

<연구논문(학술)>

## 청대 염색에서 sodium dithionite의 영향

조경래

신라대학교 패션디자인산업학과

### The Effect of Sodium dithionite in Dyeing with Indigo Pulverata Levis

Kyung-Rae Cho

Department of Fashion Design Industry, Silla University, Busan, Korea

(Received: April 3, 2015 / Revised: May 12, 2015 / Accepted: May 28, 2015)

**Abstract:** In dyeing cotton fabric with the Indigo Pulverata Levis, this research examined the effect of the sodium dithionite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). For the separation of the Indigo-calcium hydroxide complex in the alkaline solution of the Indigo Pulverata Levis, the reduction with the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  at  $25^\circ\text{C}$  was more effective than the solution boiling. The concentration of Indigo in the cotton fabric increased with the increase of Indigo Pulverata Levis, but the concentration of indirubin did not increase particularly. The optimum temperature for the reduction was  $60^\circ\text{C}$ , and K/S value of dyed fabric decreased at over  $60^\circ\text{C}$ . The concentration of indigo and indirubin in the cotton fabric decreased as  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  concentration increased. In treating cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis by the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , the concentration of indirubin decreased and the surface color of dyed cotton changed from purple blue to blue while the treatment temperature was getting higher.

**Keywords:** indigo, indirubin, Indigo Pulverata Levis, reduction, sodium dithionite

## 1. 서 론

최근 천연염료에 대한 연구 주제가 매우 다양하게 확대되고 있다. 그 동안 염료자원으로 크게 주목받지 못했던 식물들을 이용한 염색<sup>1,2)</sup>, 천연염료를 합성섬유에 적용시키는 연구<sup>3)</sup>, 천연염료의 기능성을 추구하는 연구<sup>4)</sup> 등이 그 예이다. 쪽 염색의 경우 염료의 생성 및 염색 방법이나 조건 등에 관해서는 이미 상당 부분 밝혀져 있다. 그러나 세부적인 각 요소의 작용에 대한 연구는 아직 충분하지 않은 것 같다.

쪽잎을 물에 담가 두면 잎의 세포벽이 파괴되어 인디칸이 추출되는데, 이때 잎 속에 존재하는 가수분해 효소  $\beta$ -glucosidase의 작용으로 인디칸이 가수분해하여 인독실과 글루코오스로 분리된다<sup>5)</sup>. 여기에 수산화칼슘을 넣어 교반하면 2분자의 인독실이 산화하여 인디고 가 되고, 교반을 멈추고 정치하면 서서히 침전물이 생성된다. 이 침전물은 남전(藍澱), 수전(水澱), 토전(土

澱)<sup>6)</sup>, 석전(石전澱)<sup>7)</sup> 등 여러 이름으로 부르며, 이것을 건조하여 분말로 만든 것을 청대(靑黛, Qing Dai)라고 한다. 청대는 청합분(靑蛤粉), 남로(藍露), 전말화(靑沫花)라고 부르기도 하며, 생약명은 Indigo Pulverata Levis이다.

청대에 대한 기록을 보면, 중국 한나라 때 유희의 “석명”에 ‘눈썹을 제거하고 이것으로 대신하므로 이름을 대(黛)라고 한다.’ 고 하였고, “본초강목”에는 ‘청대는 전화, 청합분이라고 하며 맛은 짜고, 차갑고, 독이 없다. 파사국에서 전래되었으며 요즈음에는 전(澱)으로 염색할 때 향아리의 위에 뜨는 자백색 거품을 사용하는 데 청대와 효과가 같다.’ 라고 하였다. 최세진의 “훈몽자회”에는 ‘대(黛)란 청딛 더이다. 나합(螺蛤)으로 만들어 눈썹 그럴 때 사용한다.’ 고 하였다.

요즈음 청대를 쪽 분말<sup>8)</sup>, 고행 쪽<sup>9)</sup> 등으로 부르는 경우가 있는데 이것은 염료의 상태를 표현한 것일 뿐 문헌적 근거가 없다. 청대는 쪽잎에서 추출한 액에 굴 껍질 태운 분말(즉, 수산화칼슘)을 함께 섞어 생성한 인디고-수산화칼슘의 착체를 침전한 후 건조하고 분말화한 것이기 때문에 순수한 인디고 분말염료로 보기도 어렵다.

† Corresponding author: Kyung-Rae Cho (rose@silla.ac.kr)  
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.  
All rights reserved. TCF 27-2/2015-6/155-163

쪽의 품종은 고문헌에 따라 같은 품종이 다른 이름으로 기록되기도 하고, 현재는 찾아볼 수 없는 품종도 보이지만, 오늘날 대표적인 품종으로 다람(*Isatis indigotica*), 요람(*Polygonum tinctorium*), 마람(*Strobilanthes cusia*), 서양대청(*Isatis tinctoria*), 인도람(*Indigofera tinctoria*), 아날(*Indigofera suffruticosa*), 남등(*Lonchocarpus cyanescens*) 등을 들 수 있다. 이들 중 현재 우리나라에서 재배하고 있는 쪽 품종은 대부분 요람이다.

그런데 “산림경제”에 요람 재배법과 승람 재배법이 별도로 기록되어 있는 것을 보면 조선시대에는 요람과 승람이 함께 재배되었던 것 같다. “산림경제”나 “임원경제지”에 따르면 18세기 조선에서는 복전을 많이 심었다는 기록이 있다. 복전은 중국 복건성 등에서 재배하는 쪽을 말한다. 명나라 때 문헌인 “천공개물”에는 ‘민인(閔人)들이 산에 심는 것은 전부 다람이다’라고 되어있다. 다람은 승람을 말한다. “본초강목”에는 승람과 마람은 모두 대청이라고 하였다. 그러나 명·청시대의 기록을 보면 중국의 지역마다 특정한 쪽 품종을 편중하여 재배하였는데, 절강에서는 승람, 복건에서는 마람과 목람을 심었다고 한다<sup>10)</sup>. 마람은 현재 오키나와에서 재배하고 있는 유구람(*Strobilanthes flaccidifolis*)과 같은 품종이며<sup>11)</sup> 남판람근이라고도 한다. “임원경제지”, “산림경제”, “한정록” 등의 기록은 그 이전의 문헌을 인용하여 서술한 부분이 많기 때문에 쪽 품종에 대한 명칭도 약간씩 차이가 있다고 본다.

“임원경제지” ‘만학지’에는 ‘요람은 다만 벽색을 물들일 뿐, 남전을 만들 수 없다(蓼藍但可染碧不堪作澱)’고 하였고 반면 승람(오늘날에는 마람)은 ‘남전을 만들며 아청색을 물들인다(可作靑 染鴉青色)’고 하였다. 이와 같은 내용은 “임원경제지”의 다른 여러 문헌에서도 볼 수 있다. 이러한 기록으로 미루어 볼 때 조선 중후기에 복전을 많이 심었던 것은 색소를 더 많이 얻을 수 있는 품종을 선택한 것이라고 볼 수 있다.

오<sup>8)</sup>는 현재 상품으로 사용되고 있는 분말화된 쪽 염료를 인도산, 중국산, 유럽산으로 나누고 이 중 ‘중국산’은 요람이라고 하였다. 그러나 국내에 반입되고 있는 분말화된 중국산 쪽 염료(청대)는 복건성의 것이 주를 이루며 그것은 마람에서 얻은 것이다.

생잎 염색을 제외한 쪽 염색에서 가장 중요한 과정은 제람과 남전(vatting)이다. 쪽잎에서 추출한 액에 잿물을 넣고 그대로 발효하여 염색하는 방법, 남전에 잿물을 넣고 발효한 후 염색하는 방법, 건조한 쪽잎을 퇴비처럼 발효하여 만든 수쿠모에서 인디고를 추출하여 염색하는 방법, 그리고 청대를 알칼리 액과 환원제를 혼합하여 환원한 후 염색하는 방법 등 쪽 염색은 어떤 상태의 염료

를 사용하느냐에 따라 그 방법에 차이가 있다.

여러 쪽 염색법 중 청대를 사용하는 염색에 대한 연구를 살펴보면 직접 요람 추출액을 사용하여 침전물을 만들고 이것을 합성인디고의 염색성과 비교한 연구<sup>9)</sup>를 비롯하여 쪽 잎 추출액에 초산을 넣어 만든 침전물과 청대를 비교한 연구<sup>12)</sup>, 견<sup>13)</sup>이나 양모염색에 관한 연구<sup>14)</sup>, 텐셀직물 염색에 관한 연구<sup>15)</sup>, 색소의 구조분석 연구<sup>16)</sup>, 인디고 염색을 위한 친환경 환원공정 개발<sup>17)</sup> 등 다양하다.

청대와 같이 건조한 분말상태의 염료제품을 사용할 경우 미생물에 의한 환원보다 환원제를 사용하는 것이 환원 시간을 단축할 수 있다. 오늘날 가장 많이 사용되고 있는 환원제는 sodium dithionite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )인데, 환원제가 쪽 염색에 미치는 영향에 대해서는 정<sup>13)</sup> 등이 보고한 견 섬유 염색에서 환원제의 효과, C. I. Vat Blue 1으로 염색할 때 환원액의 pH에 따른 염색성을 검토한 강<sup>14)</sup> 등의 연구가 있다.

그런데 합성 인디고와는 달리 천연 쪽 염색에서는 염료제품의 상태나 종류에 따라 그 사용조건에 차이가 있다. 특히 청대는 인디고를 침전시키기 위하여 사용한 수산화칼슘과 인디고를 분리시키는 과정이 중요하다. 일반적인 천연염색 현장에서는 청대를 알칼리용액에 섞어 끓이는 것만으로 인디고가 수산화칼슘과 분리되는 것으로 이해하고 있는데, 실제 청대로부터 인디고 분리에 대한 연구는 보고되어 있지 않다. 또한 요람으로 제조한 쪽 염색의 연구는 보고되어 있으나, 색소함량이 더 많은 마람을 사용하여 환원제의 영향을 검토한 연구는 보이지 않는다.

본 연구에서는 요람으로 제조한 제품보다 인디고 및 인디루빈 함량이 많은 마람으로 만든 청대를 사용하여 면직물을 염색할 때 환원제인  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 가 인디고와 수산화칼슘의 분리에 미치는 영향 및 환원제의 사용 조건이 염색물의 색이나 항균성 등에 영향을 미치는 인디루빈에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 검토해보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 직물

의류시험검사소에서 제공하는 표준백포용 면직물(KS K 0905)을 사용하였다.

### 2.2 청대

중국 복건성 협동농장에서 제조한 마람 추출 청대를 사용하였다. 중국 보전시 득룡약업유한공사에서 제공한 청대 중의 색소 함량은 인디고 3.2%, 인디루빈 0.21%

이며, 수분 함량은 5.8%으로 표시되어 있다.

2.3 시약

Potassium carbonate(WAKO, Japan), sodium dithionite (Junsei, Japan), methanol(DC Chemical, Seoul), dimethylsulfoxide(DMSO, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다.

2.4 수산화칼슘-인디고 분리

1%(w/v) 탄산칼륨 수용액 100ml에 청대 1.0g을 넣고 140rpm으로 5분간 교반하여 혼합한 액에 아티온산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 이하 환원제) 1.0g을 용해한 후 25℃에서 5, 10, 20, 30분간 환원하고 흡인 여과하여 염액을 제조하였다. 또 같은 조건으로 만든 청대 혼합액을 비등상태에서 5, 10, 20, 30분 동안 각각 처리한 후 뜨거운 상태에서 흡인 여과하고, 각 여과액을 25℃까지 방랭한 후 1.0g의 환원제를 용해하고 30분간 환원하여 염액을 제조하였다.

2.5 염색

수산화칼슘-인디고의 분리방법에 따라 제조한 염액에 1.0g의 면직물을 넣어 30℃에서 5분 동안 염색한 후 공기 중에서 10분간 산화하고 수세, 건조하였다.

탄산칼륨 및 환원제 농도, 환원온도에 따른 염색은 다음과 같이 하였다.

1%(w/v) 탄산칼륨 수용액 100ml에 소정 농도(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5g)의 청대를 넣고 140rpm으로 5분간 교반한 후 각 농도(0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0g)의 환원제를 넣어 각 온도(30, 40, 50, 60, 70, 80℃)에서 30분 동안 환원한 다음 흡인 여과한 염액에 면직물 1.0g을 넣어 30℃에서 5분간 염색하고 공기 중에서 10분 동안 산화한 후 수세, 건조하였다.

2.6 반복염색

염액의 환원성 유지 평가를 위하여 1%(w/v) 탄산칼륨 수용액 100ml에 청대 1.0g을 넣고 140rpm으로 5분간 교반한 액에 환원제 1.0g을 용해한 후 각 온도(30, 40, 50, 60, 70, 80℃)에서 30분간 환원한 후 흡인 여과한 염액에 면직물 1.0g을 넣고 30℃에서 각각 5분간 염색한 후 염색물을 꺼내고, 새로운 면직물 1.0g을 넣어 다시 5분간 염색하는 방식으로 1~6회 실시하였다.

2.7 환원제 농도에 따른 인디루빈 및 인디고 흡광도 측정

1%(w/v) 탄산칼륨 수용액 100ml에 청대 1.0g을 넣고

140rpm으로 5분간 교반한 액을 환원제 농도별(0.2~10.0%)로 환원하고 염색한 1.0g의 면직물 중 0.50g을 취하여 20ml의 메탄올에 담가 밀봉한 상태로 24시간 인디루빈을 추출한 후 시료를 수세하고, 다시 DMSO에 24시간 담가 인디고를 추출하여 각각 흡광도를 측정하였다.

2.8 환원제 용액에서의 염색물 처리와 흡광도 측정

2%(w/v) 탄산칼륨 용액 300ml에 청대 3.0g을 넣고 140rpm으로 5분간 교반한 후 3g의 환원제를 넣어 30분 동안 환원하고 흡인 여과한 염액에 면직물 1.0g을 넣어 5분간 3회 반복 염색하고 공기 중에서 10분간 산화한 다음 수세, 건조하였다. 0.150g의 염색물을 채취하여 1~5%(w/v) 환원제 수용액 10ml에 넣고 환류냉각하면서 비등상태에서 10분 동안 처리하였다. 이것을 공기 중에서 산화한 후 수세, 건조하고 20ml의 메탄올에 담가 24시간 동안 인디루빈을 추출한 후 자외-가시부 분광광도계(UV/VIS Spectrometer Lambda 34, Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 각 추출액의 λ<sub>max</sub>에서 흡광도를 측정하였다.

2.9 표면 염착률 측정

적분구를 장착한 자외-가시부 분광광도계를 사용하여 염색물의 최대흡수파장에서의 표면반사율(%R)을 측정한 후 Kubelka-Munk식(1)에 대입하여 K/S값을 구하였다.

K/S = (1-R)^2 / 2R ..... (1)

Where, K : absorption coefficient
S : scattering coefficient
R : reflectance

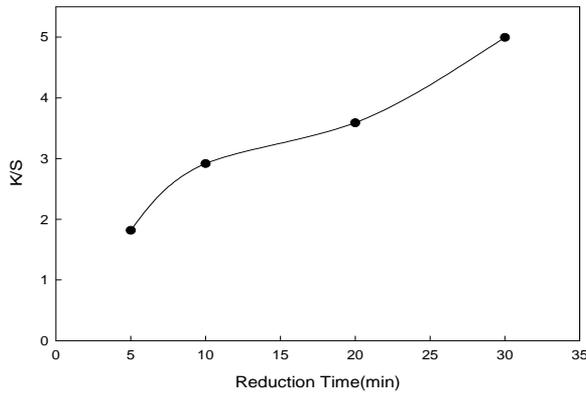
2.10 표면색 측정

직독형 측색기(Minolta Chroma meter CR-300, Japan)을 사용하여 Munsell의 H V/C를 측정하였다.

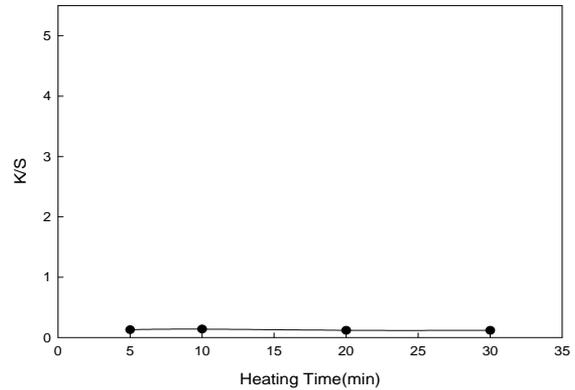
3. 결과 및 고찰

3.1 환원방법이 수산화칼슘-인디고 분리에 미치는 영향

합성 인디고와는 달리 청대는 수산화칼슘과 인디고가 착체를 형성하고 있기 때문에 염색이 가능한 상태로 만들기 위해서는 인디고와 수산화칼슘을 분리하여



**Figure 1.** The K/S values of the cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis solution which was filtered after reduction.



**Figure 2.** The K/S values of the cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis solution which was reduced for 30min after heating in the potassium carbonate solution.

야 한다.

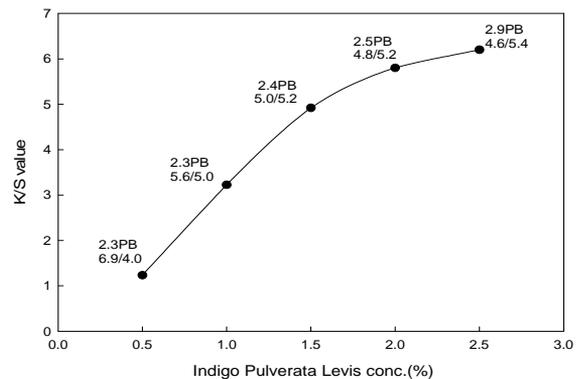
Figure 1과 Figure 2는 각각 청대, 탄산칼륨, 환원제의 혼합용액을 5~30분간 상온에서 환원한 후 흡인 여과한 액으로 염색한 경우와, 청대, 탄산칼륨 혼합용액을 5~30분간 끓인 후 흡인 여과하고 환원제를 첨가하여 30분 동안 환원한 액으로 염색한 경우의 염착률을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 상온에서 환원한 후 여과한 액에서의 염착량에 비하여 알칼리 액에 청대를 넣고 끓이고 여과한 후 환원한 액으로 염색한 것은 거의 염착이 일어나지 않았다. 이것은 환원제를 넣고 방치한 액에서는 인디고가 환원하여 가용성인 leuco상태로 바뀌기 때문에 인디고-수산화칼슘의 착체가 쉽게 분리되어 분자상태인 염료가 여과되는데 반해, 알칼리 조건에서 끓인 것은 인디고-수산화칼슘 착체 표면의 인디고만 일부 용해될 뿐 여전히 착체의 입자 상태를 유지하고 있기 때문에 여과과정에서 대부분 걸러져서 염액 중에는 인디고가 거의 포함되지 않기 때문이라고 본다.

### 3.2 염료 농도가 염착률에 미치는 영향

Figure 3은 1%(w/v) 탄산칼륨 수용액 100ml에 청대 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5g을 용해하고 1.0g의 환원제를 넣어 30분 동안 환원한 다음 여과한 염액에 면직물 1.0g을 넣어 5분간 염색하고 수세, 건조한 염색물의 K/S값을 측정된 결과이다. 여기서 알 수 있듯이 염료농도가 높아질수록 염착률도 증가하였다. 다만 염료농도 0.5~1.5%에서는 염료농도 증가에 따른 염착률 증가의 기울기가 큰데 비하여 염료농도 1.5~2.5%에서는 증가 기울기가 약간 완만해졌다. 단위시간의 염착속도는 염액 중의 염료농도가 클수록, 섬유 중의 빈 염착좌석의 수가 많을수록 빠르다. 염액의 농도가 클수록 K/S값이

크게 나타나는데 인디고는 섬유의 표면 부근에서 염착하기 때문에 인디고가 결합할 섬유 중의 빈 염착좌석은 한계가 있으며, 대신 염료간 수소결합에 의하여 염착량이 증가한다. 이 경우 직접염료의 염착형태와 유사한 염착이 이루어진다<sup>18)</sup>. 염료의 농도가 진해질수록 염착률이 증가하는 비율은 완만하게 나타난 것으로 생각된다. 한편 염착률이 높아질수록 염색물의 색상은 2.3PB → 2.9PB로 purple 기미가 더 많아졌고 채도는 4.0 → 5.4로 증가하여 선명도가 높아졌다. 명도는 6.9 → 4.6로 염착률이 증가함에 따라 낮아졌다.

Figure 4는 청대 농도별로 염색한 염색물을 메탄올과 DMSO에 담가 24시간 추출하여 염색물 중의 인디루빈과 인디고의 흡광도를 측정된 결과이다. 여기서 염착률이 높아짐에 따라 인디고 추출액의 흡광도는 Figure 3의 전체 염착량 증가 형태와 비슷하게



**Figure 3.** The effect of the Indigo Pulverata Levis concentration on the dye uptake(30°C, 5min).

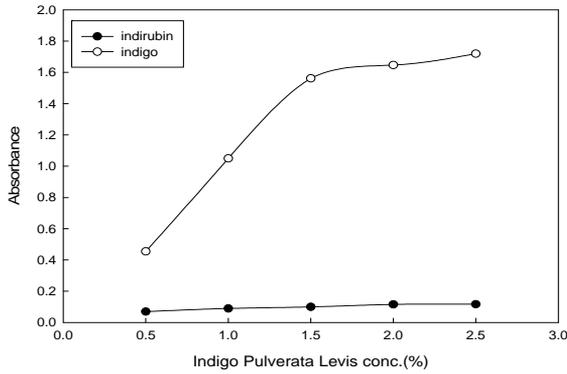


Figure 4. The absorbance of solution extracted from the cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis.

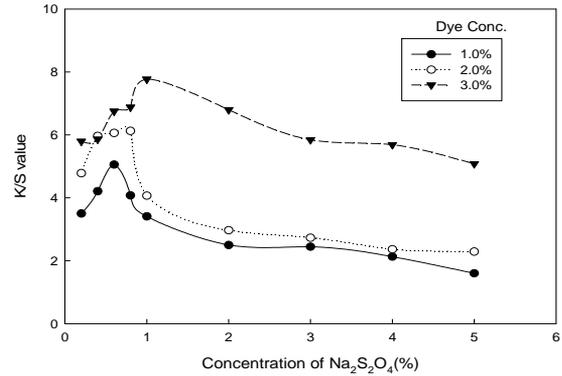
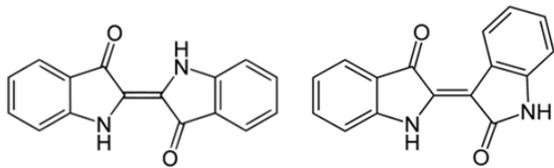


Figure 5. The effect of the sodium dithionite concentration on the dye uptake(30°C, 5min).



Scheme 1. Structural formula of Indigo(left) and Indirubin(right)

증가하였으나, 인디루빈의 흡광도는 큰 변화가 없었다. 즉 염색물 중 인디고의 염착량이 크게 증가하더라도 인디루빈의 염착량은 그다지 변화하지 않음을 알 수 있다. 이것은 Scheme 1에서 보듯이 인디고의 경우 trans 구조를 취하여 수소결합 가능기가 염료의 양측에 모두 존재하기 때문에 염료간 수소결합이 쉽게 일어나지만 인디고의 구조이성체인 인디루빈은 한 쪽의 수소결합 가능기가 입체장애를 받기 때문에 인디고에 비하여 염료간 수소결합이 일어나는 부분이 훨씬 적기 때문이라고 생각한다.

3.3 환원제 농도가 염착률에 미치는 영향

Figure 5는 환원제의 농도에 따른 염착률 변화를 나타낸 것이다. 여기서 사용한 청대의 농도에 따라 최대 염착률을 나타내는 환원제 농도가 다르다는 것을 알 수 있다. 즉 청대 1g일 때 환원제 0.6g/100ml, 청대가 2g일 때 환원제 0.8g/100ml, 청대가 3g일 때는 환원제 1.0g/100ml에서 가장 높은 염착률을 나타내었다. 그러나 최대 염착률을 나타내는 환원제 농도 이상에서는 환원제 농도가 증가함에 따라 오히려 염착률은 감소하였다. 이것은 환원제 농도의 증가에 따라 산소와의 반응에 의해 황산수소나트륨의 생성량이 많아져서<sup>19)</sup> 염액의 pH가 낮아지기 때문이라고 본다.

3.4 환원 온도가 염착성에 미치는 영향

Figure 6은 청대 염액을 각 온도에서 환원한 후 흡인여과한 액을 식혀 30°C에서 5분 동안 염색한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 60°C에서 환원한 염액에서 염색한 것이 가장 높은 염착률을 나타내었다. 70°C 이상이 되면 환원제가 불안정해지기 때문에 염착성이 더 낮아진 것으로 본다.

한편 환원온도가 염액의 환원성 유지에 어느 정도 영향을 주는지 검토하기 위해 각 온도별로 환원한 염액에 1~6회까지 매 회 새로운 피염물을 담가 염색한 결과 Table 1과 같이 나타났다. 여기서 환원온도 30~60°C에서의 염착량 변화를 보면 환원온도가 높을수록 염착률이 많았고, 염색 횟수가 많아질수록 염착량은 감소하여 5회째 염색에서는 염착률이 현저하게 낮아졌다. 6회 째 염색에서는 인디고의 염착

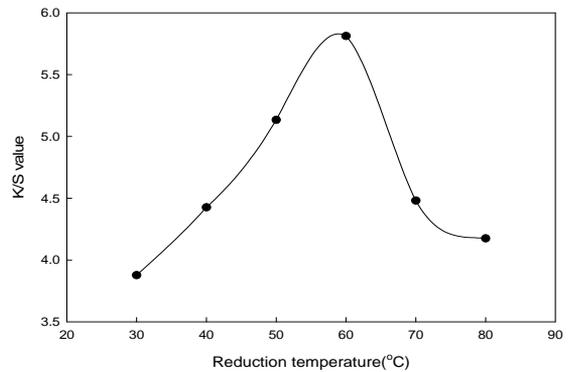


Figure 6. The effect of reduction temperature of the Indigo dye solution on the K/S value of the cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis(Indigo dye 1g, potassium carbonate 1g, reduction time 30°C, dyeing time 5min, liquor ratio 100:1).

**Table 1.** The change of K/S value according to the reduction temperature and dyeing times

| Reduction<br>Temp.(°C) | Number of times of dyeing <sup>a)</sup> |       |       |       |                              |                     | total K/S |
|------------------------|---|-------|-------|-------|------------------------------|---------------------|-----------|
|                        | 1                                       | 2     | 3     | 4     | 5                            | 6                   |           |
| 30                     | 3.878                                   | 2.831 | 2.672 | 1.413 | 0.493                        |                     | 11.287    |
| 40                     | 4.426                                   | 3.953 | 3.364 | 2.329 | 0.341                        | 0.162 <sup>b)</sup> | 14.413    |
| 50                     | 5.134                                   | 4.314 | 3.787 | 2.940 | 0.493                        | 0.169 <sup>b)</sup> | 16.668    |
| 60                     | 5.812                                   | 5.584 | 4.876 | 3.398 | 1.522<br>0.204 <sup>b)</sup> | 0.298 <sup>b)</sup> | 21.192    |
| 70                     | 4.481                                   | 4.096 | 2.970 | 0.699 | 0.154 <sup>b)</sup>          |                     | 12.246    |
| 80                     | 4.175                                   | 3.854 | 2.425 | 0.210 | 0.144 <sup>b)</sup>          |                     | 10.654    |

a) using the new silk fabric every time

b) at 560~564nm

은 나타나지 않았다.

70°C와 80°C에서 환원한 염액은 4회째 염색에서 염착량이 급격하게 감소하였고, 5회째부터 염색이 이루어지지 않았다. 30~60°C에서 환원온도가 낮을수록 염색횟수에 관계없이 염착량이 적은 것은 염료가 충분히 환원되지 못하였기 때문으로 보인다. 반면 70°C 이상에서 환원한 염액은 그 이하의 온도에서 환원한 경우보다 환원속도가 빨라져 환원제의 소모량이 많아졌기 때문에 염액의 환원성이 빨리 사라져 버렸다고 생각한다.

각 환원온도별로 1~5회 염색한 염색물의 K/S값의 합을 보면 60°C에서 환원한 염액에서의 염색물이 가장 진하게 염색되었음을 알 수 있다(total K/S=21.192). 결국 환원온도가 60°C인 경우 5회까지 염색이 가능하였고 염색할 때마다 다른 온도에서 보다 높은 염착량을 유지하였다.

환원온도 30°C를 제외한 모든 온도에서 인디고 염착이 나타나지 않는 염색 횟수에 이르면 560~564nm에서 약한 스펙트럼이 나타났다. 이 현상은 환원온도가 70°C, 80°C인 경우 5회째 염색물에서는 인디고의 염착은 확인되지 않는 대신 열은 적색 계열로 염착되었다. 이 적색계 색소가 인디루빈인지, 아니면 별도의 부색소인지, 처음부터 염액에 존재한 것인지 인디루빈 생성처럼 이성체가 생성한 것인지는 확인하지 않았으며, 추후 검토해 볼 필요가 있을 것 같다.

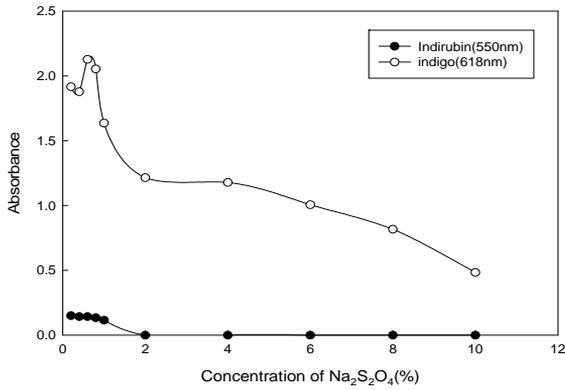
### 3.5 환원제 농도에 따른 인디루빈 함량 변화

Figure 7은 환원제 농도별로 염색한 후 염색물을 채취하여 메탄올 및 DMSO에 담가 24시간 추출한 색소의 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 환원제농도가 증가할수록 염색물 중에 인디고와 인디루빈의 함량은 감소하는 것을 볼 수 있다. 인디고의 함량 변화가 환원제 농도에 따른 염착률 곡선과 비슷한 형태로 나타난 것은 당연한 것인데, 인디루빈의 경우 환원제가 일정 농도 이상이 되면 염색물에 거의 포함되지 않았다.

쪽에 포함된 생리활성물질로는 항종양물질인 인디루빈, 피부병 치료에 효과가 있는 트립탄스린, 항필로리균을 갖는 캄페롤 등이 있는데<sup>20)</sup>, 환원제를 과다하게 사용하면 염색물에 인디루빈 함량이 낮아져서 항균성도 나타나지 않을 것이라고 추정할 수 있다.

### 3.6 환원제 용액에서 처리한 염색물의 인디루빈 함량 변화

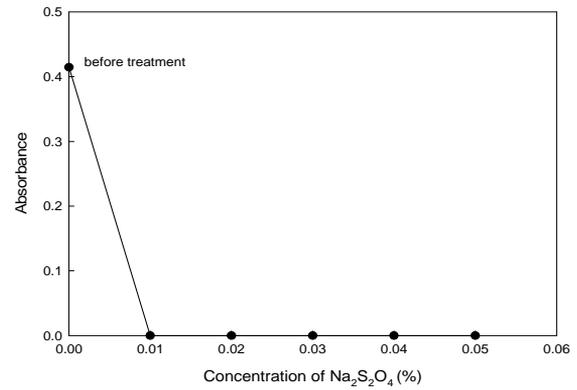
환원제를 사용하여 쪽 염색물을 발염하는 경우 염색물 중의 인디고가 환원되어 유출되고 염색물은 백색이 되지만, 이것을 산화하면 다시 복색된다. 이때 복색된 염색물의 표면색은 원래의 염색물과는 다소 차이가 있다. 이 차이의 원인이 염색물 중에서 인디루빈의 함량이 감소되기 때문일 것으로 추정되어 검토해 보았다. 즉 청대 염색한 면직물 1g을 0.2g/100ml의 환원제 수



**Figure 7.** The effect of the sodium dithionite about the Indigo and Indirubin content among the cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis.

용액에서 각 온도별로 10분 동안 처리하고, 공기 중에서 산화하고 수세한 것을 0.5g씩 취하여 메탄올 10ml에 담가 밀폐하여 24시간 추출하였다. 이 추출액의 자외-가시부 흡수스펙트럼을 측정된 결과 Table 2와 같이 나타났다.

그 결과 청대 염색물을 메탄올로 추출하였을 때 최대흡수파장이 550.4nm로 나타나 인디루빈이 추출되었음을 알 수 있었다. 같은 농도의 청대 염색물을 환원제 용액에 담가 50~100℃에서 10분간 처리한 후 산화, 수세하고 메탄올에서 추출한 결과 50~90℃에서 처리한 것은 추출색소의 최대흡수파장이 557~558nm로 약간 장파장으로 이동하였다. 최대흡수파장에서의 흡광도는 원시료에 비하여 전체적으로 약 65% 감소하였으며, 환



**Figure 8.** The absorbance of the indirubin solution extracted from the Indigo Pulverata Levis dyeing cotton fabric treated with the sodium dithionite in the boiling condition.

원제 처리온도가 높을수록 흡광도는 조금씩 더 낮아졌다. 비등상태의 환원제로 처리한 경우는 558nm에서 흡수 peak가 나타나지 않았다.

2.3PB인 원시료의 표면색상은 환원제 처리온도에 따라 80℃에서 처리할 때까지는 1.0~0.2PB로 purple 값이 낮아졌으나 완전히 사라지는 않았다. 그러나 90℃와 비등처리 후에는 염색물의 색상이 blue값으로만 나타났다. 즉 쪽 염색물을 환원제로 가열처리하는 경우 염색물 중의 인디루빈 함량은 처리온도가 높아짐에 따라 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 청대 염색물을 각 농도의 환원제 용액에 넣고 환류냉각하면서 비등상태에서 10분 동안 처리한 후 공기 중에서 산화한 것을 메탄올에 담가 24시간 추출하고 추

**Table 2.** The indirubin content and surface color change of the cotton fabric dyed with the Indigo Pulverata Levis according to the treatment temperature of the sodium dithionite

|                      | Before treatment | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> treatment temperature(°C) |                  |                  |                  |                 |                 |
|----------------------|------------------|---|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
|                      |                  | 50  | 60               | 70               | 80               | 90              | 100             |
| $\lambda_{max}(nm)$  | 550.4            | 558   | 558              | 557              | 557              | 558             | 558             |
| absorbance           | 0.4145           | 0.269   | 0.269            | 0.243            | 0.240            | 0.216           | 0.000           |
| [H V/C] <sub>1</sub> |                  | 2.3PB 3.3/4.8   |                  |                  |                  |                 |                 |
| [H V/C] <sub>2</sub> |                  | 1.0PB<br>4.7/3.6  | 0.6PB<br>4.9/3.6 | 0.3PB<br>4.8/3.7 | 0.2PB<br>4.9/3.7 | 9.7B<br>5.7/2.8 | 9.7B<br>6.2/2.9 |

[H V/C]<sub>1</sub> : Surface color of dyed fabric before treatment with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

[H V/C]<sub>2</sub> : Surface color of dyed fabric after treatment with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

출액의 흡수파장과 흡광도를 측정하였다.

Figure 8은 그 결과를 나타낸 것이다. 여기서 보듯이 염색물에 처리한 환원제의 농도에 상관없이 비등상태에서 처리할 경우 모든 쪽 염색물의 추출액에서 인디루빈의 흡수파장이 나타나지 않았다.

#### 4. 결 론

청대를 사용하여 면직물을 염색할 때 환원제인 아2 티온산나트륨이 수산화칼슘과 인디고의 분리 및 환원제의 사용농도, 온도, 염색 횟수 등이 염색물의 표면색과 인디루빈 함량에 미치는 영향을 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 환원제가 없는 상태에서 청대용액을 가열하는 것은 인디고와 수산화칼슘 착체의 분리에 효과가 없으며, 환원제가 포함된 청대용액은 상온에서도 인디고의 분리효과가 크게 나타났다.
2. 염욕의 농도가 증가할수록 염착률도 증가하였다. 염착률이 높아질수록 염색물의 색상은 2.3PB → 2.9PB로 purple 기미가 더 많아졌고 채도는 4.0 → 5.4로 증가하여 선명도가 높아졌으며 명도는 6.9 → 4.6로 낮아졌다.
3. 염착량이 증가함에 따라 인디고의 염착량은 증가하였지만, 인디루빈의 염착량은 인디고에 비하여 크게 증가하지 않았다.
4. 청대의 농도가 높으면 최대 염착률을 나타내는 환원제 농도도 높아졌다. 최대 염착률을 나타내는 환원제 농도 이상에서는 염착량이 감소하였다.
5. 환원온도에 따른 염착량은 60℃에서 가장 높게 나타났다.
6. 70℃이상에서 환원한 염액은 염액의 환원능력이 빠르게 감소하였으며, 염색을 반복했을 때 인디고가 모두 소진된 후에는 약한 인디루빈의 흡수가 확인되었다.
7. 환원제 농도가 증가할수록 염색물 중에 인디고와 인디루빈의 함량은 감소하였다.
8. 청대 염색물을 환원제 용액으로 처리한 경우 처리 온도가 높을수록 염색물 중의 인디루빈의 함량은 감소하였고, 염색물의 표면색은 PB계열에서 purple 색조가 감소하여 90℃이상에서 처리하였을 때 B계열이 되었다.

청대는 제조 시 수산화칼슘의 사용량에 따라 같은

양의 염료라 하더라도 인디고의 함량에 차이가 있으며, 환원제의 사용방법에 따라 염색물의 인디루빈 함량에 변화를 가져와서 항균성에 영향을 주게 되는데, 이것에 대해서는 향후 보다 세밀한 검토가 필요하다고 본다.

#### References

1. 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).
2. S. H. Choi, Dyeability of Protein Fiber Treated with *Wisteria floribunda* Leaf Extract, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 254(2014).
3. M. W. Huh and J. S. Bae, Dyeability and Functionality of Synthetic Fabrics treated with Persimmon Juice, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 131(2014).
4. M. Choi, D. I. Yoo, and Y. S. Shin, Preparation of Lip Balm Utilizing Functionalities of Colorants Extracted from Marine Algae, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 124(2014).
5. Y. Minami, T. Kanafuji, and K. Miura, Purification and Characterization of a  $\beta$ -Glucosidase from *Polygonum tinctorium*, Which Catalyzes Preferentially the Hydrolysis of Indican, *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, **60**(1), 147(1996).
6. <http://mzb.com.cn/html/report/319228-1.htm>, 2015.2.09.
7. <http://www.tcm100.com/user/bcgm/zzbook653.htm>, 2015.2.09.
8. J. E. Oh and C. S. Ahn, A Study on the Current Status and Dyeing Characteristics of Natural Indigo Powder Dye, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **35**(7), 736(2011).
9. Y. J. Jung, M. H. Lee, H. W. Choi, and E. P. Lee, A Study on the Dyeing Properties of Natural Indigo Complex Powder and Synthetic Indigo with Natural Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **12**(3), 16(2000).
10. G. M. Li, A Study on the Indigo Business of the Ming and Qing Dynasty Time, M.S. Thesis, Cheng Kung University, 2004.
11. Y. Kawaguchi, K. Yonaha, S. Oshiro, and S. Toyama, Studies on the Vat Fermentation with *Ryukyuai*(1), Effect of the Various Factors on the Fermentation Process, *The Science Bulletin of the College of Agriculture, University of Ryukyus*, **23**, 205(1976).

12. I. M. Chung, H. B. Kim, G. B. Sung, Y. D. Kim, and I. P. Hong, Pure Dyesuff Extract from Polygonum tinctoria, *J. of Sericultural and Entomological Science*, **47**(2), 88(2005).
13. I. M. Chung and S. O. Woo, Effect of Reducing Agent, Sodium Hydrosulfite on the Natural Indigo Dyeing of Silk Fabric, *J. of Sericultural and Entomological Science*, **44**(2), 93(2002).
14. J. Y. Kang and H. S. Ryu, Natural Indigo Dyeing on Wool Fibers(I), *Textile Coloration and Finishing*, **13**(4), 15(2001).
15. Y. S. Shin, K. H. Son, and D. I. Yoo, Tencel Dyeing by Natural Indigo Prepared from Dyer's Knotweed, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **32**(12), 1963(2008).
16. I. M. Chung, K. G. Lee, G. B. Sung, H. B. Kim, S. H. Nam, and I. P. Hong, Structural Analysis of Natural Indigo Colorant Extracted from Polygonum tinctorium, *J. of Sericultural and Entomological Science*, **49**(1), 8(2007).
17. Y. S. Shin, K. H. Son, and D. I. Yoo, Development of Eco-friendly Reduction Process for Indigo Dyeing : Using *Hansenula misumaiensis* Strain, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 237(2014).
18. J. Y. Kang and H. S. Ryu, The Dyeability of Indigo Depending on the pH of Reduction Bath, *Textile Coloration and Finishing*, **11**(4), 24(1999).
19. [http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_dithionite](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_dithionite), 2015.4.03.
20. K. C. Luk, L. Stern, M. Weigele, R. A. O'Brien, and N. Spirt, Isolation and Identification of "Diazepam-Like" Compounds from Bovine Urine, *J. of Natural Products*, **46**, 852(1983).