

# 섬유의 손상이 적은 한지 제조(제1보)

- 인피섬유 蒸煮시 사용된 전통 잿물의 화학적 조성 -

문 성 필

## Manufacturing of Korean Traditional Handmade Paper with Reduced Fiber Damage (I)

- Inorganic Composition of Traditional Lye -

Mun Sung Phil

### ABSTRACT

The inorganic compositions of traditional lye, and lyes prepared from the stalks of five different agricultural products: beans, wheat, barley, buckwheat and red peppers, were analyzed. Traditional lye was composed mainly of a weak alkaline salt, potassium carbonate as the major component and neutral salts, potassium chloride and potassium sulfate as minor components. The ash and lye contents of buckwheat have significantly higher than those of the rest agricultural products. Bean and red pepper stalks lyes were composed mainly of potassium carbonate, similar to the composition of traditional lye, but also contained potassium chloride or sulfate. In contrast, potassium chloride was the major component of wheat and barley stalk lye.

### 1. 서론

오래 옛날부터 우리 선조들은 한지를 제조하기 위하여 초본류, 목재 등을 연소시켜 얻은 재료부터 잿물을 얻어 닥나무를 蒸煮하여왔다.<sup>1,2)</sup> 잿물로 닥나무 백피를 蒸煮하면 여러 가지 이점이 있다. 즉, 전통적으로 사용되어왔던 잿물은 강알칼리성이 아니므로 백피의 온화한 증자가 가능하여 섬유 손상이 적어 내구성이 뛰어난 한지 제조가 가능하다. 또한, 증자후의 폐수는 비료로서의 사용이 가능하여 실로 환경 친화적이었다. 그러나 이

러한 잿물을 얻기위하여 엄청난 양의 재료를 연소시켜야할 뿐만아니라 이들 공정이 매우 번거로우므로 오늘날에는 대부분 NaOH와 같은 강알칼리성 약품으로 닥나무 백피를 증자하고 있다. NaOH로 닥나무 백피를 증자하면, 증자가 용이하며, 백피에 일부 부착되어있을 수 있는 흑피도 제거되는 장점이 있으나, 펄프의 수율이 낮고 내구성도 떨어질 뿐만아니라 강알칼리성 蒸煮약품 사용에 의한 폐수문제등 많은 문제점이 지적되고 있다.<sup>3)</sup> 본 연구에서는 뛰어난 한지제조는 물론 전통한지의 계승과 발전을 위하여 전통적으로 사용

• 본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업중 전통고유기술개발사업에 의하여 수행되었음.

• 전북대학교 임산공학과 (Department of Forest Products & Technology, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea) e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr

된 잿물을 분석하여 그 주성분을 파악하고 여기서 얻어진 결과를 중심으로 시판약품을 조합하여 경제성과 내구성 및 물리적 특성이 뛰어난 한지제조 방법을 확립하고자 하였다. 따라서 우선 이전부터 다나무의 증해에 사용해왔던 회분을 입수하여 이로부터 잿물을 만들고 분석하여 백피의 蒸煮에 효과적인 성분의 파악과 주요성분을 검토하고자 하였다. 또한 이전부터 잿물제조에 사용되어왔던 농업 부산물등을 회화시키고 이들로부터 얻어진 잿물의 무기물 조성분석을 행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료 및 灰化

본 실험에 사용된 농업부산물인 초본류는 구전을 근거로 하여 5종류 즉, 고추(*Capsicum frutescens* L.), 콩(*Glycine max* L(Merrill)), 보리(*Hordeum vulgare* L.), 메밀(*Fagopyrum esculentum* Moench) 및 밀(*Triticum aestivum* L.)을 선별하였다. 사용된 재료는 모두 수확후 건조된 것으로 뿌리 및 열매부분을 제외한 나머지 부분을 실험에 사용하였다. 고추 및 콩대는 전북 완주군 고산면 양아리 농가에서 입수하였으며, 밀 및 보릿대는 전북대학교 농과대학 부속 실험포장에서 시험재배한 것을 사용하였다. 메밀대는 전북 고창군 성내면의 농가에서 재배한 것을 입수한 것이다. 이들은 약 5cm크기로 절단하고 50℃의 열풍건조기에서 건조후 가스버너를 장치한 스텔레스 스틸제 용기(30 × 35cm)에 옮기고 1차 灰化시켰다. 얻어진 회분은 대형 자기 도가니에 넣고 600±1℃의 회화로에서 항량에 달할때까지 2차 灰化후 수율을 측정하였다.

### 2.2 잿물의 제조

전통적으로 백피의 증자에 사용되어왔던 잿물은 전주시 소재 고려특수한지 공업사로 부터 수확후의 콩대와 메밀대(혼합비율은 확실하지 않음)를 연소시켜 얻은 회분으로부터 얻었다. 즉, 일정량의 회분을 여과지를 설치한 삼각 깔때기에 넣고 증류이온교환수를 부으면서 잿물을 얻었다. 이들 잿물은 다시 멤브렌 필터(0.45 μm)로 여과하고

동결건조하였다. 동결건조된 고형분은 테프론제 비이커에 넣고 170~200℃의 열판에서 충분히 건조, 파쇄시켜 분말상으로 한 후 분석시료로 사용하였다.

상술한 5종류의 초본류 회분으로부터 잿물을 얻기 위하여 100 mL용량의 비이커에 각각의 회분 약 3 g과 초순수 50 mL를 넣고 5분간 유리봉으로 교반하였다. 그 후 이들은 멤브렌 필터(0.45 μm)로 여과하였으며, 세정액 및 여과액은 250 mL용량의 비이커에 옮겨 170~200℃의 열판에서 약 10 mL이 되도록 농축하였다. 농축액은 50 mL용량의 테프론제 비이커에 옮겼으며, 잔존하는 수분은 열판상에서 완전히 증발시켰다. 건조후 회분중의 가용분 및 불용분의 수율을 각각 계산하였으며, 가용분의 일부는 무기물 분석 시료로 사용하였다.

### 2.3 전통 잿물중의 주성분 확인 및 정량

전통 잿물중의 주성분인  $K_2CO_3$ 는 난용성 염으로 전환후 분리, 정량하였다. 즉, 잿물을 교반하면서 과잉의  $CaCl_2$ 용액을 서서히 첨가하여 잿물 속에 존재하는  $K_2CO_3$ 를  $CaCO_3$ 와 같은 난용성염으로 전환시켰다. 생성되는 침전을 증류이온교환수, 50%에탄올, 100%에탄올 순으로 충분히 세정하고 105℃에서 건조시켰다. 그후  $CaCO_3$ 의 수율로부터 잿물중에 존재하는  $K_2CO_3$ 함량을 환산하였다. 일부  $CaSO_4$ 와 같은 염도 극히 일부 존재할 것으로 생각되었으나, 이들에 대해서는 X선 회절이나 EDS분석에서 거의 무시할 수 있는 양으로 생각되어 무시하였다.

또한 전통잿물의 일부는 회석하여 정용한후 0.1N HCl용액으로 적정하여 잿물중의  $K_2CO_3$ 의 함량을 구하였다. 이때의 지시약은 메틸오렌지를 사용하였으며, 적정의 방법은  $Na_2CO_3$ 적정에 준하였다.<sup>4)</sup>

### 2.4 기기분석

회분중의 가용성 및 불용성 염류의 분석을 위하여 EDS-SEM(Energy Dispersive X-ray Spectrometer(link ISIS 3.0, Oxford)-Scanning Electron Microscopy (JSM-

6400, JEOL, Japan)), AAS(Atomic Absorbtion Spectrophotometer: PYE UNICAM, sp-9, Philips, England), XRD (X-ray Diffractometer: Rigaku, Geigerflex RAD-IIIA, Japan)분석 등을 행하여 구성원소, 결정구조 및 주성분을 검토하였다. EDS-SEM 및 XRD분석은 시료를 분말상태나 펠렛상태로 하여 분석하였으며, 원자흡광분석은 시료를 0.1N HNO<sub>3</sub>용액에 녹인후 분석하였다. 잣물중의 음이온은 이온 크로마토그래프(SYCAM-135, Germany)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전통 잣물의 무기물조성

전통적인 방법으로 제조한 잣물의 원소 조성을 검토하기 위하여 EDS분석을 행하였다. EDS에 의한 원소 분석의 경우, 정량성은 약간 떨어지지만, 시료중에 존재하는 원소 및 각 원소의 비율을 짧은 시간에 파악 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 전통 잣물을 구성하는 원소의 조성은 Fig. 1에 나타난 것처럼 매우 단순하였다. 즉, 전통잣물을 구성하는 대부분의 원소는 K로 이루어져 있었다. EDS분석의 경우 피크가 높다고 해서 주성분

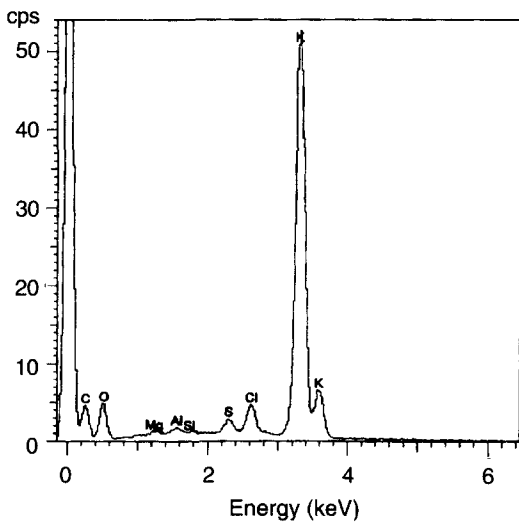


Fig. 1. EDS pattern of traditional lye.

이라는 판단은 하기 어렵지만, 내부 표준 물질을 이용한 분석결과 K가 주성분이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 EDS분석으로는 K가 어떤 형태로 존재하는지 파악하기 어렵다. 따라서 이들 잣물성분의 대부분을 차지하는 K관련 화합물의 구조 추정을 위하여 잣물의 고형분을 XRD 분석하였다. Fig. 2에 잣물의 XRD분석 결과를 나타내었다. XRD분석 결과로부터 이들 성분을 추정하기 위하여 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 분말 X선 회절 데이터 베이스를 이용하였다. 그 결과 잣물의 XRD양상은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1.5 H<sub>2</sub>O와 거의 일치하였다. 이들 결과를 확인하기 위하여 시판 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 동일한 분석 조건으로 측정한 결과, Fig. 2에 나타난 것처럼 대부분의 피크가 전통 잣물의 XRD피크와 일치하였다. 즉, XRD의 분석 결과로부터 전통 잣물을 구성하는 K는 대부분 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 존재하는 것으로 생각되었다. 한편, XRD분석 결과, Fig. 2에 나타난 것처럼 소량이기는 하지만, KCl이나 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 존재도 생각되었다. 이러한 가능성은 Fig. 1의 EDS의 분석결과에서 Cl 및 S가 검출된다는 점과 음이온 분석을 통하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>

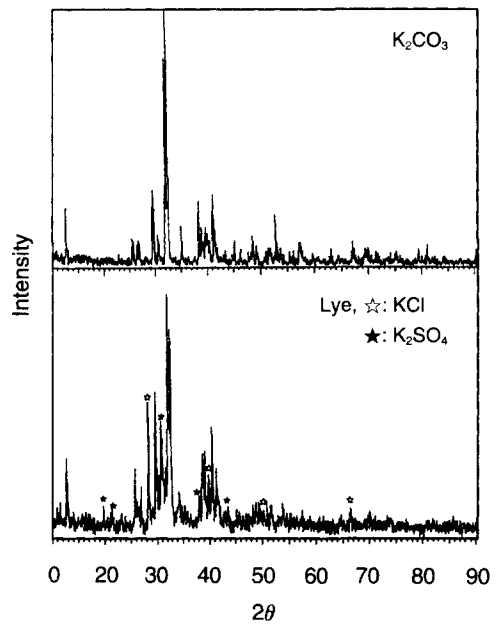


Fig. 2. XRD patterns of traditional lye and potassium carbonate.

을 확인할 수 있어 이들 화합물 존재한다는 것을 추정할 수 있었다. 이상의 결과로부터 전통적으로 닥나무의 증해에 사용되어왔던 잿물의 주성분은 주로  $K_2CO_3$ 로 이루어진 것으로 생각되어 이를 정량적으로 검토하였다.

일정량의 전통 잿물 고형분을 0.1N  $HNO_3$  용액에 녹이고 이를 원자흡광 분석하였다. 그 결과 Mg 9.0%, K 88.6%, Na 1.1%, Ca 1.3%의 비율로 존재하여 상술한 분석에서 지적한 것처럼 주성분은 K로 이루어져 있었다. 한편 EDS 분석에서 검출된 Si와 Al은 극미량 검출되었다. 이러한 결과로부터  $K_2CO_3$ 를 정량하기 위하여  $K_2CO_3$ 를 난용성 염으로 전환시켜 그 침전량으로  $K_2CO_3$ 의 함량을 검토하고자 하였다. 잿물중에  $K_2CO_3$ 가 대량으로 존재한다면, 이론적으로 1몰의  $K_2CO_3$ 는 1몰의  $CaCl_2$ 와 반응하여 2몰의 KCl과 1몰의  $CaCO_3$ 이 생성된다. 생성된  $CaCO_3$ 는 물에 난용이며, 따라서 침전으로 회수할 수 있다. 생성된 KCl과 미반응  $CaCl_2$ 는 수용성일 뿐만 아니라 알코올과 같은 극성 용매에도 부분적으로 녹는다. 따라서 생성된 침전은 이들 용매계에서 세정함에 의하여 정제할 수 있다. 이렇게 정제하여 정량한 결과  $K_2CO_3$ 가 82%로 잿물중의 주성분이라는 것이 증명되었다. 침전으로 회수한 분말을 다시 EDS 분석한 결과, 여기에는 나타나지 않았지만, 대부분 Ca에 유래하는 피크만이 관찰되어 이들 침전은 예상한 것처럼 거의 순수한  $CaCO_3$ 로 생각되었다. 이들 침전을 XRD 분석하면, Fig. 3에 나타난 것처럼, Vaterite형의  $CaCO_3$ 로 판명

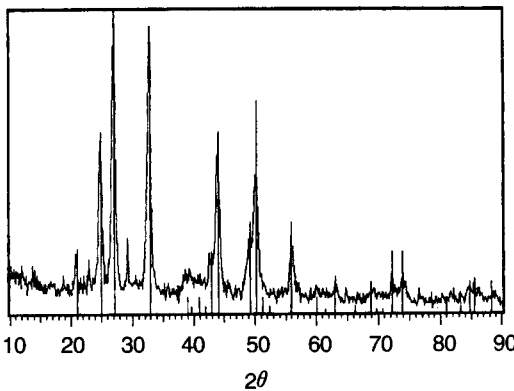


Fig. 3. XRD pattern of the precipitate formed by reaction of traditional lye with calcium chloride.

되었다.

또한 상기 잿물을 0.1N HCl로 적정하여  $K_2CO_3$ 의 함량을 구한 결과 87%를 나타내어, 상술한 침전법과의 좋은 일치를 이루었다.

이상의 결과로부터 전통적으로 백피의 증해에 사용되어온 잿물의 주성분이  $K_2CO_3$ 로 판명되어 일반적으로 잿물로서 이용되고있는 초분류를 대상으로 회분중의 가용성 염류를 검토하였다.

### 3.2 초분류 회분함량과 가용분

실험에 사용된 5종류의 회분함량과 수용성회분 및 이들 수용성 회분중의 각 원소함량에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 초분류의 회분함량은 메밀대가 가장 높았으며, 그 다음으로 밀대, 보릿대 순이었다. 수용성 회분함량은 메밀대가 가장 높았으며, 다음으로는 콩대였다. 메밀대는 이전부터 구전으로 회분함량이 많을 뿐만 아니라 잿물을 많이 얻을 수 있다고 하였는데 본 연구 결과로부터 증명되었다. 한편 보릿대 및 밀대의 수용성 회분함량이 적은 것은 회분중에 Si가 대량 존재하기 때문으로 생각되었다. 실제 이들 회분중 수용성 회분의 제거후 잔사부분에 대하여 EDS를 분석한 결과 주성분이 Si인 것이 밝혀졌으며(Fig.

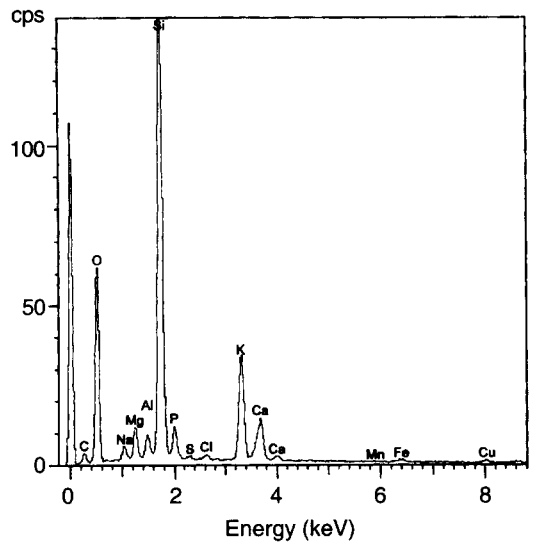


Fig. 4. EDS pattern of insoluble ash obtained from barley stalk.

**Table 1. Ash, lye and element contents in various agricultural products**

| Sample     | Ash(%) | Sol. ash<br>(Lye. % on ash) | Element in lye(%) |     |
|------------|--------|-----------------------------|-------------------|-----|
|            |        |                             | K                 | Na  |
| Buckwheat  | 12.0   | 53.4                        | 98.0              | 1.5 |
| Bean       | 5.7    | 40.1                        | 98.8              | 1.0 |
| Barley     | 7.4    | 22.1                        | 93.5              | 5.2 |
| Wheat      | 9.2    | 15.2                        | 96.6              | 2.5 |
| Red pepper | 4.4    | 22.9                        | 91.9              | 7.9 |

Note: Roots and grains or fruits of samples were removed before experiment.

**Table 2. Amounts of potassium salts in lye obtained from various agricultural products**

| Sample     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%) | KCl(%) | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | KNO <sub>3</sub> (%) |
|------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|----------------------|
| Buckwheat  | 30.1                               | 38.8   | 31.2                               | -                    |
| Bean       | 85.4                               | 1.7    | 12.9                               | -                    |
| Barley     | -                                  | 61.7   | 32.4                               | 5.6                  |
| Wheat      | 16.9                               | 43.5   | 37.3                               | 2.4                  |
| Red pepper | 61.7                               | 4.3    | 34.0                               | -                    |

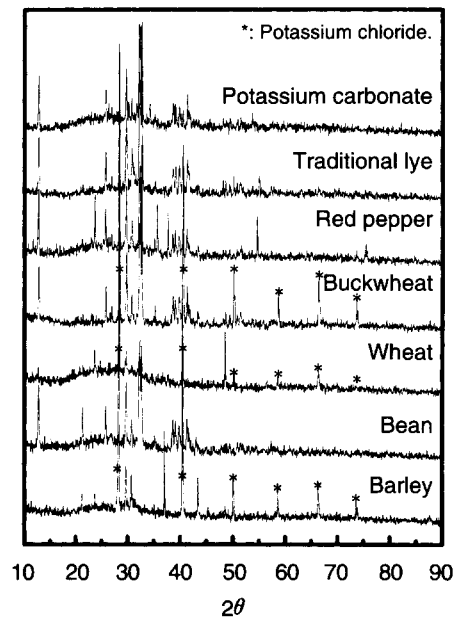
Notes: Amounts of KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KNO<sub>3</sub> were calculated from the results of anion and cation analysis of each lye.

$$K_2CO_3(\%) = 100 - (KCl + K_2SO_4 + KNO_3)$$

Traditional lye contains 82% potassium carbonate.

4). 일반적으로 이들 화분과 식물류는 Si가 대량으로 존재한다고 많이 보고되어있다.<sup>5,6)</sup> 한편, 각 초분류의 수용성 회분을 XRD분석하면, Fig. 5에 나타낸것처럼 대부분의 수용성 회분에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 존재가 확인 되었으며, 보리 및 밀대의 경우, KCl이 주성분으로 존재한다는 것을 알 수 있었다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 KCl이외의 피크는 후술하겠지만, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>또는 KNO<sub>3</sub>에 해당하는 것으로 생각되었다.

밀대 및 보릿대는 흥미롭게도 대부분 KCl로 구성되어 이들 염이 어떻게 다나무 백피의 증자에 기여하는지 앞으로 계속 검토해야할 부분으로 남아있다. 고춧대의 XRD 피크는 대부분 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 유래로 상술한 Table 1의 K는 대부분 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 형태로 존재하는 것으로 생각되었다. 따라서 고춧대의 경우 회분함량은 낮지만, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 많아 이전부터 蒸燕에 사용되어 온 것으로 생각되었다. 초분류 수용성 회분중 대부분을 차지하는 K화합물의 구조를 보다 상세하게 검토하기 위하여 상술한 Table 1의 양이온 분석결과와 이온 크로마토그래피에 의한 음이온 함량을 조합하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 예상한 것처럼 콩대 및



**Fig. 5. XRD patterns of lyes prepared from agricultural products.**

고춧대는  $K_2CO_3$ 가 각각 85.4% 및 61.7%로 주성분이었으며, 보릿대 및 밀대는 KCl이 각각 61.7% 및 43.5%로 주성분을 이루고 있었다. 한편 보릿대의 경우 XRD의 결과에서도 예상되었지만, 실제 음·양이온을 분석을 토대로 K관련 화합물을 검토한 결과 탄산염인  $K_2CO_3$ 가 거의 존재하지 않았다.

이상의 결과로부터 옛날 선조들은 닥나무 증자에 효과적인 초본류를 잘 알고 있었을 뿐만아니라 이들 초본류의 성질을 잘 이해하고 조화롭게 사용한 것으로 추측되었다.

## 4. 결론

1) 전통 잣물은 대부분 K염으로 이루어져있었으며, 이중 약알칼리성의  $K_2CO_3$ 가 주성분이었다. 따라서 인피섬유의 온화한 증자가 가능한 것으로 생각되었다. 한편, K염의 일부는 KCl 및  $K_2SO_4$ 의 형태로 존재하며, 이들의 역할은 앞으로 계속 검토해야 할 것으로 생각되었다.

2) 5종류의 초본류에 대한 회분을 검토한 결과, 이전부터 전해내려오는 것처럼 메밀대로부터 가장 많은 회분과 잣물이 만들어진다는 것을 알 수 있었다.

3) 고춧대 및 콩대는 회분양은 적었지만, 증자에 유리할 것이라고 생각되는  $K_2CO_3$ 가 주성분으로 이전부터 증자에 이들 초본류의 회분이 사용되었을 것으로 생각되었다.

4) 밀대 등과 같은 일부 초본류의 수용성 회분은 대부분 KCl로 이루어져있어 백피蒸蒸시 이들의 효과에 대하여 앞으로 계속적인 검토가 필요할 것으로 생각되었다.

## 謝辭

본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업중 전통고유기술개발사업에 의하여 수행되었다. 전통 잣물 제조를 위한 회분은 전주시 팔복동 소재 고려특수한지공업사의 오성근 사장으로 부터 제공받았다. 수용성 회분을 얻기 위한 농업부산물중 보릿대, 밀대 및 메밀대의 경우 전북대학교 농과대학 농학과의 윤성중 교수로부터 제공받았으며, 시료중의 음이온은 전라북도 산림환경 연구소에서 분석하였다. 이에 대하여 대하여 감사의 뜻을 표하는 바이다.

## 인용문헌

1. 全哲, 한지제조 이론과 실제, 85, 원광대학교 출판국(1996).
2. 조형균, 한국전통기술의 국제화에 관한 연구 -한지분야-, 한국과학재단 보고서, 과제번호 95-04(1996).
3. 全哲, 한지제조 이론과 실제, 88, 원광대학교 출판국(1996).
4. 定量分析化學分科會 編, 定量分析化學, 130-131, 東明社(1986).
5. 大江札三郎 外 3人 共著, パルプおよび紙, 15, 日本木材學會編, 文永堂出版(1991).
6. Misra, D. K. Pulp and Paper Manufacture, Vol. 3 Secondary Fibers and Non-wood Pulping, III Cereal Straw, 3rd ed., 82-93, The Joint Textbook Committee of the Paper Industry(1987).