

천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(IV)

—정향나무를 중심으로—

전 철[†] · 안영환 · 전홍자

(2006년 5월 13일 접수: 2006년 8월 18일 채택)

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

—With a focus on the clove tree —

Cheol Jeon[†], Young-Hwan Ahn, and Hyung-Ja Jeon

(Received on May 13, 2006: Accepted on August 18, 2006)

ABSTRACT

The objective of this study was to find in what color Hanji(Korean hand-made paper) is dyed when it is dyed with a pigment extracted from clove tree 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.

The Hanji dyed with aluminum acetate mordant was colored yellowish brown at pH 4.82, discoloration after aging was as much as a slight difference of color was recognized, and the decrease of strength after aging test was small. Thus, the method using aluminum acetate mordant was usable in coloring Hanji. The second most useful Hanji dyeing method was using distilled water and ferrous sulfate mordant, which dyed Hanji light brown at pH 6.03. However, when pigment was extracted using distilled water and copper sulfate mordant was used, discoloration was satisfactory but strength decreased too much and pale brown was obtained. Thus, this method was not usable.

Keywords : *Hanji, clove tree, accelerated aging test, aluminum acetate mordant, yellowish brown, ferrous sulfate mordant, light brown, copper sulfate mordant, pale brown.*

• 본 연구는 2005년도 교내 학술연구비에 의해 수행되었음.

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

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

1. 서론

염색의 기원은 일반적으로 직물이 발명되었다고 거론되고 있는 기원전 5000~6000년 이후로 논의되고 있다. 그러나 인류가 원시생활을 영위하면서도 색소가 함유되어 있는 흙이나 식물을 화려하게 직접 몸에 발라 자신의 권위를 과시하거나 적대자를 위협하는 수단으로 사용하였을 것이므로, 직물 발명 이전에도 이미 채색기술은 존재하고 있었을 것으로 생각하고 있다. 그러다가 식물의 껍질, 열매, 잎 그리고 뿌리 등에 약효가 있음을 알고 비벼 상처에 바르거나 달여 마시면서 병을 치료하게 되었다. 이러한 과정에서 달인 물이 색이 드는 것을 알게 되었고, 이를 그릇에 담아 직물에 물들이면서 식물염색은 시작되었을 것으로 생각하고 있다.¹⁾ 그 후 최초로 종이에 염색하는 기법은 한나라 때²⁾(2세기경)에 시작되어 진나라 때 더욱 발전했다. 우리나라에서는 유물인 흑서사경금은니자색불보살도(黑書寫經金銀泥紫色佛菩薩圖)로 유추해 볼 때 통일신라시대 때부터 외관상의 미적효과 증진과 보존성 차원에서 색지가 이용되면서 공예소재로서 등장하지 않았나 하고 생각해 본다. 종이 염색에 관한 기록이 나타나는 문헌은 조선시대의 기록으로서 임원경제지³⁾와 규합총서⁴⁾, 통제영⁵⁾,에 나타나고 있으며 Hunter⁶⁾도 한국인이 봉투사용과 천연염색을 처음 실시했다고 언급한 바 있다. 근래에 한지 천연 염색에 관한 논문이 발표되고 있다.^{7~15)} 천연염료를 이용한 한지 염색에서 중요한 것은 실용성에 주안점을 두어야 하기 때문에, 착색된 색상의 질과 색상의 견뢰도이다. 그러나 이 두 요소는 물리·화학적 작용이 복합적으로 영향을 미치고 있을 뿐만 아니라, 용수와 매염제에 따라 색상이 달라지고 있다. 특히 한지의 원료인 닥나무 인피섬유에 염색 할 경우에는 위와 같은 작용을 거친 후, 다시 초지공정과 건조공정을 거쳐야 하기 때문에 복잡한 양상을 가질 수 밖에 없다. 본 고에서 염재로 택한 정향나무¹⁶⁾(*Eugenia caryophyllat* Thunberg)는 정향과(Myrtaceae)에 속하는 낙엽활엽관목으로 약 2m까지 자라며, 과실은 삭과이고 9월에 성숙하며 꽃봉오리가 어두운 갈색이 되었을 때 채취하여 화경(花梗)을 제거한 후 건조해 염료로 사용하기도

하지만, 여러 개의 줄기가 올라와 큰 포기를 만든 줄기의 껍질을 정향피라 하여 이를 염료로 사용한다. 수피에 피목(皮目)이 발달되어 있는 것이 특징이다. 정향피에 건조한 꽃을 넣어 염색하면 염직물에 강한 향기가 남아 있어 향염(香染)이라고도 하며 정향유를 함유하고 있다. 염색에 사용되는 색소는 아직까지 정확하게 밝혀져 있지 않고, 다만, 정향유는 에우게놀(eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$)과 아세틸-에우게놀(acethyl-eugenol), 카리오필렌(caryophyllen, $C_{15}H_{24}$), 푸르푸랄(furfural, $C_5H_4O_2$) 및 미량의 바닐린(vanillin, $C_8H_8O_2$) 등으로 이루어져 있는데, 향료나 탈취제로 사용하며 에우게놀을 분리하여 바닐린을 만들기도 한다. 색소는 플라보노이드 또는 탄닌 중 어느 하나이거나 이들의 혼합성분이라고 추측하고 있다.¹⁷⁾ 고 문헌 상에는 정향염색에 관한 기록이 없다. 오늘날의 직물 염색법으로 김¹⁸⁾에 의하면 피목 38 g을 2ℓ의 물에 넣고 약 30분간 자비해 염액을 추출하고 있다. 이 피목을 거르고 미리 명반 액에 매염시킨 실크를 넣어 다시 30분간 자비하면서 염색한다고 보고하고 있다. 그 외에 정향을 95℃의 물에서 1시간 동안 자비한 다음 염액을 고운 체로 걸러낸 후, 식물성 섬유류의 경우 염색 전에 콩 즙을 먹여 놓았다가 염액에 20분간 주물러가면서 염색, 수세한 다음 그늘에 말려 다리미질을 한다고 쓰고 있다.

본 고에서는 기존의 직물 염색법을 응용해 닥 펄프에 적용할 수 있는 염색방법을 규명하기 위해 펄프에 염색한 후 초지했을 때 나타난 색상과 촉진 열화 시험 후 나타난 색상변화와 강도적 성질의 변화를 비교해, 실용성 차원에서 가장 양호한 닥 펄프 염색방법과 매염제를 규명하는 것을 목표로 했다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 염재

정향나무(*Eugenia caryophyllat* Thunberg) 수피를 서울 경동시장에서 구입하여 사용하였다.

2.1.2 매염제

매염제는 초산알루미늄($\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)과 황산제1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 사용했다.

2.1.3 닥 펄프 및 한지

공시 닥나무 인피부 펄프(닥 펄프)는 전북 완주군 상관면 산 1년생 닥나무(*Broussonetia kazinoki* Sieb.)를 12% 수산화나트륨으로 자숙하고 아염소산나트륨으로 표백한 펄프를 사용하였다. 염색 후 공예용 장자지발(63.6×93.9 cm)을 이용해 겹지로 초지, 열판 건조해 물성 측정용 시료로 사용하였으며, 그 일반적 원지의 성상은 평량 $86.80 \pm 2.00 \text{ g/m}^2$, 두께 $0.47 \pm 0.10 \text{ mm}$, 표면 pH 6.15 이었다.

2.2 시험 방법

2.2.1 색소추출 및 염색

정향 수피 3 kg을 각각 지하수와 증류수로 구분하고 용수 6 L씩을 용기에 넣고 약 1시간 정도 자비해 염액을 추출한다. 피목을 걸러내고 용수 1/2을 이용해 반복 추출한다. 여과한 약 6 L의 염액에 미리 탈수해 놓은 닥 펄프 습윤 중량 5 kg씩을 실온에서 2시간 동안 교반해 가면서 염색한다. 무매염은 실시하지 않았으며 닥 펄프 중량의 3.4%를 첨가한 3종의 매염제를 염액과 혼합하여 증매염한 후 pH를 측정 한 후, 닥 펄프를 넣어 염색하였다.

2.2.2 물성시험

염색한지의 내구성을 파악할 수 있는 물성시험으로, 내절도 시험을 KS M 7065에 의거 실시했으며, 측정값은 10회 이상 반복 측정해 최고, 최저 값을 제외한 평균값을 이용했다.

2.2.3 색상측정 및 열화시험

염색한지는 Chroma meter(CR-300, Minolta, Japan)를 이용해 색상을 측정 후 표현은 Hunter L^*, a^*, b^* 3자극치 시스템을 이용해 나타냈으며 각각의 조건에 따라 장당 두 곳씩 5장을 측정 후 이산율 평균해 L^*, a^*, b^* 값을 나타냈다. 그리고 시료의

퇴색 정도를 파악하기 위해 내후성 시험기인 Weather-o-meter(S3000, ATLAS, USA)의 rack 규격(7.0×14.5 cm)에 맞추어 시료를 제단한 후 조습 처리를 거쳐 Xenon arc 등과의 거리를 25 cm로 유지시키고, 가시광선과 가장 유사한 Xenon lamp power 1.5 kW의 조건에서 조사량(irradiance) $0.29 \pm 0.01 \text{ W/m}^2$ 로 72시간동안, 온도 $65 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 $24 \pm 1\%$ 의 조건에서 처리한 후 퇴색 정도를 색차로 파악했다. 퇴색 후의 색상은 시료 제약 상 2장의 시료에서 곳곳을 5회씩 측정해 평균한 값을 택했으며, ΔL^* , Δa^* , Δb^* 는 색차계에 의하여 측정되는 L^*, a^*, b^* 의 차를 평균해 사용했으며 그 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Chroma } C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2},$$

$$\text{Hue angle } \text{hab}(h^\circ) = \tan^{-1}\{b^*/a^*\}$$

2.2.4 색명 및 시감각차, 색차 표현

색명은 일반색명과 관용색명으로 구분하고 일반색명은 기본 색명과 수식어를 사용하여 표시하는 KS A 0011의 기준에 따라 그 명도와 채도에 관한 수식어(해맑은, 밝은 회, 어두운 회, 검은, 연한, 우중충한, 어두운, 밝은, 짙은, 새뜻한)로 표현하였으며, 시감각의 차는 염색시간이나 매염제에 따른 염색물의 색차치를 규정하고 있는 NBS(National Bureau Standard: 미국 상무부의 규격 표준군)단위를 적용해 간접 비교하였으며, 그 단위와 등급은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염액의 pH가 색상에 미치는 영향

Table 1. The difference of vision and NBS unit

Difference of vision	NBS unit(ΔE)
trace	0~0.5
slight	0.5~1.5
noticeable	1.5~3.0
appreciable	3.0~6.0
much	6.0~12.0
very much	12.0~

공시 염색법에 따라 염색한 후의 색상과 열화 처리 후의 색상, 공시 매염제를 사용해 염액을 조성한 후의 pH 측정 결과를 Table 2에 나타냈다. pH는 4.82~6.03을 나타냈으며 착색된 공시시료의 색상은 지하수로 색소를 추출한 후 초산알루미늄 매염제(A)를 이용해 염색한 시료는 pH 4.82, 약산성에서 정자색(yellowish brown)이었고, 중류수와 황산제1철 매염제(B)를 이용한 시료는 pH 6.03에서 연한 갈색(pale brown)이었다. 그리고 중류수, 황산구리매염제(C)의 경우는 pH 5.84에서 밝은 갈색(light brown)으로 염색되어 갈색 계열의 색상을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

이러한 결과는 정향의 색소가 정확하게 밝혀지지 않아 알 수 없으나 금속성 매염제의 이온과 정향의 색소가 약산성 영역에서 반응해 나타난 결과라고 생각되어진다. 정자색을 구체적으로 L^*, a^*, b^* 색 입체 방식에 따라 해석해 보면 L^*, a^*, b^* 가 89.42, +3.21, +4.28을 나타내 밝으면서 +3.21만큼의 적색기미(trace reddish)와 +4.28만큼의 황색기미(trace yellowish)를 띠고 있는 황갈색이었다. 이 황갈색을 L^*, C^*, h 표색계로 나타내면 a^* 적색 방향의 축으로부터 반시계 방향으로 53.13° 이동한 각도에서 채도 +5.35와 만나는 지점의 색이므로 중상의 명도를 갖고 있으면서 아주 탁한 자색(dull purple)임을 알 수 있다. 이 정자색을 공시 열화 조건으로 강제 열화시킨 후의 색차(퇴색도)를 비교해 보면 열화 전에 착색된 색상의 L^*, a^*, b^*, C^* 값은 +89.42, +3.21, +4.28, 5.35이었으나 강제 열화 후의 색상은 각각 +92.34, +1.28, +3.14, 3.39를 나타내, 열화 전과 후의 색상차가 있음을 알 수 있다. 그 색상차를

종합적인 수치로 나타내면 3.68(ΔE^*)이고, 구체적으로 명도차(ΔL^*)는 2.92이고, 채도차(ΔC^*)는 1.67, 색상차(ΔH^*)는 1.49만큼 차이를 보이고 있다. 열화전의 색상을 기점으로 열화 후의 색상은 명도는 높아지고(밝아지면서: light) 채도는 떨어지는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그 채도는 열화에 의해 적색기미와 황색기미가 감소하면서 떨어졌음을 알 수 있다. 이러한 결과를 NBS에 적용해 보면 ΔE^* 값 3.68은 appreciable 단위에 해당되어 약간 색차를 감지할 수 있는 정도이다. 따라서 공시 열화 조건이 72시간 동안 온도를 높여 촉진 열화 시험한 것을 감안하면 실내조건의 가시광선 하에서는 쉽게는 퇴색되지 않을 것으로 판단되었다. 따라서 단순히 견뢰도 차원에서만 보면 정자색을 띤 색한지는 실용성이 있는 것으로 판단할 수 있었다. 더욱이 정향의 꽃봉오리도 함께 이용하면 향기를 머금은 색한지를 제조할 수 있을 것으로 판단되었다.

황산제1철 매염제(B)를 이용할 경우는 연한 갈색으로 염색되었는데, 이 색상은 L^*, a^*, b^* 값이 +83.41, +4.28, +9.79를 나타내, 적색기미를 +4.28만큼, 황색기미를 +4.28만큼 띠면서 채도 10.68을 나타내는 갈색이었다. 열화 후의 색차(ΔE^*)값은 4.43을 나타내 appreciable 단위에 해당되어 마찬가지로 약간 색차를 감지할 수 있는 정도였다. 황산구리 매염제(C)의 경우는 B보다 옅은 갈색으로서 적색기미를 아주 미미하게(+0.02) 띠면서 황색기미가 +9.86만큼 내재되어 있으면서 채도가 9.86인 갈색으로 염색되었다. 퇴색도는 가장 낮은 3.01을 나타내 공시 매염제 중 가장 양호한 것으로 나타났

Table 2. Surface colors and decolorization of dyed Hanjis using the dyeing solution extracted from clove tree dye-stuffs

Mordant	Water	pH	Before aging				After aging			ΔE^*	ΔC^*	ΔH^*
			(L^*, a^*, b^*)	(C^*)	(h°)	(L^*, a^*, b^*)	(C^*)	(h°)				
A	UW	4.82	89.42, +3.21, +4.28	5.35	53.13	92.34, +1.28, +3.14	3.39	67.82	3.68	1.67	1.49	
B	DW	6.03	83.41, +4.28, +9.79	10.68	66.39	86.54, +2.42, +8.54	8.88	74.18	4.43	1.80	2.57	
C	DW	5.84	88.91, +0.02, +9.86	9.86	89.88	90.42, -0.08, +7.26	7.26	89.37	3.01	2.60	1.43	

UW: underground water, DW: distilled water C*: chroma h°: hue angle
A: aluminum acetate, B: ferrous sulfate, C: copper sulfate

Table 3. Durability of the dyed Hanjis with clove tree dye-stuffs

Mordant	Water	Base paper (times)	Folding endurance				
			Before aging		After aging		Total decreasing rate(%)
			Times	Decreasing rate(%)	Times	Decreasing rate(%)	
A	UW		149	38.43	45	69.80	70.00
B	DW	242	141	41.74	68	51.78	71.90
C	DW		113	53.31	18	84.07	92.56

UW: underground water, DW: distilled water

A: aluminum acetate, B: ferrous sulfate, C: copper sulfate

으나 색상 자체가 진하지 않아 효용 가치가 별로 없을 것으로 생각되었다. 따라서 정향나무를 이용해 색한지를 제조하고자 할 경우에는 염재를 다량으로 추출해 활용하면 채도가 높은 정자색 내지는 갈색을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 염색과 강제열화가 색한지의 강도적 성질에 미치는 영향

공시 염색방법으로 염색 한 후, 열화 처리한 염색한지의 내절도를 측정된 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서와 같이 매염제 별, 염색 후의 내절도 감소율은 38~53%대를 나타내고 있으며, 열화 후의 내절도 감소율은 52~84%대의 감소율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 전체적인 감소율은 70~93%대를 나타내 염색과 열화에 의한 내절도의 감소율이 상당히 높은 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 염색 그 자체만으로도 강도적 성질이 저하하고 있음을 알 수 있는데 그 원인은 매염제와 색소의 영향으로 셀룰로오스의 중합도가 저하되면서 일률적으로 나타나는 현상이라고 생각되어지고 있으며 아울러 열화 작용을 촉진시키고 있음을 또한 알 수 있는 결과였다.

매염제별로는 초산알루미늄 매염제(A)가 가장 낮은 강도 감소율을 나타냈으며 황산구리 매염제(C)가 가장 높은 강도 감소율을 나타냈다. 그리고 열화시험 조건에 따라 열화 처리 후의 내절도의 변화를 살펴보면 염색 후의 내절도 저하율보다 더욱 심각하게 감소하는 경향을 나타냈다.

매염제별로는 황산구리 매염제가 84.07%의 저

하율을 보였으며 초산알루미늄의 경우에도 69.80%를 나타내 열화 후의 강도 저하율이 더욱 떨어지는 것으로 나타났다.

원지에 대한 전체적인 내절도 감소율은 초산알루미늄 매염제(A) 70.00%, 황산제1철 매염제(B) 71.90%, 황산구리 매염제(C) 92.56%를 나타내 문제가 되고 있음을 알 수 있었다. 표면강도를 중요시 여기고 퇴색성을 우선적으로 고려하는 것이 색한지의 특성이지만 심한 내절도 저하율을 나타내 전체적으로 한지 염색에서 해결해 나가야 할 문제점으로 생각되어졌다. 문제는 매염제를 사용하지 않고 염색을 한다고 해도 원지에 비해 강도적 성질이 50% 이상씩 감소한다는 것이다. 색소 자체가 한지를 구성하고 있는 닥나무 인피섬유에 어떻게 영향을 미치는가를 파악해 해결해 나가야 할 대상이었다.

4. 결론

정향나무 수피를 사용해 닥 섬유를 염색한 후, 한지를 제조해 그 색상과 축진 열화 시험 후 나타난 색상의 변화와 강도 측정 결과를 비교해, 실용성 차원에서 가장 양호한 한지 염색방법을 규명한 결과는 다음과 같다.

초산알루미늄 매염제(A)를 이용해 염색한 시료는 pH 4.82에서 정자색(yellowish brown)으로 염색되었으며 열화 후 퇴색도는 약간 색차를 감지할 수 있는 정도이고, 열화처리 후 가장 낮은 강도 감소율을 나타내 한지 염색에 이용할 수 있었고, 그

다음 효용성이 있는 염색법은 증류수와 황산제1철매염제를 이용해 염색한 한지로서 pH 6.03에서 연한 갈색(pale brown)을 얻을 수 있는 염색법이었다. 그러나 증류수로 색소를 추출하고 황산구리 매염제를 이용한 경우는 퇴색도는 양호했으나 심한 강도저하와 함께 얻은 갈색으로 염색되어 효용 가치가 없었다.

인용문헌

1. 고유석, 한국미술문화사논총, 6-7, 통문관, 서울 (1974).
2. 余嘉錫, 書冊制度補考, 余嘉錫論文雜著 下冊, 539-569, 中華書局, 北京(1963).
3. 徐有築, 林園經濟志(二), 456-457, 保景文化社, 서울 (1983).
4. 憑虛閣 李氏, 閨閣叢書, 李慶善 校註, 52-55, 新丘文化社, 서울 (1974).
5. 孟仁在, 統制營下工房에 關한 若干의 文獻에 對하여, 朝鮮前期論文選集(1차) 20冊, 569, 三貴文化史, 서울 (1996).
6. Dard Hunter, MY LIFE WITH PAPER, 222 Alfred A. Knopf, NEW YORK (1958).
7. 김애순, 치자를 이용한 한지의 염색성, 한국의류학회지 25(8):1493- 1499 (2001).
8. Cheol Jeon and Young-Mun Jin, Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dye-stuffs(I) -With a Focus on the Color Tone of Yellow Color Series-, Journal of Korea TAPPI 32(3): 48-56 (2000).
9. Cheol Jeon, Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dye-stuffs(II)-With a Focus on the Onion-peeling-, Journal of Korea TAPPI 35(1): 48-53 (2003).
10. 조복수, 한지염색에 관한 실험 연구, 1-53, 서울여자대학교 대학원 석사학위논문 (1989).
11. Bong-Hee Yu, Hanji and Natural Dyeing, Journal of The Society of International Natural Dyeing 2(1):75-80 (2004).
12. 晋永文, 天然染料를 利用한 韓紙染色에 關한 研究 -黃色系列의 色相을 中心으로-, 1-25, 원광대학교 대학원 석사학위논문 (1998).
13. Myeong-Sil Yang and Cheol Jeon, Hanji Dyeing by Using Onion-Peels, Journal of The Society of International Natural Dyeing 2(1):61-63 (2004).
14. Sang-Jae Nam, Hyo-Sun Lee and Cheol Jeon, Dyeing of Hanji by Lithospermum erythrorhizon, Journal of The Society of International Natural Dyeing 2(1):49-54 (2004).
15. Tae-Ho Choi, Natural Dyeing Characteristics of Korean Traditional Paper, Mokchae Konghak 34(3):90-98 (2006).
16. 金在佶, 原色天然藥物大事典(上卷), 121-387, 南山堂, 서울 (1989).
17. 조경래, 천연염료와 염색, 157, 형설출판사, 서울 (2000).
18. 김준호, 식물성 염료에 관한 실험연구, 1-110, 홍익대학교 대학원 석사학위 논문 (1979).