

감귤박을 첨가한 기능성 한지제조 기술개발(제1보)

— 한국산 감귤박 첨가 한지 —

김해곤*¹ · 임현아*² · 김소영*³ · 강술생*¹ · 이효연*⁴ · 윤필용[†]

(2006년 11월 23일 접수: 2007년 1월 30일 채택)

Development of Functional Hanji Added Citrus Peel(I)

— Hanji added Korean citrus peel —

Hae-Gong Kim *¹, Hyun-A Lim *², So-Young Kim *³, Sool-Saeng Kang *¹, Hyo-Yeon Lee *⁴, and
Pil-Yong Yun [†]

(Received November 23, 2006: Accepted January 30, 2007)

ABSTRACT

This study was carried out to develop a new application field and obtain the basic data of citrus peel as waste in Jeju island and traditional Hanji for producing functional Hanji. The results measuring physical and optical properties, water vapor permeance and antibacterial activity are as follows.

It was revealed that apparent density go as down but bulk raise up in the structural view of Hanji with increasing of the addition various Korean citrus peel (citrus unshiu, cheonggyun and hanrabong peel, and citrus unshiu peel powder) percentages, and that the density of Hanji added citrus unshiu peel was higher, but bulk was lower in compared with Hanji added other kinds of peel. Those Hanji added citrus unshiu peel, cheonggyun peel, hanrabong peel and citrus unshiu powder were very great not only in the strength (breaking length, burst index, tear index and folding endurance) but also in water vapor permeant rate in comparison with Hanji. The pHs of Hanji were neutrality (7 to 8). The brightness of the Hanji added various citrus peel percentages was low in compared to Hanji, and the 40% addition of hanrabong peel was the lowest. When 40% hanrabong peel was added to Hanji, it was very yellow in the color degree.

• 본 연구비는 산업자원부 지역산업공동기술개발사업 연구비 지원에 의해 얻어진 결과임.

• 제주하이테크산업진흥원(Jeju Hi-Tech Industry Development Institute, Jeju 690-121, Korea)

*1 섬아트(Sum Art, Jeju 690-829, Korea)

*2 전북대학교 농업과학기술연구소 (Institute of Agricultural Science & Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea)

*3 일본 토호쿠대학교 생명과학대학원(Graduate School of Life Sciences, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

*4 제주대학교 응용생명과학부(College of Applied Life Sciences, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea)

† 주저자 (Corresponding author) : E-mail ; yousimwon@empal.com

When cheonggyun peel was added to Hanji manufacture, water vapor permeant rate was highly effective. It is known that vacant space of intrafiber was reduced by image analysis of Hanji and the additions of peel of citrus unshiu, cheonggyun and hanrabong were distributed equally in the interior of Hanji. The antibacterial activity of Hanji added citrus unshiu peel is more than 98%.

After all, it would be able to increase utilization of Hanji, extensively. Namely, production of high quality Hanji added functional materials is expected for new valuable industry of citrus peel and Hanji.

Keywords : functional Hanji, citrus peel, citrus unshiu peel, cheonggyun peel, hanrabong peel, citrus unshiu power

1. 서론

감귤산업은 제주지역 총 생산액의 12.8%를 차지하고 있으며, 농업 조수입의 56.9%를 차지하는 제주도의 기반산업이라 할 수 있다. 감귤성분 중 약 50~55%는 주로 즙으로 사용되는 즙액이며, 감귤과피, 세포막, 펙틴, 씨 등은 고형물질로서 약 45%를 차지한다. 이러한 고형물질 중 절반은 과피가 차지한다. 예로부터 감귤과피를 건조시킨 것을 진피 (*Aurantii nobilis pericarpium*)라고 하여 한약재로 사용되어 왔으며,¹⁾ 감귤과피에는 carotenoids, bioflavonoids, pectin 및 terpenes 가 풍부하게 함유되어 있고,²⁻⁴⁾ 고혈압 예방,⁵⁾ 혈중 LDL 콜레스테롤 함량 감소작용⁶⁾ 및 HDL cholesterol을 높이며, 순환계 질환의 예방 및 개선효과⁷⁾ 등 다양한 생리적 작용이 보고되고 있다. 그러나 즙 가공처리 후 짜고 남은 과피 및 기타 고형물은 효과적인 이용 방법이 없어 대부분 폐기처리되거나 동물사료 및 유기질퇴비제조에 사용되고 있다. 제주도의 감귤산업은 농업소득부분에 있어서 매우 중요한 부분이나, 감귤가공과정에서 발생하는 감귤박은 마땅한 저장시설이 없어 해양배출 등으로 폐기되는 문제가 있다. 제주도에 따르면 2004년 기준으로 감귤가공과정에서 발생하는 부산물은 모두 5만 8000여 톤으로 이 가운데 17% (1만 톤)가 한약재로 사용되고, 12% 수준인 불과 7000여 톤만이 가축사료로 활용돼 나머지 4만 1000여 톤은 현재는 그 용도가 없어 해양투기에 의존하고 있는 실정이다. 더구나 최근 육상 폐기물의 해양투기 규제가 강화되고 있어 오염원을 효과적으로 차단하고, 이를 자원화 방안이 모색되어야 한다는 지적이 제기되어 왔다.⁸⁾

따라서 이와 같은 감귤박을 한지제조시에 이용할 경우, 농가소득 증대는 물론 환경 오염원 차단 등의 효과가 기대된다. 대표적인 기록문화재인 한지는 재질의 자연미, 질긴 수명, 뛰어난 흡습성 등의 장점으로 고급 내장용지, 음향기기 재료, 특수 필터지, 문화재 보수지 등의 고부가가치의 한지를 제조할 수 있었는데도 불구하고 과학적인 연구의 접근과 산업적 이용의 부족으로 인하여 소수의 몇몇 사람들에 의해 그 명맥만이 유지되고 있다.⁹⁻¹²⁾

이에 따라 본 연구에서는 감귤박이 다시 활용될 수 있는 기회를 마련하고자, 제주도에서 폐기되어지고 있는 한국산 감귤박류를 첨가재료로 선택하고, 한지제조시 이들을 첨가하여 기능성이 부여된 고품질의 한지를 제조한 후, 각종 감귤박 종류 및 첨가량에 따른 한지의 강도적, 광학적 특성의 변화를 측정하여 기능성 한지가 다양한 재료로 활발하게 사용되는 데 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

겉 껍질이 박피된 닥나무 (*Broussonetia kazinoki* Sie, 한국산) 인피섬유로 제조된 닥펄프를 한지제조업체인 S한지회사에서 구입하여 사용하였고, 첨가소재로는 감귤박, 청견박, 한라봉박, 감귤박 가루를 사용하였다. 감귤박은 2006년 제주도에서 수확한 조생종 감귤(citrus unshiu)을 착즙하고 난 후에 껍질로 발생한 것을 완전히 건조하여 첨가소재로 사용하였다. 청견박, 한라봉박 또한 같은 방법으로 발생한 것을 건조하여 사

용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 닥펄프와 감굴박류 증해 및 고해

닥펄프는 knife beater(용량 50 L)를 사용하였으며, 펄프 농도를 1%로 하여 25 °SR로 고해하였다. 또한 건조된 감굴박, 청견박, 한라봉박은 100 °C에서 30분간 수산화나트륨 용액 5%에 증해한 후, 홀란더 비터를 이용하였으며, 농도를 2%로 하여 20분정도 고해하였다.

2.2.2 감굴박 가루 제조

조생종 감굴박을 소재로 감굴박 가루를 다음과 같이 제조하였다. 조생종 감굴박은 함수율을 6%이하로 조절한 다음, 감굴박 입자의 크기는 40 mesh로 조절하였다. 이를 내첨용으로 사용하였다.

2.2.3 지료 조성

고해된 닥섬유는 30분 정도 해리한 후, 닥섬유의 수분함량을 측정하고, 건조 중량비에 따라 첨가소재인 감굴박, 청견박, 한라봉박, 감굴박 가루는 첨가량 20, 40%로 변화시켜 첨가하였다.

2.2.4 한지 제조

한지를 뜰 때 수분산을 용이하게 하고 섬유간의 또는 섬유와 첨가소재간의 점착성을 향상시키기 위하여 미리 조제한 1% PEO(polyethylene oxide) 수용액을 첨가하였다. 앞물질과 옆물질을 반복하여 제조된 한지의 두께와 평량이 일정하도록 조치하여, press로 18시간 동안 압착, 탈수하고 온수로 가열된 철판에서 1장씩 발라 건조하였다. 지통과 발 및 건조기는 실험목적에 부합되도록 제작하여 사용하였다.

2.2.5 한지의 강도적 특성 측정

각 시험편은 항온항습실(온도 : 20±1 °C, RH : 65±5%)에서 24시간 이상 조습 처리한 후, 조습된 한지는 TAPPI Test Methods에 의거 MD/CD의 방향성을 고려하면서 평량, 두께, 밀도, 인장강도, 신장율, 인열강도, 파열강도, 내절도 등의 강도적 특성을 측정하였다. 위와 같은 강도를 각각 반복 측정한 후, 인장지수(tensile index), 열단장(breaking length), 파열지수

(burst index), 인열지수(tear index) 등의 값을 각각 산출하였다.

2.2.6 한지의 광학적 특성 측정

각 처리별로 제조한 한지는 항온항습실(온도 : 20±1 °C, RH : 65±5%)에서 24시간 이상 조습처리한 후, pH, 백색도, 색도 등의 광학적 특성을 측정하였다.

2.2.7 투습도 측정

투습도 측정은 전보¹³⁾에서와 동일한 방법으로 측정하였다.

2.2.8 화상분석기에 의한 한지 표면 분석

각 공시 시편의 표면 구조를 파악하기 위하여 일정한 크기로 절단한 후, 종류별로 제조한 한지를 화상분석기로 표면의 상태를 촬영하여 표면 구조를 파악하는 자료로 하였다. 화상분석기는 Windows 상에서 운용되는 이미지 분석 소프트웨어(Model: BMI plus, BumMi Universe Co., LTD, USA)를 활용하였으며, 이때 측정된 화상입력 장치로는 Kenko KCM-Z3(Japan)을 이용하였고 입력 면적 6.671 mm², 배율 200×(17" 모니터 상), 조도는 5000 Lux로 하였다.

2.2.9 한지의 항균성 측정

제조한 한지의 항균성 측정은 KS K 0693-2001에 의해 측정하였다. 공시균으로 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (황색 포도상구균)과 *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352 (폐렴구균)을 사용하여 측정하였다. 표준포는 KS K 0905 염색견뢰도용 첨부백포(Cotton)를 사용하였다. 인큐베이터에서 18시간 배양시켰다. 다음과 같이 정균감소율을 계산하였다.

$$\text{정균 감소율(\%)} = [(A-B)/A] \times 100 \quad \text{-----} [1]$$

(A : 초기 균수, B : 18시간 배양 후의 균수)

3. 결과 및 고찰

3.1 한지의 두께 및 밀도

평량은 지종별 그리고 원료의 종류, 조치방법 등에 따라 차이가 있으므로, Table 1은 평량, 두께, 밀도와 부

Table 1. Thickness and density of Hanji

Addition amount of citrus peel (%)		Basis weight (g/m ²)	Thickness (μm)	Apparent density (g/cm ³)	Bulk (cm ³ /g)
None		25.6	76.3	0.34	2.98
Citrus unshiu	20	23.6	84.8	0.28	3.59
	40	27.8	89.2	0.31	3.21
Cheonggyun	20	23.5	85.5	0.27	3.64
	40	24.6	93.5	0.26	3.80
Hanrabong	20	29.8	98.8	0.30	3.32
	40	23.2	85.2	0.27	3.67
Citrus unshiu peel powder	20	20.8	121.8	0.17	5.86
	40	28.5	162.8	0.18	5.71

피를 나타낸 결과이다. 각종 감귤박류를 첨가하여 초지 한지의 평량은 20~30 g/m², 두께는 84~90 μm 범위로, 원지에 비하여 높았고, 밀도는 0.28~0.31 g/cm³로 감소하는 경향을 보였다. 이는 감귤박이 차지하는 공간이 생겨 섬유 간에 촘촘히 결합하지 못해서 나타난 결과로, 이로 인해 부피는 증가하는 경향을 보였다. 감귤박 가루를 첨가하였을 시, 가장 낮은 밀도와 가장 높은 부피를 보여 원지와와의 차이가 가장 뚜렷하게 나타났다. 이와 같이 밀도가 낮은 감귤박 가루를 첨가하여 제조한 한지를 기능성 한지로 제품의 포장용으로 사용할 경우, 투명도가 높고 그 한지 자체가 가지고 있는 색상보다는 제품의 색상을 드러내는 장점을 가질 것으로 판단된다.

한편 감귤박 가루를 첨가하였을 경우를 제외하고, 평량과 두께는 비례하는 것으로 나타났다. 감귤박과 한라봉박의 첨가량이 다른 종류에 비해 밀도는 높고, 부피는 낮은 것으로 나타났다. 감귤박 40% 첨가하였을 때, 밀도가 가장 우수하게 나타났다. 청견박 첨가 시는 감귤박과 한라봉박에 비해 다소 낮은 경향이였다. 또한, 첨가량별로 보면 첨가량이 증가함에 따라, 청견박과 한라봉박은 밀도가 감소하고, 부피는 높아지는 경향이였으며, 감귤박, 감귤박 가루 첨가 시는 밀도가 높아지고, 부피는 낮아지는 경향이였다. 따라서 감귤박을 첨가하였을 경우, 밀도의 향상을 가져오는 것으로 판단되며, 이는 최소한의 강도만 부여하여, 최대한 얇게 초지한다면 생산단가를 낮출 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 한지의 강도적 특성

한지의 원료인 닥섬유의 특징은 섬유의 길이가 길고

폭이 좁은 특성을 지니고 있어 종이와 질기고 강도가 월등하며 유연하다. Table 2는 각종 한국산 감귤박류를 첨가하여 제조한 한지의 강도를 측정된 결과이다.

MD/CD의 인장강도는 청견박과 한라봉박의 경우, 원지에 비해 인장강도가 향상되었으며, 감귤박 가루를 첨가하였을 경우, 상당한 인장강도 저하를 초래하였다. 첨가량 증가에 따라서는 MD의 경우 감귤박, 청견박, 감귤박 가루 첨가 시 감소되는 경향이였으며, 한라봉박 첨가 시에는 향상되는 경향이였다. CD의 경우는 원지에 비해 감귤박 가루 첨가를 제외한 다른 감귤박 종류를 첨가하였을 경우 우수한 강도를 나타냈으며, 첨가량이 증가함에 따라 다소 낮아지는 경향이였다.

감귤박에는 기능성 물질인 ‘플라보노이드’와 ‘펙틴’ 성분이 함유되어 있다고 밝혀진 바 있다.¹⁴⁾ 감귤박류는 대개 건과 과피 중량의 30~40%가 펙틴류의 물질로 보고되어 있으며, 이 중 불용성 펙틴질인 플로토 펙틴이 많으나, 산이나 알칼리 등으로 가수분해 됨에 따라 수용성 펙틴으로 변화 된다는 보고가 있다. 즉, 펙틴의 주 성분은 폴리갈락트유론산의 중합체이므로 알칼리에 녹으며 또 알칼리에 의해서 쉽게 그 메틸에스터기는 가수분해된다. 온주밀감박의 펙틴 수율은 건물 중량으로 12.71~12.98%로, 이는 고 메톡실 펙틴인 것으로 밝혀졌고, pH 7.5에서 10분 처리 시 5.12%, pH 8.5에서 10분, 20분, 30분 처리함에 따라 4.27%, 3.08%, 1.85%인 저 메톡실 펙틴이 제조되었다는 보고가 있다. 이와 같은 저 메톡실 펙틴은 점착성과 응집성이 있는 것으로 나타났다.¹⁵⁾ 이와 같이 감귤박류를 묽은 산이나 알칼리로 추출하여 얻어지는 탄수화물의 중합체인 펙틴은 식품

Table 2. Physical properties of Hanji

Addition amount of citrus peel (%)	Breaking length (km)		Extention (%)		Burst index (kPa·m ² /g)	Tear index (mN·m ² /g)		Folding endurance (times)		
	MD ¹⁾	CD ²⁾	MD ¹⁾	CD ²⁾		MD ¹⁾	CD ²⁾	MD ¹⁾	CD ²⁾	
None	8.9	3.0	7.0	10.2	6.5	57.9	41.1	235	13	
Citrus unshiu	20	4.7	4.7	8.2	8.5	5.4	49.0	42.1	246	6
	40	4.0	3.9	5.3	6.1	5.3	43.8	32.6	344	16
Cheonggyun	20	9.2	6.2	2.2	2.9	5.0	43.9	32.4	252	6
	40	5.2	5.2	3.7	3.7	4.8	43.9	37.6	322	33
Hanrabong	20	10.9	4.5	5.6	7.2	5.6	46.0	45.0	164	34
	40	13.3	4.0	3.4	5.1	5.5	48.9	38.2	97	30
Citrus unshiu peel powder	20	0.8	0.2	7.9	8.5	5.7	67.5	61.7	195	1
	40	0.4	0.4	6.2	7.1	4.4	59.1	44.6	123	2

1) MD : Machine direction

2) CD : Cross direction

에 응고제, 증점제, 안정제, 고화방지제, 유화제 등으로 사용된다.

본 연구에서는 감귤박류를 다섬유에 첨가하기 이전에 낮은 농도의 알칼리 처리를 한 결과, 불용성 펙틴이 상당량 가수분해 되어졌을 것으로 사료된다. 따라서 인장강도 측정 결과, 각종 감귤박류를 첨가하여 제조한 한지의 경우, 원지에 비해 약간의 강도 향상을 초래하는 결과를 얻었을 것으로 사료된다. 이에 따라 감귤박류 펄프화시, 펙틴 함량 및 그 반응 기작에 관한 연구는 더 진행되어야 할 것으로 판단된다.

다른 종류 종이의 인장강도를 보면, 인텍스용지 (200 g/m²)는 3.81/2.30 km (MD/CD), 표지용지(177 g/m²)는 4.14/2.62 km (MD/CD), 고급필기용지 (75 g/m²)는 4.90/3.47 km (MD/CD), 신문용지 (50 g/m²)는 3.65/ 1.84 (MD/CD)로,¹⁶⁾ 청견박과 한라봉박을 첨가하여 제조한 한지는 이들 종류보다 우수한 인장강도를 나타내었으며, 감귤박을 첨가한 한지는 고급 필기용지의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다. 인장강도가 필요한 종이로는 포장지, 종이 백, 종이 테이프 원지, 전선 피복용지, 인쇄용지 등이 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 감귤박을 첨가한 한지를 사용하여 이와 같은 제품을 제조할 경우, 감귤박 가루를 첨가한 한지를 제외한 나머지 한지는 인장응력에 의해 끊어지지 않을 정도로 충분한 것으로 판단된다.

인장강도 이외에 종이가 응력을 받는 동안 변형을 일으키는 성질인 신장률도 중요하다. 왜냐하면, 신장률

은 갑작스런 충격에 견디는 정도에 영향을 주기 때문이다. 따라서 신장율은 인장강도와 연관성이 있는 것으로 나타났으며, 인장강도가 높으면 신장율은 낮아지는 경향이였다. 따라서 감귤박, 감귤박 가루 등의 첨가 시가 청견박과 한라봉박 첨가 시보다 신장률이 높게 나타났다. 또한 CD 신장률이 MD 신장률 보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 신장률은 종이의 응력-흡수 능력에도 중요한 영향을 미친다. 주어진 인장강도에서 종이의 신장률의 증가는 인장에너지를 증가시킨다.

다른 종류 종이의 신장률을 보면, 인텍스용지 (200 g/m²)는 1.5/4.0% (MD/CD), 표지용지 (177 g/m²)는 1.4/3.9% (MD/CD), 고급필기용지(75 g/m²)는 1.8/4.7% (MD/CD), 신문용지 (50 g/m²)는 1.1/1.4%로,¹⁶⁾ 본 연구에서 제조한 모든 종류의 한지는 이들 종류보다 우수한 신장률을 나타내었다.

파열강도는 전반적으로 원지에 비해 낮아지는 경향이였다. 감귤박과 한라봉박 첨가 시에는 원지보다는 낮지만 우수한 파열강도를 나타냈다. 가장 낮은 파열강도는 감귤박 가루 40% 첨가 시에 나타났다. 다른 종류 종이의 파열강도를 보면, 인텍스용지 (200 g/m²)는 1.66 kPam²/g, 표지용지 (177 g/m²)는 1.71 kPam²/g, 고급 필기용지 (75 g/m²)는 2.29 kPam²/g, 신문용지 (50 g/m²)는 0.62 kPam²/g로,¹⁶⁾ 본 연구에서 제조한 모든 종류의 한지는 이들 종류보다 우수한 파열강도를 나타내었다.

인열강도 또한 감귤박 가루 첨가 시는 원지에 비해

높은 인열강도를 보였으나, MD의 경우, 감귤박, 청견박, 한라봉박 첨가의 경우는 낮았으나, CD의 경우, 감귤박과 한라봉박 20% 첨가지는 원지보다 다소 우수한 인열강도를 나타냈다. 한편 첨가량에 증가에 따라서는 청견박을 제외하고 전반적으로 감소되는 경향이였다. 다른 종류 종이의 인열강도를 보면, 인덱스용지 (200 g/m²)는 6.70/8.90 mN·m²/g (MD/CD), 표지용지 (177 g/m²)는 7.59/8.59 mN·m²/g (MD/CD), 고급필기용지 (75 g/m²)는 8.50/8.50 mN·m²/g (MD/CD), 신문용지 (50 g/m²)는 2.35/4.70 mN·m²/g (MD/CD)로,¹⁶⁾ 본 연구에서 제조한 모든 종류의 한지는 이들 종류보다 우수한 인열강도를 나타내었다. 본 연구에서 제조된 한지를 한지 포장지로 사용할 경우, 인열강도가 높아 포장지로서 표면에 무너치러로 미적 감각이 우수하고 잘 찢어지지 않은 우수한 포장지 개발이 가능하리라 사료된다.

내절도는 일반적으로 횡수를 측정하기 때문에 평량에 따라서도 크게 좌우된다. 감귤박 및 청견박의 40% 첨가시와 한라봉박 첨가 시에는 원지에 비하여 높은 내절도를 보였으며, 감귤박 40% 첨가지가 MD의 경우 가장 우수하였다. 다른 종류 종이의 내절도를 보면, 인덱스용지 (200 g/m²)는 24/18회 (MD/CD), 표지용지 (177 g/m²)는 16/19회 (MD/CD), 고급필기용지 (75 g/m²)는 163/109회 (MD/CD), 신문용지 (50 g/m²)는 21/3회 (MD/CD)로,¹⁶⁾ 본 연구에서 제조한 모든 종류의 한지는 평량이 이들 종류보다 낮음에도 불구하고 우수한 내절도를 나타내었다.

이와 같이 각종 감귤박류 첨가에 따라 한지의 강도가 차이가 나타나는 것은 감귤류가 기온, 우량, 토질 등에 따라 품질을 좌우하는 감귤박 화학적 성분이 변하므

로,¹⁵⁾ 한국산 과피에 함유된 화학적 성분의 특성을 규명하는 연구도 이루어져야 된다고 생각한다. 한편 각종 감귤박류 첨가 한지의 물리적 성질 중 기능성 한지로 이용하기 위하여 특별히 크게 영향하는 인자는 없을 것으로 생각된다.

3.3 한지의 광학적 특성

Table 3은 pH, 백색도 및 색도를 나타낸 것으로서 pH는 7~8 범위 내로 중성을 나타냈는데, 이는 중성지로서 산성지인 양지보다 수명이 길어 장기보존이 되므로 중요한 보관용으로 사용가능하다. 원지에 비해 감귤박, 청견박, 한라봉박의 첨가 시에는 pH가 약간 높아지는 경향이었는데, 이는 각종 감귤박의 점물질인 펙틴이 작용하였기 때문에 제조한 직후의 한지는 다소 알칼리성을 띤 것으로 사료된다. 따라서 감귤박 가루 첨가 시에는 원지와 비슷한 경향이였다.

백색도는 첨가소재 각종 감귤박 고유의 색상에 영향을 크게 받아 원지에 비해 모두 낮아졌으며, 첨가제 중에서는 감귤박 첨가 시가 가장 낮았다. 첨가량 증가에 따라서 백색도는 낮아지는 경향이였으나, 청견박은 첨가량에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

각종 감귤박을 첨가하여 제조된 한지는 염료를 사용하기에는 부적합하고, 그 자체로 천연염료의 효과가 있는 것으로 나타났다. 산업사회가 발달함에 따라 사용되고 있는 화학염료에 의해 염색된 발암성 물질 배출로 인체에 대한 유해성과 생활 환경 파괴의 주요인으로 여러 문제점을 나타내고 있기 때문에 천연물로 자연스러운 색감을 나타내 전반적인 부분에서 만족시킬 수 있는 물질이 필요하다. 따라서 감귤박을 첨가한 한지는 노란색

Table 3. Optical properties of Hanji

Addition amount of citrus peel (%)		pH	Brightness (%)	Color degree		
				L	a	b
None		7.88	81.5	88.42	-0.61	3.10
Citrus unshiu	20	8.25	38.4	80.24	-0.29	14.78
	40	8.37	37.4	82.75	-0.26	17.41
Cheonggyun	20	8.32	43.2	82.80	-0.43	12.29
	40	7.85	45.0	81.29	0.17	11.58
Hanrabong	20	8.36	44.8	81.89	0.53	12.63
	40	8.37	35.7	79.58	-0.01	17.80
Citrus unshiu peel powder	20	7.85	57.2	82.57	0.22	6.15
	40	7.83	50.6	82.56	0.70	11.51

Table 4. Water vapor permeance rate

Addition amount of citrus peel (%)		G (g/h)	G' (g/m ² ·h)	Z_p (m ² ·h·mmHg/g)	W_p (g/m ² ·h·mmHg)
None		0.200	40.014	0.297	3.367
Citrus unshiu	20	0.199	39.788	0.299	3.344
	40	0.195	39.056	0.304	3.289
Cheonggyun	20	0.229	45.894	0.259	3.861
	40	0.209	41.722	0.285	3.509
Hanrabong	20	0.193	38.558	0.308	3.247
	40	0.191	38.222	0.311	3.215
Citrus unshiu peel powder	20	0.216	43.138	0.275	3.636
	40	0.229	45.740	0.260	3.846

을 많이 띄었으며, 청견박, 한라봉박, 감귤박 가루를 첨가한 한지는 미미하게 빨강색을 띄었다. 첨가량 증가에 따라서 노란색은 높아지는 경향이었으나, 빨강색은 감귤박 가루를 제외한 다른 종류는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 종이의 있어서 색은 중요한 몇몇 기능성을 제공해 준다. 즉 식별을 용이하게 해주며, 관심을 끌게 해주며, 종이 또는 포장의 차별성을 강조해 준다. 최근에는 색의 사용이 더욱 일반화 되어 타월 및 화장지뿐만 아니라 회사에서 사용하는 편지지에도 이미 지 제고를 위하여 색의 사용이 증가되고 있는 실정이다.

따라서 각종 감귤박으로 제조된 한지는 강도의 향상과 함께 자연스러운 색감을 나타내, 제주도의 특성을 살린 한지로 발전 가능성이 충분히 있는 것으로 사료된다.

3.4 한지의 투습도

각종 감귤박을 첨가하여 제조한 한지의 투습량을 측정한 결과를 Table 4에 나타내었다.

투습량 G 는 원지가 0.200 g/h, 감귤박 20% 첨가지가 0.199 g/h, 40% 첨가지가 0.195 g/h, 청견박 20% 첨가지가 0.229 g/h, 40% 첨가지가 0.209 g/h, 한라봉박 20% 첨가지가 0.193 g/h, 40% 첨가지가 0.191 g/h, 감귤박 가루 20% 첨가지가 0.216 g/h, 40% 첨가지가 0.229 g/h로, 감귤박, 청견박, 한라봉박의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향으로 나타났다. 이는 첨가량이 증가함에 따라 한지 내부의 물질전달저항이 증가하게 되어 한지 하부의 수증기압이 증가하기 때문이다. 그러나, 감귤박 가루를 첨가한 한지의 경우는 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 데, 감귤박 가루가 한지 섬유

사이에 밀착되지 않고 사이사이를 벌키하게 만들기 때문으로 사료된다. 한편 원지에 비해 청견박 첨가지, 감귤박 가루 첨가지의 경우는 투습도가 오히려 상승하는 경향으로 나타났으며, 감귤박과 한라봉박 첨가의 경우 다소 낮아지는 경향이었으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 따라서 청견박 첨가지는 강도도 우수할 뿐만 아니라 투습도 또한 원지에 비해 우수하여, 한지의 사용 확대를 가져올 것으로 사료된다. 또한 청견박이나 감귤박 가루를 첨가하여 제조한 기능성 한지를 창호재료 및 벽지로 사용한다면 한지의 습도 조절능력으로 쾌적한 실내를 유지할 것으로 사료된다.

3.5 한지의 표면분석

한지 9종류를 화상분석기로 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 앞의 색도에서 보여주는 바와 같이 감귤박, 청견박, 한라봉박과 감귤박 가루를 첨가함에 따라 노란색, 빨강색의 계열이 높게 나타났다. 또한 감귤박이 섬유 사이에 분포되어 있어 원지보다 섬유간 공극이 적어짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 한지의 투습도를 분석할 수 있는 유효한 수단으로 한지의 투습도를 측정한 결과와 비슷한 경향을 나타냈다. 또한 감귤박류를 제외한 감귤박, 청견박, 한라봉박을 첨가한 한지의 경우, 감귤박류 섬유가 뭉쳐있는 부분이 적어 한지 내부에 골고루 분포되어짐을 알 수 있다.

3.6 한지의 항균성 측정

제조된 감귤박 한지(40% 첨가)의 항균성을 평가하기 위하여 시험균 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (황색 포도상구균)의 5.4×10^4 /ml의 혼탁액을 조제하

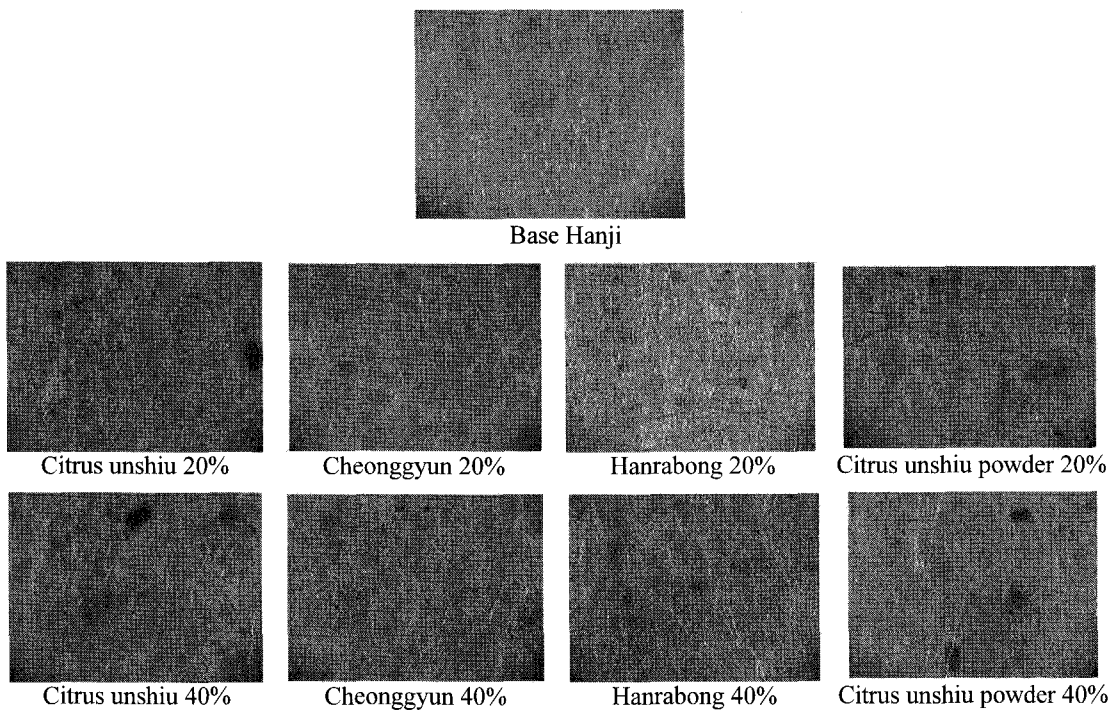


Fig. 1. The images of Hanji on image analyzer.

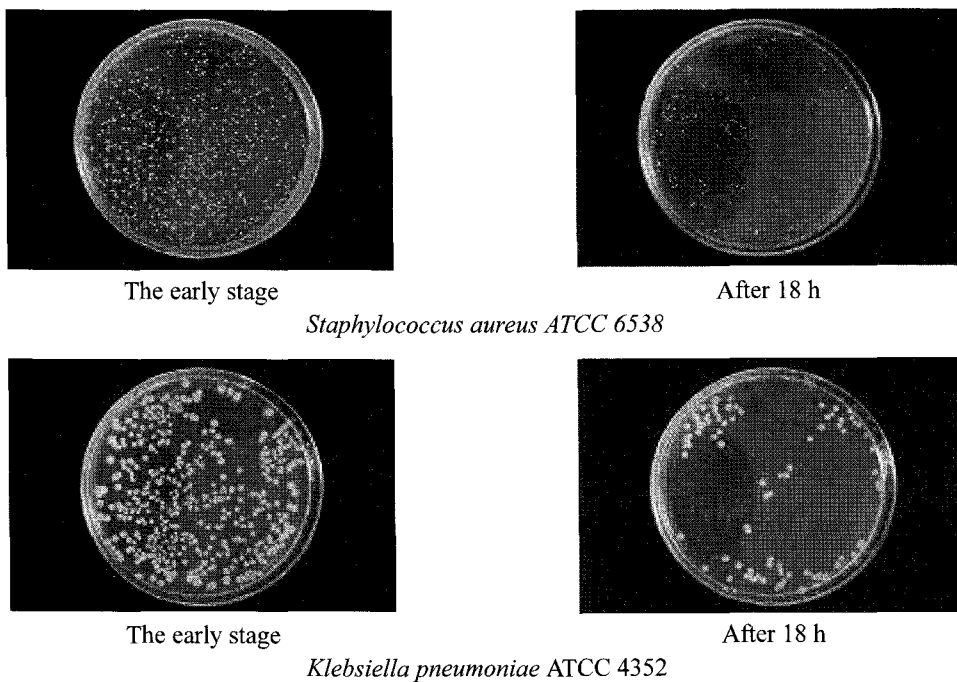


Fig. 2. The antibacterial activity of citrus unshiu peel Hanji.

고, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352(폐렴구균)의 3.8×10^4 /ml의 혼탁액을 조제하여 생균수를 측정하여 균감소율을 계산하였다. 표준포의 균감소율 또한 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 표준포의 균 감소율과 감귤박 한지의 균감소율의 차이가 26% 이상일 때 항균성이 있는 것으로 판단되어지는데,¹⁷⁾ 감귤박 한지의 경우, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (황색 포도상구균)은 98.4% 균감소율과 *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352(폐렴구균)은 98.8% 균감소율을 보여줌으로써 98% 이상의 우수한 항균성을 나타냈다. 결론적으로 감귤박이 세균류에 대하여 항균성을 보인다는 사실을 확인할 수 있었다. 한편 최근에 감귤껍질 추출물에서 항균활성이 높게 나타났음이 보고된 바 있다.¹⁸⁾

일반적으로 한지 용도의 다양화로 사용 범위가 확대됨에 따라 항균기능이 첨가된 기능성 한지의 개발이 필요하다. 따라서 감귤박 한지가 벽지로 사용될 경우 인체 및 환경에 유익하여 벽지의 고급화와 품질을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

원예 산물은 수확 후 진균류 발생에 의한 부패로 실제 저장과 유통과정 중에 전체 생산물의 25~80%가 손실되고 있다. 감귤류도 예외는 아니어서 저장 중 과실 연화 및 부패의 피해가 매우 크다.¹⁹⁾ 과실의 부패를 방지하기 위한 방법으로 기존의 여러 방법이 행해지고 있으나, 이는 식품 오염과 잔류성으로 인체에 미치는 유해성이 문제가 되며, 일반 농가에서 사용이 용이한 저비용의 수확 후 선도 유지를 위한 신소재 개발이 시급한 실정이다. 이에 따라 감귤의 부산물인 감귤박으로 항균지를 제조하여 감귤을 포장하게 된다면, 감귤의 장기선도유지를 할 수 있을 뿐만아니라 버려지는 감귤의 부산물을 이용한다는 차원에서 매우 의미가 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 제주도에서 버려지는 각종 한국산 감귤박류를 이용하여 한국적 이미지를 살린 전통한지의 새로운 용도 개발을 위하여 기능성 한지를 제조하고, 그 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

각종 한국산 감귤박류는 한지의 구조적 측면에서 섬

유의 내부와 표면에 분포하여 첨가량이 증가함에 따라 겉보기 밀도가 낮아지고 부피가 높아지는 경향이었으며, 감귤박의 첨가시에 다른 종류에 비해 밀도는 높고, 부피는 낮은 것으로 나타났다. 강도면에서는 전반적으로 감귤박 가루의 첨가를 제외한 감귤박, 청견박, 한라봉박 첨가지의 경우 우수한 강도를 나타내었다.

pH는 7~8 범위내로 중성을 나타냈으며, 백색도는 원지에 비해 모두 낮아졌으며, 첨가제 중에서는 한라봉박 40%첨가 시가 가장 낮았다. 색도는 감귤박, 한라봉박 40%첨가한 한지가 노란색을 가장 많이 띠었다. 투습도는 청견박 첨가시가 우수한 효과를 나타내, 이들 종류는 강도도 우수할 뿐만 아니라 투습도 또한 원지에 비해 우수하게 나타났다.

한지 7종류를 화상분석기로 분석한 결과, 감귤박이 섬유 사이에 분포되어 있어 원지보다 섬유간 공극이 적어짐을 알 수 있었다. 또한 감귤박, 청견박, 한라봉박을 첨가한 한지의 경우, 이들이한지 내부에 골고루 분포되어짐을 알 수 있었다. 한편 감귤박을 첨가한 한지는 항균 활성이 98% 이상으로 높게 나타났다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때, 각종 한국산 감귤박류를 한지에 첨가하여 사용하면 한지의 물성을 향상시켜, 한지의 사용 확대를 가져올 것으로 사료된다. 즉 각종 한국산 감귤박류 첨가에 의한 고품질의 기능성 한지가 생산됨으로서 새로운 고부가가치 산업으로 인피섬유를 이용할 수 있는 기술축적 및 기능성을 부여한 한지의 개발로 버려지는 감귤박 및 한지의 고부가가치화가 기대된다.

사 사

본 실험에 사용한 닥펄프를 제공해 주시고 많은 조언을 해주신 성일한지에 깊이 감사의 말씀을 올립니다.

인용문헌

1. 육창수, 아세아 생약도감, 도서출판 경원, 273-274 (1997).
2. Kim, Y. D., Kim, Y. J., Oh, S. W., Kang, Y. J. and Lee, Y. C., Antimicrobial activity of solvent extracts from *Citrus sudachi* juice and peel, Korean J. Food Sci. Technol., 31:1613-1618 (1999).

3. Moresi, M., Clementi, F., Rossi, J., Medici, R. and Vinti, L., Production of biomass from untreated orange peel by *Fusarium avenaceum*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 27:37-45 (1987).
4. Kamiya, S. and Esaki, S., Recent advances in the chemistry of the citrus flavonoids, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 18:38-48 (1971).
5. Son, H. S., Kim, H. S., Kwon, T. B. and Ju, J. S., Isolation, purification and hypotensive effects of bioflavonoids in *Citrus sinensis*, J. Korean Soc. Food Nutr., 21:136-142 (1992).
6. Bok, S. H., Lee, S. H., Park, Y. B., Bae, K. H., Son, K. H., Jeong, T. S. and Choi, M. S., Plasma and hepatic cholesterol and hepatic activities of 3-hydroxy-3-methylglutaryl CoA reductase and acyl CoA: cholesterol transferase are lower in rat fed citrus peel extract or a mixture of citrus bioflavonoids, J. Nutr., 129: 1182-1185 (1999).
7. Monforte, M. T., Trovato, A., Kirjavaninen, S., Forestieri, A. M., Galati, E. M. L. and Curto, R. B., Biological effects of hesperidin, a citrus flavonoid hypolipidemic activity on experimental hypercholesterolemia in rat., Famaco., 50:595-599 (1995).
8. 현해남, 돈분과 농수산부산물을 이용한 연속제조식 펄릿형 유기질비료 제조기술개발, 과학기술부 연구보고서 (2004).
9. 조현진, 한지의 새로운 용도 개발에 대하여, 한지문화연구, 5:44-60 (2005).
10. 윤승락, 조현진, 박상범, 김효주, 김재경, 김사익, 한지벽지 제조에 관한 연구 (I)-벽지용 한지의 제조 및 특성-, 목재공학, 24(4):15-21 (1996).
11. 윤승락, 조현진, 박상범, 김재경, 김사익, 김효주, 이문희, 한지벽지 제조에 관한 연구 (II)-한지벽지 제조 및 특성-, 목재공학, 25(4):17-21 (1997).
12. 조현진, 김윤근, 박성배, 전자파차폐용 한지벽지 개발, 한국펄프·종이공학회 추계학술발표논문집, 409-414 (2003).
13. 임현아, 오승원, 강진하, 우드세라믹을 첨가한 기능성 한지가 실내습도 조절에 미치는 영향, 펄프·종이기술, 38(2):35-42 (2006).
14. 김대환, 감귤껍질 펙틴과 플라보노이드의 추출 및 특성 규명에 관한 연구, 고려대 대학원 (2000).
15. 문수재, 손경희, 윤선, 이명해, 이명희, 한국산 감귤류 폐과피 내의 펙틴함량과 펙틴의 특성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 14(1):63~66 (1982).
16. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, 제지 과학, 광일문화사, 441-467 (2000).
17. 이명구, 이상명, Monolaurin과 Chitosan을 이용한 항균지제조, 한국펄프·종이공학회 학술발표논문집, 41-42 (1999).
18. 장세영, 최현경, 하나영, 김옥미, 정용진, 추출방법에 따른 감귤과피 추출물의 항균효과, 한국식품저장유통학회지, 11(3):319-324 (2004).
19. 이창후, 감귤수확후 장기선도유지를 위한 신소재 개발, 농림부 연구보고서 (2000).