

조선왕조실록 밀랍본 복원용지로서 전통한지의 oxidation index 분석

서진호[†] · 정소영 · 정선화
(2008년 1월 2일 접수: 2008년 2월 20일 채택)

The Analysis of the Oxidation Index of Korea Traditional Paper(Hanji) Which Is Used as the Rrestoration Paper of the Waxed Volume in the Annals of Joseon Dynasty

Jin-Ho Seo[†], So-Young Jeong, and Seon-Hwa Jeong
(Received January 2, 2008: Accepted February 20, 2008)

ABSTRACT

The annals of Joseon Dynasty is the most valuable resource containing the record of Korean history and has been known as one of the UNESCO's Memory of the World Register. In some period, wax-treated paper was used in the annals of Joseon Dynasty to prevent the damage from pests. But, wax-treated volumes were discolored to brown, white or black, and partially cracked by the stiffened wax. It means that wax-treated volumes were damaged by the hardening and oxidizing of wax. The wax is considered as the first reason in damages on the wax-treated volume. Therefore, in this study we analysed the oxidation index of Korea traditional paper(Hanji) which is used as the restoration paper of the waxed volume in the annals of Joseon Dynasty by using FT-IR.

As the analysis of FT-IR, the traditional two-layered stamping paper (Hanji sample F), which was treated by starch in its surface, was shown the most stable state after the accelerated ageing test.

Keywords : *The annals of Joseon Dynasty, beeswax, accelerated artificial ageing treatment, FT-IR, oxidation index, Korea traditional paper(Hanji)*

1. 서론

조선왕조실록은 태조부터 철종까지 25대 472년간

의 역사적 사실을 편년체로 기술한 연대기로서 1973년 국보 151호로 지정되었으며, 1997년 10월 1일에는 유네스코(UNESCO) 세계기록문화유산으로 등록되어

• 국립문화재연구소 보존과학연구실(Division of Conservation Science, National Research Institute of Cultural Heritage)
[†] 교신저자(corresponding author): E-mail: knisau1@hotmail.com

Table 2. List of paper using FT-IR analysis

No.	Sample name	Treatment	Days	Description
1				Non-ageing Treated
2	Hanji sample name	-dry	-30	Dry-heat ageing treated for 30days
3			-60	Dry-heat ageing treated for 60days
4			-30	UV-irradiation treated at 340 nm, 80°C·65% relative humidity for 30days
5		-UV	-60	UV-irradiation treated at 340 nm, 80°C·65% relative humidity for 60days

자연열화 시 대략 25년에 상당하며, Nakano의 논문에 의하면 80°C, 80%에서의 2일간은 15년, 21일간은 160년에 해당된다.⁷⁾ 또한 자외선 340 nm는 자외선 A파장; 320 nm ~ 400 nm (UVA)에 해당되는 장파장으로 생활자외선이다. 본 논문에서 일반 사무용지가 아닌 한지를 사용하였기 때문에 사무용지의 기준보다 더 오랜 기간을 설정하였다.

(가) 자외선 조사처리에 따른 인공축진열화실험

자외선 조사는 Atlas사의 UV 2000을 이용하여 340 nm의 파장을 조사하였으며, 조사량 0.77 g/m², 온도 80°C, 상대습도 65%의 조건에서 실시하였다. 시료의 크기는 UV 2000 열화축진시험기내에 부착된 panel size에 맞게 시료를 21 × 8 cm로 준비하였다.

(나) 건열 처리에 따른 인공축진열화실험

건열처리는 KS M ISO 5630-1 규격에 맞춰 JSR사의 JSIO-XXXXT 기기를 사용하여 105°C에서 열화처리하였다. 시료는 15×15 cm의 크기로 준비하였다.

2.2.2 FT-IR에 의한 분석법

FT-IR 분석은 Bruker사의 FT-IR IFS-60을 이용하였다. 별도의 전처리 과정을 거치지 않고 표면 분석을 실시하였으며 ATR법을 사용하였다.¹⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 원지에 대한 FT-IR 분석 결과

건열처리, 자외선조사처리 조건의 30일-60일 시료를 분석하였으며, 또한 자외선 조사 처리의 경우 A-uv-60, C-uv-30, C-uv-60, J-uv-60 시료는 손상상태가 매우 심각하여 분석이 불가능하였다.

Fig. 1에 나타낸 것은 원지 10종의 FT-IR spectrum을

나타낸 것이다. 전체적으로 2900 cm⁻¹에서 나타나는 CH와 3300 cm⁻¹유래의 OH, 1600 cm⁻¹ 파장에서의 C=O band 등이 absorbance unit의 차이는 있었으나 공통적으로 나타났다. 이 중 유기물의 산화와 관련된 peak인 1730 cm⁻¹에서의 카르복실기만을 중점적으로 살펴본 결과를 Fig. 2, 3에 나타냈다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 검은색 실선으로 나타난 sample F의 원지가 가장 큰 absorbance unit을 나타냈으나 실제 값은 0.004205로 아주 미약한 값이었으며 전

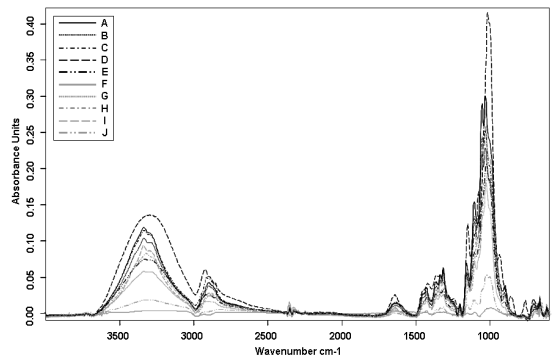


Fig. 1. FT-IR spectra of Hanjis.

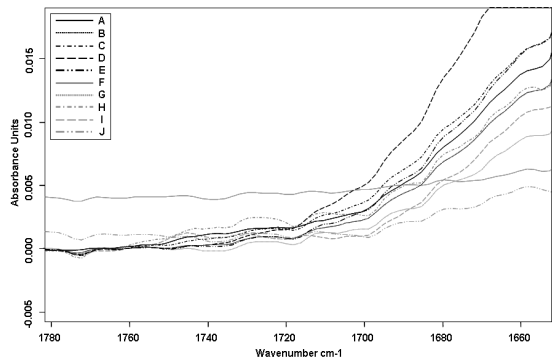


Fig. 2. Carboxyl group analysis of Hanjis.

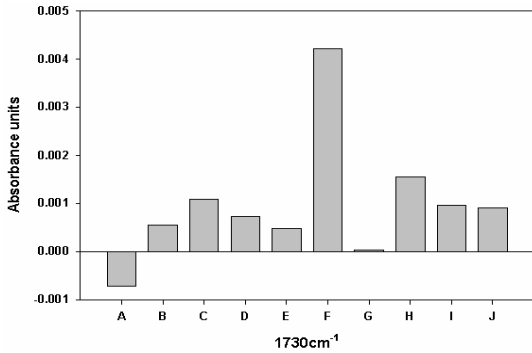


Fig. 3. Oxidation index of Hanjjs.

체적으로 원지에서는 카르복실기가 나타나는 1730 cm⁻¹에서의 peak이 나타나지 않았다. 이는 온화한 자속으로 인하여 상대적으로 펙틴이 덜 제거되고 펙틴 내 카르보닐기와 카르복실기에 의해 높은 값이 나온 것으로 사료된다.

3.2. 건열처리 기간에 따른 인공축진열화지의 FT-IR 분석 결과

인공축진열화 건열처리에 대한 기간별 비교를 위하여 건열처리 30일, 60일에 대한 FT-IR spectrum을 비교 분석하였으며, Fig. 4에 나타냈다.

열화기간이 증가함에 따른 1730 cm⁻¹ 유래의 absorbance 변화는 경향성을 보이지 않았다. 전체적으로 카르복실기의 absorbance unit은 A-dry-60, J-dry-30, A-dry-30 순으로 A가 가장 크게 열화된 것으로 나타났으나, 실제 A-dry-60의 absorbance 값은 0.004251

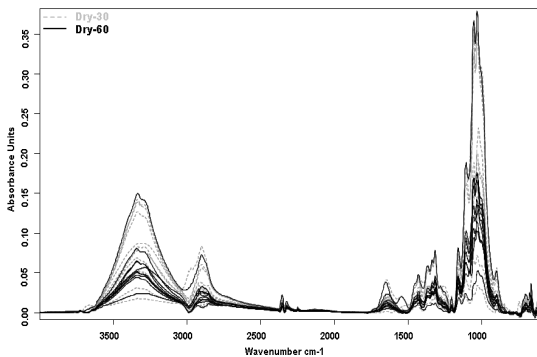


Fig. 4. Comparison of FT-IR spectrum with dry-heat ageing treatment duration.

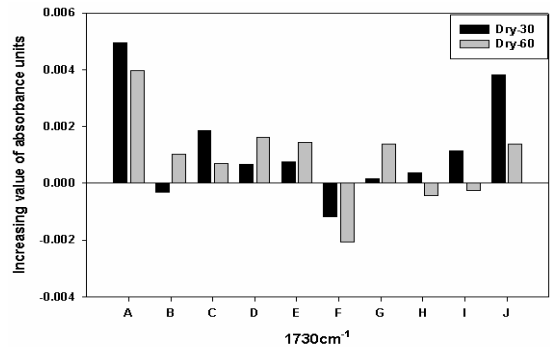


Fig. 5. Comparison of oxidation index with dry-heat ageing treatment duration.

로 F 원지의 값과 비슷하므로 건열처리에 의한 열화는 FT-IR spectrum에 있어 아주 미약한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 인공축진열화 건열처리 시료에 대한 spectrum 중 1730 cm⁻¹의 absorbance 값만을 나타낸 그래프이다. 건열처리에 의한 카르복실기 absorbance 값은 F가 가장 적은 것으로 나타났으며, 건열처리에 대해 가장 안정적으로 나타났다. 건열처리의 경우 산화율을 판단하기 위해서 장시간의 열화처리가 필요할 것으로 보인다.

3.3 자외선조사처리 기간에 따른 인공축진열화지의 FT-IR 분석 결과

Fig. 6은 인공축진열화 자외선조사처리 시 열화기간에 따른 FT-IR spectrum을 분석한 결과이다. Sample의 심각한 열화로 측정이 불가능했던 A-uv-60, C-uv-30, C-uv-60, J-uv-60을 제외하고 sample H, B, D, G순으

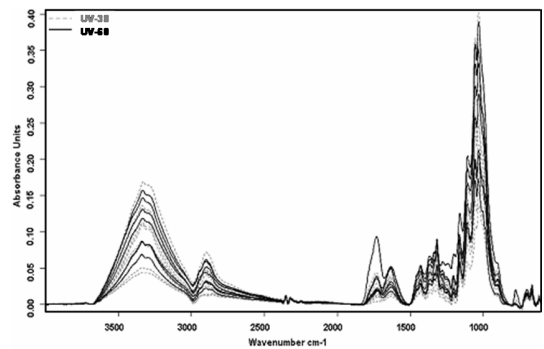


Fig. 6. Comparison of FT-IR spectrum with UV-irradiation ageing treatment duration.

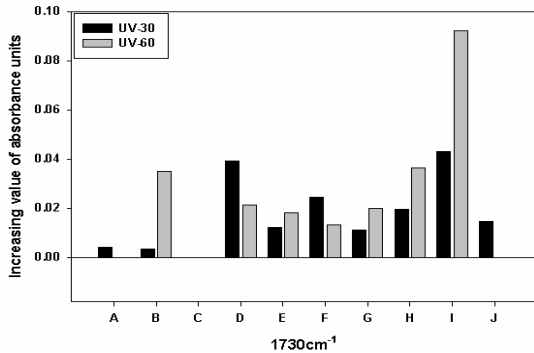


Fig. 7. Comparison of oxidation index with UV-irradiation ageing treatment duration.

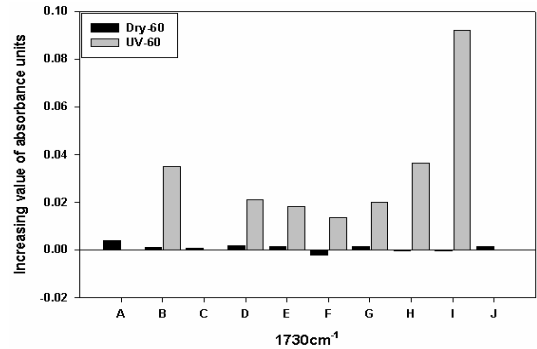


Fig. 9. Comparison of oxidation index with ageing treatment condition.

로 큰 카르복실기 변화를 나타냈다.

자외선조사처리에 따른 FT-IR spectrum중에서 1730 cm⁻¹ 유래의 absorbance 값만을 Fig. 7에 나타내었다. 열화기간에 따른 특별한 경향성은 나타나지 않았으며, 60일 열화처리를 거친 후 카르복실기 분석 결과 sample F가 가장 낮은 변화를 보였고, 자외선조사처리에 대해 보존성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

3.4 각 열화조건에 따른 인공축진열화지의 FT-IR 비교 분석

Fig. 8은 인공축진열화 건열처리와 자외선조사처리에 따른 FT-IR spectrum 변화를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 spectrum의 absorbance값이 자외선조사처리 시 더 큰 증가를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 1730 cm⁻¹ 유래의 absorbance 값에 있어 자외선조사처리 시의 카르복실기 증가가 두드러지게 나타

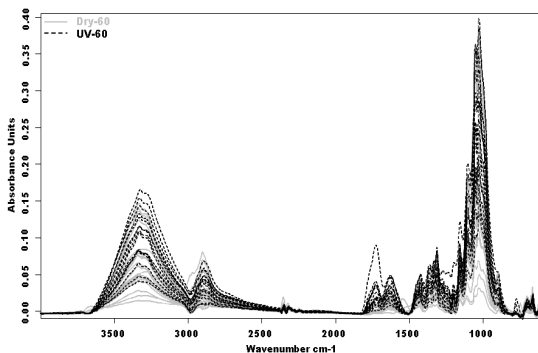


Fig. 8. Comparison of FT-IR spectrum with ageing treatment condition.

났다.

인공축진열화 조건에 따른 FT-IR spectrum 중 1730 cm⁻¹ 유래의 absorbance 값을 선별하여 Fig. 9와 Table 3에 나타냈다. 인공열화처리 60일을 기준으로 실질적인 열화처리별 absorbance 값을 비교해보면 모든 sample에서 자외선조사처리 시 건열처리보다 높은 absorbance 값을 나타냈으며, I가 가장 큰 카르복실기 증가를 나타냈다. 이는 자외선이 산화에 있어 촉매역할을 한 것으로 판단되며 차후 고문서의 보관 관리에 있어서 직사광선, 형광등 불빛 등 빛에 대한 관리가 철저히 이뤄져야 할 것으로 판단된다.

또한 모든 열화처리조건에 대해서 F가 가장 적은 카르복실기 증가를 보였다. 이는 전통이합전분도침지의 경우 도침처리에 의해 조직이 좀 더 치밀해지고 섬유간 결합력이 증가하였으며, 이로 인해 조직 내 산화요소의 확산이 저해 받고 산화요소가 반응할 수 있는 부분이 감소하였기 때문인 것으로 추정된다. 자속제로 NaOH를 사용 시 전통젓물을 사용한 sample에 비해 단섬유화 및 섬유의 curl 현상이 유발된다¹²⁾는 것을 고려해볼 때 강도저하와 함께 산화요소가 반응할 수 있는 부분이 증가되어 산화율이 증가한 것으로 사료된다.

4. 결론

인공축진열화지에 대해 FT-IR 분석을 실시하였으며, 분석 시 나타나는 여러 가지 peak 중 1730 cm⁻¹의 파장에서 나타나는 oxidation index를 중심으로 열화 정도를 측정하였다. 인공축진열화에 사용된 10종의 한지

Table 3. Carboxyl group absorbance units as the condition of accelerated ageing treatment

No.	Sample name	Absorbance units (1730cm ⁻¹)
1	I-UV-60	0.092120
2	H-UV-60	0.036494
3	B-UV-60	0.035044
4	D-UV-60	0.021196
5	G-UV-60	0.019835
6	E-UV-60	0.018016
7	F-UV-60	0.013336
8	A-DRY-60	0.003967
9	D-DRY-60	0.001611
10	E-DRY-60	0.001450
11	J-DRY-60	0.001391
12	G-DRY-60	0.001374
13	B-DRY-60	0.001037
14	C-DRY-60	0.000707
15	I-DRY-60	-0.000260
16	H-DRY-60	-0.000430
17	F-DRY-60	-0.002060

중 원지의 oxidation index는 F가 가장 높게 나타났으나 실제 값은 아주 미미한 수준에 그쳤다. 건열처리 시 oxidation index의 증가를 확인할 수 없었고, 자외선조사 처리 시 sample 중 일부의 상태는 측정이 불가능하였으며 그 외의 sample을 이용하여 분석하였을 때 확실한 oxidation index의 증가를 확인할 수 있었다. 인공촉진열화 조건별로 그 열화정도를 비교분석하여보면 자외선 조사 처리가 더 큰 열화를 유도하는 것으로 나타났으며, 빛에 의한 열화가 종이에 미치는 영향이 큰 것을 확인하였다. 이에 따라 빛에 의한 산화가 열에 의한 산화보다 큰 손상을 유발하는 것을 확인할 수 있었으며, 각 sample간의 차이는 나타나지 않았다. 모든 sample 중 sample F가 가장 oxidation index의 증가가 적은 것으로 확인되었으며 전통이합전분도침지들이 낮은 산화율 증가를 보였다. 또한 자숙제로서 NaOH를 사용한 sample B, H, I는 높은 산화율을 보였고, A, C와 같은 날장으로 이뤄진 sample에서 가장 높은 산화율 증가가 나타났다.

전체적으로 자숙제, 도침처리 등에 있어 전통적인 방법을 사용한 한지가 산화율이 낮은 특성을 나타냈으며, 보존용지 제조 시 전통한지 초지법이 적극 활용되

어야 할 것으로 판단된다. 또한 지속적으로 분자량감소와의 연계 연구 및 oxidation index의 정량적 분석, 각 지역의 전통한지에 대한 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

인용문헌

1. So-Young Jeong, Hye-Yun Lee, Yong-Jae Chung, Jung-Ki Hong, Doo-Sung Eom, Investigation of conservation state on the waxed volumes of annals of the Joseon Dynasty, conservation studies, 25, 119 (2004).
2. 배현숙, 조선실록 연구서설, 태일사, 대구 (2002).
3. 서울대학교 규장각, 조선왕조실록 보존을 위한 조사 연구(1,2차), 서울대학교 출판부, 서울 (2005).
4. 정소영 등, 조선왕조실록 밀랍본의 보존상태 조사, 보존과학연구 제25집, 국립문화재연구소, 대전 (2004).
5. 조병목 외, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구, 국립문화재연구소 전통제작기술 표준화연구 2차년도 보고서, 국립문화재연구소, 대전 (2007).
6. 이창복, 한지문화산업자원 실태조사보고서, 문화관광부, 서울 (2006).

7. Nakano su, Insertion accelerated ageing test of paper for conservation, 제 15회 일본자료보존협의회 세미나 (2001).
8. Jeong Seon-Hwa, Jeong So-Young, Seo Jin-Ho, Lee Hye-Yun, The Study of restoration technique of wax-treated volume for the annals of the Joseon Dynasty(I), J. Korea TAPPI 39(1): 56-63 (2006).
9. Hofenk J. H., Roelofs W. G. Th., Rate of Paper Degradation : the predictive value of artificial aging tests, Henk J. Porck, pp. 53-64, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam (1994).
10. Terrance E. Conners, Sujit Banerjee, Surface analysis of paper, CRC Press, FL 33487 (1995).