

CCOA와 FDAM marker를 이용한 조선왕조실록밀랍본 변색부 열화 평가

정명준*, 조병목**, Antje Potthast***

* 동국대학교 환경생태공학과, **강원대학교 제지공학과,

***Dept. of Chemistry, University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna

Analysis of Foxing on the Beewax-treated Annals of Joseon Dynasty by CCOA and FDAM

Myung Joon Jeong*, Byoung Muk Jo**, Antje Potthast***

* Dept. of Environmental and Ecological Engineering, Dongguk Univeristy

** Dept. of Pulp & Paper Science and Engineering, Kangwon National University

***Dept. of Chemistry, University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna

I. 서 론

유기물로 되어 있는 지류 문화재의 경우 시간의 경과에 따른 노화는 피할 수 없는 자연의 현상이다. 특히 지류 문화재의 경우 화학적·생물학적 인자에 의하여 다양한 변색이 발생되고 있다. 그러나 수많은 연구에도 불구하고 이러한 변색이 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 이러한 현상은 밀랍이 처리된 조선왕조실록 밀랍본에서도 예외가 아니다. 오히려 밀랍이 처리되지 않은 생지본의 경우 한지의 우수한 보존성으로 인하여 보존상태가 양호하지만 밀랍본에서는 갈변, 흑변, 적변, 백화 등의 변색이 발생되고 있다. 그러나 조선왕조실록 밀랍본의 변색 역시 아직까지 정확한 원인이 규명되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 조선왕조실록 밀랍본과 변색부의 열화 상태를 평가하기 위하여 CCOA (Carbazole-9-carboxylic acid [2-(2-Aminoxy-ethoxy) ethoxy]amide와 FDAM (9H-fluoren-2-yl-diazomethane)을 이용하여 원지 섬유의 카르보닐기와 카르복실기에 선택적 fluorescence labeling을 행한 후 절대분자량과 카르보닐기, 카르복실기를 정량하여 노화 상태를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

조선왕조실록 중 세종실록 밑랍본의 정상부와, 갈변, 적변, 백화부 그리고 성종실록 밑랍본의 정상부를 대상으로 실험을 하였으며, 그 내용을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. The *Annals of Joseon Dynasty* for analysis

Sample name	Name of the Annals	No. of volume	State of degradation	Printed year
154-114		114th	Good	1473
154-121		121th	Brown stain	1473
154-122		122th	Brown stain	1473
154-123-①	King	123th	Good	1473
154-123-②	Sejong	123th	Red stain	1473
154-84		84th	Poor	1473
154-88		88th	Brown stain	1473
154-98		98th	White spot	1473
150-30		30th	Good	1499
150-4	King Sungjeong	4th	Good	1499
150-42		42th	Good	1499
150-8		8th	Good	1499
150-93		93th	Good	1499

나. CCOA 및 FDAM 라벨링

Micro-destructive 방법으로 실록 원지의 분자량 및 카르보닐기 함량을 정량하기 위하여 그림 3-1과 같이 5mg 이하의 시료를 activation시킨 후 Zinc acetate buffer 하에서 CCOA를 이용하여 1주일간 라벨링 한 다음 세척 후 9% LiCl/DMAc에 용해시켰다.

시료의 카르복실기 함량을 평가하기 위하여 그림 2와 같은 방법으로 시료의 FDAM (9H-fluoren-2-yl-diazomethane) labelling을 행하였다.

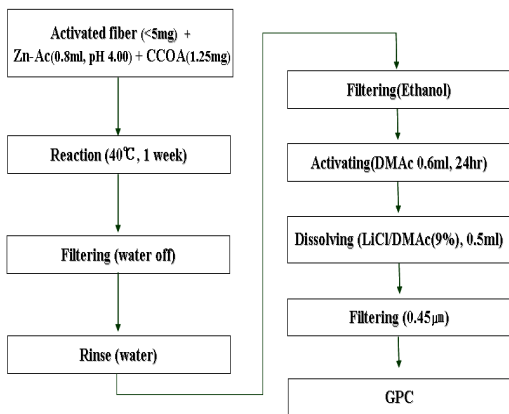


Fig. 1. The pre-treatment of samples for analysis of molecular weight and carbonyl group content

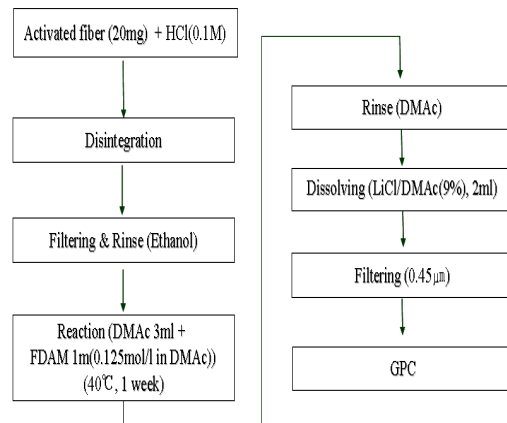


Fig. 2. The pre-treatment of samples for analysis of molecular weight and carboxyl group content

(2) GPC 분석

GPC(Dionex DG-2410)에 Fluorescence detector (TSP FL2000)와 MALLS (Multiple-angle laser light scattering) detector (Wyatt Dawn DSP) 및 RI (Refractive index) detector (Shodex RI-71)를 부착시켜 표3-2의 조건으로 용해된 시료의 분자량과 카르보닐기, 카르복실기를 정량하였다.

Table 2. The operating conditions of GPC analysis

Injection volume	100 μl
Run time	45 min.
Columns	PL gel mixed AALS, 20 μm ($\times 4$), 7.5 \times 300 mm
Flow rate	1.00 mL/min
Eluant	DMAc/LiCl (0.9%, w/v)

3. 결과 및 고찰

세종실록 밀랍분은 중량평균 분자량이 300-350 kg/mol, 성중실록 밀랍분은 200-230 kg/mol 범위에 주로 분포하였다. 이는 한지 원지와 비교시 각각 약 35%, 230% 이하에 해당되는 것으로 상당한 분자량 감소가 발생한 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 정상 밀랍분의 oxidation은 주로 250 kg/mol 이하에서 발생하였다.

변색이 발생되지 않았지만 손상된 시료에서는 134 kg/mol로 심각한 분자량 감소가 발

생하였으나 oxidation에 의한 영향은 별로 크지 않았다.

변색에 따른 분자량 분석 결과 갈변부는 중량평균분자량이 209 - 305 kg/mol의 넓은 범위에서 분포하였으며, 일부 갈변부는 카르보닐기 함량이 35.2 $\mu\text{mol/g}$ 으로 oxidation에 의한 상당한 노화가 수반되었다. 백화부의 경우 중량 평균 분자량이 280 kg/mol, 카르보닐기 함량이 26.1 $\mu\text{mol/g}$ 로 분자량 감소와 oxidation에 의한 노화가 진행되었다. 반면 적변부 섬유는 중량평균분자량이 389 kg/mol, 카르보닐기 함량이 4.1 $\mu\text{mol/g}$ 으로 적변에 의한 섬유의 추가적인 hydrolysis와 oxidation이 발생되지 않았다.

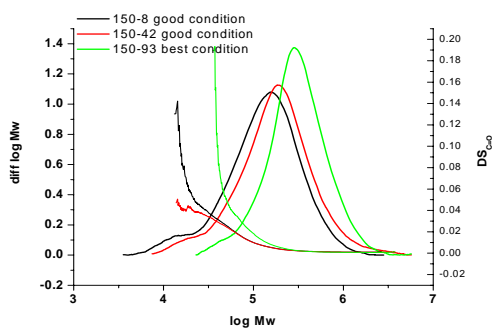


Fig. 3 Carboxyl DS and Differential MWD of the beewax-treated King Sungjong(good).

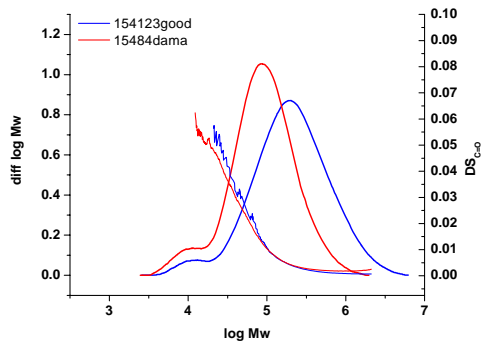


Fig. 4 Carbonyl DS and Differential MWD of the beewax-treated King Sejong(poor).

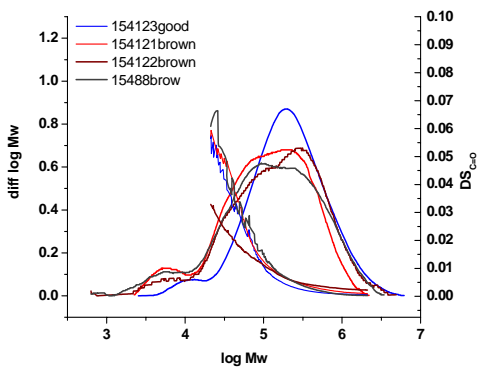


Fig. 5 Carbonyl DS and Differential MWD of the beewax-treated King Sejong (brown stain)

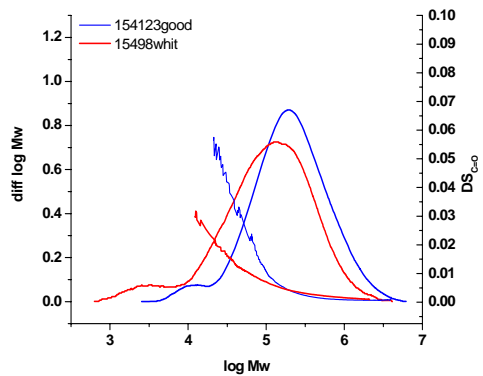


Fig. 6 Carbonyl DS and Differential MWD of the beewax-treated King Sejong (white spots)

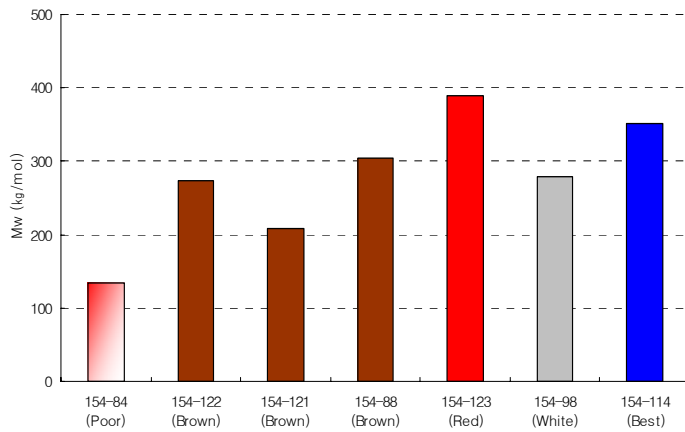


Fig. 7 Comparison of weight average molecular weight of the Annals according to type of foxing.

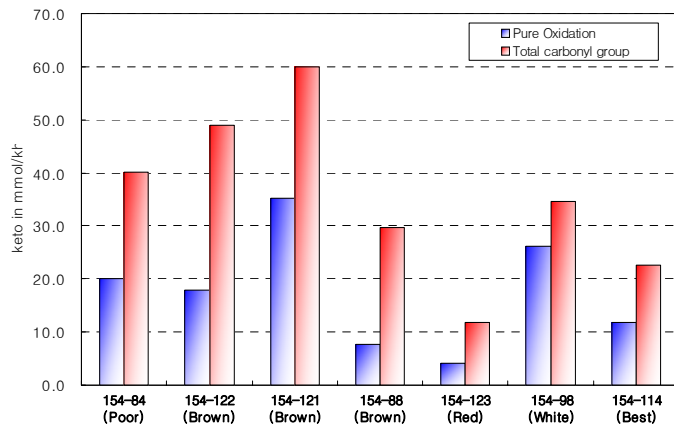


Fig. 8 Overall carbonyl content and pure oxidation of the Annals according to type of foxing.

4. 결 론

세종실록과 성종실록 밀랍본을 CCOA와 FDAM marker를 이용하여 카르보닐기와 카르복실기 그리고 분자량을 평가하였다. 세종실록과 성종실록 밀랍본 정상부는 약 30% 수준으로 분자량이 감소되었고 노화의 주 원인은 hydrolysis였다. 변색부의 경우 적변은 원지 섬유에 의한 hydrolysis와 oxidation에 영향을 주지 않았으나 갈변은 대상에 따라

심각한 oxidation과 hydrolysis 가 발생하였다. 백화의 경우 분자량 감소 영향이 크지 않았으나 oxidation에 의한 영향을 받아서 이후 심각한 분자량 감소 가능성을 가질 것으로 사료되었다.

사 사

분석에 도움을 주신 University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna의 Dr. Sonja Schiehser, Dr. Ute Henniges에게 감사드립니다.

본 연구는 국립문화재연구소 ‘조선왕조실록 밀랍본 복원 기술연구’ 사업 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 정소영 외, 조선왕조실록 밀랍본 보존상태 조사, 보존과학연구 제25집, 국립 문화재연구소 (2004)
2. 송기중 외, 조선왕조실록 보존을 위한 기초조사연구 (I), 서울대학교 한국학연구 총서 12, 서울대학교출판부 (2005)
3. 조병목 외, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 보고서 (06C001J·6C001Y), 국립문화재연구소 (2006)
4. J. Röhring, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, G. Ebner, H. Sixta, P. Kosma, *Biomacromolecules* Vol.3, 959-968 (2002)
5. J. Röhring, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, A. Borgards, H. Sixta, P. Kosma, *Biomacromolecules* Vol.3, 969-975 (2002)
6. A. Potthast, J. Röhring T. Rosenau, A. Borgards, H. Sixta, P. Kosma, *Biomacromolecules* Vol.4, 743-749 (2003)