

조선실록 복원을 위한 원료의 조성

김강재, 엄태진, 조병목¹⁾

경북대학교 임산공학과, ¹⁾강원대학교 제지공학과

Composition of materials in restoration of Volume for the Annals of Joseon

Department of wood science and Technology,
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
jaeya0624@knu.ac.kr

¹⁾Department of pulp and paper science and engineering,
Kangwon National University, ChunCheon 200-701, Korea

1. 서 론

인피섬유를 원료로 하는 한지는 610년경 중국으로부터 도입되어 삼국시대(775년경)에 우리 고유의 전통 한지 제지술로 발전되었다. 이 제지술이 현재까지 이어져 오고 있으나, 20세기에 이르러 양지 산업이 도입되면서 한지는 사양화되었다. 현재는 창호지, 화선지 등의 한정적 생산에 지나지 않는다.

한지의 원료로 사용되는 원료는 닥(저피), 삼지닥(삼아피), 사닥(안피)의 섬유로서 이것을 인피섬유라 한다. 이 식물의 인피섬유는 목재섬유에 비해 길고 매우 질긴 특징을 지니고 있다. 닥과 삼지닥의 생산량은 매년 줄고 있는 상태이며, 현재는 주로 태국, 중국 등지에서 수입되고 있는 실정이다. 현재 우리나라의 한지 제조 공장의 경우, 닥나무 인피섬유의 생산 감소로 인하여 외국산 인피섬유를 수입하여 한지를 제조하고 있으나 여러 가지 어려움이 많다. 특히 화선지의 제조시 값비싼 인피펄프보다 값싼 고지 함량의 증가로 인하여 생산된 제품의 내구성 감소, 황변현상, 발묵성 불량 등 여러 가지 문제점을 야기하고 있다.¹⁾

본 연구에서는 조선실록의 복원을 위한 기초자료로서 국내 자생의 닥나무 인피와 복원용 한지의 화학적 조성과 한지 제조 시 사용된 아교 및 실록에 사용된 먹을 분석하고자 국내외에서 수집한 떡과 아교의 화학적 성상을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

1. 재료

1. 1. 닥나무 및 한지

국내에서 재배, 수확된 닥나무 인피를 건조하여 분쇄한 후 40~60mesh의 분말을 시료로 하였고 이 닥나무 인피섬유를 이용하여 제조된 한지를 사용하였다.

1. 2. 먹 및 아교

국내외에서 수집한 먹과 아교를 아래의 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Samples of ink-sticks and glues

Ink-stick	Glue
일본 송연먹	소가죽 아교 1
일본 유연먹	소가죽 아교 2
한국 송연먹	중국 물소 아교
한국 유연먹	토끼 아교

2. 방법

2. 1. 일반분석

냉수추출, 온수추출, 유기용매추출, 알칼리추출, 회분정량 및 리그닌 정량은 목재과학 실험서에 의거하여 실험하였다.

2. 2. 당분석

2. 2. 1. 중성당 및 산성당 분석

시료를 3% 황산으로 가수분해한 후 alditol-acetate법에 의해 중성당을 GLC(Table 2)로 분석하였으며 산성당은 개량 Blumenkrantz법²⁾에 의해 정량하였다.

Table 2. Conditions of GLC analysis

Apparatus	Shimadzu GC-14A
Column	3% ECNSS-M Gaschrom Q
Column Temp.	190°C
Carrier	N ₂ gas
Inj. & Det. Temp.	230°C
Detector	FID

2. 4. 유기원소 및 무기원소 분석

Elemental analyzer(EA 1108)로 먹과 아교의 유기원소 분석을 실시하였으며 무기원소 분석은 한국기초과학지원연구원 대구센터에 있는 X-Ray Fluorescence Spectrometer(XRF, PHILIPS, PW2400)로 실시하였다.

2. 5. IR spectrum 및 SEM 관찰

떡과 아교를 FT-Infrared Spectrophotometer(Mattson Instruments, Galaxy 7020A)를 이용하여 spectrum을 측정하였으며 떡을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Japan)을 이용하여 표면을 $\times 50,000$ 로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 일반분석

Table 2. Elemental analysis of bast fiber of paper mulberry (%)

	Cold water extract	Hot water extract	1% NaOH extract	Alcohol-ben- zene extract	Lignin	Ash
bast fiber of paper mulberry	3.1	12.5	41.2	5.4	7.6	3.3
Tracheid (pine)	1.6	2.4	14.7	3.3	29.3	1.0
wood fiber (oak)	3.7	5.3	21.2	2.4	20.8	0.8

냉수추출과 온수추출의 경우 침엽수(소나무류)나 활엽수(참나무류)에 비해 많은 양이 나타나고 있는데 닥나무가 소나무류나 참나무류에 비해 물가용성 탄수화물이나 타닌이 많은 것으로 예상되고 알칼리추출의 경우 두 수종에 비해 월등히 많은 양의 추출물을 가지는 것으로 보아 닥나무에 폴리페놀류나 저분자 리그닌, 유지 등이 훨씬 많은 것으로 사료되며 회분의 경우도 두 수종에 비해 훨씬 많은 양을 보이고 있는데 닥나무의 경우 무기성분이 훨씬 더 많기 때문으로 본다.

3. 2. 당분석

Table 3. Sugar content of bast fiber of paper mulberry (%)

	Total sugar	Total neutral sugar	Relative neutral sugar composition					Acidic sugar
			Ara	Xyl	Man	Gal	Glu	
bast fiber of paper mulberry	74.9	55.8	8.0	14.2	1.3	3.1	73.4	18.9
Tracheid (pine)	48.6	45.2	2.6	4.7	10.9	5.6	76.2	3.4
wood fiber (oak)	52.4	47.9	1.5	18.2	4.5	2.3	73.5	4.5

Total sugar는 닥나무가 많은 당이 추출되었는데 이는 소나무나 참나무류에 비해 cellulose보다 hemicellulose의 함량이 더욱 많은 것을 알 수 있다.

3. 3. 유기원소 분석(C, H, N, S)

Table 4. EA analysis of ink sticks and glues (%)

sample	한국	한국	일본	일본	중국	중국	소가죽	소가죽	중국물소	토끼
	유연떡	송연떡	유연떡	송연떡	유연떡	송연떡	아교1	아교2	아교	아교
Nitrogen	4.51	8.54	6.14	6.93	8.59	8.72	15.12	15.43	14.58	14.66
Carbon	78.58	61.88	71.26	70.16	62.23	62.84	42.05	42.25	41.95	44.13
Hydrogen	2.27	4.45	3.22	3.53	4.35	4.52	7.29	7.17	6.95	7.35
sulphur	0.90	0.44	0.19	0.25	0.21	0.18	0.19	0.39	0.40	0.28

한국 송연떡과 중국떡의 경우 탄소의 함량이 적게 나타났으며 아교의 경우는 모두 비슷한 경향을 보이고 있었다.

3. 4. 무기원소 분석

Table 5. XRF analysis of ink-sticks (%)

samples	content (%)	Relative elementary composition (%)											
		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Ni	Cu	V
일본 유연떡	6.1	10	25	-	153	-	224	343	245	-	-	-	-
일본 송연떡	5.3	-	21	-	173	45	196	465	100	-	-	-	-
중국 유연떡	3.1	-	18	67	186	105	86	271	44	85	58	65	15
중국 송연떡	2.1	1.8	187	14	198	93	93	238	88	71	-	-	-
한국 유연떡	8.7	1.1	28	-	527	62	27	345	-	-	-	-	-
한국 송연떡	6.3	35	73	21	284	146	11.1	191	76	63	-	-	-

일본의 떡은 전체적으로 K, Ca과 Fe이 많이 함유되어 있지만 한국의 떡은 상대적으로 S와 Cl이 많이 나타났으며 중국 유연떡의 경우 Ni, Cu, V의 함량이 나타났다.

Table 6. XRF analysis of glues (%)

samples	content (%)	Relative elementary composition (%)									
		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Zn
소가죽아교1	1.6	1.5	6.2	-	11.0	-	-	81.3	-	-	-
소가죽아교2	0.4	-	5.4	-	75.7	-	-	18.9	-	-	-
중국물소아교	3.7	-	0.8	0.2	9.0	19.1	2.7	68.2	-	-	-
토끼아교	3.1	-	1.9	1.9	12.9	15.0	2.0	36.6	3.2	3.7	22.8

무기원소 분석결과 아교는 주로 Ca으로 이루어져 있었다. 소가죽 아교2의 경우 S의 함량이 훨씬 높게 나타났는데 이는 아교 조제 후 유향에 침지하는 등의 외부적인 요인에 의한 것이라 사료된다.

3. 5. IR spectrum

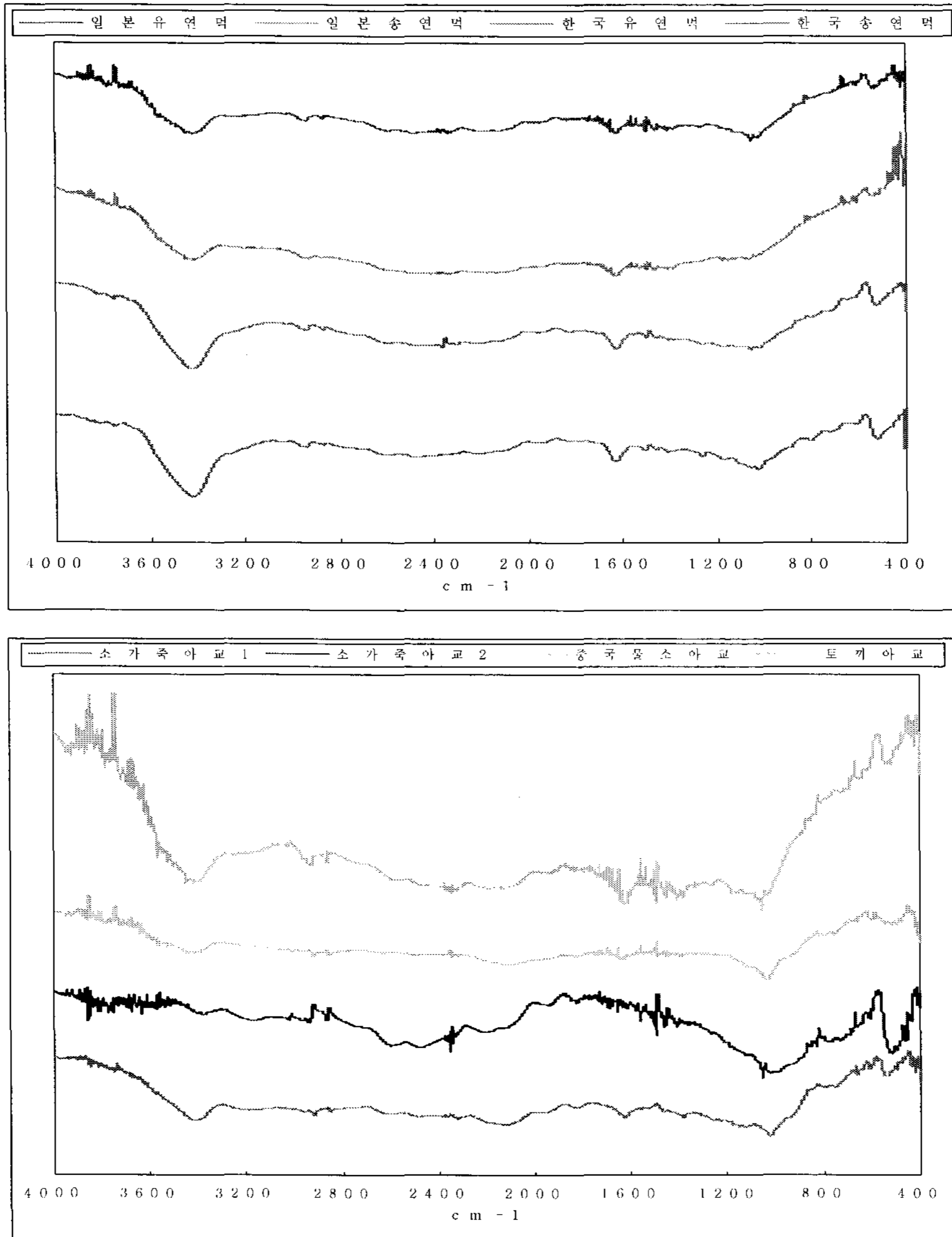


Fig. 1. FT-IR spectra of ink-sticks & glues

먹과 아교의 경우 $800-1000\text{cm}^{-1}$ 사이의 C-H 결합에 유래하는 피크를 보이고 있고 1700cm^{-1} 주변에 carbonyl기 유래의 흡수패턴이 보이며 $3400-3600\text{cm}^{-1}$ 대의 O-H 결합도 관찰되었으나 아교의 경우 1700cm^{-1} 부근의 carbonyl기 결합이 거의 나타나지 않았다.

6. SEM 관찰

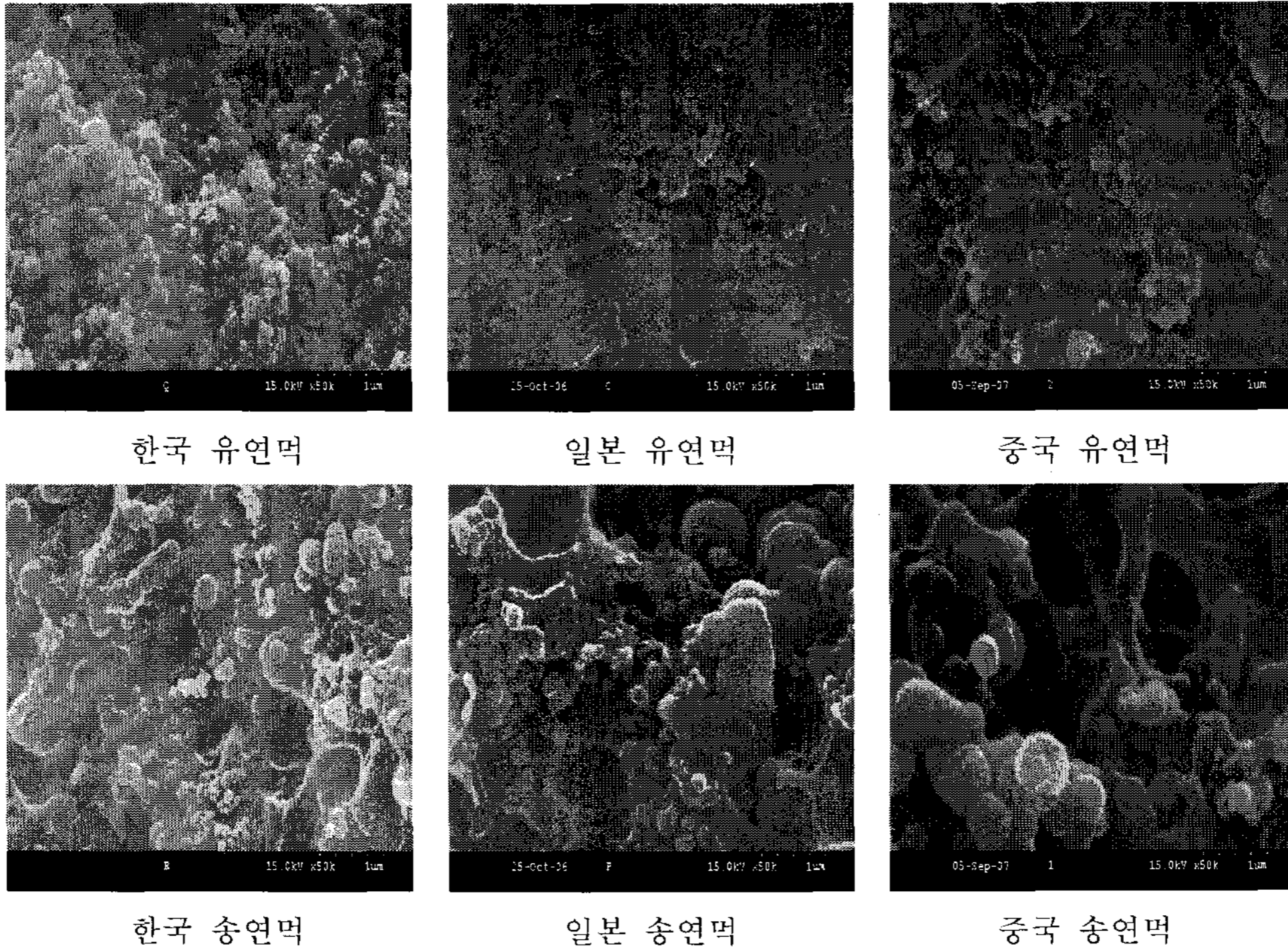


Fig. 3. SEM of Korean, Japanese and Chinese ink-sticks

Fig. 3은 한국, 일본, 중국 떡의 SEM을 관찰한 결과이다. 대체적으로 송연떡의 경우가 유연떡보다 미세 공극이 크게 분포하고 있음을 알 수 있다. 같은 배율을 사용하였음에도 불구하고 미세공극의 크기나 분포에 차이가 나는 것은 유연떡은 송진을 태워 만든 것이지만 송연떡의 경우는 소나무 그 자체를 태워서 만든 그을음을 이용하기 때문에 보다 많은 공기가 카본 블랙에 혼입되었기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

1. 냉수추출, 온수추출, 알칼리 추출, 회분의 결과는 일반 활엽수종의 결과보다 월등히 높은 값을 나타내었으나 리그닌 함량은 두 수종에 비해 1/4~1/3 수준으로 적은 양만 추출되었다. 한편, holocellulose의 경우는 두 수종과 거의 비슷한 경향을 보이고 있다.
2. 닥나무의 당분석 결과 total sugar의 경우 훨씬 많은 양의 당이 포함된 것으로 보아 cellulose의 함량보다 hemicellulose의 함량이 훨씬 많은 것을 알 수 있다.

3. 전체적으로 아교가 먹에 비해 탄소의 함량이 적은 반면 질소와 수소의 함량이 높은 것으로 나타났다. 한편, 한국 송연먹의 경우 다른 먹에 비해 탄소의 함량이 적게 나왔으며 질소의 함량이 상대적으로 높게 나타난 것을 알 수 있다. 또한, 중국 유연먹의 경우 니켈, 구리, 바나듐을 함유하고 있었는데 이는 먹 제조 시 사용된 첨가제에 의한 것으로 예상된다.
4. 먹과 아교의 무기 원소 분석 결과는 주로 Ca을 많이 함유하고 있었으며 소가죽 아교 2의 경우는 황의 함량이 아주 높게 나타났다. 반면, 토끼 아교의 경우 크롬, 철, 아연 등 금속성 무기원소의 함량이 높게 나타난 것이 특징이다.
5. 먹과 아교의 IR-spectrum은 유사한 결과를 나타내고 있다. $800-1000\text{cm}^{-1}$ 사이의 C-H 결합에 유래하는 피크를 보이고 있고 $3400-3600\text{cm}^{-1}$ 대의 O-H 결합 유래의 피크도 관찰되었다. 하지만 1700cm^{-1} 부근의 carbonyl기 결합이 거의 나타나지 않았다.
6. 같은 배율에서 공극의 크기와 분포에 차이가 나는 것은 유연먹은 송진을 태워 만든 것이지만 송연먹의 경우는 소나무 그 자체를 태워서 만든 그을음을 이용했기 때문에 공기 혼입 정도의 차이에 기인한 결과라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 전통 한지제조기술의 기계화에 의한 새로운 용도개발 (I), 과학기술처 연구보고서, 1995
2. 김창순, 유근백피 중 항세균성 물질의 단리 및 동정, 경북대학교 석사학위논문, 1999
3. 大木道則, 大澤利昭, 田中元治, 千原秀昭, 化學大辭典, 東京化學同人, 1989
4. Jiebing Li, Koki Kisara, Sverker Danielsson, Mikael E. Lindström and Göran Gellerstedt, An improved methodology for the quantification of uronic acid units in xylans and other polysaccharides, Carbohydrate Research 342, 2007, p1442-1449
5. Riki shiroma, Shuntoku Uechi Shinkichi Tawata and Masakuni Tako, Isolation and characterization of alginate from *Hizikia fusiformis* and preparation of its oligosaccharides, J. Appl. Glycosci. 54, 2007, 85-90
6. 엄태진, 박윤제, 미루나무 분화조직중 세포벽다당류의 화학적 성상, 1998, 목재공학 제 26권 제 3호, 목재공학회, p26-32