

〈研究論文(學術)〉

울금 색소 추출물에 의한 단백질계 및 합성섬유의 염색성

한신영 · 최석철

부산대학교 생활환경대학 의류학과
(2000년 11월 3일 접수)

Dyeing Properties of Protein and Synthetic Fibers with the Tumeric Extracts

Shin Young Han and Suk Chul Choi

Department of Clothing and Textiles, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received November 3, 2000)

Abstract—The purpose of this study was to investigate the dyeing properties of silk, wool, nylon and poly(ethylene teraphthalate)[PET] fabrics dyed with Tumeric(*Curcuma longa*) extracts. The dyeing property and color fastness were investigated by using the extracts and the post mordanting with Aluminum, Copper and Iron salts.

In the UV-visible spectra, the maximum absorption of wavelength of the extract with methyl alcohol appeared at 420nm, and that of the extract with distilled water was at 415nm. Increasing the dyeing temperature, the K/S values of dyed fabrics were increased. The optimum dyeing condition was 30~60 minute of dyeing time at pH 5~5.6. Surface colors of silk and wool became dark by using mordants compared to those of nylon and PET fabrics. The drycleaning fastness of fabrics dyed with the extracts was good. The laundering and light fastness were improved by using mordants.

1. 서 론

울금(Tumeric)은 생강과에 속하는 다년색 草木으로 가을에 담황색의 꽃이 핀다. 인도, 열대 아시아 지역이 원산지이며 그 밖에 자마이카, 대만, 폐루 등에서 많이 생산된다¹⁾. 황염초라고도 불리며, 학명은 *Curcuma longa*이고 생약명은 심황이며 다년생 초본으로 황색의 뿌리를 그대로 사용하거나 주파를 제거하여 사용한다. 주된 색소 성분은 Curcumin으로 방향족 ketone류에 속하며 ketone기에 공액이중결합으로 결합된 diketone의 일종으

로, β -diketone류인 Curcumin 및 그것의 유도체인 *p*-hydroxy cinnamoyl feruloyl methane 등 황색색소를 약 0.3% 함유한다. 그밖에 정유(精油) 약 1~5%(주성분 tumerone, dehydro-tumerone, zingiberene), 불휘발성유 약 2.4%, 전분 50%, 조섬유 약 5%, 전회분 약 4%, 수분 16%를 함유하고 있다. 울금은 이담제, 지혈제 등으로 사용되며 카레의 원료로도 사용되는데 황색색소의 주성분인 Curcumin은 냉수, 에테르에서는 불용이며, 알코올, 아세트산에는 가용성이고 매염제에 의하여 색상이 변하는 다색성 염료이다^{2~6)}.

천연염료에 관한 연구가 활발히 진행되는 가운데, 김 등⁷⁾은 국화꽃의 염색 특성과 항균성에 대하여 연구하였고, 서 등⁸⁾은 양송이 추출물의 성분 분석과 염색성을 검토하였고, 주 등⁹⁾은 천연매염재인 벚꽃재의 특성을 분석하고 염색성과 염색 견뢰도에 미치는 영향을 연구하였다. 울금에 관한 연구로는 Agrawal 등¹⁰⁾은 양모 염색에 있어서 염료의 농도별, 시간별, 매염제의 종류, 농도, 시간에 따른 흡착량과 매염제 후매염법에 의해 견뢰도가 증진된다는 보고를 했고, 조 등³⁾은 염액의 색소가 매염제 종류 및 pH가 스펙트럼에 미치는 영향을 검토하고, HPLC를 이용하여 염색시 색소성분의 변화를 분석하였다.

전보¹¹⁾에서는 울금, 황백 및 양파외피의 황색계 색소추출물 및 견, 나일론 염색포에 대한 항균 특성을 조사하여 울금이 가장 우수함을 보고한 바 있다. 본 연구에서는 울금(Tumeric)을 염재로 사용하여 메탄올 및 중류수로 추출하여 염재 농도 및 추출물의 pH에 따른 분광특성과 메탄올 추출물에 의한 염색성과 매염제의 종류가 견뢰도(세탁, 일광 및 드라이클리닝)에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료

2.1.1 염재

울금은 부산광역시 약재상에서 건조시킨 중국산 울금을 구입하여 분쇄하여 사용하였다.

2.1.2 직물시료

직물 시료는 KS K 0905에 규정된 염색견뢰도시험용 표준 견, 양모, 나일론6(이하 나일론으로 나타냄), 폴리에스테르(이하 PET로 나타냄)을 사용하였다. 시료의 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.1.3 시약

매염제로서 Aluminum potassium sulfate(Shin-yo Pure Chemicals Co., Japan), Copper(II) sulfate(Shin-yo Pure Chemicals Co., Japan), Iron(II) sulfate(Shin-yo Pure Chemicals Co., Japan)를 사용하였고, pH조절용으로 Potassium dihydrogen phosphate(Katayama Chemical, Japan), Acetic acid(Junsei Chemical Co., Ltd), Sodium phos-

phate dibasic · 12H₂O(Shimakyu's Pure Chemicals, Japan)을 시약 1급 그대로 사용하였다.

Table 1. Characteristics of the fabric samples

Fabrics	Weave	Density (threads/5cm)		Weight(g/m ²)
		Warp	Weft	
Silk	Plain	276	192	26
Wool	Plain	142	136	102±5
Nylon	Plain	214	150	65
PET	Plain	210	191	70±5

2.2 실험방법

2.2.1 색소 추출

분쇄한 울금 100g에 메탄올을 1ℓ를 첨가하여 상온에서 72시간 방치하여 얻은 추출액을 Glass Filter 5(Iwaki Glass)로 감압 여과하여 사용하였다.

2.2.2 염색

울금 메탄올 추출물을 중류수로 10배 희석하여 각 시료를 온도별, 시간별, pH별로, 유효 1:100에서 염색하여 수세 후 건조시켰다.

2.2.3 매염

Al, Cu, Fe염들을 매염제로 사용하여 0.5%농도에서 유효 1:100에서 후매염법으로 견, 양모, 나일론 섬유는 60℃, PET섬유는 120℃ 온도에서 60분간 매염 처리하였다.

2.2.4 측색

적분구가 달린 자외·가시분광광도계(Shimadzu UV-2101 Scanning Spectrophotometer, Japan)와 분광측색계(Macbeth Color-Eye 3100)를 사용하여 D₆₅광원, 10° 시야에서 염색물의 표면반사율을 측정하고 Kubelka-Munk 식으로부터 표면염착농도(K/S)를 구하였다.

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

여기서, R : 표면반사율

K : 흡광계수

S : 산란계수

또한, 매염제 처리에 의한 색상변화 및 염색견뢰도 시험 후의 염색물의 색상변화를 3자극값 X,

Y , Z 를 측색한 후 Munsell 표색계 H V/C, CIELAB 표색계의 L^* , a^* , b^* 로부터 색차 ΔE_{ab} 를 산출하였다.

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

이때, Y : 표준광원하에서 시료의 3자극치 중의 명도(%반사율)

Y_0 : 표준광원하에서 완전확산 반사면의

3자극치 중의 명도(%반사율)

$$a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$$

$$\Delta E_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

2.2.5 염색견뢰도 측정

① 일광 견뢰도

KS K 0700에 의거하여 Fade-O-Meter(Hanwon, Korea)를 사용하여 크세논 아크 램프(xenon arc lamp light)로 20시간 광조사하였다. 견뢰도의 판정은 색차값 ΔE_{ab} 로부터 견뢰도 등급을 평가하였다.

② 드라이클리닝 견뢰도

KS K 0644에 의거하여 Launder-O-Meter(Hanwon HT-700, Korea)를 사용하여 시험하였다.

③ 세탁 견뢰도

KS K 0430 A-2법에 의거하여 Launder-O-Meter(Hanwon HT-700, Korea)를 사용하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물금 추출물의 분광 특성

Fig. 1과 Fig. 2는 물금의 메탄을 추출물과 물 추출물의 농도별 흡광도를 나타낸 것이다. 농도가 증가함에 따라 흡광도 값이 증가함을 알 수 있고, 메탄을 추출물은 최대 흡수파장이 가시 영역에서는 420nm부근에서 나타났고, 물추출물은 400nm에서 나타났다. ketone류는 210nm이상에서 흡수 피크가 생성되고 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이가 생성되는데¹²⁾ 비가시 영역에서 메탄을 추출물의 최대 흡수 피크는 237nm에서, 물추출물은 220~240nm에서 나타나 물금은 ketone류의 일종임을 알 수 있다.

Fig. 3은 물금 메탄을 추출물의 pH를 3~11로 조절하여 흡광도 값을 나타낸 것이다. pH가 높아질수록 흡수대가 장파장 쪽으로 이동하는 경향을

나타내었다. 특정한 구조로 된 염료의 용액에 수소이온이나 수산화물 이온이 부가 또는 탈리하면 염액의 색상이 변화하는 경우가 있고, 염료분자 가운데 수산기가 포함되어 있으면 수산화물 이온의 작용으로 염료 음이온이 생성되기 쉽다. 만약 이 수산기가 방향족 고리에 결합된 경우라면 방향족 고리의 탄소와 산소 사이에 이중결합이 형성되

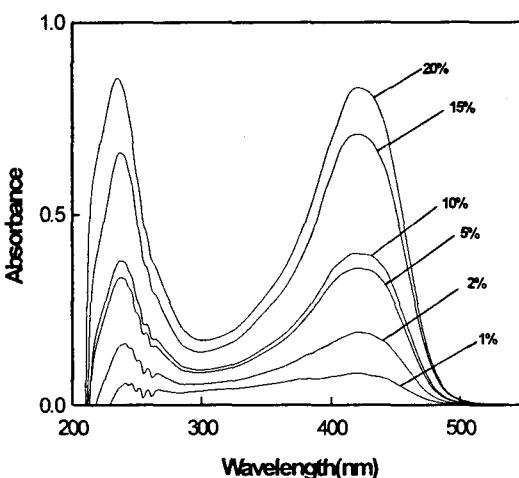


Fig. 1. UV/Vis. spectra of Turmeric extracted with methanol by the different weight ratio at 20°C.

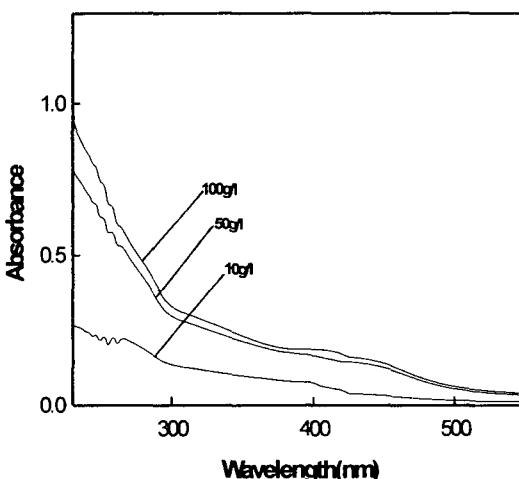


Fig. 2. UV/Vis. spectra of Turmeric extracted with distilled water by the different weight ratio at 20°C.

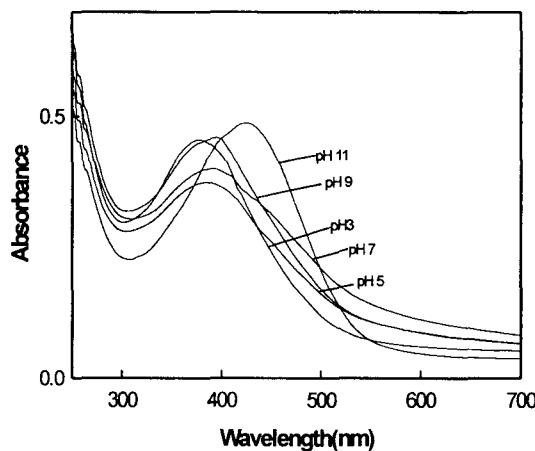


Fig. 3. UV/Vis. spectra of the Tumeric extract at various pH values.

어 공액시스템을 형성하게 되는데 이것이 흡수스펙트럼이 red shift하는 원인이 되는 것으로 알려져 있다^[13,14].

울금색소 추출물이 pH가 증가함에 따라 흡수스펙트럼이 장파장 측으로 이동하는 것은 구조 중에 존재하는 hydroxyl기가 알칼리에 의해 음이온을 생성하고 이것이 불포화결합을 증가시키기 때문이라는 보고^[14]로부터도 알 수 있다.

3.2 염색조건에 따른 염색성

Fig. 4는 온도에 따른 울금색소 추출물의 견, 양모, 나일론 및 PET 섬유에 대한 겉보기 염착량을 나타낸 것이다. 견섬유는 40~80°C에서 60분간 염색하였는데 온도가 상승함에 따라 염착량이 증가하였고, 40~60°C까지 서서히 증가하다가 60~70°C에서는 증가폭이 없었지만 80°C에서 다시 약간 증가하였다. 양모와 나일론섬유는 40~100°C에서 60분간 염색하였는데 양모섬유는 온도가 상승함에 따라 염착량이 급격히 증가하다가 80°C 이상에서는 염착량의 변화가 크지 않았고, 나일론 섬유는 온도가 상승함에 따라 염착량이 서서히 증가하였다.

PET섬유는 80~130°C에서 60분간 염색하였는데 120°C까지 염착량이 증가하다가 130°C에서 염색했을 때 염착량이 급격히 감소하였는데 이는 울금 색소가 130°C 이상에서는 분해되어 색소로서의 기능을 할 수 없는 것으로 생각된다.

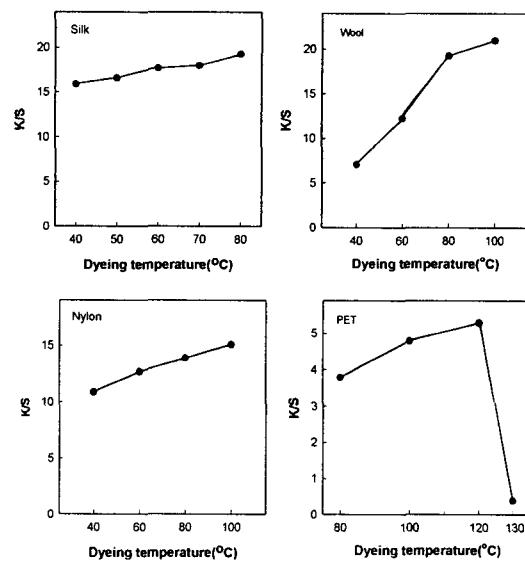


Fig. 4. Relationship between dyeing temperature and K/S values of silk, wool, nylon and PET fabrics dyed with the Tumeric extract.

Fig. 5는 염색시간에 따른 울금 추출물의 견, 양모, 나일론 및 PET 섬유의 염착량을 알아보기 위해 견 섬유는 60°C, 양모 및 나일론 섬유는 80°C, PET섬유는 120°C에서 염색한 염색속도 곡선을 나타낸 결과이다. 염색시간이 1~20분까지는 염착량이 급격히 증가하다가 30분 이후에는 염착량의 증가가 거의 나타나지 않아 평행에 도달하였음을 알 수 있다.

Fig. 6은 염색의 pH가 염색성에 미치는 영향을 알아보기 위해 potassium dihydrogen phosphate, acetic acid, sodium phosphate dibasic 12 hydrate 시약을 사용하여 제조한 buffer용액으로 염색의 pH 3~7 범위로 조정하여 견포는 60°C, 양모와 나일론은 80°C, PET섬유는 120°C에서 60분간 염색한 결과이다. 천연 단백질계 섬유인 견과 양모섬유는 pH가 높아질수록 염착량이 높아졌고 pH 5에서 가장 높은 염착량을 보였는데 이는 pH 5부근이 등전점에서 섬유와 염료 사이에 이온 결합이 생겨되어^[15] 염착량이 증가한 것으로 사려되고, 합성 섬유인 Nylon과 PET는 pH 5~5.6 부근에서 높은 염착량을 보였다.

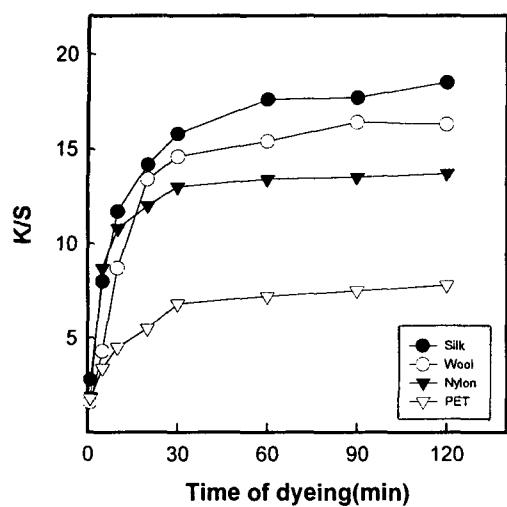


Fig. 5. Relationship between time of dyeing and K/S values of silk, wool, nylon and PET fabrics dyed with Tumeric extract.

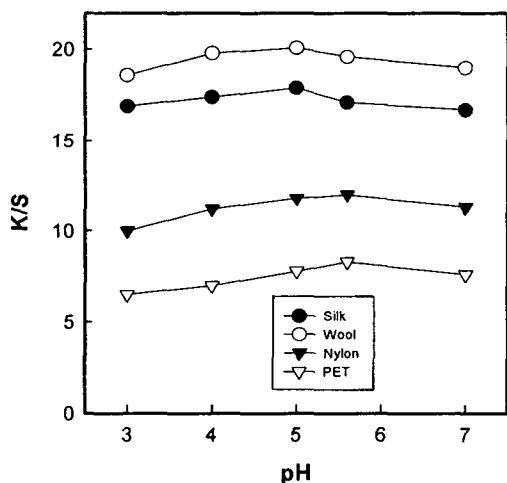


Fig. 6. Relationship between pH and the K/S values of silk, wool, nylon and PET fabrics dyed with the Tumeric extract.

3.3 매염제에 의한 표면색의 색변화

울금은 무매염으로는 선명한 황색, Al매염으로는 짙은 황색, Cu매염으로는 적색을 띠는 황색, 철매염으로는 짙은 적갈색으로 염색되는 다색성 염료이다¹⁶⁾. Table 2는 매염처리에 의한 울금 염색포의 표면색 변화를 CIE 표색계의 L^* , a^* , b^* 값

과 Munsell 표색계의 H V/C로 나타낸 것이다.

견염색포는 Al, Cu매염처리시 a^* 값이 증가하고 b^* 값이 감소하였고, L^* 값이 감소하여 색상이 짙어졌다. Fe 매염시 a^* 값이 많이 증가하였고, 색상대가 Y에서 YR로 이동하여 붉은색이 도는 적갈색이 되었다. 양모 염색포는 미처리포와 비교해서 a^* 값이 감소하고 Al매염을 제외하고는 b^* 값이 감소하였다. 또한 L^* 값이 감소함은 매염처리시 색상이 짙어졌음을 알 수 있고, Munsell 색상표에서 Al매염포는 무매염포와 비교해서 밝아졌으나 Cu, Fe 매염포는 더 어두워졌음을 알 수 있다.

나일론 염색포에서는 Al매염시 L^* 과 b^* 값이 증가하였고 명도와 채도가 증가하였지만 Cu, Fe 매염시 명도와 채도는 감소하였지만 색상대의 변화는 없었다.

PET염색포는 매염처리시 색상의 변화가 거의 없었으나, Fe매염시 색상이 어두워졌고 a^* 값은 증가했고 b^* 값은 감소하였다. Munsell 표색계에서 무매염포보다 명도와 채도가 감소하였다.

3.4 염색 견뢰도

Table 3은 울금 추출물로 염색한 견, 양모, 나일론 및 PET 섬유의 무매염포와 매염포를 드라이클리닝 견뢰도 시험한 결과이다. 드라이클리닝 견뢰도는 4급 이상으로 우수한 견뢰도를 나타내었는데, L^* 값을 비교해 보면 견염색포는 드라이클리닝 한 이후 무매염 및 Fe매염의 경우 색상이 짙어졌고, 무매염포는 a^* 값이 -방향으로 이동하였다. 양모 염색포는 Al, Cu로 매염포에서 농색화 현상이 일어났다. 나일론 염색포는 Cu, Fe로 매염한 염색포가 드라이클리닝 이후 색상이 짙어졌다.

울금 색소 추출물 염색포의 세탁에 대한 견뢰성을 알아보기 위해 온도 $50\pm2^\circ\text{C}$, 마르셀 비누 5g/l인 세액으로 30분간 세탁시험하여 세탁처리 전에 대한 L^* , a^* , b^* 및 견뢰도 등급을 Table 4에 나타내었다. 합성섬유인 나일론 섬유와 PET섬유의 견뢰도 등급은 4~5급으로 단백질계 섬유보다 높게 나타났으며, 세탁시험 이후 PET를 제외하고 L^* 값이 낮아지는 경향을 보였다. 또한 양모섬유는 세탁시험 이후 a^* 값이 높아져 양모는 세탁 이후 적색기미를 나타냈다.

울금 색소 추출물 염색포의 일광에 대한 견뢰

Table 2. Changes in L*, a*, b* and Munsell value of silk, wool, nylon, and PET fabrics dyed with the Tumeric extract by post mordanting with Al, Cu and Fe

	Mordants	L*	a*	b*	H	V/C
Silk	None	72.9	2.3	81.6	3.58Y	7.1/11.8
	Al	69.4	6.0	76.2	2.5Y	6.8/11.2
	Cu	63.4	4.8	65.5	2.7Y	6.2/9.6
	Fe	48.6	13.0	46.0	9.0YR	4.7/7.5
Wool	None	67.3	13.8	64.3	9.7YR	6.0/10.2
	Al	66.0	11.2	65.8	0.5Y	6.4/10.2
	Cu	51.9	5.4	47.8	2.2Y	5.0/7.0
	Fe	39.0	9.8	31.5	9.1YR	3.8/5.2
Nylon	None	58.6	21.0	61.9	7.3YR	5.7/10.7
	Al	61.7	17.7	66.5	8.6YR	6.0/11.0
	Cu	55.9	14.4	55.8	9.1YR	5.4/9.0
	Fe	58.2	16.7	60.6	8.6YR	5.7/10.0
PET	None	77.9	-10.6	65.6	8.0Y	7.6/9.0
	Al	76.6	-8.3	55.0	7.3Y	7.5/7.5
	Cu	74.1	-6.8	44.3	7.0Y	7.3/6.1
	Fe	69.7	2.3	54.1	3.1Y	6.8/7.9

Table 3. Changes in ΔL^* , Δa^* , Δb^* and the drycleaning fastness of silk, wool, nylon, and PET fabrics dyed with Tumeric by post mordanting with Al, Cu and Fe

	Mordants	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Drycleaning fastness
Silk	None	0.35	-0.62	-0.10	5
	Al	-0.74	0.11	-0.91	4~5
	Cu	-1.14	3.47	3.23	4
	Fe	0.83	0.03	0.56	4~5
Wool	None	-2.89	-3.85	-3.23	4
	Al	1.14	-3.98	2.04	4
	Cu	0.32	-1.96	0.68	4~5
	Fe	-0.16	0.77	4.00	4~5
Nylon	None	0.99	-0.45	1.35	4~5
	Al	0.29	-0.30	3.68	4~5
	Cu	-0.2	0.36	2.88	4~5
	Fe	-0.02	-0.84	3.73	4~5
PET	None	-1.4	1.6	-3.7	3
	Al	0.1	0.1	-5.7	2~3
	Cu	1.1	-0.3	0.8	4~5
	Fe	-0.1	0.6	-1.5	4

Table 4. Changes in ΔL^* , Δa^* , Δb^* and the wash fastness of silk, wool, nylon, and PET fabrics dyed with Tumeric by post mordanting with Al, Cu and Fe

Mordants	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Wash fastness
Silk	None	-3.02	-1.82	-10.95
	Al	-4.93	-0.29	-9.73
	Cu	-5.51	-0.02	-8.22
	Fe	-5.38	-0.56	-6.4
Wool	None	-8.46	4.63	-10.72
	Al	-6.18	0.82	-9.66
	Cu	-2.72	0.08	-4.62
	Fe	-3.99	1.05	-3.19
Nylon	None	-2.38	-0.74	-0.18
	Al	-2.10	-0.45	-2.95
	Cu	-1.71	-0.51	1.10
	Fe	-2.15	-0.25	-0.79
PET	None	1.27	-1.97	-0.97
	Al	-0.46	-0.02	-4.69
	Cu	0.93	-0.40	-2.45
	Fe	3.20	-4.37	1.15

성을 알아보기 위하여 시료를 크세논아크 등광에 서 20시간 광조사하여 표준색 변화의 색차 및 먼셀표색값을 Table 5에 나타내었다. 견과 PET염색 또는 광조사 이후에 견뢰도 등급이 낮았고 최대 흡수파장(λ_{\max})이 420~440nm에서 360~380nm로 이동하는 경향을 보였지만, 양모와 나일론은 철매 염한 염색포의 견뢰도는 4~5급으로 일광에 견뢰함을 알 수 있다.

4. 결 론

울금색소 추출물로 견, 양모, 나일론 및 PET 섬유를 온도, 시간, pH조건에 따른 염착량과 매염제 처리에 따른 색상변화 및 견뢰도를 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 울금의 메탄올 추출물은 최대 흡수파장이 가시 영역에서는 420nm 부근에서, 물추출물은 400nm에서 나타났고 비가시 영역에서 메탄올 추출물의 최대 흡수 피크는 237nm에서 물추출물은 220~240nm에서 나타났다. 또한 pH가 높아질수록 흡수대가 장파장 쪽으로

이동하는 경향을 나타내었다.

2. 울금으로 염색한 견, 양모, 나일론 및 PET 섬유의 적정 온도조건은 견섬유는 60°C, 양모 섬유, 나일론 섬유는 80°C, PET는 120°C로 나타났다. 염색 시간이 30분 이상에서는 염착량이 큰 폭으로 증가하지 않았으며, 견, 양모 섬유는 pH 5에서 나일론과 PET섬유는 pH 5.6에서 최대 걸보기 염착량을 나타냈다.
3. 매염처리에 따른 표면색 변화를 측정한 결과 견염색포와 양모 염색포를 매염처리함으로써 색상이 어두워졌고, 나일론과 PET섬유는 천연 단백질계 섬유와 비교해서 매염제에 따른 색상변화가 크지 않았다.
4. 매염제 처리 전 및 후매염 처리포의 드라이 클리닝 견뢰도는 4~5급으로 우수하였고, 세탁견뢰도는 합성섬유인 나일론과 PET섬유가 4~5급으로 단백질계 섬유보다 우수하였으며, 일광견뢰도는 양모와 나일론은 3급 정도를 나타냈으나, 견섬유와 PET섬유는 1급으로 견뢰도가 극히 낮았다.

Table 5. Changes in ΔL^* , Δa^* , Δb^* and the light fastness of silk, wool, nylon, and PET fabrics dyed with Tumeric by post mordanting with Al, Cu and Fe after irradiation for 20hours

Mordants	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Light fastness
Silk	None	4.6	-3.3	44.2
	Al	3.9	-1.2	34.5
	Cu	4.8	-3.8	15.0
	Fe	1.6	3.9	12.2
Wool	None	1.1	3.1	15.8
	Al	5.8	-0.8	15.4
	Cu	5.3	-2.4	7.7
	Fe	-1.4	0.8	1.1
Nylon	None	3.5	2.0	5.4
	Al	6.5	0.4	11.2
	Cu	6.0	-0.9	13.3
	Fe	-2.1	-2.6	1.2
PET	None	2.6	7.8	-43.9
	Al	6.5	7.1	-45.1
	Cu	5.5	6.1	-30.6
	Fe	-2.0	6.4	-4.6

참고문헌

- 조경래, “염색이론과 실험”, 형설출판사, 서울, p.46(1996).
- 주영주, 소황옥, 한국의류학회지, 20, 429(1995).
- 조승식, 송화순, 김병희, 한국의류학회지, 21, 1051(1997).
- 황은경, 김문식, 이동수, 김규범, 한국섬유공학회지, 35, 490(1998).
- 조경래, “천연염료와 염색”, 형설출판사, 서울, p.74(2000).
- 正稿 博, 田中 治, 野副重男, 永井正博, “天然物化學”, p.233(1986)
- 김병희, 송화순, 한국염색가공학회지, 12, 199 (2000).
- 서영숙, 정지윤, 한국의류학회지, 21, 406(1997).
- 주영주, 남성우, 한국염색가공학회지, 9, 431 (1997).
- A. Agrawal and A. Goel, *Text. Dyer Printer*, 25, 28(1992).
- 한신영, 최석철, 한국염색가공학회지, 12, 315 (2000).
- 문석식 외4명, “분광학적 분석입문”, 자유아카데미, p.326(1998).
- 西 久夫, “色素의化學”, 共立出版, p.89(1989).
- 조경래, 한국염색가공학회지, 6, 144(1994).
- 김공주, 이정민, “염색화학”, 형설출판사, p.220 (1996).
- 山崎青樹, “草木染”, 美術出版社, 東京, p.36 (1994).