

밀랍과 밀랍한지의 열화 거동 분석

Aging Behavior of Beeswax and Beeswax Coated Hanji

김강재*, 조정혜, 엄태진

경북대학교 임산공학과

1. 서론

조선왕조실록은 국보 151호로 지정된 조선왕조 25대 472년간(1392-1863)의 역사적 사실을 기록한 사료의 UNESCO 세계문화유산으로 등재된 우리의 귀중한 기록 유물이다. 이 조선왕조실록은 총 2,077본으로 태조실록부터 명종실록까지의 614본 중 475본이 밀랍처리 되어있는 바 생지본과는 달리 밀랍본의 경우 경화 응고되어 지질이 균열되고 꺾이거나 고착되어 분리가 어려울 뿐 아니라 갈변, 또는 흑변 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. 이러한 현상들은 열화에 의한 것으로 보이며 더 이상 열화가 진행되지 않도록 과학적인 접근이 필요하다.

따라서, 본 논문에서는 조선왕조실록 밀랍본의 손상 원인 규명 및 보존, 복원 방안 수립을 위해 밀랍의 열화 특성을 분석하여 실록의 복원 기술 및 영구 보존책을 확립하고자 밀랍과 밀랍한지를 다양한 조건에서 열화를 진행시킨 후 밀랍의 열화거동을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

한지는 경북 문경에서 전통적인 방법으로 생산되는 것을 수집하였으며 그 평량은 평균 45g/m^2 이고 밀랍은 전남 담양에 있는 빈도림 꿀초 공방에서 지리산 토종벌의 벌집을 정제한 천연 밀랍을 사용하였다.

한편, 조선왕조실록 밀랍본의 시료는 표 1과 같이 4가지의 시료를 사용하였다.

Table 1. Samples of wax treated volume for the annals of Joseon Dynasty

	Waxed volume	Stain
King Sejong	154-4	Brown
	154-9	Red
	154-17	White
King Seongjong	150-30	-

2. 2. 밀랍한지의 제조

21×15cm의 한지 시료를 50~60℃의 온도로 용융된 밀랍에 침적시켜 여과지로 압착한 후 평균 도포량이 40-48g/m²이 되도록 제조하였다.

2. 3. 열화실험

온도(100, 120, 150±5℃), 산(아세트산, 황산) 및 알칼리(수산화나트륨, 차아염소산나트륨)에 따라 한지와 밀랍한지를 열화시켜 30일 간격으로 꺼내어 실험에 사용하였다.

2. 4. 측정

2. 4. 1. 중량 변화 및 색도 변화

밀랍 처리 전·후의 전건중량과 열화실험 전·후의 전건중량을 측정하여 중량 감소율을 계산하였으며 분광 측색계(color techo system Co., JX777, JAPAN)를 이용하여 밀랍과 밀랍한지의 열화실험 전·후의 색도를 측정하였다.

2. 4. 2. 산가 측정

0.01~0.02g의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍한지를 알코올-벤젠(1:2)용액 20ml에 용해시킨 후 페놀프탈레인 용액 20μl를 가하여 충분히 교반하면서 0.1N의 수산화칼륨 용액으로 적정하여 산가를 측정하였다.

2. 4. 3. FT-IR spectrum 분석

0.01~0.02g의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍한지를 chloroform 용액에 용해시킨 후 용액을 KBr판에 도포하여 FT-Infrared Spectrophotometer(Mattson Instruments, Galaxy 7020A)로 4000~400nm⁻¹대에 존재하는 관능기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 열화 후 밀랍과 밀랍한지의 중량감소율

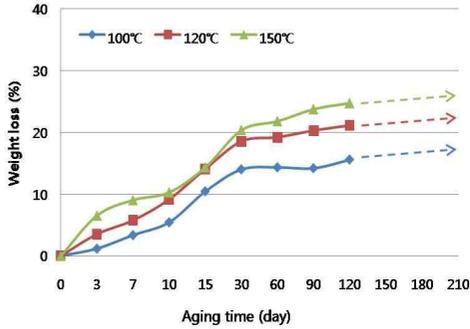


Fig. 1. Weight loss of beeswax coated Hanji after heat aging.

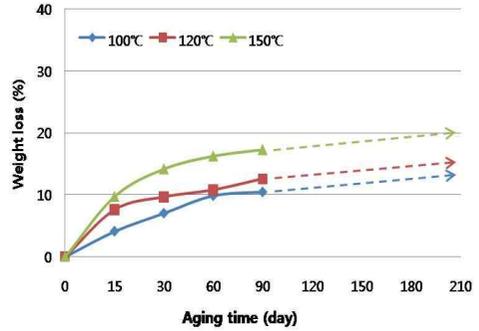


Fig. 2. Weight loss of beeswax after heat aging.

Fig. 1과 2는 밀랍한지와 밀랍의 중량 감소율을 나타낸 것이다. 밀랍한지의 경우 시간이 경과함에 따라 최초 10일간은 한지 내의 결합수가 주로 제거가 된 후 그 이후에는 한지 내 자유수와 밀랍에 있는 저분자 물질 혹은 휘발성분이 제거되면서 증가하는 것으로 사료된다.

3. 2. 밀랍한지의 색도 및 산가

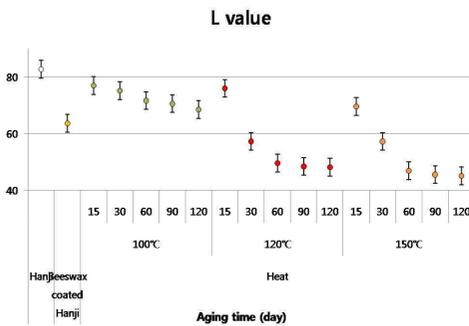


Fig. 3. Lightness of beeswax coated Hanji after heat aging.

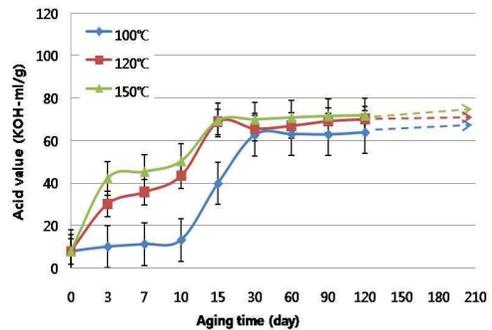


Fig. 4. Acid value of beeswax in coated Hanji after heat aging.

Fig. 3은 열 열화 후 밀랍한지의 색도 변화를 나타낸 것이다. 시간이 경과함에 따라 밀랍한지의 색이 짙어지면서 검게 변하는 것이 육안으로 확인되었으며 L 값을 보아도 열화시간과 온도에 따라 값이 줄어들음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 열화에 따른 밀랍한지 내 밀랍의 산가 변화를 관찰한 그래프이다. 산가는 1g의 유지에 함유된 유리 지방산을 중화시키는데 필요한 KOH의 양을 말하는 것으로 산가가 높다는 것은 유지 내 지방산 중 carboxyl기의 양이 많다는 것을 의미한다.

15-30일 동안 밀랍이 열에 의해 열화되면서 많은 양의 carboxyl기를 생산해내다가 30일이 경과한 후에는 안정을 되찾으며 더 이상 carboxyl기가 생성되지 않는 것으로 나타났다.

3. 3. 열화 밀랍의 oxidation index

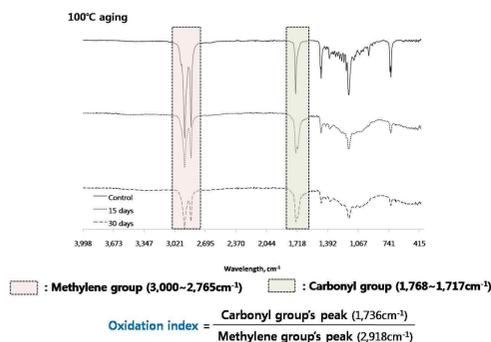


Fig. 5. Calculation of oxidation index by IR spectra.

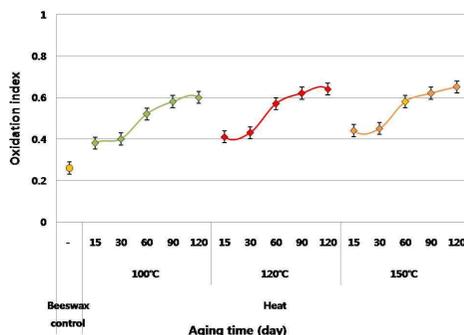


Fig. 6. Oxidation index of beeswax in coated Hanji after heat aging.

Fig. 5는 ATR의 결과를 이용하여 oxidation index를 측정하는 방법을 나타낸 것이다. methylene group($3,000-2,765\text{cm}^{-1}$)의 peak intensity에 대한 carbonyl group ($1,768-1,717\text{cm}^{-1}$) peak intensity의 비율을 계산한 것으로 열화 후 밀랍한지 내 밀랍의 oxidation index를 계산하면 Fig. 6과 같다.

열 열화 후 60일까지 밀랍의 oxidation index가 급격히 증가하지만 그 이후에는 거의 비슷한 index를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 이는 산가와 유사한 결과로, 60일 이전까지는 밀랍의 산패가 많이 일어났으나 그 이후에는 밀랍의 산패가 일정 수준으로 계속 유지되고 있었다.

4. 결 론

조선왕조실록 밀랍본 밀랍의 열화거동을 알아보고자 밀랍과 밀랍한지를 강제 열화시킨 후의 중량 감소율, 색도변화, 산가, oxidation index 등을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 열화가 진행됨에 따라, 온도가 증가함에 따라 밀랍과 밀랍한지의 중량 감소율은 점차 증가하였으나 색도는 점차 감소하였다.
2. 다양한 조건에서 열화가 진행되는 동안 밀랍에 산화(oxidation)가 일어나 산가와 oxidation index가 증가한 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

1. M. Regert, S. Colinart, 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).
2. Bartley, David L.; Slaven, James E.; Rose, Mike C.; Andrew, Michael E.; Harper, Martin. Uncertainty Determination for Nondestructive Chemical Analytical Methods Using Field Data and Application to XRF Analysis for Lead. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(12):931-942 (2007).
3. M. Manso, S. Pessanha, M. L. Carvalho, Artificial aging processes in modern papers : X-ray spectrometry studies, *Spectrochimica Acta Part B*, 61:922-928 (2006).
4. 이정훈, 조남지, 이형유 종류에 따른 Cake 제품의 이탈성, 이형유의 과산화물가 및 산가의 변화, *Korean J. Food & Nutr.*, 11(2), 137-142(1998).
5. J.H. Han, G.H. S대, I.M. Park G.N. Kim, D.S. Lee, Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing Beeswax Emulsions, *Journal of food Science*, 71(6), 290-296(2006).