

건식 인공열화 시 밀랍본 시제품의 제본부위별 광학적 특성변화 비교분석

최경화[†] · 정혜영 · 강영석 · 조정혜
(2011년 9월 1일 접수: 2011년 9월 23일 채택)

Comparative Analysis of the Optical Aging Patterns in Different Partitions of the Beeswax-Treated Volume during Dry Heating Aging at 105°C

Kyoung-Hwa Choi[†], Hye Young Jeong, Kang Yeong Seok, and Cho Jung Hye

(Received September 1, 2011; Accepted September 23, 2011)

ABSTRACT

Patterns and levels of aging vary between the book volume and sheets, even though both are made from the same paper materials. In case of book format, the outside is more easily affected than inner side by environmental factors such as temperature, humidity and air. In this study, the change in optical properties after dry heating accelerated aging was comparatively analyzed to understand the difference of the optical aging characteristics between outside and inner side of the duplicated beeswax-treated volume. It is found that the cover pages of the beeswax-treated volumes were more optically deteriorated than their middle pages. This indicates that outer sides of aging book volume directly exposed to the air is more vulnerable to serious deterioration than inner sides. Also, aromatic compounds such as benzoic acid and cinnamic acid were observed in the investigation of UV/VIS absorbance of the beeswax in each aged sample.

keywords: *Beeswax-treated volume, dry heating accelerated aging, optical properties, benzoic acid, cinnamic acid*

• 국립문화재연구소 복원기술연구실(Research Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage)

† 교신저자(corresponding author) : E-mail : bleaching@kangwon.ac.kr

1. 서론

조선왕조실록은 조선왕조 472년(1392~1863)간의 기록을 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가기록물로서 조선시대의 정치, 외교, 경제, 군사, 법률, 사상, 생활 등 각 방면의 역사적 사실을 기록하고 있는 기록문화유산으로 1997년도에는 유네스코 세계기록문화유산으로 지정되었다.

이처럼 한 왕조에 대한 역사를 오랫동안 기술한 기록물은 세계적으로 그 유례가 극히 드물다.¹⁾ 또한 현재 규장각에 보관되어 있는 조선왕조실록 정족산본은 총 1,187권으로 이중 475권은 보존성을 높이기 위해 밀랍으로 처리되어져 있다. 그러나 조선왕조실록에 대한 보존상태 조사결과에 의하면, 밀랍본의 경우 생지본에 비해 상당히 심각하게 열화되었으며, 특히 밀랍 도포량이 많을수록 손상상태가 나쁜 것으로 나타났다.^{2,3)} 이처럼 보존을 위한 목적으로 처리된 밀랍이 그 의도와는 달리 실록의 열화를 가속화시키는 것으로 나타났는데, 최근 들어 밀랍이 종이의 열화에 미치는 영향 및 기작에 대한 다방면의 연구가 진행되어져 오고 있다.⁴⁾¹⁰⁾

그러나 조선왕조실록 밀랍본 손상원인 규명을 위한 연구는 각 원료별 손상원인 분석이 주였으며, 밀랍지의 열화 특성 또한 낱장 시료에 대한 열화특성에 대해서만 이루어져 왔다. 하지만 일반적으로 동일한 종이 시료라 할지라도 낱장과 책 형태의 경우 그 열화 특성은 온습도 등 주위 대기 환경에 접하는 정도의 차이점에 기인하여 달라질 수 있다. 특히 밀랍은 발수성을 가지고 있으며 공기를 투과시키지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 밀랍본의 경우 미처리 제본시료에 비해 주위 보존환경과 접하는 외부와 접하지 않는 내부의 열화 인자 및 기작이 현저히 다를 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 밀랍본의 제본 부위별 열화 특성의 손상원인 및 기작을 이해하기 위한 연구의 일환으로 밀랍본 시제품을 제조하고, 건식 인공열화실험을

실시한 후 각 제본 부위별 광학적 특성변화를 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 밀랍 원지(base paper)

밀랍지 원지로 사용된 한지는 이전의 실록 원지에 대한 연구결과를 바탕으로 국내산 닥나무, 옥재(매밀대), 황촉규 등의 원료를 사용하여 외발뜨기한 후 도침처리한 전통제조 방식의 전통이합 도침지를 국내에서 분양받아 사용하였다^{3,11)}.

2.1.2 밀랍지

본 연구에서 사용된 밀랍지는 가열 자동도공장치(heating auto-coating machine)와 코팅바를 이용하여 한지 원지 양면에 밀랍을 도포하는 방법으로 제작한 시제품을 사용하였다. 밀랍지 제조에 사용된 밀랍은 국내산 밀랍을 분양받아 사용하였으며, 밀랍지 시제품의 일반적인 특성은 Table 1과 같다.

2.1.3 밀랍본 시제품

밀랍본 시제품은 상기 기술된 방법으로 제조된 밀랍지를 이용하여 조선왕조실록 밀랍본 중 세종실록에 대한 기초조사 자료^{3,11)}를 토대로 하여 전통 제본방법인 오침안정법으로 제조하였다(250×440mm 사이즈, 30매).

2.2 실험 방법

2.2.1 인공열화실험

ISO 5630-1에 의거하여 105℃ 조건에서 밀랍본시제품의 건식 인공열화를 15일, 30일, 60일, 90일 동안 실시하였다.

Table 1. Characteristics of a sheet constituting the beeswax-treated annal of King Sejong and duplicate copy

	Grammage (g/m ²)	Density (g/cm ³)	Thickness (mm)	weight of beeswax (g/m ²)	Coating method
King Sejong	114.70	0.77	0.150	≥ 53.38	coated both side
Duplicate copy	120.00	-	0.155	56.31	coated both side

2.2.2 열화특성 분석

밀랍본 제본시료의 위치별 광학적 열화특성을 비교 분석하기 위해 Fig. 1에서 보는 바와 같이 상부(Top), 중부(Middle)로 페이지를 구분하고, 각 페이지 또한 내부(Inner), 중심부(Center), 외부(Outer)로 구별하여 분석을 실시하였다.

(가) 색도 및 백색도 측정

물성 측정을 위한 각 시료들은 상대습도 50.0±2.0%, 온도 23.0±1.0℃로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리하였으며, KS M ISO 5631와 KS M ISO 2470에 의거하여 각각 색도와 백색도를 측정하였다 (Elrepho 070 model).

(나) 밀랍의 UV/Visible spectroscopy 분석

열화 시 발생하는 밀랍의 착색물질을 분석하기 위해 15, 30, 60, 90일 동안 건식 인공 열화시킨 밀랍본 시제품 내 밀랍의 UV/Visible 분광분석을 실시하였다. 각 제본부위별 밀랍지 시료 50 mg 씩 칭정한 후 5ml의 디클로로메탄(dichloromethane) 용매에 넣고 볼텍스로 교반하여 밀랍성분을 용해시키고, 질소미세농축기(MG- 2200, EYELA, Japan)로 질소가스(N2 gas)를 분사하여 디클로로메탄을 제거하여 밀랍만을 잔류시켰다. 이 밀랍시료를 디클로로메탄에 1:1로 용해시킨 후 0.2µm 필터에 여과시켜 UV/Visible spectrophotometer를 이용하여 UV/visible 흡광도를 측정하여 주었다. 또한 밀랍의 분해산물 중의 하나로 알려진 지방산 중 benzoic acid(230nm)와 cinnamic acid(279nm) 표준용

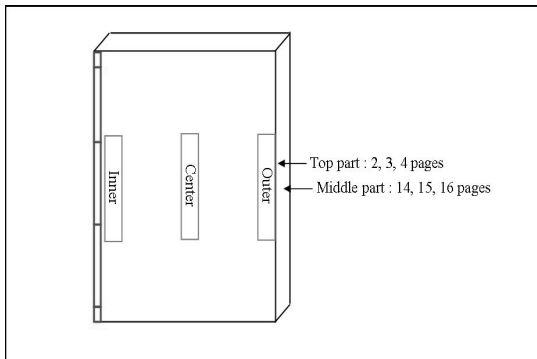


Fig. 1. The measured parts of optical properties of the duplicated beeswax-treated volumes before/after dry heating accelerated aging.

액을 농도별로 제조하여 UV/Visible spectrophotometer (photometric method) 분석을 통해 검량선을 작성한 후, 각 제본위치별 밀랍시료에 발생된 benzoic acid와 cinnamic acid를 정량분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제본부위별 밀랍본 시료의 색도 및 백색도 변화 비교분석

밀랍본 시제품의 제본부위별 광학적 열화 특성을 비교 분석하기 위해 건식 인공열화 후 제본시료의 각 위치 (Fig. 1)에 따른 색도 및 백색도를 비교 분석한 결과는 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같다. Fig. 2와 3에서 L* 값과 백색도는 열화 전 초기값(100%)에 대한 비율로 나타내었다.

건식 인공열화 후 색도를 측정할 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 L* 값의 변화율은 열화 초기에 상승하였다가 열화가 진행될수록 감소되는 경향을 나타냈다. 각 제본부위별 변화율을 살펴보면 60일까지는 상부(Top)의 열화율이 중부(Middle)보다 높게 나타났으나 90일 열화 후에는 거의 유사한 감소율을 나타냈다. 또한 페이지 부위별 결과를 살펴보면 상부(top)와 중부(middle) 페이지 모두 외부(Outer), 내부(Inner), 중심부(Center) 순으로 감소하여 주위환경과 접하는 밀랍본 바깥부분들의 L* 값 변화율이 보다 높은 것을 알 수 있었다.

a* 값은 상부(Top)의 경우 60일까지는 대부분 증가하다가 90일 후에는 소폭 감소되는 추세를 나타냈으며, 중부(Middle)는 열화가 진행됨에 따라 지속적으로 증가되었다. 페이지별 변화율을 살펴보면, 상부(Top)와 중부(Middle) 모두 외부(Outer)의 증가율이 가장 높게 나타났다.

또한 b* 값은 열화 초기에 감소되었다가 열화가 진행됨에 따라 증가되었다. 각 부위별 변화율을 비교해보면 각 제본부위별 열화율을 살펴보면 상부(Top)의 증가율이 중부(Middle)에 비해 조금 더 높았으며, 페이지별 열화율은 외부(Outer)가 가장 높게 나타나 열화환경과 직접적으로 접하는 밀랍본 바깥부분들의 광학적 변화율이 내부에 비해 높은 것으로 나타났다.

이와 같이 밀랍본 시제품의 건식 인공화 시, 열화초

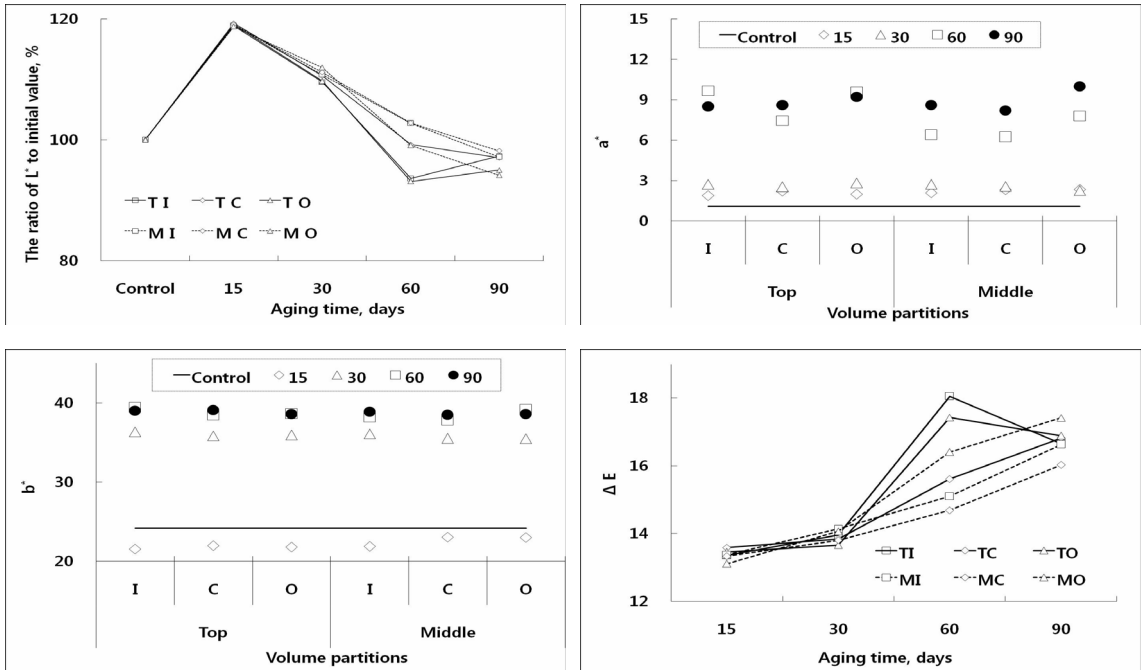


Fig. 2. The change of colormess of beeswax-treated volume according to different partitions during dry heating accelerated aging. (in this figure, L^* value is represented by the ratio to initial value (100%)).

기에는 L^* 값이 증가하고 a^* , b^* 값이 감소하여 밀랍지도 포된 황랍(yellow beeswax)의 착색물질 등 시료 내 착색물질들이 제거되는 현상을 나타냈으며, 이후 열화가 진행됨에 따라 L^* 값이 감소하고 a^* , b^* 값이 증가되어 광학적 열화에 의한 새로운 착색물질이 형성되는 것으로 나타났다. 특히 이러한 현상은 열화인자와 직접적으로 맞닿아 있는 밀랍본 외부에서 보다 두드러지게 나타났다.

건식 인공열화 시 밀랍본 시제품의 각 제본부위별 백색도는 L^* 값과 거의 유사한 경향을 나타내 열화초기에 증가되었다가 열화가 진행됨에 따라 감소하였으며, 상부(Top)의 감소율이 보다 높게 나타났다. 페이지별 감소율 역시 외부(Outer)의 열화율이 가장 높게 나타났다 (Fig. 3).

이러한 결과들로 보아 밀랍본 주변부에는 공기, 수분, 빛 등 주위 열화 인자들에 의한 광학적 열화가 주로 발생되는 것으로 보인다. 그러나 열화가 진행됨에 따라 밀랍본 내부 부분의 광학적 열화도 현저하게 발생되었다. 밀랍지의 경우 발수성을 가지고 있을 뿐만 아니라

공기 또한 투과될 수 없다. 그러므로 밀랍본 중심 부분은 공기, 수분, 빛 등의 외부 열화인자들로로부터 차단되기 때문에 이러한 중간 부분의 광학적 열화 기작은 외부 열화인자들과 직접적으로 접하고 있는 가장자리 부분

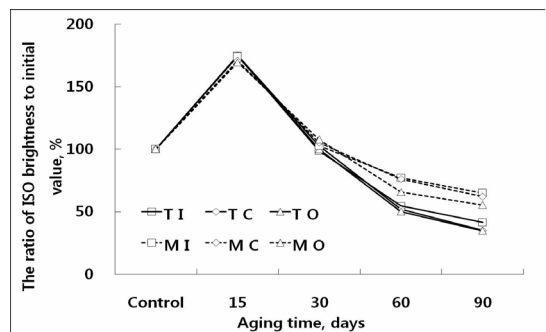


Fig. 3. The change of ISO brightness of beeswax-treated volume according to different partitions during dry heating accelerated aging. (in this figure, ISO brightness is represented by the ratio to initial value (100%)).

과는 다르게 발생될 것으로 사료된다. 빛, 산소, 온도, 습도 등은 종이의 광학적 열화를 일으키는 주요 인자들 로써 다양한 경로로 종이의 광학적 특성에 영향을 미칠 수 있다.¹²⁾ 그러므로 추후 산소와 수분이 기작하는 가장 자리 부분의 광학적 열화 기작과 접하지 않는 중간 부분의 광학적 열화 기작에 대한 비교 분석 실험이 필요할 것으로 사료된다.

3.2 제본부위별 열화된 밀랍의 UV/Visible spectroscopy 분석

3.2.1 열화된 밀랍의 UV/Visible 흡광도

건식 인공열화 시 밀랍본 시제품의 제본 부위에 따라 밀랍에 발생되는 착색물질들을 분석하기 위해 UV/Visible 분석을 실시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열화 전 밀랍지에서 추출된 밀랍의

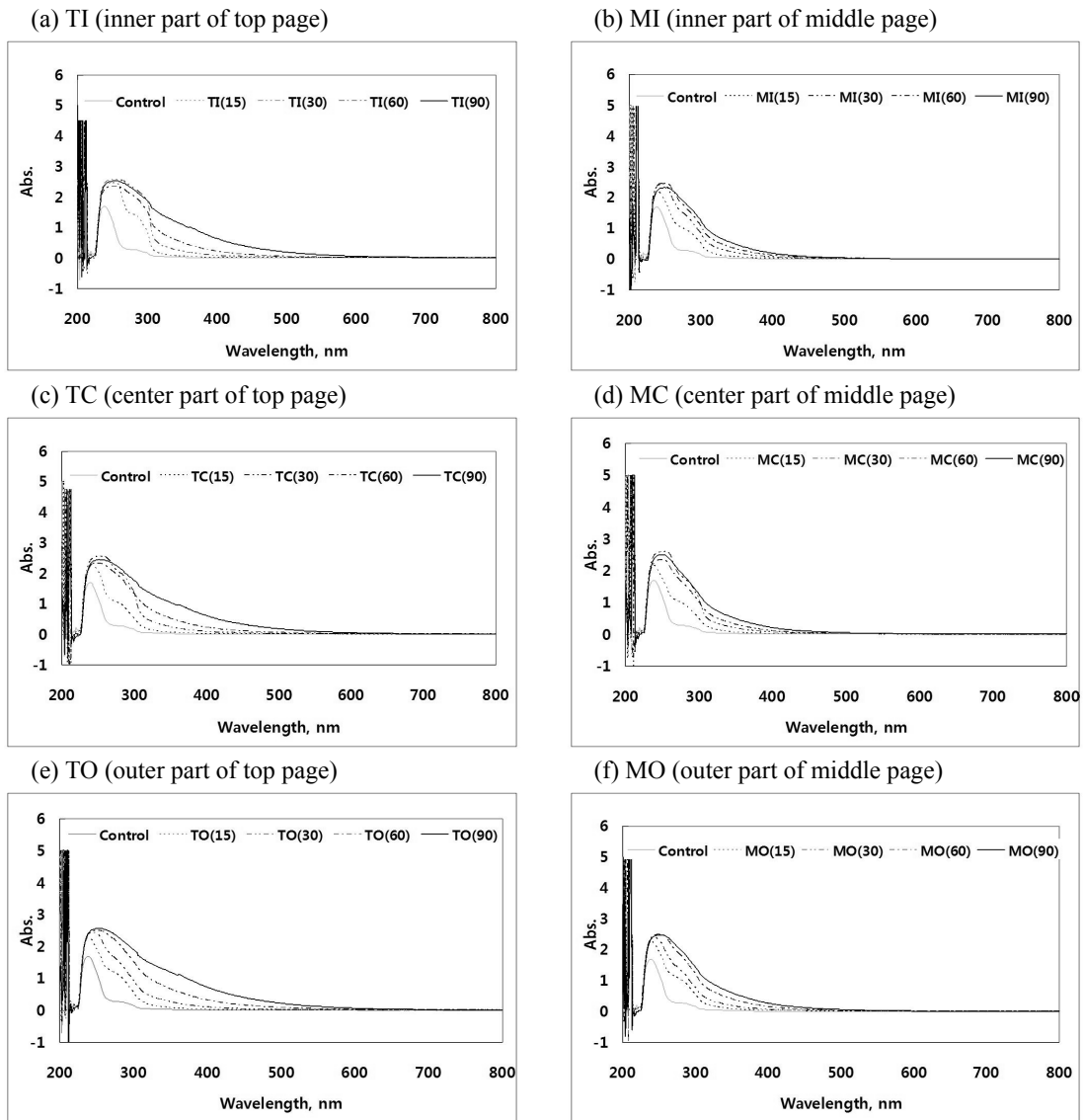


Fig. 4. The Change of UV/visible spectrums of the beeswax extracted from different portions of aged beeswax-treated volume during dry heating aging.

UV/Visible 스펙트럼을 보면 230nm와 279nm에서 주요 흡광도를 나타내는데, 이는 밀랍 내 존재하는 플라보노이드의 분해산물로 알려진 benzoic acid나 cinnamic acid¹³⁾의 흡광영역으로 열화 초기에는 이러한 두 지방산의 파장대인 200300 nm의 흡광도 피크가 증가되어 benzoic acid와 cinnamic acid 구조를 함유하고 있는 착색화합물이 생성됨을 나타냈다. 이후 열화가 진행될수록 스펙트럼의 파장이 오른쪽으로 이동되어 착색물질이 증가됨을 알 수 있었다. 또한 90일 열화 후 제분 부위별 착색물질 증가량을 비교 분석한 결과 중간부(middle page)보다 상부(top page)의 증가량이 높게 나타났으며, 내부(inner, center)보다 외부(outer)의 착색물질 생성량이 높게 나타났다(Fig. 5).

3.2.2 열화된 밀랍의 지방산 분석

위에서 언급한 바와 같이 건식 인공열화 초기에 benzoic acid(230nm) 및 cinnamic acid(279nm) 구조를 가지는 착색물질들이 생성되는데, 제분부위에 따른 두 지방산의 양을 측정하여 준 결과는 다음과 같다. Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 benzoic acid는 열화 초기 30일 동안에는 증가되었으나 30일 이후에는 거의 변화가 발생되지 않았다. Cinnamic acid는 열화가 진행됨에 따라 점차 증가되었다. 열화에 따른 제분 부위별 각 지방산의 생성량을 살펴보면 상부(top page)에서의 발생량이 중부(middle page)보다 높게 나타났으며, 특히 Cinnamic acid의 경우 그 편차가 크게 나타났다. 이러한 편차는 외부와 내부의 열화기작의 차이에 의한 것으

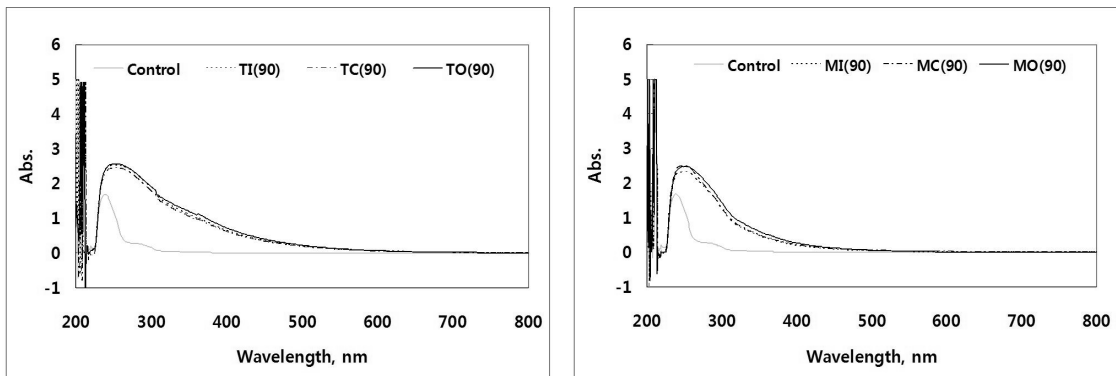


Fig. 5. The difference of UV/visible absorbance of the beeswax extracted from different portions of aged beeswax-treated volume after dry heating aging for 90 days. (Left; top page, Right; middle page).

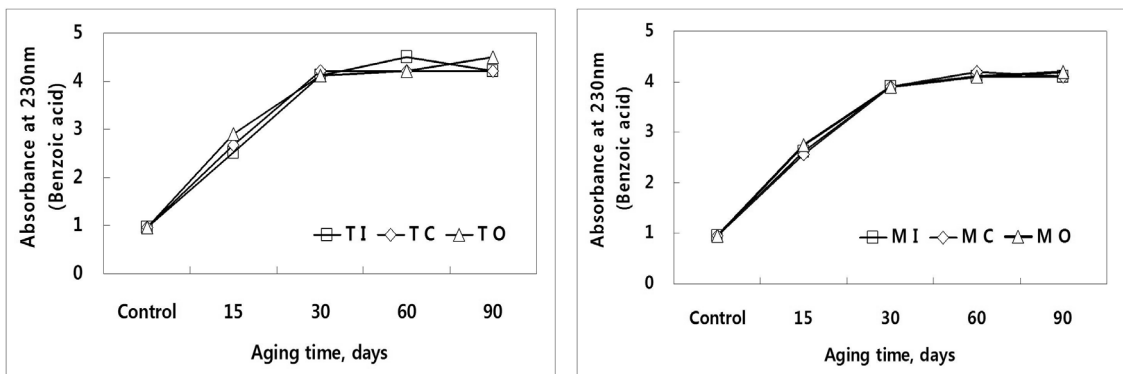


Fig. 6. The change of benzoic acid content in beeswax extracted from different portions of aged beeswax-treated volume during dry heating aging. (Absorption wavelength of benzoic acid; 230 nm).

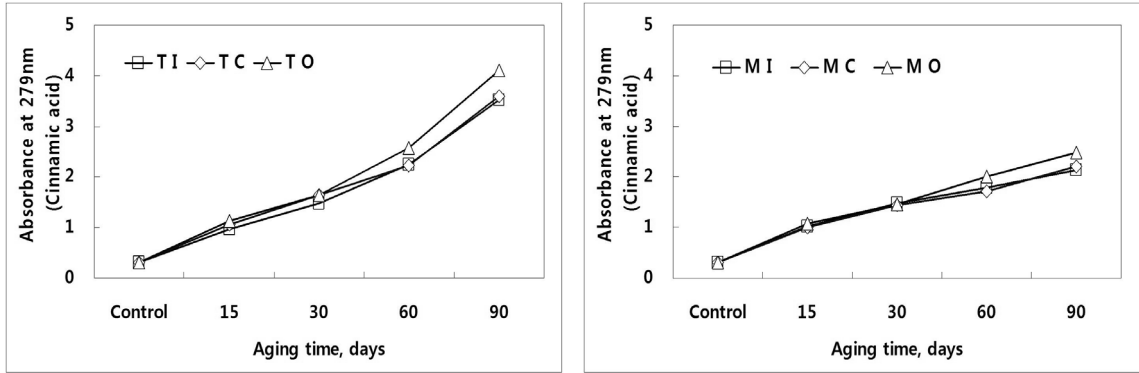


Fig. 7. The change of cinnamic acid content in beeswax extracted from different portions of aged beeswax-treated volume during dry heating aging. (Absorption wavelength of cinnamic acid; 279 nm).

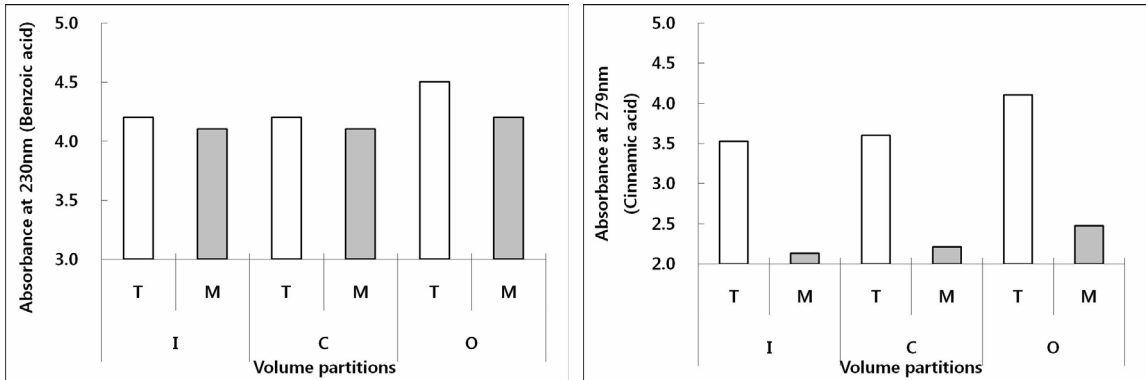


Fig. 8. The contents of benzoic acid (left) and cinnamic acid (right) in beeswax extracted from different portions of aged beeswax-treated volume after dry heating aging for 90days.

로 사료된다.

4. 결론

밀랍본 시제품의 제본 부위별 광학적 열화 특성을 비교분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

열화 전후 밀랍본 시제품의 색도 및 백색도 등을 분석한 결과, 열화 초기에는 밀랍이나 한지 내에 존재하는 착색물질들의 제거로 인해 일시적으로 L*값과 백색도가 증가되고 a*값과 b*값이 감소되어 바램현상이 발생되나 열화가 진행될수록 반대의 경향을 나타내 착색물질이 생성되는 것을 알 수 있었다. 제본 부위별 변화율을 비교분석한 결과, 주로 주위 환경과 접하는 상부(Top), 그리고 각 페이지의 가장자리 부분(Outer)에서

광학적인 열화가 발생되는 것을 알 수 있었다.

또한 건식 인공열화된 밀랍본 시제품의 제본부위별 밀랍의 UV/Visible 분석 결과 또한 색도 및 백색도 측정 결과와 마찬가지로 외부환경과 주로 접하는 가장자리 부분에서 광학적 열화가 발생되어지는 것으로 나타났다. 그러나 주위 환경과 접하지 않는 중간부분의 경우에도 상당한 색도 변화율을 나타냈다

또한 분해산물인 benzoic acid와 cinnamic acid의 생성량은 benzoic acid의 경우 열화 초기에 증가되다가 일정해졌으며, 반면에 cinnamic acid는 열화가 진행됨에 따라 점차 증가되었으며, 제본 부위별 생성량 또한 열화가 진행됨에 따라 증가하는 추세를 나타냈다.

이와 같은 결과들로 보아 밀랍본 시제품의 건식 인공 열화 시 광학적 열화는 내부 보다 외부에서 더 잘 발생

되는 것으로 보인다. 또한 내부에서도 상당한 광학적 열화가 진행되었는데, 밀랍의 발수성과 공기 차단성으로 볼 때 내부의 광학적 열화 인자 및 기작은 주위 환경 즉 공기, 빛, 수분 등이 열화 요인으로 주로 기작할 수 있는 외부와 서로 상이할 것으로 판단된다. 그러므로 추후 밀랍본 내부와 외부의 주요 광학적 열화인자와 기작에 대한 자세한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 보존복원 기술개발연구 중 「조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구」의 일환으로 진행되었습니다.

인용문헌

1. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 『조선왕조실록』 보존을 위한 기초조사연구 (1): 13, 서울대학교출판부, 서울 (2005).
2. 정소영, 이해윤, 정용재, 홍정기, 엄두성, 조선왕조실록 밀납본의 보존상태 조사, 보존과학연구 25: 119-132 (2004).
3. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀납본 복원기술 연구 결과보고서 (2006).
4. 조병목, 최태호, 김형진, 엄태진, 세종실록 원지의 섬유 분석 및 초지방법 규명을 위한 기초 연구, 한국펄프·종이공학회 추계학술발표논문집: 337-342(2006).
5. 엄태진, 김강재, 조병목, 세종실록에 처리된 밀납의 성상변화, 한국펄프·종이공학회 추계학술발표논문집: 1-6 (2007).
6. Seon-Hwa Jeong, So-Young Jeong, Jin-Ho Seo, The Study of Restoration Technique of Wax-Treated Volume for the Annals of the Joseon Dynasty(Ⅱ) - Evaluation of aging characteristics of Korean traditional paper, Hanji as the restoration material of the annals -, Journal of Korea TAPPI 40(2): 43-56 (2008).
7. Jin Ho Seo, Kyoung-Hwa Choi, Ji Hee Park, Yeong Seok Kang, Kyoung Dong Yoon, Evaluation of characteristics of wax-treated paper depending on coating methods, Journal of Korea TAPPI 41(2): 64-69 (2009).
8. 조성은, 김용태, 정소영, 조병목, 이종규, 종이변색균류의 배양적 특성 및 화학적 방법에 의한 변색제거, 한국펄프·종이공학회 추계학술발표논문집: 295-303 (2009).
9. Kyoung-Hwa Choi, Ji Hee Park, Yeong Seok Kang, Kyoung Dong Yoon, and Jung Hye Cho, The Biological Aging of Beeswax-treated Paper by the Fungi Isolated from the Beeswax-Treated Volume in the Annals of Joseon Dynasty- Analysis of Physical and Optical properties of Beeswax-treated paper -, International Forum on the Historical Consideration of Paper and Conservation, Restoration of Paper Cultural Heritage, September, Oral, Kookmin University, Seoul, Korea: 81-86 (2010).
10. 강영석, 서진호, Chamber System을 이용한 조선왕조실록의 미세유출가스 분석, 보존과학연구 31: 9-16 (2010).
11. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀납본 복원기술 연구 결과보고서 (2007).
12. William D. Major, The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperature, Doctor's dissertation, Doctor's Dissertation in The Institute of Paper Chemistry: 16-18, Appleton, Wisconsin (1958).
13. M. Regert, S. Colinart, L. Degrand, O. Decavallas, Chemical Alteration and Use of Beeswax Through Time: Accelerated Ageing Tests and Analysis of Archaeological Samples from Various Environmental Contexts, Archaeometry 43(4): 549 - 569 (2001)