

## 천연 쪽의 순수 염료 개발

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

### Pure Dyestuff Extract from *Polygonum tinctoria*

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

Department of Agricultural biology, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, suwon 441-100, Korea

#### ABSTRACT

In order to make pure dyestuff extract from *polygonum tinctoria*, we tried to traditionally-using cockle shell which the extracted water should be filtered in indigo for 8 hours and at the 40°C, and 4.0 pH. The 1.631 g of powder dye could be produced when the 10.0 ml of aqueous ammonia was added into the solution, which had been filtered for 8 hours with the 300 g of indigo plant and the 2.5 l of water. The main components of two mated -dye which has traditionally made of this and has purely made of that compared by TLC, HPLC, LC/MC techniques. Finally, the antibacterial activities and deodorization ratio of silk fabrics with natural indigo were carried out, too.

**Key words :** Pure pigment, Natural indigo, HPLC, TLC, Silke fabric

#### 서 론

쪽(*polygonum tinctoria*)을 염료로 만든 방법은 크게 2 가지 방법으로 분류 할 수 있다. 석회를 첨가하여 제조한 방법인 니남(泥藍) 방법과 일본에서 쪽 잎을 채취하여 발효시킨 외전상 퇴비 모양인 수구모(すくも) 형태로 제조하는 방법으로 나눌 수 있다

또한 유럽지역의 쪽(*isatic tinctoria*)을 염료로 만든 방법으로 석회를 사용하지 않고 직접 색소를 추출하여 만든 방법이 있다.

한편 니남(泥藍) 방법으로 제조할 경우 사용하는 석회의 종류, 석회의 량 또는 화학 약품은 소석회 와 자연산 꼬막껍질가루 등을 사용하나, 명주를 염색할 경우는 염액의 pH를 약산성이나 약염기성으로 맞추어야 함으로 첨가된 석회 때문에 pH를 낮추기 어려움이 있다.

본 연구는 이런 점을 개선하기 위하여 Stoker *et al.*(1998)이 2년생인 쪽 풀(woad)에 석회를 사용하지 않고 초산과 암모니아 용액을 사용하는 방법과 기존 국내 방법(석회 첨가)으로 제조한 색소의 구성성분을 TLC, HPLC, LC-mass를 이용하여 염료간의 차이점을 측정하였다. 또한 염색 명주의 항균 및 소취성을 측정하였다.

#### 재료 및 방법

##### 1. 염료제조

쪽이 꽃필 무렵 잎을 채취하여 비이커에 넣고 40°C 정도의 물을 채운 다음 초산을 첨가하여 pH4.0 내외로 조절한 후 8시간 정도 실내에 침지 한 다음 침지한 쪽 풀을 건져내었다. 추출 용액에 초산을 추가하여 다시 pH를 4.0 정도로 조절 하였다. 그 다음 콤푸레샤를 이용하여 공기를 공급(30분 이상 2시간 정도)한 후 그 대로 10시간 정도 방치하였다. 웃물은 따라버리고 아래 침전물만을 여과하여 건조기(60°C)를 이용하여 건조시킨 후 다시 1시간 실내에 방치 하였다.

##### 2. 성분 분석

TLC 및 HPLC 측정은 정 등(2005) 방법으로 측정하였다.

##### 3. 분자량 측정

각 건조된 시료를 서울대학교 기초과학 공동기기원에 의뢰하여 분자량을 측정하다. 전통염료제조 쪽은 column을 Zorbax CN C18(4.6×150 mm)로 사용하였으며, 개선 방법으로 제조한 쪽은 Shiseido UG C18(4.6×250 mm)을

\*Corresponding author. E-mail:

이용하여 측정하였다. 분석에 사용한 모든 시료는 DMSO : acetonitrile를 2 : 1(v/v) 용해한 후 사용하였다.

**4. 항균성 측정**

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

정균 감소율(%) =  $(M_b - M_c) / M_b \times 100$

여기서  $M_a$  : 대조편의 점종 직후의 생균수(3점체의 평균값)

$M_b$  : 시험편의 18시간 배양후의 생균수(3점체의 평균값)

$M_c$  : 시험편의 18시간 배양후의 생균수(3점체의 평균값)

**5. 소취성 측정**

검지관법(이등,1995)을 사용하여 ammonia gas에 대한 소취율을 구하였으며, 측정방법에 사용한 검지관은 600 ppm 측정 가능한 것을 사용하였다.

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

**결과 및 고찰**

**1. 색소추출**

가. 산(酸) 종류와 염료제조량

관행 방법(생잎 300g+ 물 2.5 l 첨가)과 개선 방법은 초산과 황산을 첨가 하는데, 첨가하는 산의 종류에 따라 각각 용액의 pH를 조절(황산 첨가구 pH3.0, 초산 첨가구 pH 4.0)하여 울어낸 액에 콤프레샤를 이용하여 30분간 공기를 불어넣어 염료를 제조 하였다. 표 1은 첨가하는 산의 종류를 달리 하여 염료제조량을 측정한 값이다. 관행 방법으로 얻어진 염료 제조량은 0.944 g이었으며, 황산과 초산 첨가구는 각각 0.974, 1.087 g으로 산 첨가에 따른 염료 제조량에 차이는 없었다. 이 것은 관행 방법과 개선 방법 모두 쪽 풀로부터 색소를 울어내는 시간이 같았기 때문인 것으로 생각된다.

**Table 1.** Manufacture of indigo dyestuff with some kinds of acid

Treatment	Amount of Acid (m//l)	Dipping of Indigo leaves (h.)	Amount of dyestuff (g)
Un-treatment	-	26	0.944
Sulfuric Acid	0.5	26	0.974
Acetic Acid	1.0	26	1.087

\* Remark: air supply with Compressor (30 min.)

나. Acetic acid의 량과 염료 제조량

**Table 2.** Manufacture of indigo dyestuff with amount of acetic acid

Amount of Acetic Acid (m//l)	Dipping time of Indigo leaves (h.)	Air supply (min.)	Amount of dyestuff (g)
Control	8	30	0.529
Acetic Acid 0.5 ml	8	30	0.911
" 1.0 ml	8	30	1.061
" 2.0 ml	8	30	1.079

\* Remark : amount of dipping water (2.5 l).

쪽 생잎 300 g를 2.5 l 물에 넣고 초산 0.5, 1.0, 1.5 g/l 씩을 각각 넣고 8시간 울러 낸 액에 다시 초산을 가하여 pH 4.0로 조절된 용액에 콤프레샤로 30분간 공기를 공급 하였다. 그 후 10시간 상온에 방치한 후 그 액을 여과하여 여액은 버리고 남은 파란 침전물을 건조 하여 얻은 염료를 염료 제조량으로 하였다.

그 결과 표 2에서 보는 것처럼 대조 0.529 g이었으나 초산 0.5 ml/l 첨가 0.911 g, 1.0 ml/l 첨가구 1.061 g, 2.0 ml/l 첨가구 1.079 g/로서 대조에 비하여 초산 첨가구들의 차이가 있으나, 초산 첨가량에 따른 염료제조량은 큰 차이가 없었다.

다. 공기 공급 시간 과 염료제조량

**Table 3.** Manufacture of indigo dye with air supply time

Air supply (min.)	Amount of Indigo leaves (g/2.5l)	Dipping time of Indigo leaves (h.)	Amount of dyestuff (g)
30	300	8	1.024
60	300	8	1.045
90	300	8	1.051

\* Remark: acetic acid(2 m//l).

생잎 자체에는 indican으로서 존재하며 이 indican은 글루코오스와 indoxyl이 결합된 glucoside로서 가수분해하여 두개의 성분으로 나눈다. indoxyl은 공기 중의 산소에 의하여 산화하여 인디고를 생성하는 과정을 거치면 물에 불용인 파란 침전물을 형성한다. 즉 indoxyl 이 산화되어 indigo로 변환되기 위하여 서는 공기를 공급하여야 한다. 따라서 쪽 풀 색소를 울러 낸 후 그 액에 초산을 2 ml//을 넣고 콤프레샤로 공기를 공급하였다. 표 3은 콤프레샤를 이용한 공기 공급시간 과 염료 제조량에 따른 관계를 확인하였는데 공기 공급시간에 따른 염료 제조량에는 차이가 없었다.

라. Ammonium water 량에 따른 염료 제조량

**Table 4.** Amount of dyestuff with ammonia water

Treatment	Air supply (min.)	Amount of dyestuff (g)
Acetic Acid 5ml+ Ammonia water 1ml	30	0.773
" " 3 ml	30	0.879
" " 5 ml	30	1.033
" " 7 ml	30	1.318
" " 10 ml	30	1.631

\*Remark: ammonia water (28%).

초산(酸)을 첨가하여 색소를 우려낸 액에 ammonia water 를 1~10 ml/2.5 L 첨가하여 pH 9~10로 조절한 후 공기를 투여하면 공기 중의 산소와 인디고 전구체인 indoxyl 이 결합하여 군청(PB)색의 indigo 로 변환되는데 이 때 사용하는 ammonia water의 량을 조사하였다. 그 결과 표 4에 서 보는 것과 같이 ammonia water의 양이 증가 할수록 염료 제조량은 점차적으로 증가 하였다. 그러나 첨가하는 암모니아수가 많을수록 염료의 점성이 확인 되었다.

**2. 성분분석**

각각에 함유되어 있는 성분을 확인하기 위하여 우선 박 층크로마토그래피(TLC)와 고속 액체크로마토그래피(HPLC) 를 이용하여 정성 분석한 결과는 그림 1~2와 같다. 그림 1 은 전통방법으로 제조한 쪽 염료 와 '04년도 제조한 개선 (순수)쪽 염료간의 성분비교를 하기 위하여 TLC bend이

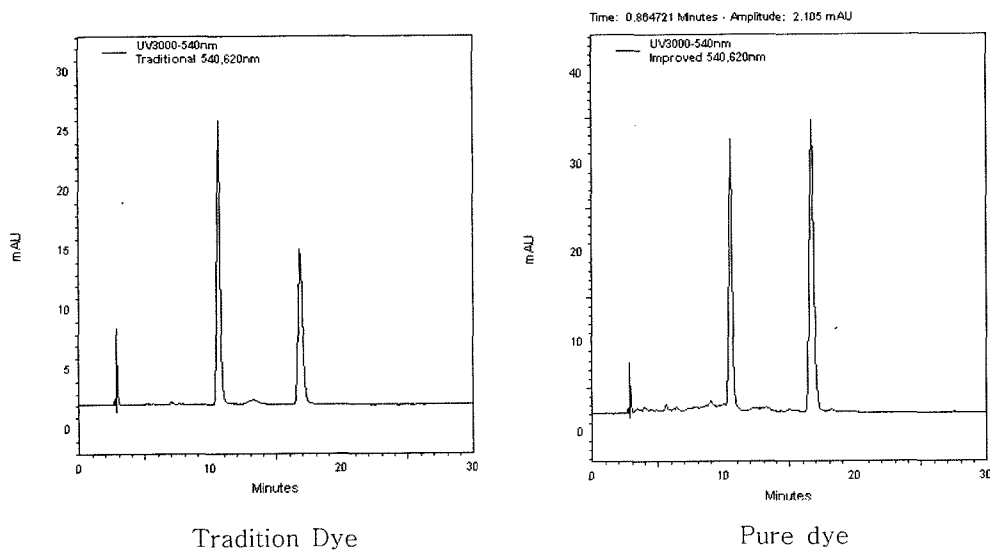
다. 시료 모두 청색색소와 적색색소로 분리되어 있다. 그러나 합성 Indigo는 청색색소만 분리되었다.

그림 2는 고속액체크로마토그래피(HPLC)를 이용한 색 소분리의 관한 연구로 Usida *et al.*(1995)의 DMSO와 acetonitrile의 혼합 비율 액을 성분 분석한 결과 indigo 색 소, indirubin 색소로 분리되었다. 이 2개 염료의 색소 성 분이 각각 2개인 것과 retention time도 같았으므로 2개 공 시 염료는 같은 성분인 것으로 분리 되었다.

Blue  
Red

전통 개선 인도 합성

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



**Fig. 2.** 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.

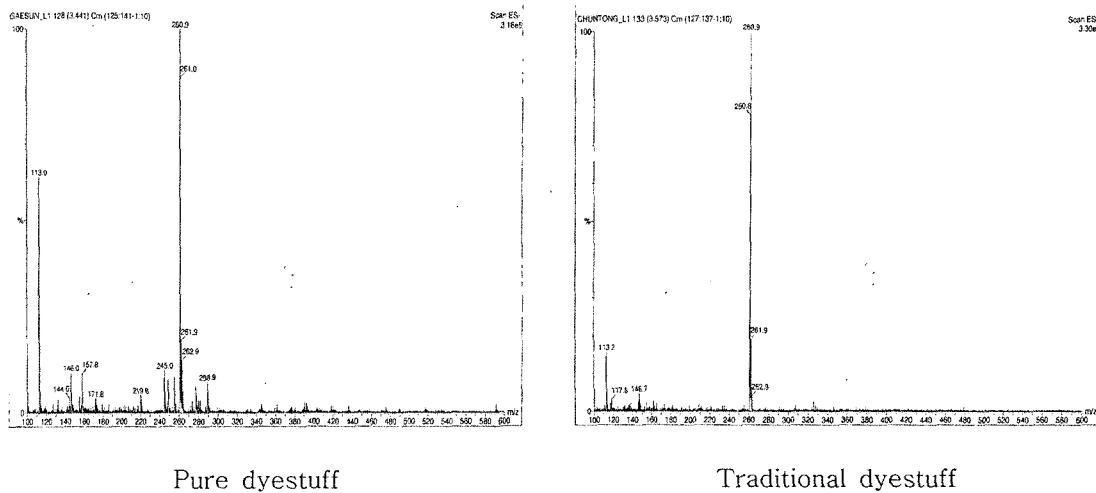


Fig. 3. LC-mass spectrum of indigo pigment isolated from DMSO extracts of natural indigo.

그림 3은 2개의 염료의 분자량을 LC-mass 를 이용하여 측정하였다. 2개의 공시 염료의 분자이온 peak를 조사한 결과 m/z가 일치하였다.  
따라서 2개의 염료의 주색소인 indigo 색소와 indirubine 색소는 TLC, HPLC, LC-mass가 일치하였으므로 2개의 염료는 같은 성분분석으로 나타났다.

3. 쪽 분말 비교

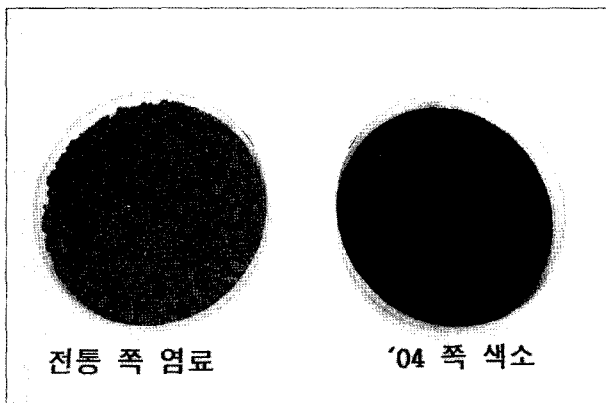


Fig. 4. Comparative dyestuff between tradition and pure pigment extract from natural Indigo.

Table 5. Comparative color between tradition dyestuff with pure pigment dyestuff

Kinds of Indigo dyestuff	Color (H V/C)	K/S
Traditional dyestuff	0.87 PB 5.04/2.15	2.18
Pure dyestuff	4.73 PB 3.94/1.34	3.92

\* Tradition dyestuff: cockle shell  
Pure dyestuff: nothing cockle shell

석회를 첨가하는 전통 방법으로 제조한 쪽 염료와 석회 첨가 없이 제조한 쪽 색소 분말 들을 비교하기 위하여 색채 및 K/S값을 측정 한 결과는 그림 4과 같다. 표 5에서 보는 것 같이 개선('04년도 제조) 방법의 색채는 균청(PB) 색상의 중간색인 5.0PB에 가까운 색상인데 비하여 전통 방법으로 제조한 색상은 0.87PB 균청보다 파랑(P) 색상에 가까웠다. 분말의 표면 염착 농도는 전통방법이 2.18 인 데 비하여 개선 방법은 3.92로 순수 색소 제조 방법으로 제조한 쪽이 높았다. 특히 두개의 염료 중 개선(순수)색소가 더 짙은 색상이었다.

4. 염색 직물 항균성 및 소취성

가. 항균성

Table 6. Antibacterial activities of the silk fabrics dyed of pure dyestuff with natural indigo

Bacteria	Reduced bacteria ratio (%)
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC	26.3
<i>Escherichia coli</i> ATCC	19.1

나. 소취성 측정

개선(순수 색소) 방법으로 제조한 쪽색소로 염색한 직물의 항균력을 측정 한 정균 감소율은 18시간 배양 후 생균수를 대조로 한 수치였으며, 표 6에서 보는 것과 같이 황색포도상구균이 26.3%와 대장균에 대한 수치는 19.1%로 약간의 항균력이 있는 것으로 생각된다. 그림 5를 보면 염색직물의 소취성을 보인 것으로 개선(순수) 색소의 염색 직물이 약간 높았으며 시간에 따른 소취성은 30분과 120분간의 차이는 거의 없었다.

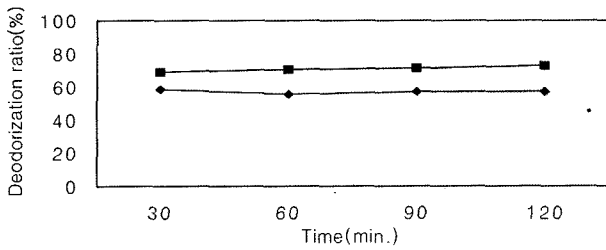


Fig. 5. Deodorization ratios of silk fabrics dyed with natural indigo —◆— Traditional dyeing —■— Improve dyeing.

### 적 요

쪽잎 300 g를 2.5 l 물에 색소를 울어 내기 위하여 사용한 초산 및 황산은 제조량에는 차이는 없었으며, 공기 공급의 경우도 30분 이후에는 큰 차이가 없었다. 쪽잎 300 g 에 초산(5 ml/2.5 l)과 암모니아수(10 ml/2.5 l)을 넣는 경우, 염료생산량은 1.631 g으로 가장 높았다. 전통염료와 개선(순수) 쪽 색소 제조 방법으로 제조한 쪽이 성분과 분자

량이 같은 수준 이었다. 순수 색소의 제조 쪽은 전통 염 색 보다 소취성이 높았고, 정균감소율은 황색포상구균과 폐렴균이 26.3%와 19.1%이었다.

### 인용문헌

- Kerry G. Stoker, David T. Cooke and David J. Hill (1998) An Improved Method for the Large-Scale Processing of Woad for Possible Commercial Production of Woad Indigo, *Journal of Agricultural Engineering Research*, **71**(4): 315~320.
- 이상락, 이영희, 김인희, 남성우(1995) 천연염료를 이용한 염색물의 향균, 소취성에 관한 연구. *한국 염색 가공 학회지* **7**(4): 74~78.
- 정인모, 우순옥(2002) 환원제 sodium hydrosulfite를 이용한 천연 쪽의 견 염색 효과, *韓蠶學誌* **44**(2): 93~98.
- Usida Satoshi, 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.
- 정인모, 김현복, 성규병, 김영대, 홍인표(2003) 명주의 전통 쪽 염 색 방법에 관한 연구, *韓蠶學誌* **45**(2): 31~35.