

## 명주의 전통 쪽 염색 방법에 관한 연구

정인모\* · 김현복 · 성규병 · 김영대 · 홍인표  
농업과학기술원 농업생물부

### Traditional Dyeing of Natural Indigo on the Silk Fabric

In-Mo Chung\*, Hyn-Bok Kim, Gyoo-Byung Sung, Yong-Dae Kim and In-Pyo Hong

Department of Agricultural Biology, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-100, Korea

#### ABSTRACT

This study had done to find an easily-dyeing method for novices because the dyeing method of traditional indigo has not been general to the public so that only an expert could dye the fibers. The results are as the following. When the powders after burning the shell of cockle (*tegillarca granosa*) were added, pH of the solution was 12.35. The k/s value of 2.49 was the highest in the dye after dipping in the solution of indigo for 1-2 days and the k/s value was 3.10 when adding 20 g/l of the starch (55% corn-starchy products in Korean market) into the solution of indigo. In addition, the k/s value was the highest when fermenting temperature was 30°C and when the powders after burning the cockle shell were 4 g/l. There were no differences between water and lye of rice straw which had used for the ferment of indigo. The components of two dyes which has traditionally made of the cockle shell and which has made of calcium hydroxide were all the same.

**Key words :** Traditional dyeing, *Tegillaca granosa* powder, Starch, Lye

#### 서 론

쪽 풀은 여뀌과에 속하는 *Polygonum tinctoria*로서 1년 생 草本으로 草長은 60~100 cm 내외이며, 이것을 이용한 쪽 염색 방법으로는 크게 2가지 방법으로 나누어진다. 그 하나는 생잎을 베어서 바로 즙액을 채취하여 염색 하는 생잎 즙액 방법이며, 다른 하나는 쪽을 베어서 우려낸 물에 자연산 석회가루를 넣고 잘 저어 준 다음 파란 침전물을 걸러서 염료를 제조한 후 발효 및 염색하는 발효 방법이다.

국내 전통 염색 방법은 각 개인이나 지방에 따라 차이가 있다. 예를 들어 전남 보성 지방에서는 쪽을 물에 7일간 침지시켜 우려낸 물에 꼬막껍질 가루를 넣은 반면, 나주 지방에서는 하루정도 물에 쪽 풀을 담그었다가 자연산 굴 껍질가루를 사용한다고 한다. 그 밖에 경상도 지방에서는 2~3일이나 5~7일 침지한 후 그 액에 잿물을 넣어 쪽 염료를 제조하여 사용하였다는 방법이 구전되기도 한다(김, 1993). 또한 염료를 발효시킬 때 잿물과 석회 가루를 사용하는 외에 막걸리(酒)를 사용한 전수자도 있다.

본 시험은 지방 및 전수자에 따라 다른 전통 쪽 염색 방법을 손쉽고 간편한 방법으로 개선코자 하였다. 즉 염색 제조에 꼬막껍질 태운 가루를 사용하였고, 잿물의 사용 정도 및 전분을 넣어서 발효하는 방법을 시도하였다. 또한, 전통방법으로 제조한 쪽과 개선 방법인 Calcium hydroxide으로 제조한 염료를 대상으로 TLC, HPLC로 성분 분석을 하여 두 가지 쪽 염색 방법간 성분변화가 없음을 확인하여 개선 방법의 효율성 등에 대하여 보고하고자 한다.

#### 재료 및 방법

##### 1. 염료제조

꽃잎 무렵에 베어진 쪽 풀을 항아리에 넣고 물을 채워 하루 또는 하루 반 정도를 야외에 둔 후 쪽을 건져내고 꼬막껍질 태운 가루를 4 g/씩 첨가하였다. 콤푸레서를 이용하여 꼬막껍질태운 가루와 쪽 색소와의 결합체를 형성하여 침전시킨 후 3시간 동안 방치하였다. 웃물은 따르고

\*Corresponding author. E-mail: chim22@rda.go.kr

침전물만 여과하여 동결 건조한 후 염색에 사용하였다.

**2. 발효 및 염색**

동결 건조한 쪽 4g와 벗짚 잿물로 용액을 조절한 후 물엿(옥수수 전분 50%인 과당)을 넣고 3~4일 동안 유리 하우스에 넣고 열을 가하지 않는 상태에 둔 후 자연 발효시켜 염색 하였다.

**3. 색채 및 K/S 값 측정**

색차계(Nippon Denshoku SQ-3000H, Japan)를 이용하여 색채(H V/C)를 측정하였고, 최대흡수파장에서의 반사율을 측정하여 Kubelka-Munk 식에 대입하여 K/S 값을 산출하였다.

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

단, K: 염색직물의 흡광계수

R: 염색직물 단색광의 반사율

S: 산란 계수

**4. 전통 쪽 성분분석**

가. HPLC 측정

전통 쪽 0.3 g에 Acetonitrile:DMSO(1:2)의 혼합용액 75 ml를 첨가하여서 5일간 암소에 보관한 후 실온에서 액을 filtering 하였으며 HPLC(LST P4000, USA)에서 이동상 70% MeOH(isocratic), column LUNA C18(2) 4.6×250 mm, 5 μm, Flow: 1 ml min<sup>-1</sup>, UV detector 540 nm로 측정하였다.

나. 박층 크로마토그래픽(TLC)

시료를 10 mg씩을 DMSO와 Acetonitrile(2:1 v/v)로 용해한 후 그 액을 알루미늄 플레이트에 놓고 전개액으로 chloroform:Acetonitrile(8.5:1.5 v/v)에 전개 하였다.

**5. 항균성 측정**

쪽으로 염색한 직물의 항균성 측정 시험은 한국 원사직물시험연구원에 의뢰하였으며 KS K0693-2001 방법에 따라 균 감소율을 측정하였다.

$$\text{균 감소율}(\%) = (M_a - M_b) / M_a \times 100$$

여기서 M<sub>a</sub>: 대조편의 접종 직후의 생균수(3점체의 평균값)

M<sub>b</sub>: 시험편의 18시간 배양후의 생균수(3점체의 평균값)

**6. 소취성 측정**

검지판법(이 등, 1995)을 사용하여 ammonia gas에 대한

소취율을 구하였으며, 측정방법에 사용한 검지판은 600 ppm 측정 가능한 것을 사용하였다.

$$\text{소취율}(\%) = \text{시험편 gas의 농도} / \text{blank gas의 농도} \times 100$$

**결과 및 고찰**

**1. 염료조제의 pH**

전통 쪽 염료제조는 꼬막껍질 태운가루를 첨가하여 염료를 만든 방법으로서 이 가루의 수용액의 pH를 보면 물 1 l에 첨가량이 증가 할수록 수용액의 pH도 약간씩 증가하였다. 더 이상 사용량을 증가할 경우에 재량이 많기 때문에 잿물을 얻기가 어려움으로 3~4 g/l 정도 사용하는 것이 적당하였다.

**Table 1.** Relationship between amount of *Tegillarca granosa* powder and pH of aqueous solution

Amount of Tegi. gra./water	pH of aqueous solution			Average
1 g/l	12.05	12.02	12.02	12.03
2 g/l	12.20	12.20	12.18	12.19
3 g/l	12.34	12.35	12.35	12.35
4 g/l	12.45	12.46	12.43	12.45

\*Tegi.gra. : powders after burning the shell of cockle (*tegillarca granosa*)

**2. 쪽 염료 제조**

전통 방법은 염색 하는 사람에 따라 쪽 풀을 물에 침지 하는 시간이 차이가 있기 때문에 색채 및 염료를 만든 후 K/S 값을 알기 위하여 실험한 결과, 침지 시간이 1~3일 까지는 염료의 색상은 파란색(B)이었으며, 5일 간에는 초록(BG)색으로 되었다.

표 2에서 보는 바와 같이 염료분말의 K/S 값을 보면 침지 일이 1~2일 사이가 2.34에서 2.49으로 높았으며, 3일 째 이상은 1.90 이하로 낮아졌다. 그러므로 침지 시간이 1~2일 될 경우가 염료 분말의 색채와 K/S 값을 보면 가장 적당 하였다. 이것은 전통염색기들이 주장하는 1~2일이 적당하다는 것과 같은 경향이었다.

**Table 2.** K/S value of dyestuffs during the dipping of indigo plants

Dip of indigo plants (day)	pH of aqueous sol.	H. V/C of aqueous sol.	H. V/C of dyestuffs	K/S of dyestuffs
1	4.30	6.57Y3.58/0.28	7.37 B 5.03/2.15	2.34
2	4.38	2.81P3.40/0.36	8.16 B 5.03/2.60	2.49
3	4.59	8.76PB3.22/0.82	6.68 B 5.37/2.11	1.90
5	4.68	6.82PB2.96/0.62	3.47BG5.62/1.07	1.44

**Table 3.** Effects of dyeing degree according to lye and corn syrup

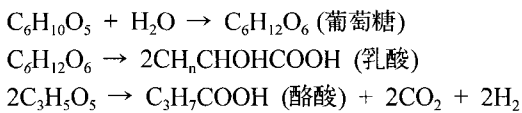
Treatment	Dyeing degree						
	1 day	2 day	3 day	4 day	5 day	8 day	9 day
Indigo + water + corn syrup	pH 11.80	lime: 1 g/l pH 12.51	12.40 △	12.29 △	12.02 ○	11.62 ×	11.50 ×
Indigo + lye + corn syrup	pH 11.75	lime: 1 g/l pH 12.42	12.29 ○	12.16 ○	11.91 ○	11.07 ×	11.01 ×

Treatment date: 8.9-8.19, Amount of Indigo; 10 g/l.  
 Indigo: moisture contain 52%, lime: *Tegillarca granosa* powder.  
 Lye; pH 9.3(rice straw).  
 Dyeing situation: very well ○, good △, bad ×.

**3. 발효 조건 시험**

**가. 잿물 사용과 발효정도**

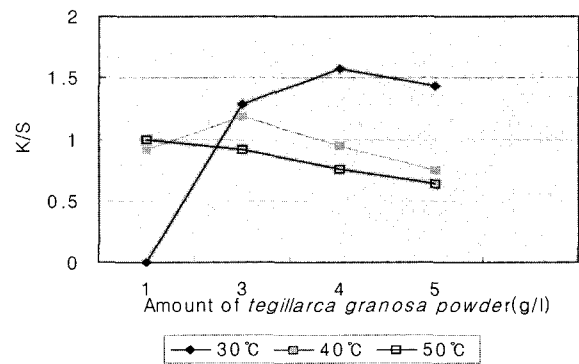
전통방법은 자연 상태에서 발효하기 때문에 기온변화가 주요한 요인이므로 따뜻한 방에 놓고 불을 때고 항아리를 덮어 둔 상태로 계속 두면 발효가 된다. 그 밖의 보성지방의 전통방법은 햇빛에 의하여 발효하기 때문에 처리 발효기간의 날씨가 중요한 요인으로 작용하기 때문에 비가 오지 않아야 된다. 이를 개선하고자 유리 온실에서 넣고 실험하였다. 즉 외기 햇빛에 의하여 온도를 유지하는 상태인 유리온실에서 표 3에서 보는 바와 같이 항아리에 꼬막껍질 태운 가루와 물엿(시판), 물과 잿물을 넣고 발효 상태를 매일 기록하고 염색 하였다. 즉 염색이 될 때를 발효가 양호한 것으로 판단 하였으며, 잿물을 사용한 시험 구는 3일 후에 발효되었고, 잿물을 사용하지 않고 물을 사용할 경우는 5일 만에 발효가 되어 염색할 수 있었다. 여기서 꼬막 껍질가루를 용액에 첨가하는 것은 쪽색소를 leuco 염으로 만들기 위한 용액의 pH를 조절하기 위하여 첨가하며, 물엿은 주성분이 과당이기 때문에 일반적으로 아래와 같이 분해된다.



위의 반응식처럼 특수한 환원균과 공기 중의 유산균 및 낙산균 등이 好熱性 纖維素醱酵菌(섬유소를 분해한 후 지방산과 탄산가스와 수소가 발생한다) 등의 복잡하게 협력하여 발효에 의한 것으로 생각된다(井上, 1956).

**나. 꼬막껍질 태운가루 사용량과 발효 정도**

전통방법 중은 꼬막껍질 태운 가루의 량에 따른 발효 온도가 35°C 전후가 즉 약간 따뜻한 정도의 온도가 적당하다는 전수자들의 말에 의하면 따뜻하다는 것이 어느 정도인지 알기 위하여 시험한 결과 발효온도가 30°C일 때 꼬막껍질태운 가루의 량은 4 g/l, 기타 공시온도 40°C, 50°C



**Fig. 1.** Relationships between k/s values and amount of T.G.P according to fermentation temperature.

에서는 3 g/l일 경우가 염색 직물의 K/S 값이 가장 높았다. 그러므로 꼬막 껍질 량은 3~4 g/l를 사용하며, 또한 염색온도는 높을수록 견직물에 염착량은 낮아지는 경향이였다. 또한 염색액의 pH 12 내외인 강알칼리 액이기 때문에 견 섬유가 손상을 받기 때문에 낮은 온도에서 염색 하여야 견 섬유에 손상이 적은 것으로 생각된다.

**다. 물엿 량과 발효 정도**

물엿은 시중에 판매되는 것으로서 성분은 과당(옥수수 전분 55%)된 것으로서 물엿의 발효할 경우에는 위에서 설명한 것처럼 낙산과 탄산가스와 수소가 발생하기 때문에 이 때 발생한 수소가 환원 작용을 도운 것으로 생각되며, 물엿을 사용하는 량은 10 g/l-20 g/l까지가 직물에

**Table 4.** K/S values of silk fabrics dyed with natural indigo in the range corn starch syrup 5/l-20 g/l

Amount of corn starch syrup	Color (H V/C)	K/S
water + corn. sta. sy. 10 g/l	2.38 PB 4.95/5.15	2.99
lye + " 5 g/l	2.58 PB 5.16/4.91	2.47
lye + " 10 g/l	1.95 PB 5.01/5.10	2.96
lye + " 20 g/l	1.49 PB 4.92/4.74	3.10

Amount of indigo : 10 g/l, dyeing times : 3 times.

K/S 값에 차이가 적었으므로 이 범위에서 사용한 것이 적당한 것으로 생각된다.

#### 4. 염색 온도

쪽 염료를 40°C에서 발효한 후 염색 온도를 변화하여 30°C에서 50°C까지 염색 온도에 따른 큰 변화 없는 것으로 나타났다. 또한 같은 염욕에서 염색 횟수별 시험한 결과 4회 중 3회 이상에서는 K/S 값의 증가 폭이 적어 용액의 염욕이 산화되어 산용할 수 없는 상태로 되었기 때문에 새로 발효 시킨 후 사용하여야 한다.

전 섬유는 일반적으로 발효 쪽의 상태에서 염착량이 결합할 반응기가 적기 때문에 짙은 색을 원할 경우에는 반복하여 염색을 많이 할 필요가 있다.

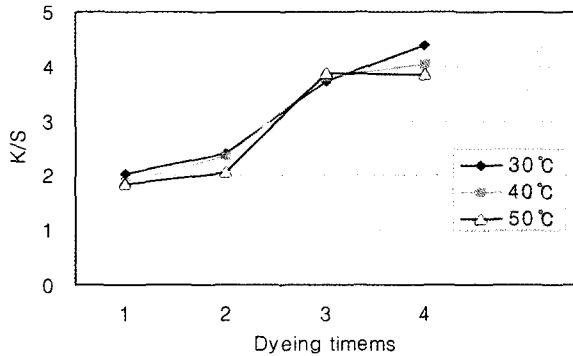


Fig. 2. K/S values of dyeing times and dyeing temperature.

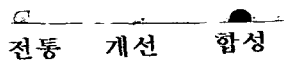
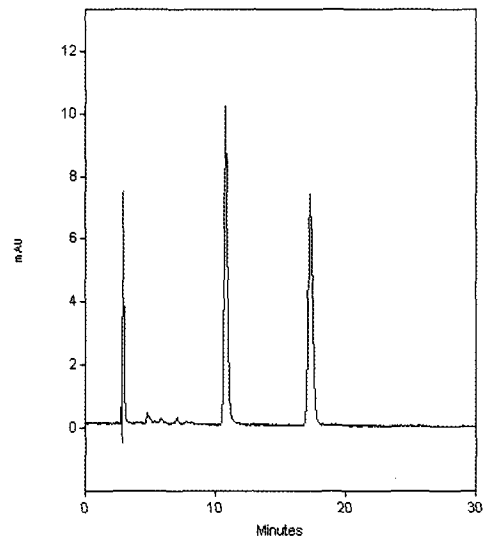


Fig. 3. Thin Layer Chromatic (TLC) bands of tradition and improve method dyes measured by  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}/\text{CH}_3\text{CN}(2:1 \text{ v/v})$  eluant (Traditional method : 전통, improved method : 개선 development agent:  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}(8.5:1.5 \text{ v/v})$ ) Blue color : Indigo, Red color : Indirubin.

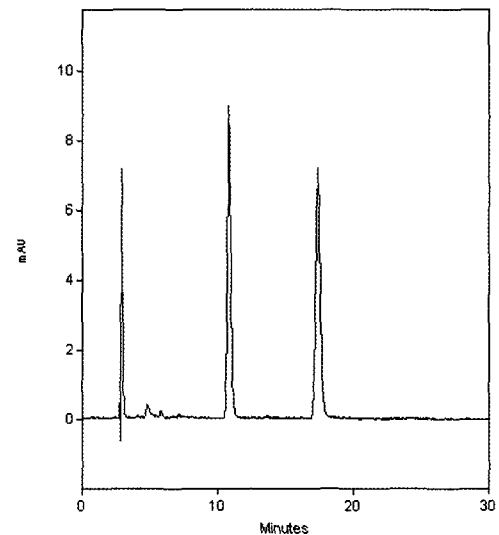
#### 5. 전통 쪽의 성분 분석

가. TLC 측정

꼬막껍질 태운가루를 첨가하여 제조한 쪽 염료와 Calcium Hydroxide를 넣고 제조한 쪽과의 성분비교를 하기 위하여 Tin layer chromatic 분석을 하였다. 즉, 대조(전통)와 개선 (Calcium Hydroxid) 및 합성 인디고와의 차이점은 합성 인디고가 청색 색소인 인디고로 만 조성된 반면, 전통과 개선 방법에 의한 쪽 염료 등은 청색 색소(인디고)와 적색색소(인디루빈)로 조성 되었으며, 전통과 개선 쪽 염료로 제조한 색소가 같은 성분으로 구성 되었음을 확인할 수 있었다.



Traditional indigo



Improved indigo

Fig. 4. HPLC profiles of the indigo dyes measured by  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{CH}_3)_2\text{SO}(1:2 \text{ v/v})$  eluant.

나. HPLC 비교

꼬막 껍질 태운가루와 Calcium Hydroxide를 첨가하여 제조한 전통 쪽들의 분말을 Acetonitrile/DMSO(1:2 V/V) 혼합용액에 5일간 갈색병에 넣고 실온에 보관한 후 그 액을 filtering하여 색소 액을 이용하여 HPLC를 측정하는 것으로서 retention time이 10~20분 사이의 2 peak 중 앞의 peak가 청색 색소인 인디고 색소이며, 뒤의 peak가 적색 색소인 인디루빈 색소로 같은 retention time인 것으로 보아 전통방법으로 제조한 꼬막껍질태운가루와 calcium hydroxide 첨가 제조한 두 색소는 같은 색소임을 알 수 있었다(정 등, 2002).

6. 항균성 측정

꼬막 껍질 가루를 첨가한 쪽 색소의 염색 직물과 색소의 항균력을 측정하고자 균주로는 황색포도상구균(*s. aureus*)과 대장균(*E. coli*)을 공시하여 실험에 사용하였으며 그 결과 모두 균 감소율 99.8%로 우수하여 직물의 높은 항균성을 나타내었다.

Table 5. Antibacterial activities of the silk fabrics dyed with natural indigo

Bacteria	Dyed silk fabrics	Indigo pigment
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	99.9%	99.8%
<i>Escher coli</i> ATCC 25922	99.9%	99.8%

Inigo pigment : shake flask method.

Dyed silk fabric : KS K 0693-2001.

7. 소취성 측정

전통방법으로 제조한 쪽 염료와 calcium hydroxide와 환

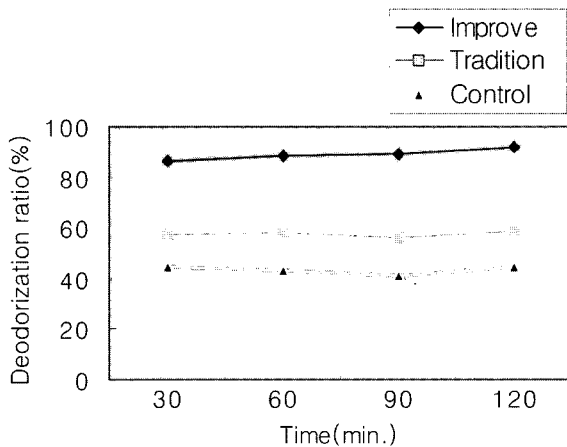


Fig. 4. Deodorization ratios of silk fabrics dyed with natural indigo.

원재인 sodium hydrosulfite 사용한 개선 방법으로 염색한 견직물의 소취성을 측정한 결과는 그림 4에서 보는 바와 같이 개선 방법과 전통방법 모두 무염색인 대조에 비하여 소취성이 높았는데 이는 쪽 염료로 염색한 직물이 소취성에 의한 결과 생각되어지며, 전통방법으로 염색한 직물 보다 개선 방법으로 염색한 직물이 더 높게 나타났다. 개선 방법이 염색액의 pH가 낮은 상태(7.8)정도에서 염색하였기 때문에 견직물의 염착량이 높기 때문인 것으로 생각된다.

적 요

전통 쪽 염료제조 및 염색 방법을 개선하기 위하여 시험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전통 쪽 염료 제조에 사용하는 꼬막껍질태운가루의 3 g/l 넣을 경우의 수용액의 pH 12.30 정도이었다.
2. 쪽 풀을 2일간 물에 침지를 하였을 경우가 염료의 K/S 값이 2.49로 가장 높았고, 명도 값이 5.03으로 가장 낮았으므로 색상이 가장 짙었다.
3. 벗짚 잣물과 꼬막 껍질 태운가루 양과의 관계를 염료 염색 상태를 보았을 때 3일째부터 염색이 되어 5일 제까지의 염색이 가능 하였다.
4. 발효 온도 별로 꼬막껍질 태운가루의 사용량에 따른 발효 상태를 본 결과는 30°C에서 발효할 경우 3~4 g/l일 경우가 K/S 값이 가장 높았다.
5. 쪽 염료 발효 시 사용한 물엿 양은 20 g/l을 사용한 구가 염색 직물의 K/S값이 가장 높은 3.10이었으며, 염색 온도는 30~50°C에서 비슷하며, 염료의 구성 성분도 인디루빈과 인디고 2개의 색소로 구성었다.
6. 염료의 색소 및 염색 직물의 항균력은 99.8%로 우수하였고, 색소간의 차이는 없었으나 소취성은 sodium hydrosulfite(개선)첨가 발효 방법이 높았다.

인용문헌

김지희(1993) 염료식물 재배 및 염직물 제작에 관한 연구, 효성 여자대학교. pp 373~383.  
 井上 井 敏(1956) 阿波藍に 關 する 研究, 染色工業, 4: 73~80.  
 이상락, 이영희, 김인희, 남성우(1995) 천연염료를 이용한 염색물의 항균, 소취성에 관한 연구(1), 한국 염색 가공학회지, 7(4): 74~78.  
 정인모, 우순옥(2002) 환원제 soduim hydrosulfite를 이용한 천연 쪽의 견 염색 효과, 韓蠶學誌, 44(2): 93~98.  
 Usida Satoshi and Ohta Maki (1995) extraction and Analysis of Red Pigment in Sukumo, Japanese Indigo dye. 日本家政學會誌. 46(12): 1167~1171.