포도당 환원을 이용한 천연 인디고 염색

신윤숙[†] · 조아랑 · 류동일¹

전남대학교 의류학과 / 생활과학연구소, ¹전남대학교 응용화학공학부

Natural Indigo Dyeing by Using Glucose Reduction

Younsook Shin[†], A-rang Cho and Dong Il Yoo¹

Department of Clothing and Textiles / Human Ecology Research Institute,

¹School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received: April 7, 2009/Revised: April 27, 2009/Accepted: May 7, 2009)

Abstract— Dyeing process of the natural indigo powder onto ramie and silk fabrics was investigated by using glucose and calcium hydroxide as a reducing system. Effect of reduction and dyeing conditions such as temperature and time of reduction/dyeing, and concentrations of glucose and calcium hydroxide on the dyeing process were explored. Indigo powder was obtained by drying the conventional niram paste in an oven at 50°C. Color strength of the dyed fabrics was evaluated by K/S value measured at the wavelength of maximum absorption(λ_{max}). Munsell color coordinates(H V/C) were used to compare fabric colors of ramie and silk. Ramie fabric showed purple-blue color for all the temperature and time. On the contrary, silk fabric showed wide range of color including brown, brown-green, green at the different temperature. With the increase of K/S value, the coordinate of value(lightness) decreased for both of ramie and silk fabrics. The coordinate of hue(shade) changed drastically with the increase of K/S value for silk fabric, compared with that of ramie fabric which showed nearly constant value at the whole range of K/S value. Optimum concentrations of calcium hydroxide were for 6 g/L for ramie and 4 g/L for silk at 60°C and 50 min. K/S value increased with the indigo concentration. Maximum K/S value was shown at 10~12 g/L of glucose concentration. For both of ramie and silk fabrics, the colorfastness of washing and light was lower than that of rubbing. All the colorfastness values were improved with the increase of color strength.

Keywords: reduction dyeing, glucose, calcium hydroxide, K/S value, Munsell color coordinates, colorfastness(washing, light, rubbing)

1. 서 론

천연 인디고는 1882년 처음으로 제조에 성공하고 20세기 전반에 이르러 대량 생산이 가능해진 합성 인디고로 대부분 대체되었으나 최근 들어 천연 인디고 염색은 친환경을 지향하는 사회 분위기와 맞물려 새로운 관심을 끌고 있다. 천연 인디고는 배당체 구조인 인디칸(indican)을 물로 추출하여 인독실(indoxyl)과 포도당(glucose)으로 분해하고 다시 산화과정을 거쳐 얻어지는 인디고틴(indigotin) 구조가 주성분이다. 이 물질은 물에 녹지 않는데 알칼리 조건에서 환원하면 류코 화합물(leuco compound)로 변해 수용성이 되어

각종 천연섬유에 친화력을 가지며, 수용성 구조는 산화되어 불용성 구조로 바뀌면서 색을 나타내게 된다(Scheme 1).

전통 인디고 염색은 세계적으로 매우 유사한 기술내용을 나타내고 있다. 현재 국내 문헌 혹은 장인에 의해 전수된 전통 쪽 염색법으로는 쪽잎을 갈아서 얻은 즙을 바로 염색에 사용하는 생즙법(fresh juice method), 쪽 색소성분을 추출-산화를 거쳐 얻은 인디고 색소성분을 바로 미생물인 박테리아에 의한 환원(bacterial reduction)을 거쳐 염색하는 반물법(젖물염색법, banmul/direct fermentation method), 인디고 색소성분을 석회에 의해 침전시켜 니람을 얻고 이를 필요한 시점에 환원

[†]Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1341; Fax.: +82-62-530-1349; e-mail: yshin@chonnam.ac.kr

Scheme 1. Reduction/oxidation reaction of indigo

(발효)시키는 니람법(침전법, niram/precipitation method), 쪽을 퇴비 형태로 만들어 염색하는 일본의 스쿠모(すくも), 유럽의 워드볼(woad ball)과 유사한 숙성법(숙남법, ripening method) 등이 있다^{1,2)}. 처음 두 가지는 바로 염색하는 경우, 나중 두 가지는 염료를 저장하여 오랫동안 사용이 가능한 경우에 적용이 가능한 염색기술로 구분된다.

최근 염색분야는 에너지 절감과 환경친화적인 기술개발에 힘을 기울이고 있다. 이러한 추세에 관련하여 유럽을 중심으로 전통 염법의 규명 및 공정합리화에 관련한 다양한 성과가 보고되고 있다³⁻⁹⁾. 한국의 경우, 전통 인디고 염법의 환원과 관련하여 잿물(lye)을 바탕으로 물엿, 막걸리 등의 탄수화물 성분을 첨가하는 방식이 알려져 있다¹⁾. 그러나 이러한 발효조건은 까다롭고 복잡하여 많은 시간과 노동력, 그리고 세밀한 기술이 요구된다. 무엇보다도 자동화하기 힘든 환원 과정은 전통 인디고 염색 현대화의 큰 걸림돌로 인식되고 있다.

현재 천연 인디고를 이용한 염색에 산업화가 어려운 발효 방식을 대신하여 환원제로 하이드로설파이트(hydrosulfite, sodium dithionite), 알칼리로 NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ 등이 쓰인다.

그러나 하이드로설파이트는 염욕이나 폐수로 황산염(sulphate), 아황산염(sulphite), 티오황산염(thiosulphate), 황화물(sulphide) 등 환경오염을 일으키는 각종 물질을 배출하는 문제점을 안고 있다³⁾. 이를 환경친화적으로 대체하려는 시도로서 전기촉매에 의한 환원, 유기화합물에 의한 환원 등이 있다^{4,5)}. 특히 유기환원제로서 포도당(glucose)은 환경 부하가 거의 없는 청정 소재라는 점에서 관심을 끌고 있다.

천연 인디고 염색에서 발효는 박테리아에 의해 인디고 구조가 환원 형태로 변화하는 과정이다. 전통적인 환원은 환원능력을 지니는 박테리아에 의존하는데 이는 Gram 양성을 나타내며

혐기성 및 호열성이다¹⁰⁾. 박테리아 환원(발효)에서 온도와 시간은 매우 중요한 조건으로 평가된다. 현재 알려진 최적 발효조건은 pH 10~11, 온도 20~40℃에서 15~30일(70~80% 수준의 발효)로 알려져 있다¹⁻³⁾. 이처럼 발효조건 범위가 넓은 것은 발효에 간여하는 박테리아 종류나 영양분의 차이가 다른데 기인하는 것으로 보인다. 전통적인 발효를 촉진하는 과정으로는 물엿이나 막걸리와 같은 당분이 포함된 물질을 첨가하는 방식이 알려져 있다¹⁾.

이 연구는 국내에서 재배되는 천연 인디고 소재인 쪽의 염색 현대화를 도모하는 과제의 일부로서 포도당을 환원제로 선택하였다.

구체적으로 쪽-염 분말을 환원하는데 포도당과 소석회(calcium hydroxide)를 사용하여 환원과정 및 염색과정을 1단계로 다룰 때의 적정 조건을 조사하였다. 알칼리 조건으로서 강알칼리인 수산화나트륨이 일반적이거나^{11,12)} 이 연구에서 소석회를 선택한 이유는 발효과정에서의 환원조건(pH 10~11)¹⁾을 포도당 환원에 적용하기 위함이다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 KS K 0905에 규정된 정련·표백된 100% 견직물과 시중에서 판매하는 마직물(모시)을 정련하여 사용하였다. 쪽은 전라남도 나주에서 재배된 마디풀과에 속하는 요람(*Polygonum tinctorium*)을 8월 중순에 수확하였다. 포도당과 소석회(Ca(OH)₂)는 모두 1급 시약을 사용하였다.

2.2 색소 분말의 제조 및 염색

생 쪽의 줄기와 잎을 액비 1:50으로 27℃에서 2일 동안 침지하여 색소를 추출하였다. 추출액에 소석회 2g/L을 사용하여 색소를 침지시켜 니람을 만든 후 50℃ 오븐에서 건조하여 분말 색소

를 얻었다. 환원 및 염색은 적외선고압염색기를 사용하여, 온도(60~80℃), 시간(30~60min), 소석회 농도(2~10g/L), 분말 색소 농도(4~20g/L), 그리고 포도당 농도(2~20g/L) 등을 달리하여 액비 1:100으로 행하고 공기 중에서 산화 발색 후 수세하였다.

2.3 현미경 관찰

인디고 분말과 환원제로서 포도당/소석회를 넣은 용액과 전통 발효조건이 적용된 용액을 광학현미경(Olympus CH-2)으로 1000배 확대하여 미생물의 존재 여부를 관찰하였다.

2.4 색 측정

염색한 직물은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth)를 이용하여 최대흡수파장에서 얻은 K/S 값을 염착량으로 평가하였으며, 색의 특성분석을 위하여 Munsell의 H V/C 값을 측정하였다.

2.5 각종 염색견뢰도 측정

염색한 직물의 세탁견뢰도는 세탁시험기(Laundrometer)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989 1A에 따라 측정하였으며, 세제는 표준 세제 대신 시판 중성세제를 사용하였다. 드라이클리닝견뢰도는 AATCC Test Method 132-1989에 따라 측정하였으며, 마찰견뢰도는 AATCC Method 116-1989에 따라 측정하였다. 세탁 및 드라이클리닝 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염 판정용 스케일을 사용하여 등급을 평가하였다.

그리고 Xenon Test Chamber (Q-Sun Xe-1-b, USA)를 사용하여 KS K 0218에 따라 20시간 광조사 후 일광견뢰도 등급을 평가하였고, 색차계를 이용하여 ΔE^* 를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

이 연구는 포도당에 의한 환원조건을 발효과정에서처럼 약알칼리 조건인 소석회를 선택하여 온도, 시간, 포도당과 소석회 농도 등을 변수로 한 마와 견직물에 대한 인디고 염료의 염착을 고찰하고자 한다. 이와 별도로 저자들은 포도당 농도에 따른 염착의 차이, 환원제 선택에 따른 염색성의 차이, 수산화나트륨과 소석회 등 알칼리의 세기에 따른 차이를 고찰하였으며 그 일부를 이미 보고한 바 있다¹³⁾.

3.1 온도와 시간에 따른 염색성 변화

인디고 염료의 환원을 위해 하이드로설파이트를 사용하는 기존 연구에서는 환원과 염색을 별도의 2단계(two-step) 공정으로 다룬 바 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. 우리는 이 연구에서 포도당을 환원제로 사용하되 효과적인 염색을 위해 환원과 염색조건을 같게 설정하였다. 또한 중간 정도로 pH를 고정하고 온도와 시간을 달리하여 최적 환원조건을 얻고자 하였다. 먼저 우리는 현미경 관찰을 통하여 인디고 분말색소에 박테리아가 존재하지 않으며 전적으로 환원제에 의해 환원이 발생하는 것을 확인하였다(Fig. 1).

Fig. 1. Microscopic observation of reduced solutions: (a) glucose/Ca(OH)₂, (b) fermentation.

Fig. 2는 마직물과 견직물의 환원/염색 온도와 시간에 따른 염색성을 보여준다. 염색에 사용된 염료와 시약의 농도는 인디고 4g/L, 포도당 6g/L, 소석회 4g/L을 사용하였다. 두 직물 모두 50℃ 이하에서는 염색이 이루어지지 않았으며, 60℃와 70℃에서는 50분 그리고 80℃에서는 30분에 최대 K/S 값을 나타냈으며 시간이 경과하면서 K/S 값은 감소하였다. 70℃에서 50분 염색했을

때 가장 좋은 K/S 값을 나타냈으나 색상이 탁해져서 최적 조건을 60℃, 50분으로 정하였다. 여기에서 염색한 마직물과 견직물의 최대 흡수파장은 각각 660nm와 620nm이었다.

Fig. 3은 환원/염색 온도에 따라 마직물과 견직물의 흡수파장이 다름을 보여준다. 견직물은 온도가 높아지면 마직물에 비하여 400~500nm에 걸친 흡광이 증가하고 620nm를 정점으로 그 이상에서는 흡광이 감소하고 있다. 이처럼 높은 온도 조건에서 보다 효과적으로 발생하는 염착은 환원상태와 관련을 지니는 것으로 보인다.

Fig. 4는 염색온도와 시간에 따른 Munsell 색도 변화이다. 마직물은 모든 온도에서 PB 계열의 색상을 보였다. 한편 견직물은 염색온도가 60℃에서 B 계열, 70℃에서 BG 계열, 80℃에서 G 계열의 색상을 나타냈는데 온도가 높을수록

푸른색이 감소하고 황색 기운이 증가하고 있다. 염색온도와 달리 염색시간은 염착에 큰 영향을 미치지 않고 있다. 또한 마직물에 비하여 견직물이 훨씬 큰 색상변화를 보여주고 있다. 견직물의 경우, 염색온도에 따라 B에서 G에 걸쳐 다양한 색상을 나타내는 것은 단백질 섬유가 갖는 말단 아미노기와 카르복시기, 그리고 사슬 중간의 펩티드 결합이 섬유소 섬유인 마의 수산기에 비하여 인디고 염료와 보다 강하게 수소결합을 하기 때문으로 여겨진다.

3.2 소석회 및 포도당 농도에 따른 염색성 변화

천연 인디고 염색조건으로서 염색온도, 시간과 함께 인디고 및 환원제 농도를 고려하여야 한다. 우리는 이 연구에서 소석회, 포도당과 함께 인디고 농도를 변수로 선택하였다.

Fig. 2. Effect of reduction temperature and time on color strength(indigo 4 g/L, glucose 6 g/L, Ca(OH)₂ 4 g/L): (a) ramie, (b) silk.

Fig. 3. Effect of temperature on the absorption wavelength(nm)(indigo 4 g/L, glucose 6 g/L, Ca(OH)₂ 4 g/L): (a) ramie, (b) silk.

Fig. 4. Effect of temperature and time on color character(indigo 4 g/L, glucose 6 g/L, Ca(OH)_2 4 g/L): (a) ramie, (b) silk.

Fig. 5. Effect of Ca(OH)_2 concentration on the dye uptake(indigo 4g/L, glucose 10g/L, 60°C, 50min).

Fig. 5는 소석회 농도, Fig. 6은 포도당-소석회 농도, Fig. 7은 포도당-인디고 농도를 변화시켜 얻은 염색결과를 K/S 값으로 나타낸 것이다.

Fig. 5는 인디고 4g/L, 포도당 10g/L로 고정하고 60°C에서 50분 염색했을 때, 소석회 농도에 따른 마직물과 견직물의 K/S 값(마직물; 660nm, 견직물; 620nm)을 보여준다. 마직물은 소석회 농도가 8g/L에서 최대 K/S 값을 나타내었으며 이후 다소 감소하고 있다. 그러나 소석회는 농도가 높아질수록 색상이 탁해지고 있어 6g/L 부근이 적정 농도로 여겨진다. 견직물은 소석회 농도가 4g/L에 도달할 때까지 K/S 값이 급격하게 증가하다가 이후 비슷한 수준을 유지하였다. 이 결과는 소석회 기준농도(마직물 6g/L, 견직물 4g/L)를 선택하는 근거가 되었는데, 전반적으로 일정 소석회 농도에서 견직물은 마직물에 비하여 높은 K/S 값을 보여준다.

Fig. 6은 인디고, 포도당 농도와 함께 소석회 농도 변화에 따른 K/S 값 변화이다. 마직물은 인디고 농도에 무관하게 소석회 농도가 6g/L일 때 10g/L 보다 K/S 값이 컸다. 소석회 농도가 일정할 경우, 포도당 농도가 10g/L일 때 최대 K/S 값을 보이다가 포도당 농도가 더 높아지면 다소 감소하였다. 견직물은 마직물과 마찬가지로 포도당 농도가 10g/L일 때 최대 K/S 값이 나타났으며 그 이상의 농도가 되면 K/S 값은 조금 감소하였다. 한편, 소석회 농도 변화는 K/S 값에 크게 영향을 주지 않았다.

마직물과 견직물 모두 인디고 농도에 따라 K/S 값은 증가하고 있다(Fig. 7). 한편, 일정 인디고 농도에서 포도당 농도를 증가시키면 K/S 값은 최대치를 나타내었다. 마직물은 포도당 농도 8~10g/L, 견직물은 10~12g/L에서 최대 K/S 값(대략 5~6 범위)을 보여주고 있다. 우리는 이 결과를 바탕으로 기준 인디고 농도로는 뚜렷이 대비되는 K/S 값을 나타내면서 작은 농도를 선택하였다(4g/L, 10g/L). 견직물의 경우 전반적으로 B 계열에 속했지만 인디고 농도가 20g/L일 때는 PB 계열의 색상을 나타내었다.

하이드로셀파이트를 환원제로 사용하는 것과 비교할 때 포도당에 의한 환원은 인디고 농도가 24g/L 이상에서는 더 이상 K/S 값의 증가를 보이지 않았다. 즉, 인디고 농도가 어느 정도에 이르면 포도당의 환원력은 한계에 달하여 중색 이상의 색상을 얻을 수 없었다. 또한 포도당 농도가 어떤 한계를 지나면 염착이 도리어 감소하고 색상도 B 계열 쪽으로 이동하는 경향을 보였다.

Fig. 8은 Fig. 7의 실험조건 중 소석회 농도가 4 g/L인 것을 택하여 파장에 따른 K/S값의 변화

Fig. 6. Effect of glucose and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration on the dye uptake(indigo; ____ 4g/L, 10g/L, 60°C, 50min): (a) ramie, (b) silk.

Fig. 7. Effect of indigo and glucose concentration on color strength($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4g/L, 60°C, 50min): (a) ramie, (b) silk.

Fig. 8. Effect of indigo concentration on the absorption wavelength(nm)($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4g/L, 60°C, 50min): (a) ramie, (b) silk.

를 나타낸 것이다. 마직물은 660nm 그리고 견직물은 640nm를 정점으로 넓은 파장 영역에서 큰 K/S 값 봉우리를 나타내었다. 전체적으로 인디고 농도증가에 따라 마직물과 견직물은 대체로

유사한 패턴을 나타내고 있다. 다만 견직물의 경우, 최대 K/S 값은 보다 짧은 파장 그리고 낮은 파장범위로 가면서 K/S 값은 보다 완만하게 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 9. Effect of H V/C on the K/S Value: (a) Hue, (b) Value, (c) Chroma.

Fig. 9는 마직물과 견직물에 대한 인디고 농도와 색상, 명도, 채도의 관계이다. 색상은 마직물의 경우 K/S 값에 관계없이 일정한 PB 계열의 색상을 보였으나 견직물은 낮은 농도에서 B 계열을 보이거나 K/S 값이 커지면 PB 계열로 이동하였다. 명도는 마직물과 견직물 모두 K/S 값이 증가할수록 감소하는 일정한 경향을 보이고 있다.

Fig. 10. Effect of irradiation time on the color difference: (a) ramie, (b) silk.

K/S 값의 증가에 따라 채도는 마직물의 경우 일정하게 유지하다가 K/S 값이 5 이상이 되면 조금 떨어졌으나 견직물은 약간 증가하고 있다. 일반적으로, 직물의 종류에 무관하게 명도는 일정하였으나 채도는 마직물이 견직물에 비하여 더 높은 값을 보이고 있다.

3.3 염색 견뢰도

포도당을 사용한 환원으로는 농색 염색을 얻기 어려웠기 때문에 담색과 중색에 대해 K/S 값으로 각각 2와 4~5에 해당하는 염색조건을 선택하여 견뢰도를 평가하여 Table 1에 나타내었다. Fig. 7에 나타난 K/S 값에서 선택한 시료의 염색 조건은 직물에 따라 다소 차이를 보였다(마직물; 담색 - 인디고 6g/L, Ca(OH)_2 6g/L, 포도당 10g/L, 중색 - 인디고 20g/L, Ca(OH)_2 6g/L, 포도당 10g/L, 견직물; 담색 - 인디고 8g/L, Ca(OH)_2 4g/L, 포도당 12g/L, 중색 - 인디고 20g/L, Ca(OH)_2 4g/L, 포도당 12g/L).

Table 1. Colorfastness of dyed fabrics according to the color strength

		Washing			Dry cleaning			Rubbing		Irradiation (20hr)
		Color change	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet	
			cotton	silk		cotton	silk			
Ramie	Low	2/3	5	5	3/4	5	5	5	4/5	2/3
	Medium	3/4	5	5	4	5	5	5	4/5	3/4
Silk	Low	1/2	5	5	2/3	5	5	4/5	4	1/2
	Medium	3	5	5	3	5	5	4	3/4	3

마직물의 세탁견뢰도는 2/3등급(담색)~3/4등급(중색)으로서 중색이 담색보다 우수하였으며 이염(migration) 현상은 나타나지 않았다. 한편 견직물은 1/2등급(담색)~3등급(중색)을 보였으며 이염은 없었다. 마직물의 드라이클리닝견뢰도는 3/4등급(담색)~4등급(중색)으로서 세탁견뢰도에 비하여 좋은 등급을 나타냈으며 이염도 발생하지 않았다. 견직물 또한 2/3등급(담색)~3등급(중색)을 얻었다. 이로부터 인디고 염색 직물은 물세탁에 비하여 드라이클리닝이 보다 나은 관리 방법임을 알았다. 담색보다 중색의 견뢰도가 더 양호한 이유로는 색상이 진해지면서 섬유 내부의 인디고 분자가 더 큰 회합상태로 바뀌는 결과들을 수 있다¹⁴⁾.

마찰견뢰도는 마직물에서 5등급(건조)~4/5등급(습윤), 견직물에서 4등급(건조)~3/4등급(습윤)으로 다른 견뢰도에 비하여 좋은 결과를 나타냈다. 일광견뢰도는 마직물의 경우 2/3등급(담색)~3/4등급(중색), 견직물의 경우 1/2등급(담색)~3등급(중색)으로서 견직물이 더 낮은 견뢰도를 나타내었다. 전반적으로 담색보다 중색, 견직물보다 마직물이 나은 마찰 및 일광 견뢰도를 보이고 있다.

일광조사 시간에 따라 마직물과 견직물은 광조사 시간이 증가함에 따라 색차가 증가하였으며, 특히 20시간 광조사시 현저한 색차를 보였다(Fig. 10). 두 직물 모두 중색 보다 담색에서 색차가 크게 나타나고 있다. 이는 세탁견뢰도 분석결과처럼 인디고 염료 분자가 다층 회합을 하는 것과 관련을 갖는 것으로 이해된다.

4. 결 론

우리는 인디고 분말을 소석회와 포도당에 의해 여러 환원/염색 조건에서 얻은 마직물과 견직물의 염색성과 견뢰도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마직물과 견직물 모두 60℃ 이상에서 염색이 가능하였다. 마직물은 모든 온도와 시간 조건에서 PB 계열의 색상을 나타냈으나 견직물은 온도에 따라 B, BG, G 계열의 색상을 나타내어 색상의 차이를 보였다. 60℃에서 50분 염색했을 때, B 계열의 맑고 선명한 색상을 나타냈다.
2. 인디고 염료와 포도당 농도에 상관없이 마직물은 소석회가 8g/L일 때, 견직물은 소석회가 4g/L일 때 최대 K/S 값을 나타냈다. 그러나 소석회의 농도가 증가하면 색상이 탁해지는 문제가 발생하여 최적 마직물의 소석회 농도를 6g/L, 견직물은 4g/L로 정하였다. 인디고 농도가 증가할수록 K/S 값이 증가하였는데 각각의 인디고 농도에서 포도당 농도가 10~12g/L일 때 최대 K/S 값(대략 5~6 정도)을 보였다.
3. 마직물과 견직물의 견뢰도는 마찰견뢰도를 제외하면 전반적으로 낮게 나타났으며 K/S 값이 커질수록 모든 견뢰도가 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 논문임(No. R0A-2206-000-10441-0). 연구에 쓰인 쪽 풀은 정관채 국가염색장이 재배한 것을 구입하여 사용하였음.

참고문헌

1. 이종남, “우리가 정말 알아야 할 천연 염색”, 현암사, 서울, 2004.
2. 조경래, “규합총서에 나타난 전통염색법해설”, 한국학술정보(주), 파주, 2007.
3. A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach, W. Marte, and P. Rys, Direct electrochemical reduction of indigo, *Electrochimica Acta*, **47**, 1989-1995(2002).

4. A. Roessler, O. Dossenbach, and P. Rys, Electrocatalytic Hydrogenation of Indigo; Process Optimization and Scale-Up in a Flow Cell, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(1), D1-D5(2003).
5. A. Vuorema, P. John, M. Keskitalo, M. A. Kulandainathan, and F. Marken, Electrochemical and sonoelectrochemical monitoring of indigo reduction by glucose, *Dyes and Pigments*, **76**, 542-549(2008).
6. K. G. Stoker, D. T. Cooke, and D. J. Hill, An Improved Method for the Large-Scale Processing of Woad(*Isatis tinctoria*) for Possible Commercial Production of Woad Indigo, *J. Agric. Engng. Res.*, **71**, 315-320(1998).
7. T. Bechtold, A. Turcanu, S. Geissler, and E. Gangberger, Process balance and product quality in the production of natural indigo from *Polygonum tinctorium* Ait. applying low-technology methods, *Biores. Technol.*, **81**, 171-177(2002).
8. P. Garcia-Macias and P. John, Formation of Natural Indigo Derived from Woad (*Isatis tinctoria* L.) in Relation to Product Purity, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 7891-7896(2004).
9. S. K. Nicholson and P. John, The mechanism of bacterial indigo reduction, *Appl. Microbial. Biotechnol.*, **68**, 117-123(2005).
10. A. N. Padden, V. M. Dillon, J. Edmonds, M. D. Collins, N. Alvarez and P. John, An indigo-reducing moderate thermophile from a woad vat, *Clostridium isatidis* sp. nov., *Int. J. Syst. Bact.*, **49**, 1025-1031(1999).
11. R. S. Blackburn and A. Harvey, Green Chemistry Methods in Sulfur Dyeing: Application of Various Reducing d-Sugars and Analysis of Importance of Optimum Redox Potential, *Environ. Sci. Technol.*, **138** (14), 4034-4039(2004).
12. H. K. Route (Ed.), "Redox potential, Reducing agents, Encyclopedia of Textile Finishing", Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3, pp.1868-1867, 2001.
13. Y. Shin, A. Cho, and D. I. Yoo, Color Character in Natural Indigo Dyeing: the Effect of Reducing Agent, Proceedings of KSDF 20th Anniversary International Conference of on Dyeing and Finishing, pp.126-127, EXCO, Daegu(Korea), March 13, 2009.
14. J. Y. Kang and H. S. Ryu, Natural Indigo Dyeing on Wool Fibers (I), *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **13**(4), 15-22(2001).
15. 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, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **12**(3), 16-24(2000).
16. I. M. Chung and S. O. Woo, Effect of Reducing Agent, Sodium Hydrosulfite on the Natural Indigo Dyeing of Silk Fabric, *Korean J. Seric. Sci.*, **44**(2), 93-98(2002).