

지류에 발생하는 얼룩반점의 성분분석에 관하여

박세연, 이규식, 한성화, 안희균

Analysis on the Components of Brown Spot occurred in the Papers

Park, Seh Youn, Kyu Shik Lee, Sung Hee Han and Hee Kyun Ahn

ABSTRACT : The old books which have been colored to brown spots were analyzed chemically to compare with white part. The original raw materials were paper mulberry (*Broussonetia Kazine*) and woodpulp. White part contained 58.8%(α -37.2%, β -8.6%, γ -12.7%)cellulose, 21.7% hemicellulose, 19.8% lignin, 4.4% pentosan and brown sopt part contained 49.1%(α -19.8%, β -14.5%, γ -14.8%) cellulose, 27.1% hemicellulose, 23.8% lignin, 4.8% pentosan. Both of brown spot and white parts contained starch without protein. The pH was 4.9 in brown and 5.0 in white part respectively. The brown spot parts were more solidified than white parts according to SEM observation. Difference of organic compinent in brown part came from white part were 2-hydroxy-benzaldehyde and phenol.

I. 서 론

한 국가의 문화 수준과 그 나라의 종이 소비량의 증가와 GNP 증가와 비례한다는 현대의 통계자료(12)는 종이와 문화와의 밀접한 상관관계를 뒷받침 해주고 있다. 제지기술의 도입시기는 후한 말기인 낙양시대(BC 108~AD 313)의 고분 채광층에서 발견된 종이로 보이는 유물이 있어 이 무렵에 종이가 수입 또는 제조된 것으로 추정된다.

소속 : 문화재연구소 보존과학연구소

Laboratory of Conservation Science, National Research Institute of Cultural Properties of Korea

비록 우리의 선조들은 이같이 제지기술을 중국에서 이어 받았으나 초지법을 독창적으로 개발, 개량함으로써 우리민족 고유의 종이를 만들었다. 한지는 연대상 삼국시대 중기인 서기 600년 이전에 이미 그 제조법이 체계화되었고, 고려시대에는 지소(紙所)와 조지부곡(造紙部曲)등을 설치하였으며, 조선시대에는 주자소(鑄字所), 조지소(造紙所)등을 두어 종이사업에 역점을 둔 결과, 종이의 생산량과 더불어 종이의 수요는 크게 늘어나게 되었던 것이다.(7) 이와같이 종이의 소비증대와 함께 기록물 등도 자연스럽게 증가하였을 것이다. 그러나 현재까지 전해져 오는 지류문화재는 전체 문화재의 약 11%만이 남아있는 실정(1)이나 양적으로 볼 때는 상당한 비중을 차지하고 있으며 향후 계속 증가될 것으로 추측된다.

이러한 지류문화재는 주로 지질의 산성화로 인한 재질의 경화, 습기등에 의한 얼룩반점, 곤충에 의한 잠식 그리고 미생물에 의한 표면오염이나 재질분해로 인한 강도저하등의 요인에 의해 손상되고 있다. 이러한 손상은 지질의 구성성분 및 불순물의 함량, 보존 환경내의 온습도 변화 등 소상을 촉진하는 매체의 존재여부에 따라 달라질 수 있으나 보존환경조건에 따라 그 보존수명이 상당한 차이가 있다. 국내의 최고를 자랑하는 무후정광대다라니경(8세기), 목서사경, 금은니자색 불보살도(754)을 통하여 알 수 있다. 이처럼 종이의 내구성과 보존성에 있어서는 “한지”가 으뜸인 것으로 평가되고 있음에(4), (15)도 불구하고 지질의 제조상태 및 보존환경조건에 따라 보존수명에 상당한 차이가 있다.

지류문화재에 있어서 손상현상의 하나인 갈색 얼룩반점의 발생요인에 대해서는 여러 가지 설이 있으나 얼룩반점의 생성에 관하여 Arai(1990)는 foxing의 연구를 통하여 철주인설, 수지주인설, 그리고 미생물주인설로 구분하여 보고한 바 있다. 일반적인 종이의 착색현상으로는 lignin과 pentosan으로 보고되어 있으며,(9),(11) 특히, Brunow(10)는 lignin이 주된 착색성분으로써 컨쥬게이트 카르보닐기, 컨쥬게이트 이중결합, phenol성 히드록시기를 포함하는 방향족핵 등을 갖기 때문에 착색을 띠게 되고 이중 phenol성 히드록시기를 갖는 lignin이 다량 존재하면 광이나 열에 의해 공기중의 산소와 반응하여 착색구조를 생성하기 쉽다고 보고 하였다. 따라서 현재 종이산업에 있어서 lignin의 효과적인 제거 방법이 꾸준히 연구되어 오고 있다.(2) 그러나 한지와 같은 수초지는 다른 종이에 비해 cellulose의 순도가 높으므로 상대적으로 lignin과 pentosan 등의 불순물 함유율이 낮을 것으로 예상할 수 있다.

현재 우리나라 지류문화재의 고서적을 손상시키고 있는 현상중의 하나인 얼룩반점은 크기가 비교적 크며 여러장의 지질을 통과하면서 표면오염을 시키고 있다. 또한 오랜세월이 경과되면 고서적이 응고되는 결과를 초래하게 된다. 그러므로 지류문화재의 보존에 있어서 이러한 갈색 얼룩반점의 형성을 미연에 방지하고 제거방안을 강구하는 것이 중요하다. 그러나 이러한 얼룩반점의 발생원인이나

생성 메카니즘에 대한 정확한 원인구명이 되어 있지 않아 갈색 얼룩반점의 발생 요인구명 및 제거에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

본고에서는 고서적 등에 발생하고 있는 얼룩반점이 생성에 관여하는 인자의 성분분석에 대해 구명하기 위하여 고서적을 한권 선정하여 얼룩반점이 생성된 부위와 생성되지 않은 부위로 구분하여 α - β - γ -cellulose, holocellulose, hemicellulose, pentosan을 주로 분석하였으며 starch와 protein은 그 존재여부만 확인하였다. 이와 함께 주사전자현미경에 의해 조직의 상태관찰과 무기성분을 분석하였고 그리고 양부위의 추출물을 가스 크로마토그래피에 의해 분석하여 얼룩반점부위와 백색부위에서 생성된 성분을 비교검토하였기에 그 결과를 보고하고자 하며 앞으로 이러한 연구를 계속하여 지류문화재에 발생되고 있는 얼룩반점의 형성요인 및 메카니즘의 규명으로 얼룩반점의 생성억제조건의 설정과 제거기술개발뿐만 아니라 얼룩부위의 접착으로 응고된 지류에 대한 보존처리기술의 개발을 도모하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용한 고서적은 조선시대 중기의 것으로 추정되는 중국역사를 기술한 통감으로 시중에서 구입한 것이다. 고서적의 얼룩반점은 Fig.1의 A와 같이 중앙 부위에 중점적으로 분포되어 있었으며 앞장과 뒷장으로 갈수록 그 크기가 감소하여 중간부분이 제일 넓게 분포되어 있었다. 얼룩은 갈색을 띠었으며 중간부분이 제일 진하였다. 본 실험에서는 얼룩이 발생된 Fig.1의 A부위에서 채취한 시료를 '변색부위'라 하고, 얼룩이 발생하지 않는 B부위에서 채취한 시료는 '백색부위'로 지칭할 것이다.

2. 장치 및 기기

분광광도계는 Beckman Model DU-68을 사용하였으며, 가스 크로마토그래피는 HEWLETT PACKARD 5896 Series II, pH meter는 Orion Model 520A, 실체현미경은 Nikon HFX-IIA, 주사현미경



(SEM)은 Philips 515, X선분석(EDS)은 EDAX PV 9900을 사용하였다. 칭량은 Sartorius 2442 분석용 전자저울을 이용하여 측정하였다. 또한 pentosan분석에 사용한 증류장치는 TAPPIT223-OS-71에 따라 제작하였다.

3. 실험 방법

1) 지질의 원료 규명

C염색액(KS규격 참조)과 헤르쯔베르그 염색액으로 염색하여 현미경으로 관찰하고 그 정색(呈色)정도와 형태를 KSM 7018에 따라 식별하였다.

2) 지질의 구성성분 분석

①α-cellulose

α-cellulose의 측정은 TAPPI standard T 203-OS-74법을 일부 수정하여 측정하였다. 즉 에틸알콜로 탈지한 시료 약 4g을 정확히 취하여 300ml 비이커에 취하고 17.5% 수산화나트륨 용액 75ml를 가한 후 25℃의 진탕항온조에서 조심스럽게 교반하면서 30분간 반응하였다. 시료가 용해되어 형체를 알아볼 수 없는 정도가 되면 교반을 중지하고 25℃의 증류수 100ml를 첨가하여 재교반한 후 다시 30분간 방치하여 전체적으로 60분이 경과된 후 유리필터(1G 2)로 여과하였다. 이 여과액중에서 처음 10~20ml는 버리고 나머지 여과액을 10ml를 취하였다. 여기에 0.5N 중크롬산 용액 10ml를 넣고 진한 황산 10ml를 가하여 15분간 반응시킨 후 증류수 50ml를가하고 실온에서 냉각하였다. 이 용액에 feroin 지시약(phenanthroline 1.5g과 황산철 0.7g을 증류수에 용해시켜 100ml가 되게 한것)을 2~3방울 가하고 0.1N 중크롬산칼륨 용액으로 표정한 0.1N황화암모늄 제 2철 용액으로 적정하여 그 소비량을 구하였으며 α-cellulose 함량계산은 다음 (1)을 이용하였다.

$$\alpha\text{-cellulose}(\%) = 100 - \frac{137 \times (V_1 - V_2) \times f}{A \times W} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 V₁은 적정에 소비된 황화암모늄 제2철의 양(ml)이고 V₂는 바탕시험치(ml)이며 A는 취한 여액의 양(ml)이며 W는 시료의 全乾무게(g)이다. f는 황화암모늄 제 2철의 계수(factor)이다.

f는 황화암모늄 제2철 10ml를 취하고 1.5M 황산 10ml와 8.5% 인산 5ml, 0.2% 술폰산디페닐아민나트륨 수용액을 5~6방울을 가한 다음 0.1N 중크롬산칼륨용액으로 용액의 색깔이 보라색으로 변할 때까지 적정하여 식 (2)로 부터 구하였다.

$$f = \frac{\text{중크롬산표준용액의농도}}{\text{황화암모늄제2철용액의농도}} \dots\dots\dots(2)$$

②β-,γ-cellulose

v-cellulose함량의 측정은 α-cellulose 정량용 여과액 50ml를 가하여 잘 혼합한 후 70~90℃의 항온수조에서 3분간 가열하여 β-cellulose가 응고시켰다. 이 용액을 12시간 정도 방치하고 상층액만을 조심스럽게 10ml 취하고 0.5N 중크롬산칼륨 10ml, 진한 황산 20ml를 가해 15분동안 방치한 후 α-cellulose 정량때와 같은 방법으로 적적하였으며 v-cellulose 함량계산은 식(3)으로, β-cellulose은 식 (4)로 구하였다.

$$\gamma\text{-cellulose}(\%) = \frac{137 \times (V_3 - V_4) \times f}{A \times W} \dots\dots\dots(3)$$

이때 V₃는 소비된 황화암모늄 제2철 용액의 양(ml)이며 V₄는 바탕 시험치(ml)이다.

$$\beta\text{-cellulose}(\%) = 100 - (\alpha\text{-cellulose} + \gamma\text{-cellulose})(\%) \dots\dots\dots(4)$$

③ holocellulose(lignin)

holocellulose 함량의 측정은 아염소산나트륨법(일명 Wise법)을 사용하였다. 아염소산나트륨법은 조작이 용이하고 다량의 시료를 한 번에 탈리그닌화 할 수 있기 때문에 가장 많이 쓰이고 있는 실험법이기도 하다. 초산산성하에서 아염소산나트륨(16)으로 70~80℃의 비교적 높은 온도에서 반복하여 탈리그닌화 한다. 이 방법은 holocellulose의 정량뿐만 아니라 lignin만을 선택적으로 산화시키는 방법으로 알려져 있으므로 lignin량의 측정에 이요하였다. 탈지한 시료 약 2.5g을 전자저울로 정확히 취하여 250ml삼각플라스크에 취하고 증류수 80ml, 빙초산 0.25ml, 아염소산나트륨 약 0.75g을 차례로 가한 다음 마개를 가볍게 막고 70~80℃의 항온조에서 때때로 교반하면서 1시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 플라스크의 내용물을 10℃이하로 냉각시킨 후 이미 무게를 정확하게 알고있는 유리필터(1G 2)로 흡입 여과하고 냉수로 충분히 세척한 다음 acetone으로 세척하고 105±3℃의 항온건조기에 넣어 건조시킨 후 다음 식(5)로 부터 함량을 구하였다.

$$\text{holocellulose}(\%) = \frac{W_3 - G}{W_0} \dots\dots\dots(5)$$

여기서 W₃는 유리필터의 무게와 처리후 시료의 全乾무게(g)를 합한 값이며 G는 유리필터의 무게(g)이다. 또한 W₀는 처리전 시료의 全乾무게(g)이다.

$$\text{lignin}(\%) = 100 - \text{holocellulose}(\%) \dots\dots\dots(6)$$

④ hemicellulose

hemicellulose량의 측정은 2g를 정확히 취하여 1% 수산화나트륨용액 100ml를 가한후 마개를 덮고 때때로 교반하면서 100℃의 항온조에서 1시간동안 반응시켰다. 무게를 정확히 재어놓고 유리필터(1G 3)로 흡입 여과하고 온수로 세척 후 다시 10% 빙초산 50ml를 가하여 중화 시킨 다음 70~80℃의 온수 300ml로

충분히 세척하였다. 세척후 시료가 들은 유리필름 105±3℃ 항온건조기에 넣어 건조후 식(7)에 따라 함량을 구하였다.

$$hemicellulose(\%) = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100 \dots \dots \dots (7)$$

여기에서 W₀는 처리전 시료의 全乾 무게(g)이고 W₂는 처리후 시료의 全乾 무게(g)이다.

⑤Pentosan

Pentosan량의 측정은 시료 2.5g을 300ml 증류플라스크에 넣고 염화나트륨 약 20과 3.85N 염산 100ml를 가한 다음 pentosan 증류장치(TAPPI, T 223-OS-71)에 연결하여 증류하였다. 추출액을 aniline acetate 여과지 (aniline 2ml와 10% 빙초산 20ml의 혼합액에 침지시켰다가 건조시킨 여과지)로 추출액을 검사하여 여과지의 색이 연분홍색으로 변하지 않을 때까지 증류를 계속하였다. 증류가 끝나면 유출액을 20℃로 냉각시키고 3.85N 염산을 가해 전체량이 일정하도록 한 다음 5ml를 취하였다. 여기에 orcinol용액 25ml를 가하고 25℃의 항온조에서 60 ±5분간 처리하여 발색시킨후 630nm에서 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선에 의하여 시료중의 xylan량을 구하였다. 대조시료는 추출액 대신 3.85N 염산을 5ml 취하여 위와 같은 발색처리를 하여 사용하였으며 그 흡광도는 0.2~0.8이 되도록 추출액을 희석하여 사용하였다. 검량선 작성은 순수한 xylose를 60℃의 항온건조기에서 2~4시간 건조하고 10mg에서 100mg사이의 5가지 무게를 정확하게 칭량하고 앞에서 설명한 실험법으로 추출, 발색시킨후 분광광도계를 이용하여 630nm에서 각 시료의 흡광도를 측정하였다. 시료액 중 xylan량은 xylose×0.88로 계산하고, xylan의 량과 시료액의 흡광도를 그래프에 옮겨 검량선을 작성하였다. 이렇게 얻어진 xylan량을 식(8)에 대입하여 pentosan의 양을 알아내었다.

$$pentosan(\%) = \frac{A}{10W} \dots \dots \dots (8)$$

여기에서 A는 시료중 xylan의 양(mg)이며 W는 시료의 全乾 무게(g)이다.

⑥starch

약 0.5g의 시료에 물 10ml를 붓고 수분동안 끓인 후 여과하고 여액을 실온에서 식힌 다음 N/1000 요오드 용액 1방울을 가하여 청색으로 변하는지를 관찰하여 녹말의 존재여부를 확인하였다.

⑦protein

시험편에 2% 황산구리용액 1방울을 떨어뜨리고 수분후에 여액을 제거하고 다시 5% 수산화나트륨 용액을 가해 보라빛이 나타나는지를 관찰하는 뷰렛시험을 적용하였다.

3) 지질의 산성도(pH) 측정

갈색반점의 생성과 지질의 산성도와와의 관계를 알아보기 위하여 변색부위와 백색부위의 수소이온농도는 지질의 경과시간과 관계가 있는 냉수추출법에 의하여 측정하였다. 즉 시편을 작게 찢어 $1.00\pm 0.01\text{g}$ 을 100ml용 비이커에 넣고 증류수($293\pm 5\text{K}$, $\text{pH}6.2-7.2$)20ml를 가해 시료가 부드러워 질때까지 유리막대로 약하게 저어준 다음에 증류수 50ml를 더 가하여 잘 교반한 후 뚜껑을 덮고 1시간 방치후 추출액의 pH를 측정하였다.

4) SEM/EDS에 의한 조직관찰과 성분분석

변색부위의 발생으로 인한 조직의 상태변화여부를 조사하기 위한 SEM의 조직관찰조건은 Tilt 45° , 가전압 20KeV로 관찰하였으며 필름은 Polaroid 552를 사용하였다.

5) 가스 크로마토그래피에 의한 분석

변색부위에 작용하는 유기물을 조사하기 위하여 변색부위와 백색부위의 시료를 에탄올로 각각 추출하여 가스 크로마토그래피로 분석비교하였으며 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 지질의 원료 규명

C염색액과 헤르쯔베르그염색액을 사용하여 지질의 원료를 조사한 결과 지질은 닥나무이었고 약간의 목재펄프가 함유되어 있는 것으로 나타났다(Fig.2,3).

2. 지질의 구성성분 분석

갈색부위와 백색부위로 구분하여 지질의 cellulose, hemicellulose, lignin의 함량 등을 측정하였으며 그 결과는 다음과 같다(Table 2).

1) cellulose

cellulose는 고등식물의 세포벽을 구성하는 주성분이며, D-glucose가 β -1,4 glucoside 결합을 하고 있는 쇄상고분자 물질이다(5). 시료를 TAPPI standard T 203-OS-74에 의해 17.5% 수산화나트륨용액으로 처리하여 불용부를 α -cellulose로, 용해부분중 산침전부를 β -cellulose, 산가용부를 γ -cellulose라 한다. α -cellulose의 대부분은 순수한 cellulose이지만 β - 및 γ -cellulose는 hemicellulose와 α -cellulose의 붕괴 생성물이다(3).

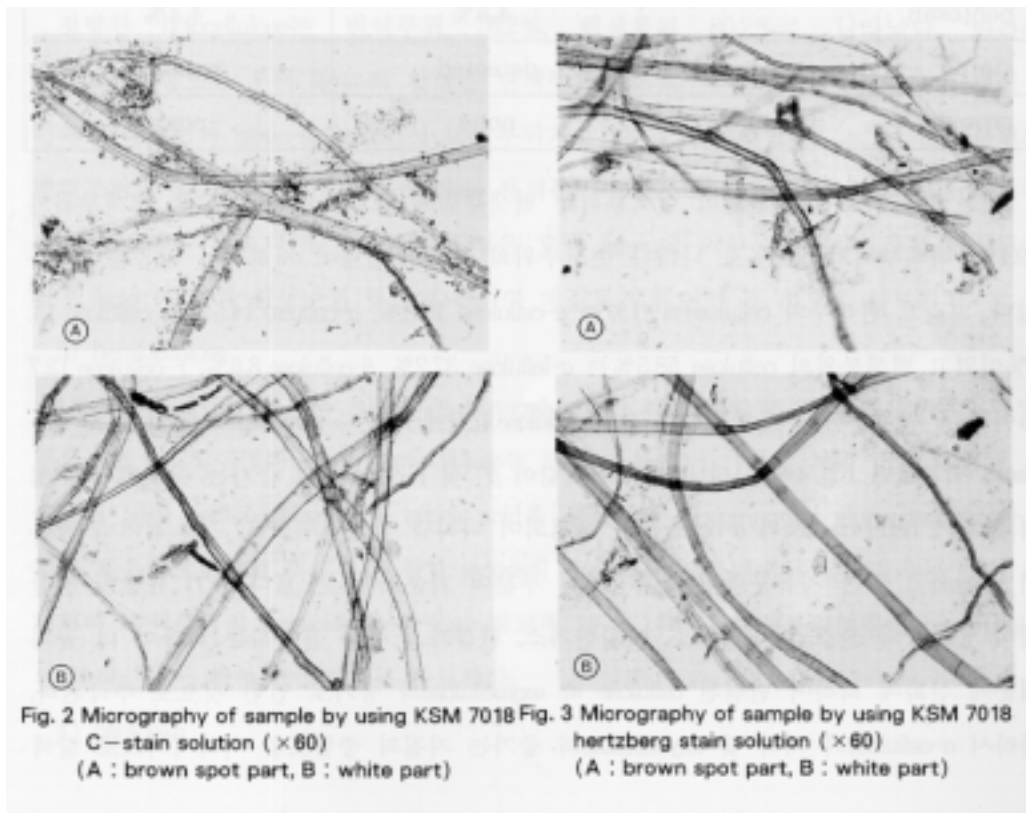
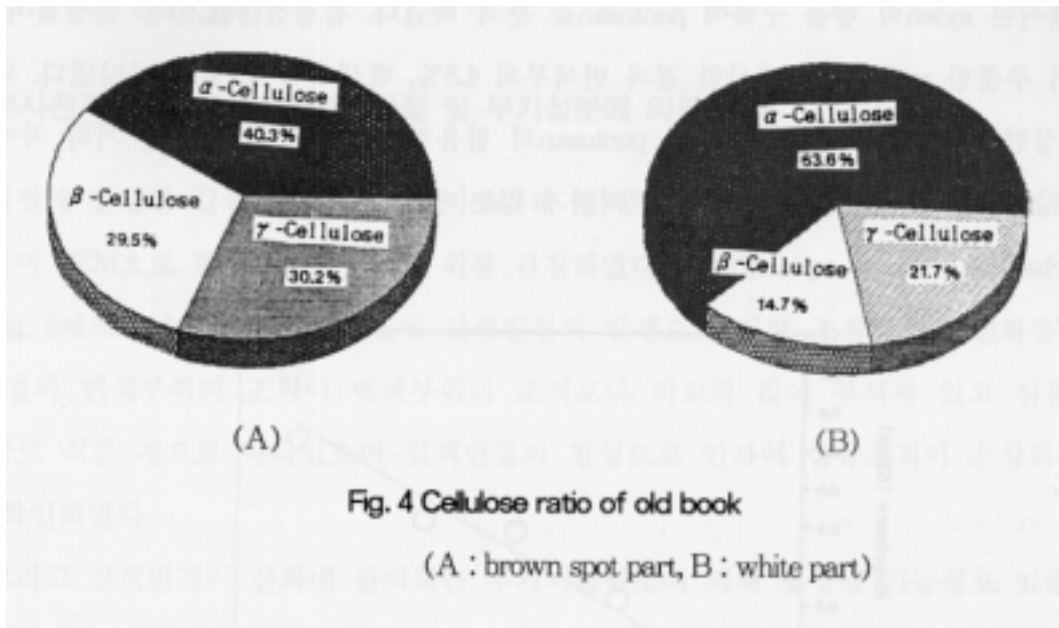


Table 2 Components of brown spot part and white part.

components		brown spot part	white part
cellulose	α -	19.8%	37.2%
	β -	14.5%	8.6%
	γ -	14.8%	12.7%
	total	49.1%	58.5%
holocellulose		76.2%	80.2%
hemicellulose		27.1%	21.7%
lignin		23.8%	19.8%
pentosan		4.8%	4.4%
starch		detected	detected
protein		none	none

Table 2에 나타난 바와같이 변색부위과 백색부위에 대한 cellulose함량은 변색부위가 49.1%, 백색부위가 58.5%로 나타나 변색부위의 cellulose함량이 저하되어 있음을 알 수 있다. 그리고 변색부위의 cellulose 49.1%는 α -cellulose 19.8%, β -cellulose 14.5%, γ -cellulose 14.8%이었고 백색부위의 cellulose 58.5%는 α -cellulose 37.2%, β -cellulose 8.6%, γ -cellulose 12.7%이었다. 변색부위와 백색부위의 전체 cellulose함량에 대한 α -cellulose, β -cellulose, γ -cellulose의 백분율은 Fig. 4에 나타내었다. 이와 같이 β - 및 γ -cellulose의 증가는 갈색반점의 형성과 함께 hemi-cellulose와 α -cellulose가 붕괴되어 나타난 결과일수도 있으며 집거나 말아서 보관하고 있는 지류문화재는 가장자리 부분이 가운데 부분 보다 공기 유통이 원활하여 공기중의 산소, 이산화탄소, 아황산가스, 탄산가스 등을 흡수하는 확률이 더 높기 때문에 산화에 의하여 변질된 cellulose 즉 oxycellulose의 증가로 인한 것으로 추측된다. 따라서 α -cellulose의 저하 및 oxycellulose의 증가는 지질의 중합도를 저하시키므로 갈색반점의 형성과 함께 지질이 약화된다고 할 수 있다.



2) holocellulose and/or lignin

정량한 holocellulose는 변색부위 76.2%, 변색부위 80.2%로 나타났다. 따라서 holocellulose량으로 부터 lignin의 함량은 변색부위 23.8%, 백색부위 19.8%이므로 변색부위와 백색부위의 lignin량에 있어서 변색부위가 약간 높게 나타났다. 그러나 변색부위와 백색부위의 lignin 함량분석중 α -cellulose

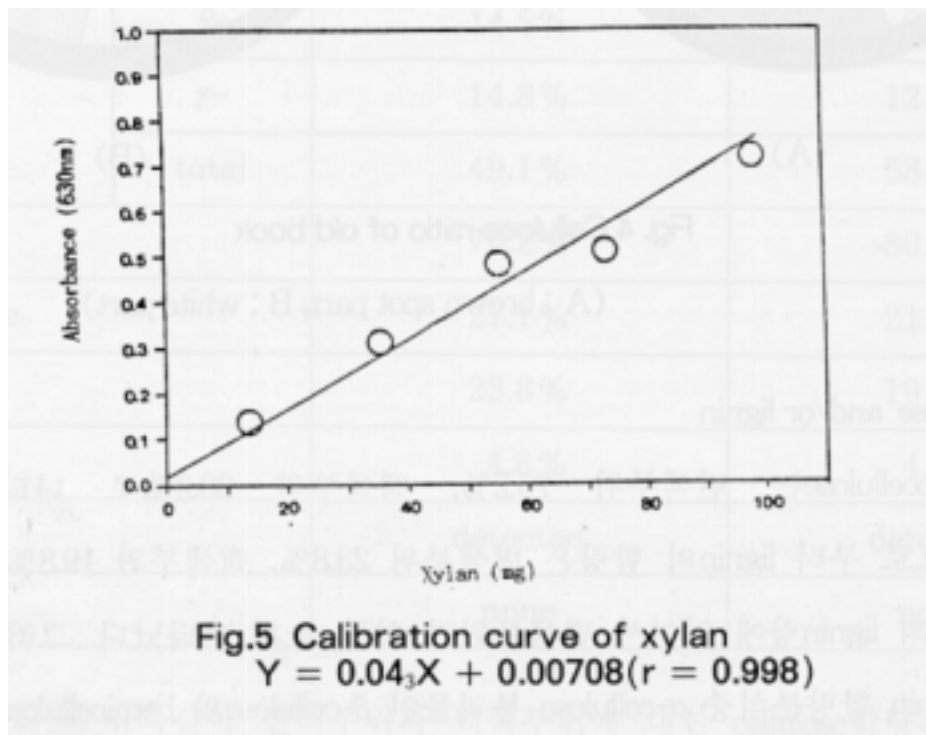
붕괴물인 β -cellulose와 hemicellulose가 lignin과 동시에 검출될 수 있으며 갈색반점의 형성은 오직 lignin에 의한 것은 아니라고 예상되나 향후 lignin의 량과 갈색반점 형성에 관하여 재검토가 되어야 될 것으로 사료된다.

3) hemicellulose

1%수산화나트륨 용액을 이용하여 hemicellulose를 직접 추출한 결과 변색부위 27.1%, 백색부위 21.7%이었다. 보통 hemicellulose는 뜨겁고 묽은 무기산에 의해 비교적 쉽게 가수분해 되어 pentose, hexose 및 uronic acid를 생성하며 glucomannan, glucuronoxylan 등을 주로 함유하므로(13) 뒤에서 정량할 xylose의 함량이 변색부위에서 높으리라는 것이 기대되며 변색부위의 hemicellulose함량이 비교적 높게 나타나 변색부위형성에 hemicellulose의 분해산물이 관여하는 것으로 사료된다.

4) pentosan

Pentosan은 분자식($C_5H_8O_4$)_n으로 표시되며 목재에서는 주로 xylan과 araban이므로 본 실험에서는 xylan의 량을 구하여 pentosan을 분석 하였다. 검량선(Fig. 5)을 작성하여 시료에서 추출한 xylose값을 계산한 결과 변색부의 4.8%, 백색부위 4.4%를 나타냈다. 위에서 예상한 바와 같이 변색부위에서 pentosan의 함유량이 높게 나타났지만 거의 차이가 나지 않아 변색부위의 형성에 거의 관여하지 않는 것으로 사료된다.



5) starch

변색부위와 백색부위 모두 starch가 존재하였다. 이것은 제지용 점액으로서 가장 많이 사용되는 황촉규(금귤과(錦葵科)에 속하는 *Abemoschos Manihot Medic*, 일명 딱물)의 점질 성물질에 기인된 것으로 사료된다.

6) protein

변색부위와 백색부위 모두 Protein은 검출되지 않았다.

3. 지질의 산성도

변색부위의 수소이온농도는 pH 4.9, 백색부위는 pH 5.0로서 일반적인 화선지의 수소이온농도가 6.0에서 6.5사이로 측정된 자료(6)와 비교하여 보면 어느정도의 산성화가 진행되고 있음을 알 수 있으나 지질의 산성화가 변색부위의 형성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

7. 주사전자현미경에 의한 조직관찰 및 무기성분에 의한 분석

지질에 발생된 갈색얼룩반점이 종이조직의 상태에 어떠한 변화를 주는지를 조사하기 위하여 SEM으로 변색부위와 백색부위를 관찰하였다.(Fig.6)

Fig. 6에서 보는 바와같이 지질에 갈색반점의 발생으로 인한 조직상태의 변화를 관찰한 결과 변색부위의 조직이 백색부위의 조직보다 비교적 많이 부서져 있고 섬유간의 공극도 적은 것으로 나타났으며 갈색반점의 형성으로 인하여 섬유조직이 손상되는 것을 확인하였다.

그리고 갈색반점이 산화에 관여하는 무기미량원소에 의해 발생될 가능성도 있으므로 변색부위와 백색부위의 무기미량원소를 EDS로 분석한 결과는 Table 3과 같다.

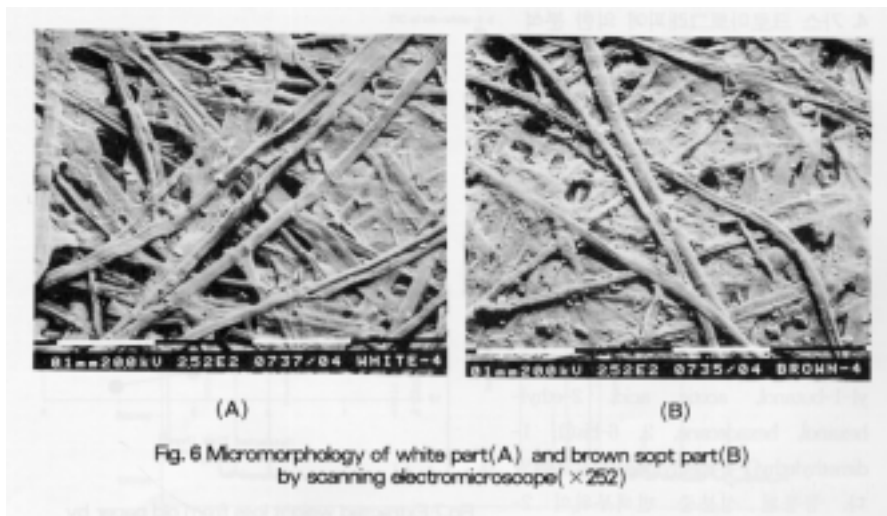


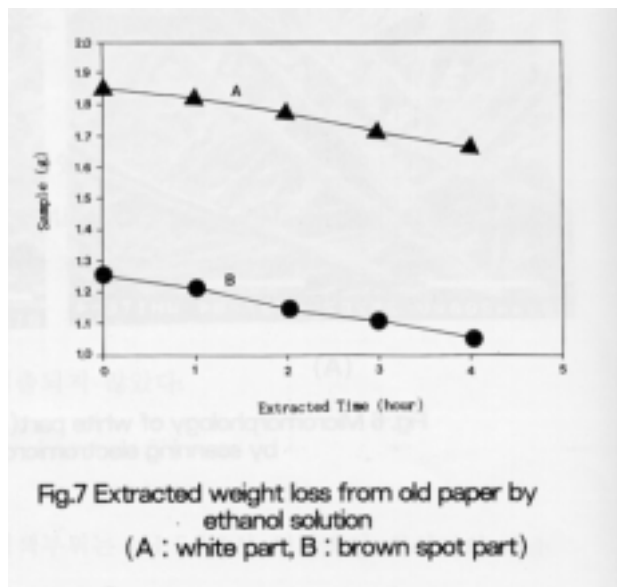
Table 3 composition of the trace elements in brown spot and white part.

element part	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Br	Total
brown spot	0.6	14.3	32.9	5.1	8.4	17.4	1.6	9.9	9.8	100
white	no	60.0	8.0	5.2	4.6	10.5	0.9	3.3	7.3	100

Table 3에 나타난 것처럼 백색부위에서 일반적으로 지류의 주성분인 cellulose의 산화 환원에 관여하는 원소(8)로 알려진 Fe, Mg 그리고 Br의 함량이 백색부위에 비해 비교적 높게 나타나 갈색반점의 생성은 이러한 원소의 산화환원에 의해 발생할 가능성도 있으므로 향후 이들 원소에 의한 변색의 생성에 대해서도 재검토가 있어야 할 것으로 생각된다. 그리고 변색부위에서 Si가 다량 검출된 것은 얼룩반점의 생성과정에서 흡면지의 흡착으로 인한 것으로 사료되며 또한 백색부위에서 Al이 다량으로 검출된 것은 SEM의 시료대에서 유래한 것으로 추정되며 이것으로 변색부위의 섬유조직이 백색부위에 비해 응고되고 있다는 것을 알 수 있다.

4. 가스 크로마토그래피에 의한 분석

시료는 ethanol(MERCK사, 순도 99.9%)로 추출하였고 1 μ l를 가스 크로마토그래피에 주입하여 분석하였다. Fig.7에서 보는 바와같이 추출시간에 따른 무게 감소를 나타내었으며 Fig.8은 변색부위와 백색부위의 추출물에 대한 chromatogram으로 두 부위의 성분을 비교하여 볼 때 두 부위의 공통성분은 2-butanol, cyclobutanol, 2-methyl-1-butanol, acetic acid, 2-ethylhexanol, hexadecane, 2, 6-bis(1, 1-dimethylehtyl)-4-mehtylphenol등 이었다. 공통된 성분중 변색부위의 2-methyl-butanol은 화석연료의 주된 성분으로서 백색부위에 비하여 약 2배 정도 많은 량을 함유하고 있었다(14).



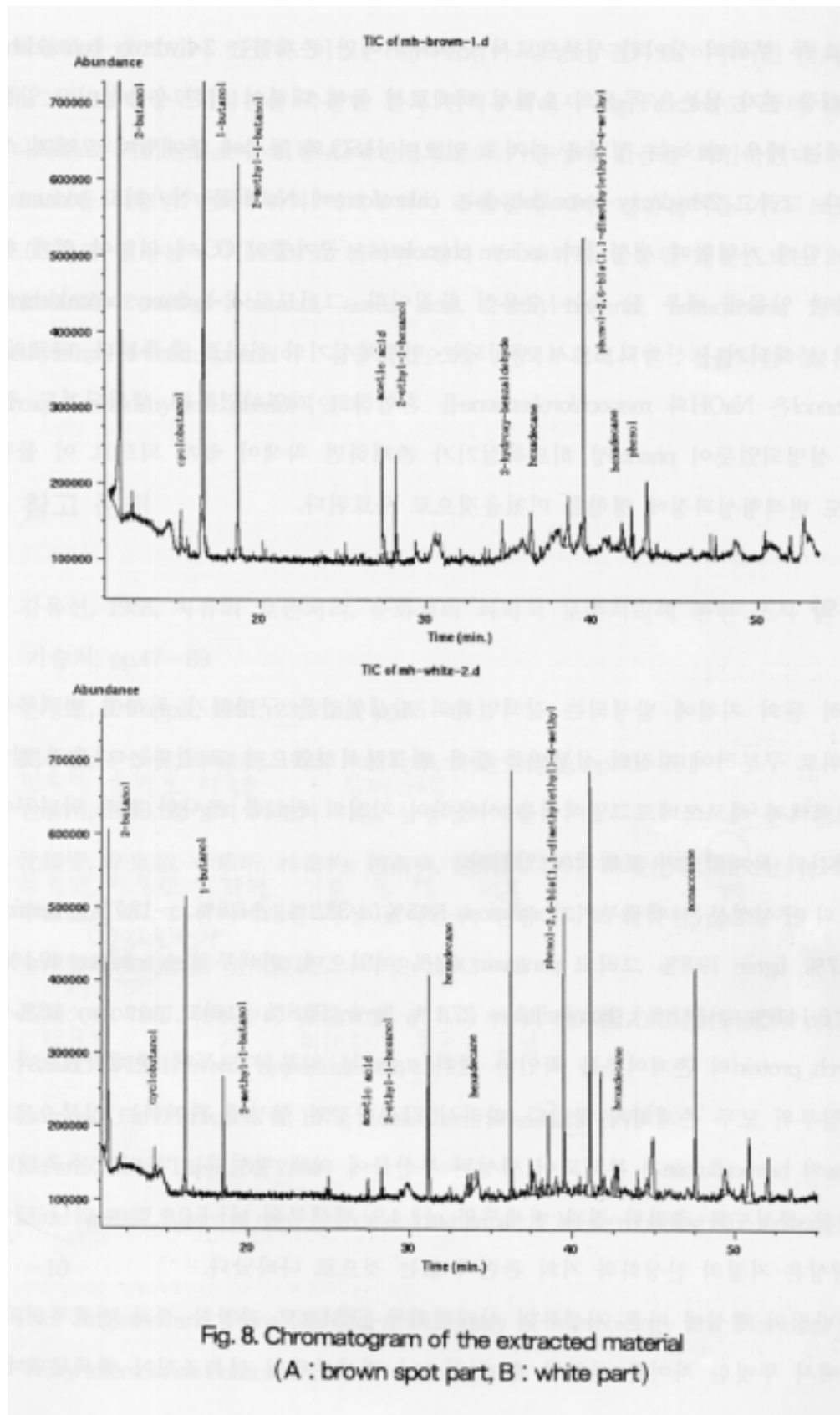


Fig. 8. Chromatogram of the extracted material
(A : brown spot part, B : white part)

그리고 두 부위의 상이한 성분으로서 변색부위에만 존재하는 2-hydroxy-benzaldehyde와 phenol중 전자 성분은 무색의 오일성 액체로서 물에 대하여 약한 수용성이고 알콜과 에테르에는 매우 잘 녹는 성질을 가지고 있으며 H₂SO₄와 동시에 존재할 때 오렌지 색을 나타낸다. 그리고 2-hydroxy-benzaldehyde는 chloroform에 NaOH를 첨가하고 sodium phenolate를 함께 가열할 때 생성되며 sodium phenolate는 공기중의 CO₂에 의하여 쉽게 분해되고 물과 알콜에 매우 잘 녹는 수용성 물질이다. 그러므로 2-hydroxy-benzaldehyde는 phenol이 분해되거나 산화되므로서 생성되는 히드록실기의 하나로 추측된다. 타르의 산물인 phenol은 NaOH와 monochlorobenzene을 혼합하고 가열하였을 때 생성되기도 한다. 앞에서 설명되었듯이 phenol성 히드록실기가 존재하면 착색이 쉽게 되므로 이 물질이 어느정도 변색형성과정에 영향을 미쳤을것으로 사료된다.

IV. 요약

고서적 등의 지질에 발생하는 갈색얼룩의 발생원인을 구명하기 위하여 변색부위와 백색부위로 구분하여 지질의 성분변화 등을 비교분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. C 염색액과 헤르쯔베르그염색액을 사용하여 지질의 원료를 조사한 결과 닥나무이었으며 약간의 목재펄프가 포함되어 있었다.

2. 지질의 구성성분은 백색부위가 cellulose 58.5%(α -37.2%, β -8.6%, γ -12.7%), hemicellulose 21.7%, lignin 19.8% 그리고 pentosan 4.4% 이었으며, 변색부위는 cellulose 49.1%(α -19.8%, β -14.5%, γ -14.8%), hemicellulose 27.1%, lignin 23.8% 그리고 pentosan 4.8%이었다. starch, protein의 존재여부를 확인한 결과 starch는 양부위 모두에 존재하였으나 protein은 양부위 모두 존재하지 않았다. 따라서 갈색반점의 형성에 관여하는 성분으로는 α -cellulose와 hemicellulose가 분해되어 생성된 부산물에 의해 형성되는 것으로 추측된다.

3.지질의 산성도를 측정한 결과 변색부위 pH 4.9, 백색부위 pH 5.0으로 나타나 갈색반점의 생성은 지질의 산성화와 거의 관련이 없는 것으로 나타났다.

4. 갈색반점의 형성에 따른 지점유의 상태변화를 SEM으로 관찰한 결과 변색부위와 백색부위에서 뚜렷한 차이를 관찰할 수 없었으나 변색부위의 섬유조직이 백색부위에 비해 치밀하게 응고되어 있었다. 이것은 갈색반점이 생성된 결과로 이루어진 것으로 사료된다. 그리고 미량무기성분을 측정한 결과 변색부위에서 Mg, Fe 그리고 Br의 함량이 높게 나타나 무기미량원소에 의한 갈색반점형성의 가능성이 있음을 확인하였다.

5. ethanol을 사용한 변색부위와 백색부위의 추출물에 대한 성분분석을 가스

크로마토그래프(GC)와 질량분석기(MSD)로 분석한 결과 두 부위의 공통된 성분으로는 2-butanol, cyclobutanol, 2-methyl-1-butanol, acetic acid, 2-ethyl-hexanol, hexadecane, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol이 검출되었으며, 변색부위에서만 검출되는 성분은 2-hydroxy-benzaldehyde와 phenol이었다.

IV. 참고 문헌

- 1) 김유선, 1968, 지류의 보존처리, 문화재의 과학적 보존처리에 관한 조사 연구, 과학기술처, pp.47-89
- 2) 문성필, J.Tappik, 1991, 23, No.1, pp.55-61
- 3) 関斗植, 尹炳虎, 李鍾潤, 1983, 木材化學, 先進文化社, pp.66-181
- 4) 신동서, 1989, 중성지 기초와 기술, 삼광장학재단
- 5) 沈鐘變, 辛東韶, 李華珩, 林奇杓, 趙南奭, 趙炳默, 1991, 林産化學, 郷文社, pp.44-56
- 6) 李命器, 1987, 화선지에 대한 특성 조사연구, 원광대학교 대학원, pp.16-19
- 7) 全州製紙柱式會社, 全州製紙二十年史, pp.43-45
- 8) 馬研究夫.1977. 和紙中の微量元素, 表具の科學, 東京國立文化財研究所, pp.73-79.
- 9) Attack. D, 1981, Sven, Papperstidn.,84,13,22
- 10) Brunow. G and Eriksson. K, 1971, Acta. Chem. Scand., 25, 2779
- 11) Korea.Z, 1968, Tappi., 50, 2,60
- 12) Mita. A, 1987, future of non-woody pulping paper & Its surrounding Hi-techonl, 29,pp.3-10
- 13) Paul Singleton and Diana Sainsbury, Dictionary of Microbiology and Melecular Biology, Wiley Interscience Publication, second edition, p.413
- 14) Susan Budavari, 1989, The Merck Index, p.237, p.763, p.1150, Merck & Co., Inc., eleventh edition, Rahway, N, J., U.S.A
- 15) Usuda.M., 1990, Alkaline Peper & Functional Paper, Proc 13th Internal. Seminar on Pulping and Papermaking Technology, pp.59-71
- 16) Wise, 1942, JAYME, 1946