

방충 · 방균제로 인한 천연염색 한지의 색변화

盧 睨 淑 · 李 承 恩[†]

國立中央博物館 保存科學室

Color Changes of Natural Dyed Korean Paper(Hanji) by Repellents

Hyunsook Roh, Sungeun Lee[†]

Conservation Science Lab., The National Museum of Korea

요약 국립 중앙 박물관의 소장품은 다양한 재질로 구성되는데, 그 중 목재, 종이, 피혁 등 유기질로 이루어진 것들은 충균의 피해에도 민감하여 훈증에 의한 관리와 방충 · 방균제가 병용되고 있다. 본 실험에서는 박물관에서 사용되는 각종 재료들의 유해성을 판정하는 Oddy test를 응용하여 방충 · 방균제가 염색지의 색변화에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과 B사 H제품이 염색지의 색변화에 가장 영향을 적게 미치는 것으로 관찰되었다. 코치닐과 울금 염색지의 실험 결과에서 염색지와 함께 노출된 시편과 비교하여 대조군의 변화가 매우 크게 나타났다. 이는 시료보다 습도에 의한 영향이 크기 때문으로 생각된다.

Abstract The National Museum of Korea has a collection of various materials. In particular, items made from organic materials such as wood, paper, and leather are vulnerable to the influence of insects and germs, requiring fumigation as well as pesticides and bactericides. The influence of pesticides and bactericides on the change in dyed paper was examined by applying the oddy test used to confirm the toxicity of various materials used in museums. Results revealed that the products of B and H companies had the least influence on the change in dyed paper. On the other hand, the result of the examination of cochineal and curcuma dyed paper revealed a significant change in the control group compared to the one exposed together with dyed paper, probably because of humidity rather than the sample.

[†] Corresponding author : Conservation Science Lab., The National Museum of Korea
Tel : 02) 2077-9432 | Fax : 02) 2077-9449 | E-mail : sungeun@museum.go.kr

I. 서론

박물관의 유물은 금속, 목재, 석재, 지류, 피혁 등의 다양한 재질들로 이루어져 있다. 다양한 재질로 이루어진 유물들 중 특히 목재나 지류 등 유기질인 것들은 충균의 피해에도 민감하다. 이에 훈증을 통한 관리가 이루어지고 있으며, 보완재로 각종 방충·방균제도 병용되고 있다.

현재 훈증에는 일반적으로 브롬화 메틸(Methyl Bromide)과 산화 에틸렌(Ethylene Oxide) 혼합 기체가 사용되고 있으며, 훈증제에 의한 한지의 변화는 미미한 것으로 보고되었다¹⁾.

이에 본고에서는 방충·방균 약제 2종과 시판되고 있는 제품 2종, 총 4종을 선택하여 천연염색 한지에 미치는 색 변화를 알아보았다.

Oddy test는 박물관 환경에서 휘발성 물질에 의한 잠재적인 손상에 대한 검증 실험으로, 1973년 British Museum의 W. A. Oddy에 의해 제안된 방법이다. Oddy test는 현재까지 박물관 및 전시관의 전시, 보관 물질의 사용 적합여부의 판단에 사용되어 오고 있으며, test 시편을 일정 온·습도에서 재료에 장시간 노출시키면서 재료가 test 물질에 미치는 영향을 관찰하는 방법이다.

II. 실험

실험 방법은 일반적으로 박물관에서 사용되는 재료들이 유물에 끼치는 영향을 실험하는 Oddy test를 응용하였다²⁾. Oddy test는 일반적으로 각 재료들의 금속 부식 정도에 미치는 영향을 알아보는 방법이나 본 실험에서는 금속 대신 종이를 적용하였다.

1. 실험재료

방충·방균제가 천연염색 한지의 색에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 우선 대표적인 적, 황, 청, 갈색의 염료를 선택하여 염색 후 실험하였다.

적색은 코치닐, 황색은 울금, 황벽, 치자, 청색은 쪽, 갈색은 오리나무 열매로 염색하였다.

1) 염색 재료

(1) 코치닐

중남미 사막지대에 자생하는 선인장(*Opuntia coccinellifera*, *Opuntia tuna* 등)에 기생하는 연지충의 암컷을 분말로 만든 것이다.

색소 성분은 카르민산(carminic acid)이다³⁾.

(2) 울금

학명 : *Curcuma longa* L.

울금의 색소는 주로 뿌리에서 얻어지며, 가을에 채취한다.

매염제에 따라 색상이 변하는 다색성 염료로 색소 성분인 쿠르쿠민(curcumin)은 산에서는 노란색, 알칼리에서는 붉은색으로 변한다⁴⁾.

(3) 황벽

학명 : *Phellodendron amurense*.

색소 성분은 속껍질에 있는 노란색을 띠는 알칼로이드계의 베르베린(berberine)이다⁴⁾.

(4) 치자

학명 : *Gardenia jasminoides* Ellis.

열매는 가을에 채취하여 그늘에 말린 후 약재나 염색 재료로 쓰인다.

색소 성분은 카로티노이드의 일종인 크로신(crocin)이다⁴⁾.

(5) 쪽

학명 : *Persicaria tinctoria*.

한여름에 수확하여 인디고(indigo) 색소를 분리·추출하여 염료로 사용한다⁴⁾.

(6) 오리나무

학명 : *Alnus japonica* steudel.

열매는 갈색 염색에 사용되어 왔으며, 주성분은 탄닌(tannin)이다⁴⁾.

2) 시료

유기물로 이루어진 종이는 충균의 피해에 민감하여 훈증을 통한 관리를 하고 있으며, 방충·방균제가 병용되고

있다. 이에 본 실험에서는 현재까지 일반적으로 사용되어 온 약품과 시중에 유통중인 제품, 총 4종을 선택하여 실험하였다.

(1) 파라디클로로벤젠(*p*-Dichlorobenzene)

일반적으로 살충제로 사용되며, 살충효력은 나프탈렌의 600배이다⁵⁾.

밀폐 공간에서는 15~20 g/m³의 양으로도 충분한 효력을 나타내나, 공기유통이 있는 곳에서의 표준 사용량은 40 g/m³이다⁶⁾.

(2) 티몰(Thymol)

화학적식 C₁₀H₁₄O인 페놀의 일종으로 3-methyl-6-isopropylphenol이라고 한다.

천연으로는 사향초유에 함유되어 있으며, 백리향의 정유 성분으로 방부제, 살균제, 의약품으로는 구충제 등에 사용된다.

밀폐공간의 경우 65 g/m³에서 방균효과가 있다⁶⁾.

(3) A사 P제품

요오드를 함유하고 있어 곰팡이의 물질전달 및 삼투압 조절시스템을 방해해 세포막을 파괴하여 살균작용을 한다.

(4) B사 H제품

주성분은 베이퍼스린과 제충국 성분이다. 베이퍼스린은 기존의 나프탈렌과 비교하여 약 1000배 이상의 방충 효과가 있다는 것이 입증되었다.



Photo 1. Test kit

실험 전후의 색변화를 측정하기 위하여 색도계 (Minolta CR-200, Japan)를 사용하여 측정하고 Hunter 표색계(L, a, b, ΔE)에 의거하여 나타내었다.

Hunter 표색계는 명도를 중축(L)으로 하여 흑(0), 백(100)으로 하고, 직교좌표 a, b에 의하여 색상과 명도를 나타내는 방법이다. a가 +이면 적색, 0이면 회색, -이면 녹색을 나타내며, b가 +이면 노란색, 0일때 회색, -일 때 청색을 나타낸다.

실험 전후의 측정은 동일 부위를 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. 실험 후 측정값과 실험 전의 측정값의 차이를 계산한 후 다음의 식에 의하여 나타내었다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

2. 실험방법

20mm × 30mm(가로×세로)의 크기로 자른 염색한 한지 27매와 시료를 담은 시험병을 함께 넣어 Photo 1과 같이 밀봉한 후 60 ℃의 항온기에서 4주간 경과 후 결과를 관찰한다.

고온 고습 실험 조건을 위하여 증류수를 넣었으며, 그 양은 5 ml로 하였다. 시료의 양은 B사 H제품은 1 g, 액상인 A사 P제품은 증류수의 양과 동일한 5 ml, 결정형태인 파라디클로로벤젠과 티몰은 3 g씩 정량하여 넣었다. 대조군은 증류수만을 넣었다.

III. 결과

실험 결과는 Table 1~3, Fig. 1~6으로 나타내었다.

Table 1~3은 실험 전·후의 시편을 비교하여 L, a, b 값이 변화한 시편의 수를 나타낸 것이다. L 값이 + 인 것은 실험 전보다 실험 후의 색이 밝아졌다는 것이며, - 인 것은 어두워졌다는 것이다. a 값이 + 인 것은 실험 전보다 실험 후의 색이 붉어졌다는 것이며, - 인 것은 녹색에 가까워졌다는 것이다. b 값이 + 인 것은 실험 전보다 실험 후의 색이 노랗게 되었다는 것이며, - 인 것은 파랗게 되었다는 것이다.

Table 1. L value of natural dyed paper exposed to Repellents

	cochineal	curcuma	phellodendron bark	gardenia	indigo	Alnus frima fruit
Blank	+0(-27)	+0(-27)	+17(-10)	+0(-27)	+17(-10)	+27(-0)
H product	+27(-0)	+0(-27)	+4(-23)	+0(-27)	+24(-3)	+27(-0)
P product	+0(-27)	+0(-27)	+23(-4)	+0(-27)	+24(-3)	+27(-0)
<i>p</i> -dichlorobenzene	+0(-27)	+0(-27)	+11(-16)	+0(-27)	+24(-3)	+27(-0)
thymol	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+21(-6)	+27(-0)

The number is color changed sample sheets number. + is brightness trend, - is darkness trend.

Table 2. a value of natural dyed paper exposed to Repellents

	cochineal	curcuma	phellodendron bark	gardenia	indigo	Alnus frima fruit
Blank	+27(-0)	+27(-0)	+27(-0)	+27(-0)	+0(-27)	+2(-25)
H product	+6(-21)	+27(-0)	+27(-0)	+27(-0)	+0(-27)	+27(-0)
P product	+27(-0)	+26(-1)	+27(-0)	+27(-0)	+0(-27)	+18(-9)
<i>p</i> -dichlorobenzene	+27(-0)	+27(-0)	+26(-1)	+27(-0)	+1(-26)	+27(-0)
thymol	+27(-0)	+27(-0)	+27(-0)	+27(-0)	+0(-27)	+27(-0)

The number is color changed sample sheets number. + is brightness trend, - is darkness trend.

Table 3. b value of natural dyed paper exposed to Repellents

	cochineal	curcuma	phellodendron bark	gardenia	indigo	Alnus frima fruit
Blank	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+27(-0)	+0(-27)
H product	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+27(-0)	+0(-27)
P product	+0(-27)	+3(-24)	+0(-27)	+5(-22)	+27(-0)	+14(-13)
<i>p</i> -dichlorobenzene	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+0(-27)	+27(-0)	+0(-27)
thymol	+12(-15)	+2(-25)	+0(-27)	+3(-24)	+27(-0)	+0(-27)

The number is color changed sample sheets number. + is yellow trend, - is blue trend.

1. 코치닐

대조군과 A사 P제품, 파라디클로로벤젠, 티몰에 노출시킨 시편의 경우 밝아지는 경향을 보였으며, 적색과 황색쪽으로의 변화를 보였다. 티몰의 경우에는 청색과 녹색으로의 변화가 동시에 관찰되었다.

B사 H제품에 노출시킨 시편은 다른 조건들과는 달리 밝아지는 경향을 보였으며 녹색과 청색으로의 변화 경향을 보였다.

색변화 정도를 나타내는 ΔE값은 대조군보다도 B사 H제품과 A사 P제품에 노출시킨 시편에서 더욱 낮은 값을

나타내었다(Fig. 1.).

이는 시료에 의한 영향보다도 습도에 의한 탈색 등의 변색이 큰 것이 원인으로 생각된다. 특히 B사 H제품에 노출시 가장 낮은 변화값을 나타내었다.

2. 울금

대조군을 비롯한 모든 시료에 노출시킨 시편에서 같은 색변화 경향을 보였다. 시편의 색은 어두워졌으며 적색과 청색으로의 변화를 보였다.

울금 염색지의 경우 색변화 정도를 나타내는 ΔE 값은

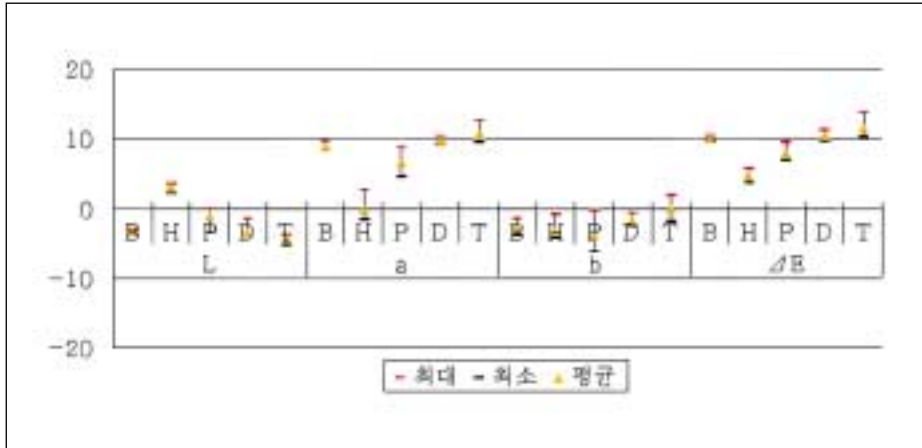


Fig. 1. Color change for Cochineal dyed paper exposed to Repellents

* B: Blank, H: A company product H, P: B company, product P, D: ρ -Dichlorobenzene, T: Thymol

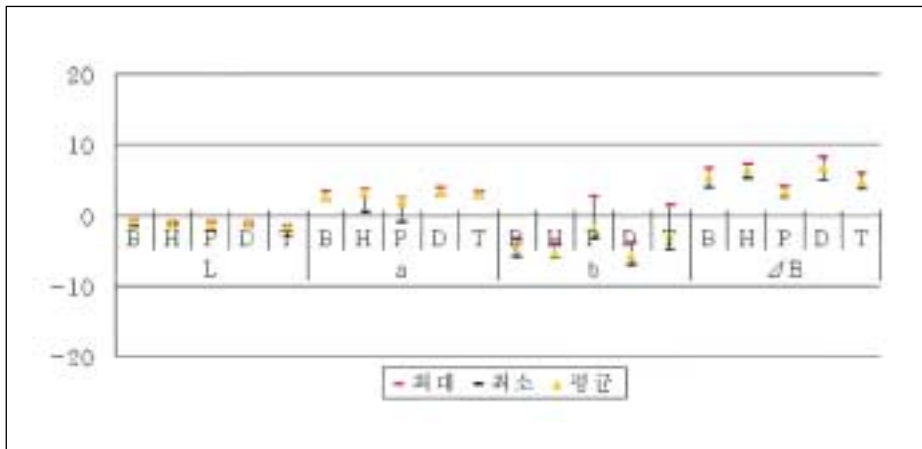


Fig. 2. Color change for Turmeric dyed paper exposed to Repellents

* B: Blank, H: A company product H, P: B company, product P, D: ρ -Dichlorobenzene, T: Thymol

A사 P제품에서 가장 낮은 값을 나타내었다(Fig. 2.).

3. 황벽

대조군을 비롯한 모든 시료에 노출시킨 시편에서 비슷한 색변화 경향을 보였다.

대체로 어두워지는 경향을 보였으며, 적색과 청색으로의 변화를 보였다.

대조군과 파라디클로로벤젠에 노출시킨 시편의 경우에는 밝아지는 경향을 보인 시편 또한 있었으며, A사 P제

품에 노출시킨 시편의 경우는 대체로 밝아지는 경향을 보였다.

황벽 염색지의 경우 B사 H제품에 노출시킨 시편에서 가장 낮은 ΔE 값을 나타내었다(Fig. 3.).

4. 치자

대조군을 비롯한 모든 시료에 노출시킨 시편에서 같은 색변화 경향을 보였다.

염색 시편의 색은 어두워졌으며, 적색과 청색으로의 변

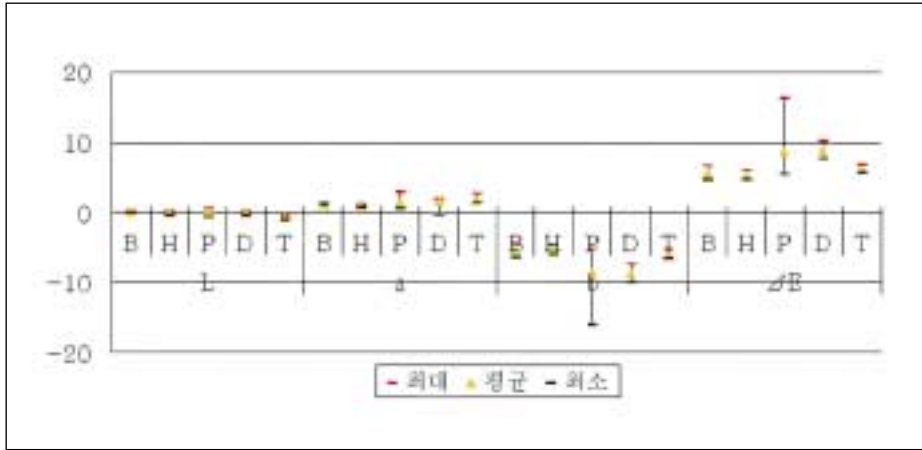


Fig. 3. Color change for Amurence cork Tree dyed paper exposed to Repellents

* B: Blank, H: A company product H, P: B company, product P, D: ρ -Dichlorobenzene, T: Thymol

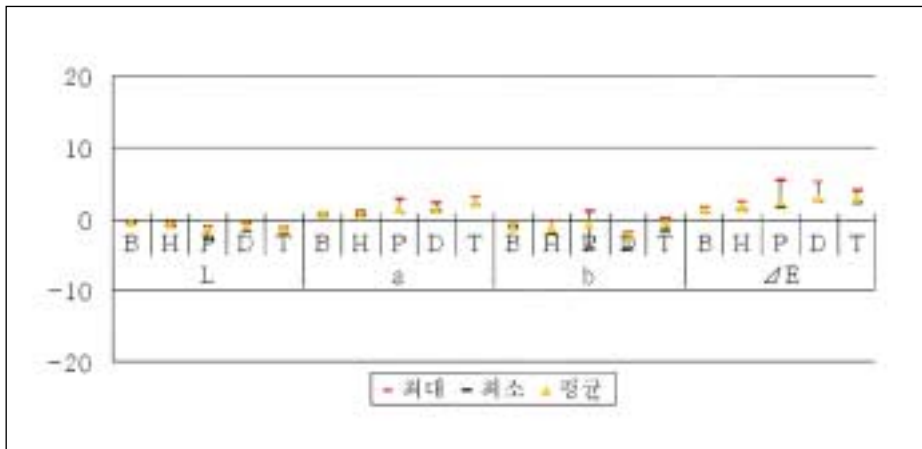


Fig. 4. Color change for Cape-Jasmine dyed paper exposed to Repellents

* B: Blank, H: A company product H, P: B company, product P, D: ρ -Dichlorobenzene, T: Thymol

화를 나타내었다.

치자 염색지의 경우 모든 시료에 노출시킨 시편에서 ΔE 값이 대체로 5 이하의 낮은 값을 보였다. 특히 B사 H 제품에 노출시킨 시편에서 가장 낮은 ΔE 값을 나타내었다(Fig. 4.).

5. 쪽

대조군을 비롯한 모든 시료에 노출시킨 시편에서 비슷한 색변화 경향을 보였다.

시편의 색은 대체로 밝아졌으며, 녹색과 황색으로의 변화 경향을 나타내었다.

쪽 염색지의 경우 모든 시료에 노출시킨 시편에서 ΔE 값이 5 이하의 값을 나타내었다. 특히 B사 H제품에 노출시킨 시편에서 ΔE 값이 가장 낮았다(Fig. 5.).

6. 오리나무 열매

대조군을 제외한 모든 시료에 노출시킨 시편에서 대체로 비슷한 색변화 경향을 보였다.

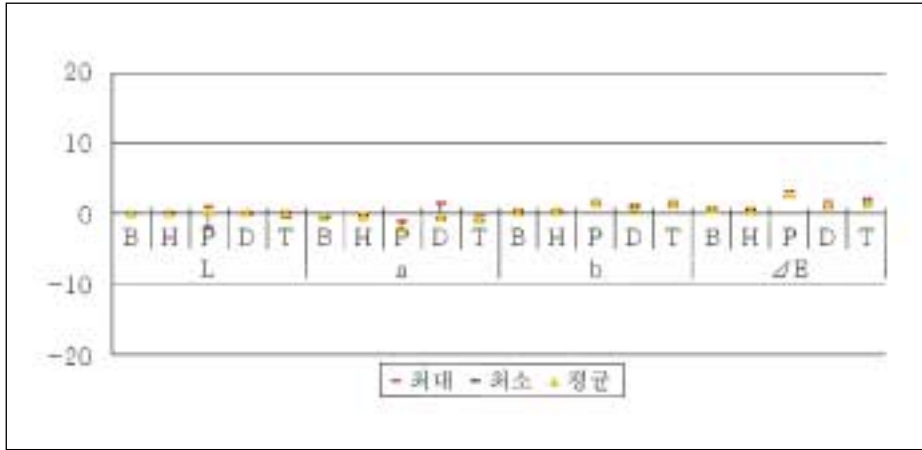


Fig. 5. Color change for Polygonum indigo dyed paper exposed to Repellents

* B: Blank, H: A company product H, P: B company, product P, D: ρ -Dichlorobenzene, T: Thymol

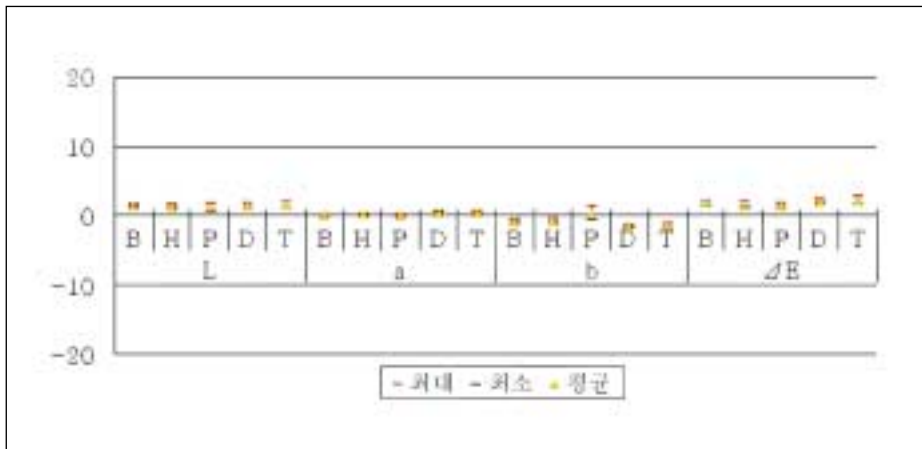


Fig. 6. Color change for Japanese Alder dyed paper exposed to Repellents

* B: Blank, H: A company product H, P: B company, product P, D: ρ -Dichlorobenzene, T: Thymol

색은 밝아졌으며, 적색과 청색으로의 변화 경향을 나타내었다. 대조군의 경우에는 녹색과 청색으로의 변화 경향을 나타내었다. A사 P제품에 노출시킨 시편에서는 적색과 녹색으로의 변화가 모두 나타났다.

오리나무 열매 염색지의 경우 모든 시료에 노출시 ΔE 값이 5이하의 낮은 값을 보였다. 그 중에서 B사 H제품과 A사 P제품에 노출시킨 시편에서 비슷하게 안정한 ΔE 값을 나타내었다(Fig. 6.).

IV. 고찰

본 실험에서는 일반적으로 사용되어 왔던 약품과, 시판되고 있는 방충·방균제품을 선택하여 천연염색 한지의 색변화에 미치는 영향을 측정하였다.

실험 조건은 종이의 특성상 반응이 관찰되기까지 많은 시간이 필요하기 때문에 강제조건(60 $^{\circ}C$, RH 100%)을 주었다.

실험 조건은 박물관에서 사용되는 각종 물질들에 대한 영향을 알아보는 Oddy test법을 응용하였다.

시료에 노출 전·후, 염색지의 경우 가장 큰 문제라고 할 수 있는 색변화를 측정하여 비교하였다.

노출 전·후의 색변화를 비교한 결과 모든 시편에서 색변화가 일어났다. 시료에 따른 색변화의 정도는 달랐으나, 대체로 모든 시편에서 B사 H제품에 노출시 가장 변화가 적었다.

코치닐과 울금 염색지의 경우에는 시료에 노출시보다 대조군의 색변화가 더욱 크게 나타나기도 하였다. 이는 시료보다 습도에 의한 영향을 더욱 많이 받는 것으로 생각되나 그 원인에 대한 연구가 보완되어야 할 것이다.

염색지의 색변화를 일으키는 것이 시료의 흡착 등에 의한 결과인지를 알아보는 것이 향후의 과제로 생각된다.

참고문헌

1. 이길성, 박병빈, 최기영, 「훈증제 ethylene oxide가 문화재의 색도에 미치는 영향」, 한국환경위생학회지, 제28권 제5호, pp. 4~12, (2002).
 2. W. A. Oddy, 「An unsuspected danger in display」, Museum Journal, 73, pp. 27-28, (1973).
 3. 조경래, 『천연염료와 염색』, 수정2쇄, p.153, 형설출판사, (2004).
 4. 김재필, 이정진, 『한국의 천연염료』, 2쇄, 서울대학교 한국학 모노그래프 9, pp. , 서울대학교 출판부, (2004).
 5. 두산세계대백과 Encyber.
 6. 보존과학기초연수교육, 국립문화재연구소, p.79, (2004).
-