Journal of Korea TAPPI
Vol. 43. No. 3, 2011
Printed in Korea

밀랍지의 열화 거동 (제2보)
- 산 및 알칼리에 의한 밀랍지의 열화 -

김강재 · 이민형 · 엄태진†
(2011년 7월 20일 접수: 2011년 9월 2일 채택)

Aging Behavior of Beeswaxed Hanji(II)
- Acidic and Alkaline Aging of Beeswaxed Hanji -

Kang-Jae Kim, Min-Hyung Lee, Tae-Jin Eom†
(Received July 20, 2011: Accepted September 2, 2011)

ABSTRACT

The annals of Joseon Dynasty is one of UNESCO's Memory of the World Register. For the safety preservation of the waxed annals of Joseon Dynasty, the acidic and alkaline aging mechanism of beeswax and beeswaxed Hanji has been investigated.

The weight loss of beeswaxed Hanji by the acidic aging was higher than those of alkaline beeswax. The acid value and relative intensity of carbonyl groups in beeswax were slowly increased with aging time. The strength of dewaxed Hanji was decreased with aging time. The significant changes of crystallinity of dewaxed Hanji by acidic and alkaline aging were not observed.

Keywords: *The annals of Joseon Dynasty, beeswaxed Hanji, acidic and alkaline aging, dewaxed Hanji, oxidation*

1. 서 론

조선왕조실록(Fig. 1)은 국보 151호로 지정된 조선왕조 25대 472년간(1392-1863)의 역사적 사실을 기록한 사료의 UNESCO 세계문화유산으로 등제된 우리의 귀중한 기록 유물이다. 조선시대 역대 왕들의 행적을 중심으로 조선시대의 역사를 정리한 조선왕조실록은 1대 태조(太祖)로부터 25대 철종(哲宗)에 이르는 472년간(1392～1863)의 기록을 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가기록이다. 완질의 분량이 1,707권 1,187책

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)
† 교신저자(corresponding author): E-mail; tjeom@knu.ac.kr

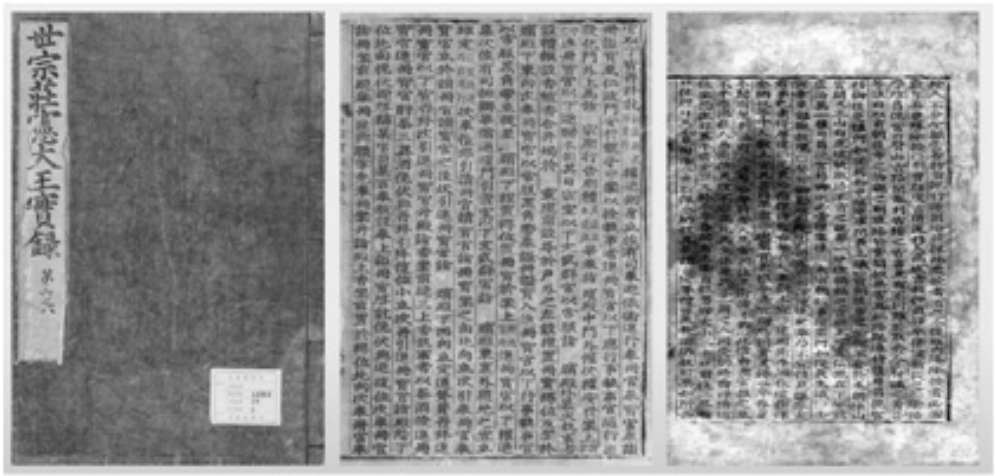

Fig. 1. The annals of Joseon Dynasty.

(약 6,400만 자)에 이르는 방대한 기록으로서 조선시대의 정치·외교·경제·군사·법률·사상·생활 등 각 방면의 역사적 사실을 망라하고 있으며, 조선시대 기록문화의 진수를 가장 잘 보여 주는 자료이다.[1-2)]

조선왕조실록은, 한문본으로 1,893권, 국역본으로는 320쪽 정도의 책으로 무려 413권이나 되는 방대한 역사기록이다. 한 사람이 하루에 100쪽씩 읽어도 4년 3개월이 걸리고, 200자 원고지로 적어서 쌓으면, 그 높이가 63빌딩의 세 배나 되는 엄청난 분량이며 국역하는 데만 학자 3천여 명이 동원돼 25년이란 시간이 걸렸다는 조선조 500년 역사의 기록이다.[3)]

세종실록은 약 84% 정도의 책(129책)이 밀랍처리되어있다. 또한, 성종실록은 총 297권 150책으로 이루어져 있으며 약 72%가 밀랍본(108책)으로 구성되어 있다. 이러한 밀랍본은 생지본과는 달리 경화 응고되어 지질이 균열되고 꺾이거나 고착되어 분리가 어려울 뿐 아니라 갈변, 적변, 흑변 및 백화 현상 등이 발견됨은 물론 균류에 의한 실록의 부분 열화도 보고되고 있다. 이러한 밀랍본의 손상은 밀랍의 경화에 따른 종이의 유연성 감소, 산화에 의한 밀랍의 흑화 현상 때문일 것이라는 조사보고가 있다. 따라서 더 이상의 손상을 막고 손상된 밀랍본을 복원하기 위해서는 조선왕조실록 전반에 대한 체계적이고 과학적인 접근이 이루어져야 할 것이다.[4-5)]

밀랍은 황갈색을 띠고 특수한 냄새가 나는데, 햇볕에 쬐거나 활성백토처리(活性白土處理) 등의 탈색 정제에 의해 백색(백랍)이 되어 접착력이 약해진다. 주성분은 멜리실알코올의 팔미트산 에스테르와 세로트산이고, 이 밖에 여러 가지 지방산·알코올 및 고급탄화수소 등이 함유되어 있다.

밀랍의 열화 원인은 크게 3가지 정도로 나눌 수 있다. 열, 광, 압력, 습도 등의 물리적인 열화와, 산, 알칼리 및 대기 조건에 따른 화학적인 열화, 그리고 곰팡이나 곤충 등에 의한 생물학적 열화가 그것이다.[6-7)]

본 연구에서는 손상이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 열화 거동을 추적하고자 산 및 알칼리에 의한 강제 열화 실험을 통해 밀랍의 중량 변화, 색도, 산가, IR spectrum을 통한 oxidation index 및 탈랍한지의 특성을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 밀랍지 제조

한지는 경북 문경에 위치한 삼식지소에서 전통적인 방법으로 생산되는 것을 사용하였으며 평균 평량은 약 42g/m^{2}이다.

밀랍은 전남 담양에 있는 빈도림 꿀초 공방에서 지리산 토종벌의 벌집을 정제한 천연 밀랍을 사용하였다.

밀랍포와 밀랍지는 전 보[8)]와 같은 방법으로 제조하였다.

2.2 열화실험

본 연구에 사용된 산 및 알칼리 용액은 10% 수용액을 사용하였다. 산 용액은 acetic acid(CH_3COOH), sulphuric acid(H_2SO_4)를 선택하였고 알칼리 용액은 Sodium hydroxide (NaOH)와 Sodium hypochlorite (NaClO)를 선별하여 본 연구에 사용하였다.

밀랍포와 밀랍지의 열화방법은 Fig. 2와 같이 10%의 산 및 알칼리 수용액에 시료를 침지시킨 후 24시간이 지나면 꺼내어 증류수에 24시간동안 희석시켰다. 희석시킨 시료에 잔존하는 과량의 증류수는 여과지를 이용하여 제거하고 50℃의 dry oven에서 150일간 열화를 진행시켰다.[9)]

2.3 측정

2.3.1 중량감소율 및 색도변화

밀랍 처리 전·후의 전건중량과 열화실험 전·후의 전건중량을 측정하여 중량 감소율을 계산하였으며 분광측색계(color techo system Co., JX777, Japan)를 이용하여 한지와 밀랍지의 열화실험 전·후의 색도를 각각 5회씩 측정한 후 그 평균값을 계산하였다.

2.3.2 산가

10～20mg의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍지를 알코올-벤젠(1:2)용액 20ml에 용해시킨 후 페놀프탈레인 용액 20 μl를 가하여 충분히 교반하면서 0.1N의 수산화칼륨 용액으로 적정하여 산가를 측정하였다. 산가 계산식은 다음과 같다.

$$Acid\ value\ (A.V., ml-KOH/g) = \frac{5.611 \times S \times F}{W}$$

S : 0.1N KOH 용액의 소비량(ml)
F : KOH 용액의 factor(=1.001)
W : 밀랍의 무게(g)

2.3.3 Oxidation index

열화 밀랍과 밀랍지의 산화정도를 파악하기 위하여 ATR-IR spectrometer (ALPHA-P, Brucker Optics, Germany)로 4,000～400 cm^{-1}대에 존재하는 관능기를 측정한 후 전 보[8)]와 같은 방법으로 oxidation index[11)]를 계산하였다.

2.3.4 탈랍한지의 특성 분석

열화실험 후 탈랍지의 강도 변화 관찰을 위해 인장강도(Hounsfield H500M, England), 인열강도(Elmendorf papr tester, USA) 및 내절도(MIT tester, Korea)를 측정하였으며, X-Ray Diffraction spectrometer(D/Max 2500, Rigaku, Japan)로 탈랍지의 셀룰로오스 결정화도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열화 밀랍의 분석

3.1.1 밀랍과 밀랍지의 중량감소

Fig. 3는 산 및 알칼리에 침지·열화시킨 밀랍과 밀랍지의 중량 감소율을 측정한 것이다. 밀랍의 경우 열화 30일 이전까지는 거의 변화가 나타나지 않다가 30일 이후에는 밀랍 내 존재하던 소량의 수분이 제거됨에 따라 2-3.5%의 중량이 감소하였다. 하지만 밀랍지의 경우 열화 초기부터 중량이 지속적으로 감소하여 150일이 지나면 최고 18%까지 중량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 산 열화에서 특히 급격하게 발생하였는데 밀랍지로 코팅된 한지에 산이 일부 노출되면서 급격히 산화가 발생하였기 때문이라 할 수 있다. 반면에, 알칼리 열화의 경우 밀랍과 거의 차이가 없었다.

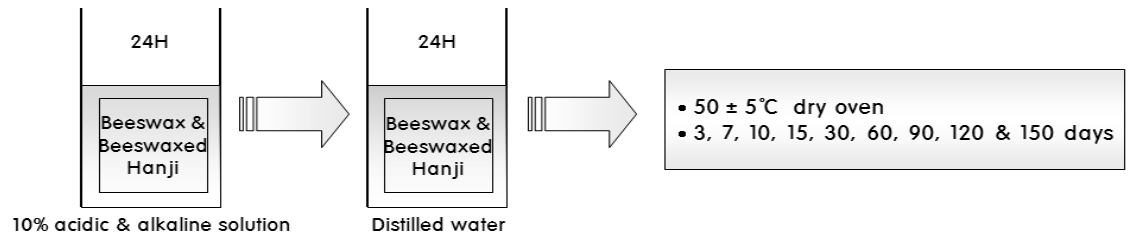

Fig. 2. Aging methods of beeswax and beeswaxed Hanji with acidic and alkaline solutions.

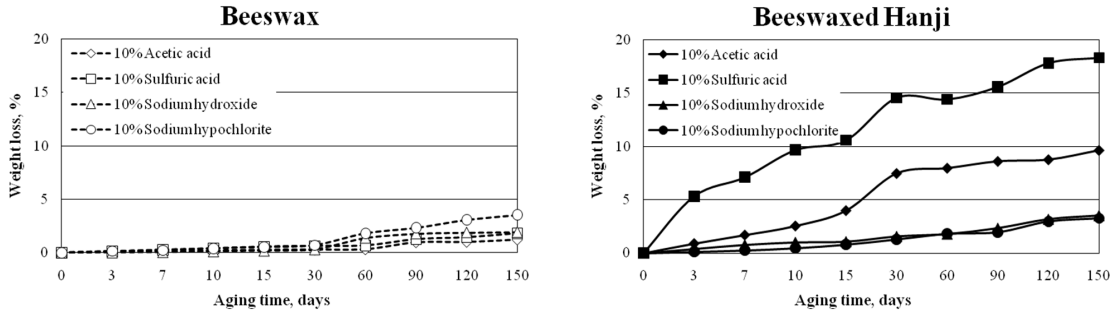

Fig. 3. The weight loss of beeswax and beeswaxed Hanji after acidic and alkaline aging.

3.1.2 열화 밀랍지의 색 변화

Table 1은 산 및 알칼리 열화에 따른 밀랍지의 색도 변화를 관찰한 것이다. 산 열화의 경우 시간이 경과함에 따라 색상은 약간 어두워지며 더욱 누렇게 변하였다(L값 ↓, b값 ↑). 이것은 각각 한지와 밀랍의 산화에 의해 발생한 결과이다. 하지만 알칼리 열화의 경우 산 열화와는 반대로 색상이 밝아지고 하얗게 변화하였다(L값 ↑, b값 ↓). 이는 알칼리용액의 표백작용에 의한 것이다.[10)]

3.1.3 열화에 따른 밀랍의 산가

Fig. 4는 조선왕조실록 밀랍본 중 성종실록 밀랍본에 존재하는 밀랍의 산가를 측정한 것이다. 열화 전 밀랍(7.7 ml/g)에 비해 약 8배가 높은 61.5 ml/g의 높은 산가를 보였다. 이것은 600 여년의 시간동안 밀랍에서 서서히 산패가 일어나 나타난 것으로 판단된다.[7)]

Fig. 5은 산과 알칼리용액에 의한 인공 열화 후 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 산가를 측정한 것이다. 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍은 모두 시간이 경과함에 따라 산가가 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 특

Table 1. The L.a.b. value of beeswaxed Hanji after aging

	Aging time (day)	L value	a value	b value
King Sejong's annals	-	82.50	2.00	13.50
King Seongjong's annals	-	67.00	6.00	15.50
10% CH_3COOH	15	82.17	0.57	18.78
	30	81.33	0.62	18.83
	90	80.05	1.05	19.56
	150	78.32	1.56	21.06
10% H_2SO_4	15	82.66	0.08	17.99
	30	82.04	0.15	18.21
	90	81.78	0.33	19.36
	150	81.26	1.08	20.36
10% NaOH	15	85.26	-0.51	15.56
	30	86.22	-0.79	14.38
	90	88.05	-1.52	13.85
	150	89.09	-1.48	11.09
10% NaClO	15	86.53	0.24	14.38
	30	88.81	0.59	13.06
	90	91.42	1.52	12.01
	150	93.51	1.72	8.99

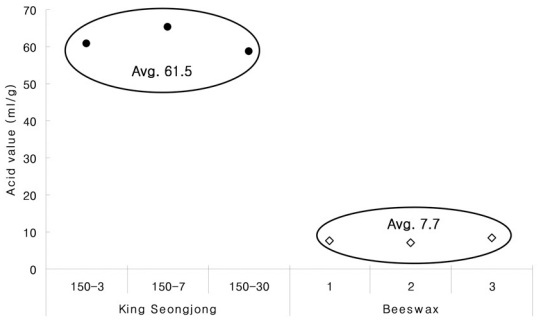

Fig. 4. Acid values of beeswaxed Hanji in the annals of Joseon Dynasty.

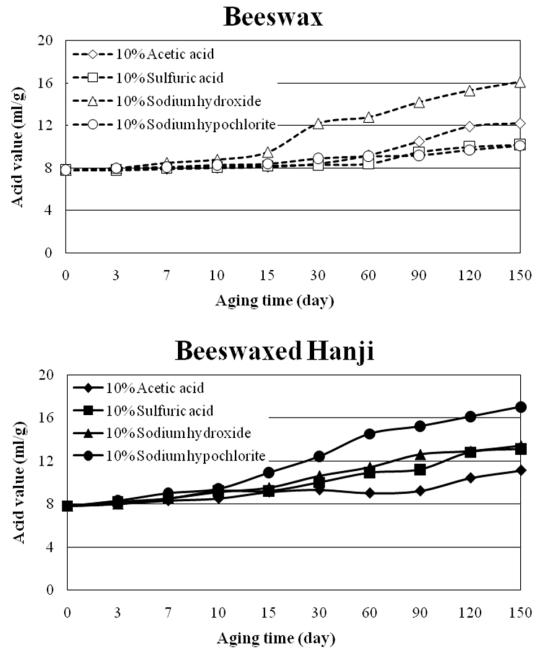

Fig. 5. Acid values of acidic and alkaline aged beeswax and beeswaxed Hanji.

히, 산 열화보다는 알칼리 열화에서 산가의 증가가 더욱 높게 측정이 되었다. 밀랍의 경우 150일 경과 시 NaOH 용액의 열화에서 약 16 ml/g으로 가장 높았으며 밀랍지에서 추출한 밀랍에서는 NaClO 용액의 열화에서 약 17 ml/g게 나타났다. 이것은 밀랍 내에 존재하는 carboxylic acid가 분해되었기 때문으로 예상할 수 있다.[12)]

하지만 산과 알칼리 열화는 조선왕조실록의 그것과 비교하여 산패정도가 비교적 미미하게 나타났다. 이로써 실록의 열화는 산이나 알칼리에 의한 열화보다는 전보[8)]에서 설명한 열에 의한 열화에 가깝다고 판단되어진다.

3.1.4 열화 밀랍의 oxidation index

전 보[8)]에서 조선왕조실록 밀랍본 중 밀랍의 oxidation index를 측정하였다. 산가 측정에서 나타났듯이 산패의 원인 분석을 위해 2900 cm^{-1} 전·후의 peak 강도에 대한 1705-1745 cm^{-1} 의 peak 강도의 상대 비를 계산하였다. 그 결과 조선왕조실록의 밀랍은 무처리 밀랍(0.22)에 비해 상당히 높은 값(0.31-0.78)을 보이고 있었다. 따라서 이러한 방법으로 산 및 알칼리 열화 실험 후 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 oxidation index를 측정하였다.

Fig. 6은 산 및 알칼리 열화 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 oxidation index를 계산한 것이다. 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 oxidation index는 산가와 유사한 형태를 보였으며 0.2-0.4 사이의 결과를 보였다. 이것은 조선왕조실록의 밀랍보다 낮은 값으로써 산가에서 전술한 내용과 일치하고 있다.

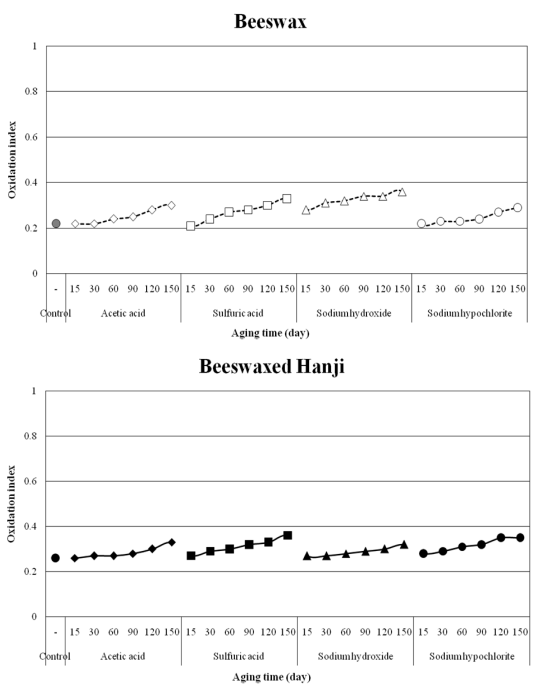

Fig. 6. Oxidation indexes of acidic and alkaline aged beeswax and beeswaxed Hanji.

3.2 열화 밀랍지의 탈랍 특성

3.2.1 열화 탈랍지의 물성

Fig. 7은 열화 후 탈랍지의 강도를 나타낸 그래프이다. 열화 시간에 따라 무처리 한지나 밀랍처리 후 바로 탈랍한 한지보다 인장강도가 서서히 감소하는 것을 알

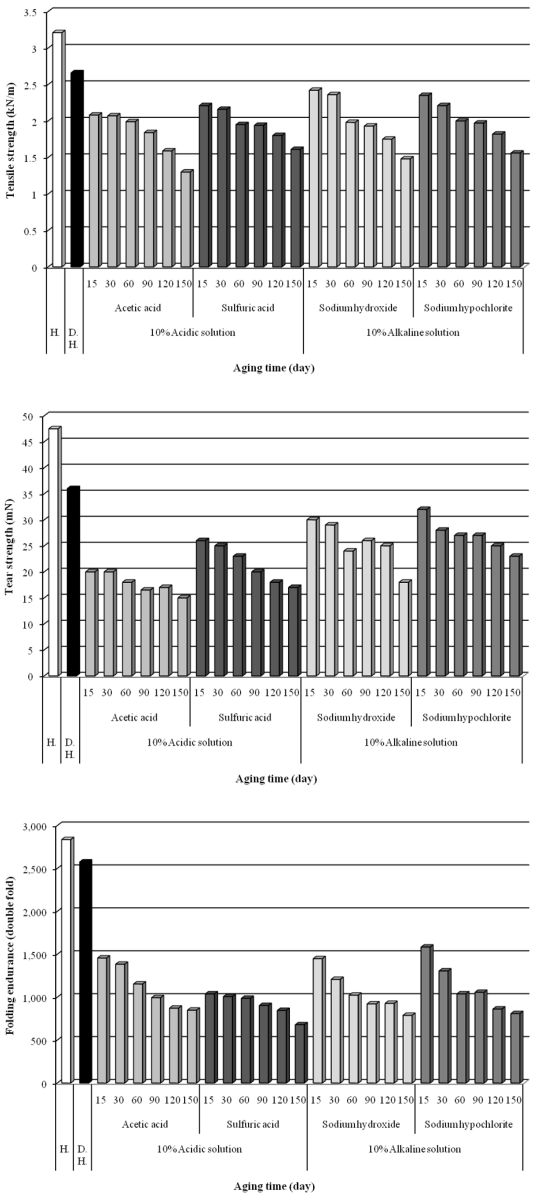

Fig. 7. Mechanical properties of dewaxed Hanji after acidic and alkaline aging. (H. : Hanji, D.H. : dewaxed Hanji)

수 있었다. 밀랍처리 후 탈랍한 한지의 인장강도가 2.66 kN/m인데 비해 산과 알칼리 열화 후 탈랍한 한지의 강도는 150일 열화 후 각각 1.30, 1.61, 1.48 및 1.56 kN/m로 낮게 나타났다. 이는 시간이 경과함에 따라 밀랍에 존재하는 지방산 계열의 성분들이 가수분해되면서 셀룰로오스 사이의 수소결합에 영향을 미쳐 결합력이 낮아졌기 때문이라고 예상된다.

탈랍지의 인열강도에서는 알칼리보다는 산 열화 후 탈랍한 한지의 강도가 조금 더 낮게 나타났다. 특히 초산에 의한 열화에서는 15일만 경과하더라도 밀랍처리 직후 탈랍한 한지의 강도와 비교하여 거의 절반 정도의 강도(20 mN)만 유지하였다.

탈랍지의 내절도는 전보에서 설명한 열 열화 후 탈랍지의 값보다는 훨씬 높은 강도를 유지하고 있었다. 열열화의 경우 온도에 따라 차이는 발생하나 전체적으로 120일 이후에는 내절도를 측정할 수 없을 정도로 탈랍지가 자체의 형태를 유지하기 힘들었으나 산 및 알칼리 열화에서는 밀랍처리 직후 탈랍지의 강도보다는 현저히 떨어지는 679-809회로 150일이 경과하여도 꽤 높은 강도를 유지하고 있었다.

3.2.2 탈랍지의 결정화도

Table 2에 나열된 것과 같이 산 및 알칼리 열화에서는 열화시간이 경과함에 따라 초기에는 비결정영역의

Table 2. Crystallinities of dewaxed Hanji after acidic and alkaline aging.

Aging condition		Aging time (day)	Crystallinity (%)
Hanji		-	83.0
Dewaxed Hanji		-	81.8
Acid	CH_3COOH	15	81.6
		90	81.9
		150	81.2
	H_2SO_4	15	81.5
		90	82.0
		150	81.4
Alkaline	NaOH	15	81.4
		90	81.3
		150	81.0
	NaClO	15	81.5
		90	81.7
		150	81.4

우선적 파괴가 일어나 90일까지는 81.3-82.0으로 상대적으로 결정화도가 증가하였다가 150일 이후에는 각각 81.2, 81.4, 81.0 및 81.4%로 0.1-0.6%의 결정화도가 나타났다. 하지만 이 값은 초기의 결정화도 값과 비교하면 감소하였다라고 하기 보다는 거의 비슷한 값을 유지하고 있었다고 볼 수 있다.

4. 결 론

손상이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 열화 거동을 추적하고자 산 및 알칼리에 의한 강제 열화 실험을 통해 밀랍의 중량 변화, 색도, 산가, oxidation index 및 탈랍한지의 특성을 측정한 결과는 다음과 같다.

1. 산 열화 시, 열화 시간에 따라 밀랍보다는 밀랍지에서 중량감소가 크게 나타났다.

2. 알칼리의 표백작용에 의해 알칼리 열화 밀랍지의 색이 열화 전의 것보다 더욱 밝아졌다.

3. 산 및 알칼리 열화가 진행됨에 따라 산가와 oxidation index는 서서히 증가하였다.

4. 열화 탈랍지의 강도는 시간 경과에 따라 감소하였으며 특히, 내절도가 강도 감소에 큰 영향을 받았다.

5. 시간 경과에 따라 산 및 알칼리 탈랍지의 결정화도 변화는 거의 나타나지 않았다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구(과제번호;09C011Y-00110-2009) 의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. 김영기, 세종대왕-15세기 한국의 빛-, 신구문화사 (1998).
2. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 조선왕조실록 보존을 위한 기초 조사연구(1), 서울대학교출판부 (2005).
3. 김주영, 김승신, 황정연, 김정희, 빈선화, 책으로 보는 TV 조선왕조실록 1, 가람기획 (1997).
4. Seon-Hwa Jeong, So-Young Jeong, Jin-Ho Seo, Hye-Yun Lee, The study of restoration technique of wax-treated volume for the annals of the Joseon Dynasty(Ⅰ) - Evaluation of degradation behavior of reproduced waxy paper -, Journal of Korea TAPPI, 39(1), 56-63(2007).
5. 박지선 외, 조선왕조실록 보존에 관한 연구, 규장각 증축 준공기념 국제학술회의, 23-37 (2005).
6. Anne-Laurence Dupont, Study of the degradation of gelatin in paper upon aging using aqueous size-exclusion chromatography, J. Chromatography A, 950, 113-124 (2002).
7. T. J. Eom, K. J. Kim, J. H. Cho, Characterization of artificially aged beeswax and beeswax of waxed volume in Joseon Dynasty annals, Proceedings of the 2008 international symposium on conservation science for cultural heritage, 181-183(2008).
8. K.J. Kim, T.J. Eom, Ageing behavior of beeswax coated Hanji(I) - Thermal ageing test of beeswax coated Hanji -, Journal of Korea TAPPI, 42(2), 46-52 (2010).
9. 김강재, 조선왕조실록 밀랍본의 밀랍 특성 및 열화 거동 분석, 경북대학교 석사논문, 27-55(2008).
10. M. Ali, A.M. Emsley, H. Herman, R.J. Heywood, Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper, Polymer, 42, 2893-2900(2001).
11. S. Tasker, J.P.S. Badyal, S.C.E. Backson, R.W. Richards, Hydroxyl accessibility in cellulose, Polymer, 4717-4721(1994).
12. M. Regert, S. Colninart, L. Degrand, O. Decavallas, Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts, Archaeometry, 43(4), 549-569(2001).