

## 한지 제조용 새로운 천연 점질물의 개발 (제1보)<sup>1\*</sup>

- 나무수국 점질물의 점도 및 한지 제조 특성 -

최 태 호<sup>2</sup>

### Development of Natural Dispersant for Korean Traditional Papermaking( I )<sup>1\*</sup>

- Viscosity and Papermaking Characteristics of *Hydrangea paniculata* Mucilage -

Tae-Ho Choi<sup>2</sup>

#### 요 약

한지의 제조에 있어서 점질물의 사용은 필수 불가결하다. 그러나 천연 점질물인 황촉규근 점액은 하절기 점도저하 문제를, 합성점제인 PAM이나 PEO 등은 수질의 영향과 응집성 및 용해성 불량이라는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 천연 점질물의 개발을 위하여 나무수국 점질물의 점도 및 한지 제조 특성에 관하여 조사 하였다.

무처리 시료와 pH 9, 40℃에서 6 시간 처리한 시료 및 이것을 5℃에서 1주일간 보관한 시료 간의 점도 변화는 거의 없었다. pH 9로 조절한 시료를 40℃에서 120 시간 처리할 경우 점도 저하를 확인할 수 있었다. 점질물의 구성당 분석 결과 가열처리 및 pH 9로 조절은 무처리 시료에 비하여 galacturonic acid 및 glucuronic acid의 함량이 감소되었다. 나무수국 점질물의 습지 분리성 및 한지의 물성은 황촉규근 점질물과 같거나 약간 우수한 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

The application of the dispersant is indispensable to the manufacture of Korean traditional paper (Hanji). However the mucilage of which extracted from *Abelmoschus manihot* root has viscosity drop problem in summertime and synthetic dispersant such as polyacrylamide (PAM) and polyethyleneoxide (PEO) have some problems that under the influence of the quality of water, cohesion, and bad solubility.

This study was carried out not only to develop new natural dispersant that can solve such problems but also to investigate the viscosity and papermaking characteristics of *Hydrangea*

1. 접수 2004년 5월 10일 Received on May 10, 2004.

2. 충북대학교 농과대학 산림과학부, School of Forest Resources, Collage of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea.

\* 본 연구는 2000년도 충북대학교 발전기금재단 신진교수 학술연구비 지원사업에 의해 수행된 것임.

*paniculata mucilage*.

There were no viscosity changes between control and treated mucilage that adjusted to pH 9, heated 6 hours at 40°C, and stored heating treatment one for a week at 5°C. The treatment of mucilage that adjusted to pH 9 and aged for 120 hours at 40°C resulted in viscosity drop. In the hydrolysis of mucilage, galacturonic acid and glucuronic acid contents were decreased by heating and pH adjusting treatments. Wet web stripping quality and physical properties of Korean traditional paper, which used *Hydrangea paniculata* mucilage were same or superior to the *Abelmoschus manihot* root.

**keywords** : Korean traditional paper(Hanji), mucilage, natural dispersant, viscosity, extractives.

## 서론

한지의 제조에 있어서 부재료인 점질물은 섬유 분산을 용이하게 하고, 종이의 강도를 증가시키며, 양지와는 달리 박엽지의 제조에 편리하고, 종이의 경도를 증가시키며, 습지의 처리를 용이하게 하며, 점성에 의하여 섬유의 침전을 방지하고, 종이의 광택을 향상시키는 등의 역할<sup>(1,2,3)</sup>로 인하여 필수 불가결하다.

그러나 이와 같은 식물성 점제의 미묘한 초지에 대한 작용성은 현재 대다수의 한지 제조 공장에서 사용하고 있는 합성점제인 PAM (Polyacrylamide)나 PEO (Polyethyleneoxide) 등의 합성 고분자 화합물에서는 기대하기 어려운 작용<sup>(4)</sup>이라 여겨진다.

현재 우리나라 대다수의 한지 제조업체들은 사용상의 편리함과 경제성 등으로 인하여 식물성 천연점질물의 우수한 특성에도 불구하고 합성고분자 화합물인 PAM을 주로 사용하고 있는 현실이며, 아주 특수한 경우에 한하여 천연 점질물인 황촉규근의 점액을 초지용 점질물로 사용하여 한지를 제조하고 있으나 그 사용량 및 황촉규근의 생산량은 아주 미미한 실정이다. 이것은 황촉규근 점질물의 보존성 및 사용상의 불편함과 하절기 점도저하 등<sup>(5,6,7,8,9,10,11,12)</sup>에 기인하는 것으로 사료된다.

따라서 합성점제인 PAM이나 PEO 등의 합

성고분자 화합물의 단점인 수질의 영향과 응집성 및 용해성 불량 등의 문제점을 해결할 수 있으며, 천연 점질물인 황촉규근 점액의 하절기 점도저하 문제를 해결할 수 있는 새로운 천연 점질물의 개발이 절실히 요구되고 있다.

이와 같은 사실에서 현재 우리나라에서는 전혀 이용되어지지 않고 있는 나무수국 내수피의 점질물은 천연 점질물로서 합성 점질물의 단점을 보완할 수 있으며, 또한 황촉규근 점질물에 버금가는 우수한 천연 점질물로서 황촉규근 점질물의 단점인 하절기의 점도 저하가 매우 작은 점질물 특성을 지니고 있다.<sup>(13,14)</sup> 따라서 나무수국 점질물의 개발과 한지 제조에의 이용은 한지의 질적 향상과 미이용 biomass 자원의 유효 이용이라는 측면에서 매우 중요하다고 하겠다.

본 연구에서는 점도 영향인자에 따른 나무수국 점질물의 점도변화 특성과 이들 인자에 의한 점질물의 구성당 변화를 분석하였으며, 아울러 한지제조 특성을 황촉규근 점질물 및 PAM과 비교 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 공시재료의 조제

동경대학 秩父 부속연습원에서 채취한 나무수국(*Hydrangea paniculata*, Sieb.) 수간 및 가

지에서 내수피를 채취하여 섬유방향으로 약 5mm 길이로 절단하였다. 절단한 내수피에 이온교환수 10 배량을 가하여 실온에서 48시간 동안 5회 추출하여 추출물을 수집하였다. 추출한 점질물은 감압여과 하여 협잡물을 제거한 다음, 99% 에탄올을 서서히 가하여 생성된 침전물의 수집을 반복하여 에탄올의 최종 농도가 80%가 될 때까지 반복하였다. 수집한 침전물은 감압농축 후, 동결건조하고 실온에서 진공 건조 한 다음 분석용 점질물의 시료로 하였다.

## 2. 점도측정

Ostwalt 점도계를 이용하여 점질물의 농도 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  분말을 가하여 pH 9로 조절하여 점도변화를 측정하였다. 또한 점질물 용액을 40℃에서 가열처리하고 경시적 처리에 따른 점질물의 점도 변화를 측정하였다.

## 3. 구성당의 분석

무처리, pH 조정 및 40℃에서 가열처리한 각각의 시료에 대하여 2M TFA를 이용하여 120℃에서 30분, 45분 및 60분간 가수분해 한 다음, 감압농축하여 잔존 TFA를 완전히 제거한 가수분해물에 이온교환수를 가하여 이온크로마토그래프를 이용 나무수국 점질물의 중성당 및 산성당을 정량하였다.

## 4. 펄프화 및 한지의 제조

일본 高知산 닥나무 백피를 설포메틸화법으로 증해하여 펄프의 수율을 구하였다. 한지의 제조는 Brookfield 점도계를 이용, 동일한 점도의 나무수국 점질물, 황촉규근 점질물 및 PAM 용액을 조제하여 한지를 제조하였다. 아울러 제조시 각 점질물의 탈수속도 및 습지의 박리특성을 관찰하였다.

## 5. 한지의 물성조사

각각의 점질물을 이용하여 제조한 한지를 Tappi Standard에 의거하여 평량, 밀도, 백색도, 불투명도, 인장강도, 인열강도, 파열강도 및 내절도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 점도의 변화

회백색 분말상 나무수국 점질물을 0.05N NaCl 용액에 용해하여 0.5%의 점질물 용액을 제조한 다음, 무처리 시료, 40℃에서 6시간 가열처리한 시료 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  분말을 가하여 pH 9로 조절하여 6시간 처리한 시료를 조제하였다. 이들 각각의 시료를 0.1%, 0.05%, 0.01%, 0.005% 및 0.001%로 희석하여 각각의 점도 변화를 측

Table 1. Relative viscosity of the mucilage.

Treatment	Concentration(%)				
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Relative Viscosity( $\eta_r$ )					
Control(pH 6.4)	1.02	1.03	1.06	1.31	1.67
pH 9(aging 6h)	1.02	1.04	1.07	1.31	1.67
pH 9(heating 40℃, 24h)	1.02	1.04	1.06	1.31	1.69
Heating(40℃, 6h)	1.02	1.04	1.06	1.31	1.67

**Table 2.** Relative viscosity of the mucilage stored for one week at 5°C.

Treatment	Concentration(%)				
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
	Relative Viscosity( $\eta_r$ )				
Blank(pH 6.4)	1.02	1.03	1.06	1.30	1.65
pH 9(aging 6h)	1.02	1.04	1.05	1.28	1.61
Heating(40°C, 6h)	1.01	1.03	1.06	1.31	1.66

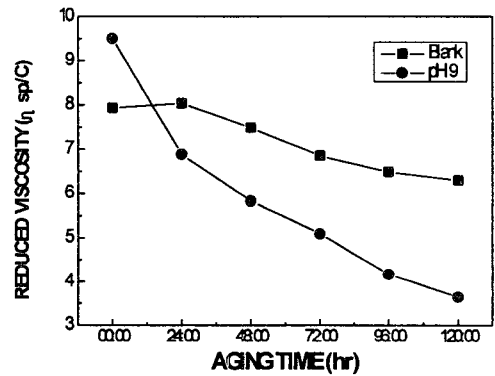
정하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 pH 9에서 6시간 처리한 것, pH 9로 조절한 것을 40°C에서 6시간 가열처리한 것, 40°C에서 6시간 가열처리한 것 및 무처리 시료간에는 점도의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 사실은 나무수국 점질물이 황축규근 점질물과는 달리 가열 및 알칼리 처리에 대하여 매우 안정하다는 사실을 시사하고 있다.

Table 2는 pH 9로 조절한 시료, 40°C에서 6시간 가열 처리한 시료 및 무처리 시료를 5°C에서 1주일간 보존한 경우의 점질물의 점도변화를 나타낸 것으로, pH 9로 조절한 시료가 고농도에서 약간의 점도 저하를 보이고 있으나 처리간에는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 저장전 시료의 점도와 비교하여도 점도차가 크지 않았다.

이와 같은 사실은 나무수국 점질물의 보존성이 황축규근 점질물의 보존성에 비하여 매우 우수하다는 사실을 나타내는 것으로서 냉장보존을 할 경우 황축규근의 점질물과는 달리 상당히 오랜 기간동안 점도특성을 유지할 수 있어 합성점제와 같이 점도저하에 대한 우려 없이 한지의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

Figure 1은 pH 조절 및 무처리 시료를 40°C에서 120시간 처리한 경우의 점도 변화를 나타낸 것으로서 pH 9로 조절한 시료의 점도저하가 무처리 시료의 점도저하보다 컸다. 이것은 알칼리의 작용뿐만 아니라 가열에 의한 효과에 의해 점도 저하의 상승작용을 가져온 것으로 생각된다.



**Figure 1.** Relationship between aging time and reduced viscosity.

Temp. : 40°C

Concentration of mucilage : 0.1%

## 2. 구성당의 분석

무처리, 가열처리 및 pH 9로 조절한 시료의 구성당 변화를 분석한 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 3에서 보는 바와 같이 각각의 처리를 한 나무수국 점질물을 가수분해 한 다음, ion chromatography를 이용하여 구성당을 분석한 결과, 중성당의 경우 2M TFA로 60분 처리로 충분한 가수분해가 이루어 졌으나 산성당의 경우는 충분한 가수분해가 이루어지기 까지는 좀 더 많은 시간이 필요한 것으로 사료된다. 무처리, 알칼리 처리 및 가열처리 시료의 산가수분해물 중, 구성당의 함량은 중성당의 경우 각각의 처리 간에는 큰 차이가 없었다.

Figure 2는 무처리, 알칼리 처리 및 가열처리 시료를 60분간 산가수분해 하였을 때 산가수분

Table 3. Variations of neutral sugar and uronic acid contents of mucilage by acid hydrolysis.

Treatment	Hydrolysis Time(min)	Neutral Sugars(%)					Uronic Acids(%)		
		Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	GalU	GlcU
Blank (pH 6.4, 6h, r.t.)	30	2.23	1.70	2.56	3.62	0.08	0.22	0.85	0.48
	45	2.28	2.19	3.11	3.91	0.24	0.31	0.91	0.61
	60	2.25	2.49	3.31	3.89	0.22	0.11	1.66	1.19
pH 9 (6h, r.t.)	30	2.37	1.79	2.82	3.96	0.28	0.15	0.75	0.45
	60	2.24	2.42	3.39	3.86	0.23	0.15	1.17	0.89
Heating (pH 6.4, 6h, 40°C)	30	2.49	1.91	2.99	4.20	0.30	0.17	0.74	0.45
	60	2.31	2.44	3.31	3.98	0.23	0.15	1.11	0.89

해물의 산성당 함량 변화를 나타낸 것으로서 처리 간에 함량의 차가 거의 없었던 중성당과는 달리, 산성당의 경우 pH 조절 및 가열처리 한 시료의 galacturonic acid 및 glucuronic acid의 함량이 미처리 시료보다 감소하는 것으로 나타났다.

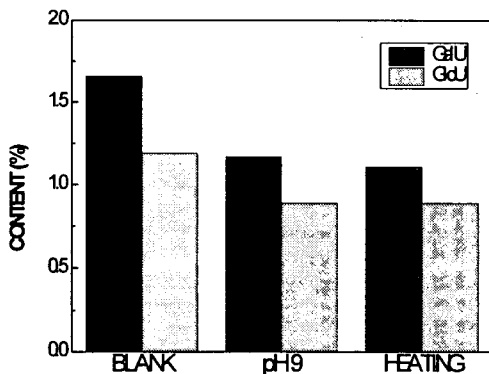


Figure 2. Variation of uronic acid contents according to pH and heating.

한지 제조용 점질물의 점도는 우론산의 함량과 밀접한 관계가 있다. 따라서 이와 같이 pH 조절 및 가열처리 한 시료의 우론산의 함량이 감소하는 것은 알칼리 및 온도가 나무수국 점질물의 점도 저하에 관계하고 있다는 사실을 시사하고 있다.

### 3. 펄프화 및 한지 특성

일본 高知산 다투나무 백피를 설포메틸화법을 이용 펄프화 한 결과, 얻어진 펄프의 평균 수율은 68.1%로 매우 높았다.

Table 4는 나무수국, 황촉규근 및 PAM 점질물을 거의 동일한 점도의 용액으로 제조한 다음, 설포메틸화법으로 제조한 다투 펄프를 분산시켜 제조한 한지의 물성을 나타낸 것이다.

3 가지 분산제 모두 거의 동일한 특성을 나타내고 있으나, 초지시 발상에서의 탈수 속도는 황촉규근 점질물이 가장 빨랐으며, 나무수국 점질물의 탈수 속도가 가장 늦었다. 초지발상에서의 습지의 분리성을 조사한 결과, 나무수국 및 황촉규근 점질물로 제조한 한지 모두 분리가 양호하였으나 나무수국 점질물로 제조한 한지의 분리가 우수하였다. PAM으로 제조한 한지의 분리가 가장 불량하였다.

설포메틸화법 펄프로 제조한 한지의 백색도는 표백이 필요 없을 정도로 매우 높았으며, 황촉규근 점질물로 제조한 한지의 백색도가 다소 낮게 나타났는데 이것은 황촉규근 점질물 제조시 동시에 추출되는 색소에 기인한다. 제조된 한지의 밀도는 합성점제인 PAM으로 제조한 한지보다 천연 점질물인 나무수국 및

Table 4. Physical and mechanical properties of the Hanji.

Mucilages	<i>Hydrangea paniculata</i>	<i>Abelmoschus manihot</i>	PAM
Mucilage Viscosity(mPas)	4.69	4.33	4.90
Grammage(g/m <sup>2</sup> )	32.76	30.99	29.63
Density(g/cm <sup>3</sup> )	0.38	0.37	0.35
Brightness(ISO)	77.20	68.77	78.75
Opacity(%)	73.34	71.38	68.84
Burst Index(kPa · m <sup>2</sup> /g)	2.87	2.44	3.01
Tear Index(mN · m <sup>2</sup> /g)	50.28	49.31	68.03
Breaking Length(km)	2.63	2.75	3.15
Folding Endurance, 0.5kg(times)	249	130	101

황촉규근 점질물로 제조한 한지가 높았다.

제조된 한지의 강도적 특성은 거의 비슷한 값을 나타냈으며, 알칼리 및 열에 강한 나무수국 점질물로 제조한 한지가 다소 우수하였다.

### 결론

나무수국 점질물의 점도 및 한지 제조 특성의 분석 결과를 요약하면 다음과 같다.

각각 40℃ 및 pH 9에서 6 시간 처리한 시료의 점도는 무처리 시료의 점도와 거의 차이가 없었으며, 이것들을 5℃에서 1주일간 보관하여도 점도의 변화가 거의 없었다. 그러나 pH 9로 조절한 시료를 40℃에서 120 시간 처리할 경우 점도의 저하는 무처리보다 컸다.

가열처리 및 pH 9로 조절한 점질물의 구성당 분석 결과, 무처리 시료에 비하여 galacturonic acid 및 glucuronic acid의 함량이 감소되었으며, 이들 성분의 함량감소가 점질물의 점도 저하를 가져온 것으로 사료된다.

습지의 분리성은 나무수국 및 황촉규근 점질물을 이용하여 초지한 것이 PAM으로 제조한 것보다 용이하였으며, 제조된 한지의 물성은 나무수국 점질물을 이용하여 제조한 것이 황촉규근 점질물을 이용한 것과 같거나 약간 우수한 것으로 나타났다.

### 참고 문헌

1. 紙パルプ技術協會. 1985. 和紙の製造・板紙の抄造. 紙パルプ技術協會. 東京. pp.58-72.
2. 堀 洗. 1983. 小ロット生産の製紙實務, 紙業タイムス社. 東京. pp.160-163.
3. 加藤晴治. 1966. 和紙(技術篇), 東京電機大學出版局. 東京. pp.55-61.
4. 前松陸郎, 元木嘉平. 1968. 合成粘劑の展望. Japan Tappi 22(1) : 12-24.
5. 溫斗炫, 林齊彬, 孫周煥. 1976. 黃蜀葵根粘液에 關한 研究 (제1보). 한국농화학회지 19 : 36-40.
6. 溫斗炫, 林齊彬, 孫周煥. 1976. 黃蜀葵根粘液에 關한 研究 (제2보), 한국농화학회지 19 : 41-50.
7. 溫斗炫, 林齊彬, 孫周煥. 1979. 黃蜀葵根粘液에 關한 研究 (제5보), 한국농화학회지 22 : 421-50.
8. 溫斗炫. 1980. 韓紙製造用黃蜀葵根粘液에 關する 研究. 早稻田大學 博士學位 論文.
9. 猪川三郎, 後藤良造. 1959. 黃蜀葵粘質液からの抽出物の電子顯微鏡寫眞. 科學 29(12) p.665.
10. Inokawa, S. 1960. Studies on the Mucilage of the Root of Tororo-aoi I. Bull. Chem.

- Soc. Japan 33(11) : 1473-1476.
11. 石川久雄, 木下良郎, 大久保克己, 沖妙. 1970. 天然高分子電解質としてのトロロアオイ粘質物の粘性について. 日本木材學會誌 16(4) : 173-180.
  12. 加藤晴治. 1962. 和紙に関する研究(第 12 報) -和紙製造用粘液の調整-. Japan Tappi 16 (136) : 529-532.
  13. 鴛淵武雄. 1958. 植物粘質物特に和紙製造に使用する黃蜀葵根竝にノリウツギ内皮粘質物に関する研究, 高知大學農學部紀要 4 : 1-75.
  14. 최태호, 飯塚堯介. 1997. コウゾを用いた新しい韓紙の製造について(II) -ノリウツギ内樹皮由來の粘質物について-. 平成9年度 纖維學會年次大會 研究發表會(東京) 論文集 p.55.