

纖維質 文化財의 微生物에 의한 훼손

閔 庚 嬉

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 1. 서 론 | 나. 섬유소분해효소 |
| 2. 섬유소문화재의 훼손 미생물 현황 | 다. C ₁ 과 C _x 개념 |
| 3. 미생물에 의한 섬유소 분해 과정
가. 섬유소 구조 | 4. 환경조절에 의한 미생물피해 방지 |

1. 서 론

역사가 깊은 나라의 문화재일수록 더욱 가치가 있고 훼손되기 쉬우므로 그의 보존의 측면에서도 소홀히 해서는 안될 것이다. 여러 가지의 문화재중 미생물에 의한 피해는 벽화를 비롯하여, 구리나 철제 등의 금속류, 석조문화재, 그리고 지류, 의류, 목재 등의 섬유질 문화재를 포함하여 서화류나 합성수지에 이르기까지 그 종류가 매우 다양하다. 석조나 금속류 등의 경우는 외부환경 즉 적당한 습기와 온도에서는 쉽게 미생물에 의해 침해를 받았다가 고온건조의 환경이 되면 미생물은 쉽게 사멸하게 되는 것이다. 그러므로 풍화작용이라고 하는 것은 물리화학적인 변화도 관여하겠지만 보이지 않는 미생물에 의한 손상도 그와 못지 않게 중요한 것이다.

우리나라 문화재 중에는 여러 종류가 많이 있지만 그중에도 가구류, 의류, 지류 등의 문화재가 상당한 비율을 차지하고 있다. 이들은 그 성분요소가 섬유소로 되어 있으므로 섬유질 문화재라고 표현하고 있는 것은 주지하는 바와 같다.

특히 섬유질로 되어있는 문화재는 물리 화학적으로 훼손의 가능성이 많으며 미생물의 침입을 받기도 쉬우므로 그에 대한 보존의 중요성은 다른 문화재에 비하여 높은 것으로 생각된다.

섬유질 문화재가 미생물에 의해 쉽게 훼손되어 가고 있는 현상에서 또 그들이 어떤 기작으로 섬유소를 분해하는지 등에 관해서 고찰하고자 한다.

2. 섬유소 문화재의 훼손 미생물의 현황

필자는 문화재 연구소 보존과학 연구실과의 공동연구로 수차례에 걸쳐 고문서와 한지 등의 지류나 의류 및 목조 고가구류등 조선시대의 유물들을 관찰하고 동유물의 표면에 부착되어 기생하는 미생물의 상태를 조사한 적이 있다. 또한 유물 보관고의 공중균을 조사하므로써 부착 가능성의 미생물 분포도 검토한 바 있다. 육안으로도 벽

지에 붙어있는 무수히 많은 곰팡이들을 비롯하여 조선시대의 왕실에서 사용하던 의자, 의복, 옷장 등에서도 곰팡이에 의해 훼손되고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

필자가 조사한 우리나라 섬유질 문화재의 곰팡이에 의한 피해조사의 결과를 보면 *Alternaria chlamydosporis*, *Aspergillus flavus*, *A. fumigatus*, *A. phoenicis*, *A. versicolor*, *Acremonium* sp., *Cladosporium cladosporioides*, *Chaetomium globosum*, *Eurotium chevalieri*, *Mucor racemosus*, *Mucor* sp., *penicillium charlesii* var. *rapidum*, *penicillium* P. *oxalicum*, *P. roqueforti*, *P. viridicatum*, *P. spinulosum*, *Torula ellisii*, *Trichoderma harzianum*, *T. koningii*, *T. viride* 등의 21종이 분리되었으며 계속 연구를 수행한다면 더욱 많은 종류의 곰팡이들이 문화재를 파괴하고 있음을 확인할 수 있을 것이다. 新井英夫(1982)도 목재변색균으로 *Alternaria*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium* 이 있고, 서적에 피해를 주는 것으로는 *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Eurotium*, *Chaetomium*, *Stemphylicum* 등이 있다고 보고한바 있다.

그런데 사상균류에 의한 섬유소 분해능력을 측정 한 보고에 의하면(Nisizawa, 1974) *Aspergillus* 가 16종류, *Arthrobotrys* 가 1종, *Botrytis* 가 1종, *Cladosporium* 이 2종, *Chaetomium* 이 1종, *Fusarium* 이 12종, *Penicillium* 이 15종, *Trichoderma* 가 3종 등 포함 75종에 이른다고 한다. 이들의 균들은 본인이 분리한 문화재에 부착해서 기생하는 것들과 거의 동일한 것들이다. 그러므로 문화재 기생균의 대부분이 섬유질을 분해하여 피해를 주고 있을 가능성이 큰 것이다. 물론 이들 부착균에 대한 섬유소 분해능력을 측정하면 더욱 쉽게 확인 될 것이다.

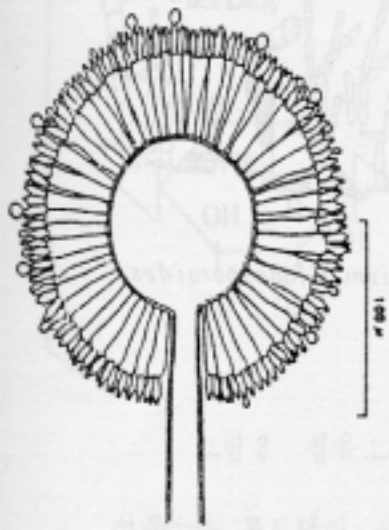
오래된 의류에 불순물이 축적되어 있으면 장마철에 적당한 습도와 온도가 균류 생장에 적합한 환경이 되면 미생물은 의류에 묻어있는 불순물인 유기물질을 분해하여 성장하게 된다. 이때 섬유질 의류인 경우 섬유질도 분해하여 최종에는 포도당으로 만들어 그것을 자신의 영양으로 섭취하는 것이다. 이같은 과정으로 목재나 의류, 서적류 등이 파괴된다.

풀을 쭈어 그것으로 제책을 하였을 경우도 이것이 균류가 붙어살기에 적당한 재료가 된다. 그러므로 옛부터 중요한 서적을 제책하기 위해서는 풀을 쭈어 수년을 저장하는데 이것은 인위적으로 많은 미생물들로 하여금 미리 풀을 분해시키는 것으로 해석된다. 이같은 오래 저장된 풀로 표구 및 제책할 때 사용하게 되면 이미 다른 미생물이 풀을 분해하여 사용하였으므로 더이상의 곰팡이의 침해 위험이 적어지는 것으로 추측될 수 있는 것이다.

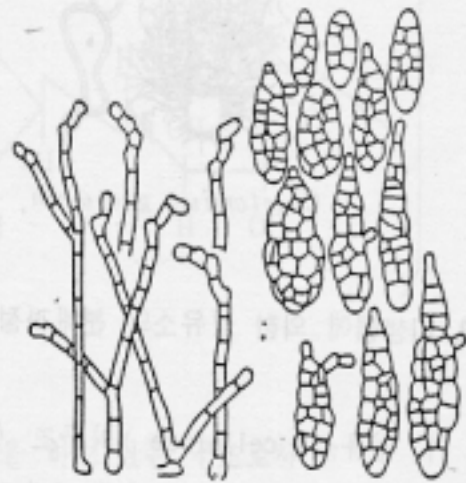
서화류나 고문서 등이 미생물에 의해 파괴되는 현상은 세계 어느 나라에서나 중대한 문제인 것이다. 따라서 오래된 유물이나 고문서를 영구적으로 보존하기 위한 연구를 계속하지 않으면 안될 것이다.

섬유질로 된 문화재를 전반적으로 다습하고 공기가 통하지 않는 곳에 보관하면 재질이 약하게 변하여 색의 변화로 육안으로도 볼 수 있는 많은 변형물을 만들어낸다. 보관된 공간에는 공기중의 부후균이 수없이 많이 존재하게 되는데 이들 균이 고온다습

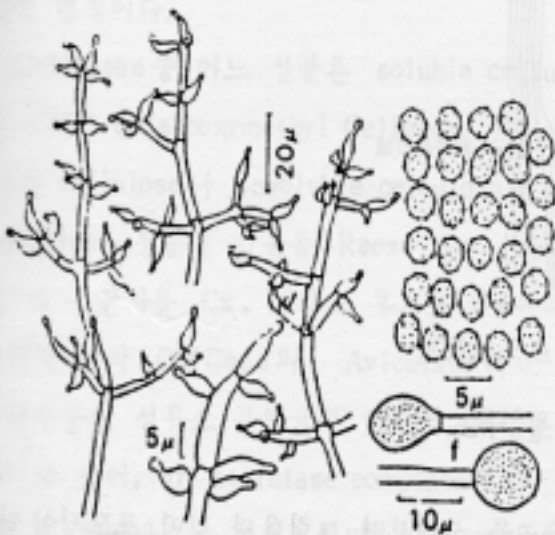
그림 1. 纖維質 文化財에 發生하는 사상균 類.



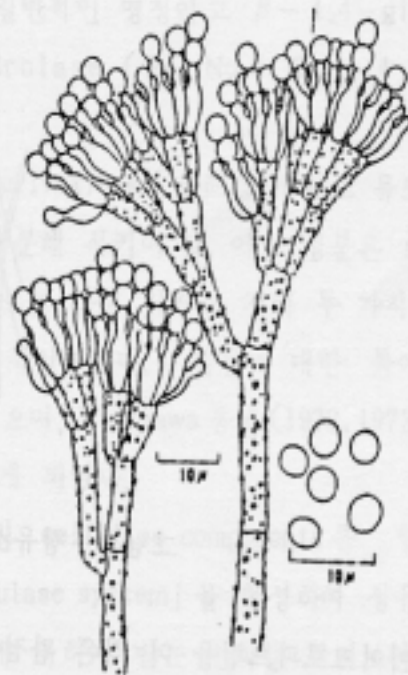
Aspergillus phoenicis



Alternaria alternata,



Trichoderma viride

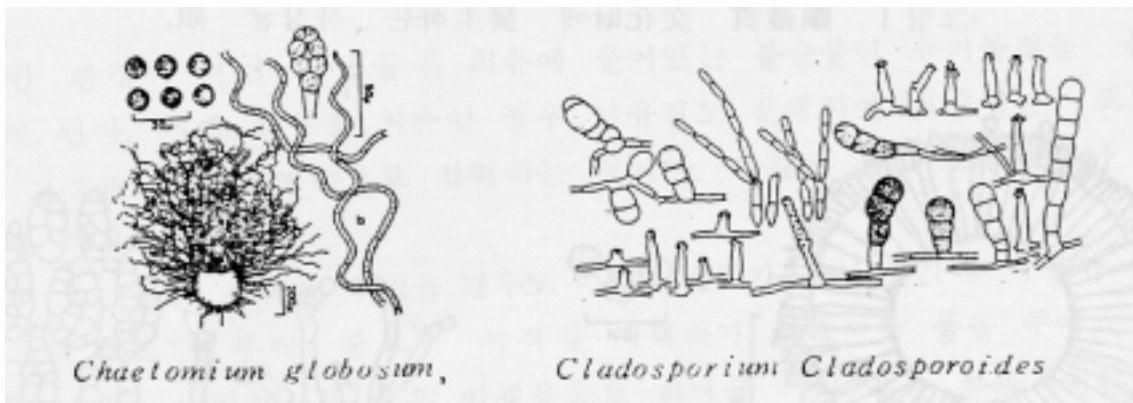


Penicillium roqueforti

한 환경이 되면 직접 섬유질에 손상을 주게 된다.

목재를 부패시키는 균류도 버섯종류를 비롯하여 *Trichoderma* 등 여러 종류가 있음은 이미 알려져 있다. 목재도 섬유소가 주성분이고 그 외부는 lignin 이므로 이 lignin을 분해시키는 균도 여러 연구자에 의해 발견되었다. 이 목재 부후균이나 리그닌 분해균은 문화재 보존적 측면에서는 해로운 결과이지만 식물자원으로부터 사료를 만들기 위한 연구로서는 인간에게 유익한 것이다. 그러므로 실제로 섬유소 분해균, 리그닌 분해균에 관한 연구가 사료 개발의 목적으로 오래 전부터 진행되어 왔던 것이다.

그러면 이같은 여러 종류의 곰팡이들에 의해 어떻게 섬유질의 주성분인 섬유소 (cellulose)가 분해되는지에 관해 언급하고자 한다.



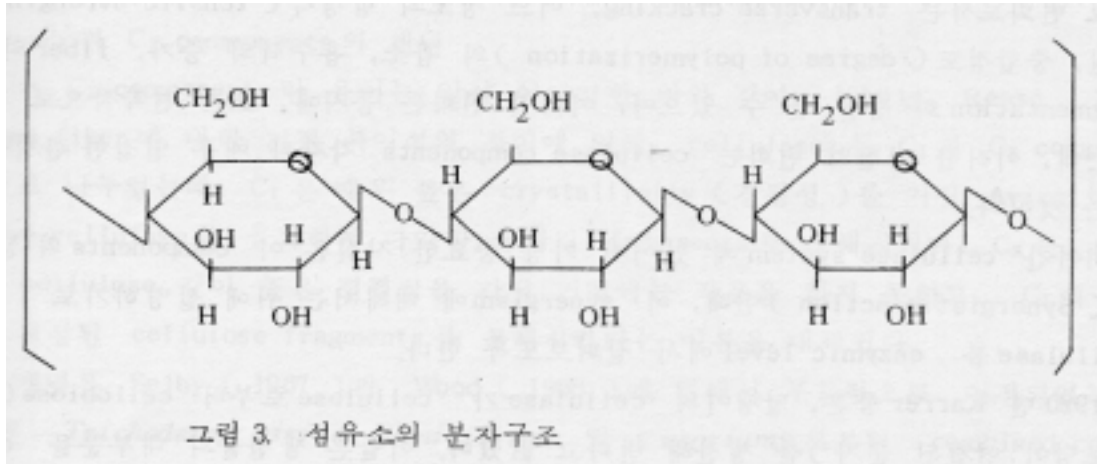
3. 미생물에 의한 섬유소의 분해과정

가. 섬유소(cellulose)의 구조

목재나 종이 그리고 목화나 삼베로 만든 의류는 모두 그 주성분이 섬유소로 되어 있다. 이 섬유소는 식물의 목질섬유세포에서 유래된 것으로 그 작은 단위를 마이크로피브릴(microfibril)이라 한다. 이것은 그림2와 같이 결정부분과 비결정부분으로 나누어진다.(Nisizawa. 1974)



마이크로피브릴을 더 작은 관점에서 구조를 살펴보면 그림3과 같이 포도당이 단위가 되어 $\beta(1, 4)$ 결합하여 무수히 많은 긴 분자를 이루고 있는 것이다.



섬유소는 포도당이 $\beta(1, 4)$ 결합을 하고 있는 구조로서 여러개의 포도당이 연결하여 섬유소를 구성하고 있다.

나. 섬유소 분해효소(Cellulase)

섬유소는 섬유소분해효소인 cellulase에 의하여 분해된다. Cellulase는 단일효소가 아닌 서로 다른 몇 개의 component의 작용으로 섬유소 분해기능을 가진 복합효소라 할 수 있다. 소위 cellulase라 하는 것은 일반적인 명칭이고 β -1, 4-glucan을 가수분해 시키는 β -1, 4-glucan glucanohydrolase(EC No.3, 2, 1, 4)가 정식 명칭이다.

Cellulase중 어느 성분은 soluble cellulose derivatives(용해성 섬유소 유도체)인 CMC(Carboxymethyl Cellulose)를 잘 가수분해 시키며 또 어느 성분은 native cellulose나 insoluble cellulose인 Avicel을 분해 시키는 것의 두 가지에 따라 전자를 C_x , 그리고 후자를 C_1 이라 하였으며 Nisizawa 등에(1972, 1973) 의하여 각각 CM Case와 Avicelase라고 불리우게 되었다.

대부분의 섬유소 분해균에 있어서, 이들은 몇 개의 cellulase components를 함께

가지고 있어, 이 cellulase components가 「cellulase system」을 형성하여 섬유소 물질을 환원당으로 변형시킨다. 이때 기질이 효소에 의하여 받는 변화를 살펴보면, native cellulose가 cellulases에 의하여 실험적으로 측정할 수 있는 환원당으로 변하기 전에는 많은 물리적인 변화를 갖는다.

그 변화로서는 transverse cracking, 어느 정도의 항장력(tensile strength)의 상실, 중합정도(degree of polymerization)의 감소, 흡수력의 증가, fiber의 fragmentation화 등을 들 수 있으며, 이러한 변화는 동시에, 또는 연속적으로 발생하는데, 이러한 기질의 변화는 cellulase components 각각과 매우 밀접한 관계를 가지는 것이다.

하여간 cellulase system에 있어서 가장 중요한 사실은 이 components 의 상승 작용(Synergistic action)인데, 이 synergism에 대해서는 뒤에 설명하기로 하고 cellulase를 enzymic level에서 살펴보도록 한다.

1930년 Karrer 등은, 달팽이의 cellulase가 cellulose로 부터 cellobiose(두개 포도당이 연결된 부분)를 생산해 낸다고 밝혔다. 이들은 생산물의 대부분을 cellobiose가 차지하고 있음을 그 근거로 하였는데, 이때까지는 cellulase의 복합성을 몰랐다. 그 후에 Grassmann(1933)등이, 처음으로 cellulase system의 존재를 보고하였으며, 적어도 2개의 components는 포도당 중합정도(D.P.)가 6 정도인 β -1, 4-oligoglucosides에 작용하는 cellobiase와 그 이상의 중합정도를 가진 β -1, 4-oligoglucosides에 작용할 수 있는 cellulase로 구성되고 있음을 주장하였는데, 이 이론은 이미 그 이전에 발표된 Pringsheim(1928)의 가설을 뒷받침하는 것이었다.

Pringsheim의 가설이란, cellulase에 의한 native cellulose의 분해과정을 다음과 같은 3단계로 설명하였던 것이다.

- 1) 섬유소의 micell구조의 변화
- 2) 섬유소가 β -1, 4-oligoglucosides로 분해
- 3) β -1, 4-oligoglucosides의 glucose로의 분해

이 3단계설은 cellulase system에 상당히 근접한 이론이었으나, Reese등의 C_1 과 C_X cellulase components 설에 의하여 수정되었다.

즉, Reese등은 cellulose 분해과정을 다음 단계로 나누었다.

- 1) C_1 component에 의한 cellulose의 분해과정.
- 2) C_1 에 의해서 분해된 cellulose를 C_X components가 기질로 이용한 분해과정.

이렇게 하여 생긴 C_X 와 C_1 설은 오늘날까지 완전하지 못하나 그 개념에 대하여 알아 보도록 한다.

다. C_1 과 C_X components의 개념

C_1 과 C_X components란 용어는 앞서 이야기한 바와 같이, 1950년, Reese 등이 cotton fiber에 대한 기질 특이성의 차이에 의해, cellulases를 C_1 과 C_X component로 나누었는데, C_1 은 매우 높은 crystallinity(결정성)를 가진 Avicel이나 native

cellulase를 공격하여 다양한 중합의 fragments로 분해시키며, C_X는 native cellulose 같이 높은 결정성을 가진 기질에는 작용을 하지 못하고, C_I에 의해서 생성된 cellulose fragments를 분해시킨다는 이론을 내세웠다.

이 개념은 Selby(1967)과 Wood(1968)에 의해서 부분적으로 인정되었는데, 이들은 *Trichoderma viride*, *Penicillium* 및 *Fusarium*으로부터 combined column chromatography에 의해서 C_I과 C_X component를 분리해 내는데 성공하였으며, 아울러 cellulase system에 있어서의 synergism을 밝혔다. 즉 C_I component는 C_X component의 존재하에서만 높은 활성을 가지는 반면에, C_I 혼자서의 활성은 극히 저조한 것으로 나타나며, 아울러 C_I과 C_X component에 cellobiase를 첨가하였을 때는 더욱 더 높은 활성을 보인다는 것이다.(Table 1.)

Components	Cotton ^{a)}	Recovery of activity % toward	
		CM-cellulose ^{b)}	Cellobiose ^{b)}
C _I	1.2	0	0
CMCase	<1	96	0
Cellobiase	<1	0	96
CMCase + Cellobiase	2	96	96
C _I + CMCase	35	96	7
C _I + Cellobiase	27	7	96
C _I + CMCase	101	96	96

Table 1. Activities of the cellulase components of *Trichoderma viride* alone and in combination.

a) Decrease in weight

b) Increase in reducing power

Selby는 C_1 과 C_X 의 synergistic action에 대해 두가지의 가능한 설명을 제시하였는데, 첫째는, C_1 이 기질인 cotton fiber를 다음 효소인 C_X 가 작용할 수 있는 상태로 변형시켜 준다는 것이고, 두번째로는, C_1 이 만들어 낸 생산물이 C_X 의 작용에 의해 다 소비될 때까지, C_1 의 기능이 제지받는다라는 것이다.

그러나 cotton fiber를 기질로 C_1 을 먼저 반응시키고, 다음에 C_X 를 넣었을 때나 그 반대로 C_X 를 먼저 반응시키고 C_1 를 나중에 넣었을 때나, cotton fiber의 solubilization에는 별 차이가 없는 것으로 보아, 두번째의 가정이 더 타당한 것으로 믿었다.. 이 $C_1 - C_X$ 이론에 의하면 cotton fiber는 연속적으로 C_1 과 C_X , 그리고 β -glucosidase나 cellobiase의 피해를 받아, 최종적으로는 glucose로 변한다는 것이다.

이러한 결론은 최근의 Okada, Nisizawa 등의 실험결과와 또 다른 차이점을 가지고 있어 혼란을 일으키게 되었다.

이들은 *Trichoderma viride*로 부터 고도로 정제된 3개의 components (FII, FIII A 및 FIV)를 얻었는데, 이 3개의 components는 각각 cotton fiber나 Avicel 뿐만 아니라, CMC와 여러가지의 β -1, 4-oligoglucosides (단 cellobiose는 제외)를 다 기질로 사용할 수 있는 다시 이야기 하면 C_1 과 C_X 의 기능을 함께 가지고 있는 것으로 나타났다.(Table 2)

단지 각 component는 이러한 기질들에 대해 서로 다른 활성도를 보였을 뿐, 분자량이나 10~15%의 탄수화물을 함유하는 glycoprotein이라는 점은 서로 비슷하였다. 이 사실만으로는 이 각각의 cellulase component가 C_1 과 C_X 의 혼합체로 보이지만, 1972년 Nisizawa 등의 새로운 연구결과에 의하여, 새로운 사실이 나타났다.

Nisizawa 등은 위에서 얻은 FIII cellulase component는 CMCase보다도 Avicelase의 활성도가 뛰어남에 비하여, FII는 Avicelase보다도 CMCase의 활성도가 뛰어나게 높은 것으로부터, FIII는 Avicelase(즉 C_1), 또 FII는 CMCase(즉 C_X)에 해당한다고 밝혔다.

Cellulase preparation	CMC	phosphoric acid precipitated cellulase	Avicel
<i>FII (CM Case)</i>	0.320	0.116	0.068
<i>FIII (Avicellase)</i>	0.023	0.075	0.090
<i>Sum of FII + FIII</i>	0.343	0.191	0.158
<i>Mixture of FII + FIII</i>	0.335	0.210	0.452

Table 2. Synergistic effects between CMCase and Avicelase toward different substrates. Numbers in this table represent E660 values.

또한 FIII로 부터, 약간의 활성도를 보이는 CMCase를 제거하기 위하여 계속하여 isoelectric focusing 방법을 사용하였지만, 완전하게 CMCase를 제거하지를 못하였다. 따라서 FIII에 잔존하는 CMCase는 Avicelase 자체가 가지고 있는 고유의 것이라 추측하였으며, 또한 column chromatography를 이용하여 FIII component를 연속적으로 정제한 결과, 이 component는 CMC나 Cello-oligosaccharides와 같은 amorphous cellulose를 쉽게 분해시켜 거의 같은 량의 포도당과 cellobiose와 같은 crystalline cellulose에는 전혀 작용을 하지 못하였다.

그리고 한편 FIII는 Avicel이나 cotton fiber뿐만 아니라, amorphous cellulose인 CMC나 Cello-oligoglucosides를 분해시킬 수 있는 활성도를 가지고 있으며, 이 기질로 부터 거의 cellobiose만 생산해 내었다.

더 나아가서, 이들은 FII와 FIII(CMCase와 Avicelase)의 두드러진 synergistic 효과를 살펴보았는데, 이 synergistic 효과는 crystalline cellulose인 Avicel이나 cotton fiber에 한해서만 이루어지며, amorphous cellulose인 CMC와 phosphoric acid-precipitated cellulose에는 아무런 효과가 없는 것으로 나타났다.

(Table 2)

또한 CMCase (FII)와 Avicelase (FIII)를 D.P.의 감소 및 환원당의 생성량에 관한 상호 비교에서, CMCase (FII)가 Avicelase (FIII) 보다도 cotton의 D.P.를 빨리 감소시킨다는 실험결과로 부터, CMCase가 cellulose에 먼저 공격을 하여 낮은 D.P.의 cellulose fragments로 만들면, 이 fragments가 Avicelase의 기질로 이용되어 cellobiose로 분해된다는 추측을 하게 되었다.

이러한 결론은 맨 처음 Reese 등에 의해서 제기되었던 C_1 과 C_x 개념이, 사용면에 있어서 반대로 되어야 함을 의미하며, 이것을 그림으로 나타낸 것이 그림4이다.

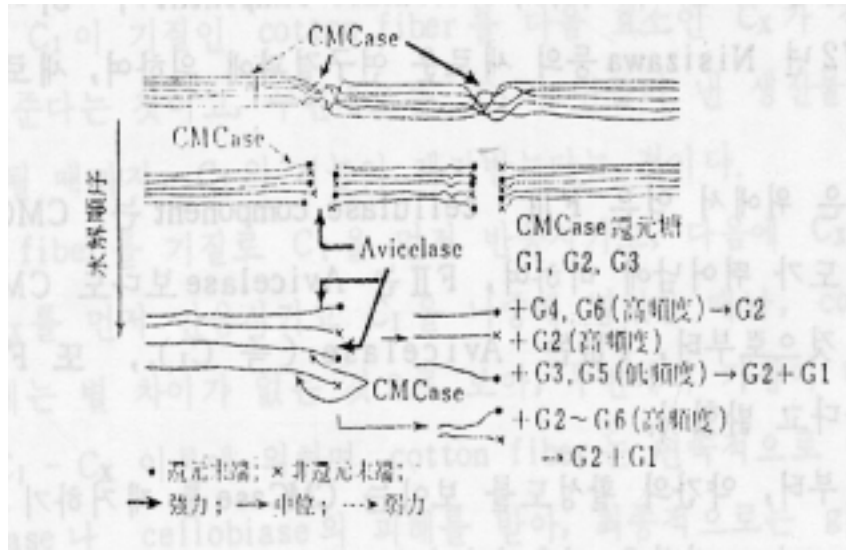


그림4. 섬유소가 섬유소분해효소에 의해 분해되는 모식도.

섬유소분해효소에는 용해성인 섬유소를 분해하는 CMCase와 불용성인 섬유소를 분해시키는 Avicelase 두 종류가 있다.

이들에 의해 섬유소가 절단되어 포도당 6개 분자인 G₆나 4개 분자인 G₄ 등이 생긴다. 포도당 두 분자로 된 G₂는 cellobiose로 이것은 cellobiase에 의해 포도당(G₁)으로 분해된다.

이들은 이와 비슷한 결과를 *Irpex lacteus*에서도 얻었지만, 미생물의 strain에 따라서, cellulase system에 많은 차이점을 가지고 있는 것처럼 보인다.

그 예로서 *Myrothecium verrucaria*의 경우는 C₁ cellulase component의 결여로 인하여, cotton fiber와 같은 cristallinity를 가진 기질에는 전혀 공격력을 갖지 못하고, 이 기질은 swelling시켜 주어야만이 제구실을 함이 발견되었다.

지금까지 소개한 Nisizawa 등의 이론도 또한, 현재까지는 가장 과학적인 근거를 가졌음에도 불구하고, 많은 미해결점을 내포하고 있는 것이 현실이다.

현재까지 섬유질 문화재로부터 cellulase를 생산할 수 있는 곰팡이는 분리하였으나 각각의 cellulase역가를 측정할 보고는 없다. 그러나 위와 같은 cellulase의 작용 방식은 동일한 사상균으로부터 유래하였으므로 문화재로부터 분리한 것과 동일한 것으로 추측된다.

앞으로 문화재로부터 이같은 곰팡이류를 분리하여 cellulase연구를 수행하면 보존에 관한 기초지식을 제공할 것으로 사료된다. 방부제 같은 화학물질은 미생물의 어느 효소의 억제물질인 경우가 많기 때문이다. 다시말해서 cellulase억제 물질을 발견하면 곰팡이의 피해를 방지할 수 있는 것이다.

4. 환경조절에 의한 미생물 피해 방지

섬유질 문화재의 보존은 그 환경에 따라 미생물에 손상을 입기 쉬우므로 그 환경

에 관심을 갖고 피해를 방지하여야 한다. 이상적인 환경은 20℃ 이하이고 상대습도는 55~65%로서 알려졌다. 이보다 고온다습하면 미생물의 생장이 시작되고 너무 저온건조하면 섬유질의 결정이 절단되어 파괴되기 쉽다. 그러므로 언제나 이상적인 환경조건하에서 온도와 습도를 조절하며 환기를 할 수 있는 장치가 필요한 것이다. 여름에는 고온다습하여 미생물의 생육에 적합하나 겨울의 너무 낮은 온도는 섬유질이 파손의 가능성을 부여하는 것이다.

그러므로 미생물의 피해방지를 위하여서는 가습기, 제습기, 공기조절장치, 온도조절장치 등이 설치되어 있으면 제일 이상적이나 경비가 문제인 것으로 사료된다. 이같은 설치가 안되면 정기적인 간격을 두고 미생물의 분포를 조사한 후 그 결과에 따라 gas 살균시키는 방법도 이상적으로 생각된다.

이상의 보충방법 등은 일시적이고 또 완전하지 못한 점이 단점이다.

參 考 文 獻

1. 西澤一俊 : 세헤ラーゼ(化學의領域選書), 南江堂(1974).
2. 登石建三, 外5人 : 書籍, 石文書等のむし・カビ 害保存の知識, 文化財害蟲研究所(昭和55年).
3. 新井英夫·森八郎 : 書籍の生物劣化とその防除, 保存科學, 14, 33(1975).
4. 新井英夫 : 文化財の保存科學と生物, 化學と生物, 15, 397 (昭和52).
5. 閔庚喜, 安喜均 : 紙類 및 섬유질文化財의 微生物에 관한 研究, 文化財, 14, 131 (1981).
6. A.F.Clapp : Curatorial care of workes of arts on paper, 35, 19.
7. E.T.Reese, R.H.Siu and H.S.Levinson : J.Bacteriol, 59, 485.(1950).
8. K.H.Min, S.W.Hong and Y.H.Lee : Isolation of cellulolytic microorganisms and their physiological characteristics, Kor.J.Microbiol, 14, 1~8.(1976).
9. K.H.Min, S.W.Hong and Y.H.Lee : Partiol purification and some properties of cellulase compenents from *Trichoderma koningii*. Kor.J.Microbiol, 14, 84~94 (1976).
10. K.Nisizawa, Y.Tomita, T.Kanda, H.Suzuki and K.Wakebayashi : Ferment. Technol. Today, 719~725(1972).
11. K.Nisizawa : J.Ferment.. Technol, 51, 267(1973).
12. K.Selby and C.C.Maitland : Biochem.J, 104, 716(1967).
13. P.Karrer : Kolloidschr, 52, 304(1930).
14. T.M.Wood : Biochem. J, 109, 217(1968).
15. W.Grassmann, L.Zechmeister, G.Toth and R.Stadler : Ann, 503, 167(1933).
16. G.Okada, T.Nwa, T.Suzuki and K.Nisizawa : Purification of a cellulase

Component from *Trichoderma viride* and some of its properties, J.Ferment. Technol, 44, 682-690(1966).