

팔만대장경판의 세포벽 열화*1

박소윤² · 강애경² · 박상진²

Cell Wall Deterioration of the Tripitaka Koreana Wooden Plates*1

So-Yoon Park · Ae-Kyung Kang · Sang-Jin Park²

ABSTRACT

Tripitaka Koreana were made during Coryo Dynasty from 1236 to 1251 A.D. Buddhist scriptures were engraved on 81,340 wooden plates. Some plates were varnished with Rhus lacquer, but most of them were uncoated.

Macroscopically, most of the plates appeared intact due to the storage in a well-ventilated wood-house. Because, they were irregularly used for printings with ink, it can be assumed that they were repeatedly exposed to ink-water and drying processes.

The present were made to examine the changes of wood cell structures occurred during long-term aging deterioration processes in these dry archaeological wooden plates. Light, scanning and transmission electron microscopes were employed for this study.

Wedge-shaped cracks and delamiliations were found from the lumen side toward the compound middle lamellae and they progressed toward primary or secondary walls. A large amount of hypae in vessels and the degradation of vessel-ray pit walls by the fungal hyphae were observed. When compared to the recent wood, the birefringence of wood fibers was considerably lower or completely disappeared, suggesting the degradation of crystalline cellulose in these wood samples. The degradation of the cell wall could be also revealed the calculation of crystallinity with X-ray diffraction and the size of crystalline region was estimated.

Keywords : Tripitaka Koreana, deterioration, wedge-shaped cracks, delamiliations, fungal hypae, crystalline cellulose, X-ray diffraction

1. 서 론

八萬大藏經板은 국보 제32호로서 고려 고종 23년인 1236년부터 38년인 1251년까지 15년간 제작된 81,340

여장의 목판으로서 크기는 양마구리를 포함한 길이가 68cm, 혹은 78cm이고 두께 3cm 폭 24cm정도이며 표면은 먹물에 의한 탄화층이 형성되어 있고 경판에 따라서는 옷칠이 된 경우도 상당수 있다. 경판은 조선초초기에

*1 접수 1996년 3월 20일 Received March 20, 1996

*2 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

강화도에서 해인사로 옮겨온 것으로 알려져 있으나 이동 과정에서의 불가피한 침수, 경관을 보관하고 있는 藏經閣의 누수를 비롯하여 750여년을 거치는 동안 다양한 열화가능성이 추정된다.

우선, 板刻하기 전의 재목목 건조과정에서부터 미생물의 공격을 받을 수 있고(Nilsson-Daniel, 1990) 또 수시로 印經을 한 다음 충분한 再乾燥를 시키지 않아 상당기간 고습수율을 유지하게 되어 부후미생물의 침해를 받을 가능성이 매우 높으며 이는 풍화를 비롯한 자외선 열화와 더불어 상승작용도 생각할 수 있다. 기타 경판과 마구리를 고정하기 위하여 사용한 銅版의 철못은 대기 중에서 산화철화하여 수분을 흡수하므로 철못의 주위는 부분적으로 함수율이 높아져 목재부후 미생물의 발생과 서식을 가능케할 수 있으며 관람객의 통로에 인접한 경판에는 두꺼운 먼지층이 형성되어 경판표면과 먼지층의 접촉부는 관계습도가 높은 계절에는 함수율을 상승시켜 목재부후 미생물의 발생가능성을 높여주고 있다.

고목재가 기건상태로 완벽하게 보존되었다면 목재부후균의 침해는 받지 않으나(Borgin *et al.*, 1975), 시간의 경과를 자외선열화를 비롯한 산화, 가수분해, 해중합 및 다른 화학반응등으로 열화는 진행된다(Donaldson *et al.*, 1990).

이러한 사실로부터 본 연구에서는 修多羅藏과 法寶殿 내에 보관된 경판을 대상으로 광학 및 전자현미경에 의해 경판재의 현재 劣化現況을 구명함으로써 팔만대장경판 보존대책에 필요한 기초자료를 제공코저 하였다.

2. 재료 및 방법

육안판정으로 어느정도 열화가 진행된 것으로 판단되는 경판의 표면으로부터 내부로 향하는 깊이에 따른 열화형태를 구명하기 위해 횡단면상에서 표면으로부터 경판 내부로 1mm씩 들어가면서 1mm×1mm×5mm 크기의 단계별 연속시편을 제작하였다. 알콜계열 탈수후에 에폭시수지로 包埋하고 두께 0.5~1.5 μ m의 薄片을 제작하여 열화형태를 광학현미경으로 관찰하였다.

분해정도가 심한 것으로 추정되는 시편에 대해서는 走査電子顯微鏡(Hitachi S-2300)과 透過電子顯微鏡(Hitachi H-7100)으로 횡단면상에서의 미세형태학적인 세포벽의 열화형태를 관찰하였다. 주사전자현미경 관찰용 시편편은 고정 및 알콜계열 탈수 후에 CO₂ 임계점 건조를 하여 gold coating을 한 후 관찰하였다. 또한 偏光顯微鏡으로 산빛나무의 정상재와 부후재를 비교하여 세포벽의 열화상태를 비교 추정하였다.

結晶化度 측정을 위해 산빛나무 건전재와 외관상 건전하게 보이는 산빛나무류 경판재를 대상으로 X線 回折裝置(Rikaku Geigerflex RAD 1C)를 사용하여 조사하였다. 경판재와 건전재를 40mesh 목분으로 마쇄하여 목분 plate를 만들고 금속판에 넣어 X선을 照射하였다.

분석조건은 管電壓이 35kV, scanning speed가 0.5degree/min, 管電流는 20mA, sampling time은 2/100step이었다.

결정영역(결정입자)의 크기는 결정영역만을 나타내는 곡선에서 (002)面 최대회절강도의 1/2 지점에서 측정된 폭, 즉 半價幅으로 Scherrer式에 의해 평가할 수 있다. 결정화도와 반가폭을 측정한 다음 그 결과를 분산분석에 의해 각각 신뢰도 조사를 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 細胞壁劣化 形態變化의 광학현미경 관찰

분해가 상당히 진행되어 있는 것으로 추정되고 옷칠층이 탈락된 돌배나무류 경판의 최외층으로부터 내부로 깊이 1~2mm부위인 Fig. 1에서는 도판과 목섬유의 내강에서 균사가 간혹 관찰되었으나 도판과 축방향유세포는 건전재에서와 유사하게 완전한 형태를 유지하고 있었다. 이와 같은 분해형태의 차이는 유세포가 가지고 있는 비결정성층(amorphous layer)에 기인하며(Wilcox, 1970), 도판은 침엽수재의 리그닌을 가지고 있어 활엽수재의 다른 세포에 비해 미생물분해에 대한 저항성이 높다는 사실과 일치하고 있다(Fujii, 1988). 목섬유는 S₃층에서 복합세포간층을 향하여 쐐기모양의 폭이 넓은 crack이 한 세포당 4~5개씩 형성되어 있고 세포벽층간의 분리와 2차벽층내의 fissure가 관찰되었는데, 이는 복합세포간층과 S₁층간의 결합력 손실로 인해 자주 발생하며 또한 S₁층과 S₂층간 경계영역에서도 발생하여 중간층내로 계속되기도 하는데 이러한 현상은 이집트 피라미드 등 건조 고목재 시편에서도 Borgin 등(1975)에 의해 보고된 바 있다.

中間層과 cell corner는 분해에 대한 저항성이 큰 것으로 나타나는데, 이는 다른 부위보다 높은 리그닌 농도에 기인하며, 수침출 도목재와 건조 고목재, 건전재에 부후균을 인위적으로 주입후 배양한 갈색부후재에서도 관찰된 바 있다(Donaldson, 1990; Blanchette *et al.*, 1991). 그러나 최외층부에서 내부로 5~6mm의 깊이에서 목섬유벽에 형성된 crack의 수는 적어지고 그 폭도 좁아지며 벽층간 분리나 2차벽내의 fissure도 그 정도는 약해지나 균사는 여전히 관찰되었다.

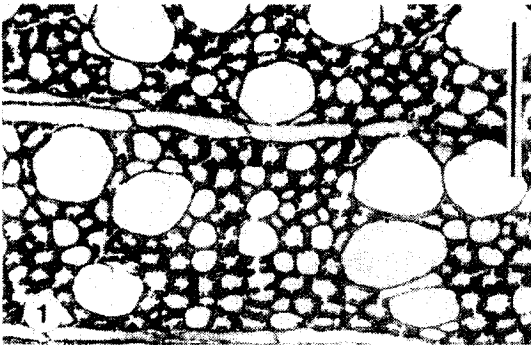


Fig. 1. Secondary wall layer are severely cracked and splitted. The wedge-shaped cracks progressed toward primary or secondary walls(bar: 100 μm).



Fig. 2. The most typical changes are cracks of the secondary wall from compound middle lamella (bar: 10 μm).

Note : Light photomicrographs of *Pyrus* plates (Fig. 1. 2)

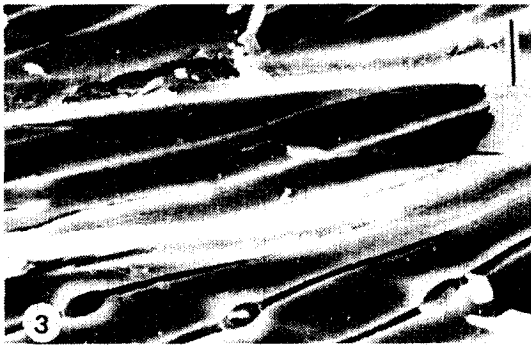


Fig. 3. Cracks appeared as hairline-shaped helical fissures in longitudinal section, running parallel to the microfibril orientation (*Prunus* sp., bar: 10 μm).

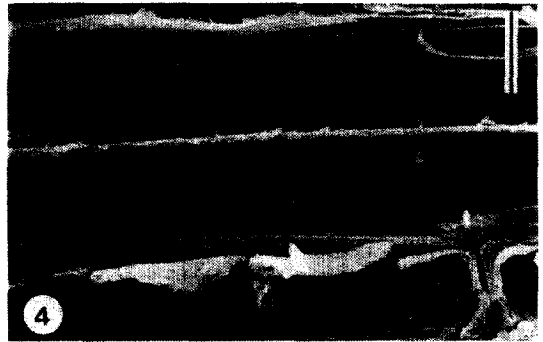


Fig. 4. Recent wood cells after oven drying : The cell wall structure generally appeared intact (*Prunus sargentii*, bar: 10 μm).



Fig. 5. Fungal hyphae in the enlarged pit apertures of vessel-ray pit walls. (*Prunus* sp., bar: 10 μm).



Fig. 6. Axial parenchyma cells were well preserved despite serious helical fissures occurred in adjacent fiber walls (*Prunus* sp., bar: 10 μm).

Note : SEM photomicrographs of samples (Fig. 3~6).

외관상으로는 대체로 건전한 산벚나무재 경편을 관찰해 보면 내부를 향하여 깊이 6~7mm인 부위에 이르기까지 목섬유벽층간의 fissure가 나타나나 crack은 거의 관찰되지 않으며 존재한다 하더라도 그 폭이 매우 좁았다. 그러나 드물기는 하나 균사는 여전히 존재하므로 분해가 진행되고 있는 것으로 추정되며 따라서 세포벽 약화와 delamination 등으로 인하여 경편재의 표면은 유연해지는 것으로 추정된다(Nicholas, 1973).

균사가 거의 모든 목섬유벽의 내강에 전체적으로 분포하는 경편재의 경우 Fig. 2에서와 같이 최외층부에서 내부로 4~5mm깊이 부위의 시편에 이르기까지 다량의 균사와 그로 인한 목섬유벽의 침식(erosion)이 관찰되었는데, 이러한 침식은 세포내강에서 중간층을 향하여 발생하고 백색부후균이나 연부후균 분해형태의 초기단계에서 나타나는 현상으로 Eriksson 등(1990)에 의해 알려져있다.

3.2 細胞壁劣化 形態變化의 전자현미경 관찰

세포벽의 미세열화 형태변화를 구명하기 위하여 crack을 走査電子顯微鏡으로 관찰해 보면 Fig. 3에서와 같이 주로 벽공구를 중심으로, S₂층의 마이크로피브릴 배열방향을 따라 발생하는 螺旋狀裂目(helical fissure)을 확인할 수 있었다. 이들은 벽공과는 상관없이 발생하기도 하나, 접선벽에 비해 벽공의 분포가 많은 목섬유벽의 방사벽에서 주로 관찰되었다. Feist 등(1990)에 의하면 이러한 현상은 자외선과 대기에 방치된 자연풍화재(weathering wood)에서 흔히 관찰되는 대표적인 현상이다. 경편은 먹물에 전분이 주성분인 식물성 풀을 섞어서 印經을 한 후 다시 소금물로 씻어내는 과정을 거쳐 충분히 건조하지 않은 상태로 판가에 옮겨져 보관되어 왔기 때문에,

기타 여러 가지 환경적인 요인에 의한 풍화와 목재부후균에 의한 분해 등의 상호 상승작용으로 목질이 약화되어 있는 상태에서 수분응력으로 나선상열목이 발생한 것으로 추정해 볼 수 있다.

한편 이러한 나선상열목이 시편제작과정 중 발생한 artifact일 가능성을 구명하기 위하여 산벚나무의 건전재를 완전수침후 105℃에서 급속건조시킨 결과 Fig. 4에서와 같이 나선상열목은 관찰되지 않았다.

산벚나무류 경편재 도관의 내강에서는 Fig. 5에서처럼 균사가 관찰되고 벽공구를 관통함으로써 벽공구가 확장된 형태도 관찰할 수 있었는데, Lin 등(1989)에 의하면 이러한 이동은 주로 목재부후균의 초기단계에서 관찰되는 현상이다. Fig. 6에서와 같이 산벚나무류 경편재의 축방향유세포는 인접한 목섬유벽에 나선상열목이 현저하더라도 거의 건전한 형태를 유지하였다.

세포벽내에서 벽층에 따른 침식의 정도를 구명하기 위하여 Fig. 2에서 광학현미경으로 관찰한 부위를 확대 관찰한 결과는 Fig. 7에서와 같다. 그림에서처럼 목섬유벽의 침식(erosion)과 세포내강에서 복합세포간층으로 향해서 일어나는 thinning현상이 명확하였다. 분해가 진행된 것으로 생각되는 시편의 대부분의 세포벽에서 일어나는 침식의 진행은 세포내강에서 복합세포간층을 향해서 불규칙적으로 일어났다. 또한 Fig. 8에서와 같이 인접한 세포가 원래의 세포벽이 두께를 유지하고 있다라도 국부적으로 일부의 세포벽에는 극심한 thinning이 일어나 심할 경우에는 S_{2,3}층이 모두 분해된 세포도 관찰할 수 있었다. 대부분의 세포내벽에는 짙은 색으로 염색된 일정한 층이 존재하는데 그 층의 내부에는 박테리아가 흔히 관찰되었다.



Fig. 7. The thinning and dentate erosion of the secondary wall are progressed from lumen toward compound middle lamella (bar: 2 μ m).



Fig. 8. Note the bacteria(arrows) in stained layer of the cell lumen (bar: 1 μ m).

Note : TEM photomicrographs of *Daphniphyllum macropodum* phates(Fig. 7, 8).

Table 1. Crystallinity of recent wood and macroscopically intact plate wood(%).

No.	Recent wood (<i>Prunus sargentii</i>)	Plate wood (<i>Prunus</i> sp.)
1	31.210	39.286
2	30.769	40.113
3	31.795	40.698
Average	31.258	40.032

3.3 偏光顯微鏡觀察에 의한 分解程度의 推定

편광현미경관찰로 산벚나무류 경판재를 산벚나무 건전재와 비교해보면 건전재는 Fig. 9에서와 같이 도관, 목섬유에서 모두 명확한 복굴절을 유지하여 밝은 상을 보였다. 경판재의 경우에는 Fig. 10에서처럼 목섬유의 복굴절은 거의 손실되어 어두운 상을 나타내는데 반해 도관의 복굴절은 건전재에서와 유사하게 매우 밝게 보인다. 목재조직간 분해저항성의 차이에서 밝혀진 사실과 잘 일치하였다(Eriksson *et al.*, 1990). 특히 많은 균사가 관찰 되는 도관의 내강에는 균사의 존재로 인한 밝은 부분을 관찰 할 수 있었다.

3.4 X線 回折法에 의한 結晶化度의 測定 및 結晶領域(結晶粒子) 크기의 推定

X선 회절강도곡선을 얻어 각각의 결정화도를 계산한 결과 Table 1에서와 같이 경판재의 결정화도가 건전재에 비해 더 크다는 것을 알 수 있었는데, 이는 비결정영역 셀룰로오스가 우선적으로 분해됨을 의미하고 따라서 상대적으로 결정영역의 비율이 증가한 것으로 생각된다.

(002)면의 최대회절강도의 1/2 지점에서 측정된 半價幅을 측정한 결과는 Table 2에서와 같다. Scherrer式에

Table 2. The width at the point of the half of the maximum peak intensity.

No.	Recent wood (<i>Prunus sargentii</i>)	Plate wood (<i>Prunus</i> sp.)
1	3.714	3.428
2	3.714	3.143
3	3.571	3.143
Average	3.666	3.238

의하면 측정된 반가폭이 작을수록 결정영역의 크기는 크다고 평가할 수 있으므로 경판재의 결정영역의 크기가 더 크다는 것을 알 수 있었다. 이 사실은 결정영역에 비해 더욱 불안정한 비결정영역이 분해되어 그 분해산물이 결정영역 위에 잔존하는 경우를 말하며 따라서 비결정영역이 결정영역을 덮고 있으므로 X선을 투과시키면 결정입자의 크기가 더 큰 것으로 나타나고, 이러한 이유로 3.4의 편광현미경관찰에 의한 경판재 관찰시 복굴절이 감소하는 것처럼 보인다고 할 수 있다. Table 1, 2에서의 측정결과를 분산분석으로 유의차 검정한 결과, 두 실험재료간에는 분명한 차이가 있음이 인정되었다.

崔 등(1992)에 의하면 일부 균중에 의한 갈색부후재의 X선 회절실험에서 부후초기단계에서는 상대결정화도가 오히려 증가하고 부후가 진행됨에 따라 결정화도가 감소하는데, 이러한 경우에는 비결정성 셀룰로오스의 분해율이 결정성 셀룰로오스의 분해율보다 훨씬 높으므로 비결정성 셀룰로오스가 주로 분해되는 균중에 따른 결정성 셀룰로오스의 분해능의 차이를 나타낸다. 따라서 경판재의 변화된 셀룰로오스는 비결정영역부분이라는 결론을 내릴



Fig. 9. Bright image of recent wood sample (*Prunus sargentii*, bar: 100 μ m).



Fig. 10. The birefringence of wood fibers was considerably lower or completely disappeared, suggesting the degradation of crystalline cellulose (*Prunus* sp., bar: 100 μ m).

Note : Polarized light photomicrographs of samples (Fig. 9, 10)

수 있고 이 경우 외관상 건전한 경판재라 하더라도 함수율의 지하 등 부후조건에 적합하지 않아 초기단계에서 부후가 정지되어 있는 상태일 수도 있으므로 함수율의 증가 등 부후조건이 적합해지면 다시 부후가 진행될 가능성도 추정할 수 있다.

4. 결 론

750여년전에 제작된 건조고목재인 팔만대장경판의 일부 폐판을 대상으로 세포벽 열화정도를 구명하기 위하여 광학 및 전자현미경에 의한 표면에서 내부로의 세포벽 구조변화를 관찰하였다.

경판재의 표면부 세포벽에는 crack, 벽층간의 분리, 나선상열목 등 열화현상이 나타나며, 편광현미경에서의 복굴절이 저하되는 것으로도 확인되었다.

목재부후균에 의한 분해형태로 추정되는 세포내강에서 복합세포간층으로 향하는 침식과 세포벽의 thinning현상도 관찰되었다.

도관과 일부 목섬유의 내강에서는 균사가 흔히 존재하여 과거 목재부후균이 일정기간 활동하였음을 추정할 수 있었다.

X선 회절법에 의한 결정화도의 측정과 결정영역 크기의 추정결과에서도 경판재의 분해가 진행되었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Blanchette, R. A., Iiyama, K., A. R. Abad, and K. R. Cease. 1991. Ultrastructure of Ancient Buried Wood from Japan. *Holz-forschung* 45(3) : 161~168
2. Borgin, K., N. Parameswaran, and W. Liese. 1975. The effect of aging on the Ultrastructure of Wood. *Wood Sci. & Tech.* 9 : 87~98
3. Donaldson, L. A. and A. P. Singh. 1990. Ultrastructure of Terminalia Wood from an ancient Polynesian canoe. *IAWA Bull. n.s.*

- 11(2) : 195~202
4. Eriksson, K. -E. L., R. A. Blanchette, and P. Ander. 1990. Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components. Springer-Verlag, New York : 1~180
5. Feist, W. C. 1990. Outdoor Wood Weathering and Protection : Archaeological Wood Properties, Chemistry and Preservation, ed. R. M. Rowell., R. J. Barbour. American Chemical Society, Washington, D. C. : 265 ~298
6. Fujii, T., A. Tamai., and T. Hiroi. 1988. Cell Wall Structure of Buried Wood of Tochinoki(Aesculus turbinata Bl.). *Mokuzai Gakkaishi* 34(3) : 261~265
7. Lin, L. C., J. J. Morrell, and R. L. Kraemer. 1989. Fungal Colonisation of Douglas Fir and Ponderosa Pine by *Poria carbonica*, *Coriolus versicolor*, and *Chaetomium globosum* : visualisation with fluorescent-coupled wheat-germ agglutinin. *IAWA Bull. n.s.* 10(1) : 71~76
8. Nicholas, D. D. 1973. Wood deterioration and its preservation by Preservative Treatment. Vol. I Syracuse University Press : 56 ~62
9. Nilsson, T. and G. Daniel. 1990. Structure and the Aging Process of Dry Archaeological Wood: Archaeological Wood Properties, Chemistry, and Preservation, ed. R. M. Rowell., R. J. Barbour. American Chemical Society, Washington, D. C. : 67~86
10. Wilcox, W. W. 1970. Anatomical Changes in Wood Cell Walls by Fungi and Bacteria. *Botanical Review* 36 : 1~28
11. 최지호, 한옥수, 김윤수. 1992. 갈색부후재의 X선 회절 및 IR분석. *목재공학* 20(3) : 55~60