

밀폐 및 배기조건에서 열화된 밀랍지의 열화특성 분석

강영석[†] · 양은정

접수일(2012년 11월 15일), 수정일(2012년 12월 10일), 채택일(2012년 12월 12일)

Characteristics of Beeswax-treated Hanji Aged by Closed and Ventilated Chamber

Yeong Seok Kang[†] and Eun Jeong Yang

Received November 15, 2012; Received in revised form December 10, 2012; Accepted December 12, 2012

ABSTRACT

Currently a variety of efforts to conserve and restore the injured the Annal of the Joseon Dynasty are continued and many studies about the aging pathway of the beeswax-treated volume have being progressed. In this study, two chambers were set up to assess the influence of VOCs(Volatile Organic Compounds) generated in process of beeswax deterioration. One chamber was closed and the other was continuously ventilated in order to remove the VOCs.

In results, the acid compounds of beeswax-treated Hanjis aged in closed chamber was more than that aged in ventilated chamber. The folding endurance of beeswax-treated Hanjis aged in closed chamber was lower than that aged in ventilated chamber. Accumulated acid compounds of beeswax-treated Hanji in closed chamber may cause accelerated aging and strength decrease.

In conclusion, accumulated acid compounds can accelerate the aging of beeswax-treated Hanji and cause the severe deterioration of inside of beeswax-treated volume. Therefore, to preserve more safely beeswax-treated volumes of the Annals of the Joseon Dynasty, it is essential that VOCs emitted from beeswax-treated volume are ventilated.

Keywords: *Beeswax-treated Hanji, closed and ventilated system, artificial aging, folding endurance, acid compounds, color difference*

• 국립문화재연구소(Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural heritage, 82 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-380, Korea)

† 주저자(corresponding author) : E-mail : yskang0420@gmail.com

1. 서론

조선왕조실록은 조선조 태조부터 철종까지 472년 간의 정치, 사회, 문화 전반을 기록하고 있는 역사기록물로, 국내에서는 1973년 국보 제151호로 지정되었으며, 1997년 10월에는 유네스코(UNESCO)에 세계기록유산으로 등재되어 세계적인 문화유산으로서 그 가치를 인정받는 귀중한 기록물이다.¹⁾

국립문화재연구소에서는 지난 1998년 1차 조사를 시작으로 조선왕조실록에 관한 상태조사 및 보존/복원을 위한 연구사업을 진행해 오고 있다. 태조실록에서 명조실록까지 614책을 대상으로 실시한 1차 상태조사 결과, 조사대상 중 487책이 밀랍본이고, 생지본은 139책임을 확인하였다.¹⁾ 국립문화재연구소에서 실시한 1차, 2차 상태조사(2003년) 및 서울대 규장각에서 실시한 연구 결과에 따르면 밀랍본 중 초기에 제작된 일부 밀랍본의 열화 상태가 심각한 것으로 보고되었다. 열화 상태가 심각한 것으로 보고된 초기 밀랍본은 밀랍 도포량이 비교적 많으며, 외부 환경에 노출되어 있는 부분보다 내부가 보다 심각하게 열화된 것으로 알려져 있다.^{1,2)}

밀랍은 복합고분자 물질로 긴 체인의 지방족 알코올과 지방산으로 이루어진 C40-C52의 팔미트계 모노에스테르가 주요 구성성분이며, 가수분해 및 산화반응에 의해 알데히드 및 저분자의 지방산을 생성하는 것으로 알려져 있다.^{3,4,5)} 국립문화재연구소에서 실시한 생지본과 밀랍본 시제품을 대상으로 한 인공열화 결과, 밀랍본 시제품에서 생지본에 비해 많은 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)이 검출되었으며, 검출된 VOCs 중 상당부분이 유기산을 비롯한 산화합물(acid compounds)인 것으로 나타났다.⁶⁾

본 연구에서는 밀랍의 열화과정에서 생성된 분해산물, 특히 산화합물이 밀랍지의 열화에 미치는 영향을 파악하기 위해 밀폐 및 배기 조건에서 밀랍지의 인공열화를 실시했으며, 이를 통해 밀랍지 및 밀랍본의 열화기작을 이해하고, 보다 안정적인 장기보관기술 개발을 위한 기초자료를 확보하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

국내의 한지 공방에서 전통적으로 제조된 이합도침지와 국내에서 생산된 밀랍을 이용해 밀랍지를 제조하였다. 44 cm × 50 cm 규격으로 재단한 한지에 자동도공장치를 이용하여 밀랍을 도포하였으며, 연구에 사용된 한지의 평량은 61±1 g/m², 밀랍의 도포량은 한지 평량 대비 90±2% 이었다.

2.2. 인공열화

자체 제작한 소형 챔버를 이용하여 밀폐 및 배기 조건에서 인공열화를 실시하였다. 항온항습기(TH-G, JEIO TECH, KR) 내부에 챔버를 설치한 후, 하나의 챔버는 inlet 및 outlet을 막아 밀폐조건을 만들고, 다른 하나의 챔버는 펌프를 이용해 일정한 유량(1000 ml/min)으로 공기를 유입 및 배출시켜 밀랍지의 열화시 발생하는 VOCs를 지속적으로 배출시켰다. 항온항습기의 온도는 105℃로 설정하였으며, 배기 챔버의 환기율은 시간당 3회였다(Fig. 1).

2.3. 열화특성 분석

2.3.1. VOCs 분석

자체 제작한 VOCs Sampling System(Fig. 2)과 열탈착장치(TDS, Thermal Desorption System)가 부착된 GC/MS를 이용하여 VOCs를 측정 분석하였다. 밀폐 및 배기 조건에서 일정 기간 동안 열화된 밀랍지 시료는 생성된 열화산물의 휘발을 방지하기 위해 열화 직후 밀봉하여 암실에 보관하였으며, 시료 채취 조건에서 열화산물의 방출량이 안정화 되도록 하기 위해 1일 동안 precondition 후 VOCs Sampling System을 이용하여 시료를 채취하였다. 시료 채취는 23℃, 50% RH 조건에

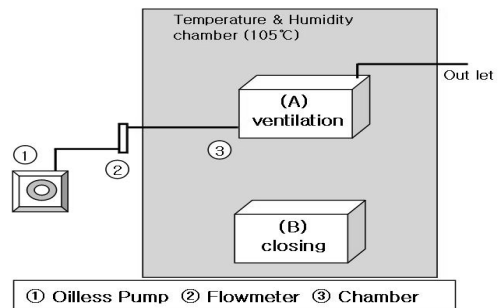


Fig. 1. The scheme of ventilation and closing systems.

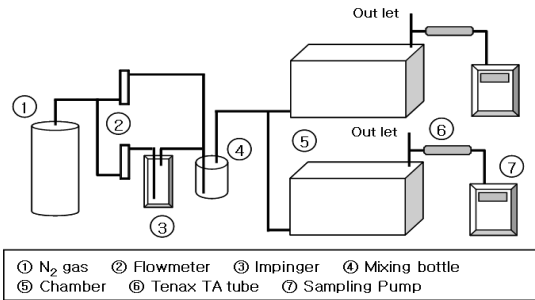


Fig. 2. The scheme of VOCs sampling system.

서 100 mL/min으로 50분 동안 sampling pump(MP-Σ 100, SIBATA, JP)와 Tenax TA tube를 이용하여 이루어졌다. Tenax TA tube에 흡착된 VOCs는 TDS(TDS-2, GERSTEL, GE)에서 탈착된 후, GC/MS(Agilent Technologies, 6890/5973, U.S.A)에서 분석되었다. Sampling 및 분석 조건은 Table 1과 같다. GC/MS 분석을 통해 얻은 크로마토그램에서 개별 peak의 spectrum을 분석하였으며, 이를 MS library(Wiley 7.0)와 비교하여 개별 VOCs를 동정하였다. 동정된 개별 VOCs 중 산화합물을 분류하고 각 화합물의 peak area를 산출하였다. 도출된 산화합물의 peak area를 바탕으로 각각의 열화 밀랍지로부터 방출되는 산화합물의 방출량을 비교분석하였다.

2.3.2. 광학적 특성

KS M ISO 5631에 의거해 색차를 측정하였다. 대상 시료를 23°C, 50% RH 조건에서 24hr 이상 조습처리한 후, ELREPHO(L&W, SE)를 이용하여 CIE L*a*b*를 측정하고 색차(ΔE)를 산출하였다. 색차는 열화 전 초기값(L*₀, a*₀, b*₀)과 열화 후 값(L*₁, a*₁, b*₁)을 이용하여 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L_1^*)^2 + (a_0^* - a_1^*)^2 + (b_0^* - b_1^*)^2} \quad [1]$$

2.3.3. 물리적 특성

KS M ISO 5626에 의거 하여 M.I.T 내절강도를 측정하였다. 시료는 23°C, 50% RH 조건으로 설정된 항온항습기(TH-G, JEIO TECH, KR) 내에서 24hr 이상 조습처리 하였으며, 동일한 항온항습기 내에 내절도 측정기(MIT-5, TOYOSEIKI, JP)를 설치한 후 내절도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화합물

밀랍지는 원지(한지)와 밀랍으로 구성된다. 밀랍은 한지에 비해 열화에 취약한 특성을 가지며, 열화 시 다량의 산, 알데히드, 알코올 등의 성분들을 생성한다.³⁻⁵⁾ 밀랍 및 한지의 주요 열화기작은 산을 촉매로한 가수분해로 알려져 있으며, 열화 초기에 생성된 다량의 산화합물은 밀랍지의 열화를 가속시킨다.³⁻⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 밀폐 및 배기조건에서 열화된 밀랍지를 대상으로 VOCs를 측정하고, 검출된 VOCs 중 밀랍지 열화에 영향을 미치는 가장 중요한 요인인 산화합물의 방출량을 분석하였다.

Fig. 3과 4는 각각 밀폐조건과 배기조건에서 열화된 밀랍지로부터 검출된 산화합물의 peak area를 나타낸다. 두 가지 조건 모두에서 hexanoic acid와 pentanoic acid가 가장 많이 검출되었으며, 대부분의 산화합물은 1일 열화 시료에서 많은 방출량을 보인 후 감소했다가 다시 서서히 증가되는 경향을 보였다. 특히 pentanoic

Table 1. Conditions of sampling and analysis

Sampling Conditions		Analysis Conditions	
Chamber size	20cm×35cm×22cm	Desorption temp.	200°C
Chamber material	Stainless Steel	Desorption time	5 min
Ventilation flow	350 mL/min	CIS temp.	-50°C to 200°C
Ventilation rate	1.0/hr	Column	DB-1
Adsorption material	Tenax TA	Oven temp.	
Sampling flow	100 mL/min	-	50°C 5 min
Sampling volume	5 L	4°C/min	250°C 5 min

acid, hexanoic acid, heptanoic acid의 경우 이러한 경향을 뚜렷하게 나타냈다.

밀랍지의 특성상 열화초기에는 밀랍의 열화가 우선적으로 발생하게 되므로, 1일 열화 시료의 많은 산화합물은 밀랍이 열화되면서 생성된 것으로 판단된다. 또한 2일 열화 시료에서 나타난 방출량의 감소는 초기에 열화될 수 있는 밀랍의 성분들이 대부분 열화되었음을 의미한다. 따라서 이후 산화합물의 방출량이 서서히 증가하는 것은 추가적인 원인, 즉, 밀랍의 초기 분해산물인 알데히드, 알코올 등의 2차 분해와 밀랍의 열화에 의해 생성된 산화물에 의한 한지 셀룰로오스의 산 가수분해 및 산화 때문인 것으로 판단된다.

밀랍지 열화에 미치는 산화합물의 영향을 파악하기 위해 밀폐 및 배기조건에서 열화된 밀랍지로부터 검출된 주요 산화합물의 방출량을 비교분석하였다. 검출된 산화합물 중 방출량이 많은 5가지 산화합물의 방출량을 합하여 각 시료의 산화합물 방출량을 산출한 결과

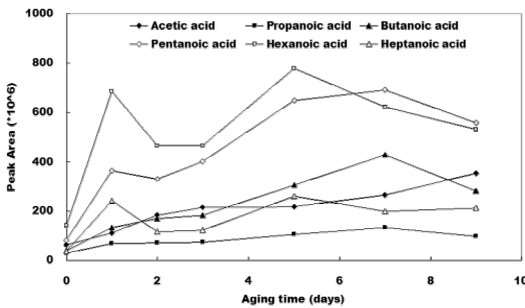


Fig. 3. Peak area of acid compounds detected in beeswax-treated Hanjis aged in closed chamber.

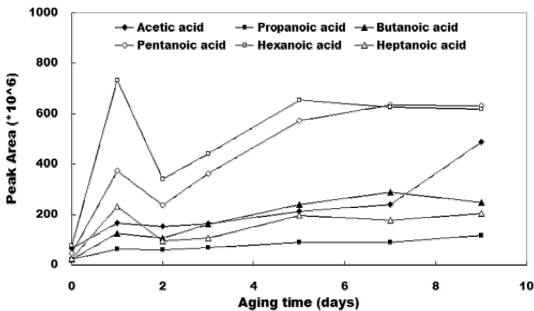


Fig. 4. Peak area of acid compounds detected in beeswax-treated Hanjis aged in ventilated chamber.

Fig. 5와 같이 나타났다. 전체적으로 밀폐조건에서 열화된 밀랍지로부터 방출되는 산화합물의 양이 배기조건에서 보다 많은 것으로 나타났으며, 이는 밀폐된 조건에서 생성된 산화합물이 배기되어 제거되지 못하고 지속적으로 축적되기 때문인 것으로 판단된다. 단, 1일 열화밀랍지의 경우 오히려 배기조건에서 열화된 밀랍지에서 보다 많은 산화합물 방출량을 나타냈는데, 이는 열화초기 지속적으로 산소가 공급되는 배기조건에서 밀랍의 열화가 보다 빠르게 진행되는 것에 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 6은 밀폐 및 배기 조건에 열화된 밀랍지로부터 검출된 formic acid의 방출량 변화를 나타낸다. Formic acid는 셀룰로오스의 산화 및 산수분해에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 열화 초기에는 두 조건 모두에서 formic acid가 검출되지 않았지만, 밀폐조건에서 열화된 밀랍지의 경우 열화 2일부터 검출되기 시작하여 검출량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 반면,

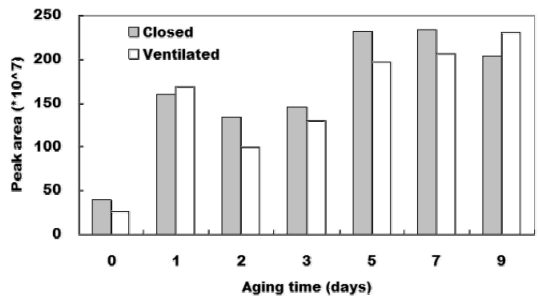


Fig. 5. Emissions of acid compounds detected in beeswax-treated papers aged in closed and ventilated chamber.

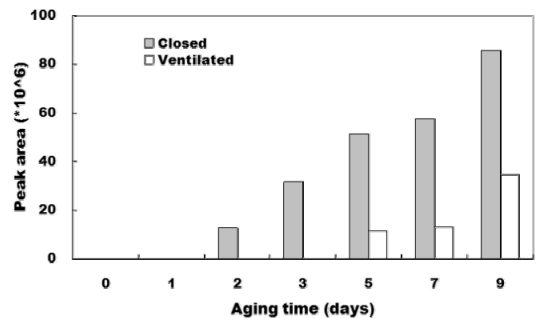


Fig. 6. Peak area of formic acid detected in beeswax-treated Hanjis aged in closed and ventilated chamber.

배기조건인 경우 열화 5일 시료부터 formic acid가 검출되었다. Formic acid의 이러한 방출량 변화를 통해 배기조건보다 밀폐조건에서 밀랍지의 열화가 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

3.2. 광학적 특성

Fig. 7은 밀폐조건 및 배기 조건에서 열화된 밀랍지의 색차값을 나타낸다. 두 종류의 밀랍지 모두 열화가 진행됨에 따라 색차값이 증가되었는데, 전체적으로 밀폐조건에서 열화된 밀랍지의 색차값이 배기 조건에서 열화된 밀랍지보다 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 열화 시 발생하는 휘발성 분해산물 특히 밀폐된 챔버 내에 축적된 산화합물 의해 밀랍지의 열화가 보다 빠르게 진행되었음을 의미한다.

3.3. 물리적 특성

Fig. 8은 밀폐 및 배기 시스템에 의해 열화된 밀랍지의 내절강도 측정 결과를 나타낸다. 열화가 진행됨에 따라 밀폐와 배기 조건에서 열화된 밀랍지 모두 내절강

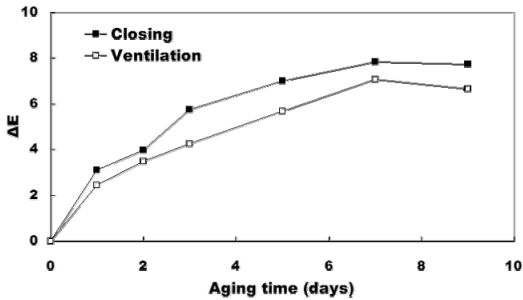


Fig. 7. Color differences of beeswax-treated papers aged in closed and ventilated chamber.

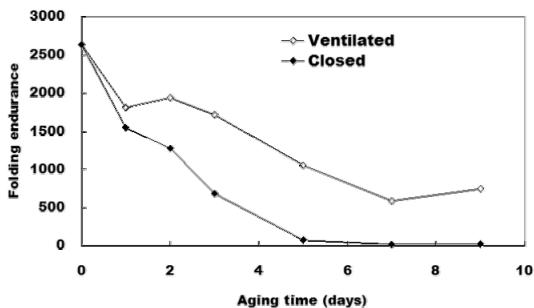


Fig. 8. The folding endurences of beeswax-treated papers aged in closed and ventilated chamber.

도가 강도가 감소되었으며, 특히 밀폐조건에서 열화된 밀랍지가 배기 조건의 밀랍지보다 빠르게 감소되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 VOCs 및 광학적 열화 특성과도 일치하는 것으로 축적된 산화합물에 의해 밀랍지의 열화가 촉진되었음을 의미한다.

4. 결론

밀폐 및 배기조건에 열화된 밀랍지의 산화합물을 분석한 결과, 밀폐조건에서 열화된 밀랍지에서 배기 조건의 밀랍지보다 많은 산화합물이 검출되었으며, 광학적 및 물리적 특성 분석 결과, 밀폐 조건에서 밀랍지의 열화가 보다 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 통해 밀폐조건에서는 밀랍의 열화에 의해 생성된 산화합물이 축적될 수 있으며, 축적된 산화합물에 의해 밀랍지의 열화가 촉진됨을 확인할 수 있었다.

밀랍의 경우 공기를 투과시키지 않는 기밀성(air tightness)을 가지고 있으므로, 밀랍본 내부는 밀폐조건과 유사한 환경으로 볼 수 있다. 그러므로 밀랍본의 열화 시 밀랍본 내부에는 산화합물이 축적될 수 있으며, 축적된 산화합물에 의해 밀랍본 내부의 열화가 외부에 비해 빠르게 진행될 수 있다.

따라서 밀랍본의 안정적인 보관 및 보존을 위해 밀랍본의 보관 장소는 반드시 환기시스템을 갖출 필요가 있으며, 특히 밀랍본의 내부에 열화 시 생성되는 산화합물이 축적되지 않도록 각 장을 모두 펼쳐 보관해야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소의 「조선왕조실록 밀랍본 복원기술연구」의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

- Jeong, S. Y., Lee, H. Y., Chung, Y. J., Hong, J. K., and Eom, D. S., Investigation of conservation state on the waxed volumes of Annals of the Joseon Dynasty, Conservation Studies 25:119-132 (2004).

2. Song, K. J., Shin, B. J., Park C. S., and Lee, I. S., Preliminary investigation to preserve the Annals of the Joseon Dynasty(1), Seoul National University Press, Seoul, pp. 195-235 (2005).
3. Regert, M., Colinart, S., Degrand, L., and Decavallas, O., 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).
4. Lattuari-Derieux, A., Egasse, C., Regert, M., Chung, Y. J., and Lavédrine, B., Characterization and degradation pathways of ancient Korean waxed papers, *J. Cultural Heritage* 10:422-427 (2009).
5. National Research Institute of Cultural heritage, The aging factors and mechanism of beeswax-treated volume for the annals of the Joseon Dynasty, Technical Report (2011).
6. Kang, Y. S., Choi, K. -H., Cho, J. H., Yang, E. J., and Jeong, H. Y., Characteristics of VOCs emitted from Hanji and Waxed volume according to artificial heat treatment, *The Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage, Proceedings of the 36th Conference of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage*:5-8 (2011).
7. Dupont, A. L., and Tétreault, J., Cellulose degradation in an acetic acid environment, *Stud. conserv.* 45(3): 201-210 (2000).