

해초류를 이용한 천연 바이오 접착제 개발 기반 연구

한원식 | 오승준* | 김영미** | 이유진** | 김예진** | 박민선** | 위광철***,¹
한서대학교 무기 재료 공정 및 응용 연구소, *(재)한국고고환경연구소 보존과학실,
한서대학교 문화재보존과학연구소, *한서대학교 문화재보존학과

Base Study Related with Development of Natural Bio-Adhesives Using Seaweeds

Won-Sik Han | Seung-Jun Oh* | Young-Mi kim** | You-Jin Lee**
Ye-Jin Kim** | Min-Seon Park** | Koang-Chul Wi***,¹

Laboratory for Applications and Fair of Inorganic material, Hanseo University, Seosan, 31962, Korea
*Conservation Science Division, Korean Institute for Archaeology & Environment, Sejong, 30019, Korea
**The Research center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 31962, Korea
***The Research of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 31962, Korea

¹Corresponding Author: kcwi@hanseo.ac.kr +82-41-660-1043

초록 종이 공예 및 한지 산업, 문화재 보존 등에 활용을 위한 천연 바이오 접착제를 개발하기 위해 해초류 중 갈조류, 홍조류의 복합 다당류를 추출하여 이를 접착 성분으로 사용하였다. 갈조류는 감태, 다시마, 대황, 미역, 홍조류는 도박, 우뚝가사리, 풀가사리, 후노리로 갈조류와 홍조류에 포함된 비수용성 Ca 착물 형태의 다당류를 수용성의 1 가 알칼리 금속이 포함된 수용성 다당류들로 변형하여 추출하고 알코올 침전을 이용하여 다당류만을 얻고자 하였다. 갈조류는 다시마의 접착 인장 강도가 21.58 kgf, 홍조류는 도박이 32.99 kgf를 나타내어 물풀(18.45 kgf)과 딱풀(20.45 kgf)로 알려진 고체풀의 접착력에 상회하는 결과를 나타내었다. 이 추출된 다당류들은 추출 환경에 따라서 추출 수율이 결정되었지만, 접착도에는 차이를 나타내지 않고 있어서 추출 환경이 아니라 생육 환경에 의해 다당류의 형태가 결정되어지는 것을 알 수 있었다. 추출 시에 단단계의 알코올 침전법을 사용함으로써 추출 과정에서 단백질 및 기타 다당류를 제외한 구성 성분들이 제거된 결과가 나타나서 곰팡이 배양이 되지 않는 안정적인 결과를 보이고 있었으며, 단순 용해에 의한 접착제 제작 후에도 곰팡이의 발생이 없어서 친환경 접착 재료로서의 사용이 가능한 결과를 나타내었다.

중심어: 천연 바이오 접착제, 해초, 홍조류, 갈조류, 접착 소재

ABSTRACT In this study, in a bid to develop natural bioadhesives for paper craft, the hanji industry, and preserving cultural assets, complex polysaccharides were extracted from brown and red algae and used as an ingredient in adhesives. Brown algae include sea trumpet, kelp, sea oak, and sea mustard, whereas red algae include *Pachymeniopsis elliptica* agar-agar weed, *Gloiopeltis tenax*, and *hunori*. The polysaccharides were extracted after transforming them from non-aqueous Ca complexes contained in each of the brown and red algae into water-soluble polysaccharides containing alkali metals with a solubility level of 1. and extracted Subsequently, only the polysaccharides were extracted using alcohol precipitation. The adhesion tensile strengths of kelp, a brown algae, and *Pachymeniopsis elliptica*, a red algae, were 21.58 and 32.99 kgf, respectively. They thus demonstrated better adhesion than that of solid glue products such as water plants (18.45 kgf)

and glue sticks (20.45 kgf). The extraction yield of these polysaccharides is supposed to be determined according to their extracted environments; however, no difference in adhesion strength was seen. Further, it was found that the shapes of polysaccharides were determined by their growing environment instead of extraction environment. Use of multi-step alcohol precipitation method during extraction enabled the removal of the constituents except protein and other polysaccharides, thereby demonstrating a stable outcome without cultivation of mold. Furthermore, there was no occurrence of mold even after production of the adhesives by the simple solution method, which demonstrates the adhesive's potential as an environment-friendly adhesive material.

Key Words: Natural bio-adhesive, Seaweeds, Red algae, Brown algae, Adhesion material

1. 서 론

접착제란 ‘물체와 물체의 표면을 부착시키는데 사용하는 물질’로 국제표준화기구에서는 ‘접착은 두 면이 화학적 또는 물리적인 힘, 또는 그 양자에 의해서 일체화되는 상태이고, 접착제는 접착에 의해 2개 이상의 물체를 일체화하는 것이 가능하게 하는 물질’로 정의하고 있으며(Oh *et al.*, 2008), 이러한 접착제는 성분에 따라 천연 접착제와 합성 접착제로 구분되어진다.

천연 접착제는 친환경 소재인 동물성 및 식물성 재료의 접착 성분을 이용하여 만든 것으로 평택 대추리에서 출토된 원삼국시대 대형 옹의 일부 접합 부분에서 옷이 발견되어 고대부터 식물성 접착 소재인 옷이 접착제로서 기물의 수리 복원에 사용되어 온 것이 확인되기도 하였다(Cho *et al.*, 2010). 또한 고문헌의 기록 중 『山林經濟』는 기와와 돌을 붙일 때 느릅나무 흰 껍질을 길게 풀처럼 짓찧어 사용했으며, 『閨閣叢書』는 사그릇, 질그릇을 달걀 흰자위에 백반 가루를 섞어 붙이거나, 역청 가루, 파의 즈 등을 접착제로 사용하였고, 『五洲書種博物攷辨』에서 깨진 질그릇을 느릅나무 흰 껍질의 즈음으로 오지그릇을 붙여 사용했던 기록 등이 남아 있다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014).

우리나라에서 전통적으로 사용되었던 천연 접착제는 크게 동물성과 식물성으로 구분할 수 있으며, 동물성은 아교, 어교 등이 있고, 식물성은 옷, 느릅나무, 황촉규, 송진 등과 같은 목초류, 참쌀, 대두 등의 곡물류, 미역, 다시마, 도박 등과 같은 해조류로 구분할 수 있다(Sim, 2006). 천연 접착제들은 나전 칠기나 활, 부채와 같은 공예품의 제작, 서화류의 배접 및 착색, 한지 제작, 사찰 벽화의 제작, 전통 미장 등 다양한 분야에서 사용되어져 왔으며, 이 중에서 종이 공예 및 한지 제작, 문화재 보존 분야에 많이 사용되고 있는

접착제는 전분풀, 아교, 해초풀 등이 있다(Park, 2013).

전분풀은 쌀이나 소맥분, 고구마 등에서 채취한 전분으로 물에 풀어 삭히는 방법이 있고, 끓여서 풀을 쏘 다음 삭히거나 삭힌 밀가루 풀을 쏘어 다시 오랜 기간 삭히는 경우도 있다(Jeong *et al.*, 1996). 작업자에 따라 다르지만 기온이 낮을 때 풀 위의 곰팡이를 걸러 내거나 물을 가는 곳도 있으나, 대개 7년 정도 지나면 풀에서 냄새도 줄고 곰팡이도 더 이상 발생되지 않는 유백색의 고풀을 얻어낼 수 있다(Cho and Bae, 2002). 이러한 고풀은 건조 후에도 작품이 딱딱해지지 않고 유연성을 가지고 있으며, 재처리 시 제거가 쉽다는 장점을 가지고 있지만 제작자에 따라 다르게 적용되는 풀 제작 방법과 오랜 시간 삭히는 작업이 이루어져야 하며, 주변 환경과 잘못된 방법으로 만들어질 경우 곰팡이가 발생하는 등의 단점을 가지고 있다.

아교는 부레풀과 함께 동물성 접착제로 가장 많이 사용되어지고 있으며, 젤라틴 접착제로 다양한 동물로부터 나온 콜라겐에서 유도되었다. 아교는 갖풀이라고도 하며, 동물의 가죽, 뼈, 근육 등에서 나오는 단백질 및 콜라겐을 물이나 산, 알칼리에 가열하여 제작한다(Park, 2013). 아교는 접착력이 우수하고 가역성이 좋지만 합성수지의 발달과 경제성, 작업성 등의 이유로 점차 줄어들고 있는 추세이고(National Research Institute of Cultural Heritage, 2016), 현재 국내에서 생산되는 아교는 찾아보기 힘들 정도이다.

해초풀은 홍조류인 도박, 우뚝가사리 등과 갈조류인 다시마, 미역, 대항 등이 있는데 그 가운데 접착력이 좋은 것은 홍조류인 도박과 우뚝가사리이며, 특히 도박은 당을 많이 함유하고 있어 접착력이 가장 좋아서 풀을 만드는데 주로 쓰는 해조류이다. 해초풀은 채취해 물에 씻고 햇볕에 말리고 두들겨주고 다시 건조 후 5~6시간 정도 약한 불에 끓여 사용하였으며(Kim, 2005), 바랜 정도에 따라 색의 정도가 다르며, 하얗게 되면 풀을 썬서 찌꺼기는 걸러내고 사용

하였다.

이렇게 만들어진 해초풀은 예로부터 주로 명주나 비단을 풀할 때 또는 한지를 만들 때 닥풀 대용으로 사용하기도 한다(Jeong, 1997). 또한 문화재 보존에 있어 해초풀은 안료의 박락방지용으로 사용되는데 처리 후 광택이나 얼룩을 남기지 않으며, 약 1% 정도의 저농도라도 상당한 점조성이 있어 접착성이 있기 때문에 안료 층의 두께가 얇을 경우 광택이나 얼룩을 거의 생기게 하지 않고 접착할 수 있는 장점이 있다(Lim, 2014). 뿐만 아니라 물에 잘 녹고 투명 균일한 용액이 되어 식물조직의 심부까지 잘 침투하여 옷감에 탄성을 주며 오염방지와 세척성도 향상되고(Kim, 1993), 문화재수리에 이용되고 있는 문화재수리표준품셈 및 표준시방서의 미장공사 항목에서 해초풀을 섞어 사용하도록 명시하고 있다(Moon, 2018). 그러나 재료의 종류 및 산지, 채취 일 등에 따라 특성이 틀리고 건조와 탈염과정 및 끓이는 시간 등 제작자와 방법에 따라 접착제의 균일함이 떨어질 수 있다. 또한 부패방지를 위해 해초풀을 끓인 후 1일 이상 두고 사용할 경우에 석회 가루를 뿌려주어야 하며, 이마저도 임시방편에 불과하여 사용상에 어려움이 따른다.

이와 같이 종이 공예 및 한지, 문화재 보존에 사용되고 있는 천연 소재 접착제는 친환경적이고 접착력과 가역성이



Figure 1. Gather seaweeds.



Figure 2. Gather Grateloupia elliptica Holmes.

우수하고 작업자의 안전성, 재료의 수급 안정성 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 풀을 사하는 과정, 재료의 건조 및 탈염 등의 전처리 과정이 길고, 배합 및 추출 방법이 정량화되어 있지 않으며, 원재료 및 배합 후 부패할 수 있다는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 식물성 접착 소재 중 하나인 해초풀을 이용해 종이 공예 및 한지, 문화재 보존 등에 적용 가능한 바이오 접착제를 개발을 목표로 갈조류 및 홍조류의 복합 다당류들을 추출하고 이를 통해 전처리 및 추출과정을 최적화할 수 있는 기반연구를 진행해보고자 한다. 또한 접착 인장 강도를 측정하고 합성 접착제와의 비교 분석을 통해 접착제로 사용 가능성을 확인하고, 곰팡이 배양 실험으로 장기간 보관이 용이하고 부패가 되지 않을 수 있으며, 분말화를 통해 제작과정 및 작업자에 따라 달라지는 품질과 성능에 대한 정량화 가능성을 타진해 보고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 추출재료 및 전처리

갈조류는 대항(울릉도), 다시마(기장), 미역(기장), 감태(제주도)를 사용하였으며, 홍조류는 도박(비금도), 풀가사리(비금도), 우뭇가사리(울릉도), 후노리(일본)를 사용하였다. 이 중에서 홍조류 도박과 풀가사리는 전라남도 신안군 비금도에서 8월 26, 27일 이틀에 걸쳐 직접 채취하고 건조하여 사용하였으며(Figure 1~3), 이외의 재료들은 산지에서 건조된 상태로 직접 구매하여 사용하였다. 채취 후 현장에서 바로 자연 건조하여 운반하였으며, 실내에서 추가적인 자연건조가 이루어져 수분을 완전히 제거해주었다.

해수 속에 함유되어 있는 염류를 제거하기 위한 작업으로 증류수를 이용한 희석법을 사용하였으며, 이는 주로 수질분석에 사용되는 것으로 시료에 물이나 용매를 가하여 농도를 낮추는 것이다. 즉, 오염물질의 농도를 낮추어서 영향이나 피해를 줄이는 목적 또는 처리가 가능한 농도범위로 조절하기 위해서 희석법을 사용한다. 8종의 건조된 해조류를 한 시간 마다 증류수를 교체하는 방법으로 진행하였을 때 가장 많은 양의 염도가 빠져나오는 것을 확인하였다. 이에 각각의 재료마다 증류수를 교환해주는 희석법을 적용하였고 염분을 측정하고 염도가 0%가 진행될 때 까지 진행하였으며 일반적으로 2-3시간 후 탈염 완료되어 공정상의 문제점은 나타나지 않았다.

2.2. 추출시약 및 기기

Na₂CO₃와 K₂CO₃는 Aldrich사(USA)의 시약을 사용하였고, 메탄올과 에탄올은 99.9%의 Samchun사(Korea)의 시약을 사용하였다. 용액 제조에 이용된 증류수는 1 차 증류하여 사용하였으며 이외의 모든 시약은 분석급 이상의 시약을 사용하였다. 추출에 사용된 반응기는 환류 냉각기와 온도 조절 센서가 삽입될 수 있는 2구 분리 반응 초자를 이용하였으며, 항온조제어기(MS-CB404, Misung Scientific, Korea)와 온도 조절기(TC-200P, M-TOP, Korea)를 이용하여 각각의 온도에서 가열 추출하였다. 집착도 측정은 푸시플(50 FGN, UINS, USA)과 전동 스탠드(K-MV-600N2, M-TECH, Japan)를 사용하였으며, 배양기는 JISICO사(Korea)의 BOD J01B02 모델을 사용하였다. 염도는 ATAGO사(Japan)의 PAL-03S 모델을 사용하여 측정하였다.

2.3. 해초 다량류 추출 및 집착 분말 제조

선택된 8종의 갈조류와 홍조류는 채취 후 자연 건조하였으며, 증류수에서 1시간 동안 탈염하여 염도가 0% 될 때까지 반복하여 염분을 제거하였다. 탈염 후 상온에서 자연 건조하였으며, 건조된 조체는 각 10 g씩 분취되어 50℃의 0.04% NaOH 수용액에서 1시간 동안 1차 전 처리 후, 상온에서 0.5% HCl 수용액에서 1 시간 동안 2 차 전 처리하였다. 이들은 각각의 Na₂CO₃와 K₂CO₃로 제조된 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%의 용액에서, 200 g, 400 g, 600 g, 800 g씩을 사용하여, 가열 온도 70℃, 80℃, 90℃, 100℃에서, 2, 3, 4, 5 시간 동안 각각 가열하면서 추출하였다. 추출된 고점도의 다량류 용액은 25℃ 이하로 냉각된 후 각각 3배, 4배, 5배,

10 g in 0.4 liter 0.04% NaOH solution. 55℃/1 hr
0.4 liter 0.5% HCl room temperature 1 hr
Heating in K ₂ CO ₃ solution
Ethanol addition, precipitation
Filtering with ethanol
Drying
Comminution

Figure 3. Extraction method from sea-grasses.

6배의 메탄올과 에탄올을 첨가하여 침전하였으며, 침전된 각 알진 용액들은 100 수와 40 수 면포를 이용하여 1 차 여과하였다. 여과된 추출물은 다시 800 mL의 해당 알코올을 이용하여 실험실용 분쇄기를 이용하여 분쇄하였으며 알코올 상에서 24 시간 동안 안정화 및 침전을 거친 후 pore size 2.7 μm의 여과지를 이용하여 감압 여과 하였다. 이를 40℃의 건조기상에 열풍 건조하였으며 완전 건조된 상태에서 같은 실험실용 분쇄기를 이용하여 분쇄하여 집착제 샘플로 사용하였다(Figure 3).

2.4. 곰팡이 배양

증류수 1 L에 39 g의 Potato dextrose agar를 가열 용해시킨 용액을 50℃에서 10% tartaric acid 용액을 이용하여 pH를 3.5로 조정하였다. 분쇄 건조된 1 g의 다량류 시료와 9 mL의 peptone 수를 falcon tube 내에서 혼합한 후 1 mL를 분취하여 살레에서 45℃로 유지된 멸균 배지 20 mL와 회전 혼합하였으며 이를 상온까지 응고하였다. 응고된 배지는 살레



Figure 4. Production of specimen.



Figure 5. Adhesion measurement.

를 뒤집어서 25°C의 배양기에서 최고 5일 이상 배양하였으며 24 시간 마다 곰팡이 수를 120 시간 동안 확인하였다.

2.5. 접착도의 측정

접착도 측정은 종이에 대한 접착도 시험 방법이 없는 관계로 KS G2105(2014) 사무용 풀 시험법을 변형 사용하였다. 4 × 6 cm의 평량 80 g의 일반 용지의 접착 반대편 한 면을 150 g 코팅지로 접합하였으며 코팅되지 않은 반대편 종이부를 8% 알진 용액을 80°C의 증류수로 제조하여 이를 바로 종이 접착제로 사용하였다. 접착된 종이 시편은 35°C의 건조기에서 24 시간 이상 건조하였으며 이의 양면을 제단하여 두 장이 3 cm씩 겹친 3 × 9 cm의 시편으로 제작하였으며 양쪽 미 접착부를 종이 지그로 압착 고정하여 인장 강도를 측정하였다(Figure 4, 5).

3. 결과 및 고찰

3.1. 해초 다당류 추출

갈조류의 알진은 알진산염의 총칭으로서 갈조의 세포막에 함유되어 있는 다당류 주성분이며 이를 문헌상으로 종합하여 볼 때, anhydro-1,4-β-D-mannuronic acid와 D-glucuronic acid가 β-1,4 결합으로 연결된 복합 다당류로 32,000에서 200,000의 분자량을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 이들은 매우 불규칙적이고 다양한 형태로 결합하고 있어 큰 분자량의 차이를 나타내는데 추출 조건의 상이함으로 나타나는 결과라기보다는 이 갈조류들의 생육 환경과 성장 온도 등의 생태적 특성으로 결정되는 것으로 보인다. 이들은 갈조류 내에서 대부분 Ca염으로 존재하여 물에 불용성으로 알려져 있으며 수소나 Mg과 같은 대부분의 알칼리 토류금속이 결합된 화합물도 역시 불용성이어서 이를 산성 용액 혹은 증류수에서 용출하기는 힘든 물질로 알려져 있다.

이를 용출하기 위해서는 Ca를 Na, K, Li, NH₄로 치환시켜 알진을 용출하게 되는데 그 치환체와 추출 공정에 따라서 수율에 큰 차이를 나타내며, 알칼리 금속들의 존재 하에서도 낮은 온도에서는 Ca를 치환하지 못하는 결과를 보이고 있었다. 이처럼 알진의 추출을 위해서는 생육된 바다의 온도에 비하여 비교적 높은 온도가 필요하며 1 가의 양이온이 존재할 때 추출이 가능하며 고온에서 추출제로 Na₂CO₃와 K₂CO₃를 사용할 수 있었고 이를 이용하여 갈조류 알진의 추출 수율을 비교할 수 있었다. 음이온으로는 HPO₄²⁻,

PO₄³⁻, F⁻, S₂O₃²⁻, IO₃⁻, Fe(CN)₆⁴⁻ 등이 광범위하게 사용될 수 있으나 추후 처리의 용이성으로 인하여 carbonate 음이온을 고정하여 선택하였다.

홍조류는 세포막에 함유되어 있는 다당류 주성분이 갈락탄으로 D-갈락토오스의 α(1번~3번)과 β(1번~4번) 교차 연결되어 있으며 일반식으로 [(D-galactose) - (3,6-anhydro-L-galactose)]_n 형태를 갖는 매우 불규칙적이고 다양한 결합 구조를 나타내고 있다. 특히 이중에서 갈락탄의 갈락토오스 잔기에 황산기가 결합하여 있는 카라기난 구조는 홍조류 중에서 도박의 주성분으로 알려져 있으며 이들은 황산기의 수와 위치에 따라 각기 kappa-, iota-, lambda-의 이성체를 가지는 복합 다당류로 알려져 있다.

이렇게 추출되는 홍조류 다당류의 형태나 분자량 역시 갈조류와 같이 추출되는 상태보다는 생육되는 환경과 성장 온도 등의 생태적 특성으로 추출 전부터 결정되는 것을 알 수 있다. 이들도 대부분이 갈조류의 알진과 같이 물에 불용성으로 알려져 있어서 알칼리 금속 양이온을 치환시켜 용출하게 되는데 추출 후 갈조류보다 매우 고점도의 용액으로 나타나며 추출물의 침전도가 갈조류의 알진 용액보다 낮고, 메탄올에서는 침전이 매우 미비하여 알코올의 탄소수가 늘어날수록 침전이 활발한 결과를 볼 수 있었다. 특히 갈조류와는 구별되는 점은 고온에서 추출제로 Na₂CO₃를 사용할 경우 K₂CO₃를 사용했을 때 보다 반 이하의 추출 상태를 나타내고 있었으며 음이온으로는 갈조류와 같이 HPO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, S₂O₃²⁻, IO₃⁻, Fe(CN)₆⁴⁻ 등이 광범위하게 사용될 수 있었으나 주로 양이온의 알칼리 양이온에 의하여 추출 상태가 결정되는 것을 알 수 있었다(Kim and Cheong, 1984).

본 네 종류의 갈조류는 탈염 후, 0.04%의 NaOH 수용액 50°C에서 1 시간 처리하여 흑갈색의 색소, Iodine, KI, Mannite 등을 1 차 제거하였으며 다시 0.5% HCl 수용액에서 1 시간 처리하여 Ca-Algin의 추후 추출이 용이하도록 H₂-Algin으로 전환하는 작업을 시행하였다. 이후 고온의 Na₂CO₃와 K₂CO₃ 수용액을 이용하여 Na₂-Algin과 K₂-Algin을 고점도의 수용액 상으로 추출하였다. 이렇게 추출된 고점도의 알진 용액은 용해도 차이를 이용하여 과량의 메틸알코올과 에틸알코올을 이용하여 침전하였으며 침전체의 여과 후에 이를 다시 해당 알코올로 처리하여 추출체 내에 존재하고 있는 단백질을 제거에 이용하였다.

홍조류도 탈염 후, 0.04%의 NaOH 수용액 50°C에서 1 시간 처리하여 붉은 색소, Iodine, KI 및 단량체들을 1차로

제거하였으며 다시 0.5% HCl 수용액에서 1시간 처리하여 추후 추출이 용이하도록 2차 작업을 시행하였다. 이후 고온의 K₂CO₃ 수용액을 이용하여 고점도의 수용액 상으로 추출하였으며 과량의 에틸알코올만을 이용하여 침전하였고 침전체의 filtering 후에 이를 다시 해당 알코올로 처리하여 추출체 내에 존재하고 있는 단백질 제거에 이용하였다 (Lee *et al.*, 2000).

3.2. 최적 추출 조건

추출 용액의 농도별, 용액의 사용량별, 추출 온도와 추출 시간 등의 추출 조건을 비교한 결과 조체로 갈조류인 감태 10 g을 사용한 경우, 0.5% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 80°C에서 4 시간 추출하였을 때 K₂-Algin의 수율이 최고 66.5%로 나타났으며 같은 조건에서 최적화된 Na₂-Algin의 32.0%에 비교하여 우수한 결과를 나타내었다. 대항 10 g을 이용한 경우, 1.5% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 100°C에서 4 시간 추출하였을 때 K₂-Algin의 수율이 최고 59.4%로 나타났으며 같은 조건에서 최적화된 Na₂-Algin의 33.6%에 비교하여 우수한 결과를 나타내었다. 미역 10 g을 이용한 경우, 0.5% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 100°C에서 4 시간 추출하였을 때 K₂-Algin의 수율이 최고 48.2%로 나타났으며 같은 조건에서 최적화된 Na₂-Algin의 25.8%에 비교하여 우수한 결과를 나타내었다. 다시마 10 g을 이용한 경우, 1.0% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 100°C에서 4 시간 추출하였을 때 K₂-Algin의 수율이 최고 54.9%로 나타났으며 같은 조건에서 최적화된 Na₂-Algin의 39.8%에 비교하여 우수한 결과를 나타내었다(Table 1).

같은 조건에서 추출된 고점도의 알긴 수용액을 메틸알코올과 에틸알코올로 침전시킬 때에는 두 침전 용액으로 사용된 알코올의 사용량이 4 배가 넘어가면서 수율에서 큰

차이를 보이지 않았으나 유해성의 문제로 인하여 에틸알코올을 선정하여 진행하였다. Table 1에 추출 후와 완전 건조와 분쇄가 이루어진 후의 상태를 나타내었다. 갈조류의 경우 1차 조제의 흑갈색 색소의 제거와 충분한 여과 과정에도 불구하고 황갈색의 색조를 나타내고 있었으며, 이들이 수용화 될 시에 더 색이 짙어지는 결과를 보이고 있어서 이를 이용하고자 할 경우, 추후 탈색과정이 필수로 이루어져야 할 것으로 보이지만 이 과정 혹은 강한 산성과 강한 알칼리성 용액에서 알진의 고분자 결합이 손상되는(β -elimination reaction) 결과도 나타낼 수 있어 이에 대한 충분한 해리 방지 과정이 필요할 것으로 보인다.

3.3. 곰팡이 발생도

이들은 알코올 상에서 분쇄되어 완전 건조된 후, Potato dextrose agar 배지 상에서 5일 이상 배양되었으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 네 종류의 추출-분쇄물들은 모두 곰팡이 배양이 이루어지지 않았으며 이를 미루어 볼 때, 3 차에 걸친 알코올 처리 과정에서 잔유 단백질이 제거된 결과로 볼 수 있었다. 제조된 알긴 접착제 용액의 경우도 30 일 이상의 시간이 지나도록 곰팡이의 배양은 발견할 수 없었다.

3.4. 접착력 평가

KS G2105(2014) 사무용 풀 시험법에 의거한 종이 접착제 접착 인장 강도 측정법의 경우 3 × 6 cm의 75 g 내지 80 g의 일반 용지를 이용하여 두 장의 용지가 3 cm씩 겹치도록 접착용 풀을 도포 건조한 후 이를 양방향에서 인장하여 접착부가 떨어지지 않는 정도를 접착력으로 인정하도록 하였으나, 본 네 종류의 알진의 경우 평량 100 g 종이 경우에

Table 1. Transference number and extraction method of brown algae

Brown algae	Ecklonia cava	Laminaria	Eisenia bicyclis	Undaria pinnatifida Suringar
K ₂ CO ₃ concentration	600 g	600 g	600 g	600 g
K ₂ CO ₃ usage	0.5%	1.0%	1.5%	0.5%
Extraction temperature	80°C	100°C	100°C	100°C
Extraction time	4 hrs	5 hrs	4 hrs	4 hrs
Yield (wt%)	66.5	55.3	59.4	48.2

Table 2. State after alcohol extraction and crushing



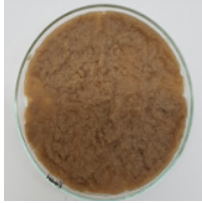


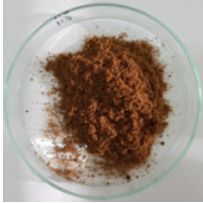

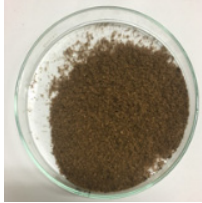
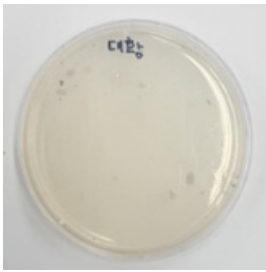
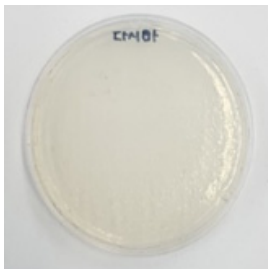
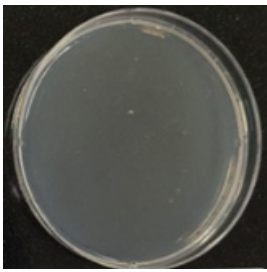
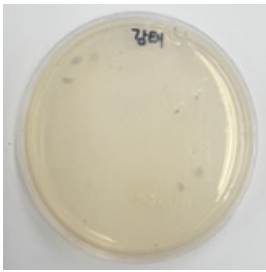
	Ecklonia cava	Laminaria	Eisenia bicyclis	Undaria pinnatifida Suringar
After extraction				
After dry and crushing				

Table 3. Condition after 120 hours of incubation on mold growth medium

Ecklonia cava	Laminaria	Eisenia bicyclis	Undaria pinnatifida Suringar
			

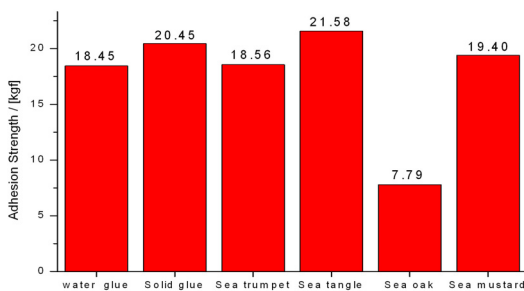


Figure 6. Adhesion strength of commercial paper and brown algae glue.

도 자체 인장 강도 이상의 접착도를 나타내는 관계로 이 측정법을 변형하여 사용하여야 하였다. 측정 샘플 종이의 양면 중 접착에 관여하지 않는 부분을 코팅하여 종이 자체의 인장 강도를 증가시켰으며 이후 코팅 반대부에 갈조류 접착

제를 도포하여 접착 인장 강도를 측정하였다.

이 인장 접착 강도의 결과 Figure 6에 나타내었다. 결과를 보면 시판되는 물품에 비하여 대항을 제외하고는 모두 우수한 접착도를 나타내었으며 딱풀로 알려진 고체풀에 비하여는 다시마가 더 우수한 접착 인장 강도를 나타내고 있었다. 이는 순수하게 증류수에 알긴 추출물만을 용해시킨 상태에서의 접착도를 나타낸 것으로 접착제 제조 시에 필히 추가되는 보습제 혹은 보조제들에 의해 그 측정치들의 변동은 있을 것으로 보인다.

3.5. 해초 추출물의 종합평가

홍조류는 추출 용액의 농도별, 용액의 사용량별, 추출 온도와 추출 시간 등의 추출 조건을 비교한 결과 조제로도 박 10 g을 사용한 경우, 2.0% K₂CO₃ 용액 400 g 사용하여

100℃에서 4시간 추출하였을 때, 수율이 최고 64.4%로 다른 조건들 보다 우수한 결과를 나타내었으며 우뚝가사리 10 g을 사용한 경우, 2.0% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 10 0℃에서 4 시간 추출하였을 때, 수율이 최고 53.8%로 다른 조건들 보다 우수한 결과를 나타내었다. 국산 풀가사리 10 g을 사용한 경우, 1.0% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 100℃에서 4시간 추출하였을 때, 수율이 최고 70.9%로 다른 조건들 보다 우수한 결과를 나타내었으며 일본산 풀가사리인 후노리 10 g을 이용한 경우, 0.5% K₂CO₃ 용액 600 g 사용하여 80℃에서 5시간 추출하였을 때 다른 조건들보다 우수한 결과를 나타내었다(Table 4).

같은 조건에서 추출된 고점도의 추출액을 메틸알코올을 이용하였을 때는 추출률이 네 종류 모두 21.0%, 19.4%, 21.5%, 18.5%로 침전율에서 큰 차이를 보이고 있었으며 에틸알코올의 사용량은 고점도 추출 용액의 용량에 4 배 이상이 사용되면 안정된 침전이 이루어졌다. Table 3에 추출 후와 완전 건조와 분쇄가 이루어진 후의 상태를 나타내었다. 갈조류와의 차이점은 1차 전처리의 효과만으로도 홍조류의 특성상 비교적 충분한 색소 제거가 일어나서 매우 밝은 색의 추출 결과를 나타내고 있었으나 역시 단순 용해에 의한 접착 용액 제조 시에는 분말 상태보다는 황색이 좀 더 짙게 나타나고 있었다.

이들은 알코올 상에서 분쇄되어 완전 건조된 후, Potato dextrose agar 배지 상에서 5일 이상 배양되었으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 네 종류의 추출-분쇄물들은 모두 곰팡이 배양이 이루어지지 않았으며 이를 미루어 볼 때, 3차에 걸친 알코올 처리 과정에서 잔유 단백질이 제거된 결과로 볼 수 있었다. 제조된 접착제 용액의 경우도 30 일 이상의 시간이 지나도록 곰팡이의 배양은 발견할 수 없었다.

접착 인장 강도의 측정은 갈조류에서와 같이 변형 KS G2105(2014) 사무용 풀 시험법에 의거하여 측정하였으며 이 인장 접착 강도의 결과 Figure 7에 나타내었다. 결과를 보면 시판되는 물풀과 고체풀에 비하여는 홍조류의 접착도는 더 우수하게 나타났으며 특히 도박의 경우 32.99 kgf의 접착 인장 강도를 나타내어 제일 우수한 결과를 나타내고 있었다. 이는 갈조류에서와 같이 순수하게 증류수에 알진 추출물만을 용해시킨 상태에서의 접착도를 나타낸 것으로 접착제 제조 시에 필히 추가되는 보습제 혹은 보조제들에 의해 그 측정치들 역시 변동은 있을 것으로 보인다.

또 갈조류와 홍조류의 추출 온도와 시간에 따른 접착도의 차이는 오차범위 (±2%) 내에서 나타나는 것으로 나타나는데, 이는 전술되었듯이 추출 상태에서 분자량이나 물리적 성상이 결정되는 것이 아니라 생육 환경과 생태적인 특성으로 인하여 이미 결정된 형태의 추출만으로 나타난 결과로 볼 수 있었다. 갈조류와 홍조류 차이는 있었지만 증류수 단순 용해로 접착제 제작 시 8% 이상에서는 접착도의 차이를 보이지 않았으나 10%가 넘어가면 사용성에 문제를 나타내는 것을 알 수 있었다.

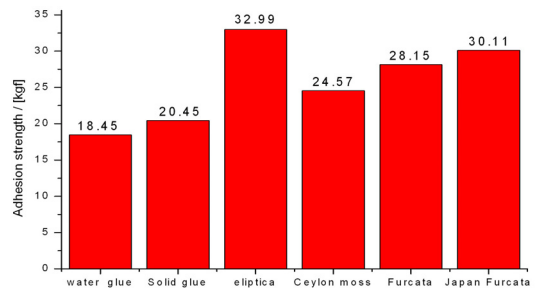


Figure 7. Adhesion strength of commercial paper and red algae glue.

Table 4. Transference number and extraction method of red algae

Red algae	Grateloupia elliptica Holmes	Gelidium amansii LAMOUROUX	Gloiopeltis tenax	Codium fragile
K ₂ CO ₃ concentration	400 g	600 g	600 g	600 g
K ₂ CO ₃ usage	2.0%	2.0%	1.0%	0.5%
Extraction temperature	100℃	100℃	100℃	80℃
Extraction time	4 hrs	4 hrs	4 hrs	5 hrs
Yield (wt%)	64.4	53.8	70.9	44.7

Table 5. State after alcohol extraction and crushing









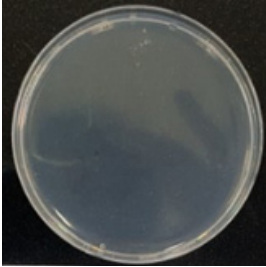
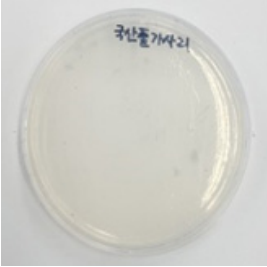
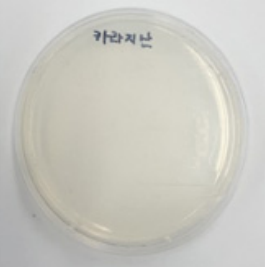
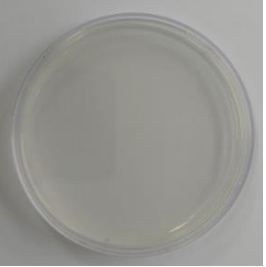
	Codium fragile	Gloiopeltis tenax	Grateloupia elliptica Holmes	Gelidium amansii LAMOUROUX
After extraction				
After dry and crushing				

Table 6. Condition after 120 hours of incubation on mold growth medium

Codium fragile	Gloiopeltis tenax	Grateloupia elliptica Holmes	Gelidium amansii LAMOUROUX
			

4. 결론

해조류를 이용한 천연 접착제는 원재료의 수급 장소와 시기, 작업자에 따라 전처리 및 배합, 추출 과정이 다르기에 따라 사용되어지는 피착제도 달라진다. 또한 천연 소재로 인해 장기간 노출 시 부패가 진행되어 사용할 수 없는 등의 단점이 있어 숙련된 사용자가 아니면 접착제로서의 사용이 어려웠다. 이에 본 연구에서는 해조류 중 갈조류를 이용해 접착성분을 추출하고 추출과정을 최적화 하고자 하였으며, 갈조류에서는 대항, 다시마, 미역, 감태를, 홍조류에서는 도박, 우뭇가사리, 풀가사리, 후노리를 이용하여 내부의 복합 다당류만을 추출하였으며 추출 분말을 단순 용해하는 작업을 통하여 종이 공예 및 한지, 문화재 보존 분야 접착제로서의 가능성을 확인하고 시판용 종이 합성 접

착제와의 물성 및 접착 특성을 비교하였다.

추출 용매로는 K_2CO_3 를, 침전 용매로는 Ethyl alcohol을 사용했을 때 우수하고 안정한 추출 수율과 결과물을 나타내었다. 갈조류에서는 다시마 다당류의 접착력이 가장 우수하여 21.58 kgf를 나타내었으며, 이의 추출 수율은 54.9%였다. 홍조류에는 도박 다당류의 접착력이 가장 우수하여 32.99 kgf를 나타내었으며 추출 수율은 64.4%를 나타내어 우수한 결과를 나타내었다. 홍조류의 경우 후노리, 풀가사리, 우뭇가사리의 접착 인장 강도가 각각 30.11 kgf, 28.15 kgf, 24.57 kgf를 나타내어 물풀과 딱풀의 종이에 대한 접착 인장 강도를 모두 넘어서는 결과를 나타내고 있었다.

갈조류와 홍조류 다당류들은 추출 온도나 추출 시간에 따라 수율의 차이는 크게 나타내었지만 접착도에서는 큰 차이를 보이고 있지 않아서 추출 환경보다는 조체의 생육

환경이 다당류의 형태를 결정하는 것으로 볼 수 있었다. 이들은 추후 첨가제가 포함되어질 경우 접착력의 변화가 있을 것으로는 보이지만 매우 안정한 접합면을 형성하여 균일한 접착력을 보여주었으며, 향후 접착력 증가를 위한 고기능성 부여 등의 추가적인 연구가 이루어진다면 보다 다양한 합성 접착제를 대체할 수 있는 바이오 접착제가 될 수 있을 것으로 판단된다.

또한 추출 후 분말화 작업을 통해 장기간 보관이 용이하고 정량화된 분말을 이용해 사용 목적에 맞게 농도를 조절할 수 있게 되었으며, 접착제 제조 후에도 곰팡이 배양이 이루어지지 않는 결과 확인하였다. 이는 천연 접착제의 부패를 방지할 수 있어 배합 후 사용성을 높일 수 있는 효과를 보여주어 안정한 친환경 접착제로서의 역할을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

그러나 해초풀은 아교나 어교, 전분풀 등 다른 천연 접착제에 비해 접착력이 상대적으로 약한 것으로 알려져 있어 접착력 증가, 내수성 향상 등의 고기능성 부가에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 판단되며, 이를 통해 현재 종이 공예 및 한지, 문화재 보존 분야에서 사용되어지고 천연 및 합성 접착제의 단점을 보완하고 대체 재료로서의 활용 가능성을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 2018년 문화기술연구개발(지정과제) 사업(과제 번호 R2018020045)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사합니다.

REFERENCES

- Cho, N.C., Kim, S.C., Kim, W.H. and Shin Y.S., 2010, A study on the bonding materials used for the great jar of the proto-three kingdoms period from Daechuri site, Pyeongtaek. *Journal of Conservation Science*, 26(4), 371-376. (in Korean with English abstract)
- Cho, Y.J. and Bae, J.Y., 2002, What is an Oriental painting. *Youlhwadang*, Paju, 224. (in Korean)
- Jeong, D.C., 1997, Traditional glue. *Chemworld*, 37, 40. (in Korean with English abstract)
- Jeong, D.C., You, C.Y., Hong, H.S. and Yun, Y.H., 1996, The research of traditional science and technology in Korea(IV). *National Science Museum Academic series*, 15, 99. (in Korean with English abstract)
- Kim, G.H. and Cheong, J.J., 1984, Optimum conditions for extracting alginic acid from *Undaria Pinnatifida* and amino acid composition of its extraction residue. *Korea Journal of Food Science and Technology*, 16(3), 336-340. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.W., 2005, A Study on the Techniqe of Korean Style Wall Plaster. Mater's thesis, Konkuk University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.Y., 1993, Cloth management. *GYOMOON*, Seoul, 217. (in Korean)
- Lee, S.H., Jun, W.J., Yu, K.W., Chun, H., Shin, D.H., Hong, B.S., Cho, H.Y. and Yang, H.C., 2000, Purification and characterization of sulfated polysaccharide isolated from hot water extract of *pachymeniopsis elliptica*. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 32(5), 1191-1197. (in Korean with English abstract)
- Lim, I.K., 2014, Functionality of *gloiopeltis tenax* used in the conservation of paintings and calligraphic works. Master's thesis, Myongji University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Moon, H.Y., 2018, Study on properties and manufacturing methods of soil mural's finishing layer depending on type and concentration of natural adhesive. Mater's thesis, Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo. (in Korean with English abstract)
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2014, Study on the adhesive properties of lacquer and glue. 12-17. (in Korean)
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2016, Adhesives for Conservation. 16-17. (in Korean)
- Oh, J.K., Lim, D.H., Kim, S.Y. and Kim, H.J., 2008, Environmental friendly adhesives using natural materials. *Journal of Adhesion and Interface*, 9(3), 34. (in Korean with English abstract)
- Park, S.Z., 2013, Adhesion characteristics of blended natural glues for the conservation of wooden objects. Master's thesis, Chungbuk National University, Cheongju. (in Korean with English abstract)
- Sim, Y.J., 2006, A study of glue properties according to composition. Mater's thesis, Hanseo University, Seosan. (in Korean with English abstract)