

천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(II)

-양파껍질을 중심으로-

전 철[†]

(2003년 1월 10일 접수; 2003년 2월 5일 채택)

Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dye-stuffs(II)

-With a Focus on the Onion-peelings-

Cheol Jeon[†]

(Received on January 10, 2003; Accepted on February 5, 2003)

ABSTRACT

The objective of this study was to find in what color Korean handmade paper(Hanji) is dyed when it is dyed with a pigment extracted from waste onion peelings using different kinds of mordant, and how the paper is discolored and variety of strength under the condition of accelerated aging test. The results of this experiment are as follows.

1. Korean handmade paper was dyed in different colors according to the kinds of mordant. Mainly it was dyed in orange-brown, and sometimes in gold or khaki.
2. Korean handmade paper dyed was not discolored much, which suggests that the pigment is strong under the condition of aging.
3. As for durability, Korean handmade paper dyed in gold was strongest. Korean handmade paper, to which aluminum sulfate, iron sulfate or sodium dichromate was applied as mordant, had poor durability. Thus, these were not suitable as mordant.

Keywords: Hanji, dyed, onion peelings, mordant, aging, orange-brown, gold, khaki, discolored, durability

1. 서론

양파는 재배 기원이 가장 오래된 작물중의 하나로서

원산지는 중앙아시아이고 기원전 수 천년 전부터 이집트, 지중해, 유럽방면으로 전파되면서 식용으로 발달해 왔다. 특히, 매운 맛과 특이한 향기가 있어 조리용

• 본 연구는 2001년도 교내 학술연구비에 의해 수행되었음.

• 원광대학교 생명자원과학대학(College of Life Resources and Sciences, Won Kwang University, Iksan 570-749, Korea)

† 주저자(Corresponding author): E-mail : hanji@wonkwang.ac.kr

으로 많이 이용되고 있다.¹⁾ 껍질은 별다른 용도가 없어 오늘날은 음식 쓰레기와 함께 재활용되거나 버려지는 경우가 많아, 보다 생산적으로 이용할 수 있는 방안이 요구되어지고 있다. 북유럽에서는 양파 껍질을 이용해 모직물, 아마와 면포 등을 황색으로 염색해 왔다.²⁾ 이처럼 손쉽게 구할 수 있고 염색효과도 얻을 수 있어 천연염료 자원으로서의 조건을 충분히 갖추고 있다. 천연 염료는 인체나 환경에 유해하지 않고 그 색상은 특유하게 깊이가 있고 은은하며 안정된 색채감을 보여 주고³⁾ 매염제에 따라 여러 가지 색상으로 발색되는 다색성 염료⁴⁾가 주를 이루고 있다. 뿐만 아니라 리사이클 자원을 이용할 수도 있기 때문에 경제성이 있고, 항균성 등 약리작용을 가진 것이 많아 생약제로도 활용할 수 있는 장점이 있다.⁵⁾ 양파 껍질 역시 약리작용이 있어 홍분, 발한, 이뇨, 소화액 분비 및 촉진 등의 작용이 있다.⁶⁾

천연염색은 견뢰도가 떨어지고 염색방법이 번거롭다는 단점은 있으나 문화적 유산과 관계된 염색에서는 반드시 필요한 분야이고 그 가치를 충분히 인정받을 수 있다. 뿐만 아니라 적절한 매염제의 선택으로 다양한 색상을 피할 수 있으며 염색 방법에 따라서는 열화 현상을 최소화 할 수도 있다.

따라서 본 연구에서는 제 1보⁷⁾에 이어 문화적 유산인 우리의 한지에 버려지는 양파 껍질을 활용해 다양한 색상을 얻을 수 있는 방법을 찾고 열화와 내구성을 향상시킬 수 있는 염색 방법을 모색하여 각 종 염색 공예품 및 지류 문화재와 같은 문화적 유산을 보존, 보수하는데 유용하게 활용될 수 있는 천연 색상을 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시 염료 식물

백합과의 여러해살이 풀인 양파(*Allium capa* L.) 껍질을 이용했다.

2.1.2 공시한지

닥나무 인피섬유(백피)를 수산화나트륨으로 자숙하

고 차아염소산나트륨으로 표백, PAM(polyacrylamide)을 이용해 초지한 공예용 한지를 17.0×73.5 cm의 크기로 재단해 이용했다.

2.2 색소 추출 및 염색 방법

기건 중량 860 g의 양파 껍질을 증류수 2.2 l에 넣고 1시간 동안 자비해 색소를 추출했다. 그리고 상온 상태에서 pH를 측정하고 각각 2.3 항목과 같은 조건으로 매염제를 조제해 증매염 처리해 염색 했다.

2.3 매염제 조제

초산구리(copper acetate, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$), 아세트산철(iron acetate, $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), 탄산칼륨(potassium carbonate K_2CO_3), 황산알루미늄(aluminum sulfate, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), 황산제1철(iron sulfate, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 황산구리(copper sulfate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 중크롬 산나트륨(sodium dichromate, $Na_2Cr_2O_7$), 과망간산칼륨(potassium permanganate, $KMnO_4$), 염화칼슘(Calcium Chloride, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$) 등은 500 ml의 증류수에 포화용액을 만들어 사용하였고, 명반(alum, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$)은 증류수 200 ml를 자비한 후 명반 4.0 g을 용해시켜 사용했다. 실온에 방치해 두면 용기 바닥에 하얗게 침전되고 용액도 흐려지므로 사용할 때는 뜨거운 증류수를 부어 투명하게 용해시킨 후 사용했다

2.4 열화 시험

내후성 시험기인 Weather-o-meter(S3000, ATLAS, USA)를 이용해 온도 $50 \pm 2^\circ C$, 습도 16.2±0.1%, Xenon lamp power 1.5 kW의 조건에서 조사량(irradiance): $0.23 \pm 0.01 W/m^2$ 로 72시간동안 조사했다.

2.5 내구성 시험

건조기를 이용해 $105 \pm 2^\circ C$ 에서 72시간 동안 열화 처리한 후 내절강도를 측정했다.

2.6 색상 측정

하루동안 시료를 실온에서 음건한 후 조습조건($20 \pm 1^\circ\text{C}$, $65 \pm 5\%$)에서 염색한 한지를 분광측색계(JX-777, JUKI, Japan)를 이용해 Hunter L, a, b 값을 10회 반복 측정해, 이를 산술 평균했다. 그리고 그 해석은 전보⁷⁾에서와 같은 방법으로 실시했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양파 껍질 추출 염액의 pH에 따른 한지 염색의 열화 전·후의 색상변화

양파 껍질에서 추출한 염액을 매염제를 달리해 한지에 염색한 결과와 열화 처리후의 색상 변화 결과는 Table 1과 같다. 즉, 증류수로 양파 껍질에서 색소를 추출한 후 각 매염액을 혼합해 염액을 조성한 후 pH를 측정된 결과 4.01~6.68까지 약산성에서 약알칼리영역을 나타냈으며 염색된 주 색상은 황갈색이었으며 명반과 황산제1철의 경우만 각각 황금색과 카키색으로 염색되었다. 이를 색상별로 구분해 분석해보면 먼저, 황금색을 나타낸 명반의 경우 pH가 4.01로 가장 낮았다. 이는 산성영역에서 플라본(flavone)색소⁸⁾와 명반이 작용해 나타난 결과라고 생각된다. 이 황금색을 구체적으로 L, a, b 색 입체방식에 따라 해석해보면 72.84, +2.13, +42.11을 나타내 L값(명도), 72.84는 중상정도의 명도를 나타내 밝은 노란색을 나타내는 값(완전히 흰색은 L값이 100이고 완전히 검은 색은 L

값이 0으로 표시된다)이고 a의 경우 +a 값은 적색, -a 값은 녹색 기미가 있음을 나타내므로 a 값 +2.13은 -80~+100으로 표현되는 적색계열과 녹색계열의 내재 색상 중 +2.13 만큼의 미미한 적색 기미가 있음을 의미한다. 그리고 b 값 중 +b는 황색, -b는 청색 기미가 있음을 나타내므로 +b 값 +42.11은 -80~+70으로 표현되는 청색에서 황색 계열의 내재 색상 중 중간 이상인 +42.11 만큼의 황색 기미를 띠고 있음을 나타낸다. 즉 L +72.84, a +2.13, b +42.11의 값이 갖는 의미는 이 한지에 착색된 색상은 중상 정도의 명도를 나타내면서 적색기미를 미미하게 +2.13 만큼 띠면서, 중간 이상인 +42.11 만큼 황색을 갖고 있는 황금색임을 뜻하는 것이다. 이를 색의 삼축성을 중심으로 채도를 표현해 보면 9.406을 나타내, 맑고 선명한 느낌을 주는 황금색임을 알 수 있었다. 황산 제1철의 경우 카키색으로 염색되었는데 이는 철 성분과 양파 껍질의 갈색을 나타내는 플라본 색소가 pH 5.18 정도의 약산성 염액에서 반응해 나타난 색상이며 양파 껍질을 이용해 진한 색상을 얻을 수 있었던 매염제였다. 이 색상은 L, a, b 값이 73.06, +3.57, +31.01을 나타내었고 내재된 색상은 적색기미를 +3.57 만큼 미미하게 띠고 있으면서 황색 기미를 중간 이하인 +31.01 만큼 띠고 있으며 채도 8.316을 나타내는 카키색임을 알 수 있었다. 이외의 매염제에는 약간씩의 색상차를 보이면서 모두 황갈색을 나타냈는데 중크롬산나트륨을 매염제로 사용했을 때는 염액의 pH가 4.97을 나타내 명반 매염제와 같은 약산성을 나타냈지만 색상은 L, a, b 값이 71.59, +3.43, +37.67을 나타내 연한 황갈색이며 내재된 색상은 적색기미를 +3.43 만큼 미미하게 띠고 있으면서 황색 기미를 중간 정도인 +37.67 만큼

Table 1. Colors and decolorization of the Hanji using onion-peelings dye-stuffs

Mordant	pH	Color of ageing, before				Color of ageing, after				(ΔE)
		(L, a, b)		Chroma		(L, a, b)		Chroma		
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.68	72.78	+4.75	+29.88	8.322	75.31	+2.10	+36.73	8.812	6.47
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.09	69.85	+6.67	+35.53	3.652	78.97	+4.80	+26.19	7.872	6.38
K_2CO_3	5.94	72.52	+3.92	+44.57	9.848	75.54	+4.31	+31.37	8.595	6.91
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	5.50	46.23	-0.95	+24.52	7.137	74.51	+6.42	+30.14	8.551	8.87
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.18	73.06	+3.57	+31.01	8.316	54.02	+0.80	+20.03	6.454	8.10
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.16	74.10	+4.30	+31.74	8.499	78.00	+2.16	+37.92	8.953	7.90
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4.97	71.59	+3.43	+37.67	9.066	79.05	+5.57	+29.51	8.376	9.72
KMnO_4	4.42	66.32	+7.21	+28.33	8.431	78.48	+3.88	+29.67	8.191	5.80
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.27	74.62	+0.64	+58.66	10.890	75.02	+6.87	+33.12	8.944	8.02
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4.01	72.84	+2.13	+42.11	9.406	82.20	-0.95	+43.40	9.418	5.24

띠고, 채도 9.066을 보이는 황갈색임을 알 수 있었다. 염화칼슘을 매염제로 사용했을 때의 염액의 pH는 4.27로 마찬가지로 약산성을 나타냈으며 색상은 L, a, b값이 74.62, +0.64, +58.66을 나타내 역시 황갈색으로 볼 수 있었지만 내재된 색상은 적색기미를 +0.64 정도로 가장 미미하게 띠고 있었으며 황색 기미는 +58.66 만큼 띠고 있어 가장 높았다. 그리고 아세트산 철을 매염제로 사용했을 때의 염액의 pH는 4.56으로 약산성을 나타냈으며 색상은 L, a, b 값이 69.85, +6.67, +35.53을 나타내 약간 연한 황갈색인데 내재된 색상은 적색기미를 +6.67 정도를 나타내 약산성 영역에서는 가장 높은 적색기미를 나타냈으나 황색 기미는 +35.53을 나타내 가장 낮은 황색기미를 나타냈다. 황갈색 색상 중 황산 알루미늄을 매염제로 사용했을 때의 염액의 pH는 5.50으로 약산성을 나타냈으며 색상은 L, a, b 값이 46.23, -0.95, +24.52를 나타내 유일하게 미미한 녹색기미를 갖고 있으며 상대적으로 황색기미가 가장 적게 내재되어 있는 색상임을 알 수 있었다. 결론적으로 양파껍질은 명반을 매염제로 이용했을 때는 황금색을 얻을 수 있었으며 황산 제 1철을 매염제로 사용하면 카키색을 얻을 수 있었다. 그 외의 매염제는 황갈색의 색상을 얻을 수 있었다.

3.2 양파 껍질로 염색한 한지의 퇴색성

한지에 염색된 염료는 섬유와 함께 불가피하게 열화에 의해 퇴색될 수밖에 없기 때문에 퇴색성을 고려하지 않을 수 없다. 퇴색성을 파악하기 위해 2.6 항목의 조건으로 퇴색성을 파악한 결과(Table 1)는 다음과 같았다. 가장 퇴색도가 명반($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$)의 경우는 염색된 색상의 Hunter L, a, b 값이 72.84, +2.13, +42.11을 나타냈으나 72시간 열화 후 L, a, b 값이 82.20, -0.95, +43.40 값을 나타내 강제 열화 되면서 L 값이 9.36 만큼 증가해 본래의 황금색 보다 밝아지는 경향을 나타냈으며, a 값은 3.06 만큼 감소하면서 녹색 기미현상이 나타나는 경향을 보였다. 그리고 +b 값은 1.29 만큼 증가해 퇴색해가면서 황색기미가 증가하는 경향을 나타냈다. 전체적인 의미에서의 퇴색도 ΔE 값은 5.24를 나타내고, 채도에서도 9.406에서 9.418로 변해 거의 변화가 없는 것으로 나타나 명반을 매염제로 이용했을 때 양파 껍질은 가장 열화에 강한 색상을 얻을 수 있었음을 알 수 있었다. 이러한 원인은 강제 열화 조건이 아주 취약한 조건

이 아닌데도 원인이 있겠으나 양파 껍질의 색소가 적정 pH 조건에서 명반과 반응해 나타난 색소가 한지의 구성 섬유인 강인한 닥나무 인피섬유와 결합되었거나 닥섬유 세포벽에 침착되어 열화 조건에 대한 피해를 덜 받았던 것으로 생각되었다. 만약 한지가 섬유간의 결합이 불량하고 섬유가 약한 상태였다면 그 열화 정도는 심하게 나타났을 것으로 사료되었다. 그리고 중크롬산나트륨($Na_2Cr_2O_7$)을 매염제로 이용해 연한 황갈색으로 염색된 한지는 Hunter L, a, b 값이 71.59, +3.43, +37.67을 나타냈으나 72시간 열화 후 L, a, b 값이 79.05, +5.57, +29.51을 나타내 강제 열화 되면서 L 값이 7.46 만큼 증가해 본래의 연한 황갈색에 보다 더욱 밝아지는 경향을 나타냈으며, a 값은 2.14 만큼 증가하면서 적색 기미현상이 더욱 나타나는 경향을 보였다. 그리고 +b 값은 8.16 만큼 감소해, 퇴색해가면서 황색기미가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 양파 껍질의 색소가 중크롬산나트륨을 매염제로 이용했을 때는 착색도가 약간 떨어지는 경향을 나타냈으나 열화 측면에서는 우려할 만큼의 퇴색 현상은 나타나지 않았다. 따라서 양파껍질을 이용해 한지에 염색한 색상의 퇴색성 ΔE 값이 5.24~9.72의 범위를 나타내 불량한 퇴색성을 나타내지 않아 대체적으로 열화에 강한 색상들임을 알 수 있어 양파 껍질이 천연염료의 소재로서 적합하다는 것을 알 수 있었다.

3.3 양파 껍질로 염색한 한지의 내구성 변화

고온에서 염색한지의 내구성 변화를 알아보기 위해 2.5 항목과 같이 열화 시험을 실시한 후 그 변화를 내구성의 한 지표로 나타내는 강도 시험 중 내절강도를 이용해 그 경향을 살펴보면 Table 2와 같이 매염제에 따라 많은 차이를 나타내고 있다. 그 특징은 원지 상태에서 염색이 이루어지면 강도적 성질이 떨어지는 경향을 일률적으로 나타냈으며 그 정도는 매염제의 특성에 따라 16.25 % 감소에서부터 최대 69.58% 까지 감소하는 경향을 나타냈다. 그 이유는 매염제를 사용함으로써 섬유의 산화속도가 초기에 빠르게 나타났기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 염색 후 고온에서 72시간 처리한 후의 내절강도는 전체적으로 최하 4.48%에서 최고 19.79%의 감소를 보여 양파껍질로 염색한 한지는 높은 온도에서도 강한 내구성을 보이는 것으로 나타났다. 횡수 차가 가장 적은 명반을 매염제로 이용한

Table 2. Durability of the dyed Hanji with onion-peelings dye-stuffs

Mordant	Folding endurance Base sheet	Dyeing after		Ageing after	
		Times	Decreasing rate(%)	Times	Decreasing rate(%)
Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O		170	29.17	154	4.83
Fe(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O		176	26.67	164	6.82
K ₂ CO ₃		165	31.25	140	15.15
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O		85	64.58	73	14.12
FeSO ₄ · 7H ₂ O	240	96	60.00	77	19.79
CuSO ₄ · 5H ₂ O		150	37.50	131	12.67
Na ₂ Cr ₂ O ₇		73	69.58	65	10.96
KMnO ₄		190	20.83	179	5.79
CaCl ₂ · 6H ₂ O		148	38.33	126	14.86
K ₂ SO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₂ · 24H ₂ O		201	16.25	192	4.48

한지가 가장 저하율이 낮아 염색 후와 고온 열화 후에도 가장 낮은 저하율을 보여 열에 가장 안정하다고 볼 수 있었다. 가장 고온 열화에 약한 경향을 보인 중크롬산 나트륨 매염제를 이용해 염색한 한지는 원지에서 염색 후의 내절강도가 69.58%의 저하율을 보여 원지를 구성하고 있는 섬유들이 매염제의 영향을 받아 급격히 내절강도가 감소하는 경향을 나타내 단순한 양파 껍질에 의한 염색이 그 주 요인이 아니고 매염제에 의한 한지 구성 섬유의 손상이 원인이 된 것으로 생각되어 내구성을 고려한 매염제의 선택을 우선적으로 고려해야 할 대상임을 보여준 결과였다. 즉, 단순한 퇴색성만을 고려하게 되면 이용 시 문제점이 야기될 수 있다는 것이고 작업시에도 강도가 약해 응용의 한계점을 가져올 수 있으므로 반드시 내구성을 고려할 필요성이 있다는 것이다. 실제적으로 내절강도의 저하율과 공예용으로 이용시 작업에 어려움을 느낄 정도의 내절강도의 저하율은 원지의 60~70%정도가 저하되는 강도값임을 알 수 있었다. 따라서 매염제로 이용한 황산알루미늄, 황산제1철, 중크롬산나트륨은 퇴색성이 우수하다고 해도 매염제 선택의 고려 대상이 되어야 했다. 내구성이 향상되면 보존에 유리한 조건을 갖고 있다고 단편적으로는 말할 수 있으나 보존환경이 양호하지 못하면 그 특성을 살릴 수 없다. 즉, 온·습도와 함께 광선, 미생물 등 많은 요인들이 보존 환경의 인자로서 작용하고 있기 때문이다.

4. 결론

본 연구의 목적은 폐기 대상인 양파 껍질의 색소를

추출한 후 매염제 별로 한지에 염색했을 때, 어떠한 색상으로 염색되고, 한지에 착색된 색상은 강제 열화 조건에서 어떠한 양상으로 퇴색되어지고 강도변화가 나타나는지를 파악하는 것이다. 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있었다.

- 1) 한지에 착색된 색상은 매염제에 따라 달랐다. 주로 황갈색으로 착색되었고, 황금색, 카키색으로도 착색되었다.
- 2) 퇴색성은 심하지 않아 대체적으로 열화에 강한 색소임을 알 수 있었다.
- 3) 내구성은 황금색으로 염색된 한지가 가장 양호했고, 매염제 중 황산알루미늄, 황산제1철과 중크롬산나트륨은 내구성이 떨어져 매염제로는 적합하지 않았다.

인용문헌

1. 농원, 농업대사전, pp. 528-529, 출판사 농원, 서울(1985).
2. 조경래, 문광희, 대안스님, 전통염색의 이해, p290, 천광사, 부산(2000).
3. 정영옥, 밤껍질에서 추출되는 천연염료의 염색성 연구, pp. 83~91, 한국농촌생활과학회지: 8(2),(1997).
4. 김미경, 다색성 식물염료의 견뢰도 연구. 홍익대학교 대학원 석사학위논문,(1985).
5. 憑虛閣 李氏, 閨閣叢書, 鄭良婉 譯, pp. 145-156, 寶晉齋, 서울(1975).
6. 송영봉, 세계대백과사전 20, p.477, 한국교육문

- 회사, 서울(1994)
7. 전철, 진영문. 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(I), pp. 48~56, Journal of Korea TAPPI: 32(3), (2000)
8. 조경래, 천연염료와 염색, p261, 형설출판사, 서울(2000)