

# 세종실록에 처리된 밀랍의 성상변화

염태진, 김강재, 조병목<sup>1)</sup>

경북대학교 임산공학과, <sup>1)</sup>강원대학교 제지공학과

## Chemical Properties of Wax Treated Volume for the Annals of King Sejong

Department of wood science and Technology,  
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea  
[tjeom@knu.ac.kr](mailto:tjeom@knu.ac.kr)

<sup>1)</sup>Department of pulp and paper science and engineering,  
Kangwon National University, ChunCheon 200-701, Korea

### 1. 서 론

조선왕조실록은 국보 151호로 지정된 조선왕조 25대 472년간(1392-1863)의 역사적 사실을 기록한 사료의 UNESCO 세계문화유산으로 등재된 우리의 귀중한 기록 유물이다. 이 조선왕조실록은 총 1,229본으로 태조실록부터 명종실록까지의 614본 중 475본이 밀랍처리 되어있는 바 생지본과는 달리 밀랍본의 경우 경화 응고되어 지질이 균열되고 꺾이거나 고착되어 분리가 어려울 뿐 아니라 갈변, 또는 흑변 등이 발견됨은 물론 균류에 의한 실록의 부분 열화도 보고되고 있다. 이러한 밀랍본의 손상은 밀랍의 경화에 따른 종이의 유연성 감소, 산화에 의한 밀랍의 흑화 현상 때문일 것이라는 조사보고가 있다. 따라서 더 이상의 손상을 막고 손상된 밀랍본을 복원하기 위해서는 조선왕조실록 전반에 대한 체계적이고 과학적인 접근이 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서는 세종실록의 밀랍본 제조에 사용된 밀랍의 종류와 화학 특성을 파악하고자 여러 종류의 왁스 및 유지 화합물의 표품을 수집하여 IR-spectrum을 통한 관능기 분석, GPC를 통한 분자량 분포 변화 및 GLC 분석에 의한 밀랍의 구성 조성분을 비교 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2. 1. 재료

#### 2. 1. 1. 밀랍

문화재연구소에서 세종실록으로부터 수집하여 분양받은 밀랍 추정 물질 3종과 표품 wax 6종 및 천연 유지 4종을 공시재료로 하였다. 상세한 내용은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Label of each waxes ,oils and glues

Label	Sample name	Label	Sample name
154-4	154-4 wax	A	Bees wax, refined, yellow (Aldrich Co.)
		B	Bees wax, bleached, white (Aldrich Co.)
154-9	154-9 wax	C	Bees wax (Chung-san Co.)
		D	Carnauba wax
154-17	154-17 백화부	E	Candellila wax
		F	Japan Himeji wax
K	Glue of cowhide 1	G	suet (소기름)
		H	linseed oil (아마인유)
L	Glue of cowhide 2	I	tung oil (동유)
		J	Liquid paraffin (유동 paraffin)
M	Glue of buffalo	O	Korea beeswax (Bindolim Co.)
		X	125S Paraffin(Chung-san Co.)
N	Glue of rabbit	Y	135P Paraffin(Chung-san Co.)

#### 2. 1. 2. 용제

세종실록 밀랍본의 탈랍을 위한 기초연구 및 밀랍의 화학 조성 파악을 위한 GLC 분석용 용제의 선발을 위한 표품 wax의 용해도를 파악할 목적으로 Dichloromethane, Cyclohexane, Tetrahydrofuran, Chloroform의 네 가지를 사용하여 용해도 특성을 조사하였다.

### 2. 2. 방법

#### 2. 2. 1. 용해도 분석

각 시료에 대한 용제의 비율을 1mg : 1ml로 하여 시험관에 투입한 후 상온에서 24시간 방치하여 그 용해도를 분석하였다.

2. 2. 2. FT-IR spectrum

용제법 혹은 KBr법으로 조제된 표품 wax 시료를 FT-Infrared Spectrophotometer(Mattson Instruments, Galaxy 7020A)에 의해 spectrum을 측정하고 세종실록 밀랍본의 밀랍 처리된 부분 및 표지부의 IR spectrum은 시료를 손상하거나 파괴하지 않는 ATR-IR(NICOLET IR 200)에 의하여 측정하였다.

2. 2. 3. GPC 분석

밀랍의 분자량 분포를 측정하기 위하여 THF(Tetrahydrofuran)에 용해시켜 GPC(Waters, Alliance GPCV2000)의 용출 패턴을 분석하였다.

2. 2. 4. GLC 분석

각 시료를  $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 로 Cyclohexane과 혼합하여 감압 플라스크에 넣어 evaporator로 농축 건조시켰다. 농축된 시럽에  $50\mu\text{l}$ 의 BSTFA(N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)를 투입하여 30분 동안  $70^\circ\text{C}$ 의 water bath에 넣어 TMS화시켰다. 이렇게 TMS화 된 sample에 용제인 Cyclohexane을  $100\sim 200\mu\text{l}$ 정도 넣어 재용해 시켰다. 조제된 sample을 GLC(GC-14A, SHIMADZU)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 용해도 분석

GLC 분석을 위한 각 용제의 용해도 분석 결과는 Table 2와 같이 나타났다.

Table 2. Solubility analysis of samples

	Dichloromethane	Cyclohexane	Tetrahydrofuran	Chloroform
A	○	○	○	○
B	○	○	○	○
C	○	○	○	○
D	×	○	△	○
E	○	○	○	○
F	○	○	○	○
G	○	○	○	○
H	△	○	○	○
I	△	○	○	○
J	△	○	○	○

### 3. 2. FT-IR 분석

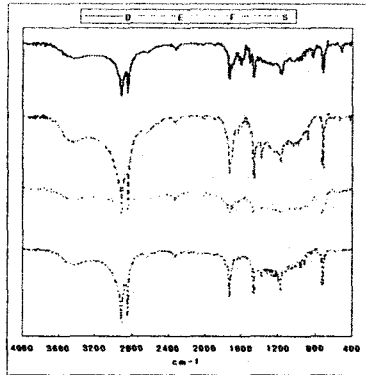
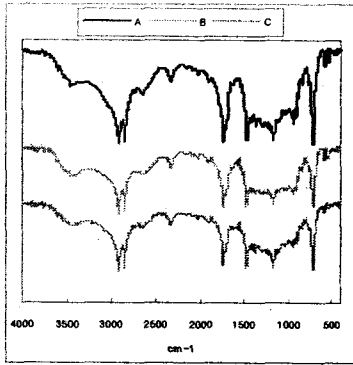


Fig. 1. FT-IR spectra of beeswaxes

Fig. 2. FT-IR spectra of rest waxes

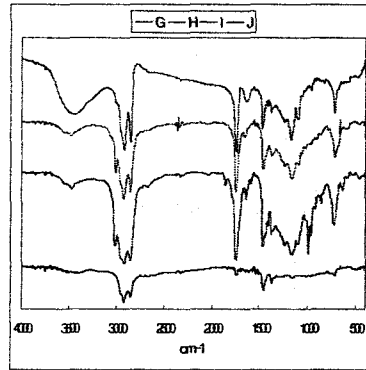
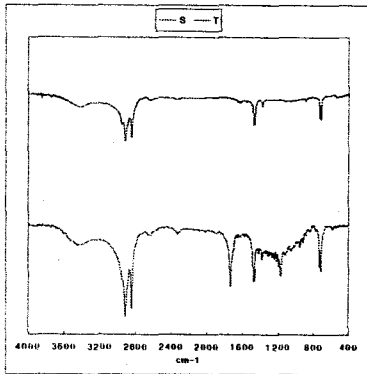


Fig. 3. FT-IR spectra of paraffins

Fig. 4. FT-IR spectra of oils

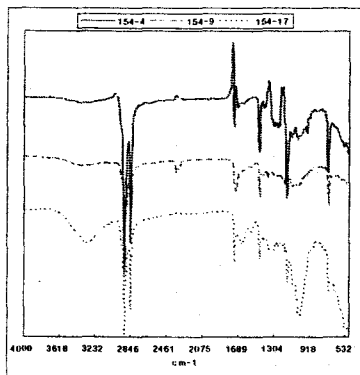


Fig. 5. FT-IR spectra of wax treated volume for the annals of the King Sejong

### 3. 3. GPC(Gel Permission Chromatography) 분석

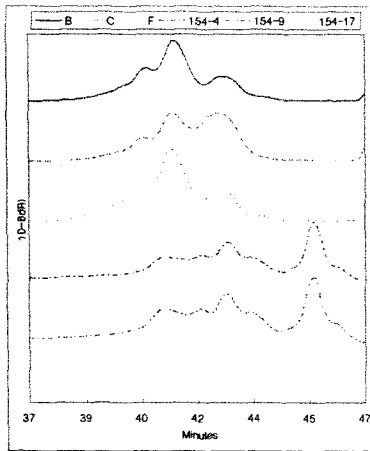


Fig. 6. GPC chromatograph of waxes

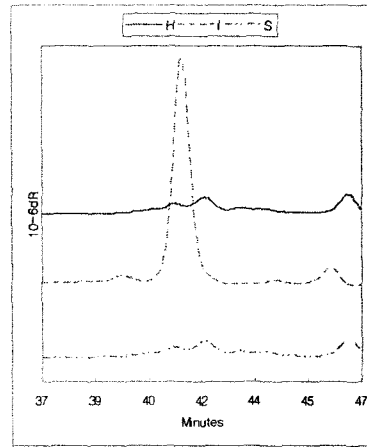


Fig. 7. GPC chromatograph of oils and beeswax

### 3. 4. GLC 분석

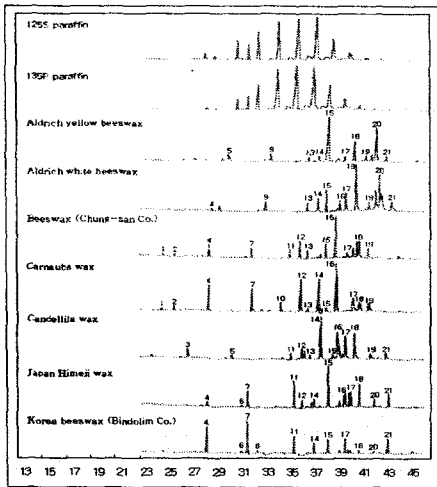


Fig. 8. GLC of waxes

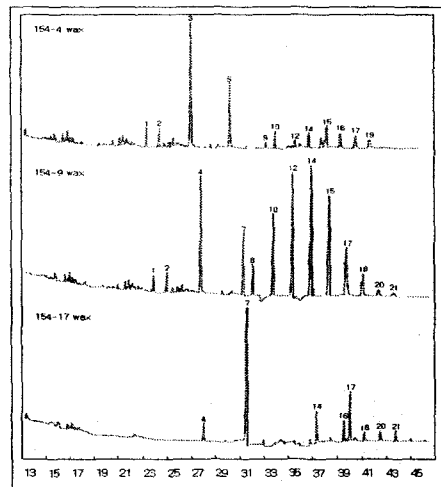


Fig. 9. GLC of wax treated volume for the annals of the King Sejong

#### 4. 결 론

1. FT-IR spectrum 결과는 세종실록 밀랍본은 일반 beeswax와 유사한 결과를 가져왔다. 하지만 154-17 백화부의 경우 3200-3500cm<sup>-1</sup>의 -OH기 유래의 흡수를 보이고 있어 타 시료보다 alcohol류를 많이 함유하고 있었다. 또한 1730cm<sup>-1</sup> 전후의 carbonyl기에 유래하는 피크도 상대적으로 강해진 것으로 보아 154-4나 154-9의 wax가 가수분해나 산화에 의해 백화된 것으로 볼 수 있다.
2. 세종실록 밀랍본은 표품 wax에 비하여 분자량 2950 대의 피크가 줄고 1000이하의 분자량이 많이 분포하는 것으로 보아 실록의 밀랍이 수백 년이 경과함에 따라 저분자화 되었기 때문이라는 것을 유도해 낼 수 있다.
3. 조세종실록에 처리된 밀랍시료의 GLC분석 크로마토그램을 확인한 결과 대체로 표품 beeswax와 유사한 피크 패턴을 보이고 있으나 15-23분 의 retention time에 작은 피크들을 보이고 있는 특징을 보이고 있다. 이는 밀랍 처리에 있어서 밀랍만을 사용한 것이 아니고 보다 저분자의 첨가제를 사용하였거나 밀랍처리에 있어서 작업 시대 및 시기별로도 조금씩은 상이한 밀랍이 사용 되었을 가능성을 추정케 한다. 밀랍의 백화 과정을 통하여 본 방법으로는 검출하기 어려운 성분으로 변화하였을 것으로 추측된다.

#### 참고문헌

1. M. Regert, J. Langlois, S. Colinart, Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures ; Journal of Chromatography A, 1091(2005) 124-136.
2. J. Peris-Vicente, J. V. Gimeno Adelantado, M. T. Doménech Carbó, Characterization of waxes used in pictorial artworks according to their relative amount of fatty acids and hydrocarbons by gas chromatography ; Journal of chromatography A, 1101(2006) 254-260
3. Yanhong Dong, Brian J. Steffenson, Chester J. Mirocha, Analysis of ergosterol in single kernel and ground grain by gas chromatography-mass spectrometry ; J. Agric. Food Chem., 54(2006) 4121-4125
4. I. Álvarez, F. Palos, A. M. Bermejo, P. Fernández, M. J. Tabernero, Simultaneous Determination of methadone, heroin, cocaine and their metabolites in urine by GC-MS ; Analytical Letters, 39(2006) 1393-1399