

전통 황칠 도료 개발에 관한 연구(I)^{*1}

- 황칠나무와 황칠액의 해부학적 특성과 화학적 조성 -

임 기 표^{*2} · 김 윤 수^{*2} · 정 우 양^{*2}

Studies on the Development of Traditional Korean Golden Varnish(Hwangchil)(I)^{*1}

- Anatomical Characteristics and Chemical Composition
of Wood and Exudates of Hwangchil-namu
(*Dendropanax morbifera*) -

Kie-Pyo Lim^{*2} · Yoon-Soo Kim^{*2} · Woo-Yang Chung^{*2}

ABSTRACT

As a way to revive the traditional technology of Korean golden varnish(Hwangchil), the exudates of *D. morbifera*, this study was carried out at first to investigate the anatomical characteristics and the chemical composition of *D. morbifera* stems and their exudates. Trees of more than 20 years old were harvested at Wando and Jeju islands in the southwestern part of Korean peninsula during different physiological seasons of winter, spring, and summer.

The results obtained are as follows:

1. In the anatomical aspect of wood, Hwangchil woods is ring-porous wood, has alternate inter-vessel pittings and horizontal intercellular canal in xylem.
2. In the chemical aspect of wood and bark, the general compositions appeared hot to differ from those of other hardwoods, and ash and alcohol-benzene extractives showed little increase with the increase of atmospheric temperature of harvesting season.
3. In the solvent-sequential extraction of bark, wood and exudate, the exudates was extracted up to 80% by ether, but the bark and wood contained a very small amount of ether extractives, about 2% in the bark and 0.5% in the xylem.

Keywords : Korean golden varnish(Hwangchil), Hwangchil-namu, *Dendropanax morbifera*, intercellular canal, chemical composition, bark extractives, exudates

^{*1} 접수 1997년 5월 13일 Received May 13, 1997

본 연구는 1994년 과학기술처 특정연구개발사업중 국책연구개발사업의 일환으로 실시되었음.

^{*2} 전남대학교 농과대학 College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju, Korea

1. 서 론

WTO 체제하에서 농산어촌의 소득향상을 위하여 여러 가지 방법이 제시되고 있으나 생산된 농임산물의 용도와 소비처가 확실하지 않아 여러 가지 방법과 대책이 제시되고 있으나 시행착오적인 상태를 당보하고 있는 실정이다. 농산어촌의 농어민의 소득향상을 위하여는 우선적으로 생산된 농산물의 소비처와 용도 및 가공기술이 확보되어야만 정책적으로 권장할 수 있을 것이다. 특히 임산물은 자본 회수기간이 길기 때문에 확보된 용도와 기술이 없으면 더욱 권장하기 어렵게 된다.

우리나라 난대지방에서만 자생하는 황칠나무의 경우 전통적으로 우리나라에 고유한 황금칠 기술을 발전시킨 원료이었으나 정(1993)에 따르면 일제가 강점하기 시작한 구한 말부터 소멸되기 시작하였고, 근대화되면서 합성도료가 발달하여 황칠의 존재마저 기억에서 사라졌으나 고문헌의 기록에 따르면 삼국시대부터 백제칠로 알려져 있었고, 동양에서는 최고의 황금색칠이었다고 한다.

일제초 安田(1928·1937)은 우리나라를 식민지로 만든 다음 민간인이 소유하고 있는 황칠을 구입하여 수분 함량, 정유, 수지분 및 불용물질 함량을 측정한 바 있고, 다량 함유 성분 중에서 황칠 고유의 특수 냄새 성분을 분석하기 위하여 진공 증류하여 얻어진 오일을 분석한 결과 cadinene과 유사한 다환성의 sesquiterpene류를 동정하였으나 그 이상의 자세한 연구는 이루지지 않았다.

兪玉 등(1955)에 따르면 동양에서 칠(漆)이라고 하면 동양 특유의 도료로서 주로 옷칠을 의미하고, 그 제조 공정이 간단하나 옷칠중에는 urushiol이라는 불포화 촉매를 가진 페놀류와 laccase라고 하는 산화 효소가 있고, 습기가 있는 공기중에서 laccase의 촉매 작용에 의하여 urushiol이 산화 중합되거나 100℃ 이상의 가열에 의하여서도 중합되므로 잘못 처리하거나 취급하면 변성되기 때문에 많은 경험을 쌓은 칠 공예가가 필요하다고 하였다. 또한 이러한 옷칠에 산화철이나 중크롬산 카리르를 첨가하면 흑칠이 되고 치자즙과 유허을 첨가하면 투명칠이 되며, 안료를 가하면 착색칠이 된다.

한편 황칠은 황칠을 생산하는 나무가 우리나라 고유 수종인 황칠나무(*Dendropanax morbifera* Lev.)에 대한 연구 논문을 세계적으로 검색하였으나 찾아 보기 어려웠고, 근연 수종인 동남아시아, 중국 및 일본산 두릅나무과(Araliaceae)에 속하는 여러 수종에서 추출한 성분의 약리 약용에 대한 일련의 연구가 대부분이었다.

최근 우리나라에서도 정(1993)의 고문헌 연구와 홍

(1994)의 전통 황칠 기술 재현 시도로 관심이 고조되고 있으나 황칠나무의 분포와 황칠의 도막성능을 조사한 정도에 불과하며, 이를 정제하여 전통적인 황칠을 제조할 수 있는 전문가도 아직 없는 실정에 있다. 공과 강(1993)은 황칠이 옷칠에 비해 도막의 내수성이 낮다고 발표한 바 있고, 原漆(不稀釋)의 비중과 점도를 측정하여 발표한 정도이다.

따라서 본 연구는 우리나라에서만 자생하는 황칠나무의 생육특성과 황칠 생산방법 및 황칠의 도료 특성에 대하여 체계적으로 연구하기 위하여 실시한 일련의 연구중에서 제1보로 황칠나무의 해부학적 특성과 화학적 조성 변화에 대하여 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

목재 중에 함유되어 있는 황칠을 추출하기 위하여 생리 활성 기간에 따라 다음과 같이 황칠나무를 채취하여 공시목으로 사용하였다.

겨울 시료 : 1995년 1월 6일에 전남 완도군 보길도에서 30년생을 벌채하고, 50cm 길이로 절단하여 냉동 보관하면서 시료로 사용하였다.

봄 시료 : 1995년 5월 28일에 제주도 남제주군의 산록에 자생하는 황칠나무 군락지에서 45년생을 벌채하여 냉동 보관하면서 시료로 사용하였다.

여름 시료 : 1995년 8월 2일에 전남 완도군 완도 수목원에서 태풍에 넘어져 지장목이된 25년생을 벌채하여 냉동 보관하면서 시료로 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 황칠나무의 화학 조성 분석

공시목의 원구부를 박피하여 수피와 목부로 구분하여 냉동 보관하였고, 성분 분석용 시료는 기건한 다음, Wiley Mill에서 40~60mesh로 분쇄한 것을 이용하여 KS 및 Tappi 규격(1989)에 따라 함수율, 회분, 냉수 추출물, 온수 추출물, 1% NaOH 추출물, Alcohol-Benzene 추출물, Holocellulose, α -cellulose, Lignin을 분석하였다.

2.2.2 황칠나무 수피 및 황칠액의 유기 용매 추출
계절별로 채취된 황칠나무의 수피를 박피하여 냉동 보관하고, 40~50g 정도의 시료를 취하여 길이 5mm 정도 크기로 가늘게 절단하고, 냉동 건조한 다음 에틸 에테르와 알코올-벤젠으로 연속 Soxhlet 추출하였다.

2.2.3 황칠나무의 황칠액 채취

상품으로 시판되는 황칠 원액이나 정제 황칠이 없으므로 개체별 황칠원액 분비량을 조사하기 위하여 제주도에서 자생하고 있는 40~70년생의 황칠나무 200여본을 선정하여 생리활성이 높은 6월말에 흉고 직경이하의 수간부위에서 동서남북 4방향으로 직경 1cm 정도의 드릴을 사용하여 친공한 다음 7월초부터 9월 사이에 5일 간격으로 분비된 황칠 유타액을 모아 채취한 시료 일부를 사용하였다.

2.2.4 황칠나무의 해부학적 특성 조사

공시목의 원구에서 수평과 연륜폭을 측정하였으며, 두께 3cm 정도의 원편을 절단하고, 수피와 목부가 포함되도록 가로 1cm×세로 1cm 정도의 목편을 채취하였다. 이 목편을 Ethyl alcohol계열로 탈수하고, paraffin으로 embedding한 다음 횡단면과 접선단면 및 방사단면으로부터 microtome으로 20 μ s 두께의 절편을 절삭하고, safranin과 astra blue로 이중염색하여 광학현미경으로 검경하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황칠나무의 해부학적 특성

전통적으로 황금칠로 알려진 황칠을 생산하는 황칠나무(*Dendropanax morbifera* Lev.)는 음나무, 오갈피나무 등과 함께 두릅나무과(Araliaceae)에 속하고, 난대기후에 자생하는 수종으로서 우리나라 고유의 황칠 원료를 생산하였던 수종이다. 따라서 본 실험에서는 생리 활성을 고려하여 겨울(1월), 봄(5월), 여름(8월) 등 계절별로 공시목을 채취하여 해부학적 특성을 조사한 결과 Table 1과 같았고, 계절에 따른 해부학적 차이는 없었다.

3.1.1 육안적 특성

재색은 황백색 또는 미백색이고, 환공재이며, 연륜계가 뚜렷하지 않았다. 또한 평균 연륜폭은 2mm 정도로 성장이 불량함을 보였다.

한편 수피의 두께는 2~3mm로서 그 색은 황갈 또는 회갈색으로 비교적 평활하였으며, 재면을 대패칠하면 약간의 광택을 보였다.

3.1.2 현미경적 특성

3.1.2.1 도관요소와 축방향 유세포

관공의 배열은 전형적인 환공재로서 횡단면상에서의 축방향 유세포의 배열은 산재상 또는 수반 산재상을 보이고 있었다. 도관요소의 친공은 단친공이며, 도관요소 상호간의 벽공은 교호상 배열을 나타내고 있었다.

3.1.2.2 세포간구

황칠나무는 다른 활엽수재와는 달리 세포간구를 가지고 있고, 수평 세포간구만을 갖는 특징을 갖고 있다. 수평 세포간구의 분포는 수피쪽의 목부가 수 쪽보다 현저하게 많은 특징을 보이고 있었다.

사프라닌과 아스트라 블루로 이중 염색한 결과 수평 세포간구를 구성하고 있는 epithelial cell은 모두 청색을 나타냄으로 전혀 목화(lignification)가 되지 않았음을 알 수 있었다.

수피부에서의 수평 세포간구는 관찰되지 않았고, 다만 목부에만 분포한다는 것을 알 수 있었다.

한편 이(1994)는 방사조직이 1~5열 배열되어 있다고 하였으나 관찰결과, 1열은 찾아 볼 수가 없고, 주로 2~4열로 구성되어 있음을 알 수 있었으며, 정과 김(1993)은 횡단면상에 세포간구가 존재한다고 하였으나 본 실험에서는 횡단면상에서 세포간구는 찾아 볼 수 없었다.

3.2 황칠나무의 화학적 조성

황칠나무의 해부학적 특성 분석에 있어서 목부에만 세포간구가 존재하였기 때문에 목부에서도 황칠이 분비되는 것으로 판단되어 KS규격과 Tappi규격 및 일반 목재 화학 분석법으로 시기별로 채취된 공시목을 목부와 수피로 구분하여 회분, 냉수추출물, 온수추출물, 1% NaOH 추출물, 알코올-벤젠 추출물을 분석하고, 세포벽을 구성

Table 1. Harvesting season and anatomical characteristics of woods.

| Harvesting season | Winter | Spring | Summer |
|---|-----------------|---------------|--------------|
| Harvesting date | Jan. 15, 1995 | May. 28, 1995 | Aug. 1, 1995 |
| Location | Wan-do | Jeju-do | Wan-do |
| Age(yr) | 30 | 45 | 25 |
| Width of annual ring(mm) | 1~(2)*~4 | 1~(2)~3 | 1~(3)~7 |
| Number of intercellular canal per unit area in tangential surface (No/cm ²) | 7~23 | 5~20 | 7~20 |
| Distribution of intercellular canal | mostly solitary | | |

Note: *: average in the parenthesis.

하는 셀룰로오스와 리그닌 함량을 분석한 결과 Table 2와 같았다.

3.2.1 회분 함량

식물체의 생리작용에 필수적인 무기물 함량을 나타내는 회분 함량은 수피의 경우 겨울시료에서는 5% 정도이나 생리활동이 왕성한 봄시료와 여름시료에서는 2배 이상으로 높았으며, 목부의 경우 온대산의 일반 수종의 평균치와 같이 1% 이하이었다.

3.2.2 용매 추출물 함량

3.2.2.1 냉수 추출물 함량

공시목을 직접 채취하여 목부와 수피를 나누어 냉동 보관 후 그늘하에서 기건시켜 분석한 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 수피의 냉수 추출물은 목부의 2배에 달하여 사부가 포함된 수피가 생리 활동이 왕성한 부분임을 나타냈다.

3.2.2.2 온수 추출물 함량

냉수 추출물과 같이 수용성이지만 분자량이 높아 쉽게 용해되지 않는 성분들로서 주로 축합 타닌과 수용성 탄수화물이 대부분으로서 냉수 추출물과 비교할때 그의 추출량은 많지 않았다. 이러한 특징은 황칠나무에 존재하는 수용성 성분 중 대부분이 냉수에도 추출되는 저분자량의 성분들이 많음을 보여 주었다.

3.2.2.3 1% NaOH 추출물 함량

한편 목부의 1%NaOH 추출물은 20%에 달하고, 생리 활동이 활발한 봄이나 여름이 될수록 1% NaOH 추출물이 증가하였으나 증가정도가 현저하지는 않았다.

3.2.2.4 알코올-벤젠 추출물 함량

목부와 수피의 유기 용매 추출물 함량은 일반 활엽수재와 유사하게 생리 활동이 활발한 봄과 여름의 시료에서는 유기 용제 추출물이 증가하고, 특히 봄에는 수피에서 유기 용제 추출물이 높았다. 이러한 현상은 황칠나무의 생리 활동과 관계되는 것으로 생각된다.

3.2.3 세포벽 성분

3.2.3.1 전섬유소와 알파 셀룰로오스

목부는 70~80% 범위로서 일반 활엽수재의 경우와 유사하였다. 그러나 지방산 에스테형의 suberin으로 구성된 수피에서도 전섬유소 함량이 높게 나온 것은 목부 중의 cellulose를 분석하는 방법이 수피분석에는 부적합한 방법이기 때문으로 생각된다. 따라서 목부의 holocellulose 분석방법으로 분석된 수피의 α -cellulose 함량에서는 그의 영향이 크므로 새로운 방법을 적용하여야 할 것으로 생각된다.

3.2.3.2 리그닌

72% H₂SO₄를 사용하는 Klason법으로 lignin함량은 분석한 결과 황칠나무의 목부는 일반 활엽수재의 경우와 같이 15~18%로 낮으나 수피는 suberin의 가수분해로 용출된 양이 많아 고체로 잔유하는 Klason lignin량은 적었다.

3.3 황칠 원액과 황칠나무 수피의 유기용매 연속 추출량 변화

우리나라 고유의 황칠은 생리 활성이 왕성한 여름에 황칠나무의 상처부에서 분비된 것을 채취 정제하여 사용하는 데 그 분비량은 매우 적다. 따라서 황칠나무의 목재로부터 직접 추출하는 방법을 이용하였는데 일반적으로 사용되고 있는 에틸에테르를 이용하여 오일 성분을 추출한 후에 알코올-벤젠으로 연속 추출하여 추출성분을 분획한 결과 표 3과 같았다.

겨울 시료의 경우 수피와 목부의 에테르 및 알코올-벤젠 추출물의 함계가 40~60mesh 목분에서 추출한 Table 2의 알코올-벤젠 추출물과 유사하나 봄시료와 여름시료는 목재 추출시 1/2~2/3 정도만 추출되었다. 이러한 현상은 목재 분석에서는 규격에 따라 40~60mesh의 목분을 사용하여 분석한데 반하여 오일 추출에서는 길이

Table 2. Chemical Composition of *D. morbifera* bark and wood.

(unit : % per oven-dried sample)

| Harvesting season | | Winter | | Spring | | Summer | |
|-------------------|---------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Sampling part | | Bark | Wood | Bark | Wood | Bark | Wood |
| Ash | | 4.08 | 0.82 | 11.40 | 0.85 | 11.01 | 0.51 |
| Extractives | Cold water | 14.53 | 6.12 | 10.22 | 6.13 | 10.40 | 5.17 |
| | Hot water | 14.56 | 6.20 | 15.15 | 5.67 | 13.40 | 5.99 |
| | 1% NaOH | 31.65 | 19.47 | 31.75 | 21.09 | 33.52 | 22.65 |
| | Alc-benz. | 6.00 | 2.02 | 10.23 | 2.80 | 6.60 | 2.67 |
| Cellulose | Holocellulose | 68.14 | 78.03 | 72.85 | 79.75 | 70.99 | 77.32 |
| | α -cellulose | 61.47 | 55.16 | 68.35 | 56.15 | 63.83 | 52.14 |
| Lignin | | 14.57 | 16.73 | 20.79 | 15.52 | 20.15 | 17.90 |

Table 3. Sequential extraction of wood, bark and Hwangchil exudates by ether and alcohol-benzene. (unit : % per oven-dried sample)

| Harvesting season | Winter | | Spring | | Summer | | Hwangchil(July) |
|----------------------|--------|------|--------|------|--------|------|-----------------|
| | Bark | Wood | Bark | Wood | Bark | Wood | |
| Ether extractive | 2.76 | 0.37 | 2.30 | 0.46 | 1.47 | 0.55 | 80.54 |
| Alc-benz.extractives | 3.98 | 1.81 | 2.82 | 1.20 | 1.88 | 1.38 | 9.64 |
| Sum | 6.76 | 2.18 | 5.12 | 1.66 | 3.35 | 1.93 | 90.18 |

5mm 정도의 얇은 입자를 사용하여 장시간 가열 추출한 데서 기인한 것으로 생각된다.

한편 7월에 채취된 황칠나무 분비액은 90% 이상이 에테르와 알코올-벤젠으로 추출되고, 80% 이상이 에테르에 추출되므로 대부분이 지용성 성분으로 구성되어 있음을 알수 있었다.

특히 에테르와 알코올-벤젠추출을 연속 실시하여 알코올-벤젠 추출물중 지용성의 오일성분을 분리한 결과 세포간구를 가지고 있는 목부의 에테르 추출물이 수피의 1/6 ~ 1/3에 불과하였다. 따라서 황칠나무의 상처부위에서 분비된 황칠 원액은 고순도의 오일상 성분을 함유하고 있는데 비하여 채취량이 극히 적고, 수피의 에테르추출물은 함량이 적으나 발생량이 많기 때문에 수피와 목부의 에테르 추출물에 대한 자세한 연구가 필요하다고 생각된다. 더우기 목부의 에테르 추출물은 수피의 경우와는 달리 chlorophyll과 같은 녹색 물질이 없어 맑은 색깔을 이루고 있었다.

황칠나무의 자체의 부위에 따른 성분 변화와 상처부위의 분비액에 대한 자세한 연구 자료가 없어 비교하기 어려우나 황칠나무의 성장과 생리적 변화에 대한 보다 면밀한 연구가 필요하며, 수피 및 목질부의 추출물도 황칠 자원으로 이용가능한지의 여부와 옷나무의 화칠생산과 같이 벌채하여 추출하는 경우 상처부위에 분비되는 삼출액과 어떤 차이가 있는지 등에 대한 보다 면밀한 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

전통적으로 우수한 백제칠로 알려져 있는 황칠기술의 재현을 위하여 황칠을 생산하는 황칠나무를 완도 보길도와 제주도에서 20년생 이상의 성숙된 임목을 계절별로 겨울(1월), 봄(5월), 여름(8월)에 벌채하여 해부학적 특징과 화학적 조성변화를 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 황칠나무는 환공재이고, 도관요소사이의 벽공은 교호상배열을 나타냈으며, 방추형 방사조직내에 수평세포간구가 발달되어 있었다.
2. 황칠나무의 목부는 회분함량, 추출물, 전섬유소, 리그닌을 분석한 결과 일반 활엽수재의 평균치와 유사한 경향을 보였으며 계절적으로도 큰 차이는 없었다.
3. 황칠나무의 부위별 에테르추출물은 수피부의 경우 2~3%에 달하여 목부보다 3배 정도 더 많은 유사물질이 얻어 졌으나 동일 시기에 채취한 황칠액은 채취27량이 적지만 에테르 추출물이 80%에 달하였다.

참 고 문 헌

1. 공영도·강인애. 1993. 황칠나무수액(황칠)의 도료적 성질과 도막의 성능. 임산에너지 13(1) : 1~6
2. 공영도. 1993. 황칠의 화학적 특성. 아트 & 크래프트 6 : 80
3. 이필우. 1994. 한국산 목재의 구조-현미경적 해부. 정민사. 서울
4. 정명호. 1993. 문헌에 나타난 황칠. 아트 & 크래프트 6 : 31
5. 정병석·김우중. 1993. 전통도료 황칠재현을 위한 황칠나무의 특성 및 이용에 관한 연구(보고서). 제 38회 전국과학전람회 기초과학(생물)부문
6. 홍동화. 1994. 사진
7. 兒玉正雄·坂東依彦·兒島修二. 1955. 塗料と塗裝. 太陽閣. 東京
8. 安田邦譽. 1928. 黃漆の性分及含有する精油の性狀に就て. 朝鮮總督府 中央試驗所 報告 8 : 15~21
9. 安田邦譽. 1937. 黃漆の精油就て. 朝鮮總督府 中央試驗所 報告 17 : 1~4
10. TAPPI. 1989. TAPPI Standards