

생쪽잎분말의 염색성 및 저장성 (I)
- 동결건조방법 -

신윤숙[†] · 손경희 · 류동일¹

전남대학교 의류학과, ¹전남대학교 응용화학공학부

Dyeing Properties and Storage Stability of Leaf Powder Prepared
from Dyer's Knotweed (I)
- by Freeze Drying method -

Younsook Shin[†], Kyunghee Son and Dong Il Yoo¹

Dept. of Clothing & Textiles, Chonnam National University

¹School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received: November 20, 2008/Revised: December 4, 2008/Accepted: December 9, 2008)

Abstract— The objective of this study is to investigate the efficacy of leaf powder colorants as substitutes for traditional fresh juice extract dyeing. Three kinds of leaf powder colorants were prepared by freeze drying method with or without deep freezing as pre-treatment: one powder colorant from fresh leaf juice with deep freezing; two kinds of powder colorant from fresh leaves with and without deep freezing. Their dyeing properties and storage stabilities were studied and compared with the traditional fresh juice extract dyeing. The presence of indigo in the powder colorants was confirmed by UV/Visible absorption spectra. They showed absorption peak at 602nm which was same with indigo absorption peak. Dyeing was done at low temperature around 6°C. All three powder colorants produced B colors on silk fabrics, showing similar color to the one dyed traditionally with fresh juice extract. The powder colorants from leaves gave higher color strength than the powder from leaf juice. The powder colorant prepared from leaves with deep freezing was the most stable for long term storage as its color and color strength were not changed after 360 days. So, this was used for further dyeing to study the effects of concentration and repeat dyeing on color strength and colorfastness. Fastnesses to dry cleaning and rubbing were fairly good above 4 rating. Further study is needed to improve light fastness. It was concluded that the leaf powder colorant with deep freezing could be used as a substitute for traditional juice extract dyeing at all seasons.

Keywords: leaf powder colorant, traditional fresh juice extract dyeing, freeze drying, storage stability, colorfastness

1. 서 론

쪽은 청색계열을 대표하는 식물성 천연염료로서 인류가 오랫동안 사용해온 역사를 지니고 있다. 쪽 색소를 함유하는 식물 중으로는 가장 광범위한 지역(아프리카, 아시아, 인도)에서 재배되는 *Indigofera tinctoria*(indigo plant), 동아시아(한국, 중국, 일본)에서 재배하는 *Polygonum tinctorium*(dyer's knotweed), 유럽에서 재배하는 *Isatis tinctoria*(woad) 등 여러 종류가 있다. 이들은 색상, 색소 농도 등에서 다소 차이를 보이는데 한국에서 주로 재배하는 *Polygonum*

*tinctorium*은 여뀌과에 속하는 일년생 초본이다. 쪽이 갖는 청색은 인디고(indigo)라는 색소성분에 기인하는데 쪽에는 인디고 성분 그 자체가 아닌 인디칸(indican)과 함께 종에 따라서는 이사탄(isatan) A, B라는 전구체 형태로 존재한다. 이 인디칸이나 이사탄은 물로 추출할 수 있는데 이는 수용액 중에서 천연 효소에 의해 인독실(indoxyl)과 글루코스(glucose)로 가수분해하며, 인독실은 다시 산화하여 인디고로 바뀐다.

일반적인 천연 쪽 염색은 인디칸/이사탄의 추출, 가수분해에 의한 인독실 생성, 산화를 거쳐 얻은

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

불용성 인디고 구조를 환원하여 섬유상에 균일하게 처리한 다음 다시 인디고 구조로 되돌리는 과정이다¹⁾.

현재까지 알려진 천연 쪽 염색과정은 크게 (1) 생잎 그대로를 천에 문지르거나 생즙을 내어 염색하는 방법, (2) 생쪽을 물에 침지하여 빠져나온 색소에 잿물을 부어 발효를 거쳐 염색하는 방법, (3) 쪽 색소와 침전제가 결합하여 침전한 진흙형태(泥藍; 한국, 중국, 러시아)를 잿물을 부어 발효를 거쳐 염색하는 방법, (4) 잎을 갈아서 압축한 덩어리 형태(woad ball; 유럽)나 응달에서 얻은 퇴비형태(すくも; 일본)로 염료원료를 농축한 다음 잿물을 부어 발효를 거쳐 염색하는 방법으로 구분할 수 있다²⁾. (1)~(3)의 방법은 모두 한국의 전통적인 염색 방법으로 조선시대 문헌인 ‘규합총서’, ‘임원경제지’ 등에 소개되고 있다. (1)의 방법은 특히 생즙을 얻음과 함께 염색하는 저온 염색이 가능한데 이때 열음은 온도를 낮추고 산화를 촉진하여 청색 발색과 함께 색을 건뢰하게 만드는 것으로 알려져 있다³⁾. 이 방법(생즙염색)은 잿물의 사용에 의한 발효(환원)과정이 생략된 형태로서 일반적인 천연 쪽 염색과정을 거치지 않으므로 알칼리에 약한 견직물 염색에 많이 적합하다. (2)의 방법은 발효과정을 거치는 점에서 (3)~(4)의 방법과 같으나 공정이 보다 단순하다. 또한 (1)~(2)의 방법은 쪽 색소의 추출과 염색이 동시에 이루어지는 과정으로 쪽 식물의 생육기간인 여름에만 염색이 가능한 반면, (3)~(4)의 방법은 염료성분을 분리하여 나중에 염색하는 단계 과정으로 염료원료를 저장하여 사용할 수 있는 특징을 지닌다.

(1)의 방법에 관련한 국내연구로는 전통적인 염색에서처럼 염색온도가 낮을수록 염착이 좋아지는 결과를 보고한 내용^{4,5)}이거나 대부분이 생즙 추출액의 농도, pH, 염색시간, 반복염색 등의 염색조건이 염색성에 미치는 영향⁶⁻⁸⁾을 고찰한 것들이 있다. (2)~(3)의 방법에 관련한 연구는 염색공정에서 잿물 대신 화학약품을 사용하는 환원염색에 관련한 경우⁹⁻¹²⁾가 대부분이며 색소성분을 순수하게 얻기 위한 체계적인 시도는 아직 보고되지 않은 실정이다. (4)의 방법은 거의 단절된 기술 혹은 공예적인 차원에서 다루어지고 있어서 이와 관련한 연구는 찾아보기 힘들다. 천연 인디고 염색에 대한 최근 연구로는 인디고 추출에 대한 공정개발^{1,13)}, 박테리아 환원(발효)^{14,15)}, 환원당을 이용한 환원^{16,17)}, 전기화학적 환원^{18,19)}, 가수분해 효소(β -glucosidase)를 이

용하여 인디고 전구체에서 인독실을 얻는 방법²⁰⁾ 등이 주목을 끈다. 우리는 쪽잎에서 색소분말을 대량으로 얻는 것만이 현 단계에서 재배시기에 따른 한계를 극복하고 산업화에 도달할 수 있는 것으로 판단하였다. 또한 녹색 상태의 쪽잎분말은 시판되고 있으나 다양한 분말제조 방법에 따른 비교는 아직 충분히 연구되지 않은 상태라고 할 수 있다.

본 연구에서는 전통 생즙염색의 단점인 비저장성을 보완하는 방법을 모색하기 위해 생즙과 생잎을 다양한 방법으로 동결건조하여 분말형태로 제조하고, 이들 분말의 전통적인 생즙염색의 대체 가능성을 살펴보고자 하였다. 구체적으로 제조한 분말의 UV-Vis 흡수스펙트럼 측정과 함께 염색한 견직물의 표면반사율과 염착량, 색 특성을 측정하여 분말제조과정에 따른 차이 비교와 함께 저장시간에 따른 안정성을 확인하였다. 또한 생잎분말농도와 반복염색의 효과 및 염색건뢰도를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

견직물(plain, 160×98/inch², 42g/m², 0.11mm)은 표준시험포를 사용하였다. 쪽은 전남 나주에서 3월 말 파종하여 재배한 Dyer's knotweed(*Polygonum tinctorium*)을 8월 8일에 수확하여 사용하였다.

2.2 생쪽잎분말의 제조

분말제조에는 바로 베어낸 쪽 풀에서 생잎만 손으로 분리하여 사용하였다. 먼저 생잎 100g에 액비 1:10으로 냉장(6℃) 보관한 1ℓ의 증류수를 붓고 주스믹서(Jug blender, MX2000, Type 4184, BRAUN, Czech Republic)를 이용하여 생즙을 얻었다. 얻은 생즙은 다시 급속냉동기(Deep Freezer, DF 9010, Ilshin Lab Co. Ltd, Korea)를 이용하여 -80℃에서 급속냉동한 후, 동결건조기(Freeze dryer, FD5508, Ilshin Lab Co. Ltd, Korea)로 -45℃에서 건조하였다. 건조한 후 막자사발로 곱게 갈아 분말을 제조하였다. 또한 생쪽잎을 바로 동결건조하거나 또는 급속냉동 후 동결건조하여 분쇄기(후드믹서, DA282-2, (주) 대성아트론, 한국)로 갈아서 체(ISO mesh 200 μ m)로 걸렀다. Table 1에 제조조건과 분말시료의 약호를 요약하였다. 제조한 분말은 상온(25℃), 냉장(6℃), 그리고 냉동(-15℃)의 조건에서 저장하여 안정성을 조사하였다.

Table 1. Powder colorants prepared at different drying conditions

Powder code	Drying method	Drying conditions	
		Temp.(°C)	Time(day)
JP-DF	fresh juice → freeze drying after deep freezing	-80/-45	2/3
LP-F	fresh leaves → freeze drying	-45	1
LP-DF	fresh leaves → freeze drying after deep freezing	-80/-45	1/1

2.3 염색

본 연구에서 사용한 염색은 생즙과 분말염색으로 구분되며 각각은 다음과 같은 과정에 따랐다.

- 생즙염색: 전통 생즙염색에서처럼 낮은 온도에서 염색하였다. 6°C의 증류수로 제조한 생즙 100ml를 사용하여 액비 1:100으로 30분 동안 염색하고 같은 온도의 증류수에서 10분씩 3회 수세한 후 에어컨이 켜진 실내(20°C)에서 건조하였다. 증류수는 냉장고(6°C)에 보관하여 사용하였으며, 염색 및 수세하는 동안 염액의 온도 상승을 방지하기 위하여 아이스 팩(ice pack)을 사용하였다.
- 분말염색: 생즙염색과 비교하기 위해 같은 온도에서 염색을 행하였다. 액비 1:50으로 6°C의 증류수 50ml에 쪽 분말 0.4g을 잘 풀어서 30분 동안 염색하고, 같은 온도의 증류수에서 10분씩 3회 수세 후 에어컨이 켜진 실내(20°C)에서 건조하였다. 염색 및 수세온도는 생즙염색과 같은 방법으로 유지하였다. LP-DF 분말은 6회까지 반복염색을 행하였다.

2.4 UV-Vis 흡수스펙트럼

합성인디고(Indigo, Vat Blue 1, Aldrich, Germany) 3mg, 합성인디루빈(Indirubin, Alexis, USA) 1mg, 그리고 제조한 3종의 분말은 각 0.1g을 50ml의 tetrahydrofuran(THF, Merck, U.S.A) 용매에 추출하여 UV/VIS spectroscope(Agilent 845, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany)로 가시영역의 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 또한 LP-F와 LP-DF는 각 분말 0.1g에 물을 첨가하여 페이스트(paste) 상태로 만들고 30분 동안 방치한 후 50ml의 THF 용매로 추출하여 분광곡선을 조사하였다. 단 제조한 분말의 추출용액은 일정시간 방치 후 상층의 맑은 액을 3배 희석하여 사용하였다. 그리고 LP-DF로 1회 및 3회 염색한 식물 0.5g을 THF 용매 50ml에 10분 동안 침지하여 추출한 색소용액의 흡광도를 조사하였다.

2.5 염착량 및 색 특성 측정

색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, USA)를 사용하여 D65 광원, 10° 시야 조건에서 피염물의 표면 반사율을 측정하였고, 최대흡수파장의 K/S 값으로 염착량을 평가하였다. 색채변화는 CIELAB 표색계에 의한 명도 L^* 와 색좌표지수 a^* , b^* 를 측정하고, 염색하지 않은 직물을 기준으로 하여 색차 ΔE^* 를 산출하였다. 또한 Munsell의 H V/C 값을 측정하였다.

2.6 염색견뢰도 측정

세탁견뢰도는 세탁시험기(Laundry-Ometer)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989 1A에 따라 측정하였으며, 세제는 표준세제 대신 시판 중성세제를 사용하였다. 드라이클리닝견뢰도는 AATCC Test Method 132-1989에 따라 측정하였으며, 세탁 및 드라이클리닝 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염 판정용 스케일을 사용하여 등급을 평가하였다. 일광견뢰도는 AATCC Test Method 16-2004 Optopn 3에 준하여 Xenon Test Chamber(Q-SUN, Xe-1-B, Q-Panel Lab Products, USA)를 사용하여 5, 10, 20, 40시간 광조사 후 색차계를 이용하여 ΔE^* 를 산출하였으며, 등급은 20시간 광조사 후 그레이 스케일을 기준으로 한 ΔE^* 값으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 생쪽잎분말의 수율과 색상

전통 생즙염색을 개선하기 위하여 저장성이 우수한 형태인 생쪽잎분말을 제조하였다. 먼저 쪽잎에서 바로 생즙을 얻고 이를 급속냉동 후 동결 건조하여 분말을 얻었다(JP-DF). 생잎을 바로 동결 건조하거나(LP-F), 급속냉동 후 동결건조하여 잎분말을 제조하였다(LP-DF). Table 2에 분말 제조에 사용한 생잎과 얻어진 분말의 무게 및 수율을 나타내었다. 단, 분말제조에 사용한 잎의 양은 임의로(900~1,300g) 정하였다. JP-DF의 수율이 4.3%로 가장 낮아, 생잎 그대로를 건조하여 분말을 얻는 편

Table 2. Yield of powder colorants

Powder code	Fresh leaves(g)	Powder colorant(g)	Yield(%)
JP-DF	1,300	55.9	4.3
LP-F	740	151.0	20.4
LP-DF	900	162.0	18.1

이 수율이 월등하였다. 또한 생잎 그대로를 건조, 분말화한 경우에는 바로 동결건조하여 얻은 분말의 수율이 급속냉동 후 동결건조한 경우보다 약간 높게 나타났다. JP-DF, LP-F, LP-DF 각 분말들의 색상은 3.1GY, 4.6GY 그리고 4.8GY로 연두계열에 해당하였다.

3.2 제조한 생쪽잎분말의 특성분석

제조한 생쪽잎분말의 인디고 색소 함유여부를 확인하기 위하여 UV-Vis 흡수스펙트럼 분석을 행하였다(Fig. 1). THF는 인디칸 이외에도 인디칸 유도체인 인디루빈, 인디고 그리고 클로로필 모두를 용해시키므로^{21,22)} 분석을 위한 추출용매로 사용하였다.

Fig. 1(a)는 합성인디고와 인디루빈 그리고 다양한 방법으로 동결건조한 JP-DF, LP-F, LP-DF 분말 추출용액의 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다. 합성 인디고는 602 nm에서, 인디루빈은 533 nm 부근에서 브로드한 피크를 보이고 있다. 제조한 분말은 모두 436 nm와 664 nm에서 클로로필(chlorophyll) a로 여겨지는 피크가 존재하고 있으나²³⁾, 인디고 피크는 JP-DF에서만 나타났고, 인디루빈 피크는 세 분말 모두에서 나타나지 않았다. 각 분말은 생즙이나 생잎을 동결건조하여 분말화한 것이므로 잎의 녹색 색소인 클로로필 피크가 나타난 것으로 보인다. 한편 JP-DF는 생즙을 내는 과정 중에 쪽 생잎에 존재하는 인디칸이 수용액 중에서 천연효소에 의해 인독실로 가수분해되고, 이 인독실의 일부가 공기 중의 산소에 의해 인디고로 산화되어 인디고 피크를 나타내는 것으로 사료된다. 한편 LP-F와 LP-DF는 생잎상태로 동결건조한 것이므로 원인물질인 인디칸이 가수분해하지 못하고 잎에 그대로 존재하여 인디고 피크가 나타나지 않은 것으로 생각된다.

따라서 LP-F와 LP-DF 분말의 경우에는 인디칸의 가수분해를 유도하기 위해 물을 첨가하여 페이스트상태로 만든 후 염색시간과 동일한 30분 동안 방치하였다가 THF 용매로 추출한 색소용액의 흡수스펙트럼을 얻었다(Fig. 1(b)). 두 분말 모두 Fig. 1(a)에서 보이지 않았던 602 nm에서의 인디고 피

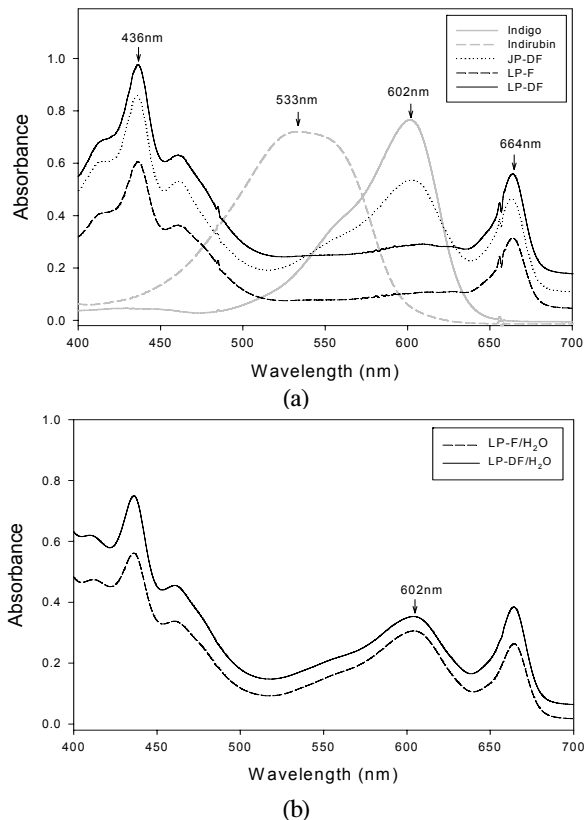


Fig. 1. UV/Visible spectra of indigo, indirubin and prepared leaf powders.

크가 나타났다. 분말상태에서는 인디칸으로 존재하다가 물의 첨가로 인해 인독실이 가수분해되고 산화되어 인디고가 생성된 것으로 사료된다. 이로부터 제조한 분말들은 모두 인디고 색소를 함유한 것을 확인하였다.

3.3 염색 특성

색은 흡수된 파장영역에 따라 각기 다른 고유색을 보이게 되므로²⁴⁾, 염색한 직물의 표면반사율 곡선이 같은 형태를 보인다면 동일한 색으로 볼 수 있다²⁵⁾. Fig. 2에 제조한 분말로 저온염색한 직물들의 표면반사율 곡선을 전통적인 생즙염색에 의한 표면반사율곡선과 함께 비교하여 나타내었다. 생즙염색한 직물의 최대흡수파장은 620 nm에서 나타났다. JP-DF, LP-F, 그리고 LP-DF 분말로 염색한 직물의 최대흡수파장도 생즙염색에서처럼 모두 620

nm에서 나타났으며, 곡선의 형태 또한 표면반사율 값에 비슷한 차이를 보이면서 생즙염색의 표면반사율곡선과 거의 동일하였다. 즉 제조한 분말로 저온염색한 견직물들의 표면색상은 생즙염색한 직물의 색상과 비슷할 것으로 생각된다.

Fig. 3은 생즙 및 제조한 분말로 저온염색한 직물의 K/S 값이다. 생즙 < JP-DF < LP-F < LP-DF 순으로 염착량이 더 높게 나타났다. 이는 Fig. 2의 표면반사율곡선의 흡수정도와 일치한다. 앞에 서술한 실험 2.3의 염색방법과 Table 2의 수율을 고려하여 계산하면 실제 염색에 소요된 생잎량은 생즙염색, JP-DF, LP-F, 그리고 LP-DF 분말 순으로 10,00g 9.30g, 1.96g, 그리고 2.27g이다. 생즙이나 JP-DF에 비하여 LP-F와 LP-DF에 사용된 생잎량이 훨씬 적으면서도 더 높은 염착량을 보이고 있어, 염착량 측면에서 LP-F와 LP-DF가 더 효율적인 색소추출 방법으로 생각된다. 즉 생즙보다는 생즙을 분말화하는 것이, 그리고 생즙을 분말로 만드는 것 보다는 잎 상태로 건조하는 것이 생잎원료의 효율성 측면에서 더 경제적으로 유리함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Munsell 표색계에 의한 색 특성으로 전통적인 생즙염색 및 제조한 분말로 염색한 직물의 명도(value), 채도(chroma) 그리고 색상(hue)의 diagram이다. 명도 값은 생즙 > JP-DF > LP-F > LP-DF 순으로 낮게 나타났으며, 이는 Fig. 4의 염착량의 결과와 일치한다. 이와 반대로 채도 값은 생즙 < JP-DF < LP-F < LP-DF 순으로 높게 나타났다. 즉 염착량이 클수록 명도는 낮으나 채도는 크게 나타나, 생잎을 급속냉동 후 동결건조한 LP-DF 분말로 부터 가장 진하고 선명한 색상을 얻을 수 있다. 전통적인 생즙염색한 직물의 Munsell 색상은 5.3B이며, JP-DF, LP-F, 그리고 LP-DF 분말로 염색한 직물의 색상은 각각 6.3B, 6.5B, 7.1B로 나타났다. 모두 생즙염과 같은 B계열의 색상이다. 이는 Fig. 2에서 제시한 표면반사율 곡선의 경향과 일치하는 것으로, 동결건조하여 제조한 분말 모두 견직물에 저온염색하는 경우 전통적인 생즙염색 색상을 얻을 수 있음을 알았다. 단 염착량이 더 큰 분말일수록 PB 계열에 더 가까운 색상을 보였다.

제조한 각 분말로 조절이 까다로운 잿물발효를 대신하여 하이드로설파이트와 수산화나트륨에 의한 환원염색을 시도하였다. 염착량은 0.16~0.38로 매우 미미하여 거의 염색되지 않았으며, Munsell 색상도 2.3GY(JP-DF)와 BG계열에 가까운 1.5B(LP-F), 0.9B(LP-DF)로 나타났다. 특히 JP-DF는 분말상태에서

인디고 색소를 함유하고 있으나(Fig. 1(a)) 환원염색 효과가 적은 것으로 보아 그 함유량이 매우 적은 것으로 사료된다. 이로부터 동결건조하여 얻은

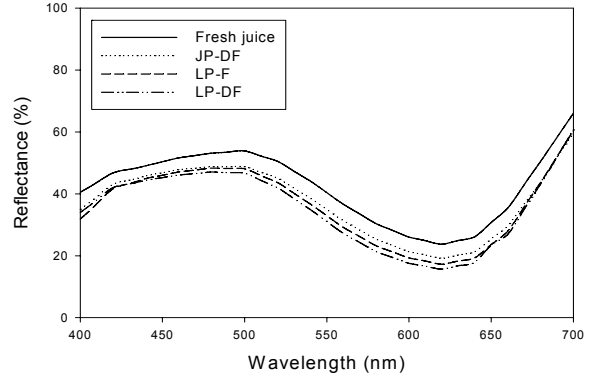


Fig. 2. Reflectance curve of fabrics dyed with fresh juice and leaf powders.

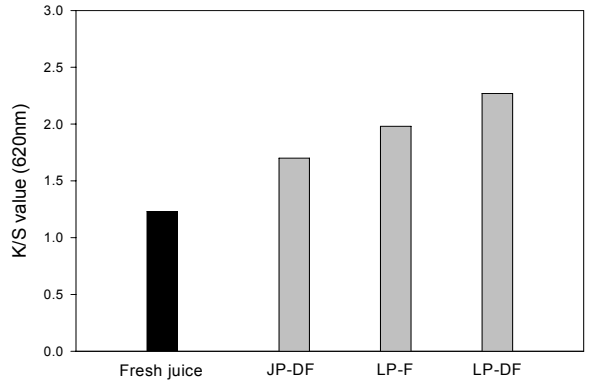


Fig. 3. K/S value of fabrics dyed with fresh juice and leaf powders.

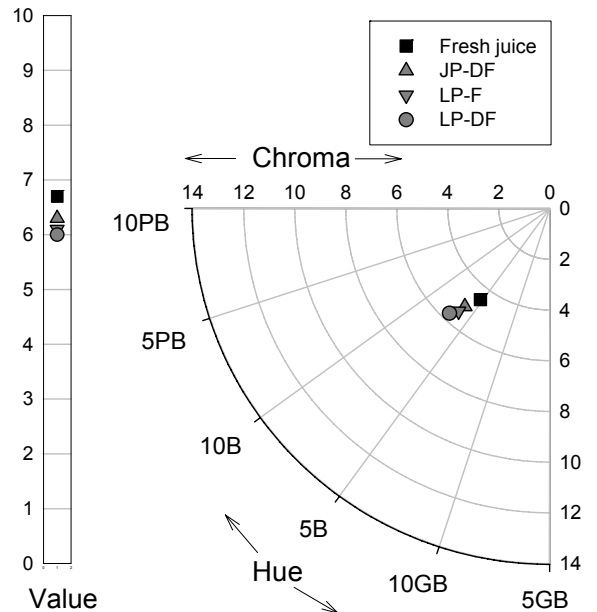
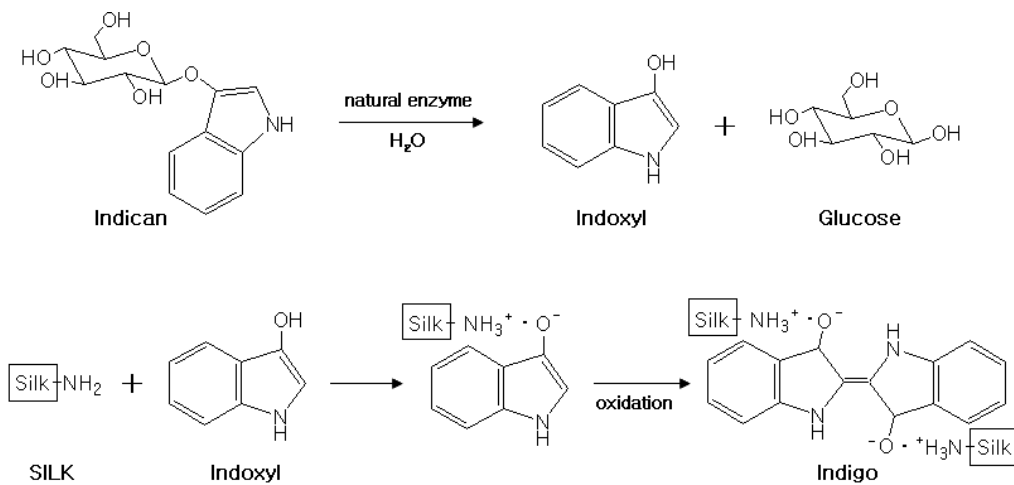


Fig. 4. H/V/C of fabrics dyed with fresh juice and leaf powders.



분말들은 생즙염에서처럼 저온염색을 행하는 경우에만 견직물염색에 효과적임을 알았다.

생즙으로 염색하는 경우에는 수용액에서 가수분해된 인독실이 피염물에 흡착되고 흡착된 인독실이 피염물 중에서 인디고로 바뀌는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 생즙을 건조한 분말 JP-DF 염색의 경우, 생즙 제조과정에서 생성된 인독실이 견 섬유와 이온결합한 다음 산화하여 인디고로 변한 것으로 판단된다. 생잎을 동결건조한 LP-F와 LP-DF 분말은 매우 미세한 입자로 물에 매우 잘 풀렸으며, 염색은 Fig. 1(a)~(b)에서 살펴본 것처럼 분말 중에 존재하는 인디칸이 염욕 중에 인독실로 가수분해하며, 이 인독실은 견 섬유와 이온결합하고, 이온결합한 인독실이 이량화하여 인디고를 형성한 것으로 생각된다(Scheme 1). Fig. 5는 LP-DF 분말로 1회와 3회 저온염색한 직물에서 THF용매를 사용하여 추출한 색소용액의 흡광도이다. 602 nm에서 인디고 피크만 나타났으며, 3회 반복염색한 직물의 흡광도가 더 높았다. 이로부터 LP-DF 분말로 염색한 직물은 인디고로 염색되었음을 확인하였으며, 인디루빈 색소는 거의 검출되지 않았다. 한편, JP-DF 분말로 염색한 직물의 염착량이 LP-F나 LP-DF 분말로 염색한 직물의 염착량보다 적은 것도 생즙제조시 인독실 일부가 인디고 구조로 바뀌어 이온결합에 필요한 인독실의 양이 상대적으로 더 적어졌기 때문으로 사료된다(Fig. 3).

실험결과를 종합하면, 생잎을 동결건조하여 제조한 분말을 견직물에 저온염색을 하는 것은 전통적인 생즙염색의 간편성을 취하면서, 생즙염색과 비슷한 색상을 얻기 위해 사용되는 생잎량이 훨씬 적어 경제성이 높고, 정량이 가능하여 색상의 재현

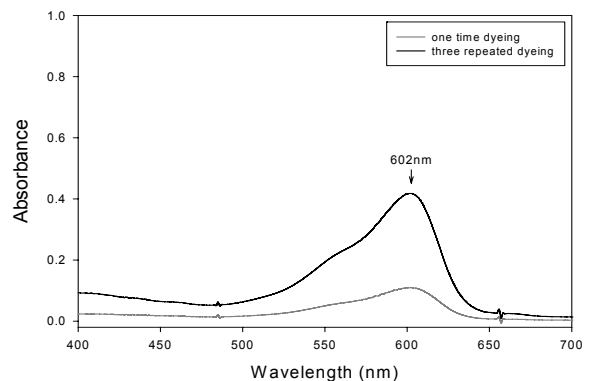


Fig. 5. UV/Visible spectra of solution extracted by THF from the fabrics dyed with LP-DF.

성에 더 바람직한 과정으로 보인다. 또한 생즙에 비하여 저장이 용이하므로 계절에 상관없이 사용할 수 있을 것으로 기대되며, 이를 위하여 저장온도와 저장기간에 따른 염색성을 고찰하였다.

3.4 저장에 따른 염착성

Table 3은 각 분말의 저장에 따른 염착량, H V/C, 그리고 ΔE^* 의 변화이다. JP-DF 분말(samples 1-4)의 경우, 분말제조 후 즉시 염색한(sample 1) 경우에 비해 냉장(6°C)에서 30일 동안 저장한 분말로 염색하여 얻은(sample 2) 염착량이 40% 정도 감소하였다. Munsell 색상도 6.3B에서 4.7B로 변화하였으며, 명도 V값은 증가하고 채도 C값은 감소하여 더 연하고 탁한 색으로 되었다. 냉장보관에 따른 색소 저장성이 좋지 않음을 알 수 있다. 냉동(-15°C)에서 45일 저장한 경우(sample 3)에도 염착량 저하와 함께 색상도 2.7B로 파랑기운이 감소한 색상으로 변화하였다. 이후 보관기간이 360일로 긴 경우(sample 4)에는 염착량과 색특성의 변화가 크지

Table 3. Effect of storage conditions on K/S value and color

Sample ¹⁾	Storage		K/S value (620 nm)	H V/C		ΔE^*
	Temp.(°C)	Time(days)				
1	-	0	1.70	6.3B	6.3/5.1	36.08
2	6	30	1.02	4.7B	6.8/3.9	29.23
3	-15	45	1.00	2.7B	6.9/3.6	28.74
4	-15	360	0.99	2.9B	6.9/3.7	28.59
5	-	0	1.98	6.5B	6.1/5.4	38.19
6	25	4	0.52	6.2PB	6.9/2.7	24.62
7	6	4	1.75	6.3B	6.3/5.2	36.58
8	6	30	0.81	0.8PB	6.8/3.0	26.23
9	-15	4	1.89	6.7B	6.2/5.4	37.61
10	-15	360	1.05	4.9B	6.9/4.3	30.08
11	-	0	2.27	7.1B	6.0/5.7	39.99
12	25	4	0.95	8.1B	6.7/3.9	29.06
13	6	4	2.03	6.6B	6.1/5.5	38.54
14	6	30	1.92	6.3B	6.2/5.4	38.02
15	-15	4	2.22	6.6B	6.0/5.6	39.67
16	-15	360	2.18	6.8B	6.0/5.5	39.30
17 ²⁾	-	0	1.29	6.2B	6.6/4.7	32.69
18 ²⁾	25	4	0.92	9.5B	6.6/3.3	28.90

¹⁾samples 1-4: JP-DF, samples 5-10, 17-18: LP-F, samples 11-16: LP-DF, ²⁾adding hydroquinone(2% on the weight of the powder)

않았다. 즉 생즙을 내어 분말화한 경우에는 바로 냉동저장하거나 되도록 빠른 시간 안에 염색에 사용하는 것이 좋은 것으로 생각된다. LP-F 분말(samples 5-10)의 경우, 상온(25°C), 냉장 그리고 냉동저장 모두에서 저장 기간이 길어짐에 따라 염착량의 감소를 보였으며, 저장온도가 높을수록 저장 기간에 따른 감소정도가 더 크게 나타났다. 특히 상온/4일(sample 6)과 냉장/30일(sample 8)에서는 염색한 직물의 Munsell 색상이 B에서 PB 계열로 변화했는데 이는 생잎분말 저장 중에 발생한 인독질의 산화과정에서 적색소 인디루빈이 생성되어²⁾ 색상에 영향을 준 것으로 보인다. 360일 동안 냉동 저장한 경우에는 상온이나 냉장저장보다 염착량 저하 및 색차(ΔE^*) 변화가 더 적어, 냉동보관이 색소안정성에는 더 좋으나 오랜 시간 저장하여 사용하는 것은 바람직하지 않은 것으로 생각된다. LP-DF 분말(samples 11-16)의 경우에도 상온과 냉장조건에서 저장시간이 길어짐에 따라 염착량의 감소와 함께 명도는 증가하고 채도는 감소하였으며, 상온에서 변화의 정도가 더 컸다. 반면, 냉동저장에

서는 저장시간이 360일까지 경과하여도 염착량, H V/C 그리고 ΔE^* 모두 분말화 직후 바로 염색한 직물에 비하여 큰 변화를 보이지 않았다. 이로부터 냉동조건에서 JP-DF와 LP-F 분말에 비하여 LP-DF 분말의 저장성이 매우 우수한 것을 알 수 있다. 한편, 분말의 저장과정에서 발생하는 색소의 산화를 방지하기 위해 산화방지제(hydroquinone)를 첨가하여 그 효과를 알아보았다(samples 17,18). 산화방지제를 첨가하지 않은 분말의 상온저장(sample 6)과 비교할 경우 염착량 감소율이 74%에서 28%로 작아졌고 미염포를 기준으로 한 색차 값의 차이도 13.57에서 3.70으로 좁아져 상온에서의 저장성은 다소 향상되었다. 그러나 산화방지제를 첨가하지 않은 분말을 냉동보관한 경우(sample 7)에 비교하여 저장성이 더 좋지 않으므로 산화방지제 첨가 효과는 그다지 크지 않은 것으로 생각된다.

Table 4는 제조 직후와 360일 동안 냉동보관한 생쪽잎분말 자체의 색상이다. 오랜 시간의 저장으로 JP-DF와 LP-F 분말의 색상은 어렵게 변화하였으나, LP-DF 분말은 냉동저장에 따른 색상변화가 거의

Table 4. The color change of leaf powders according to storage at -15°C

Storage days	H V/C		
	JP-DF	LP-F	LP-DF
0	3.1GY 6.4/3.5	4.6GY 5.8/2.7	4.8GY 6.0/3.2
360	9.4GY 4.4/1.2	0.2GY 5.0/1.6	4.7GY 6.1/3.1

없다. 이는 Table 3에서 살펴본 저장기간에 따른 색소 안정성과 관련 있는 것으로 사료된다. 즉, 생잎을 급속냉동 후 동결 건조하여 분말화하고 냉동 보관하는 경우 계절에 상관없이 견직물 염색이 가능하며, 색 재현과 함께 공정이 간편하므로 전통적인 생즙염색을 대체할 수 있는 방법임을 알 수 있다.

3.5 분말농도 및 반복염색효과와 염색견뢰도

분말저장성이 가장 우수한 LP-DF 분말을 이용하여 분말농도에 따른 염착량의 변화와 반복염색에 따른 염색성, 그리고 염색견뢰도를 살펴보았다.

Fig. 6는 분말농도 증가에 따른 염착량의 변화이다. 분말농도 16g/l까지는 K/S 값이 3.37로 염착량의 증가를 보이나 24g/l 에서는 K/S 값이 2.42로 오히려 염착량의 감소가 나타났다. 한편, 반복염색의 경우 반복횟수 4회까지 K/S 값이 5.39로 계속적인 염착량의 증가를 보이며 이후에도 완만한 증가를 보였다(Fig. 7). 분말농도 8, 16, 24 그리고 32g/l 염색에서 사용한 생쪽잎분말 양은 각각 염색횟수 1, 2, 3, 그리고 4회에 사용한 분말 양과 동일하다. 그러므로 분말의 양을 높이는 것보다는 반복하여 염색하는 것이 염착량 증진에 유리한 것으로 생각된다.

Table 5는 반복염색에 따른 색채의 변화이다. 반복 횟수 증가에 따라 L*값이 계속 감소하여 색의 농색화가 진행됨을 알 수 있다. 일반적으로 1회 염색에 비하여 반복염색한 직물의 a* 절대값은 감소하고 b* 절대값은 증가하여, 반복염색한 직물의 녹색기운은 감소하고 파랑기운은 증가함을 알 수 있다. 이는 Munsell 색상이 6.8B에서 PB 계열에 가까운 9.1B로 점차 이동하는 경향과 일치한다. 채도 C 값은 염착량의 증가에도 불구하고 3회 반복염색까지는 1회 염색에서보다 값이 더 크므로, 진하면서 더욱 선명한 색상이 얻어졌다. 색차는 염색하지 않은 직물을 기준으로 한 색차 값(ΔE^*)과 전 단계에서 염색한 시료를 기준으로 한 색차 값(ΔE^*_{n-1})을 함께 제시하였다. 일반적으로 반복횟수가 증가함에 따라 전 단계와의 색차가 줄어드는 경향을 보였다. 이처럼 LP-DF 분말로 염색횟수를 달리하면 염착량과 색채가 다른 직물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

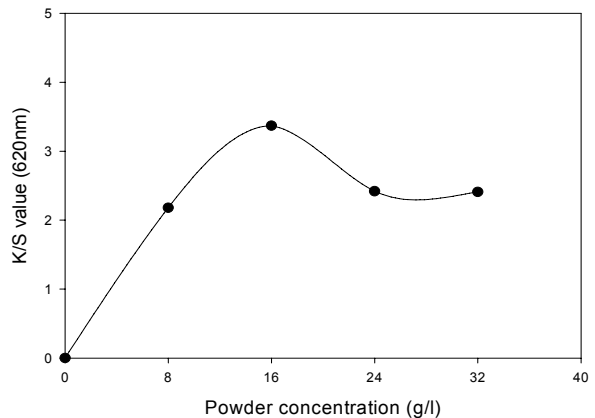


Fig. 6. Effect of powder concentration on the color strength of the fabrics dyed with LP-DF.

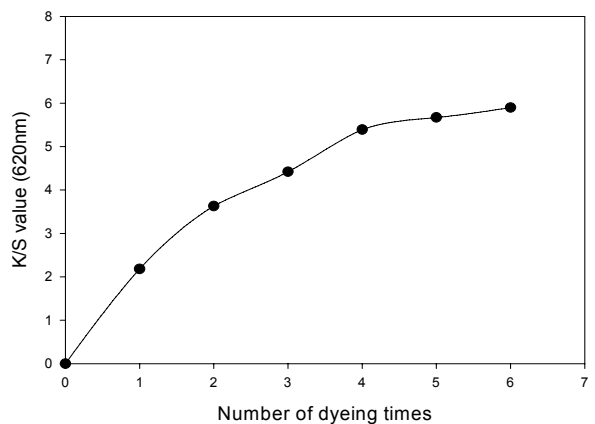


Fig. 7. Effect of repeated dyeing on the color strength of the fabrics dyed with LP-DF.

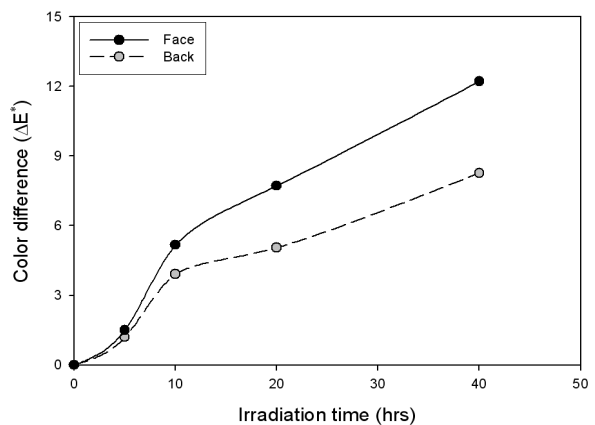


Fig. 8. Effect of irradiation time on the color difference of silk fabric dyed with LP-DF.

Table 5. Effect of repeat dyeing times on the color coordinates of silk fabrics dye with LP-DF powder

Repeat time(n)	L*	a*	b*	H V/C	ΔE^* (ΔE_{n-1}^*)
1	64.18	-17.57	-16.27	6.8B 6.0/5.5	38.36 (38.86)
2	56.13	-18.01	-17.89	6.9B 5.3/5.8	45.54 (8.22)
3	53.12	-16.74	-17.92	7.3B 5.0/5.7	47.55 (3.27)
4	47.40	-13.52	-18.27	8.6B 4.5/5.5	51.61 (6.58)
5	45.99	-12.50	-17.33	8.7B 4.4/5.1	52.24 (1.98)
6	44.01	-11.08	-16.57	9.1B 4.2/4.7	53.43 (2.55)

Table 6. Colorfastness of the silk fabrics dyed with LP-DF powder

Color change	Washing		Dry cleaning			Rubbing		Irradiation(20hrs)
	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet	Color change
	First	Second		First	Second			
1/2	5	5	4	5	5	4/5	4/5	2

Table 6은 LP-DF 분말로 염색한 견직물의 염색 견뢰도이다. 세탁에서 색상변화는 1/2등급으로 매우 좋지 않았으나 이염은 없었다. 반면, 드라이클리닝 견뢰도는 4등급으로 우수하여 드라이클리닝이 적절한 관리방법임을 알 수 있다. 건조 및 습윤 시의 마찰견뢰도 모두 4/5등급으로 우수하나, 일광견뢰도는 2등급으로 좋지 않았다. Fig. 6의 일광 노출 시간 증가에 따른 색차에서 시료 이면에 대한 색차가 더 적게 나타난 것으로 보아, 뒤집어 관리하는 것이 견뢰도 유지에 더 좋은 방법으로 여겨진다. 강⁵⁾의 생즙염색한 견직물의 세탁, 드라이클리닝, 마찰견뢰도는 2/3, 4, 4/5(습윤 4)등급으로 LP-DF 분말의 염색견뢰도와 비교하여 큰 차이가 없었으며, 특히 일광견뢰도는 1등급으로 매우 좋지 않았다. 이후 생잎을 이용한 견직물 염색시 일광견뢰도 증진을 위한 연구가 필요하다고 본다.

4. 결 론

생쪽잎을 다양한 방법으로 동결건조하여 분말을 제조하고 전통 생즙염색을 대체할 수 있는지 그 유효성을 조사하였다. 각 분말중에 인디고 색소의 존재 여부를 조사하기 위해 UV-Vis 흡수스펙트럼을 측정하였다. 또한 각 분말로 저온염색한 견직물의 표면반사율과 염착량, 색 특성을 측정하였으며, 저장시간에 따른 안정성을 고찰하였다. 가장 저장성이 좋은 LP-DF 분말을 이용하여 분말농도 및 반복염색효과와 염색견뢰도를 평가하였다.

1. UV-Vis 흡수스펙트럼으로부터 JP-DF 분말에는 인디고 색소가 함유되어 있으며, LP-F와 LP-DF 분말은 염색 과정에서 인디칸이 인독실로 가수

분해하여 인디고를 형성함을 알 수 있었다. 염색한 직물에서도 인디고색소 피크를 확인하였다.

2. 생쪽잎분말의 수율은 JP-DF < LP-DF < LP-F 순으로 높았으며 분말색상은 3.1~4.8GY 범위의 연두계열이었다.
3. JP-DF, LP-F 그리고 LP-DF 각 분말로 염색한 직물의 표면반사율 곡선은 전통적인 생즙염에 의한 표면반사율 곡선형태와 같았으며 최대흡수 파장은 620 nm에서 나타났다. 각 분말로 염색한 직물의 색상은 6.3B, 6.5B 그리고 7.1B로 전통적인 생즙염색과 같은 B 계열이었다. 염착량은 전통적인 생즙염 < JP-DF < LP-F < LP-DF 분말 순으로 더 높게 나타났다.
4. 생쪽잎분말의 저장온도에 따른 색소안정성은 상온 < 냉장 < 냉동 저장의 순으로 좋았으며, 세분말 중 생잎을 급속냉동 후 동결건조한 LP-DF의 저장성이 가장 우수하였다.
5. LP-DF 분말을 이용한 염색에서, 분말농도를 높이는 경우보다는 반복 염색하는 경우에 염착량 증진에 더 유리하였으며, 4회 이상 반복염색에서는 염착량의 증가가 완만하였다. 드라이클리닝 견뢰도와 마찰견뢰도는 우수하였으나, 세탁과 일광견뢰도는 낮았다.
6. LP-DF 분말은 저장성이 우수하여 계절에 상관없이 견직물에 손쉽게 염색이 가능하며, 비슷한 색상을 얻기 위해 사용되는 생잎의 양이 훨씬 적어 경제적이면서 정량이 가능하므로 전통적인 생즙염색을 대체할 수 있는 유효한 방법임을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. ROA-2006-000-10441-0).

참고문헌

1. 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. Eng. Res.*, **71**, 315-320(1998).
2. 조경래, 문광희, 대안스님, "전통염색의 이해", 보광출판사, 부산, pp.245-254, 2000.
3. 이종남, "우리가 정말 알아야 할 천연염색", 현암사, 서울, pp.300-302, 2004.
4. I. M. Jung, Dyeing of silk fabrics with natural indigo extracted from *Polygonum tinctorium*, Ph.D. Thesis, Sungkyunkwan University, 1998.
5. J. Y. Kang, Natural indigo dyeing on protein fibers, Ph.D. thesis, Seoul National University, 2001.
6. Y. J. Park, J. G. Yun, H. G. Jang, and B. G. Heo, Effect of dyeing conditions on dyeing characteristics in silk during natural dyeing using the raw juice of indigo plants, *Korean J. Plant Res.*, **18**(3), 417-423(2005).
7. A. S. Kim, The study on the dyeing properties of natural dyeing: dyeing properties of cotton and silk fabrics by color solution extracted from leaf dyeing of indigo plant, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **7**, 16-24(1995).
8. 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), 249-257(2004).
9. I. M. Jung, S. W. Nam, and I. H. Kim, A study on the silk dyeing with natural indigo extracted from *Polygonum tinctorium*; on the fermentation dyeing, *Korean J. Seric. Sci.*, **40**(1), 78-85(1998).
10. J. Y. Kang and H. S. Ryu, Natural indigo dyeing on wool fibers(I), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**(4), 15-22(2001).
11. 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. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**(3), 16-24(2000).
12. 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).
13. T. Bechtold, A. Turcanu, S. Geissler, and E. Ganglberger, Process balance and product quality in the production of natural indigo from *Polygonum tinctorium Ait.* applying low-technology methods, *Bioresource Technology*, **81**, 171-177(2002).
14. 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.* Intern, *J. Systematic Bacteriology*, **49**, 1025-1031(1999).
15. S. K. Nicholson and P. John, The mechanism of bacterial indigo reduction, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **68**, 117-123(2005).
16. R. S. Blackburn and A. Harvey, Green chemistry methods in sulfur dyeing: Application of various reducing D-sugars and analysis of the importance of optimum redox potential, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4034-4039(2004).
17. A. Vuorema, P. John, M. Keskitalo, M.A. Kulandainathan, F. Marken, Electrochemical and sonoelectrochemical monitoring of indigo reduction by glucose, *Dyes and Pigments*, **76**, 542-549(2008).
18. A. Roessler, O. Dossenbach, and P. Rys, Electrocatalytic hydrogenation of indigo; Process optimization and scale-up in a flow cell, *J. Electrochemical Soc.*, **150**, D1-D5(2003).
19. A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach, W. Marte, P. Rys, Direct electrochemical reduction of Indigo, *Electrochimica Acta*, **47**, 1989-1995(2002).
20. T. Maugard, E. Enaud, A. de L. Sayette, P. Choisy, and M.D. Legoy, β -Glucosidase-catalyzed hydrolysis of indican from leaves of *Polygonum tinctorium*, *Biotechnol. Prog.*, **18**, 1104-

- 1108(2002).
21. P. Zou and H. L. Koh, Determination of indican, isatin, indirubin and indigotin in *Isatis indigotia* by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, **21**, 1239-1246(2007).
 22. C. O. Chichester, "The chemistry of plant pigments, Academic press", New York, pp.114-119, 1972.
 23. C. Socaciu, "Food colorants: chemical and functional properties", CRC press, Lincoln, p.31, 2007.
 24. E. R. Trotman, "Dyeing and chemical technology of textile fibers, 5th ed., Charles Griffin Co. Ltd., London", p.318, 1975.
 25. K. Son, Y. Shin, D. I. Yoo, H. Choi, and A. R. Cho, Effect of extraction solvents on color of the dyed fabrics with safflower red colorants, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **32**(3), 486-493(2008).
 26. 조경래, "규합총서에 나타난 전통염색법 해설", 한국학술정보(주), 파주, p.172, 2007.