

옻(漆汁: Urushiol)의 특성 연구

睦 昌 洸

典農中學校 教師

< 上 >

옻칠의 공예학적 연구

1) 서 론

옻칠은 옛날부터 접착제 또는 도료(塗料)로 사용되어 왔으며 오늘날까지도 塗面의 견고성(耐水性, 耐熱性, 耐酸性, 耐알칼리성) 및 광택의 우아함, 칠의 간편성에 있어서 그의 우수성이 인정되고 있다.

우리나라의 옻칠 역사는 낙랑칠기를 통해서 이미 황금기를 이루고 있었으나, 과학적으로 체계화된 이론적인 뒷받침이 없었을 뿐더러 기술의 폐쇄성 때문에 항상 그 기술이 제대로 전수되지 못하고 따라서 팔목할 만한 진보가 없었다.

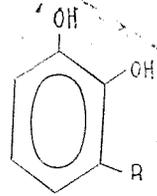
반면에 뒤늦게 우리나라에서 전래된 일본의 칠기 문화는 그동안 끊임없는 기술의 전수와 과학자들의 적극적인 참여로 현재 세계적으로 유명한 일본의 칠예(漆藝)를 이루고 있다.

우리나라의 옻칠은 주로 수출기구의 도료(塗料)로서 이용되고 있으며 원료칠로는 흑칠, 구합 등으로 불리는 일본산(日本産) 정제칠액의 수입에 전적으로 의존하고 있고, 값 따낸 칠은 저렴한 가격으로 일본에 수출하는데 지나지 않는 실정이다.

본 연구는 이 주합이나 흑칠의 정제칠을 우리의 힘으로 개발 가공하는데 다소 기여코자 하여 시도하였다.

값 따낸 칠액이 함유하고 있는 성분으로는 수분, 합질소물질(含窒素物質), 고무질, 2가페놀인 우루시올(urushiol), 糖(포도당, 만노스 등) 등이 있으며 이 칠액의 품질은 칠액 성분 중 우루시올의 함량이 많을수록 양질(良質)이며, 이의 함량은 산지(產地)와 따는 시기에 따라 달라질 수 있다.

이 urushiol의 화학 구조는 일반적으로 다음과 같이 표시한다.



이 때 산지에 따라 알킬기(-R)의 탄소수가 불포화도가 다른 여러 종류의 urushiol들이 여러가지 비율로 섞여 있는데 (표-1)과 같다.

(표-1) 산지별 옻나무 주성분

옻나무 이름	주 성 분	산 지
Rhus vernicifera D. C	urushiol  -R은 포화 F1, F2, F3가 혼합	한국, 일본, 중국
Rhus succelanla L. fils	Laccol  -R은 포화 F1, F2, F3가 포함	북베트남의 통킹 지방, 대만
Melanorrhoea usitata Wall	Thitsiol  -R은 평균불포화도 F2	버마, 타이, 라오스

Melanorrhoea laccifera Pierre	Thitsiol  -R의 평균분포 화도 F2	캄보디아, 베트남, 타이, 버마
----------------------------------	--	-------------------

2) 실험 및 결과

본 연구는 일본으로부터의 수입철인 투명칠—上(透漆—ナシツ—1級), 흑칠—上(黒ロイロ—1級)과 같은 가공 정제된 철을 얻기 위하여 적당한 기간의 보온보존 발효, 치자(椎子), 구리, 철 등의 첨가, 항온조에서 휘젓기, 걸름을 통해서 실험 조작하여 투명칠—上흑칠—上和 같은 철을 얻는다.

이렇게 해서 준비 가공한 철과 일본 공업규격(JIS) K 5950의 합격품인 일본제 투명칠—上, 흑칠—上을 똑같은 조건하에서 칠의 색깔, 투명도, 도막(塗膜) 시험, 건조 시간을 비교 실험하였다. 또한 정제된 생칠에 여러가지 금속염, 복염을 첨가함으로써 Urushiol과 금속 이온간의 상호 작용을 조사하였다.

(1) 보온 보존 발효

9×12π cm³의 생물 표본병에 200.0 gm의 갖따낸 생울을 넣은 다음에 가제와 고무 밴드를 사용하여 밀봉한 다음 30~32°C의 항온조(恒溫槽)에서 5일동안 보온보존한다.

4일째부터 기포가 발생되면서 울칠 속에 들어있는 당으로부터 발효가 시작되어 5일째 거의 완결되는 것으로 관찰했다. 5일이 지난 후에 무게를 측정하였다.

사용한 생울칠의 산지; 원주

채취 년월일; 1974. 7. 18.

발효 전의 무게; 200.0 g

발효 후의 무게; 196.6 g

(2) 투명칠(透漆—1급)의 가공

① 치자(椎子)에서 황색염료 추출;

한약방에서 구한 건조된 치자 4g을 20% 알코올 수용액 50 ml에 녹여서 100 ml 플라스크에 넣고 1시간 동안 환류(Reflux)하여 추출한 다음에, 수분을 제거하고 남은 색소를 사용하였다.

② 발효생울과 치자색소의 혼합; 발효생울 30 g과 4g의 치자에서 추출한 전 색소를 250 ml

비이커에 넣어 혼합하고, 유백색의 울칠액이 완전히 다갈색으로 변할 때까지 42°C를 유지하는 항온조에서 6시간 동안 전동교반기(motor stirrer)로 교반하였다.

③ 품질 시험:

시판되고 있는 칠지(漆紙—칠액여과용)을 4겹으로 하여 ②에서 얻은 다갈색의 액체를 여과하였다. 여과액에 대해서 도막 시험(塗膜), 투명도, 건조 시간, 가열 감량을 일본의 투명칠—上和 비교하였다(표 2 참조).

(3) 발효생울로부터 흑칠의 가공

a. 환원 철(Fe) 첨가 흑칠

① 발효생울칠액 40 g에 0.8 g의 환원철분(General Chemical Div., U. S. A)을 첨가하고 전동교반기를 사용하여 유백색의 칠액이 새까맣게 될 때까지 42°C의 항온조에서 약 8시간 동안 교반했다.

② 품질 시험

(2)의 ③과 같은 방법으로 시판되는 칠지를 4겹으로 하여 칠액을 여과한 다음 도막, 투명도, 건조 시간, 가열감량 결과를 일본제 흑칠—上和 비교하였다(표—2 참조).

b. 활성구리(Cu) 첨가 흑칠

① 활성구리(Cu)의 제조

황산구리(CuSO₄) 8g을 150 ml의 증류수에 완전히 녹인 다음 3.5g의 아연(Zn) 가루를 첨가하였다. 이 때 석출되어 나오는 구리를 0.1 N HCl 20 ml로 2번 씻어내고 증류수로 3번 씻은 다음, 물을 가만히 딸아 내고 여과지로 불기를 제거하여 사용하였다.

② 발효생울과 활성구리의 혼합

발효생울 40 g과 1g의 활성구리를 100 ml의 비이커에 넣어서 혼합하고 42°C를 유지하는 항온조에서 유백색의 칠액이 까만색으로 되어 더 이상 짙어지지 않을 때까지 8시간 동안 전동교반기를 사용하여 저어 주었다.

③ 품질 시험

(2)의 ③과 같은 방법으로 여과한 다음 여액에 대해서 도막 시험, 건조 시간, 가열 감량을 일본제 투명칠—上和 비교하였다(표—2 참조).

(4) 가공한 각각의 칠에 대한 품질 검사

건조 시간, 도막 시험, 투명도 시험, 경화 시

간 시험에 사용한 시험 유리편(2.5×7.5cm²)은 25°C, 습도 80%의 실내에서 건조시켰다.

① 건조 시간 시험

시료칠을 위와 같은 실험 조건으로 하여 건조된 깨끗한 유리편(2.5×7.5cm²)에 칠붓으로 0.6g/dm²의 비율의 두께로 균일하게 바르고 25°C, 습도 80%의 조건을 유지하는 가운데 건조시킨 다음 손끝으로 도면(塗面)을 만져서 점착성을 느끼지 않을 때까지의 시간을 측정하였다.

② 경화 시간 시험

2.4g의 도노교(일종의 황토분-성남시 칠공장에서 채취)를 유리판 위에 놓고 물 1.2g을 가해서 주걱으로 갠 후에 1.6g의 칠 시료를 혼합해서 균등하게 이긴다.

이것을 깨끗한 오동나무판(5×9cm²)에 3g/dm²의 비율의 두께로 주걱을 사용해서 바른 다음 손톱으로 도면을 눌러서 도면 위에 손톱 자국이 나타나지 않을 때까지의 시간을 측정하였다.

③ 도막 시험(塗膜)

가공 시료와 일본산 정제칠을 깨끗한 오동나무판(표-2)

가공 처리 칠의 품질 검사 결과

시 험 항 목	도막 시험	투명도 시험	건조 시간	가열 감량	검은 정도	
투명칠-上(투칠 1급)	일본 투칠	○	○	약 10시간	3.2%	—
	시 료(치자)	○	○	8시간	2.8%	—
흑 칠-上(흑칠 1급)	일본 흑칠	○	—	9시간	2.8%	○
	시 료 (Fe)	○	—	10시간	2.2%	○
흑 칠-上(흑칠 1급)	일본 흑칠	○	—	9시간	2.7%	○
	시 료 (Cu)	×	—	9시간	1.9%	○

○ 우수한 칠, × 열등한 칠

(표-3)

물과 금속이온 간에 형성되는 색

첨가부염 또는 염	칠액의 색깔	도면의 색깔	첨가부염 또는 염	칠액의 색깔	도면의 색깔
MnCl ₂	흑갈색	갈색	HgCl	회색	갈색
Co(NH ₃) ₄ Cl ₃	흑색	흑갈색	FeCl ₃	흑색	흑색
Cu(NH ₃) ₄ SO ₄ ·2H ₂ O	회색	흑색	Cr ₂ O ₃	초록	흑색
K ₂ HgI ₄	등황색	갈색	K ₄ Fe(CN) ₆	등황색	적갈색
K ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃	황갈색	황갈색	ZnCl ₂	암갈색	밝은갈색

무 판(5cm×9cm)에 칠하여 일정 시간에 따른 경화도의 상태, 광택, 도막면의 균일성 등을 관찰하였다.

④ 투명도 시험(투명칠-上; 1급)

1g의 칠에 산화티탄(TiO₂) 0.8g을 섞어서 이긴 다음 2.5×7.5cm²의 유리판에 고르게 도포하고 흰(白) 정도를 비교하였다.

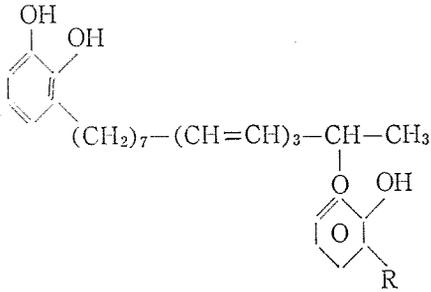
⑤ 검기 정도 시험(흑칠-上)

2.5×7.5cm²의 유리판에 0.6gm/dm²의 비율의 두께로 시료칠을 고르게 바른 다음 일본제 흑칠-上和 검기 정도를 비교하였다.

⑥ 가열 감량 시험(加熱減量)

시료칠 1.0g을 25ml 비이커에 담고 물중탕(Water bath)속에서 저으면서 가열하여 거품을 전부 제거하고 105°C~110°C의 항온조에 넣어 30분간 가열한 다음 꺼내서 건조기(desiccator)속에서 냉각시키고 무게를 재서 다음과 같은 감량식에 의해서 감량비를 구했다.

$$\text{감량비} = \frac{\text{감량(g)}}{\text{시료(g)}} \times 100(\%)$$



또 건조 과정 중에 공기 중의 산소 때문에 2 중 결합해서 에폭시(epoxy)가 형성되어 접착성을 띠게 된다.

K_2HgI_4 와 $ZnCl_2$ 를 첨가했을 때 색깔의 변화가 없고 오히려 더욱 유백색으로 되는 경향이 있으며 도포시에 건조가 안 되는 것은 $HgI_4=$ 이온이나 Zn^{++} 이온이 산화성이 없을 뿐더러 이들이 urushiol(2價 Phenol)과 반응하여 어떤 Complex를 형성하여 urushiol을 안정화시킴으로써 Quinhydrone의 1:1 C. T. C의 형성이 억제되기 때문으로 생각된다.

그러나 $70^\circ C$ 정도로 오븐(oven)에서 가열했을 때 색깔이 다시 갈색 또는 연한 갈색으로 변하는 것은 이루어졌던 Complex가 깨어져서 Quinhydrone의 C. T. C가 다시 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

기타 염 및 복염 첨가시의 발색 관계에 대해서는 앞으로 더욱 연구되어야 할 과제이다.

4) 결론 및 건의

본 연구는 우리 나라에서 최초로 생울을 보존 보존 발효한 다음 치자에서 추출한 황색 염료와 발효 생울과의 혼합을 통해서 투명칠을 생산하였으며, 또한 발효생울에 활성칠, 또는 활성구리를 첨가하여 콤플렉스를 형성시킴으로써 흑칠을 생산하였다.

본 연구에서 가공한 울칠을 일본 공업 규격(JIS) K 5950 합격품인 일본제 투명칠—上, 흑칠—上과 칠의 색깔, 투명도, 건조 시간, 도막 시험 등을 비교 시험한 결과 그 품질이 우수함을 알 수 있었다.

일본 공업 규격(JIS) K 5950에 의하면 일본제

정제칠액은 칠액에 기름(건성유), 수지 등의 보조제를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것으로 나누며, 또한 첨가량의 다소에 따라 용도별로 생울, 투명울, 검은울 등 모두 30종의 공업 규격이 설정되어 있다.

우리나라도 울칠에 보다 많은 관심을 가지고 울나무의 재배를 권장함은 물론 이에 관한 기술을 개발하여야 할 것이다. 이러한 기반 조성을 위해서는 우리의 원료로써 우리나라 자체 내에서 가공 처리하여 공업 규격을 제정할 필요성이 있다. 또 울칠의 건조 시간, 경화 시간 등을 단축시키기 위해서 건조를 위한 대기 조건(온도, 습도) 건조제 첨가 문제 등은 더욱 연구하여야 할 문제이다.

5) 참고 문헌

- ① 三山喜三, 工化. 10. 107(明 40)
- ② 平野茂, 工化. 28, 781, 997(大 14)
- ③ 藤田信夫, 林試研報, 44, 919(昭 25)
- ④ Hill, Matto Cotti and Graham, J, Am, Chem, Soc., 56, 2726(1934)
- ⑤ W, F, Symes and C, R, Dawson, J, Am, Chem, Soc., 76, 2959(1954)
- ⑥ 松井悦造: 漆化學, 日刊工業新聞社, 東京 (1963)
- ⑦ 眞島利行, 東化, 38, 113(大 6)
- ⑧ Takaski kato and Ju, Kumanotani, J, Poly., 7, 1455~65(1969)
- ⑨ 安倍部二, 伊藤清三外, 漆藝入門, 光藝出版, 東京(1972)
- ⑩ Joseph, Byckand Charles R, Dawson, J, Org, Chem., 33, 2452(1968)
- ⑪ ibid., 30, 1084(1967)
- ⑫ Kenneth, H Markiewitz and C. R. Dawson, J. Org. Chem., 30, 1610(1965)
- ⑬ S. V. Santhanker and C. R. Dawson J. Am. Chem. Soc., 76, 5070(1954)
- ⑭ B. Loev and C. R. Dawson, ibid., 78, 1180 (1956)

옻나무 재배의 적지 선정과 옻의 최대 생산력기 결정

1) 서론

옻(漆汁 Urshiol)이 칠로서 사용된 것은 한국에서는 이미 낙랑 시대에 황금기를 이루었던 것은 낙랑 칠기를 통해서 고증된 바 있다.

옻나무(*Rhus verniciflua* Stokes)는 절상부에서 삼출(參出)하는 수액인 옻을 생산하기 때문에 수익성이 높은 수목의 하나이다. 옻은 가구, 장식품 등 칠기의 도료 뿐만 아니라 약용으로도 사용되어 그 수요가 급증하고 있다. 특히 외국에 칠기류의 수출로 외화 획득은 물론 농어촌의 소득 증대 사업의 하나로 가장 적절한 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구는 옻나무의 고도별 분포를 조사하고 현재 재식되어 있는 단지의 옻나무를 생태학적으로 관찰하여 적지 조건을 알아내고 옻의 생산량과 생산력을 이론적으로 분석하여 최대 수확을 거둘 수 있는 시기를 결정하여 실제로 이용할 수 있도록 하여 한국에서 생물화학 공업의 발전 및 의학, 보건 위생, 살림 조성 등에 기여함을 목적으로 하였다.

2) 재료 및 방법

① 지역의 선정

a. 본 조사의 대상 지역은 전국을 상대로 옻나무의 분포 및 재배 상황을 알아 보았고 특히 현재 남한에서 가장 큰 단지인 강원도 원성군 판부면 관설리(그림-1)를 적지 선정 요인의 연구 대상으로 선정하였다.

b. 생육의 우열도에 따라 휴고 직경, 수고를 조사하는 동시에 옻나무의 생장을 기초로 옻의 생산과 생산력을 조사하였다.

② 성장 조사

a. 옻나무의 생장은 실제로 연령별 건량을 조사하여 작성하고 고령의 것은 장 등이 확립한 나이테법에 의하여 성장 분석을 행하였다.

b. 옻의 생산은 휴고직경 대신에 나무의 둘레(2πr)에 따라 조사하여 실제 경영자의 이용에

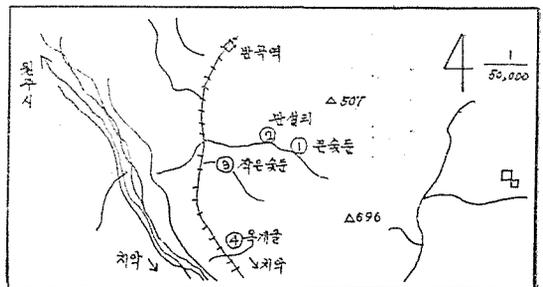
편리하도록 하였다.

③ 토양 분석

옻나무 재식지의 토양 시료 채취 및 분석은 토양 시료는 옻나무의 수령이 같은 지역에서 옻나무의 생장이 각각 다른 곳을 택하여 표고별 간격을 두고 시료를 채취하였으며 채취한 시료는 완전히 음건시킨 후 직경이 2mm인 체로 쳐서 분석에 사용하였다.

시료 토양의 화학적 성질은 다음과 같은 방법으로 분석하였다.

- 토양함수량 : 토양 시료를 105°C의 항온 기숙에 넣어 건조시킨 다음 24시간 후에 측정하였다.
- pH : 1 : 25 토양 용액을 Welch pH 측정기로 측정하였다.
- 토양 유기물은 시료를 전기로에 넣어 450°C에서 8시간 축열하여 측정하였다.
- 유효 인산은 Standard molybdate 법에 의하여 발색시킨 다음 Spectrophoto meter로 측정하였다.
- 치환성 금속이온은 Brown 법에 의하여 Goleman pH 측정기로 측정 산출하였다.
- 치환성 수소이온은 Brown에 의하여 Coleman pH 측정기로 측정 산출하였다.
- 전질소 함량은 Micro-Kjeldahl 법으로 정량 측정하였다.



<그림-1> 강원도 원성군 판부면 관설리 지역

3) 결과 및 고찰

(1) 전국 옻나무 분포 지역 및 토양 조건 남한에 현존하고 있는 옻나무와 개옻나무의 분포 조사 결과는 [표-1]에서 표시하는 바와 같다.

(표-1) 전국 울나무 분포 지역 및 토양 조건

지 역	둘레 (cm)	높이 (m)	토양 함수량 (%)	pH	Total 유기물 (%)	유효인산 (ppm)	치환성 이온 (meq)	H+	Total N(%)	비고
A-1 고 A층	20	3.6	46.39	6.3	9.64	1.2	11.22	3.30	1.32	
B층	—	—	42.65	6.6	6.42	0.09	18.48	12.10	1.98	
저 A층	36	4	42.61	6.5	10.08	1.0	22.00	7.04	1.88	
B층	—	—	40.81	6.5	8.03	0.11	12.76	1.08	1.72	개울나무
A-2	9	2.5	48.42	5.6	14.86	0.11	18.70	12.76	2.84	개울나무
A-3	12	3	40.16	5.3	7.28	0.11	17.60	11.34	1.02	개울나무
A-4	16	3.1	45.06	6.6	10.83	0.1	20.02	3.30	1.34	
A-5	45	11	40.12	6.5	10.82	3.1	5.70	1.08	3.68	
A-6	118	12	40.37	6.4	50.34	2.5	6.82	4.18	8.4	
A-7	80	9	40.21	6.8	7.61	16.8	10.12	9.90	1.12	
A-8	28	3	50.79	5.9	16.91	0.07	19.58	9.90	3.76	개울나무
A-9	19	2.5	42.43	5.1	10.04	11.2	15.62	1.76	1.2	개울나무
A-10	16.5	2.5	43.82	6.4	7.89	5.3	6.82	3.96	1.24	
A-11 고 A층	26	5.1	50.02	5.0	6.67	0.75	17.60	1.76	0.88	
B층	—	—	60.46	5.8	6.54	0.11	9.02	5.28	1.11	
C층	—	—	60.46	5.8	6.20	0.5	15.62	11.44	1.13	
A-12 가	94.5	—	43.61	6.2	6.42	0.6	14.08	6.82	1.16	
A-12 나	101	12.70	46.57	5.8	5.92	1.4	16.72	3.96	2.4	
A-13	103	10.1	49.59	7.0	11.45	0.11	11.66	7.70	2.68	
A-14	132	10.9	48.10	6.5	8.99	20.55	21.34	9.02	1.16	
A-15	168	12.2	54.01	6.8	15.22	8.6	18.48	4.84	1.68	
A-17	113.5	13.4	49.21	6.6	9.35	3.1	13.42	8.80	2.08	
A-18	26	4.8	46.85	5.3	29.32	0.15	7.7	14.30	3.65	
A-19	32	7.1	20.62	6.35	14.31	0.18	8.36	9.9	2.20	

- ※ A-1: 강원도 홍천군 두천면 광남 1리
- A-2: 설악산 한계령 (개울나무 지역) 2,200 ft
- A-3: 한계령 정상 (개울나무 지역)
- A-4: 한계령 동측(완결점부)(개울나무 지역)
- A-5: 강원도 양양군 서면 오색리 1,500 ft
- A-6: " " 1,450 ft
- A-7: 강원도 명주군 주문진읍 향토 1리 93번지(해안 지대)
- A-8: 오대산 상원사-월정사 중간지점(개울나무) 2,700 ft
- A-9: 월정사 (개울나무) 2,300 ft
- A-10: 강원도 황성군 안흥면 안흥리 1,650 ft
- A-11: 강원도 원성군 관부면 관설리
- A-12: 경기도 양평군 옥천면 신부2리
- A-13: 경기도 양평군 서종면 도장리
- A-14: " " "
- A-15: " " 명달리
- A-17: " " "
- A-18: 화업사 계곡
- A-19: 상계사(화업사→노고단 5 km 지점)

본 조사 결과를 기초로 하면 개울나무는 고도 포되고 있다는 사실을 알 수 있다. !
 에 관계 없이 분포되고 있는 반면 수직성이 높은 울나무는 해발 1,400 m의 고도 이하에만 분

<다음호 계속>