Journal of Korea TAPPI
Vol. 41. No. 2, 2009
Printed in Korea

안개나무 추출물을 이용한 한지의 천연염색 특성

이상현 · 유승일 · 최태호†

(2009년 4월 22일 접수:2009년 5월 29일 채택)

Natural Dyeing Characteristics of Korean Traditional Paper with Smoke Tree (*Cotinus coggygria* Scop)

Sang-Hyun Lee, Seung-Il Yoo, and Tae-Ho Choi†

(Received April 22, 2009: Accepted May 29, 2009)

ABSTRACT

The purpose of this study was to estimate natural dyeing properties of Korean traditional paper (Hanji). We dyed the Korean traditional paper with dyestuff which extracted from wood meal of *Cotinus coggygria* Scop (smoke tree) using hot-water, ethanol and K_2CO_3 solution. As mordants, 0.5% of $AlK(SO_4)_2$, $FeCl_2$, and $CuCH_3(COO)_2$ solution were used respectively. The color of dyed Hanji mainly depended on not the methods of extraction but the kinds of mordant. The dyed Hanji mordant with $AlK(SO_4)_2$ colored vivid yellow, $FeCl_2$ colored dark olive, and $CuCH_3(COO)_2$ colored brown and/or orange. The dyed Hanji with hot-water extractive had the highest K/S value and ethanol and K_2CO_3 solution extractives were followed. The K/S value of dyed Hanji mordant with $AlK(SO_4)_2$ was higher than that of $FeCl_2$ and $CuCH_3(COO)_2$. The dyeing effectiveness of after-mordanting method was superior to the others but sim-mordanting method was the worst.

Keywords *: Hanji, Korean traditional paper, natural dye, Cotinus coggygria, mordant dyestuff, extractive*

1. 서 론

천연염색이란 자연 속에서 채취한 꽃, 나무, 풀, 흙, 벌레, 조개 등의 자연 염료로 염색하는 것을 말한다.[1)] 인류문명과 같이 시작한 천연염색은 생산량의 한정, 염색물의 견뢰도 불량, 염색 시 얼룩 생성의 용이 등과 같은 문제점으로 인해 화학염료가 발명되면서 점차 쇠퇴되었다. 그러나 천연염료로 염색한 염색물은 합성염료로 염색한 염색물에 비하여 그 색상이 자연스럽고 우아하며, 염색 재료 대부분 한약재인 것이 많아

• 충북대학교 목재·종이과학과 (Dept. of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea)
† 교신저자(Corresponding Author): E-mail; tchoi@cbnu.ac.kr

약리 효과를 갖는 것이 많고, 최근 대두되고 있는 공해 문제 해소에도 많은 장점을 가지고 있어 이에 대한 관심이 점차 높아지고 있다.[2)]

특히 식물의 각 부위는 다양한 종류의 색소를 함유하고 있어 식물에서 얻어지는 색은 복합색소라고 할 수 있다. 이것이 식물염료의 가장 큰 장점으로 식물체의 동일한 부분에서 채취된 염료라도 매염제의 종류에 따라 다양한 색상을 낼 수 있다.[3)]

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 꾀할 수 있으며 염색 방법에 따라서는 열화 현상을 최소화 할 수도 있다.[4)]

천연 염료를 이용한 한지의 천연염색에 관한 연구로는 염색보조제를 활용한 한지의 염색성 향상에 관한 연구[6)], 회화나무 칩 및 몇 가지 전통염료를 사용한 한지의 염색특성과 퇴색도에 관한 연구[7)], 치자를 사용한 한지 염색 표준화 및 재현에 관련된 연구[8)], 닥 펄프 염색 연구[9)] 등을 들 수 있다. 그러나 이들 연구는 주로 기존의 잘 알려진 염료를 활용한 염색관련 연구이며 새로운 염료에 대한 연구는 현재 미미한 실정일 뿐만 아니라 새로운 염료에 대한 추출법과 매염법, 염색법등의 연구 또한 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 새로운 염료자원의 발굴을 위해 안개나무(*Cotinus coggygria* Scop)의 목질부를 염재로 사용하였다. 안개나무는 옻나무과의 낙엽활엽관목으로 중국 및 히말라야가 원산지이며, 양지바른 곳에서 잘 자라며 공해가 심한 곳에서도 잘 자란다. 6-7월에 피는 꽃이 마치 안개를 연상시킬 만큼 뭉게뭉게 피는 것이 특징이다. 이식이 쉬우며 추위와 병충해에 강해 전국에서 재배가 가능한 관상수로 조경수로도 이용된다. 본 연구에서는 안개나무 목질부를 분말화한 후 추출방법 및 매염제의 종류를 달리하여 한지를 염색하고, 추출방법과 매염제가 한지의 염색성 및 염색특성에 미치는 영향을 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용된 안개나무(*Cotinus coggygria*)는 2004년 9월 중순경에 채취하여 음건하고, 목질부를 분쇄기를 이용 20 mesh 목분으로 제조하여 공시재로 사용하였다. 염색용 공시한지는 경상북도 안동한지에서 국산닥 백피로 제조한 쌍발초지, 평량 33 g/m^{2}의 한지를 구입하여 20 cm × 20 cm로 잘라 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 색소추출

염료의 열수추출은 목분 500 g을 순환식 무압력 추출기에 증류수 5 L와 함께 넣고 100℃에서 1시간동안 추출하였다. 동일한 방법으로 1회 반복 추출하고, 얻어진 1-2회 추출한 염액을 혼합하여 200 mesh 체로 여과한 후 총액이 10 L가 되게 하였다. 얻어진 염액을 Rotary evaporator (EYELA, NE-2001)로 농축한 다음, 동결건조기 (EYELA, FD-5N)로 분말화 후, 시료로 사용하였다.

염료의 알칼리 추출은 pH 11로 조절한 K_2CO_3 수용액 2 L에 목분 200 g을 침지하여 40℃ 항온수조에서 2시간 추출하였다. 동일한 방법으로 1회 반복 추출하여 얻어진 염액을 혼합한 후 총 액량이 4 L가 되게 하고 열수추출과 동일한 방법으로 분말화하여 사용하였다.

에탄올 추출은 목분 200 g을 에탄올 2 L로 4시간씩 2회 반복 추출하여 총 4 L가 되게 하고 열수추출과 동일한 방법으로 분말화하여 사용하였다.

2.2.2 매염제의 제조

매염제로는 초산구리[$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 1급 시약], 염화제1철($FeCl_2 \cdot nH_2O$, 1급시약) 및 칼륨명반[$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]을 증류수에 용해한 0.5% 수용액을 사용하였다.

2.2.3 염색방법

염료양은 o.w.f(on the weight of fabric) 100%, 욕비는 1:80으로 하여 염색액을 제조하고 각각의 매염제로 10분간 선매염, 동시매염 및 후매염을 실시하였다. 염색은 30분간 침염을 실시하고 염색이 끝난 한지는 철판에 붙여 1일 동안 실온에서 건조시켰다.

2.2.4 염색특성 분석

염색한 한지의 표면색은 Color-eye 7000A 분광

광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 의거 L*, a*, b* 값과 X, Y, Z의 3자극치와 Munsell H V/C, 반사율을 측정하였다.

염료의 염착량(K/S) 값은 최대흡수파장에서 표면반사율 R값을 이용하여, 다음의 Kubelka-Munk식에 의해 K/S 값을 구하였다.

$$K/S=(1-R)^2/2R,$$

R: 염색물의 반사율, K: 염색물의 흡광계수, S: 염색물의 산란계수.

3. 결과 및 고찰

3.1 한지의 색상

먼셀계 색상은 색의 종류 색상(Hue), 밝기의 종류 명도(Value), 회색이 섞인 정도인 채도(Chroma)를 유채색인 경우, 색상 명도/채도(H V/C)로 나타낸다. 빨강(R), 노랑(Y), 녹색(G), 파랑(B), 보라(P)의 5가지와 각각의 중간색, 주황(YR), 연두(GY), 청록(BG), 남색(PB), 자주(RP)를 택하여 총 10가지를 기본색으로 지정하였다. 그리고 명도는 이상적인 검정을 0, 이상적인 흰색을 10으로 하고 그 사이를 밝기 감각에 따라 등간격으로 9단계로 구분하였다. 채도는 무채색을 0으로 하여 채도의 시감에 따른 등간격의 증가에 따라 채도 값이 증가하며 그 색상에서 가장 순수한 색의 채도 값이 최대가 된다. 각 색상의 채도단계는 색상에 따라 다르게 만들어지며 5R 이 14단계로 가장 많고, 파랑이 8단계로 가장 적다.[5)]

L*, a*, b* 색공간 (CIE Lab)은 색소 산업분야와 페인트, 종이, 플라스틱, 직물과 같은 것들에서의 색 오차와 작은 색 차이들을 표현할 필요에 의해 생겨났으며, 현재 물체의 색을 측정할 때 가장 많이 사용되고 있다. 보다 인간의 감성에 접근하기 위해 인간이 색채를 감지하는 Yellow에서 Blue, Green에서 Red 간의 반대색설에 기초한 것이다. 이 색표계의 특징은 조색을 하거나 색채의 오차를 알기 쉬우며 색채의 변환방향을 쉽게 짐작할 수 있으며, 또한 Munsell 시스템과 호환되는 수식도 있다. L*는 명도를 나타내며, a*는 Red에서 Green까지의 색영역을,

Table 1. The color of natural dyeing Hanjis with smoke tree extractives

Extraction	Mordant		L*	a*	b*	X	Y	Z	Munsell		K/S
Hot water	Control		67.18	-0.48	41.49	34.82	36.87	14.20	5.8Y	6.6/5.7	7.68
	Pre	Al	68.02	1.74	43.77	36.55	38.00	13.86	4.8Y	6.7/6.1	7.58
		Cu	62.42	9.18	40.29	31.74	30.89	11.47	1.1Y	6.2/6.2	7.85
		Fe	48.67	-0.45	22.07	16.35	17.33	9.59	6.0Y	4.8/3.0	9.09
	Sim	Al	67.31	4.81	47.60	36.55	37.05	11.88	3.9Y	6.7/6.9	8.13
		Cu	57.03	20.55	29.64	28.61	24.96	11.97	4.6YR	5.6/6.3	3.70
		Fe	46.96	-1.00	17.35	14.99	15.99	10.18	7.1Y	4.6/2.4	6.27
	After	Al	62.49	10.46	48.97	32.19	30.99	8.64	1.8Y	6.2/7.5	9.82
		Cu	40.54	18.58	22.88	13.69	11.58	5.57	3.8YR	4.0/5.1	8.97
		Fe	39.45	0.25	14.74	10.39	10.92	7.09	5.7Y	3.9/2.1	8.72
K_2CO_3	Control		65.62	9.62	34.59	35.81	34.83	16.03	0.6Y	6.5/5.5	3.28
	After	Al	68.17	7.10	31.29	38.39	38.20	19.78	1.6Y	6.8/4.8	2.64
		Cu	54.40	19.88	27.74	25.64	22.35	11.01	4.5YR	5.4/5.9	4.14
		Fe	47.05	2.92	14.86	15.72	16.06	11.09	2.5Y	4.6/2.2	4.21
Ethanol	Control		67.42	3.16	56.19	36.19	37.19	9.02	4.7Y	6.7/7.9	1.21
	After	Al	66.97	11.31	51.68	38.08	36.59	10.23	1.7Y	6.7/8.0	8.17
		Cu	55.28	23.45	32.74	27.43	23.20	9.83	4.3YR	5.5/7.0	4.87
		Fe	49.03	-0.11	20.44	16.69	17.62	10.34	6.2Y	4.8/2.9	5.43

Pre : pre-mordanting; Sim : simultaneous mordanting; After : after mordanting

b*는 Yellow에서 Blue까지의 색영역을 표시한다.[5)]

안개나무의 목분을 열수, K_2CO_3 및 에탄올로 추출하여 염색한 한지의 색상을 Table 1에 나타내었다.

열수추출물로 염색한 한지는 염료의 추출방법과 매염의 순서에 관계없이 전체적으로 황색계통인 Y 및 YR의 색상을 나타내는 것을 알 수 있다. 무매염 및 Al 매염의 한지는 Y계통의 색상을 나타냈으며, Cu 매염의 경우 동시매염 및 후매염은 YR로 주황색 계통을, 선매염은 Y계통의 색상을 나타냈다. Fe 매염은 Al과 Cu 매염보다 명도와 채도가 낮게 나타났으며, 특히 채도가 매우 낮게 나타나 Y계열임에도 불구하고 어두운 녹색기미의 색상을 나타냈다. L*, a*, b*의 색공간 분석에 따른 한지의 색상은 Cu 매염 한지의 a* 값이 다른 매염제의 a* 값보다 현저히 높은 값을 나타냈다. 이는 Cu 매염이 그 값만큼의 적색기미를 띠고 있음을 의미한다. 또한 Fe 매염 한지의 a* 값은 아주 작거나 또는 -값을 나타냄으로써 녹색기미의 색상임을 의미한다.

K_2CO_3 추출물 및 에탄올 추출물을 이용한 한지의 염색에서는 열수추출물에서 가장 높은 염착량을 나타냈던 후매염만 실시하였다. K_2CO_3 추출물 및 에탄올 추출물로 염색한 한지의 색상도 열수추출물과 비슷한 Y 및 YR 계열의 황색 또는 주황색을 나타냈다. Al 매염과 Fe 매염의 경우 Y계열의 색상을, Cu 매염의 경우 YR계열의 색상을 나타냈다. L*, a*, b* 색공간 분석에 의한 한지의 색상은 Cu 매염에서 a*의 값이 K_2CO_3 추출물은 19.88, 에탄올 추출물은 23.45로 다른 매염에 비해 월등히 높은 적색기미를 나타냈다. 또한 Fe 매염의 한지의 a* 값은 K_2CO_3 추출물 및 에탄올 추출물에서 각각 2.92와 -0.11로 다른 매염제에 비해 상대적으로 녹색기미의 색상을 띤다는 것을 알 수 있었다.

전반적으로 안개나무 목분 추출물을 이용하여 염색한 한지의 색상은 염료 추출방법의 종류에 관계없이 매염제의 종류에 따라 다양한(Y, YR) 색상을 나타냈으며, 무매염 및 Al 매염의 경우 선명한 황색(Y)계열의 색을, Cu 매염의 경우 열수추출 선매염은 Y계열, 그 이외는 주황(YR)계열의 색을, Fe 매염의 경우 어두운 녹색기미의 Y계열의 색상을 나타냈다.

3.2 염료추출 방법의 영향

염료추출 방법 및 매염제에 따른 a*와 b* 값의 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 전반적으로 안개나무 목부 추출물로 염색한 한지는 b* 값이 +값을 나타내므로 황색계열의 색상이라는 것을 알 수 있었다. 염료 추출방법에 따른 염색성에 있어서 에탄올 추출물로 염색한 한지가 매염제의 종류에 관계없이 가장 높은 b* 값을 나타냈으며, 그중에서도 Al 매염으

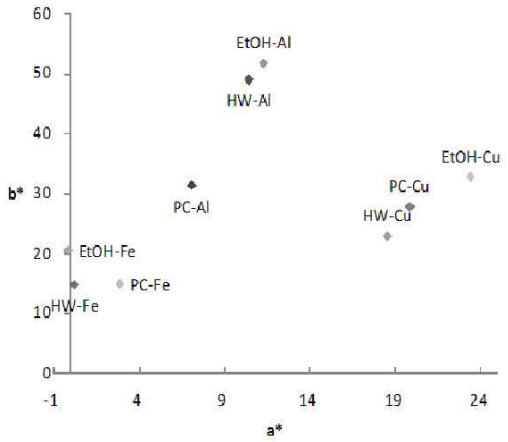

Fig. 1. Effect of mordants on a*, b* values of dyed Hanji.(HW : Hot water, PC : K_2CO_3, EtOH : Ethanol)

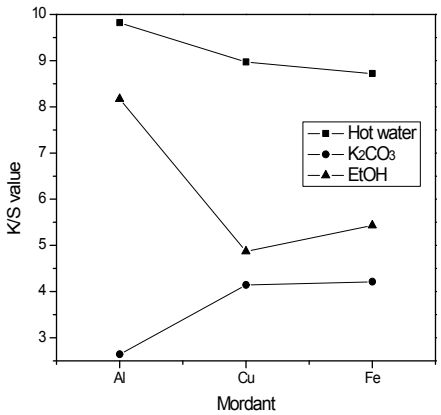

Fig. 2. Relationship between extraction method and K/S value.

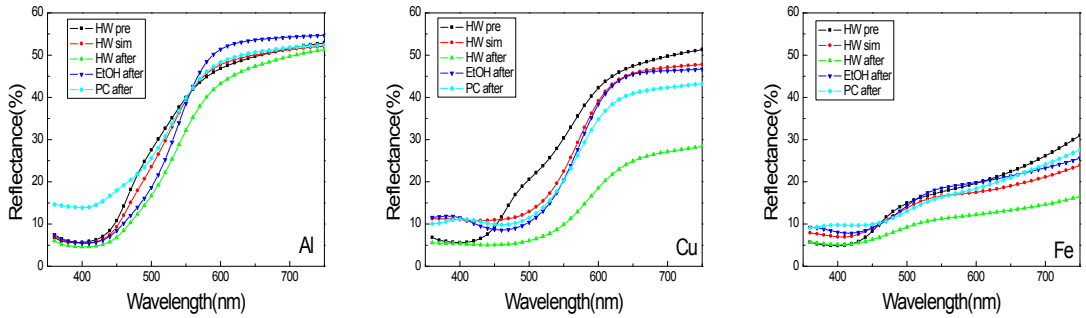

Fig. 3. Effect of mordants on reflectance spectra of dyed Hanjis.

로 염색한 한지의 b* 값이 가장 높게 나타나 가장 노란색 기미의 색상을 띤다는 것을 알 수 있었다. 또한 에탄올 추출물은 Cu 매염에서 가장 높은 a* 값을 나타냄으로써 적색에 가장 가까운 주황색을 나타낼 뿐만 아니라 Fe 매염에서 -a* 값을 나타냄으로써 어두운 녹색기미의 색상을 나타냈다. 열수추출물 및 K_2CO_3 추출물로 염색한 한지의 색상은 K_2CO_3의 Al 매염을 제외하고 서로 비슷한 경향을 나타냈다. 이러한 결과로 볼 때, 에탄올에 의한 염료 추출 방법이 다른 추출방법에 비해 높은 채도를 나타냄으로써 염색에 유리하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 염료의 추출방법에 따른 K/S 값의 변화를 나타낸 그래프이다. 매염제의 종류에 관계없이 염료의 염착량(K/S 값)은 열수추출법이 가장 높은 값을 나타냈으며, 에탄올 추출법, K_2CO_3 추출법의 순으로 나타났다. 따라서 염착량이 높은 색한지를 제조하기 위한 추출법으로서는 열수추출법이 가장 효과적이라 판단되며, 비록 K/S 값은 열수추출법보다 낮지만 높은 채도의 색상을 얻는 방법으로는 에탄올 추출법이 유리할 것으로 판단된다. K_2CO_3 추출법은 매염제의 종류에 관계없이 가장 낮은 K/S 값을 나타내 염색성이 가장 불량한 것으로 나타났다.

3.3 매염제의 영향

매염제의 종류에 따른 염색 한지의 반사율 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Al 매염의 경우 570-585 nm 사이의 반사피크와 410-450 nm 부근에서의 흡수피크를 가지는 전형적인 노란색 반사 스펙트럼을 나타냈다. 가장 상부의 스펙트럼인 K_2CO_3 추출물로 염색한 한지는 염착량이 낮은 밝은 색상을 띠며, 열수추출물로 후매염한 한지가 가장 높은 염착량의 짙은 색상을 띠는 것으로 나타났다.

Cu 매염의 경우 600-630 nm 부근의 반사피크와 440-490 nm 부근의 흡수피크를 가지는 주황색 반사 스펙트럼의 특성을 나타냈으나 열수추출물로 선매염한 한지의 색상은 Al 매염과 유사한 노란색의 스펙트럼을 나타냈다. Al 매염의 경우와 동일하게 열수추출물로 후매염한 한지가 가장 높은 염착량의 짙은 색상을 띠는 것으로 나타났다.

Fe 매염은 510-540 nm 부근의 반사피크와 410-440 nm 부근에서의 흡수피크를 가지는 어두운 녹색 계열의 반사 스펙트럼을 나타냈다. Al 매염과 Cu 매염에 비해 흡수가 큰 무채색 계열과 유사한 스펙트럼을 나타냈으며, 열수추출로 후매염한 한지가 가장 짙은 색상을 띠는 것으로 나타났다.

안개나무 목분 추출물을 이용한 한지의 염색에서 있어서, Al 매염은 진한 황색 계열을, Cu 매염은 갈색과 주황색 계열의 색상을, Fe 매염은 녹색 계열의 색상을 나타내므로 안개나무는 매염제의 종류에 따라 다른 색상을 내는 다색성염료임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 매염제의 종류가 천연염색 한지의 K/S (염착량) 값에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. Al 매염의 경우 열수추출물 및 에탄올 추출물에서 비교적 높은 K/S 값을 나타냈으나, K_2CO_3 추출물에서는 매우 낮은 염착량을 나타냈다. Cu 및 Fe 매염

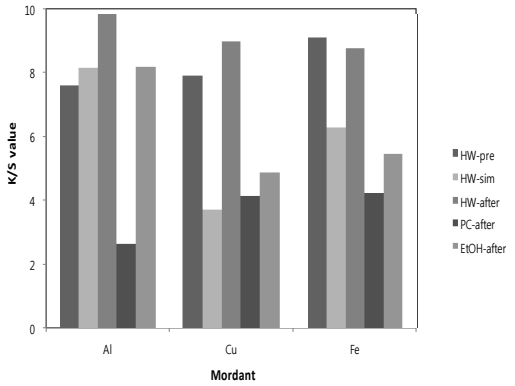

Fig. 4. Effect of mordants on K/S value of dyed Hanjis.

에 있어서는 에탄올 추출물 및 K_2CO_3 추출물 모두 열수추출물보다 낮은 K/S 값을 나타냈다. 전반적으로 열수추출물로 후매염한 한지의 염착량이 매염제에 관계없이 높은 값을 나타냈으며, K_2CO_3 추출물은 매염제의 종류에 관계없이 가장 낮은 K/S 값을 나타냈다. 이와 같이 K_2CO_3 추출물이 가장 낮은 K/S 값을 나타내는 것은 pH 4.8의 열수추출물, pH 4.4의 에탄올 추출물과 달리 pH 9.4의 알칼리성 염료인 관계로 산성인 매염제와 반응, 착화합물을 형성하여 침전함으로써 염착 가능한 염료의 절대량이 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

3.4 매염방법의 영향

Fig. 5는 열수추출에 있어서 매염 방법이 K/S 값에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 후매염이 매염재의 종류에 관계없이 가장 높은 염착량을 나타냄으로 안개나무 목질부 추출물을 이용한 한지의 천연염색은 후매염법이 가장 바람직한 것으로 판단된다. 선매염의 경우도 후매염보다 다소 염착량이 감소하지만 매염제의 종류에 관계없이 비교적 양호한 염착량을 나타냈다. 그러나 동시매염인 경우 Al 매염을 제외한 Cu 및 Fe 매염에서 낮은 염착량을 나타냈으며, 특히 Cu 매염인 경우가 가장 불량한 것으로 나타났다. 동시매염시 염착량이 낮은 이유는 매염제가 한지와 염료간의 결합을 형성할 뿐만 아니라 동시에 염료와 착화합물을 형성함으로써 한지에 염착될 수 있는 염료의 절대량이 감소하기 때

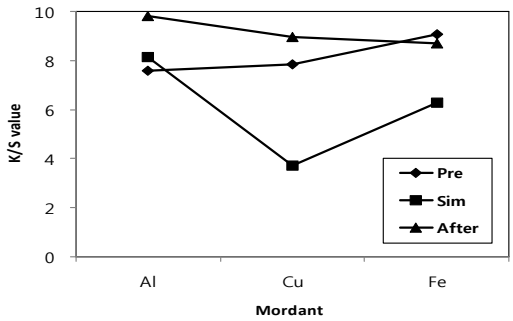

Fig. 5. Relationship between mordanting methods and K/S value of dyed Hanjis.

문인 것으로 판단된다. 따라서 안개나무 목부 추출물을 이용한 한지의 천연염색에는 후매염을 실시하는 것이 가장 우수한 염색효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

한지의 전통 오방색 재현기술 개발과 새로운 염료자원의 탐색을 위해 안개나무의 목분을 이용하여 다양한 추출법으로 염료를 제조하고, 매염법 및 매염제를 달리하여 한지의 천연염색을 실시하고 염색특성을 평가하였다.

염색한 한지의 색상은 염료 추출방법의 종류에 관계없이 매염제의 종류에 따라 다양한 색상을 나타냈다. Al 매염은 진한 황색의 Y계열, Cu 매염은 갈색과 주황색의 YR계열, Fe 매염은 어두운 녹색기미의 Y계열의 색상을 나타냈다.

염료의 추출방법에 따른 염료의 염착량(K/S 값)은 매염제의 종류에 관계없이 열수추출법이 가장 높은 값을 나타냈으며, 에탄올 추출법, K_2CO_3 추출법의 순으로 나타났다.

매염제의 종류에 따른 염료의 염착량은 Al 매염이 가장 높은 염착량을 나타냈으며, Cu 및 Fe 매염은 Al 매염보다 낮은 염착량을 나타냈다. 매염 방법에 있어서는 매염제의 종류에 관계없이 후매염법이 가장 우수한 염착특성을 나타냈으며, 동시매염이 가장 불량한 염착특성을 나타냈다.

사사

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

참고문헌

1. 이종남, 우리가 정말 알아야할 천연염색, 현암사, pp.16-20(2004).
2. 남상우, 천연 염색의 이론과 실제(1), 보성문화사, pp.12-18 (2000).
3. 정옥기, 내 손으로 하는 천연염색, 들녘, pp.68-81 (2001).
4. 전철, 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(II) -양파껍질을 중심으로-, 펄프종이기술 35(1):48-53 (2003).
5. 강인숙 외, 염색의 이해, 교문사, pp.10-35 (2001).
6. 최태호, 전통한지의 천연염색 특성, 목재공학 34(3):90-98 (2006).
7. 전철, 진영문, 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(Ⅰ) -황색계열의 색상을 중심으로-, 펄프종이기술 32(3):48-56 (2000).
8. 김애순, 치자를 이용한 한지의 염색성, 한국의류학회지 25(8):1493-1499 (2001).
9. 전철, 안영환, 전홍자, 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(Ⅳ) -정향나무를 중심으로-, 펄프종이기술 38(3):66-71 (2006).