

식물에서 추출한 살충·살균제가 문화재의 재질에 미치는 영향 - 견직물, 면직물, 저마직물, 한지, 안료분말, 채색편 -

오준석

국립민속박물관 보존과학실

The Effects of Various Vegetable Pesticides on Materials of Cultural Property - Dyed and Undyed Silk Fabrics, Cotton Fabrics and Korean Papers, Undyed Ramie Fabric, Pigments, Painted Plates -

Oh Joon-suk

Conservation Laboratory, The National Folk Museum of Korea, 1-1 Seojong-Ro Jongno-Gu Seoul, Republic of Korea

초록 문화재의 생물방제를 목적으로 개발되어 시판되고 있는 3종의 식물 추출 천연 살충·살균제에 대한 문화재의 재질에 미치는 영향을 평가하였다. 평가 대상 재질은 1) 견직물 : 염색하지 않은 견직물, 황벽, 오배자, 오배자(명반 후매염), 오배자(녹반 후매염), 치자, 울금, 도토리, 도토리(녹반 후매염), 자초, 천근, 천근(명반 후매염), 홍화(홍염색), 소목, 소목(명반 선매염, 후매염) 염색 및 쪽, 쪽과 황벽 복염, 쪽과 소목 복염 견직물 2) 면직물 : 염색하지 않은 면직물, 황벽, 오배자, 오배자(명반 후매염), 치자, 도토리, 도토리(녹반 후매염), 자초, 천근, 천근(명반 후매염), 홍화(홍염색), 소목, 소목(명반 선매염, 후매염) 염색 및 쪽, 쪽과 소목 복염 면직물, 3) 염색하지 않은 저마직물 4) 한지 : 염색하지 않은 한지, 소목, 쪽, 치자, 홍화(홍염색), 황벽 염색 한지 5) 안료 분말 : 석청, 석록, 연단, 석간주, 주사, 주, 폐각호분, 밀타승, 대자, 석황, 쪽, 백토, 연백, 남전 6) 채색편 : 석청, 석록, 연단, 석간주, 주사, 주, 폐각호분, 밀타승, 대자, 석황, 쪽, 백토, 연백, 남전이다. 시험은 시료를 습도 $55 \pm 1\%$, 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 환경에서 약제의 권장 농도의 10배에 9개월간 노출 시킨 후 기준 시료와의 색차와 인장강도를 비교 평가하였다. 약제 노출 후 염색을 하지 않은 견직물·면직물·저마직물·한지는 약제에 의한 색상 변화는 거의 일어나지 않았으나, 염색 견직물·면직물·한지는 도토리나 천근 염색 직물 등이나 치자 염색 한지를 제외하고는 대부분 일반인도 인식이 가능한 뚜렷한 색상차가 발생하였다. 특히 울금 염색 견직물은 가장 색상차가 뚜렷하였다. 그리고 안료분말이나 채색편은 납, 구리, 비소, 수은 함유 안료 및 식물성 안료 등에서 뚜렷한 색상차가 발생하였다. 인장강도는 염색하지 않은 견직물은 약제에 거의 변화가 없으며 면직물은 약간 감소하는 경향을 보이나, 염색을 한 견직물이나 면직물은 강도의 증가나 감소가 뚜렷하였다. 특히 천근 염색 견직물은 10% 이상의 강도 감소가, 쪽 염색 견직물은 10% 이상의 강도 증가가 일어났으며, 천근과 소목(명반 후매염) 염색 면직물은 10% 이상의 강도 감소 현상이 일어났다.

중심어 : 식물 추출 살충제, 살균제, 견직물, 면직물, 저마직물, 한지, 안료, 채색편, 약해, 색상차, 인장강도

ABSTRACT Three kinds of natural pesticides extracted from plants which are being sold in the Korean markets, were estimated effects on materials of art of museum. Tested samples were 1) silk fabrics : undyed, dyed(amur cork

tree, gallut, gallut(alum post mordancy), gallut(copperas post mordancy), gardenia, turmeric, acorn, acorn(copperas post mordancy), gromwell, madder, madder(alum post mordancy), safflower, sappanwood, sappanwood(alum pre mordancy, post mordancy), indigo, indigo+amur cork tree, indigo+sappanwood) 2) cotton fabrics : undyed, dyed(amur cork tree, gallut, gallut(alum post mordancy), gardenia, acorn, acorn(copperas post mordancy), gromwell, madder, madder(alum post mordancy), safflower, sappanwood, sappanwood(alum pre mordancy, post mordancy), indigo, indigo+sappanwood) 3) undyed ramie fabric 4) Korean papers : undyed, dyed(sappanwood, indigo, gardenia, amur cork tree, safflower) 5) pigments : azurite, malachite, red lead, litharge, orpiment, hematite, iron oxide, cinnabar, vermilion, indigo, lake indigo, kaolin, lead white, oyster shell white 6) painted plates : azurite, malachite, red lead, litharge, orpiment, hematite, iron oxide, cinnabar, vermilion, indigo, lake indigo, kaolin, lead white, oyster shell white. Conditions of tests were that after samples were exposed to 10 times of promoted concentration for 9 months in relative humidity $55 \pm 1\%$ and temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$, they were compared with standards. Items of estimation were color difference(ΔE^*) and tenacity. After exposure to pesticides, undyed silk · cotton · ramie fabrics and Korean papers were not nearly changed in their colors, but colors of most of dyed samples were clearly changed by pesticides except for partial samples(acorn- and madder-dyed fabrics etc, gardenia-dyed samples). Especially changes of colors of turmeric-dyed silk fabrics were most distinct. And colors of pigments and painted plates containing lead, copper, arsenic, mercury and vegetable pigments, were clearly changed. Tenacities of yarns of undyed silk fabrics were not nearly changed and undyed cotton fabrics were a little reduced as compared with standards. But tenacities of yarns of dyed silk and cotton fabrics were clearly reduced or increased as compared with standards. Especially, madder-dyed silk fabrics were increased 10% or more and indigo-dyed silk fabrics were reduced 10% or less in all pesticides. Also madder- and sappanwood(alum post mordancy)-dyed cotton fabrics were increased 10% or more in all pesticides.

Key word : Vegatable Pesticides, Dyed Silk Fabrics, Undyed Silk Fabrics, Dyed Cotton Fabrics, Undyed Cotton Fabrics, Dyed Korean Papers, Undyed

1. 개요

문화재를 해충으로부터 피해를 막기 위해 박물관 등에서는 메틸브로마이드 등을 이용한 훈증, 파라디클로로벤젠(p-Dichlorobenzene), 디클로보스(Dichlorvos, DDVP), 장뇌(樟腦, Camphor), 티몰(Thimol) 등과 같은 살충·살균제를 이용한 살충·살균작업에 널리 이용되어 왔다. 그러나 훈증에 사용되는 메틸브로마이드 가스가 오존층 파괴물질(제9차 몬트리올 의정서 당사국 총회(1997년 9월))로써 선진국은 2005년 사용 전폐(全廢), 개도국은 2015년 사용 전폐가 결정되어, 살충력과 침투력이 우수하며 문화재에 대한 안정이 검증된 메틸브로마이드의 향후 지속적인 사용이 불가능한 것이 현실이다. 그리고 살충·방충제의 독성에 따른 박물관등에서 문화재를 취급하는 직원의 건강상의 문제에 대한 인식¹과 문화재의 재질에 미치는 영향이 확인됨에 따라 그 사용에서 제약을 받고 있다. 따라서 미국이나 유럽 그리고

일본 등 선진국에서는 이 훈증소독법을 대체하기 위하여 저산소농도처리법,² 이산화탄소처리법,³ 저온처리법,⁴ 온처리법⁵ 등 약제를 사용하지 않는 방제 방법을 광범위하게 연구하여왔고 이미 실용화되고 있다. 이와 같이 약제를 사용하지 않는 살충법과 함께 해충을 문화재에 가해하지 않는 수준으로 그 수를 조절하는 종합유해충해관리(IPM, Integrated Pest Management)라는 개념이 도입되어 널리 실시되고 있다.⁶

국내에서는 메틸브로마이드의 사용이 2015년까지 유예된 상태로 훈증실의 보급과 함께 전국적으로 사용되고 있으며, 약제를 사용하지 않는 살충법과 IPM은 도입단계로 일부 국공립박물관에서 실시되고 있다.⁷ 그러나 아직까지 살충·살균제에 대한 인체에 대한 유해성이나 문화재 재질에 미치는 악해에 대한 인식이 널리 확산되어 있지 않아 그 사용에 제약이 없는 것이 현실이다. 최근의 특기할 만한 것은 식물에서 추출한 천연 살충·살균제가 박물관, 자료관, 도서관 등에 보급되고 있으나, 이들 천

연 살충·살균제가 문화재의 재질에 미치는 영향에 대한 철저한 검토가 이루어지지 않은 것이 문제점으로 대두되고 있다.

본 연구는 국내에서 박물관, 자료관, 도서관 등을 대상으로 널리 시판되고 있는 식물에서 추출한 천연 살충·살균제의 문화재의 재질에 미치는 영향(색상 및 기계적 성질)의 분석을 통해, 박물관, 자료관, 도서관 소장 문화재나 자료의 재질에 따른 적절한 살충·살균제의 사용 방법을 모색하고자 한다.

2. 생물 방제 약제가 재질에 미치는 영향에 대한 국내외 연구 동향

우리나라는 여름철 고온·다습한 지역으로, 예부터 벌레나 곰팡이 등과 같은 생물에 의한 피해를 방지하기 위해 의류나 서적을 바람에 쐬는 거풍(擧風)이나 햇볕에 말리는 폭쇄(曝曬)라는 풍습이 있었다. 그리고 사고에 보관된 전적을 대상으로 정기적으로 장마가 끝나면 습기를 머금은 책을 햇볕에 말리는 포쇄(曝曬)라는 제도를 실행하였다. 포쇄에 대한 기록은 고려 공민왕 11년(1362년) 사고에 보관된 실록에 대한 것이 처음이며, 조선시대에 들어서는 사고의 실록에 대한 포쇄가 311회가 실시되었다.⁸ 또 서화를 보관할 때 운향(薰香), 사향(麝香), 장뇌(樟腦)를 넣어 보관하면 쉼을 쫓을 수 있다는 기록도 있다.⁹ 일본에서도 예로부터 우리나라와 비슷한 방법으로 생물 피해를 방지해왔다. 정창원에서는 고상식 교창조(高床式校倉造)라는 독특한 건물 구조, 여러 가지 약향(藥香)의 사용, 가을에 폭경(曝涼) 등의 방법으로 천년을 넘게 문화재들을 보존해 오고 있다.

현대에 들어 박물관 등 문화재 보관 시설에서는 유물의 해충이나 미생물 등 생물에 의한 피해방지를 위해 메틸브로마이드(Methyl Bromide)나 설파닐플루오라이드(Sulfuryl Fluoride)와 같은 살충용 훈증가스, 에틸렌옥사이드(Ethylene Oxide)나 프로필렌옥사이드(Propylene Oxide)와 같은 살균용 훈증가스, 메틸브로마이드와 에틸렌옥사이드를 혼합한 살충·살균용 훈증가스, 파라디클로로벤젠(p-Dichlorobenzene), 디클로로보스(Dichlorvos), 장뇌(Camphor), 클로버 오일(Clover Oil)과 같은 승화성(昇華性) 살충·방충제, 파

라포름알데히드(p-formaldehyde)나 티몰(Thymol)과 같은 승화성 살균제나 방미제(防霉劑)가 이용되고 있다. 그러나 이와 같은 화학약제를 문화재의 생물 방제에 사용하기 위해서는 문화재의 재질에 대한 약해(藥害)를 사전에 조사하는 것은 필수적이며, 지금까지 국내외의 연구 결과는 다음과 같다.

메틸브로마이드는 패각호분(貝殼胡粉), 황토(黃土) 등을 약간 변색시키며¹⁰, 유허을 함유한 포피, 피혁, 고무제품, 사진, 청사진 등과 반응하여 멀캅탄(Mercaptan)과 같은 악취를 풍기게 한다.¹¹ 또 동, 주석, 납을 약간 변색시키고 광택을 감소시키며, 철과 아연, 알루미늄을 변색시키고 광택을 감소시킨다.¹² 살균용 훈증제인 에틸렌옥사이드는 단백질, 셀룰로오스, 수지 등의 화학변화를 일으킬 가능성이 있고¹³, 플라스틱 제품(폴리염화비닐)과 반응하여 유독성의 에틸렌클로로하이드린(Ethylene Chlorohydrine)을 생성시킨다.¹³ 설파닐플루오라이드는 아연과 납을 녹슬게 하며, 일부 종이의 pH 저하, 일부 합성수지의 화학변화를 일으킨다고 알려져 있다.¹⁴

파라디클로로벤젠은 연단(鉛丹)과 밀타승(密陀僧)을 변색시키고¹⁵, 플라스틱과 수지의 연화(軟化)¹¹를 일으키며, 장뇌와 동시에 사용하면 혼용(混融)이 일어나는 원인이 된다.¹⁶ 디클로로보스는 철, 납, 동과 같은 금속을 녹슬게 하며,^{15,17} 수지를 연화시키고 일부 플라스틱을 변형시킨다.¹¹ 또 안료에 대해서는 밀타승을 변색시키는 물질로써 알려져 있다.¹⁷ 그리고 클로버 오일은 석청(石靑), 석록(石綠), 연단, 밀타승과 같은 안료를 변·퇴색시키는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 방미제인 티몰은 석록, 석청, 연백, 밀타승과 같은 안료의 변·퇴색을 일으키며¹⁵, 수지를 연화시킨다.¹⁸ 파라포름알데히드는 동, 철, 납, 아연, 알루미늄의 광택을 잃게 하며, 철은 녹을 슬게하며, 대자(岱赭), 황토, 석록의 채도를 증가시키며,¹⁹ 연단과 밀타승을 변색시킨다.¹⁵ 그리고 방충제·방부제 및 건축 내장재에 많이 사용되고 있는 포름알데히드에 노출된 석청, 석록, 밀타승, 연단, 석황, 호분 등과 같은 안료를 변색시키며 특히 납을 함유한 밀타승이나 연단은 심한 변색을 일으킨다고 발표하였다.²⁰ 한편 천연 식물(고추냉이)에서 추출한 항균작용을 가진 물질(allyl isothiocyanate)에 대한 실험에서 구리 함유 석청이나 석록, 납 함유 연단에서 변색이 일어난다고 보고하였다.²¹

예로부터 한국·중국·일본에서 사용되어온 살충·

방충용 약용 식물중의 하나인 정향(丁香)을 섬유에 노출시킨 결과 면이나 양모, 그리고 마직물 등의 천연섬유와 합성섬유의 색상변화가 일어남이 판명되었다.²² 국내의 연구 결과로써, 정향과 팔락회향에서 추출한 방충·방균제를 한지, 보존복사용지, 신문용지, 면사, 견사, 자수사 등 염색을 하지 않은 유기질 재료에 대한 약해를 평가한 결과 색상이나 기계적 성질에는 영향이 없었으며,²³ 파라디클로로벤젠, 티몰, 요오드 함유 살균제는 천연염색(코치닐, 울금, 황벽, 치자, 쪽, 오리나무) 한지의 색상을 변화시킨다고 보고되었다.²⁴

약제의 재질에 미치는 영향에 대한 실험들은 매우 많지만, 그 실험 결과에 있어서는 같은 약제를 사용하더라도 실험자에 따라 재질에 대한 약해가 미묘한 차이를 보여주고 있다. 이와 같은 결과가 생기는 이유는 실험조건 즉 재질의 상태, 상대습도나 빛의 영향, 약제의 농도, 실험 시간의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 이와 같은 데이터는 문화재의 생물 방제에 사용되는 약제에 문화재가 장기간 노출되었을 경우 약해가 발생할 가능성이 큼을 보여주고 있다. 따라서 국내에서 유기질 문화재의 생물 방제를 위해 상업적으로 판매되고 있는 식물에서 추출한 생물방제 약제에 대한 약해 평가가 없기 때문에 이들 생물방제 약제를 박물관 등의 현장에 적용하기 위해서는 문화재의 재질에 대한 약해 평가는 필수적이다.

3. 실험 및 분석

3.1 살충·살균제

실험에 사용된 살충·살균제는 현재 국내에서 시판되고 있는 3종으로, H사의 살충·살균제(A로 약칭), B사의 살충제(B로 약칭), B사의 살균제(C로 약칭)이며 상세 내역은 Table 1과 같다.

Table 1. Pesticides for estimations

| Pesticides | Plants | Main Components | Remark |
|------------|--|-------------------------|------------------------|
| A | Clove, Star Anise | Eugenol, Anethole | Insecticide, Fungicide |
| B | Chrysanthemum | Pyrethrin | Insecticide |
| C | Lavender, Marjoram, Lemon, Eucalyptus etc. | Essential Oil Fungicide | |

3.2 실험 재료

3.2.1 견직물

견직물은 시중에 판매되고 있는 황금 노방을 마르세이유 비누 농도 5%, 액비 50:1, 온도 95℃에서 1시간 30분 동안 정련한 정련 견직물을 실험에 사용하였다. 염색 견직물은 정련 견직물을 경동시장에서 구입한 황벽(黃壁), 오배자(五倍子), 치자(梔子), 울금(鬱金), 도토리, 자초(紫草), 천근(茜根), 홍화(紅花), 소목(蘇木) 그리고 독일 Kremer Pigmente에서 구입한 천연 쪽 분말로 염색한 것이며, 매염제는 명반(황산알루미늄칼륨, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 純正化學, 특급), 녹반(황산제1철, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 純正化學, 특급)을 사용하였다.

시료는 황벽, 오배자, 오배자(명반 후매염), 오배자(녹반 후매염), 치자, 울금, 도토리, 도토리(녹반 후매염), 자초, 천근, 천근(명반 후매염), 홍화(홍염색), 소목, 소목(명반 선매염), 소목(명반 후매염), 쪽, 쪽과 황벽 복염, 쪽과 소목 복염, 염색하지 않은 견직물 등 19종이다.

3.2.2 면직물

면직물은 미국의 Talas사에서 구입한 표백하지 않은 머슬린(Muslin)을 α -amylase (Sigma)로 호발(糊拔)한 후 사용하였다. 호발 조건은 37℃, pH 6.9, 농도 0.005% w/v, 액비 20:1에서 2시간동안 호발을 하였다.²⁵ 염색 면직물은 견직물에 사용한 염재와 동일한 것을 사용하여 염색하였다.

시료는 황벽, 오배자, 오배자(명반 후매염), 치자, 도토리, 도토리(녹반 후매염), 자초, 천근, 천근(명반 후매염), 홍화(홍염색), 소목, 소목(명반 선매염), 소목(명반 후매염), 쪽, 쪽과 소목 복염 그리고 염색하지 않은 면직물 등 16종이다.

3.2.3 한지

한지는 원주산 수제 한지를 사용하였으며, 염색 한지는 견직물에 사용한 염재와 동일한 것을 사용하여 염색하였다.

시료는 소목, 쪽, 치자, 황벽, 홍화(홍염색) 그리고 염색하지 않은 한지 등 6종이다.

3.2.4 저마직물

염색하지 않은 한산 세모시 1종을 α -amylase (Sigma)로 호발한 후 시료로 사용하였다. 호발 조건은 면직물과 같다.

3.2.5 안료 분말

안료 분말은 14종으로, 대부분 우리나라의 전통 채색에 사용된 것을 중심으로 선정하였다. 석청, 석록, 연단, 석간주, 주(朱), 주사(朱砂)는 일본국 토쿠오우켄(得應軒), 폐각호분은 일본국 Nakagawa Gofun Enogu社, 밀타승, 대자, 석황(石黃), 쪽(靑花), 백토(白土), 연백은 독일 Kremer Pigmente, 남전(藍靛)은 정관채로부터 구입한 것을 시료로써 사용하였다. 안료 분말을 물에 개어 샤아레에 칠한 후 습도 $55 \pm 1\%$, 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지시킨 데시케이터 내에서 1주일간 건조시킨 것을 천연 안료 분말 시료로 하였다. 실험에 사용한 안료 분말의 상세내역은 Table 2와 같다.

3.2.6 채색편

채색편은 일본산 우교(牛膠)인 산젠본(三千本)을 물에 녹여 만든 야교물에 14종의 안료 분말을 개어 슬라이드 글라스에 채색한 후 습도 $55 \pm 1\%$, 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지시킨 데시케이터 내에서 1주일간 건조시킨 것을 시료로 사용하였다.

3.3 실험방법

문화재가 약제에 장기간에 걸쳐 노출되었을 경우를 상정하여, 약제에 의한 열화를 촉진시켜 단기간에 약해를 평가하기 위해, 살충·살균제의 농도는 생산업체가 권장하는 약제 1개가 효과를 발휘할 수 있는 체적과 약제 사용량을 근거로 권장 사용 농도의 10배로 설정하였다. 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 마그네슘 나이트레이트(純正化學, 특급) 포화수용액으로 습도 $55 \pm 1\%$ 를 유지시킨 데시케이터 내부에, 살충·살균제를 설치하고 일정시간 간격으로 약제를 분사(B, C 약제) 또는 승화(A 약제)를 시켜 데시케이터 내부가 실험 약제 농도에 도달시킨 후 실험 재료를 넣고 빛을 차단한 상태에서 9개월간 시료를 약제에 노출시켜 약해를 평가하였다. 기준 시료는 같은 기간동안 습도 $55 \pm 1\%$, 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지시키고 빛을 차단한 데시케이터 내에 보관한 후 약제 노출 시료와의 비교에 사용하였다.

Table 2. Pigments of using in this study

| Korean Pigment Name | Pigment Name | Component | Remark |
|---------------------|-------------------------|---|-----------------------------|
| 석청(石靑) | Azurite | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | Inorganic, Natural |
| 석록(石綠) | Malachite | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | Inorganic, Natural |
| 연단(鉛丹) | Red Lead | Pb_3O_4 | Inorganic, Artificial |
| 밀타승(密陀僧) | Litharge | PbO | Inorganic, Artificial |
| 석황(石黃) | Orpiment | As_2S_3 | Inorganic, Natural |
| 대자(岱赭) | Hematite | Fe_2O_3 | Inorganic, Natural |
| 석간주(石間硃) | Iron Oxide | Fe_2O_3 | Inorganic, Artificial |
| 주사(朱砂) | Cinnabar | HgS | Inorganic, Natural |
| 주(朱) | Vermilion | HgS | Inorganic, Artificial |
| 쪽(靑花) | Indigo | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ | Organic, Natural |
| 남전(藍靛) | Lake Indigo | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2, \text{CaCO}_3$ | Organic, Inorganic, Natural |
| 백토(白土) | Kaolin(China Clay) | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Inorganic, Natural |
| 연백(鉛白) | Lead White(Flake White) | $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | Inorganic, Artificial |
| 패각호분(貝殼胡粉) | Oyster Shell White | CaCO_3 | Inorganic, Natural |

3.4 약해 평가

3.4.1 색차

색차계(Minolta CR-300)를 이용한 약제 노출 전후의 색차 분석을 통해 약해를 평가하였다. 색차계를 이용하여 약제 노출 시료와 기준 시료에 대해 3회씩 L*, a*, b*를 측정하고 다음 식을 이용하여 색차 ΔE*를 계산하였다.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

색차(ΔE*)에 대해 감각적으로 표현을 하면 Table 3과 같다. 색차가 1.5 이상에서는 일반인도 색상 차이를 감지할 수 있는 정도이며, ΔE*가 2~3 이상에서는 색상이 다르다고 평가된다.

Table 3. Sensual expression of color difference

| ΔE* | Sensual expression |
|----------|--------------------|
| 0~0.5 | Trace |
| 0.5~1.5 | Slight |
| 1.5~3.0 | Noticeable |
| 3.0~6.0 | Appreciable |
| 6.0~12.0 | Much |
| 12.0~ | Very much |

3.4.2 기계적 성질

살충·살균제가 섬유에 기계적 성질에 미치는 영향은 약제에 노출시키지 않은 시료와 약제 노출 시료의 인장강도(引張強度)로부터 비교 평가하였다. 인장시험기(Shimadzu, AG-10kNI)를 사용하여 파지거리 100mm, 크로스헤드 속도 100mm/min의 조건에서, 약제에 노출시킨 견직물과 면직물 및 기준 견직물과 면직물에서 채취한 실을 5회씩 측정하였다. 측정시 습도는 55±3%, 온도는 22±2℃로 유지하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 색차

4.1.1 견직물

9개월간 약제 노출된 각종 염색 견직물의 표준시료에 대한 색차(ΔE*)는 다음 Table 4과 같다. 3종의 살충·살균제의 전부 또는 일부에 대해 대다수의 염색 견직물에서 일반인의 육안으로도 확인할 정도(ΔE*=1.5 이상)의 색차가 나타났으며, 특히 울금으로 염색한 견직물들은 다른 염색 견직물에 비해 색차가 가장 심한 것이 특징이다(Photo 1). 오배자, 오배자(명반 후매염), 치자, 도토리, 천근으로 염색 견직물은 색차가 모두 1.5 이하로 대상 살충·살균제에 대해 안정적이었다. 그리고 매염을 하지 않은 염색 견직물에 비해 매염을 한 견직물에서 약제에 의한 색상 차가 큰 경향을 보였으며, 같은 염색 직물이라도 매염제에 따라 색상 차의 정도가 틀린 현상이 관찰되었다(오배자의 명반과 녹반 후매염). 한편 염색을 하지 않은 견직물은 3종의 살충·살균제에 의한 영향이 거의 없었다. 따라서 시판 살충·살균제를 염색한 견직물 문화재에 장기간 사용하였을 경우 대부분의 염색 견직물에서 색상 변화의 발생 가능성이 있음을 알 수 있다.

4.1.2 면직물

9개월간 약제 노출된 각종 염색 면직물의 표준시료에 대한 색차(ΔE*)는 Table 5와 같다. 3종의 살충·살균제에 노출되었을 때 도토리, 도토리(녹반 후매염), 천근, 천근(명반 후매염), 소목(명반 후매염) 염색 면직물을 제외한 나머지 염색 면직물들에서 약제의 전부 또는 일부에서 색차 ΔE*가 1.5 이상의 심한 색상 변화가 발생하였다(Photo 2). 그리고 대부분의 염색 면직물의 색차가 염색 견직물에 비해 상대적으로 낮아 염색 면직물이 염색 견직물에 비해 평가 대상 살충·살균제에 대해 상대적으로 안정적임을 알 수 있다. 한편 염색하지 않은 면직물은 약제에 의한 색상 변화가 거의 없었다. 따라서 염색 견직물과 마찬가지로 평가 대상 약제들에 염색 면직물 문화재가 장기간 노출되었을 경우 색상 변화를 일으킬 가능성이 있음을 알 수 있다.

Table 4. Color differences(ΔE^*) of dyed and undyed silk fabrics after exposure of 9 months on three kinds of pesticides

| Color Difference Dyed Samples Pesticides | ΔE^* | | |
|---|--------------|---------|---------|
| | A | B | C |
| Undyed | 0.2471 | 0.2002 | 0.3957 |
| Amur Cork Tree | 1.2941 | 1.1772 | 1.8039 |
| Gallut | 0.9974 | 0.7262 | 0.4874 |
| Gallut(Alum Post Mordancy) | 0.6961 | 1.4307 | 0.8322 |
| Gallut(Copperas Post Mordancy) | 2.9613 | 3.5882 | 3.9189 |
| Gardenia | 0.6480 | 1.0119 | 0.6815 |
| Turmeric | 8.6650 | 11.9631 | 11.8675 |
| Acorn | 0.5896 | 1.4879 | 1.2434 |
| Acorn(Copperas Post Mordancy) | 1.3572 | 1.8071 | 1.7731 |
| Gromwell | 2.3837 | 1.3895 | 1.5710 |
| Madder | 0.8951 | 0.6220 | 1.1410 |
| Madder(Alum Post Mordancy) | 3.5242 | 4.1419 | 2.9667 |
| Safflower | 2.1846 | 2.3425 | 2.9958 |
| Sappanwood | 1.4739 | 1.8135 | 2.4317 |
| Sappanwood(Alum Pre Mordancy) | 1.6617 | 3.0622 | 2.2059 |
| Sappanwood(Alum Post Mordancy) | 1.1405 | 3.0852 | 1.9105 |
| Indigo | 1.3924 | 3.5263 | 1.6005 |
| Indigo+Amur Cork Tree | 1.6778 | 1.0314 | 0.7763 |
| Indigo+Sappanwood | 2.4163 | 1.6352 | 0.6811 |

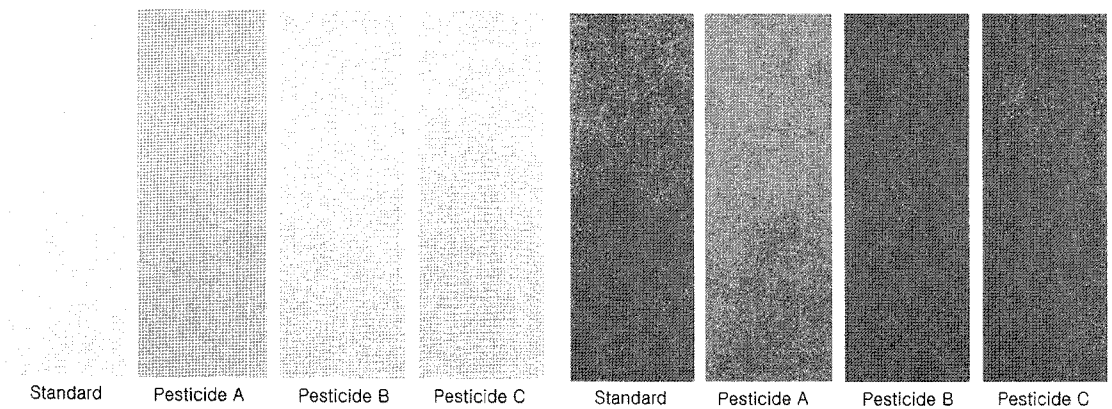


Photo 1. Color changes of silk fabrics dyed turmeric(left) and madder(alum post mordancy)(right) after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

4.1.3 저마직물

9개월간 약제 노출된 저마 직물과 대마 직물의 표준시료에 대한 색차(ΔE^*)는 다음 Table 6과 같다. 염색을 하지 않은 저마 직물은 약제의 영향이 거의 나타나지 않았다.

4.1.4 한지

염색 한지의 표준시료에 대해 9개월간 약제에 노출시킨 후 색차(ΔE^*)는 다음 Table 7과 같다. 치자 염색 한지를 제외한 염색 한지는 평가 대상 약제의 전부 또는 일부에 대해 뚜렷한 색차가 일어났으며, 쪽 염색 한지에서

Table 5. Color differences(ΔE^*) of dyed and undyed cotton fabrics after exposure of 9 months on three kinds of pesticides

| Color Difference Dyed Samples Pesticides | ΔE^* | | |
|---|--------------|--------|--------|
| | A | B | C |
| Undyed | 0.4615 | 0.1766 | 0.1324 |
| Amur Cork Tree | 4.6063 | 1.5574 | 1.3641 |
| Gallut | 0.8031 | 2.6737 | 2.5867 |
| Gallut(Alum Post Mordancy) | 1.6670 | 3.3404 | 3.4968 |
| Gardenia | 0.6662 | 2.1427 | 1.9860 |
| Acon | 1.0744 | 0.9578 | 1.0717 |
| Acon(Copperas Post Mordancy) | 0.9645 | 0.5050 | 0.5097 |
| Gromwell | 1.3351 | 2.8643 | 2.7872 |
| Madder | 0.8346 | 1.4571 | 1.4253 |
| Madder(Alum Post Mordancy) | 0.7016 | 0.5360 | 0.6118 |
| Safflower | 1.9387 | 1.5427 | 2.0005 |
| Sappanwood | 0.7363 | 1.4148 | 1.7348 |
| Sappanwood(Alum Pre Mordancy) | 1.7192 | 1.6704 | 1.4840 |
| Sappanwood(Alum Post Mordancy) | 0.8912 | 1.3217 | 1.4646 |
| Indigo | 3.0321 | 1.9740 | 2.3650 |
| Indigo+Sappanwood | 1.7655 | 1.3374 | 1.0985 |

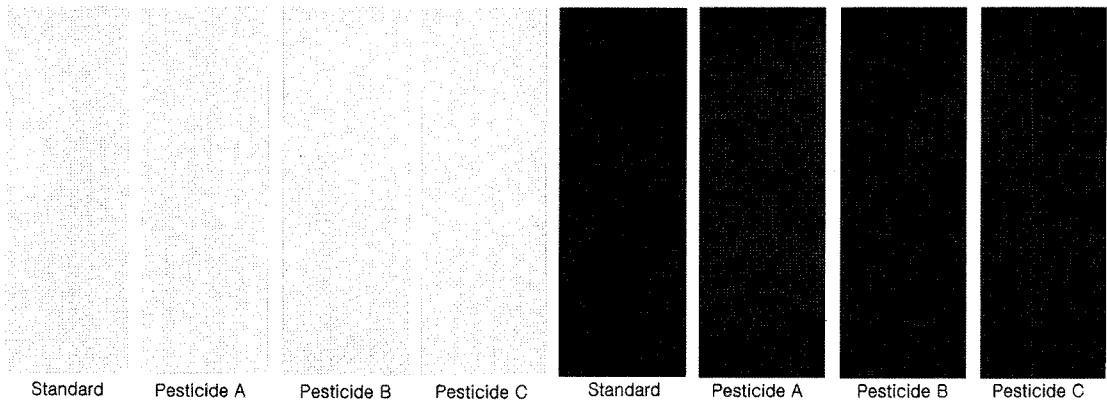


Photo 2. Color changes of cotton fabrics dyed amur cork tree(left) and indigo(right) after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

가장 색상 차가 심하였다(Photo 3). 같은 셀룰로오즈계 인 면직물과는 달리 치자로 염색한 한지는 약제에 관계 없이 색상 차가 매우 미미하였으며, 염색하지 않은 한지는 염색하지 않은 견직물, 견직물, 저마직물과 마찬가지로 약제에 대한 영향은 거의 없었으며, 이는 정향과 팔락 회향에 노출된 한지가 거의 색변화가 일어나지 않는다는 결과와 일치한다.²³

4.1.5 안료 분말

안료분말에 대한 약해 시험은 회화 표면의 열화 및 손상에 의한 안료 노출, 아교와 같은 교착제를 통과한 약제의 안료에의 침투 등을 고려하여 실시하였다. 9개월간 약제 노출시킨 후 표준시료에 대한 색차(ΔE^*)는 다음 Table 8과 같다. 안료 분말이 약제에 노출되었을 때 약제의 전부 또는 일부에 대해 구리(석청, 석록), 납(밀타승, 연백), 비소(석황) 및 수은 함유 안료(주사, 주), 식

Table 6. Color differences(ΔE^*) of ramie fabrics after exposure of 9 months on three kinds of pesticides

| Color Difference Dyed Samples Pesticides | ΔE^* | | |
|---|--------------|--------|--------|
| | A | B | C |
| Ramie fabric | 0.4014 | 0.2490 | 0.2019 |

Table 7. Color differences(ΔE^*) of dyed and undyed Korean papers after exposure of 9 months on three kinds of pesticides

| Color Difference Dyed Samples Pesticides | ΔE^* | | |
|---|--------------|--------|--------|
| | A | B | C |
| Undyed | 0.2235 | 0.3059 | 0.4319 |
| Sappanwood | 0.4201 | 1.6281 | 2.0489 |
| Indigo | 3.3577 | 3.3741 | 3.4107 |
| Gardenia | 0.4760 | 0.9774 | 0.9472 |
| Amur Cork Tree | 2.2877 | 2.3312 | 2.0223 |
| Safflower | 3.0301 | 1.0486 | 3.0450 |

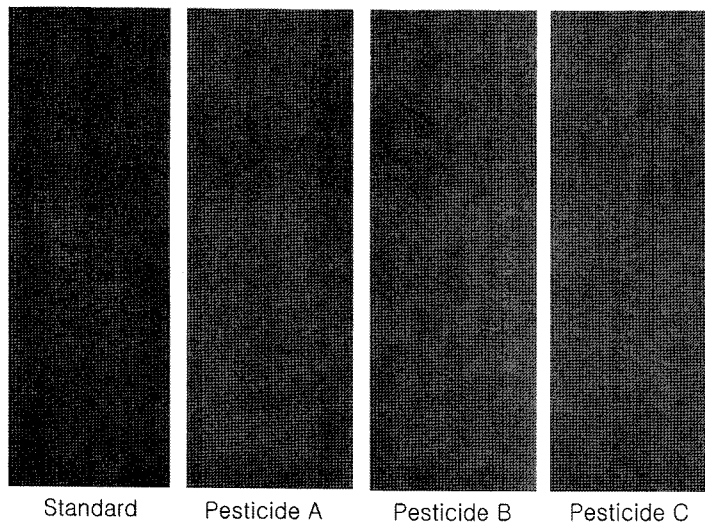


Photo 3. Color changes of Korean papers dyed indigo after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

물성 안료(청화, 남전), 백토나 폐각호분 등의 안료 분말에서 큰 색상 변화가 일어났다(Photo 4). 이와 같은 결과는 구리, 납, 비소 함유 안료 분말이 살충·살균제와 같은 화학물질에 노출되었을 때 색상 변화가 일어난다는 보고와 잘 일치하여,^{15,21} 이들 성분을 함유한 안료들은 살충제나 살균제와 같은 화학물질에 매우 불안정함을 알 수 있다. 한편 산화철 계통인 대자나 석간주는 약제에 대한 색상 변화는 거의 없었다. 한편 일반적으로 화학물질

에 매우 변색이 쉬운 물질로 알려진 납을 함유한 연단의 큰 색상 변화가 일어나지 않았다.

4.1.6 채색편

9개월간 약제 노출된 채색편의 표준시료에 대한 색차(ΔE^*)는 다음 Table 9와 같다. 3종의 살충·살균제의 전부 또는 일부에 대해 1.5 이상의 색차가 발생한 채색편은 구리 함유(적록), 납 함유(황단, 밀타승, 연백), 수

Table 8. Color differences(ΔE^*) of pigments after exposure of 9 months on three kinds of pesticides

| Color Difference Pigments Pesticides | ΔE^* | | |
|---|--------------|--------|--------|
| | A | B | C |
| Azurite | 3.5826 | 1.9323 | 1.9565 |
| Malachite | 0.4641 | 4.7207 | 0.7393 |
| Red lead | 0.5751 | 1.3033 | 0.6285 |
| Letharge | 2.1737 | 1.4015 | 2.4289 |
| Orpiment | 1.9948 | 0.9147 | 1.6044 |
| Hematite | 0.5810 | 0.9396 | 1.4046 |
| Iron Oxide | 0.8263 | 1.3214 | 1.4321 |
| Cinnabar | 1.0478 | 2.7779 | 4.8934 |
| Vermillion | 2.0483 | 0.7179 | 0.3140 |
| Indigo | 0.7021 | 1.7668 | 1.6672 |
| Lake Indigo | 1.9623 | 0.5927 | 1.5206 |
| Kaolin | 1.1127 | 3.6584 | 2.2787 |
| Lead White | 3.6642 | 4.1379 | 2.2871 |
| Oyster Shell White | 0.4705 | 1.9082 | 0.7569 |

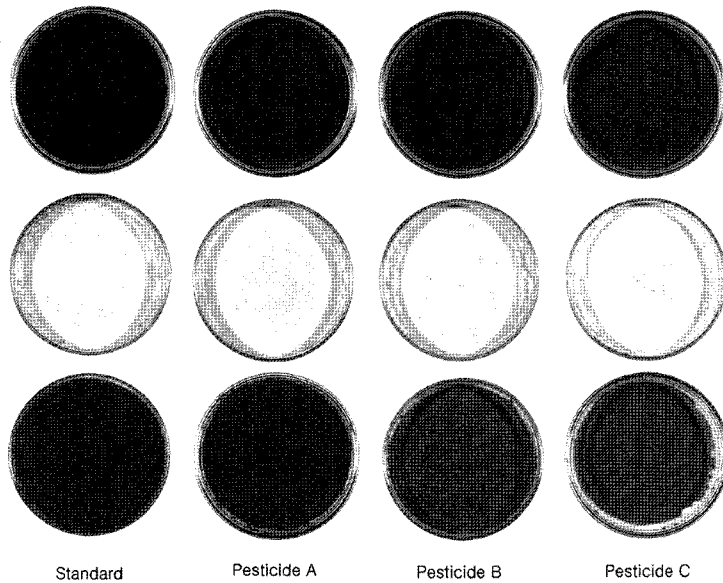


Photo 4. Color changes of azurite(upper), litharge (middle) and cinnabar (lower) after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

은 함유(주사) 안료 및 식물성 안료(남전) 등으로 채색한 시편으로(Photo 5), 안료 분말과 마찬가지로 화학물질에 민감한 원소가 함유된 채색편에서 큰 색상 변화가 일어났다. 석록, 연단, 밀타승 채색편을 제외하고는 전반적으로 안료 분말에 비해 채색편 시료에서의 색상 변화는 작게 나타나는 경향을 보이고 있는데, 이는 안료 분말이 아교에 의해 코팅되어 약제가 안료에 직접적인 영향을

미치지 않아 색상 변화를 일으키기 어려운 것으로 추정된다.¹⁵

4.2 기계적 성질

4.2.1 견직물

3종의 살충·살균제에 노출된 염색 및 염색을 하지 않

Table 9. Color differences(ΔE^*) of color plates after exposure of 9 months on three kinds of pesticides

| Color Difference Color Plate Pesticides | ΔE^* | | |
|--|--------------|--------|--------|
| | A | B | C |
| Azurite | 0.2340 | 0.3890 | 0.3072 |
| Malachite | 2.2525 | 1.4835 | 2.2436 |
| Red Lead | 2.5294 | 2.7983 | 2.0334 |
| Litharge | 3.0461 | 3.4820 | 1.7806 |
| Orpiment | 0.3858 | 1.2982 | 1.1688 |
| Hematite | 0.9084 | 0.4030 | 0.9772 |
| Iron Oxide | 0.5305 | 0.4697 | 0.6344 |
| Cinnabar | 0.5495 | 1.0515 | 1.9019 |
| Vermilion | 1.0600 | 1.3529 | 0.9703 |
| Indigo | 0.4391 | 1.0644 | 0.5000 |
| Lake Indigo | 2.3938 | 0.7099 | 1.2030 |
| Kaolin | 0.7465 | 0.2704 | 0.6101 |
| Lead White | 1.8795 | 1.3320 | 1.1380 |
| Oyster Shell White | 0.7080 | 0.6503 | 0.7913 |

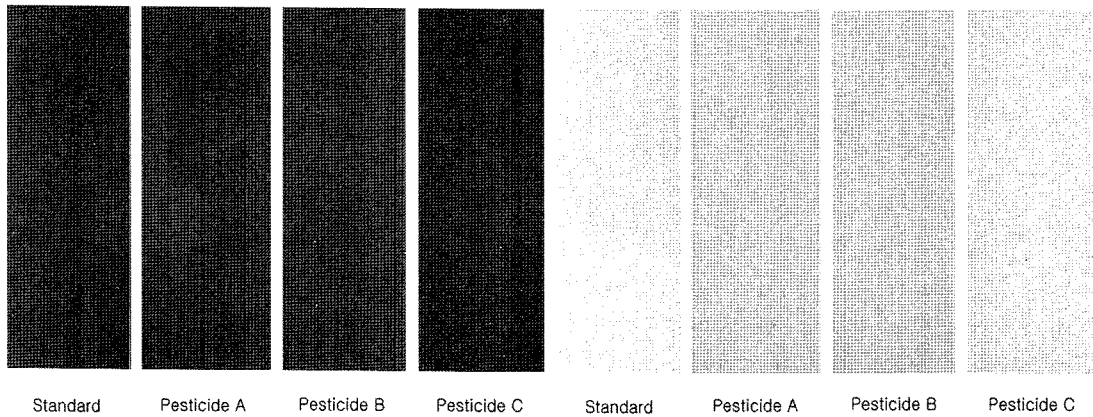


Photo 5. Color changes of color plates of malachite(left) and litharge(right) after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

은 견직물의 인장강도 변화는 Figure 1과 같다. 염색을 하지 않은 견직물은 기준 시료와 비교해 강도 변화가 거의 일어나지 않아, 약제 노출에 따른 색상 차 변화와 마찬가지로 약제가 견직물의 기계적 성질에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나 염색 견직물은 약제에 노출됨에 따라 기준 시료에 비해 인장강도의 증가 또는 감소 현상을 보이고 있으며, 특히 3종의 약제에 대해 친근 염색 견직물은 10% 이상 강도가 감소, 쪽 염색 견직물은 10% 이상 강도가 증가하는 현상이 일어났다. 이를 통해 염색 견직물은 약제에 장기간 노출되었을 때 염료

의 구조 변화(색상 변화)가 견직물 내부 구조 변화에도 큰 영향을 끼쳐 견직물의 기계적 성질을 증가 또는 감소시키는 역할을 하는 것으로 추정되나 견직물의 색상 변화 정도와 인장강도의 변화 정도는 일치하지는 않는다.

4.2.2 면직물

평가 대상 3종의 살충·살균제에 노출된 염색 및 염색을 하지 않은 면직물의 인장강도 변화는 Figure 2와 같다. 염색하지 않은 면직물에 비해 약제 노출 면직물은 강도가 감소하는 경향을 보였으며, 염색 면직물도 약제에

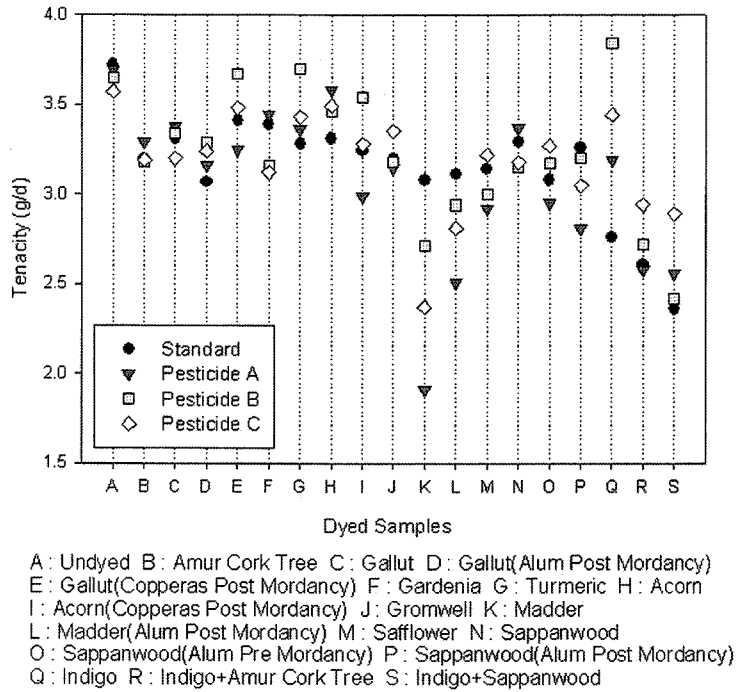


Figure 1. Tenacity changes of dyed and undyed silk fabrics after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

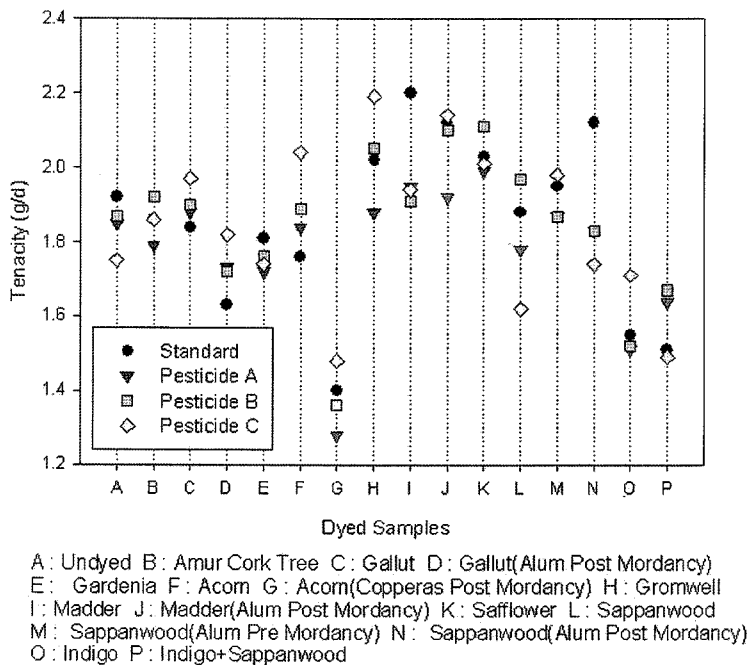


Figure 2. Tenacity changes of dyed and undyed cotton fabrics after exposure of 9 months on three kinds of pesticides.

노출되었을 때 대부분 강도가 증가 또는 감소 현상이 일어났다. 특히 천근과 소목(명반 후매염) 염색 면직물은 평가 대상 약제 모두에 대해 기준 시료의 10% 이상의 강도 감소 현상이 일어났다. 이와 같은 현상은 약제의 의한 염료의 변화가 약제의 의한 면섬유 자체의 구조변화와 상승 또는 상쇄 작용을 일으켜 강도의 감소나 증가 현상을 일으키는 것으로 추정된다.

5. 결론

국내에서 박물관, 자료관, 도서관 등의 생물방제용으로 시판되고 있는 천연 식물에서 추출한 3종의 살충·살균제가 문화재의 재질(염색 및 염색하지 않은 견직물·면직물·종이, 모시, 삼베, 안료분말, 채색편)에 미치는 영향(색차, 인장강도)을 가속 열화 실험을 통해 평가하였다.

염색을 하지 않은 견직물, 면직물, 저마직물, 한지는 약제에 의한 색상 변화가 거의 일어나지 않았으나, 염색 견직물, 면직물, 한지는 일부 염료(도토리나 천근 염색 직물 등이나 치자 염색 한지)를 제외하고는 대부분 일반 인도 인식이 가능한 뚜렷한 색상차가 발생하였다. 그리고 안료분말이나 채색편은 납, 구리, 비소, 수은 함유 안료 및 식물성 안료 등에서 뚜렷한 색상차가 발생하였다.

기계적 성질(인장강도)은 염색하지 않은 견직물은 약제에 거의 변화가 없고 면직물은 약간 감소하는 경향을 보였으나, 염색을 한 견직물이나 면직물에서는 강도의 증가나 감소가 뚜렷하게 나타나고 있다.

따라서 천연 식물에서 추출한 평가 대상 살충·살균제를 문화재의 생물방제용으로 사용하였을 때, 염색을 하지 않은 직물류나 한지 문화재는 거의 약해가 일어나지 않는 것으로 예측되나, 식물성 염료로 염색한 직물류나 한지, 채색 회화 문화재는 장기간에 걸쳐 이들 약제에 노출되었을 때, 색상 변화와 함께 강도 변화와 같은 기계적 성질의 변화가 일어날 가능성이 있기 때문에, 이들 천연 살충·살균제의 사용에 충분한 주의를 기울일 필요가 있다.

향후 살충·살균제와 같은 화학물질이 인체, 문화재, 환경에 미치는 악영향의 인식에 따른 약제의 사용을 지양하고, 박물관, 미술관 등 현장에서의 IPM이라는 새로

운 생물방제 개념을 적극 고려할 필요가 있다. IPM에 근거한 약제를 사용하지 않는 생물방제 방법(저산소농도처리법, 이산화탄소처리법, 저온처리법, 고온처리법)이나 해충모니터링을 통한 해충 유입의 차단, 보존환경 관리(온도, 습도, 먼지 등) 등 친환경적인 생물방제 방법의 지속적인 도입 및 확대가 필요하다.

참고문헌

- 1) H. Mabuchi, R. Kigawa, C. Sano, "A Review on the Effects of Fumigants, Pesticides and Fungicides Used for Museums on Human Health", *Bunkazai hozon-syuhuku gakkaisi*, 47, p103-118, (2003)
- 2) C. Selwits, S. Maekawa, *Inert Gases in the Control of Museum Insect Pests*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, (1998)
- 3) C. P. Smith, J. Newton, *Carbon Dioxide : The Fumigant of the Future*, International Seminar on Research in Preservation and Conservation, Columbia University, N.Y., K. G. Sauer Eds., International Library Association, New York, (1991)
- 4) H. Tanimura, S. Yamaguchi, "The Freezing Methods for Eradication of Museum Pest Insects - The Safe Method for Both the Human Body and Artifacts. Experiment on Japanese Artifacts and the Present State of the Freezing Methods in Western Countries", *Biodeterioration of Cultural Property*, 3, p555-566, (1995)
- 5) T. J. K. Strang, "The Effect of Thermal Methods of Pest Control on Museum Collections", *Biodeterioration of Cultural Property*, 3, p334-353, (1995)
- 6) R. Kigawa, N. Nagaya, N. Sonoda, S. Hidaka, T. J. K. Strang, "A Review on Integrated Pest Management in Museums and Related Institutions : Basic Concepts and Practical Steps for Introduction", *Bunkazai hozon-syuhuku*

- gakkaisi*, 47, p76-102, (2003)
- 7) 국립민속박물관 2005년, 2006년 해충모니터링 보고서
- 8) 배현숙, “조선조 사고의 장서관리”, *규장각*, 2, p11-56 (1978)
- 9) 洪萬選, 山林經濟, 雜方, 藏書畫
- 10) H. Mori, M. Kugami, “On the Damages to Antiques and Art Crafts by Several Fumigants II. Effects of Fumigants upon Different Kinds of Pigments”, *Kobunkazai no Kagaku*, 11, p21-28, (1955)
- 11) *A Guide to Museum Pest Control*, L. A. Zycherman, J. R. Schrock Ed, Foundation of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and Association of Systematics Collections, Washington DC, (1988)
- 12) H. Mori, M. Kugami, “On the Damages to Antiques and Art Crafts by Several Fumigants I. Effects of Fumigants upon Different Kinds of Metals”, *Kobunkazai no Kagaku*, 10, p9-12, (1955)
- 13) S. Rajagopalan, N. G. S. Gopal, “Ethylene Chlorohydrin and Ethylene Glycol Residues in Ethylene Oxide Sterilized Products. I”, *Indian Journal of Pharmaceutical Science*, 41(3), p113-114, (1979)
- 14) M. T. Baker, H. D. Burgess, N. E. Binnie, M. R. Derrick, M. R. Druzik, Laboratory Investigation of the Vikan, *ICOM Committee for Conservation 9th Triennial Meeting*, Kirsten Grimstad Ed., Los Angeles, p804-811, (1990)
- 15) R. Kigawa, Y. Miyazawa, M. Koizumi, C. Sano, S Miura, H. Nochide, H. Kimura, B. Tomita, “Evaluation of the effects of various pest controlling reagents on pigments and metals: effects of pesticides, fumigants, carbon dioxide and nitrogen”, *Bunkazai hozon-syuhuku gakkaisi*, 43, p12-21 (1999)
- 16) K. Yamano, An Introduction of Control of Pests and Fungi for Cultural Properties, Measures of Control of Pests for Cultural Properties, *Bunkazaichugaikenkyujo*, p69-84, (1991)
- 17) H. Mori, “The Effects of DDVP of Vapor Stripe Pesticide on Metals, Pigments and Dyes”, *Keio University Hiyoshironbunshu Shizen-kagakuhen*, 9, p72-75, (1972)
- 18) T. J. K. Strang, J. E. Dawson, Controlling Museum Fungal Problems, *Canadian Conservation Institute Technical Bulletin* 12, 1991
- 19) H. Mori, H. Arai, The Efficacy of Pesticides and Fungicides and Effects to Materials of Cultural Properties, *Science of Hyougu*, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Tokyo, p144-149, (1977)
- 20) E. Koseto, The Effects of Formaldehyde on Materials of Arts, *Tokyo National University of Fine Arts and Music, Master's Thesis*, (1997)
- 21) C. Sano, Y. Hayakawa, S. Miura, “Changes in color of Natural Rock Pigments and Lead-containing Glass Pigments Used for Japanese Paintings Induced by Germicide and Its Mechanism”, *Science for Conservation*, 42, p57-62, (2003)
- 22) M. Han, Studies on Repellent Effects of natural Medical Herbs Used in Preservation of Objects Made from Plant Fibers, *Showa Women's University, Doctorial Thesis*, (1998)
- 23) 정용재, 이규식, 한성희, 강대일, 이명희, “천연약제로부터 문화재보존용 방충방균제 개발 연구”, *보존과학연구*, 21, p5-25, (2001)
- 24) 노현숙, 이승은, “방충·방균제로 인한 천연염색 한지의 색변화”, *박물관보존과학*, 6, p39-46, (2005)
- 25) Gillian Bott, “Amylase for Starch Removal from a Set of 17th Century Embroidered Panels”, *The Conservator*, 14, p23-29, (1990)