

# 홍화 염색 한지의 제조

유승일\*, 이상현, 류다현, 김춘호, 최태호  
충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과

## 1. 서론

홍화는 국화과에 속하는 한해살이 풀로 진홍색으로 염색된다고 하여 홍화(紅花)라고 이름 붙여졌으며 잇꽃, 홍람(紅藍), 황람(黃藍), 오람(吳藍), 이시(利市)등으로도 불린다. 오래된 염료로 원산지는 인도, 극동, 이집트지방인데 우리나라에서는 낙랑고분군의 화장상자(化粧箱子) 속에서 홍색이 발견되었고, 삼국시대에 이미 홍화 염색이 활발하게 이루어졌다.<sup>1)</sup> 학명은 *Carthamus tinctorius* L.이고, 꽃에서 염료를 추출하며 홍색소인 carthamin 과 황색소인 precarthamin, hydroxysafflor yellow A, safflor yellow B 등을 함유하고 있는데,<sup>2)</sup> 황색 색소는 대부분 수용성이지만 홍색 색소는 물에 용해되지 않고 알칼리에 용해되므로 이 성질을 이용하여 황색색소로 부터 홍색색소를 분리하여 염색에 사용하여 왔다.<sup>3)</sup>

본 연구에서는 홍화의 홍색소 추출물을 동결 건조한 염료 분말을 사용하여 한지를 염색하였고, 염색시간, 매염제, pH 등 여러 변수들이 염색성 및 색한지의 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시한지는 안동한지에서 국산닥 표백 펄프를 이용하여 외발 초지한 한지를 구입하여 10cm×20cm 크기로 재단하여 사용하였다. 공시염재는 2009년 3월에 청주의 부민약업사에서 구입한 중국산 홍화를 사용하였다.

### 2.2 색소추출

건조된 중국산 홍화 500g을 증류수에 담그어 일주일간 상온에서 방치하여 발효시킨 후 증류수를 갈아주고 교반기로 저어주며 세척하여 황색 색소가 다 제거 될 때 까지

증류수를 갈아주며 세척을 반복하였다. 황색소가 제거된 홍화를 수분을 짜내고 떡모양으로 만들어 그늘에서 건조시켜서 123g의 홍화떡을 얻었다. 완전히 건조된 홍화떡 100g을 pH 11.5인  $K_2CO_3$  수용액 2000ml에 넣고 교반기와 항온수조를 이용하여 40°C에서 저어주며 4시간 동안 추출한 뒤 200 mesh 체로 걸러서 염액을 얻었다. 이 염액에 오미자 추출액을 가하여 pH 5.5로 중화시키고 농축 없이 동결 건조기(EYELA Freeze dryer FD-5N)를 사용하여 24시간 동결 건조하여 건조된 홍화 추출 분말 42g을 얻었다.

상대수율은 황색소 제거전의 홍화의 무게에 대하여 최종적으로 동결 건조하여 얻은 홍색소 함유 고체분말의 무게의 비로 계산하였다.

## 2.3 홍화 발효 실험

건조된 중국산 홍화 200g을 증류수에 담그어 각각 2일, 10일 20일 30일간 상온에서 방치하여 발효시킨 후 10일간 매일 증류수를 갈아주고 교반기로 저어주며 세척한 후 그늘에서 건조하여 황색소가 제거된 홍화를 얻었다.

## 2.4 매염제와 오미자용액 제조

### 2.4.1 염화철

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

### 2.4.2 명반

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

### 2.4.3 초산동

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

### 2.4.4 오미자

오미자는 2007년 2월에 안동의 한약상에서 구입한 국산 제품을 이용하여 1000ml의 증류수에 100g의 오미자를 침지시켜 상온에서 24시간 추출한 것을 사용하였고, 추출액의 pH는 2.7 이었다.

## 2.5 염색 방법 및 색상측정

염액은 동결 건조한 홍화 분말을 정해진 농도로 증류수에 넣어 녹이고 오미자 추출물로 pH를 조절하여 제조하였다. 준비한 한지를 염색용기(스테인레스 스틸, 25cm×20cm×4 cm)에서 염액에 일정시간 담그는 방법으로 염색하였고, 욕비 1:100의 조건에서 상온 염색하였다. 매염은 10분간 한지를 매염액에 담그어 실험하였다. 색측정은 Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 따른 L\*, a\*, b\* 값과 X, Y, Z, Munsell H V/C, minimum wavelength, 반사율을 측정하였다. 염착량(K/S) 값은 최소 반사파장(minimum wavelength)에서의 반사율 R값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R, \text{ R은 반사율, K 는 흡광계수, S 는 산란계수}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 매염제의 영향

명반, 초산동, 염화철을 사용하여 후매염법으로 매염을 실시하였다. 홍화 50% (o.w.f.), pH 5.5의 염액을 사용하여 3시간 염색한 한지에 대하여 Table 1과 Fig. 1에 색차 측정 결과를 나타내었다. 초산동 매염할 경우 염색된 색소가 탈착되는 것을 관찰할 수 있었고, 염화철 매염한 한지는 a\*값이 약간 감소하면서 붉은색이 감소되는 경향이 있음을 알 수 있었다. 명반은 무매염과 거의 유사한 색을 나타내었으며, 염착량은 무매염의 경우가 가장 좋았다. Fig. 2에는 매염제에 따른 색한지의 반사 스펙트럼을 나타내었는데, 적색소에 의한 흡광 피크가 520nm 부근에서 보인다.

Table 1. Color changes of the Hanji dyed with *Carthamus tinctorius*

Mordant	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
none	66.72	19.97	1.91	8.3RP 6.6/5.0	1.10
after-Al	67.27	20.17	-1.32	5.4RP 6.6/5.3	1.01
after-Cu	70.44	1.61	8.01	0.6Y 6.9/1.2	0.44
after-Fe	67.5	13.33	2.52	9.6RP 6.6/3.6	0.81

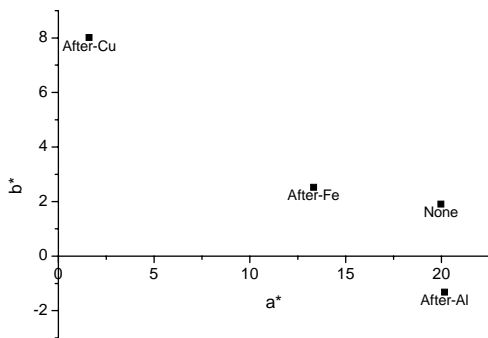


Fig. 1. Effect of mordants on  $a^*$ ,  $b^*$  values of dyed Hanji.

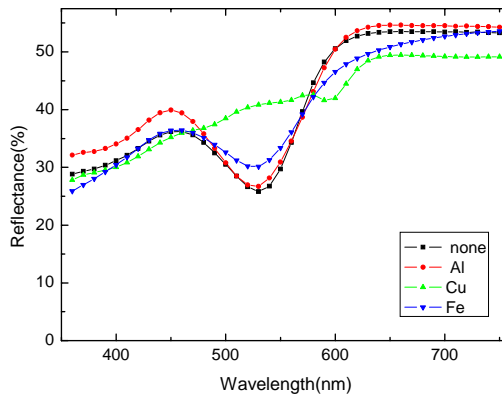


Fig. 2. Effect of after-mordant on reflectance spectra of dyed Hanji.

### 3.2 염색 시간의 영향

홍화 50%(o.w.f.), pH 5.5의 염액을 사용하여 염색시간을 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 3.에 나타내었다. 염색 시간이 증가 할 수록 염착량이 증가하는 것을 알 수 있고, 2시간 이후에는 염착량의 증가가 둔화됨을 알 수 있다.

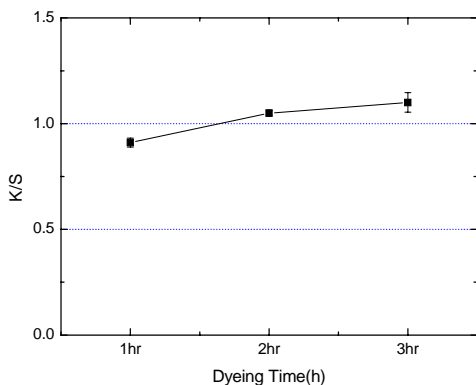


Fig 3. Relationship between K/S values and dyeing time.

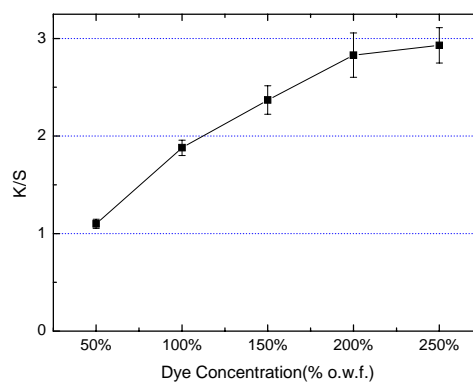


Fig. 4. Relationship between K/S values and dyeing concentration.

### 3.3 염액 농도의 영향

염색 시간을 3시간으로 고정하고 pH 5.5인 염액을 사용하여 염액 농도를 변화시키며

실험하였다. Fig. 4에는 농도에 따른 염착량의 변화를 나타내었는데, 농도가 높아질수록 염착량이 증가하며 200%이상의 농도에서는 염착량의 증가가 둔화됨을 알 수 있다.

### 3.4 pH의 영향

홍화 50%(o.w.f.) 염액, 염색시간 3시간의 조건에서 오미자 추출액을 이용하여 염액의 pH를 변화시키며 염색한 한지의 색차값을 Table 2에 나타내었고, pH와 염착량과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적인 홍화 염색시의 약산성 조건인 pH 4-6의 범위 내에서는 pH를 변화시켜도 염색성에 미치는 영향이 작았다.

Table 2. Effect of pH of dyeing solution to colors of Hanji dyed with *Carthamus tinctorius*

pH	L*	a*	b*	Munsell	K/S
4	66.31	20.22	1.27	7.5RP 6.5/5.2	1.13
4.5	66.75	19.98	0.7	7.0RP 6.5/5.2	1.08
5	65.66	21.43	0.65	7.0RP 6.4/5.5	1.22
5.5	66.72	19.97	1.905	8.3RP 6.6/5.0	1.10
6	65.91	20.45	-0.18	6.3RP 6.5/5.3	1.17

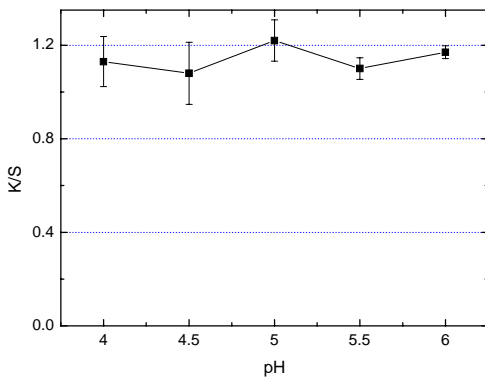


Fig. 5. Relationship between K/S values and pH of dyeing solution.

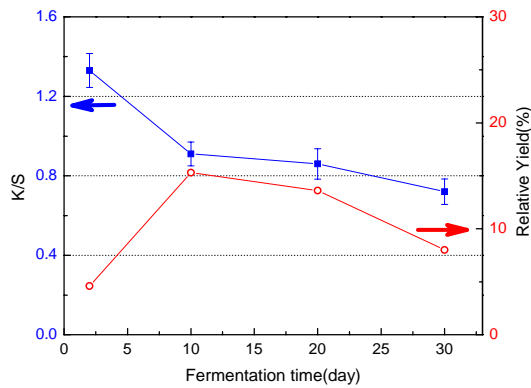


Fig. 6. Effect of fermentation time on K/S values and yield.

### 3.5 발효시간에 따른 영향

홍화는 염료의 제조과정이 다른 천연염료에 비해 복잡해서 전통적인 방법으로 홍화를 물에 넣어 일정기간 방치하여 삭히는 발효 과정을 거치게 된다. 이러한 발효의 영향을 살펴보기 위하여 발효 시간을 변화시키며 얻은 염료 분말을 사용하여 염색한 한지의 특성을 살펴보았다. 50% (o.w.f.), pH 5.5의 조건에서 3시간의 염색으로 얻은 결과를 Table 3과 Fig. 6에 나타내었는데, 발효기간이 10일과 20일 정도에서 염료의 수율이 가장 높게 나왔으며 2일 발효시킨 것은 염착량이 가장 좋았으나 염료의 수율이 낮게 나왔다. 그리고 30일 발효시킨 것은 염착량도 작아지고, 염료의 수율도 낮아져서 너무 오랜 기간 발효시키면 홍색소가 파괴되는 것으로 생각된다.

Table 3. Color changes of the Hanji dyed with *Carthamus tinctorius* after fermentation and relative yield of solid dye.

Fermentation time (day)	L*	a*	b*	Munsell	K/S	Relative yield(%)
2	65.34	22.89	5.62	0.7R 6.4/5.7	1.33	4.6
10	67.7	16.27	1.79	8.2RP 6.6/4.3	0.91	15.3
20	68.64	16.31	1.4	7.8RP 6.7/4.4	0.86	13.6
30	69.33	12.51	3.43	1.1R 6.8/3.4	0.72	8.0

## 4. 결 론

홍화 홍색소 추출물을 동결 건조하여 분말화하여 사용하여 매염제, 염색시간, 염액의 농도(o.w.f.), pH 등의 염색 조건을 변화시키며 상온에서 한지에 염색을 실시하였다. 무매염하여 염색한 한지가 가장 높은 염착량을 보였으며 염색 시간이 증가할수록 염착량이 증가하는 경향을 보이나 2시간 이후에는 증가 경향이 둔화되었다. 염액의 농도가 증가할수록 염착량도 증가하나 200% 이상에서는 증가경향이 둔화되었고, 염액의 pH가 4~6사이의 영역에서는 염착량 및 색의 변화가 크지 않았다. 홍화 염료 추출과정의 발효시간이 염색성에 미치는 영향이 크게 나타났으며, 염료의 수율을 고려하면 10일~20일 정도의 발효시간이 적당하였고, 발효시간이 너무 짧거나 30일정도로 너무 길면 염료의 수율이 나빠지는 것을 알 수 있었다.

## 5. 사 사

이 연구는 2009년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2006-000-10439-0).

## 6. 참고 문헌

1. 이종남, 우리가 정말 알아야 할 천연염색, 현암사, pp.321-322 (2004).
2. Dominique Cardon, Natural Dyes, Archetype Publications, pp.55 (2007).
3. 남성우, 천연염색의 이론과 실제(1), 보성문화사, pp.52 (2000).
4. 남성우, 정인모, 김인회, 천연염료에 의한 면섬유의 염색(I)-홍화-, 한국염색가공학회지, 7(2):47-54 (1995).