목재공학 37(4): 414~420, 2009
Mokchae Konghak 37(4): 414~420, 2009

오리나무 열매 추출물을 이용한 한지의 천연염색*1

최 태 호*2† · 유 승 일*2 · 이 상 현*2 · 정 희 원*2 · 양 은 정*3

Natural Dyeing of Hanji with *Alnus japonica* Fruit Extractive*1

Tae-Ho Choi*2† · Seung-Il Yoo*2 · Sang-Hyun Lee*2 · Hee-Won Jeong*2 · Eun-Jung Yang*3

요 약

오리나무 열매 추출물을 사용하여 한지를 염색하여 매염제, 염액의 농도, 염색보조제가 색한지의 색과 염착량, 광견뢰도에 미치는 영향을 조사하였다. 제조한 색한지는 갈색을 나타냈으며 매염제를 사용하면 염화철과 초산구리의 경우 염착량이 증가하였고, 명반과 염화철 매염의 경우 a*와 b* 값이 조금 줄어드는 것을 볼 수 있었으나 변화 크기는 작았다. 염액의 농도가 증가하면 염착량이 증가하였고 L* 값은 작아져서 색이 약간 어두워지고, b* 값은 커져서 노란색을 더 많이 띠었다. 염착제를 사용하면 염색성이 크게 향상되며 명반과 초산구리 매염한 경우보다 무매염과 염화철 매염한 한지에서 염색성의 향상이 더 컸다. 가속열화시험 결과 염착제를 사용한 색한지의 퇴색정도가 무처리 색한지보다 더 컸는데, 그 중 초산구리 매염을 한 색한지의 퇴색이 가장 작았다.

ABSTRACT

We dyed traditional Korean hand-made papers (Hanji) with colorants extracted from fruits of *Alnus japonica* to investigate the effect of various dyeing factors (mordant, dye concentration and dyeing assistant) on colors, K/S values and light fastness of the dyed Hanji. The dyed hanji had brown color. The K/S value of dyed Hanji was increased by mordanting with alum and copper acetate. a* and b* value of dyed Hanji was decreased slightly by mordanting with alum and Iron(Ⅱ) chloride. The K/S value and b* of dyed Hanji increased with increasing concentration of dye,

* 1 접수 2009년 6월 9일, 채택 2009년 6월 28일
* 2 충북대학교 농업생명환경대학 임산공학과. Dept. of Forest Products, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
* 3 충북대학교 대학원 문화재과학과, Department of Cultural Heritage Science, Chungbuk National University. Cheongju 361-763, Korea
† 주저자(corresponding author) : 최태호(e-mail: tchoi@cbnu.ac.kr)

but L* value of dyed Hanji decreased. The K/S value of dyed Hanji was also increased by fixing agent. When Hanji was mordanted with Iron(Ⅱ) chloride and was not mordanted, use of fixing agent resulted in greater increase of K/S value. Use of fixing agent resulted in poor light fastness. When fixing agent was used, mordanting with copper acetate resulted in smaller color difference than mordanting with alum after aging test.

Keywords: Hanji, natural dyeing, mordant, Korean traditional hand-made paper, alder, extractive

1. 서 론

오리나무(*Alnus japonica*)는 자작나무과의 낙엽교목으로 한국, 일본, 중국 등에 분포하고 산야와 습한 땅에서 잘 자라는데 옛부터 열매를 염색재료로 이용하여 갈색과 흑색을 내는데 사용되어 왔다(남, 2000). 현재에도 오리나무 열매는 염색재료로 널리 사용되고 있으며 특히 지류문화재를 수리 복원할 때 사용하는 한지인 배접지에 염색하여 고색을 내기 위해 사용되고 있다(송 등, 1998). 이러한 천연염색은 주로 장인들의 경험에 의존하고 있어서 객관적인 교육이 어렵고, 재현성을 유지하기 어려운 한계가 있어서 최근 과학적으로 계량화, 표준화하는 연구가 진행되어 왔다. 오리나무 열매에 관한 기존의 과학적 연구로 최 등(1998)과 손 등(2002)은 사방오리나무 열매에 대한 실험을 하여 추출물의 성분이 가수분해형 탄닌임을 보고하였고, 견과 면에 대하여 열매의 채취시기, pH 등의 염색조건이 염색물의 색상 및 견뢰도에 미치는 영향을 살펴보았다. 그러나 사방오리나무는 일본원산으로 1940년경 도입하여 전국에 사방용으로 많이 식재하여온 나무로 우리나라 전통염료라고 할 수 는 없고, 염색 후의 색이 오리나무 열매와는 다르게 청색을 띠는 갈색을 나타내는 것이 보고되어 있다(山崎, 1985).

한지는 닥나무의 인피섬유로 만들어지며 그 구성성분인 셀룰로오스는 견이나 양모에 비해 염색성이 떨어지고 찢어지기 쉬워서 자유롭게 가공하기 어렵기 때문에 한지의 천연 염색을 위한 몇 가지 연구들이 진행되었다. 최(2006)는 콩즙, 키토산, 탈지분유와 같은 염색보조제를 사용하여 한지의 염색성을 향상시키려는 연구를 하였고, 전 등(2006)은 닥펄프에 최적 염색 조건을 찾으려는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 전통염료인 오리나무 열매의 추출물로 염색한 색한지의 색상과 광열화 특성에 대하여 염색보조제 및 몇 가지 염색 변수들이 미치는 영향을 계량화하여 제시하고자 한다. 이러한 실험자료는 고풍스러운 느낌의 갈색 색한지 및 문화재 보수용 색한지 제조를 위한 유용한 기초자료가 될 수 있으리라 생각된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시한지는 안동한지에서 국산닥 표백 펄프를 이용하여 외발 초지한 평량 35 g/m^{2}인 한지를 구입하여 20 cm × 20 cm 크기로 재단하여 사용하였다. 공시염재는 충북 청주시 용암동에서 2008년 11월경에 채취한 오리나무(*Alnus japonica*)의 열매를 분쇄기로 갈아 사용하였다.

2.2. 색소추출

분쇄한 건조 오리나무 열매 500 g을 순환식 무압력 추출기에 증류수 5 ℓ와 함께 넣고 100°C에서 1시간동안 추출하였다. 동일한 방법으로 1회 더 추출하여, 1~2회 추출한 염액을 혼합하여 교반한 후 총액 10 ℓ를 만들었다. 얻은 염액은 rotary evaporator (EYELA NE series)로 농축하고, 동결 건조기(EYELA Freeze dryer FD-5N)를 사용하여 24시간 동결 건조하여 분말화하였다.

2.3. 매염제 제조

2.3.1. 염화철

염화철[$FeCl_2$, Iron(Ⅱ) chloride · nHydrate, Extra Pure, Junsei Chem.]을 증류수에 0.5%로 녹여서 사용하였다.

2.3.2. 명반

명반[$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 가리명반 12수, 1급, 동양제철화학]을 증류수에 0.5%로 녹여서 사용하였다.

2.3.3. 초산구리

초산구리[$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Copper Acetate monohydrate, Extra Pure, Junsei Chem.]을 증류수에 0.5%로 녹여서 사용하였다.

2.4. 염색 방법

염료량 20%, 60%, 100% o.w.f. 농도에 대해서 준비한 한지를 염색용기(스테인레스 스틸, 5 cm × 30 cm × 33 cm)에서 선매염법으로 매염액에는 10분, 염액에는 30분 간 담그는 방법으로 염색하였고, 욕비 1 : 80의 조건으로 실온에서 염색하였다. 염색한 한지는 철판에 붙여 1일 동안 자연 건조시켰다. 염착제(Kemira사의 Retaminol)는 0.3% 농도로 30분 간 한지를 침지한 후 위와 같은 방법으로 염색하였다.

2.5. 색상 측정

Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 따른 L^*, a^*, b^* 값과 Munsell H V/C, minimum wavelength, 반사율을 측정하였다.

염착량(K/S) 값은 최소반사파장(Minimun wavelength)에서의 반사율 R값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

$K/S = (1 - R)^2/2R$, R은 염색물의 반사율, K는 염색물의 흡광계수, S는 염색물의 산란계수.

2.6. 자외-가시광선 흡수 스펙트럼 측정

분말화한 오리나무 열매 추출물을 증류수에 0.004% (w/w) 농도로 녹여서 만든 용액을 Biochrom Libra S12 자외-가시광선 분광광도계로 200 nm ~ 700 nm 파장범위에서 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2.7. 가속 열화 시험

UVA-340 lamp를 사용한 가속열화시험기(QUV/SE)를 이용하여 온도 60°C, 포화습도상태, 자외선 조사량 0.77 $W/m^2/nm$의 조건으로 염색한 한지를 24시간, 48시간, 72시간 가속 열화 시킨 후 색상을 측정하여 견뢰도를 분석하였다. CIE LAB 색공간에서의 색차(ΔE)값은 다음의 식에 의거하여 계산하였다.

$$\triangle E = \{(\triangle L)^2+(\triangle a)^2+(\triangle b)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출물의 자외-가시광 흡수 스펙트럼

탄닌은 다가 페놀을 기본 구조로 하는 혼합물로 분자량 600~2,000 정도의 복잡한 수용성 화합물로 알려져 있는데(설 등, 1995), 이러한 방향족 화합물들의 자외-가시광 흡수 스펙트럼은 벤젠과 유사한 피크들을 가지게 된다. 벤젠은 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하는 3가지 흡수피크를 가지는데, 184 nm에서 가장 강한 흡수 피크를 가지며, 중간정도의 흡수 피크(E_2 흡수대)를 204 nm에서 가지며, 가장 약한 피크(B 흡수대)를 256 nm에서 가지게 되는데, 벤젠에 OH기가 붙은 페놀의 경우 스펙트럼이 장파장대로 이동하여 E_2 흡수대가 211 nm, B 흡수대가 270 nm에 나타난다고 알려져 있다(Skoog *et al.*, 1998). Fig. 1에 오리나무 열매 추출물 수용액의 자외-가시광 흡수 스펙트럼을 나타내었는데, 2개의 흡수 피크가 202 nm (흡광도 1.98)와 276 nm (흡광도 0.59)에 나타났다. 흡수파장이 용매의 종류와 다른 치환체의 존재에 의하여 조금 이동한다는 사실을 고려한다면 202 nm의

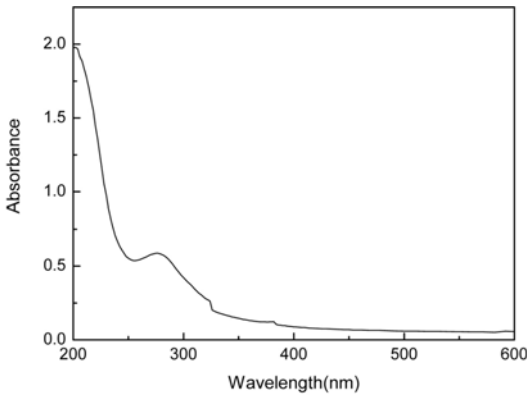

Fig. 1. UV-VIS absorption spectrum of *Alnus japonica* fruit extractive.

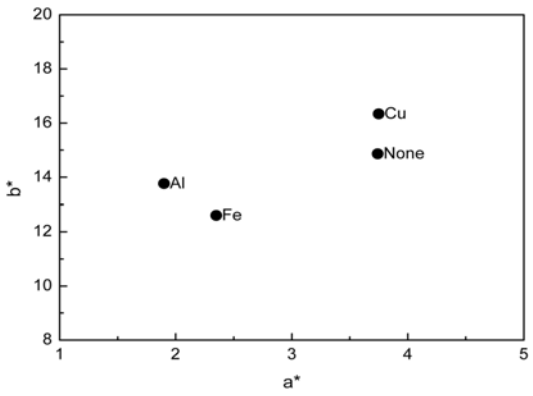

Fig. 2. Effect of mordants on a*, b* values of dyed Hanji.

Table 1. Color changes of the Hanji dyed with alder fruit extractive

Mordant	Dye concentration (% o.w.f.)	L*	a*	b*	Munsell	K/S
Control	20	75.42	0.48	7.38	2.8Y 7.4/1.0	0.54
	60	72.88	2.50	11.87	0.6Y 7.2/1.8	0.88
	100	70.60	3.74	14.86	0.3Y 6.9/2.3	1.22
Al	20	75.96	0.26	9.87	3.6Y 7.5/1.3	0.62
	60	74.34	1.02	13.20	2.7Y 7.3/1.8	0.88
	100	71.43	1.90	13.76	1.8Y 7.0/2.0	1.09
Cu	20	72.48	1.03	9.98	2.4Y 7.1/1.4	0.73
	60	70.69	2.76	15.20	1.3Y 7.0/2.3	1.16
	100	68.11	3.75	16.34	0.7Y 6.7/2.5	1.51
Fe	20	72.19	0.02	6.74	4.0Y 7.1/0.9	0.66
	60	69.50	1.00	9.65	2.2Y 6.8/1.4	0.97
	100	65.10	2.35	12.61	1.1Y 6.4/1.9	1.54

피크를 E_2 흡수대, 276 nm의 피크를 B 흡수대로 볼 수 있으며 페놀구조를 포함하는 물질의 스펙트럼이라고 추측할 수 있다. 설 등(1995)이 보고한 탄닌의 흡수 스펙트럼도 본 실험 결과처럼 2개의 흡수 피크를 가진다. 최 등(1998)이 보고한 사방오리나무 추출물의 스펙트럼은 본 실험의 결과와 다르게 270 nm 부근에서 하나의 흡수 피크를 보이는데, 270 nm 이하에서 갑자기 흡광도가 0 부근으로 줄어드는 것으로 보아 270 nm 이하의 흡광도를 제대로 얻지 못하였거나 사방오리나무 추출물의 경우 오리나무 추출물과 다른 구조의 화합물일 것으로 생각된다.

3.2. 매염제의 영향

염화철, 명반, 초산구리 매염제로 선매염 후 오리나무 추출물로 염색한 한지에 대하여 Table 1에 색차 측정 결과를 나타내었다. 매염을 해 주면 염화철과 초산구리의 경우 염착량이 증가하였으나, 명반의

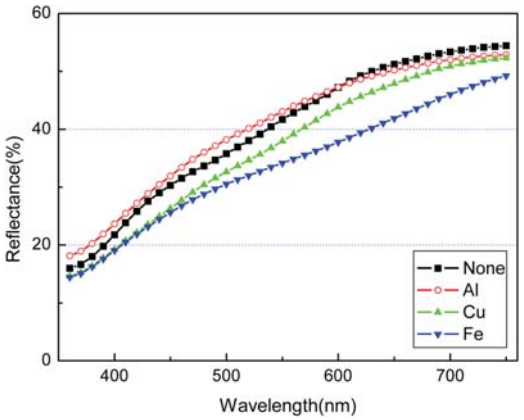

Fig. 3. Effect of pre-mordant on reflectance spectra of dyed Hanji.

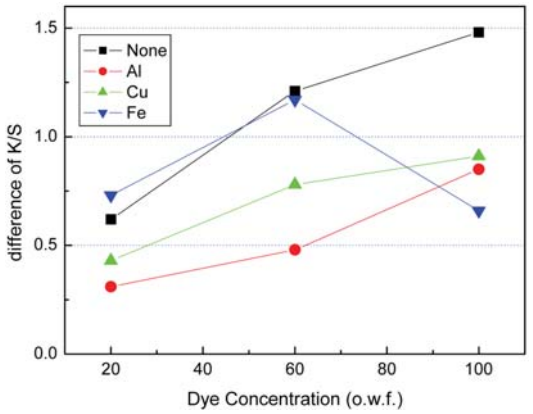

Fig. 4. Effect of dyeing assistant on K/S value of dyed Hanji.

Table 2. The color of the Hanji dyed with alder fruit extractive and dyeing assistant

Mordant	Dye concentration (% o.w.f.)	L*	a*	b*	Munsell	K/S
Control	20	69.69	4.36	13.49	9.4YR 6.9/2.1	1.16
	60	64.42	7.28	18.4	8.7YR 6.4/3.1	2.09
	100	62.5	8.84	20.95	8.3YR 6.1/3.6	2.7
Al	20	72.09	1.41	12.32	2.3Y 7.0/1.6	0.93
	60	69.9	2.74	15.92	1.5Y 6.9/2.3	1.36
	100	66.69	4.33	18.57	0.8Y 6.5/2.8	1.94
Cu	20	69.9	1.89	15.04	2.4Y 6.8/2.1	1.16
	60	66.27	3.9	19.5	1.5Y 6.5/2.8	1.94
	100	64.46	4.91	21.2	1.0Y 6.3/3.2	2.42
Fe	20	61.35	1.45	6.57	0.6Y 6.0/1.0	1.39
	60	57.71	2.45	9.8	0.5Y 5.7/1.5	2.14
	100	57.31	2.73	9.85	10.0YR 5.6/1.6	2.2

경우 염착량이 증가하지 않았다. Fig. 2에는 매염제에 따른 a*와 b* 값을 나타내었는데 명반과 염화철 매염의 경우 a* 와 b* 값이 조금 줄어드는 것을 볼 수 있었으나 그 변화값은 작았다. Fig. 3에는 매염제에 따른 색한지의 반사 스펙트럼을 나타내었다. 특정한 흡수 피크를 보이지는 않았고 파장이 짧아질수 록 빛을 더 많이 흡수하였다. 명반과 초산구리 매염한 것은 무매염한 것과 유사한 반사스펙트럼의 모습을 보이나 철매염의 경우 500 nm~700 nm 파장 범위에서 흡수가 약간 증가하는 모습을 보인다.

3.3. 염액 농도의 영향

염액농도는 20%에서 100%로 증가할 때 무매염과 매염시에 모두 염착량이 증가하는 것을 Table 1에서 알 수 있다. 농도가 증가할수록 L* 값은 작아져서 색이 약간 어두워지고, b* 값은 커져서 노란색을 더 많이 띠게 된다.

Table 3. Color difference of dyed Hanji after accelerated aging test

Mordant	Dye concentration (% o.w.f.)	△E					
		None			Dyeing assistant		
		24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
None	20	0.44	2.29	3.38	5.00	8.41	10.49
	60	1.03	1.88	3.35	1.48	4.38	6.84
	100	0.87	0.61	1.82	2.59	5.56	8.42
Al	20	3.38	4.75	6.20	1.07	4.61	6.80
	60	1.46	2.69	4.47	1.03	2.71	5.13
	100	1.61	1.38	3.16	0.87	2.34	4.52
Cu	20	2.64	4.54	5.78	0.58	3.95	5.22
	60	0.51	1.70	3.81	1.63	1.73	3.21
	100	0.44	0.61	2.27	2.35	1.54	2.66
Fe	20	2.58	4.61	5.13	3.69	7.12	7.99
	60	2.23	4.26	4.51	1.95	5.03	6.27
	100	2.30	3.67	5.10	1.53	4.30	5.31

3.4. 염색 보조제의 영향

한지의 염색성을 향상시키기 위해 염색보조제로 상업화된 염착제를 사용하여 염색한 색한지의 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 염착제를 사용하면 염착량이 크게 향상됨을 알 수 있다. Fig. 4에는 염착제 사용 전후의 염착량의 차이를 나타내었는데, 염화철 매염제의 경우를 제외하면 20~100%의 범위에서는 염료의 농도가 증가할 수 록 염착제의 염색향상 효과가 더 커졌다. 그리고 명반과 초산구리 매염한 경우보다 무매염과 염화철 매염한 한지에서 염색성의 향상이 더 컸다. 이러한 염색성의 향상은 염착제로 사용한 양이온성 고분자화합물이 염료와의 결합성 향상에 기여했기 때문이라 판단된다.

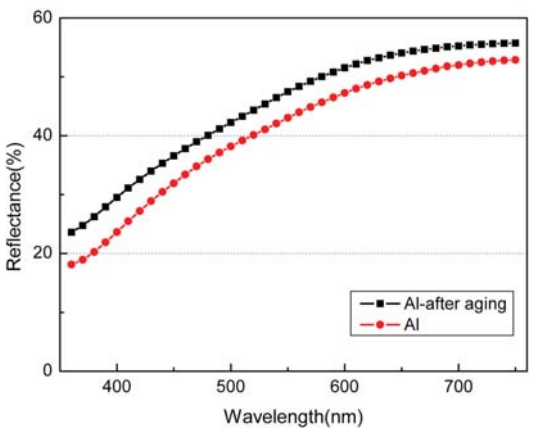

Fig. 5. Effect of aging test on reflectance spectra of dyed Hanji.

3.5. 가속열화 시험 결과

색한지의 가속열화시험 결과를 Table 3 에 나타내었다. 염색 보조제를 사용한 색한지의 퇴색정도가 처리하지 않은 색한지보다 더 컸는데, 그 중 초산구리 매염을 한 색한지의 색차가 가장 작았다. 염액의 농도가 진해질수록 가속열화에 의한 색차값은 줄어드는 경향을 보였다. Fig. 5에는 염색보조제 처리하지 않고 명반 매염하여 제조한 색한지에 대하여 열화시험 후 반사 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 전체 파장 영역에서 반사율 값이 열화시험 후에 증가하는 것을 알 수 있고, 다른 매염을 한 색한지도 비슷한 경향을 보인다.

4. 결 론

전통염료 중의 하나인 오리나무 열매 추출물을 사용하여 매염제 및 염액의 농도를 변화시키며 실온에서 한지를 염색하고, 색한지의 가속열화시험을 수행하여 광열화 특성을 조사하였다. 또한 염색성 향상을 위하여 상업화된 염착제를 염색보조제로 사용하여 실험하였다. 오리나무 열매 추출물로 염색한 한지는 갈색계통의 색을 나타내었고, 매염제를 사용하면 염화철과 초산구리의 경우 염착량이 증가하였고, 명반과 염화철 매염의 경우 a*와 b* 값이 조금 줄어드는 것을 볼 수 있었으나 변화 크기는 작았다. 염액의 농도가 증가하면 염착량이 증가하였고 L* 값은 작아져서 색이 약간 어두워지고, b* 값은 커져서 노란색을 더 많이 띠었다. 염착제를 사용하면 염착량이 크게 향상되며 명반과 초산구리 매염한 색한지보다 무매염 색한지와 염화철 매염한 색한지에서 염색성의 향상이 더 컸다. 가속열화시험 결과 염착제를 사용한 색한지의 퇴색정도가 무처리 색한지보다 더 컸는데, 그 중 초산구리 매염을 한 색한지의 퇴색이 가장 작았고, 염액의 농도가 진해질수록 가속열화에 의한 색차 값은 줄어드는 경향을 보였다.

사 사

이 논문은 2006년도 정부의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2006-000-10439-0).

참 고 문 헌

1. 남성우. 2000. 천연염색의 이론과 실제(1). 보성문화사. pp. 38~39.
2. 설정화, 최석철, 조경래. 1995. 견의 탄닌처리에 관한 연구(Ⅲ)-축합형 탄닌과 가수분해형 탄닌의 비교-. 한국염색가공학회지. 7(3): 60~67.
3. 손보현, 장지혜. 2002. 오리나무 열매 추출물에 의한 견직물의 염색성 연구. 대한가정학회지. 40(12): 109~118.
4. 송정주, 한종철. 1998. 견본 회화의 1차 배접. 호암미술관 보존과학연구. 41~50.
5. 전철, 안영환, 전홍자. 2006. 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(Ⅳ)-정향나무를 중심으로-. 펄프종이기술. 38(3): 66~71.
6. 최석철, 김미숙. 1998. 오리나무 열매 추출액에 의한 견 및 면의 염색성. 한국섬유공학회지. 35(3): 161~173.
7. 최태호. 2006. 전통한지의 천연염색 특성. 목재공학. 34(3): 90~98.
8. 山崎青樹. 1985. 草木染 染料植物図鑑. 美術出版社. pp. 182~183, 224~225.
9. Skoog, D. A., F. J. Holler, and T. A. Nieman. 1998. Principles of Instrumental Analysis 5th Edition. Harcourt Brace & Company. pp. 334~335.