韓蠶學誌 44(2), 93~98 (2002)
Korean J. Seric. Sci.
< 論 文 >

환원제 Sodium Hydrosulfite를 이용한 천연쪽의 견 염색효과

정인모 · 우순옥
농업과학기술원 잠사곤충부

Effect of Reducing Agent, Sodium Hydrosulfite on the Natural Indigo Dyeing of Silk Fabric

In-Mo Chung and Soon-Ok Woo
Natural instiute of Agricultultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-100, Korea

ABSTRACT

Effect of reducing agent sodium hydrosulfite on the natural indigo on the silk fabrics were examined to improve traditional dyeing method. K/S values of dyed fabrics was monitored with various dyeing temperature time, amount of dye and reducing agent.The dyeability of silk fabrics was improved by using reducing agent, sodium hydrosulfite; K/S value (7.20) was higher then that (1.09) of traditional method at the frist dyeing. Natural indigo dye extracted from dyed silk fabrics are composed of isomer, indigo (67.3%) and indirubin (32.5%). However, silk fabrics showed excellent antimicrobial activity regardless of the dyeing methods.

Key words : indigo dye, silk fabrics, reducing agent, sodium hydrosulfite, antimicrobial activity

서 론

쪽풀은 인도가 원산지이며 중국, 필리핀, 중앙아메리카, 서인도제도, 브라질, 중부아프리카 등에서 광범위하게 재배되고 있다. Miinagawa *et al.*(1980) 현재 재배되고 있는 쪽풀의 학명은 *Indigofera Tinctoria, Isatis Tinctoria, Polygonum Tinctoria, Mercurialis Leiocarpa* 등으로 크게 분류된다.

이들 중에서 이 연구에 사용한 쪽풀은 여귀科에 속하는 *Polygonum tinctoria*로서 1년생 草本으로 草長은 60~100 cm 내외이며, 그 잎에는 indican 이 함유되어 있다.

한편, 우리나라에서 이용한 발효쪽 제조방법은 지방이나 개인에 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 거품덩어리가 점점 작아질 때까지 강하게 저어준 다음 그대로 방치하였다가 파란 침전물과 연한 갈색액으로 분리가 되면 윗물을 따르고 침전물을 쪽 덩어리로 만들어서 발효시켜 염색에 사용한다. 이렇게 만든 쪽의 발효기간은 여름철에는 外溫에서 1~2개월 정도, 겨울철에는 따뜻한 실내에서 1주일 또는 1개월 정도 걸린다.

쪽풀 색소의 발효방법에 관해서는 Inoue(1956) 阿波藍에 관한 연구가 있으며, 일본 자연 쪽에 의해 제조한 [Sukumo]에는 쪽풀 자체에 존재하는 특수한 균의 작용에 의하여 발효를 할 때 첨가된 전분류가 가수분해에 되어 포도당이 되어 다시 공기중의 유산균에 의한 乳酸醱酵를 일으킨 후 酪酸醱酵를 하면 H_2와 CO_2가 발생하는데, 이때에 수소이온이 발생되어 indigo를 환원시킨다고 하였으며 또한, 특수한 棒狀 還元菌과 공기중의 乳酸菌 및 酪酸菌 등의 섬유소를 분해하여 지방산, 탄산 및 수소를 발생하는 好熱性 섬유소 발효균들의 복합적인 작용에 의하여 발효되는 것으로 생각된다고 보고하였다.

Takahara *et al.*(1958)은 발효의 菌學과 培養菌의 응용연구에서 발효에 관여한 細菌을 純粹分離한 후 菌을 培養하고 接種 후 발효시킴으로서 발효시간을 단축시킬 수 있다고 하였으며, 또한 그 액을 아용 하여 염색한 결과 염착율이 향상되었다고 보고하였다.

Marshall *et al.*(1952)은 vat 염료의 환원성질에 관한 연구에서 vat 염료는 섬유에 흡착되기 전에 반드시 leuco 형으로 변화되어 물에 용해되어야 하는데 이렇게 lecuo 형태로 변화 되는데 영향을 주는 요인은 온도, 환원제의 종류 및 농도라고 하였으며, indigo 에 의한 면섬유 및 견섬유에 대한 염착 확산 거동에 관한 연구 결과를 보고하였다.

Petters *et al.*(1955)은 vat 염료의 셀룰로오즈에 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 (ε 값)에 의해서 결정된다고

하였다.

이러한 우리나라의 전통 염색 방법 중에서, 쪽 색소를 제조하는 과정은 쪽풀 생잎량과 굴 또는 조개껍질을 태워 얻은 가루 첨가량의 상관관계에 대한 기준이 없고, 조제로서 첨가되는 잿물의 원료나 첨가량에 대한 정확한 지침이 없으며, 또한 굴껍질이나 조개껍질 등을 태워 가루를 제조하는데 번잡한 노력과 비용이 많이 드는 단점이 있다.

이 연구에서는 전통염색 방법을 개선하기 위하여 굴껍질이나 조개껍질 등을 태워 만든 가루 대신 환원제(sodium hydrosulfite)를 사용하여 견직물에 염색한 결과를 보고하는 바이다

재료 및 방법

1. 염료제조

쪽풀은 3월 초순경에 모판에 파종하여 3월 20일경 발아 후 4월 19일 본 밭에 정식한 후 6월 30경 꽃이 피기전에 줄기와 잎을 베어서 항아리에 넣고 물을 채운다. 실외에서 약 40시간 방치한다음 쪽을 건져내고 소석회(수산화칼슘)를 4 g/l 넣고 콤푸레샤로 공기를 투여하여 파란 인디고가 생성된 후 침전물 만 필터링 한 후 동결 건조하여 염료분말로 사용하였다.

2. 환원 및 염색

물 1 l에 쪽 4 g를넣고 sodium hydrosulfite 4 g/l를 넣고 60℃에서 30분간 환원시킨 후, 소정의 온도와 시간으로 염색한 후 냉수에 충분히 수세하여 다시 80℃에서 3분간 침지 한 후 수세, 건조하였다.

3. 색채 및 염착농도(K/S) 측정

색차계(Nippon Denshoku SQ-300H, Japan)를 이용하여 색채(H V/C)를 측정하였고, 최대흡수파장에서의 반사율을 측정하여 Kubelka-munk 식에 대입하여 표면염착농도를 산출하였다.

$$K/S = (1-R)^2/2R \times 100$$

단, K : 염색직물의 흡광계수
R : 염색직물 단색광의 반상율
S : 산란 계수

4. HPLC 측정

염색된 견직물을 5×5 mm 자른 후 0.3 g을 Acetonitrile/DMSO(1:2)의 혼합용액 75 ml에서 5일간 암소에 보관한 후 실온에서 액을 filtering 하여 HPLC(LST P4000, USA)에서 이동상 70% MeOH(isocratic), column LUNA C18(2) 4.6×250 mm, 5 μm, Flow: 1 ml min^{-1}, UV detector 254 nm로 측정하였다.

5. EI-Mass로 색소 추출물의 분자량 측정

HPLC측정용 시료를 Jeol AX505WA spectrometer로 측정하였다.

6. 항균성 측정

천연쪽 4 g과 2 g/l NaOH와 3 g/l 글루코오스를 넣고 90℃에서 10분간 가열한 후 30℃로 온도를 내려 10분간 염색한 것을 15회 반복 염색한 직물과 4 g/l를 sodium hydrosulfite를 넣고 발효한 개선방법으로 같은 욕에서 3회 염색한 직물을 공시하여 halo test 방법에 준하여 항균성을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 쪽염료의 색상

동결건조 한 DMSO로 추출한 후 UV/visible 분광분석기를 사용하여 로 400 nm에서 700 nm까지 측정한 결과는 그림 1과 같이 2개의 peak가 나타났으며, 또한 acetonitril 용액으로 추출한 액과 DMSO 용액으로 추출한 액의 UV/visible 분광분석기의 측정 결과는 그림 2에서 보는 바와 같이 549 nm의 적색 파장과 청색색소인 620 nm 각각 나타났다. 이와 같이 천연쪽에는 청색 색소인 인디고 외에는 적색색소인 인디루빈 의 2개의 색소가 주로 함유되었다는 이미 선행 연구인 鄭(1997) 의 보고와 일치하였다. 이들색소의 함량비는 indigo가 4.06%, indirubin이 1.06%이었다.

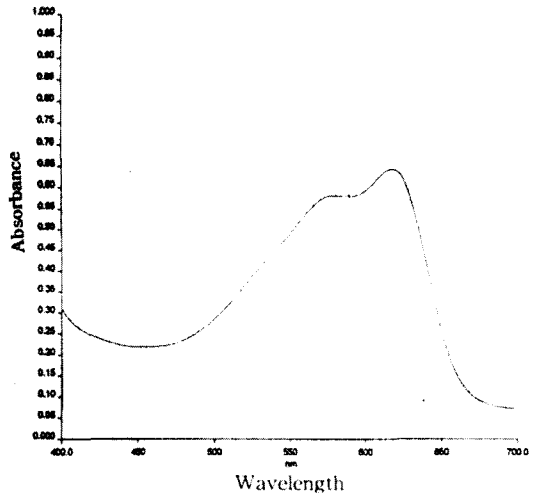

Fig. 1. UV/Visible spectra of natural indigo dye extracted from dimethyl sulfoxide.

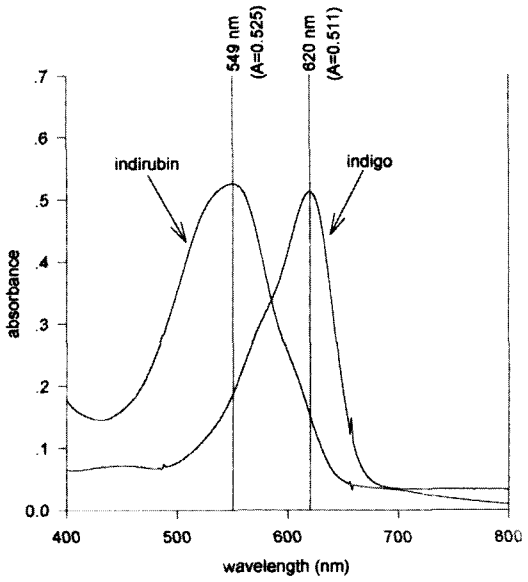

Fig. 2. UV/Visible spectra of natural indigo dye dissolved in acetonitrile (indirubin) and dimethyl sulfoxide (indigo).

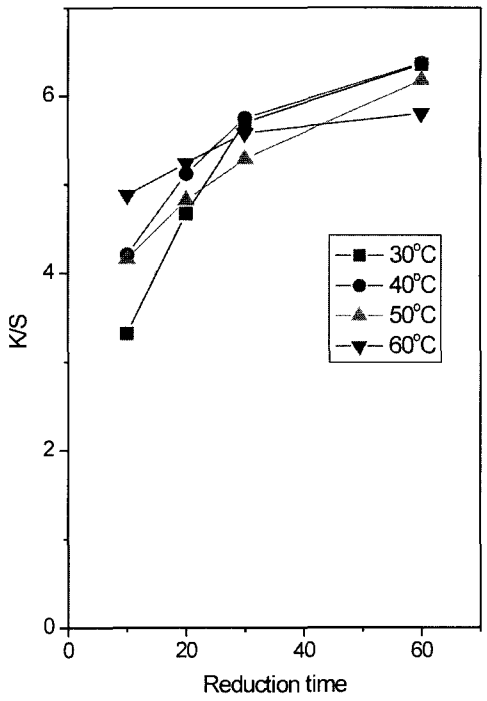

Fig. 3. K/S values of silk fabrics dyed with natural indigo according to the reduction time.

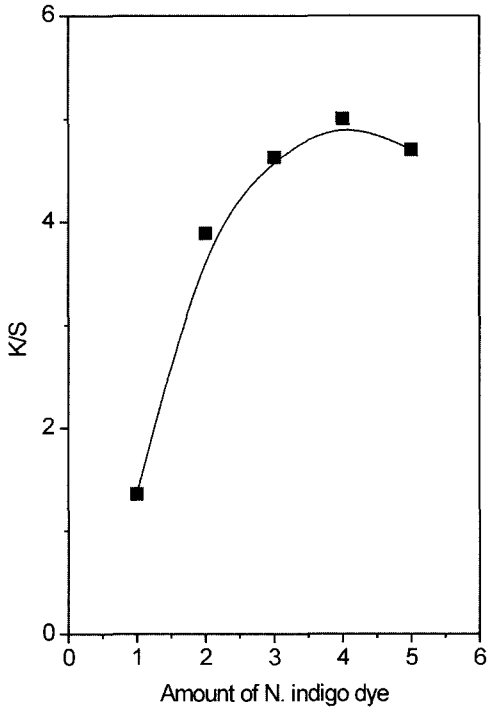

Fig. 4. K/S values of silk fabrics dyed with natural indigo according to amounts of dye.

2. 쪽염색직물의 표면 염착농도(K/S)

가. 환원시간과 온도

그림 3에서 보는 바와 같이 환원온도를 30°C, 40°C, 50°C, 60°C에서 시간을 10분, 20분, 30분, 60분으로 하였을 때 염색 직물의 표면염착농도(K/S)은 각 온도 모두 30분까지 표면염착농도(K/S)가 급격하게 증가하였으나 그이상 시간에서는 완만하게 증가하였고, 특히 60°C에서 환원 시간이 30분 이상에서는 거의 일정하게 되었다.

나. 염료량

그림 4는 인디고 염료 량별로 1~5 g를 발효 (60°C, 30분)하여 염색한 직물에 대한 염색 직물의 표면염착농도(K/S)를 측정한 결과은 4 g/l를 넣었을 때가 표면염착농도(K/S)가 가장 높았고, 5 g/l일 경우에는 약간 떨어지는 경향을 나타내었다.

이것은 염료 량과 환원제 량을 일정하게 할 경우에는 염료 량이 적을 수록 과환원에 의한 염색 직물의 표면염착농도(K/S)가 낮았고, 반대로 4 g/l 이상에서는 환원이 충분하지 못하여 K/S 값 낮아진 것으로 생각된다.

다. 환원제량

염료량을 일정하게 하고 환원제 농도를 0.5~5 g/l으로 하였을 때 염색직물의 표면염착농도(K/S)를 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 환원제 량이 4 g/l까지는 급격히 증가에 따라 표면염착농도가 증가하였으나 그 이상에서는 증가폭이 완만하였다.

환원제량이 염료량 보다 많을 경우에 과환원 현상으로 인하여 염색 직물의 표면염착농도(K/S)가 떨어진 것으로 생각되며, 또한 환원제 량이 적을 시에는 류코 화합물의 불안정으로 인해 표면염착농도가 떨어진 것으로 생각된다.

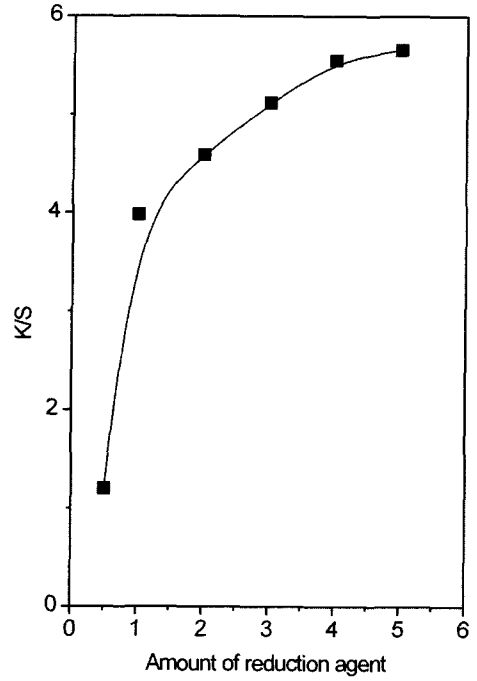

Fig. 5. K/S values of silk fabrics dyed with natural indigo according to amounts of sodium hydrosulfite.

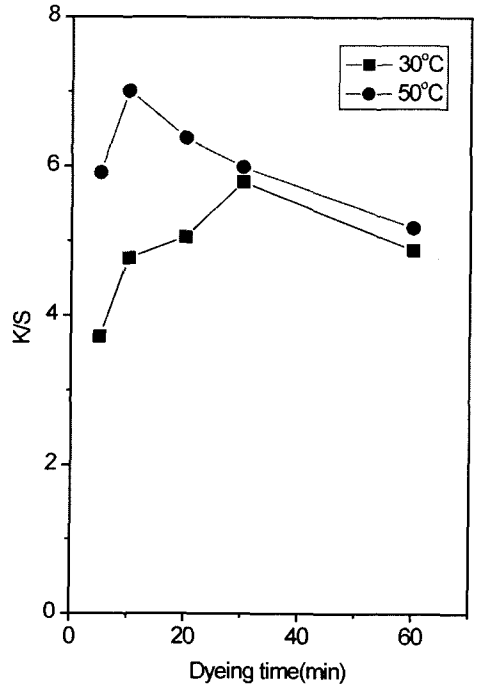

Fig. 6. K/S values of silk fabrics dyed with natural indigo according to dyeing time.

라. 염색온도와 시간

염료 및 환원제 량을 각각 4 g/l씩 넣고, 염색 온도 30°C, 50°C 및 시간을 5, 10, 20, 30, 60분으로 시험한 결과를 그림 6에 나타내었다. 50°C에서 염색한 견직물의 표면염착농도(K/S)는 10분간 염색한 것이 가장 높았고, 염색온도가 30°C에서는 염색 시간이 30분간 염색한 견직물이 표면염착농도(K/S)가 가장 높아 염색이 짙게 되었다.

이것은 염색 온도가 증가하면서 염료분자의 확산이 쉽게 일어나기 때문에 용해도는 낮고 전기적 반발이 적기 때문에 낮은 pH 일수록 염색성은 오히려 증가하였다.

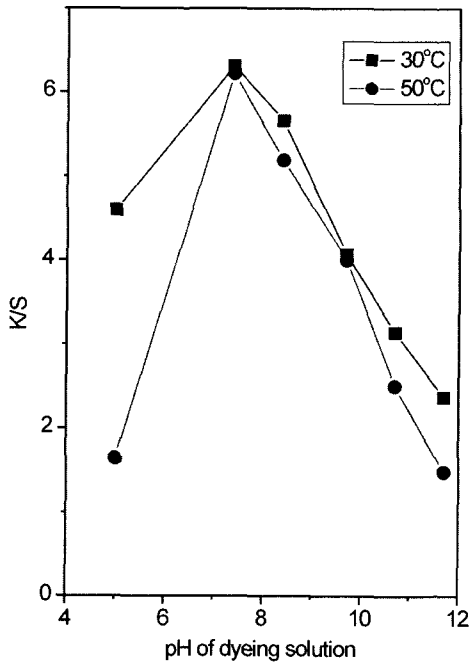

Fig. 7. K/S values of silk fabrics dyed with natural indigo according to pH of dyeing solution.

마. 염색액의 pH

염색하기 전의 염색액의 pH에 따른 염색직물의 표면염착량을 측정한 결과를 그림 7에 나타내었다. 염색액 pH 7.4 내외에서 30°C, 50°C 모두 표면염착농도(K/S)가 가장 높았는데, 염액의 pH가 산성으로 되었을 때는 염액이 산화되어 파란색으로 되기 때문에 염색성이 낮았고, 염액 이 pH 7~8의 acid lueco형 화합물이기 때문에 견섬유와 친화력이 있으므로 표면염착량(K/S)이 높은 것으로 생각되며, pH가 이보다 높아지면 점차 일가 이온의 형태는 감소하고 이가 이온의 형태가 많아지기 때문에 알칼리 용액에서 음전하를 띠는 섬유와의 반발력으로 인해 염색성이 저하된 것으로 생각된다.

바. 염색방법 및 반복횟수에 따른 표면염착농도

표 1은 기존 방법인 고온 발효 방법(수산화나트륨과 포도당으로 pH 12.40)에 의한 염색횟수에 따른 염색 견직물의 표면염착농도와 개선방법(sodium hydrosulfite 환원 pH 7.4~8.0)에 의한 염색 견직물의 표면염착농도(K/S)를 비교하

Table 1. K/S values and color of silk fabrics dyed on repeated dyeing with natural indigo.

Repeat dyeing	color(H.V/C)	K/S values
Control (1 time dyeing)	9.84 B 6.09/3.40	1.09
" (5 times ")	4.22 PB 4.32/4.96	4.46
" (10 times ")	4.05 PB 3.83/4.94	5.88
" (15 times ")	5.64 PB 3.60/5.30	7.13
Improvement dyeing (1 time dyeing)	5.22 PB 3.59/5.42	7.20

*Control: 4 g/l natural indigo, 2 g/l NaOH, 3 g/l glucose.
Improvement dyeing: sodium hydrosulfite.

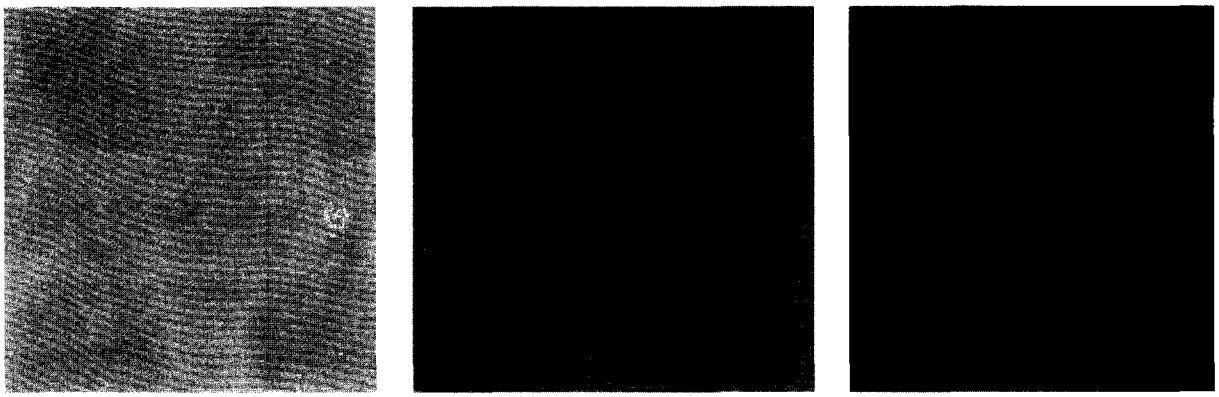

Fig. 8. Silk fabrics dyed with natural indigo dyes.

였다. 기존염색 방법으로 10회 반복한 것의 표면염착농도가 5.88, 15회 염색한 견직물이 7.13으로 나타났으며, 개선 방법에 있어서는 1회 염색한 견직물이 7.20으로 기존의 15회 반복하여 염색한 견직물과 비슷한 결과를 얻었다. 이는 고온 발효 염색에서는 염색액의 pH가 상대적으로 높기 때문에 일가 이온의 형태는 감소하고 이가 이온의 형태가 많아진 것으로 생각되며 알 칼리 용액에서는 섬유와의 반발력으로 인해 염색성이 오히려 저하된 것으로 생각된다.

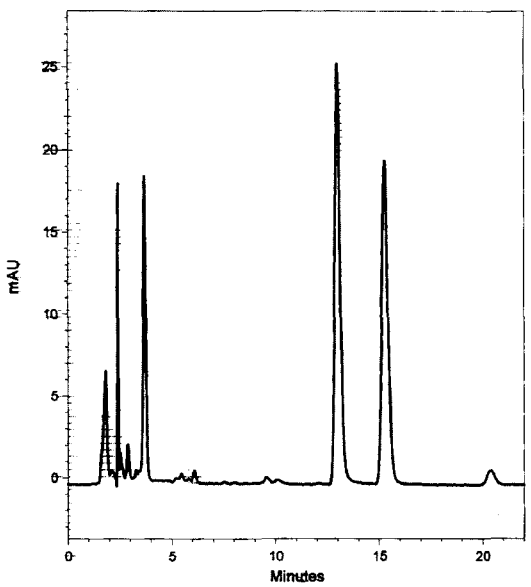

Fig. 9. HPLC profiles of the Indigo dyes measured by acetonitrile/DMSO (1:2 V/V) eluant.

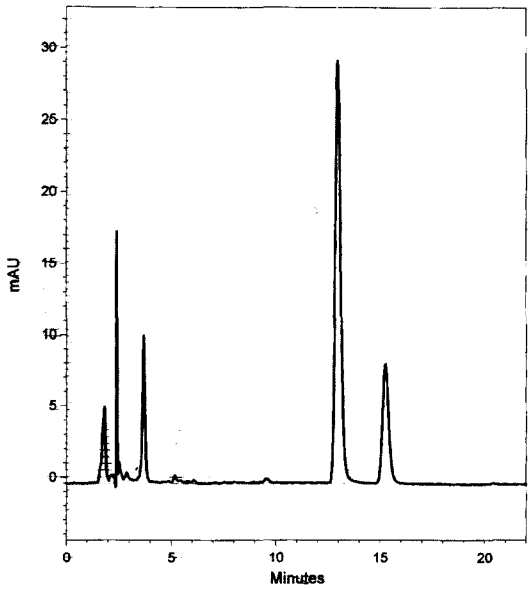

Fig. 10. HPLC profiles of extracted dyes from silk fabric dyed with natural indigo.

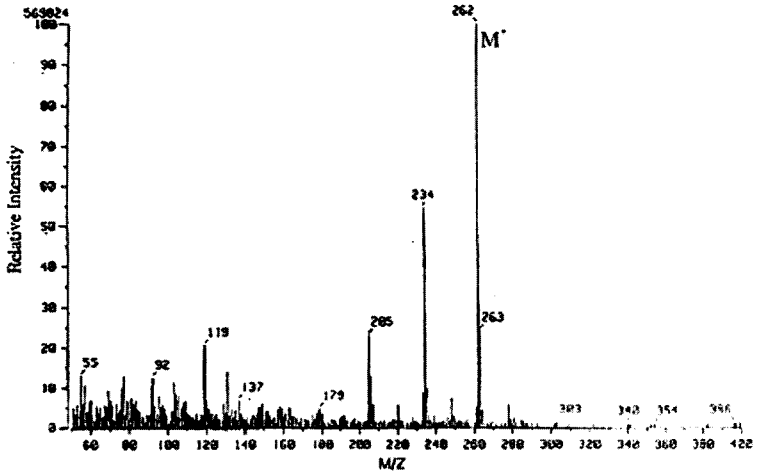

Fig. 11. EI-Mass Spectrum of isolated from the acetonitrile and DMSO (1:2) extracts of dyed silk fabrics.

Table 2. Antimicrobial activity of silk fabrics dyed with natural indigo

Bacteria	Control (undyed) (%)	Control (dyed) (%)	Improvement (%)
Staphylococcus aureus ATCC 6538	16.8	99.8	99.9
Klebsiella pheumoniae ATCC 4352	20.9	99.9	99.8
Escherichia coli ATCC 25922	14.9	99.9	99.9

3. HPLC 측정

쪽 염료 분말을 acetonitrile과 DMSO(1:2)에 5일간 침지한 후 그 액을 필터링(No.2 필터페이퍼)하여 그 색소액을 HPLC의 사진으로, 인디고 염료에서 분리된 색소는 2개의 peak인 청색 색소가 12.976분 적색색소가 15.256분에서 분리되었다. 염색한 직물에서 추출한 용액의 HPLC 사진을 분말 쪽과 같은 위치에서 2개의 peak가 나타났다.

염색직물에서 추출한 염색직물에서 추출한 액의 HPLC상의 면적 비는 청색색소가 67.31%. 적색색소는 32.52%이었다.

4. EI mass에 의한 분자량 측정

그림 11은 염색 직물을 acetonitrile 및 DMSO(1:2) 용액에서 추출하여 그 액을 EI-Mass로 분자량을 측정한 결과 분자량이 262이었다.

5. 항균성 측정

염색 견직물의 항균성을 측정하여 결과를 표 2에 나타내었다. 황색포도상구균(*S. aureus*)에 대한 정균율은 미염직물의 16.8% 비하여 기존염색 방법과 개선염색 방법 모두 99.8% 이상의 항균성을 나타내었다. 폐렴균(*K. pheumoniae*), 대장균(*E. coli*)에 대한 정균율 또한 미처리 견직물의 항균성(20.9%, 14.9%)에 비하여 기존염색 방법이나 개선염색 방법 모두 99.8% 이상의 항균성을 나타내었다.

적 요

천연쪽 색소를 사용하는 의한 견직물의 염색 방법을 확립하고자 시험결과 환원제인 Sodium Hydrosulfite를 사용한 경우 염색온도가 30℃에서는 30분, 50℃에서는 10분 염색 한 것이 표면 염착농도(K/S)가 가장 높았고, 염색액의 pH 7.4 정도인 환원제 및 염료량을 4 g/l일 경우에 가장 높았다.

1회 염색직물의 표면염착농도(K/S)는 개선은 7.20, 기존염색 방법은 1.09이었으며, 염색 직물의 분리한 색소와 염료색소는 모두 청색색소와 적색색소의 2개의 성분이었고 분자량은 262이었으며, 기존과 개선 모두 정균율은 99.8%이상으로 항균성이 우수하였다.

참고문헌

鄭 仁模(1997) 쪽풀색소를 이용한 견섬유의 염색에 관한 연구. 성균관 대학교 박사학위 논문.

Inoue(1956). 阿波藍の染色に關する研究, 染色工業 4. pp. 73-80.

Marshall, W.J. and Peters, R.H. (1952). The reduction properties of vat dyes, J.S.D.C., Vol. 68, pp. 289-298.

Miinagawa Motoi, Yoshida Yoshiko & Matsumoto Kanko (1980). 絹の染色に關する研究(第10報), 大阪市立大學 生活科學部記要, p.28, pp. 87-97.5.

Peters, R.H. and Summer, H.H. (1955). The Affinities of vat dyes in relation to their constitutions, J.S.D.C., 71, pp. 130-139.

Takahara Yoshimasa (1958); 醱酵建の菌學と培養菌の應用, 染色工業 6, pp. 337-342.