

韓紙抄造用 粘液에 관한 研究

第一報. 느릅나무根粘液的 糖類檢索

孫 周 煥 · 任 齊 彬*

仁荷大學校 工科大學 · *全北大學校 工科大學
(1982년 3월 2일 수리)

Studies on the Mucilage for the Manufacture of Korean Hand-made Paper

Part I. Detection of Sugars in the Mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai Root

Joo-Hwan Sohn · Jei-Bin Im*

Inha University, Incheon, *Jeonbuk University, Jeonjoo, Korea

Abstract

The changes of hydrogen ion concentration, viscosity and free sugars in the water-soluble mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai root upon storage at 10°C were studied. Hydrogen ion concentration in the mucilage changed pH7→pH4→pH6 or 7. The viscosity of mucilage decreased very slowly. The mucilage contained glucose and galacturonic acid. The hydrolyzed products of mucilage consisted of rhamnose, mannose, galactose, arabinose, xylose, glucose and galacturonic acid.

緒 論

韓紙는 植物性 粘液를 韌皮纖維에 添加하여 製造되어 왔다. 現在 洋紙가 大量 生産되어 便利하게 使用되고 있으나 韓紙는 洋紙가 따르지 못하는 特徵을 가지고 있다. 美麗하고 強靱하여 永久性이 있고 藝術的인 美를 갖추었다고 表現할 수 있는 韓紙는 比단 이러한 觀點에서뿐만 아니라 옛을 그리는 人間의 鄉愁와 祖上들의 卓越한 業績에 대한 矜持에서도 반드시 再評價되어야 한다. 따라서 本研究는 韓紙의 製造技術을 科學的 領域에서 檢討하고자 하는 研究의 一環이다. 韓紙抄造用 植物性粘液으로는 옛부터 黃蜀葵根(*Abelmoschus manihot*, Medic) 粘液이 으뜸이라 생각하여 使用되어왔고 이

것의 物性を 비롯하여 抄紙過程에서의 作用메카니즘 등에 관하여는 比較的 많이 研究되어 몇가지 總說^{1~8)}이 알려져있고 當 研究室에서도 若干의 研究結果⁹⁾가 發表된바 있다. 그러나 여기에는 아직 充分히 糾明되지 못한 點이 있고 특히 粘性變化의 溫度에 대한 影響이 크기때문에 이와같은 性狀은 季節에 따라 抄紙過程에 不利하게 作用하는 要因의 하나가 될 수 있다. 더구나 이것은 一年生 植物이어서 根의 貯藏에 問題가 있고 方法에 따라서는 粘質物의 損失이 크다. 따라서 몇가지 水溶性高分子化合物의 利用을 試圖한 研究^{10~13)}가 있으나 韓紙가 가진 元來의 特性은 植物性 粘液를 使用하여 抄紙함으로써 잘 이루어지는 것이라 생각되고 있다.

느릅나무(*Ulmus Coreana*, Nakai)는 우리나라에 많이 分布되어 있는 多年生 植物로 이것의 釋

名은 零榆이고 外觀이 白色인것을 枳이라 稱하나 枳은 매우 稀有하고 白皮, 잎, 꽃등은 藥劑로 使用되는 것이라고 本草綱目에 記載되어 있다. 根의 外觀은 褐色이며 이것을 물속에 담궈두면 많은 粘液이 分泌되어 나온다. 이 粘液의 物性は 黃蜀葵根 粘液과 比較하여 安定하고 比較的 優秀한 抄紙用 粘液으로 使用할 수 있을것이라 豫測되나 이것에 대한 化學的 組成 및 抄紙作用에 關하여 系統的으로 檢討한 文獻은 아직 찾아볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 우선 이 粘液에 대한 基礎的 研究로 粘液 및 粘質物內의 糖類를 確認하고 더욱 粘液內 糖類의 經時的 變化를 追跡, 檢討하였다.

材料 및 方法

實驗材料 : 實驗材料는 1980年 10월에 採取한 全羅北道 完州郡產 느릅나무根과 黃蜀葵根을 3~5°C에서 保存하면서 使用하였다.

粘液의 採取方法

느릅나무根 粘液 A : 느릅나무根을 얼음으로 冷却한 물 少量으로 깨끗이 씻고 表皮를 잘 選別하여 約 1cm 크기로 切斷하고 이것 100g에 대하여 물 1500ml를 加하고 10°C에서 6時間 담궈둔 다음 손으로 주물러서 粘液을 分泌시켜서 얻었다.

느릅나무根 粘液 B : 위와같이 處理한 느릅나무根 表皮部 100g에 물 1500ml를 加하고 10°C에서 放置하여 24時間 經過마다 粘液을 각각 採取하였다.

黃蜀葵根 粘液 A : 느릅나무根과 같이 처리한 黃蜀葵根 表皮部를 잘 選別하여 約 1cm 크기로 切斷하고 이것 100g을 물 500ml에 담궈 10°C에서 손으로 주물러서 粘液을 分泌시켜 얻었다.

黃蜀葵根 粘液 B : 위와같이 處理한 黃蜀葵根 100g을 물 500ml에 담궈 느릅나무根 粘液 B를 얻는 方法과 同一하게하여 얻었다.

水素이온濃度の 測定 : 느릅나무根 粘液 A 및 黃蜀葵根 粘液 A에 대하여 이것을 각각 10°C에서 放置하고 24時間 經過마다 測定하였고 또 이들의 粘液 B에 대하여도 각각 採取後 即時 測定하였다.

粘度の 測定 : 느릅나무根 粘質物은 粘液 A를 脫脂綿上에 減壓下에서 거른 다음 여기에 同量의 acetone을 加하여 白色 沈澱物을 얻어 이것을 거르고 ether로 씻어 5°C에서 眞空乾燥하여 얻었다.

느릅나무根 粘液 A, 黃蜀葵根 粘液 A를 각각

10°C에서 放置하고 24時間 經過마다 粘度를 測定하였다. 또 느릅나무根 粘液 B에 대하여는 採取後 即時 測定하였다. 粘質物에 대하여는 이것을 10°C의 물에 溶解하여 粘液 A와 同一하게 處理하여 測定하였다. 粘度는 Ostwald점도계로 測定하고 Oguri의 近似式¹⁴⁾을 適用하여 相對粘度로 나타내었다.

粘液 및 粘質物의 全糖定量 : 느릅나무根 粘液 A와 粘質物을 물에 溶解하여 10°C에서 放置하고 24時間 經過마다 全遊離糖을 定量하고 느릅나무根 粘液 B에 대하여도 採取後 即時 全糖을 定量하였다. 糖의 定量은 Bertrand의 方法⁵⁾을 適用하였다.

糖類의 檢索 : 느릅나무根 粘液 A 및 B, 粘質物 그리고 이것들의 加水分解 生成物에 대하여 각각 糖類를 paper chromatography(PC)로 分析하였다.¹⁶⁾ 展開溶媒는 ethylacetate-pyridine-water(12 : 5 : 4v/v) 및 butanol-pyridine-water(2 : 2 : 1v/v)系 溶媒를 使用하여 20°C에서 16時間 上昇法으로 각각 展開시켰다. 檢出은 Trevelyan의 方法¹⁷⁾을 適用하였다. 糖類의 確認에 利用된 呈色 試藥은 Patridge의 phenol試藥,¹⁸⁾ Isherwood의 naphthoresorcinol試藥,¹⁹⁾ Patridge 및 Horrocks의 aniline hydrogenphthalate試藥,²⁰⁾ Chernik m-phenylenediamine試藥²¹⁾ 그리고 Hongh의 p-anisidine試藥²²⁾ 등을 使用하였다.

Uronic acid의 檢出 : Uronic acid의 檢出은 Tollens-Neuberg-Saneyoshi의 方法²³⁾을 併行하여 檢討하였다.

Ketose의 檢出 : Seliwanoff의 resorcinol反應²⁴⁾ 및 Pinoff의 α-naphthol反應²⁵⁾ 등을 行하여 檢討하였다.

粘液의 經時的 糖類의 檢索 : 느릅나무根을 느릅나무根 粘液 B를 얼음바와 같이 處理하여 30分 經過後 分泌된 粘液 그리고 24時間 經過마다 分泌된 粘液에 대하여 각각 1時間後 糖類를 각각 分析하여 檢討하였다. 또 이와같이 採取한 각각의 粘液을 20 ml씩 取하여 10°C에서 放置하고 이들에 대하여도 24時間 經過마다 위에서와 同一한 方法으로 糖類를 分析하여 檢討하였다.

粘液, 粘質物 및 이들의 加水分解 : 느릅나무根 表皮部를 Fig. 1에 一括하여 表示한바와 같이 系統的으로 處理하여 分析用 試料를 調製하여 각각에 대한 糖類를 分析하여 檢討하였다.

느릅나무根을 얼음으로 冷却한 물 少量으로 되도록 깨끗이 씻고 表皮部를 잘 選別하여 約 1cm

Epidermis of *Ulmus Coreana*, Nakai Root

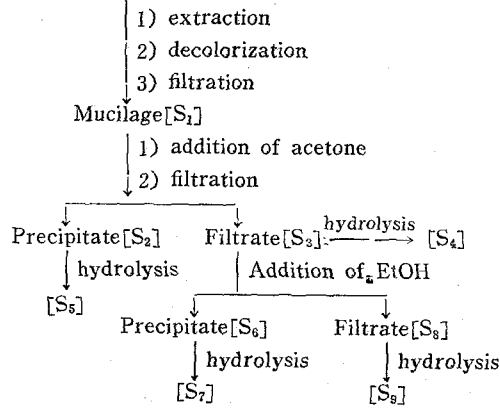


Fig. 1. Scheme of preparation of sample for analysis of mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai root

크기로 切斷하여 이것 30g을 물 450ml에 담겨 10°C에서 손으로 20分間 주물려서 粘液을 分泌시켜 脫脂綿上에 吸引하여 거르고 活性炭 處理한 다음 거름종이를 使用하여 걸러서 이것 2ml을 試料[S₁]로 하였다. 試料[S₁]을 얻고 남은 粘液에 同量의 acetone을 加하여 얻은 沈澱物을 無水 ethanol, ether의 順으로 씻고 眞空乾燥하여 이것 0.5g을 물 5ml에 溶解하여 試料[S₂]로 하였다. 다음 이 沈澱物 2.5g을 取하여 여기에 10% 黃酸 30ml를 加하고 5時間 加水分解한 다음 炭酸칼슘으로 一旦 中和하고 炭酸바륨으로 處理하였다. 이것을 거르고 amberlite IR-120 및 IRA-410으로 處理하여 試料[S₃]를 얻었다. 沈澱物을 걸러내고 얻은 거른액은 되도록 低溫에서 10mmHg 減壓下에 濃縮하여 約 50ml容量이 되게하고 이 液 2ml를 取하여 試料[S₅]로 하였다. 또 이것 20ml에 10% 黃酸 30ml를 加하여 5時間 加水分解하고 炭酸칼슘으로 一旦 中和한 다음 炭酸바륨으로 處理하고 걸러서 amberlite IR-120 및 IRA-410으로 處理하여 試料[S₄]를 얻었다. 이것을 얻고 나머지 거른액은 4日間 10°C에서 放置하여도 沈澱이 生成하지 아니한다. 이 液에 2倍量의 無水 ethanol을 加하면 白色 沈澱이 生成한다. 이 沈澱을 걸러서 이것 0.5g을 물 5ml에 溶解하여 試料[S₆]를 얻고 거른액을 試料[S₈]로 하였다. 여기서 나머지 沈澱과 거른액의 一部를 위에서 試料[S₅] 및 [S₄]를 얻은바와 同一하게 處理하여 試料[S₇] 및 試料[S₉]等을 얻었다. 이와같이하여 얻은 試料[S₁]에서 [S₉]까지의 試料에 대하여 각각의 糖類를 分離, 同定 및 確認

하였다.

結果 및 考察

粘液의 pH 變化

느릅나무根 및 黃蜀葵根 粘液 A 및 粘液 B의 水素이온 濃度 測定結果는 Fig.2 및 3와 같다. Fig. 2에서 보면 이들 粘液은 모두 처음에는 中性이고 經時的 變化傾向에는 顯著한 差異를 찾아볼 수 없고 初期에 一旦 酸性側으로 變化하고 다음에는 漸次로 中性에 가까와지는바와 같은 同一한 傾向이 觀察되었으나 黃蜀葵根 粘液 A는 第7日에 pH 8이 되어 그 다음에는 一定하고, 느릅나무根 粘液 A는 pH 6이 되어 一定하다. 그러나 이들 根을 물속에 담겨둔 狀態에서 經時的으로 採取한 粘液 B에서의 結果인 Fig. 3에서 보면 初期에는 粘液 A와 同一하게 一旦 酸性側으로 變化되고 다음에는 漸次로 中性에 가까와지는 傾向이나 느릅나무根 粘液 B의 경우에는 第4日에 pH 5가 되어 그 다음에는 一定한 傾向을 나타낸다. 또 黃蜀葵根 粘液 B의 경우에는 第4日에 pH 6이 되고 다음에는 다시 더욱 酸性側으로 變化되어 結局 pH 4가 되어 그 다음에는 一定한 傾向을 나타내는바와 같이 느릅나무根 粘液보다 複雜한 現象이 觀察되었다.

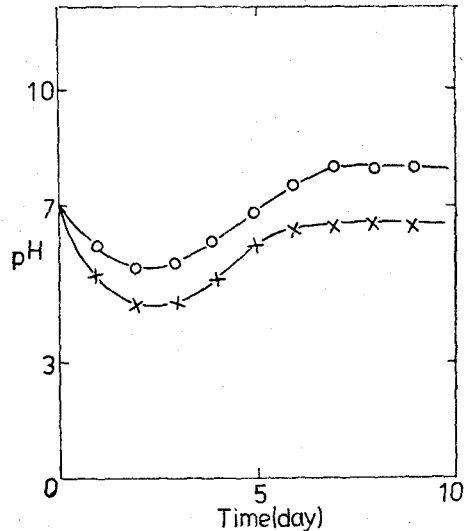


Fig. 2. Changes of pH of extracted mucilage of *Abelmoschus manihot*, Medic root (—O—O—) and *Ulmus Coreana*, Nakai root (—X—X—) at 10°C.

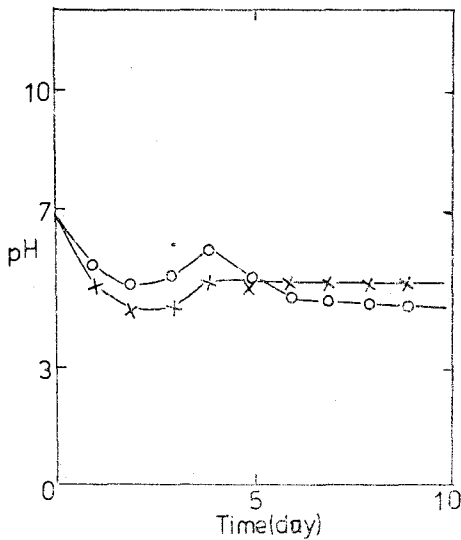


Fig. 3. Changes of pH of mucilage of *Abelmoschus manihot*, Medic root (—○—○—) and *Ulmus Coreana*, Nakai root (—×—×—) in water at 10°C.

粘度變化

느릅나무根 粘液, 粘質物 그리고 黃蜀葵根 粘液을 24時間 經過에 따라 經時的으로 粘度를 測定한

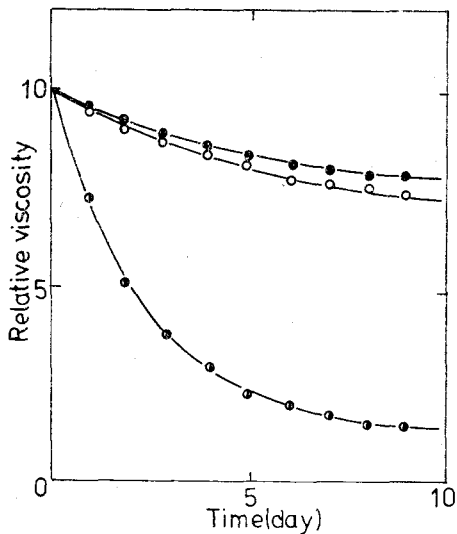


Fig. 4. Viscosity changes of the mucilage of *Abelmoschus manihot*, Medic root and *Ulmus Coreana*, Nakai root
 —●—●— : Mucin of *Ulmus Coreana*, Nakai root
 —○—○— : Mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai root
 —●—●— : Mucilage of *Abelmoschus manihot*, Medic root

結果는 Fig.4 및 5와 같다. 그림에서 브는바와같이 黃蜀葵根 粘液의 粘度는 初期粘度 變化가 커서 放置하여 5日이 經過하는동안 相對粘度 $\eta_r=8.0$ 으로 低下되나 10日이 經過한다할지라도 相對粘度 $\eta_r=7.0$ 을 維持한다. 또 느릅나무根 粘質物의 粘度變化도 粘液과 거의 同一한 傾向을 나타낸다. 이와같이 느릅나무根 粘液은 黃蜀葵根 粘液보다 粘度의 經時的 變化가 緩慢하다는 事實을 앞에서의 水素이온 濃度の 經時的 變化와 關聯시켜 考察하면 느릅나무根 粘液의 物性은 黃蜀葵根 粘液보다 安定할 것 이라는 것을 어느 程度 理解할 수 있다.

粘液 및 粘質物의 全糖定量結果

느릅나무根 粘液 및 粘質物等에 대하여 全 遊離糖을 定量한 結果는 Fig. 5 및 6과 같다. 느릅나무根 粘液 A 및 이것의 粘質物의 糖含量은 時日의 經過에 따라 糖含量이 增加하여 第5日에 最高에 達하고 그 다음에는 急激하게 減少하고 第8, 9日에 이르러 緩慢하게 減少되어 一定하게 되는 傾向을 보인다. 또 느릅나무根 粘液 B에 대한 結果인 Fig. 6을 보면 糖含量은 急激히 增加하여 第2日에 最高에 達하고 그 다음에 急激히 減少하여 第

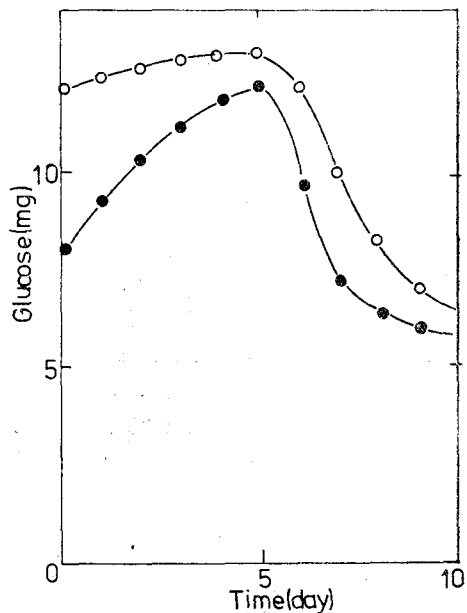


Fig. 5. Changes of free reducing sugars in the mucin (—○—○—) and mucilage (—●—●—) of *Ulmus Coreana*, Nakai root upon storage at 10°C.

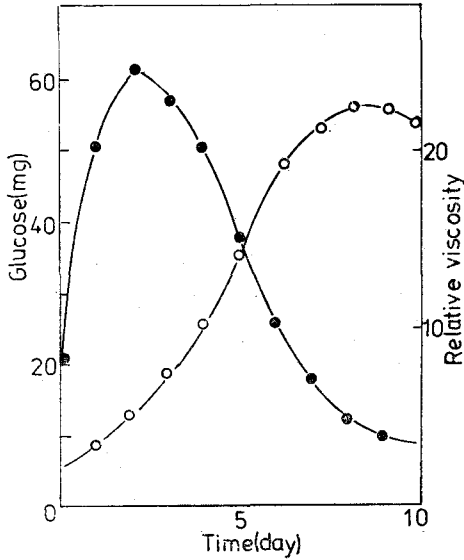


Fig. 6. Changes of viscosity (—○—○—) and free reducing sugars (—●—●—) of the mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai root in water at 10°C

8,9일에 이르러 緩慢하게 減少하는 傾向이라는 것을 알 수 있다. 그러나 粘液의 粘度는 經時的으로 增加하여 第8,9일에 最高에 達하나 이 때의 全遊離糖의 含量은 작다. 또 粘液의 溫度에 따른 全遊離糖 含量의 最高에 達하는 經時的 變化를 調査한 結果를 綜合하여 Fig. 7에 圖示하였다. 여기서 粘液의 全遊離糖 含量은 溫度가 높을수록 쉽게 最高에 達한다는 것을 알 수 있다. 이와같이 느릅나무根 粘液에서도 黃蜀葵根 粘液과 마찬가지로 粘度 및 糖含量의 經時的 變化가 觀察되고 이 變化는 溫度에 따라 促進된다는 것을 알 수 있다. 따라서 粘液의 粘度變化 要因의 하나로서 粘液의 分解現象을 考慮할 수 있겠으나 本 實驗에서 定量된 糖類만이 粘液의 性狀에 關與하고 있다고 생각할 수는 없다. 그러나 黃蜀葵根 粘液에 대한 實驗結果와 比較 檢討하면 糖類의 消長은 類似한 傾向을 이루나 粘度의 低下現象은 느릅나무根 粘液의 경우 매우 緩慢하다는 것을 알 수 있다.

粘液內 糖類의 經時的 分析

느릅나무根 粘液의 糖類를 分析한 結果 Table 3과 같다. 分析結果 처음에는 두개의 點적이 觀察되나 時日의 經過에 따라 한개의 點적만이 觀察되고 드디어는 點적을 觀察할 수 없게 된다.

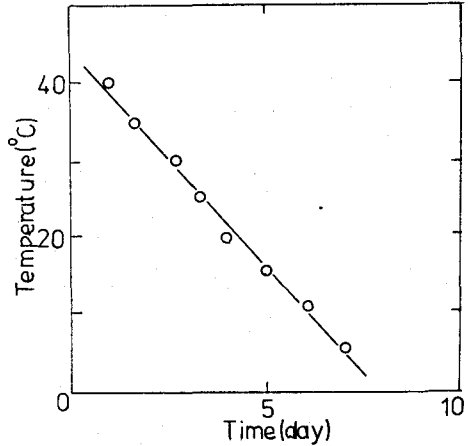


Fig. 7. Relation of temperature and time for maximum glucose of mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai root.

Table 3. Identification of sugars of stored mucilagenous solution of *Ulmus Coreana*, Nakai root at 10°C

Period of Samples	1 hour	1 day	2 days	3 days	4 days	5 days	6 days
30min.	gl,u	—	—	—	—	—	—
1day	gl,u	gl,u	gl,u	gl,u	u	u	—
2days	gl,u	gl,u	gl,u	gl,u	u	u	—
3days	gl,u	gl,u	gl,u	u	u	—	—
4days	gl,u	u	u	—	—	—	—
5days	gl,u	u	u	—	—	—	—
6days	gl,u	u	u	—	—	—	—
7days	gl,u	u	—	—	—	—	—
8days	u	u	—	—	—	—	—
9days	u	—	—	—	—	—	—
20days	—	—	—	—	—	—	—

gl : glucose, u : uronic acid

粘液 및 粘質物의 糖類分析

느릅나무根 粘液, 粘質物 및 이들의 加水分解 生成物(分析試料 [S₁]~[S₉])에 대하여 糖類를 分析한 結果는 Table 4와 같다. 이 結果에 의하면 粘液에서는 glucose, rhamnose, mannose, galactose, xylose, arabinose 그리고 uronic acid等 數種의 糖類가 檢出된다. 이 가운데 rhamnose, mannose, galactose等은 [S₄], [S₅], [S₇] 및 [S₉]等 모든 加水分解 生成物에서 檢出되고 arabinose는 第一粘質物의 加水分解 生成物 [S₆]에서, xylose는 第二

Table 4. Sugars in mucilage of *Ulmus Coreana*, Nakai root and its hydrolysed products

Samples	Sugars
S ₁	glucose, uronic acid
S ₂	none
S ₃	glucose,
S ₄	glucose, rhamnose, mannose, galactose, uronic acid
S ₅	rhamnose, mannose, galactose, arabinose, uronic acid
S ₆	glucose, uronic acid
S ₇	rhamnose, mannose, galactose, uronic acid
S ₈	glucose, uronic acid
S ₉	glucose, rhamnose, mannose, galactose, xylose

粘質物을 걸러낸 거른액의 加水分解 生成物 [S₉]에서 각각 檢出된다. 또 glucose는 第一 및 第二粘質物의 加水分解 生成物 [S₅], [S₇] 등에서 檢出되지 않고 한편 uronic acid는 第二粘質物을 걸러낸 거른액의 加水分解 生成物 [S₉]를 除外한 모든 경우 檢出된다.

여기서 檢出된 結果를 黃蜀葵根 粘液 및 粘質物에 대한 糖類의 檢索結果와 比較하여 큰 差異點을 찾아보면 黃蜀葵根 粘液에서는 檢出되지 않은 mannose가 檢出되고, 第一粘質物의 加水分解 生成物에서 xylose 대신 mannose가 檢出되었으며 glucose가 檢出되지 아니한 點이다. 또 黃蜀葵根 粘液에 대한 經時的 糖類 檢索의 結果 時日의 經過에 따라 처음에는 粘液內에서 여러 種類의 糖類가 檢出되었으나 느릅나무根 粘液에 대한 經時的 糖類의 檢索結果에 의하면 glucose와 galacturonic acid 2種만에 檢出되었다. 粘液의 分解現象은 이것의 物性과 크게 關聯되는 要因의 하나가 될 것이므로 이와같은 結果로 느릅나무根 粘液의 物性は 黃蜀葵根 粘液의 物性보다 安定하고 粘度的으로도 安定할 것이라는 것을 理解할 수 있다. 本 研究에서 觀察된 結果만으로 느릅나무根 粘液의 本態를 充分히 糾明할 수는 없겠으나 여기서 行한 實驗範圍內에서 考察한다면 이 粘質物은 rhamnose, mannose, galactose, arabinose 및 galacturonic acid 등이 比較的 强하게 結合되고 여기에 xylose, glucose 등이 比較的 弱하게 結合되어 있는 polyuronide라는 생각을 提案할 수 있겠으나 이에 關하여는 더욱 仔細히 檢討되어야 할 것이다.

抄 錄

느릅나무根 粘液의 液性は 처음에는 中性이나 酸性으로 變換한 다음 中性에 가까워지는 經時的 變換이 일어나며 粘液의 粘度低下는 黃蜀葵根 粘液보다 매우 緩慢하다. 또 이것은 遊離 還元糖을 含有하고 含量은 經時的으로 變化하여 처음에는 增加한 다음 急激하게 減少하며 糖含量과 粘度와의 사이에서 分명한 比例關係를 찾아볼 수는 없다. 糖類를 經時的으로 分析한 結果 黃蜀葵根 粘液과는 달리 glucose 및 galacturonic acid等 2種의 糖類가 檢出되었다. 그러나 粘質物의 加水分解 生成物에서 檢出된 糖類는 rhamnose, mannose, galactose, arabinose 그리고 galacturonic acid等이며 黃蜀葵根 粘質物에서 檢出되었던 xylose는 檢出되지 아니하고 mannose가 檢出되었다.

參 考 文 獻

1. 小栗拾藏 : 高分子, 2 : 24(1953)
2. 小栗拾藏 : 化領, 11(6) : 431(1957)
3. 篠原 功 : 化學と工業, 12(5) : 426(1959)
4. 錦織禎徳 : 表面, 5(12) : 764(1967)
5. 町田誠之 : 化領, 30(10) : 946(1976)
6. 町田誠之 : 化學, 32(12) : 122(1977)
7. 石川久雄 : 紙パ技協誌, 32(7) : 389(1978)
8. 篠原 功 : 化領, 36(5) : 350(1982)
9. 溫斗炫, 任齊彬, 孫周煥 : 韓國農化學會誌, 22 : 42(1979)
10. 錦織禎徳, 町田誠之 : 紙パ技協誌, 18(7) : 273 (1964)

11. 石川久雄, 木下良郎, 大久保克美, 冲妙: 木材誌, 16(4) : 173(1970)
12. 石川久雄, 大久保克美, 冲妙: 紙ノ技協誌, 28(2) : 618(1974)
13. 石川久雄, 大久保克美, 冲妙: 日本化學會誌, 331(1974)
14. 小栗拾藏, 苔米地和雄: 工化, 46(2) : 146(1943)
15. Bertrand, G.: Bull. Soc. Chim. Paris, 35 : 1285(1906)
16. Menzies, I.S. and Seakins, J.W.T.: Chromatographic and Electrophoretic Techniques, Vol.1, p.313, Interscience Publishers, John Wiley, N.Y.(1969)
17. Trevelyan, W.E., Proctor, D.P. and Harrison, J.S.: Nature, 166 : 444(1950)
18. Patridge, S.M.: Nature, 158 : 270(1946)
19. Ischerwood, F.A. and Jermyn, M.A.: Biochem. J., 48 : 515(1951)
20. Horrocks, R.H.: Nature, 164 : 444(1949)
21. Chernick, S.S., Chaikoff, L.L. and Abraham, S.: J. Biol. Chem., 193 : 793(1951)
22. Hough, L., Johnes, J.K.N. and Wadman, W.H.: J. Chem. Soc., 1702(1950)
23. Neuberg, C. and Saneyoshi, S.: Biochem. Z., 36 : 56(1911)
24. Seliwanoff, T.: Ber., 20 : 181(1887)
25. Pinoff, E.: Ber., 38 : 3312(1905)