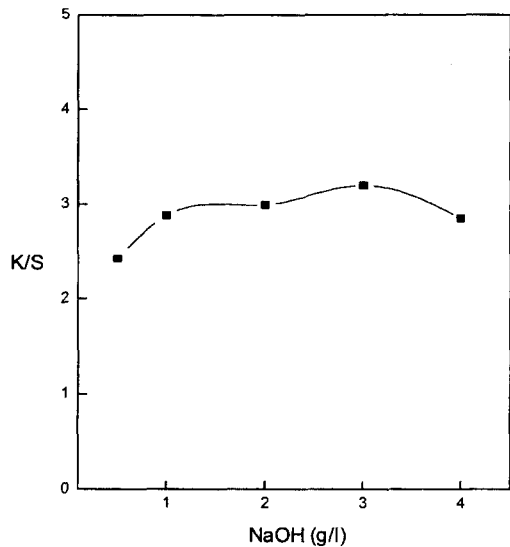


Fig. 3. K/S values of silk fabrics dyed by the addition of NaOH in fermentation bath.

산이 완전하게 leuco 체를 형성하지 못하여 물에 용해도가 낮기 때문에 섬유표면에 흡착과 섬유내부로의 색소확산이 감소되어 염착성이 낮아진 것으로 생각되며, 수산화나트륨의 농도가 4 g/l 으로 높은 경우에는 색소의 가수분해로 인하여 염료입자가 뭉친 상태로 석출이 일어나서 염착성이 다소 감소한 것으로 생각된다.

**(3) 발효 영양원의 영향**

일본에서는 [Sukumo]나 藍玉등을 제조한 후 수개월 동안 저장하여 어느 정도 자체 발효시킨 후, 다시 발효시켜 염색하고 있다.

이 과정에서 발효를 촉진시키기 위하여 발효영양원으로 밀가루, 쌀가루, 감자가루 등을 첨가하고 있으며, 이때에 발효영양원을 다량 첨가하면 발효는 빨리 진행되지만 액의 pH 가 급격히 저하되면서 부패되기 쉽기 때문에 주의할 필요가 있다고 하였다(Kobiki 1980).

4 g/l 의 쪽풀 색소에 3 g/l 의 수산화나트륨을 첨가하고 발효영양원으로서 3 g/l 의 glucose, maltose, 익힌 밀가루를 각각 첨가하여 95°C 에서 20 분간 발효시킨 후 30°C 에서 10 분간 염색한 결과는 Table 7 에서 볼 수 있는 바와 같이 glucose 를 첨가한 경우에는 2.26 PB, maltose 를 첨가한 경우에는 2.96 PB 로 염색되고, 익힌 밀가루를 첨가한 경우에는 염색되지 않은 것은 단당류인 glucose 또는 이당류인 maltose 를 첨가한 경우가 다당류인 밀가루를 첨가한 경우보다 쉽게 분해되어 H<sub>2</sub> 가 많이 발생하기 때문에 환원작용이 일어나는 것으로 생각된다.

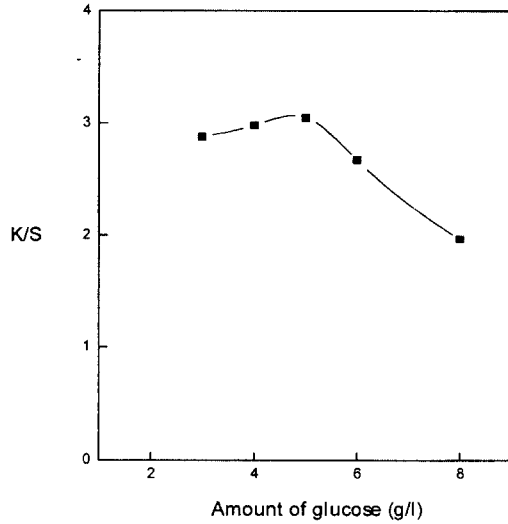
Glucose 의 첨가량이 발효정도에 미치는 영향을 알기 위해 1 l 물에 4 g 의 쪽풀 색소, 3 g 의 NaOH 와 3~8 g 의 glucose 를 넣고, 95°C 에서 20 분간 발효시킨 후 30°C 에서 10 분간 염색한 결과는 Table 8 에서 보는 바와 같이 염색견직물의 색상은 5 g/l 의 glucose 를 첨가할 때까지는 1.0 PB 미만으로 glucose 량에 따라 큰 차이가 없었고, 쪽풀 색소의 고유색상대인 PB 색상대였으나, 6 g/l 의 glucose 를 첨가한 경우에는 9.39 B, 8 g/l 의 glucose 를 첨가한 경우에는 3.0 B 로 B 색상대로 변화되고, 명도값은 5 g/l 의 glucose 를 첨가할 때까지는 점차 감소하다가 6 g/l 첨가시에 다시 증가하며, 채도값은 5 g/l 의 glucose 를 첨가할 때까지는 큰 차이가 없으나 6 g/l glucose 를 첨가할 때부터는 약간 낮아진다.

**Table 7.** H V/C values of silk fabrics dyed with various ferment agents in fermentation bath

Glucose	2.26 PB 5.65/3.82
Maltose	2.96 PB 5.73/3.81
Steamed wheat flour	undyed

**Table 8.** H V/C values of silk fabrics dyed with various amounts of glucose in fermentation bath

Amounts of glucose(g/l)	Colour(H V/C)	pH of dyeing bath
3	0.69 PB 5.53/3.92	12.75
4	0.19 PB 5.50/3.95	12.67
5	0.13 PB 5.46/3.97	12.55
6	9.39 B 5.74/3.59	12.44
8	3.01 B 6.20/1.70	11.30



**Fig. 4.** K/S values of silk fabrics dyed with various amounts of glucose in fermentation bath.

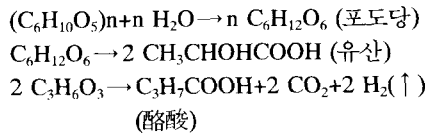
Fig. 4 에서 보는 바와 같이 5 g/l 의 glucose 를 첨가할 때까지는 염색견직물의 염착농도가 증가하였으나, 6 g/l 이상의 glucose 를 첨가하는 경우에는 급격히 감소된 것과 Table 8 에서 보는 바와 같이 발효후 액의 pH 가 낮아진 것으로 보아서 glucose 가 분해될 때 glucose 의 양이 많을수록 발생하는 H<sub>2</sub> gas 가 많아서 과환원과 酪酸이 많이 발생하여, 발효된 액의 pH 가 저하되므로 일부 색소가 leuco 형의 염에서 vat 산으로 되기 때문에 염착농도가 낮아진 것으로 생각된다.

또한, Vat염료에서 과잉의 발효제의 량으로 인한 과발효로 인하여 vatting 상태의 색상이 정상 발효 때의 색상과 달라지고, 염착성도 저하된다는 황 등(1996) 보고와 같이 glucose 량이 6 g/l 이상일 때에는 염색견직물의 색상이 PB 에서 B 색상대로 변화되고, 염착성도 저하된 것으로 생각된다.

**2. 발효염색**

발효 염색에 있어서 염색의 전단계인 환원 공정이 필요하다. 이 공정은 쪽풀색소나 합성 indigo 모두 필요한 공정이며, 쪽풀 색소는 발효에 의하여, 합성 indigo 는 환원제를 사용하여 환원시킨다.

Sakagawa 등(1986) 는 발효에 의한 방법은 발효균을 사용하여 환원시키기 때문에 균을 왕성하게 번식할 수 있는 환경이 필요하다. 그 환경의 최적 조건은 균이 자랄 수 있는 영양분과 온도이며, 균은 쪽풀에 존재하며 적당한 온도에서 번식하며 영양원으로 첨가하는 glucose 가 발효과정에서 수소를 발생하는데, 이 수소가 환원제로 작용하여 indigo 색소를 환원시킨다고 하였으며, 이 발효원리는 [Sukumo]에서는 존재하는 특수균과 공기중에 유산균 등의 작용에 의해서 행하여지며, 유산균에 의한 발효의 영양분으로서 첨가하는 전분류가 가수분해에 의하여 糖分으로 분해되며, 최종적으로 酪酸발효되어 생성되는 水素가 환원제로 작용한다고 하였다.



또한, indigo 에는 2개의 keto 基(>C=O)가 존재하고, 이것이 환원의 주된 역할을 하며, keto 기는 환원제에서 발생하는 수소(H<sub>2</sub>)에 의해서 환원되어 vat 酸(-OH)으로 되며, 이것을 물에 용해하기 위하여 수산화나트륨을 첨가하면 수산기(-OH)의 H 가 Na 으로 치환된 leuco 鹽(-O-Na)이 된다고 보고하였다.

이러한 leuco 염은 약알카리성 염욕에서 염색하여야 하는데, 약알카리성의 염욕에서는 염색속도가 늦기 때문에 짙은색을 얻기가 어려우며, 강알카리성 염욕에서는 ion 결합은 일어나지 않고, van der Waal's 결합과 수소결합이 되며, van der Waal's 결합은 아주 약하고, 또한, 수소결합은 공액 이중결합에 의하여 불안정한 상태의 수소에 다른 화합물의 수소가 끌리게 되는 π형 수소결합을 한다고 보고하였다(Hidaka 1985).

따라서 이 실험에서는 leuco 염, 염색액의 pH 및 염색효과의 관계를 검토한 결과는 다음과 같다.

**1) 염색액의 pH 와 색채**

1 l 의 물에 4 g 의 쪽풀 색소, 3 g 의 glucose 와 3 g 의 NaOH 를 첨가하여 pH 를 12.8 로 조절한 후 95°C 에서 20 분간 발효하여, 30°C 로 서냉시킨 염색액에 초산 또는 수산화나트륨을 넣어 pH(9.5~13.0) 를 조절 한 후에 염색한 견직물의 색채를 측정 한 결과는 Table 9 에서 알 수 있는 바와 같이 pH 가 증가됨에 따라 PB 의 중앙값인 5.0 PB 에 가깝게 염색되며, 발

**Table 9.** H V/C values of silk fabrics dyed with various pH conditions in natural indigo dyeing

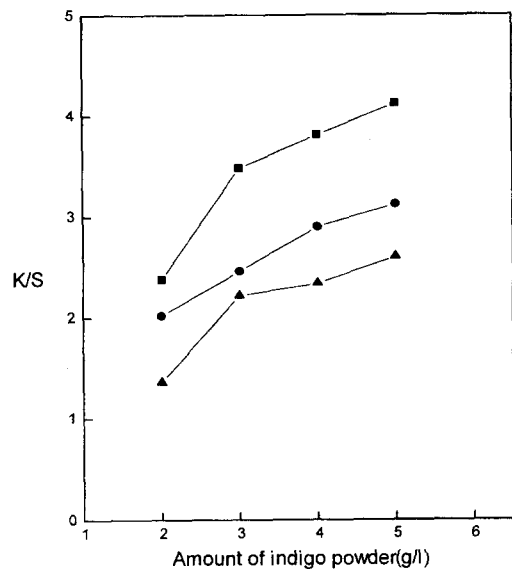
pH of dyeing bath	Colour (H V/C)
9.5	9.70 B 5.80/2.42
12.0	1.21 PB 5.08/4.28
12.6	2.00 PB 4.84/4.50
13.0	2.02 PB 5.38/3.98

효된 액에 초산이나 NaOH 를 첨가하지 않는 pH 12.6 에서는 명도값이 가장 낮고, 채도값은 가장 높으므로 이것은 발효액에 초산을 가하여 pH 를 12.0 과 9.5 로 낮추면 발효상태의 Leuce 염이 일부 vat 산으로 되어, vat 산은 물에 불용이기 때문에 염착이 불량하며, 발효의 pH 13.0 일 경우에는 발효된 액의 색소가 멩치어서 염착 불량으로 색채가 얼어진 것으로 생각된다

**2) 염색온도에 따른 색채변화**

1 l 의 물에 2, 3, 4, 5 g 의 쪽풀 색소를 넣고, 95°C 에서 20 분간 발효시킨 다음 30, 40, 50°C 에서 10 분 동안 염색한 견직물의 염착농도를 측정 한 결과는 Fig. 5 에서 보는 바와 같이 쪽풀 색소의 양이 증가할 수록 염착농도가 증가하고, 또한 염색온도가 높을수록 염착농도가 모두 낮아진다.

염료색소가 염색액 중에서 섬유쪽으로 이행한 것은 친화력이란 말로 정의되며, 친화력이 큰 것은 염액 중에서 대부분의 색소가 섬유의 쪽으로 이행하지만,



**Fig. 5.** K/S values of silk fabrics dyed at various temperatures and amounts of indigo in natural indigo dyeing. —■—; 30°C, —●—; 40°C, —▲—; 50°C

**Table 10.** Colour fastness of silk fabrics dyed with indigo powder

Dyeing method	Fastness (grade)				Light
	Washing		Perspiration (Alkaline sol)		
	Fade	Stain (Silk)	Fade	Stain (Silk)	
Indigo powder	4-5	4	4	4-5	4

적은 것은 일단 흡수된 염료가 다시 액중으로 떨어지기 때문에 염료의 흡수율이 낮아진다.

쪽풀 색소가 견섬유와의 친화력에 대한 Kimura 등 (1988)는 표준친화력이 30 > 40 > 50°C 의 순위라고 보고한 것과 같이, 염색온도 30, 40, 50°C 순위로 염착농도가 높은것과 일치된 결과이다.

### 3. 염색견뢰도

쪽풀 염료를 95°C 에서 20 분간 발효시킨 후 30°C 에서 10 분간 염색하기를 4 회 반복 염색한 후 80°C 에서 수세, 건조한 다음 염색견뢰도의 염색견뢰도를 측정한 결과는 Table 10 에서와 같이 세탁, 땀 및 일광견뢰도가 모두 4급 이상으로 염색견뢰도가 우수하였다. 쪽풀 색소가 견섬유에 결합, 또는 흡착되어 공기산화에 의하여 물에 불용성인 indigo 로 변하기 때문에 세탁 · 땀견뢰도가 높은 것으로 생각된다.

## 적 요

쪽풀생잎에서 우려낸 색소액에 소석회를 첨가한 후 쪽풀 색소의 침전물을 만들어서 냉동 건조시켜 쪽풀 색소를 제조하고, 발효 및 염색조건 등을 구명한 결과는 다음과 같다.

가. 쪽색소 분말제조는 쪽풀침지액은 30°C, 소석회량은 3 g/l 가 적당하였다.

나. 쪽풀 색소의 발효조건은 3 g/l NaOH, 3 g/l glucose 와 95°C 에서 20분간 발효하는 것이 적당하였다.

다. 발효 염색온도는 30°C > 40°C > 50°C 순으로, 염색온도가 높을수록 염착농도(K/S)가 낮았다.

라. 쪽 염색견뢰도의 염색견뢰도는 세탁, 땀, 일광 모두 4~5 급으로 우수하다.

## 인용문헌

- Hidaka Sayoshi(1985) *あい染めの理論と實際, 染色加工*, 37(9), 438-443.
- Inoue(1956) *阿波藍の染色に関する研究, 染色工業* 4, 73-80.
- Kobiki Teroaki(1980) *藍建法, 染織と生活*, 29, 10-15.
- Kimura Mitsuo, Yoshiaki Shimizu(1988) *天然染料の染色機構に関する研究 (2), インゾゴの木綿および絹に對する染着, 擴散舉動, 日本家政學會誌, Vol. 39, 39-44.*
- Kume Jun(1967) *自然産藍 と最近の研究, 纖維加工, Vol.19(10), 27-32*
- 李春寧 · 金友政(1988) *天然香幸科와 食用色素, 郷文社, 서울, 81-85*
- Marshall, W. J. and Peters, R. H.(1952) *The reduction properties of vat dyes, J.S.D.C., Vol.68, 289-298.*
- Minagawa Motoi, Yoshida Yoshiko and Matsumoto Kanko(1980) *絹の染色に関する研究(第10報), 大阪市立大學 生活科學部 記要, p.28, 87-97.*
- Peters, R. H. and Summer, H. H.(1955) *The Affinities of vat dyes in relation to their constitutions, J.S.D.C., 71, 130-139.*
- Sakagawa Tetsuo, Koshida Hitositoshi and Nakayama Takayuki (1986) *藍染めと草木調染めについて, 染色加工, 39(4), 24-34.*
- Takahara Yoshimasa(1958) *醱酵建の菌學と培養菌の應用, 染色工業* 6, 337-342
- 황은경 · 김문식 · 이동수 · 최삼용(1996) *Vat염료에 의한 견섬유의 염색에 관한 연구, 한국잡사학회지, 38(2), 168-174.*