

건조 쪽잎 추출액에 의한 면직물 염색성

송성원 · 조경래[†]

신라대학교 IT디자인대학 패션산업학부

Dyeing Properties of Cotton Fabrics Dyed with Extract from Dry Leaf of Indigo Plant

Sung Won Song and Kyung Rae Cho[†]

Dept. of Fashion Industry, Silla Univ., Busan, Korea

(Received: February 22, 2008/Revised: March 13, 2008/Accepted: May 27, 2008)

Abstract— The purpose of this study is to develop the dyeing method with dry leaves of indigo plant. Coloring matter was extracted from dry leaves of indigo plant with hot sodium hydroxide solution. The extract was reduced with sodium dithionite, and it was used for dyeing cotton fabrics under various conditions. UV-visible absorption spectra of extract, reduction rate of extracts by reducing agent, and the surface color of dyed cotton, lightfastness were examined. For the initial 20 minutes, the absorbance of indigo solution rapidly decreased. However, several hours later, the decreasing rate retarded. By repeating the dyeing process, the shade looked deeper and deeper. At 30~40°C, the value of K/S reached the highest point. The concentration of indigo solution in dye bath seemed to play a critical role for the reaction of the reducing agent. It was observed that the surface color of cotton fabrics was getting bluish and its degree of value and chroma seemed slightly decreased as the K/S value was increasing. The lightfastness was clearly enhanced by increasing the K/S value.

Keywords: cotton, natural indigo, dry leaves, sodium dithionite

1. 서 론

쪽 염색물은 일반적인 식물성 염료와는 달리 세탁이나 일광에 비교적 강한 성질을 지니고 있기 때문에 세계 각지에서 여러 종류의 쪽 풀이 재배되고 있으며, 옛날부터 가장 많이 사용되어져 온 식물성 염료 중 하나이다. 그러나 1880년 A. von Baeyer가 인디고의 구조결정과 합성을 성공한 이후 한 때 퇴조를 보이다가¹⁾ 최근 다시 친환경 소재를 요구하는 사회적 분위기에 힘입어 많은 관심을 불러일으키고 있다.

하지만 쪽 염색에 대한 관심이 높아지고, 쪽을 재배하거나 염색하는 일이 성행하는 것에 비하면 아직 이 분야에 대한 구체적인 연구가 상당히 부족한 형편이다. 그것은 자연발효에 의한 제람이나 남건의 과정이 환경적 영향을 많이 받으므로 정량

적 연구에 어려움이 있기 때문이라고 본다. 지금까지 이루어진 쪽 염색 관련 연구를 보면 초기에는 주로 쪽 염색의 역사나 쪽 염색물의 색상 등에 관한 문화적, 색채학적 연구가 많았다²⁻⁴⁾. 그러다가 1990년대 이후부터 쪽 염색을 비교적 과학적 방법으로 접근한 연구들이 보고되기 시작하였는데, 정인모 등⁵⁾은 쪽 색소를 사용하여 견 섬유 염색을, 주경아 등⁶⁾은 쪽 생잎 추출액을 이용한 셀룰로오스계 섬유 염색에 관하여, 강지연 등⁷⁾은 천연 쪽을 사용한 양모염색에 대하여, 그리고 이송주 등⁸⁾은 쪽 염료의 전기화학적 특성을 연구, 보고한 바 있다.

이와 같이 쪽 염색에 대한 과학적 연구가 진행되는 과정에서도 전통적인 쪽 염색법에 대한 이해의 부족 때문인지 우리나라의 전통적인 쪽 염색법을 생즙법과 침전법으로 분류하거나⁹⁾, 굴 껍질 등

[†]Corresponding author. Tel.: +82-51-999-5453; Fax.: +82-51-999-5800; e-mail: rose@silla.ac.kr

을 태워 만든 가루 대신 환원제를 사용하였다고 하여 마치 굴 껍질의 역할이 환원작용에 있는 것처럼 기술하거나⁹⁾, 심지어 산쪽풀이나 개여뀌를 쪽 품종의 하나라고 기술한 연구^{10,11)}도 있다. 그러나 옛 문헌에서 확인되는 쪽 염색의 전통적 방법으로는 생잎을 사용하는 방법¹²⁾, 쪽잎 추출액을 그대로 자연 발효시켜 사용하는 방법¹²⁾, 쪽잎 추출액에 수산화칼슘 성분인 굴 껍질 태운 가루를 넣어 침전물을 만들고 이 침전물을 알칼리 액으로 용해하여 자연 발효시켜서 사용하는 방법¹³⁾, 그리고 건조한 쪽잎을 퇴비 상태로 발효시켜 사용하는 방법¹⁴⁾이 있다. 이러한 방법들 중 생잎으로 염색하는 방법은 쪽 밭이 근처에 있어야 가능하며, 나머지 다른 염색방법들은 쪽 염료를 제조하는 기간이 매우 길고 과정 자체도 복잡할 뿐 아니라 주변의 환경조건에 의한 영향도 많이 받는다.

쪽 염색의 지리적, 시간적 제약을 극복하기 위하여 옛날부터 제랍의 방법이 다양하게 발달하였는데, 쪽 침전물을 건조하여 남전을 제조하거나 분말인 청대로 제조하기도하고, 쪽 잎을 건조한 후 발효시켜 수쿠모를 제조하여 염료제품으로 상품화하는 방법이 전해지고 있다¹⁵⁾. 그러나 남전 제조의 경우 쪽잎에서 추출한 액에 굴 껍질 태운 가루를 넣고 교반하는데 많은 시간과 노동이 요구되며, 니람을 만든 후에도 염색에 사용하기 위해서는 다시 상당한 시간 동안 자연발효 과정을 거쳐야 한다. 또 수쿠모를 얻기 위해서도 100여일의 건식발효과정을 거쳐야 하는 불편함이 따른다.

만약 쪽잎을 발효시키지 않고, 건조한 잎을 염색에 사용할 수 있다면 재배지에서 폐기되는 쪽잎을 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 수확한 쪽잎으로 간편하게 염료제품을 제조할 수 있기 때문에 쪽 염색의 새로운 방법으로 활용할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 건조한 쪽잎에서 추출한 색소용액을 사용하여 여러 조건에서의 면섬유에 대한 염색성과 표면색, 일광견뢰도 등을 검토하였다.

2. 실험

2.1 쪽잎

신라대학교 쪽 재배지에서 2007년 8월 수확한 요람(*Polygonum tinctorium* L)의 잎을 온실 내에서 10일 동안 완전 건조한 후 데시케이터에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2.2 섬유

시판 면직물을 0.7% 탄산나트륨, 0.35% 음이온 계면활성제(Scourwet 2019C, 대동유화), 0.01% 산성아황산나트륨, 5.0% 수산화나트륨 혼합용액에 담가 비등상태로 3시간 동안 처리하여 정련하고 수세, 건조하여 사용하였다. 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of Fabric

Fiber(%)	Weave	Fabric counts		Yarn number		Weight (g/m ²)	
		(thread/cm)		(Tex)			
		Warp	Weft	Warp	Weft		
Cotton	100	Plain	38	34	9.8	10.3	74.5

2.3 시약

수산화나트륨(NaOH, Junsei Chemical Co. LTd), 아이티온산나트륨(Na₂S₂O₄, Junsei Chemical. Co. LTd)은 각각 시판 1급품을 사용하였다.

2.4 색소 추출

건조 쪽잎 100g을 물 2L에 넣고 비등상태에서 30분간 처리한 후 추출액을 제거한 후 다시 물을 부어 같은 방법으로 3회 추출하여 플라보노이드로 추정되는 황색계열의 색소를 제거하였다. 5% 수산화나트륨 수용액 1L에 황색계열 색소를 제거한 쪽잎을 넣고 환류냉각하면서 비등상태에서 30분간 추출하였다. 추출한 용액을 상온에서 밀폐 보관하면서 실험에 사용하였다.

2.5 추출색소의 자외·가시부 흡수스펙트럼 측정

색소의 자외·가시부 흡수스펙트럼은 건조 쪽잎에서 수산화나트륨을 사용하여 추출한 후 40배 희석한 색소용액과 건조 쪽잎 추출액으로 염색한 면직물 0.5g을 20ml의 Dimethylsulfoxide(DMSO) 및 acetonitrile 20ml에서 추출한 색소용액을 각각 자외·가시부 분광광도계(Lambda 35, Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.6 추출 색소의 환원 속도 측정

추출한 색소용액 10ml에 40배의 5% 수산화나트륨 수용액을 넣어 희석하고 아이티온산나트륨 0.1g을 넣은 후 자외·가시부 분광광도계를 사용하여 647nm에서 1~80분 동안 5분 간격으로 흡광도를 측정하였다.

2.7 시간에 따른 염색

삼각플라스크에 염액 25ml 및 아이티온산나트륨 0.1g을 넣어 더 이상 환원이 일어나지 않는 시간, 즉 50분 동안 방치한 후 면직물 0.25g을 넣고 항온수조(WNB 7, Germany)에 장착하여 30℃에서 1, 3, 5, 7, 10, 15분 동안 각각 염색한 후 시료를 꺼내어 공기 중에서 30분 동안 방치하여 산화·발색시키고 수세, 건조하였다.

2.8 온도에 따른 염색

환류냉각기를 장착한 삼각플라스크에 25ml의 염액과 아이티온산나트륨 0.1g을 넣어 50분간 방치한 후 면직물 0.25g을 넣어 30, 40, 50, 60, 70℃에서 3분간 염색하고 꺼내어 30분간 산화·발색시키고 수세 건조하였다.

2.9 반복 염색

추출한 염액 25ml에 아이티온산나트륨 0.1g을 넣어 50분간 방치한 후 면직물 0.25g을 넣어 30℃에서 1회에 각 3분씩 8회까지 반복 염색한 것을 공기 중에서 30분 동안 방치하여 산화·발색시키고 수세 건조하였다.

2.10 염액 농도에 따른 염색

건조 쪽잎 100g을 2.4와 같이 추출한 후 5% 수산화나트륨 용액을 사용하여 10%, 20%, 40%, 60%, 80% 및 100%의 비율로 염액을 희석한 후 0.1g의 아이티온산나트륨을 넣어 50분간 방치한 다음 면직물 0.25g을 각각 넣고 30℃에서 3분간 염색하였다. 염색이 끝난 후 공기 중에서 30분 동안 방치하여 산화·발색시키고 수세, 건조하였다.

2.11 염착률 측정

적분구를 장착한 자외·가시부 분광광도계를 사용하여 350~700nm의 가시광선 파장 중 최저반사율을 나타내는 파장 655nm에서의 반사율을 측정하고 Kubelka-Munk식에 의하여 K/S값을 산출하였다.

2.12 표면색 측정

직독형 측색계(Colorimeter, Minolta, Japan)를 사용하여 2°시야에서 Munsell의 색 삼속성값 H V/C값을 측정하였다.

2.13 일광견뢰도 측정

각 농도별로 염색한 면직물을 Xenon arc lamp Fade-O-meter(HanWon, Korea)에 걸어 광조사하여 KS K 0700에 따른 표준퇴색시간법으로 등급을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출 염액의 자외·가시부 흡수스펙트럼

Fig. 1은 건조 쪽잎에서 수산화나트륨으로 추출한 색소용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정한 결과이며, Fig. 2는 건조 쪽잎 추출액으로 염색한 면직물을 DMSO 및 acetonitrile을 사용하여 추출한 색소용액의 흡수스펙트럼을 측정한 결과이다. 여기서 알 수 있듯이 수산화나트륨으로 추출한 색소용액의 λ_{max} 은 667nm에서 나타났으며, DMSO로 추출한 색소용액의 λ_{max} 은 619.15nm로 나타났다. 인디고는 추출용매에 따라 최대흡수파장이 달라지는데, 수산화나트륨으로 추출한 것은 황색계열 색소가 일부 포함되어 있는 상태였으며, DMSO에 의하여 추출한 것은 일반적으로 580 및 620nm 부근에서 두 개의 peak가 나타나지만 건조 쪽잎으로 염색한 면직물에서 추출한 색소에서는 620nm 부근의 peak만 확인되어졌다. 또 염색물 중에 인디루빈이 존재할 경우 acetonitrile로 추출하면 560nm 부근에서 강한 흡수 peak가 나타나고 610nm 부근에서 약한 peak가 나타나는 것으로 알려져 있으나, 건조 쪽잎으로 염색한 면직물에서 추출한 색소용액은 560nm의 peak는 나타나지 않았으며 600nm 부근에서 약한 peak만이 확인되었다. 이러한 결과로부터 건조 쪽잎 염색물에는 인디루빈이 거의 포함되어 있지 않음을 알 수 있다.

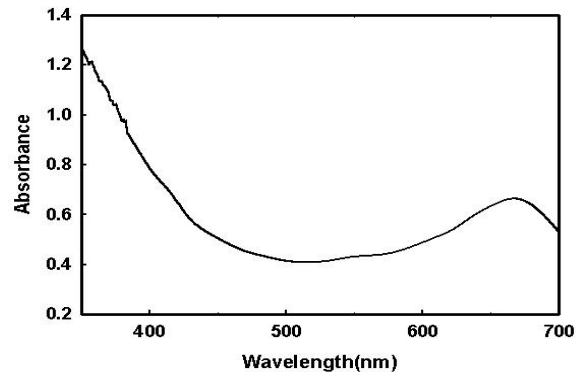


Fig. 1. UV-visible absorption spectrum of solution extracted by sodium hydroxide from dry leaves of indigo plant.

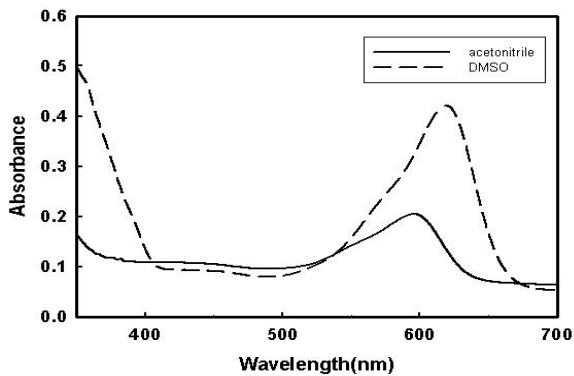


Fig. 2. UV-visible absorption spectra of solution extracted by DMSO and acetonitrile from cotton fabrics dyed with dry leaves of indigo plant.

3.2 추출 염액의 환원속도

Fig. 3은 건조 쪽잎에서 추출한 인디고에 환원제를 첨가한 후 5분 간격으로 647nm에서의 흡광도 변화를 측정된 결과이다. 여기서 알 수 있듯이 아이티온산나트륨을 첨가한 초기 20분 동안에는 염액의 흡광도가 급격하게 감소하였다가 시간이 경과함에 따라 감소속도가 완만해졌다. 따라서 환원제 첨가 초기에 환원이 빠르게 이루어지다가 40분 정도 경과하면 더 이상 환원반응이 급속하게 진행되지 않음을 알 수 있다. 또 60분 이후에는 약간의 산화에 의한 흡광도 증가가 나타났다. 환원반응은 인디고의 농도와 환원제의 농도에 따라서 결정되는데, 본 연구의 실험 조건에서는 환원제 첨가 후 40~50분이 지난 후에 염색을 하는 것이 적절하다고 보았다. 이후 염색은 환원제를 첨가한 후 50분이 경과하였을 때 시작하였다.

3.3 염색 시간에 따른 염착률

염색 시간에 따른 염착률은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 염색 시작 후 3분까지는 빠르게 증가하다가 그 이상 시간이 경과하면 다소 완만하게 증가하였다. 수용성 류코 화합물의 흡착거동은 직접염료와 유사하여 수소결합, 반 데르 발스 결합이 관여하지만 불용성 염료라는 특성으로 인하여 수세 견뢰도가 우수하다. 셀룰로오스의 수소결합능이 있는 히드록시기가 노출되어 있을 때는 인디고의 접근성이 높고 결합이 잘 이루어지다가 어느 정도 섬유에 작용기가 결합에 사용된 이후에는 인디고 간에 수소결합이 일어날 것으로 보는데, 이때 상대적으로 수소결합을 할 수 있는 작용기의 수가 적은 염료간 결합은 섬유와 염료의 결합보다 느리게 일어나는 것이 아닌가 생각된다.

3.4 염색 온도에 따른 염착률

Fig. 5는 염색온도와 염착률의 관계를 나타낸 것이다. 쪽 염색은 상온에서 주로 이루어지고 있으나 청대 등을 화학적으로 환원하여 염색할 때는 70°C까지 온도를 올려서 염색하는 경우가 있다. 하지만 Fig. 3에서 알 수 있듯이 30~40°C에서는 염착률이 높게 나타났으나 그 이상의 온도에서는 오히려 염착률이 낮아졌다.

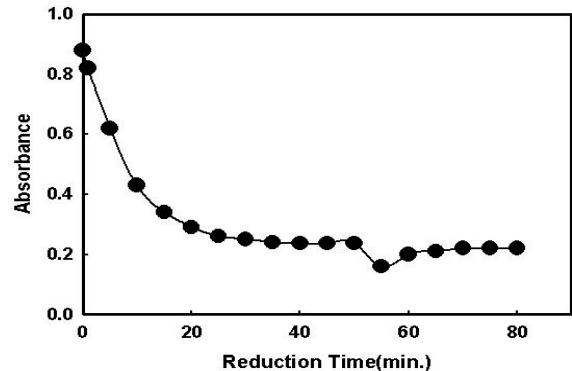


Fig. 3. Change of absorbance at 647nm by sodium dithionite addition of the solution extracted from dry leaves of indigo plant.

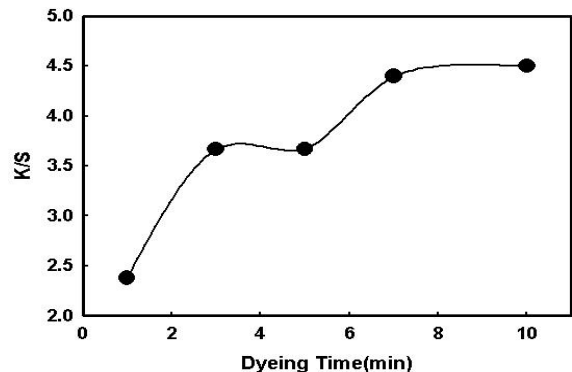


Fig. 4. Effect of dyeing time on the color strength of cotton fabric dyed with natural indigo.

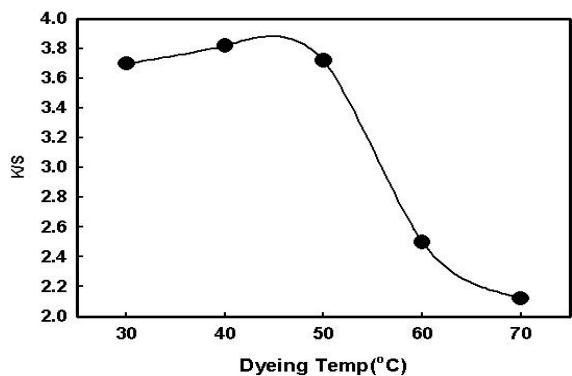


Fig. 5. Effect of dyeing temperature on the color strength of cotton fabric dyed with natural indigo.

3.5 반복 염색 회수에 따른 염착률

Fig. 6은 인디고 환원액에서의 반복 염색한 회수와 염착률의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 1회 염색에 비하여 반복염색의 효과가 뚜렷하게 나타났다.

특히 3회 반복염색에서 염착률의 현저한 증가가 나타났다가 그 후 8회 반복염색을 할 때까지는 완만한 증가를 나타내었다. 따라서 최소한 3회 이상 반복하여 염색하는 것이 염착률을 높이는 데 효과가 있는 것으로 생각한다.

3.6 염료 농도에 따른 염착률

Fig. 7은 건조 쪽잎에서 추출한 색소용액을 5% 수산화나트륨 용액으로 색소용액의 비가 10%, 20%, 40%, 60%, 80%가 되도록 희석한 염액 및 색소원액에 각각 0.1g의 아이티온산나트륨을 첨가하여 50분 경과한 후 첫 번째 염색을 하고, 다시 이 액을 24시간 방치한 후 같은 양의 아이티온산나트륨을 첨가한 후 두 번째 염색을, 그리고 역시 24시간 후에 다시 아이티온산나트륨을 첨가하고 세 번째 염색을 한 결과이다.

그림에서 알 수 있듯이 염액의 농도가 높을수록 염착률은 높게 나타났다. 다만 추출액의 비가 적은 경우(10% 및 20%)는 2, 3회 반복염색을 하여도 1회 염색한 것과 염착률의 차이가 크지 않았다. 특히 염액의 희석농도 10%에서는 염액 속에 존재하는 인디고의 양이 매우 적기 때문에 두 번째 염색 전에 투입한 환원제에 의하여 과환원되어 거의 염착이 이루어지지 않은 것으로 보이며, 세 번째 염색에서는 염액 중의 환원제에 의하여 오히려 약간의 탈색이 일어난 것이 아닌가 생각된다. 염액의 희석농도 20%에서는 1회 염색보다 2회 염색이 다소 높은 염착률을 나타내었는데, 이것은 처음 환원제 첨가 후 24시간이 경과한 상태에서 환원제의 환원력이 떨어진 염액에 환원제를 재투입하여 류코 화합물이 형성된 때문이라고 보아진다. 그러나 이 상태에서 24시간 방치한 후 다시 환원제를 넣어 3회째 염색을 하였을 때는 염액 중에 잔류하는 환원제에 의하여 표백작용이 나타난 것으로 보인다.

염액의 비율이 40% 및 60%인 경우 1회 염색보다 2회 염색의 염착률이 높았으나 3회 염색에서는 1회 염색보다도 염착률이 감소하였다. 이것은 2회 염색 때까지 결합한 염료가 환원제의 재투입에 의하여 환원된 후 다시 염착하지 못하였기 때문이라고 생각된다.

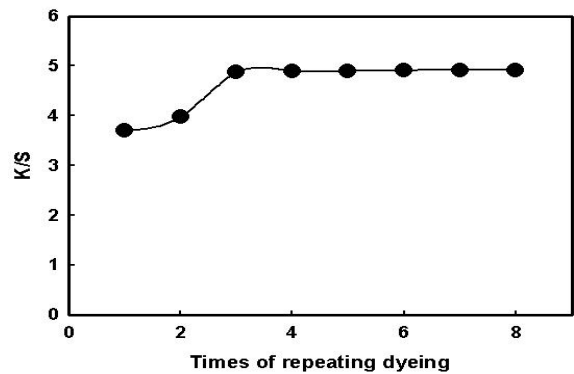


Fig. 6. Effect of times of repeating dyeing on the color strength of cotton fabric dyed with natural indigo.

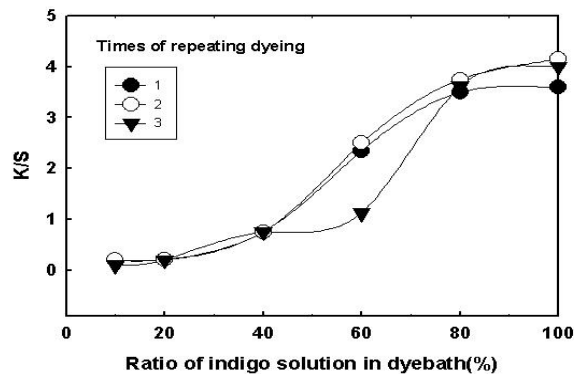


Fig. 7. Effect of ratio of indigo solution in dyebath on the color strength of cotton fabric dyed with natural indigo.

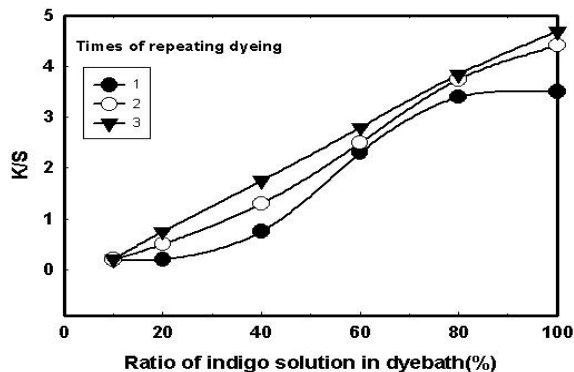


Fig. 8. Effect of ratio of indigo solution in dyebath on the color strength of cotton fabric dyed with natural indigo in new dyebath.

염액의 비율이 높을 경우(80%이상), 1회 염색보다 2,3회 반복염색한 것이 더 높은 염착률을 나타내었다. 다만 3회 반복염색한 염색물은 염색 전 투입한 환원제의 영향 및 염액 중의 잔류 염료량이 부족으로 인하여 2회 염색한 경우보다 낮은 염착률을 나타내었다.

이러한 현상으로 볼 때 동일한 염액에서 환원제를 재투입하는 방식으로 염색한 경우의 결과이므

로 이미 염액 중에 존재하는 환원제와 새롭게 투입한 환원제의 영향이 염액 중의 염료량에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

반면, Fig. 8과 같이 반복염색을 할 때마다 새로운 염액을 제조하여 염색한 경우에는 염색의 반복회수가 많아짐에 따라 염착률이 높아졌다. 따라서 쪽 염색에서 사용하는 환원제 농도는 염액의 농도에 따라 다르게 작용하여 염착현상에 영향을 준다는 사실을 확인할 수 있다.

3.7 표면색

Table 2는 건조 쪽잎에서 추출한 인디고로 염색한 면직물의 표면색을 측정된 결과이다. 여기서, 염착농도가 높아짐에 따라 염색물의 표면색상은 blue계열로 조금씩 이동하였으나 그 차이는 크지 않았으며, 명도와 채도는 약간씩 감소하였다.

Fig. 2에서 보았듯이 건조 쪽잎에서 추출한 색소용액 중에는 인디루빈이 거의 포함되지 않았기 때문에 표면색상은 청색(blue)계열에 가깝게 나타난 것으로 생각한다.

3.8 염색농도에 따른 일광견뢰도

Table 3은 건조 쪽잎에서 추출한 인디고 용액을 환원한 후 농도별로 염색한 면직물의 일광견뢰도를 나타낸 것이다.

이 표에서 알 수 있듯이 K/S 3.5이하에서는 3급으로 나타났으나 K/S 3.5 이상에서는 4~6급으로 매우 양호한 견뢰도를 나타냈다. 일반적으로 담색으로 연색한 경우 변퇴색 정도의 상대적 차이가

Table 2. Surface color of cotton fabric dyed with dry leaves of indigo plant

K/S	Munsell H V/C
3.223	1.8PB 5.4/4.6
3.477	1.5PB 5.4/4.4
3.516	1.5PB 5.1/4.6
3.800	1.5PB 5.1/4.4
4.128	1.4PB 5.2/4.4
4.206	1.4PB 5.1/4.4
4.287	1.3PB 5.2/4.3
4.295	1.1PB 5.1/4.2

Table 3. Lightfastness of cotton fabric dyed with dry leaves of indigo plant

K/S	3.223	3.477	3.516	3.800	4.128	4.206	4.287	4.295
grade	3	3	4	5	5	6	6	6

크기 때문에 견뢰도가 낮은 경향을 나타낸다. Weissbein¹⁶⁾은 염료가 집합상태로 존재하는 경우 자외선과 접촉하는 염료의 상대적 표면적이 적기 때문에 일광견뢰도가 높게 나타난다고 하였다. 수소결합에 의하여 주로 섬유 표면 부근에서 집합상태로 존재하는 것으로 알려진 쪽 염색물도 염착농도가 높을수록 견뢰도가 높은 것을 알 수 있다.

4. 결 론

쪽잎을 일광 건조한 후 알칼리로 추출하고 아이티온산나트륨으로 환원한 염액으로 면직물을 염색한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수산화나트륨으로 추출한 건조 쪽잎 색소의 λ_{max} 은 667nm에서 나타났으며, 건조 쪽잎으로 염색한 면직물을 DMSO로 추출한 색소용액은 619.15nm, acetonitrile로 추출한 색소용액은 600nm 부근에서 λ_{max} 이 각각 나타났다.
2. 아이티온산나트륨을 첨가한 초기 20분 동안에는 인디고 염액의 흡광도가 급격하게 감소하였다가 시간이 경과함에 따라 감소속도가 완만해졌다.
3. 염색 시작 후 3분까지는 염착률이 빠르게 증가하다가 그 이상 시간이 경과하면 다소 완만하게 증가하였다.
4. 1회 염색에 비하여 반복염색의 효과가 뚜렷하게 나타났다. 특히 3회 반복염색에서 염착률의 현저한 증가가 나타났다가 8회 반복염색을 할 때까지는 완만한 증가를 나타내었다.
5. 염색온도 30~40°C에서는 염착률이 높게 나타났으나 그 이상의 온도에서는 염착률이 낮아졌다.
6. 환원제 양을 0.1g으로 고정하고, 추출한 인디고 염액의 농도를 다르게 한 후 동일 염액에서 반복염색할 경우, 염액의 농도가 낮을 때는 반복염색에 의한 염착량 증가는 그다지 나타나지 않았고 염액의 농도가 높을 때에만 반복염색에 의한 염착량 증가효과가 있었다. 그러나 염색할 때마다 새로운 염액을 사용할 경우에는 염색을 반복할수록 염착량이 증가하였다.
7. 염착농도가 높아짐에 따라 염색물의 표면색상은 blue계열로 약간씩 이동하였으며 명도와 채도는 조금 감소하였다.
8. 염착농도가 높을수록 견뢰도가 높게 나타났다.

참고문헌

1. M. Kawahito, Awa natural indigo and Shijira fabrics in Tokushima prefecture, *Dyeing Industry*, **46**(12), 13-14(1998).
2. B. G. Park, A Study on the Indigo Dyeing in Korea, *J. Industrial R.*, **5**, 49-73(1988).
3. Y. M. Cho, "A Study on the Traditional Korean Indigo-Dyeing", Graduate School of Sookmyung Women's Univ., 1995.
4. S. S. Won, "A Study on the Vegetable Dye in Korea", Graduate School of Dongguk Univ., 1996.
5. I. M. Chung, S. W. Nam and I. H. Kim, A Study on the Silk Dyeing with Natural Indigo Extracted from *Polygoum tinctorium* : On the fermentation dyeing, *Korean J. Seric. Sci.*, **40**(1), 78-85(1998).
6. J. A. Ju, and H. S. Ryu, Dyeing on Cellulose Fibers by the Solution Extracted from Natural Fresh Leaves of Indigo Plant, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(5), 19-27(2004).
7. J. Y. Kang, and H. S. Ryu, Natural Indigo Dyeing on Wool Fibers(I), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**(4), 15-22(2001).
8. S. J. Lee, H. G. Jang, B. G. Heo, and D. W. Park, Studies on the Electrochemical Properties of Indigo Dye, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **17**(4), 1-6(2005).
9. 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).
10. 박지희, "한·중·일 남염의 비교 연구", 중앙대학교 대학원 석사학위논문, 2002.
11. A. S. Kim, The Study on the Dyeing Properties of Natural Dyes(II), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **7**(4), 16-24(1995).
12. 憑虛閣 李氏(鄭良婉 譯註), "閨閣叢書", 寶晉齋, 1975.
13. 洪萬選, "山林經濟", 韓國學 基本叢書 第8輯, 景仁文化社, 1974.
14. 徐有築, "林園經濟志", 保景文化社, 1983.
15. 吉岡常雄, "天然染料の研究", 光村推古書院, pp.51-69, 1973.
16. L. Weissbein and G. E. Coven, The Physical State of Direct Dyes in Viscose and its Influence on Lightfastness, *Text. Res. J.*, **30**, 58-62(1960).