낙산사 출토 호박사리호 보존처리에 관한 연구

함철희 · 강소영 · 황진주

낙산사 출토 호박사리호 보존처리에 관한 연구

A Study of Conservation Treatment of the Amber Relic of the Buddha Excavated from the Naksan Temple

함철희*[1] · 강소영** · 황진주**
Chul-Hee Ham*[1] · So-Yeong Kang** · Jin-Ju Hwang**

ABSTRACT

This study shows the research of causes of deterioration of the amber from foreign cases. It also presents the conservation treatment as well as tests to examine the effect of the organic solvents on the amber in order to find reversible and safe reinforcing agent which will prevent further damage of the artefact. The result showed that there was no noticeable change in the weight of the artefact as well as on the appearance of the surface when Mineral spirit(White spirit), which is aliphatic hydrocarbon group, and Xylene, aromatic hydrocarbons group was applied. Reinforcement and restoration was carried out using Paraloid® B67, which has a broad option for the solvent, in Xylene. Finally, it is recommended that the use of polar organic solvent in the conservation treatment of amber artefacts should be limited.

Keywords : Amber, Degradation, FT-IR, Aging, Acrylic resin.

* 국립문화재연구소 문화재보존과학센터(Cultural Heritage Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage)
** 국립문화재연구소 보존과학연구실(Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage)
1 Corresponding Author : artaid@korea.kr

서론

2005년도 낙산사 화재로 피해를 입은 공중 사리탑을 보수하던 중 사리함과 함께 표면 박락이 심한 사리호도 같이 발견되어 보존처리의뢰를 받게 되었다. 인수(引受) 당시 전반적인 상태 점검을 위해 육안으로 조사한 결과, 표면 갈라짐 현상이 관찰되었으며 18개의 편이 박락되어 있었다.투명한 유리와 형태적으로 유사하나 정확한 성분은 알 수 없었다. 그렇기 때문에 보존처리에 앞서, 대상유물의 재질과 상태를 파악하기 위해 분석 의뢰를 실시하였다. 분석 시료는 여러 개의 편으로 떨어진 미세 시료를 채취하여 본소 무기분석실과 생물실의 협조로 SEM-EDX와 FT-IR microscope(IFS 66V/S & HYPERION 3000, Bruker, Germany)로 분석을 실시하였다. 그 결과, 낙산사 출토 사리호는 유리가 아닌 호박(Amber)으로 확증되었다. 또한 열에 의해 손상이 진행된 것으로 추정된다는 결론을 얻을 수 있었다.

이에 본 연구는 호박 표면에 진행 중인 열화 현상이 나타나게 된 원인과 호박에 대한 보존처리정보 등을 국외 호박보존처리 사례를 통해 고찰해 보고 유기용제가 호박(Amber)에 미치는 영향 평가 실험 등을 통해 안전한 강화제를 찾고자 하였다. 또한 본 실험에서 얻어진 결과를 토대로 열화된 호박사리호에 적용하였으며, 이에 대한 정보를 제공하고자 한다.

시료 분석***

사리호는 인수 당시 표면이 심하게 갈라져 있었으며 18개의 편이 박락되어 있었다. 그 중 한 개의 편에서 소량의 시료를 채취하여 FT-IR microscope(IFS 66V/S & HYPERION 3000, Bruker, Germany)로 성분분석을 하였다.

분석결과(Figure 2), 2923㎝$^{-1}$와 1721㎝$^{-1}$에서 주 밴드가 나타났고 포화 탄화수소에 의한 sp3 C-H 신축 진동이 2923㎝$^{-1}$에서 관찰되었으며, CH3 굽힘 진동 밴드와 CH2 굽힘 진동 밴드가 각각 1375㎝$^{-1}$, 1449㎝$^{-1}$에서 관찰되었다.

Ester와 Ketone에 의한 C=O 신축 진동 밴드가 1721㎝$^{-1}$에서 관찰되었으며, 1174, 1160㎝$^{-1}$에서 C-O 신축 진동 밴드는 Ester에 의한 밴드로 추정된다.

열화되지 않은 호박과 비교했을 때, 불포화 탄화수소에 의한 sp2 C-H 신축 진동 밴드(3100-3000㎝$^{-1}$), C-H 굽힘 진동 밴드(885㎝$^{-1}$)와 C=C 신축 진동 밴드(1680-1600㎝$^{-1}$)가 나타나지 않았다.(R. Chaler et al., 2005, S. Cebulak et al., 2003)

그러나 열처리를 한 호박(Aged amber)의 IR 스펙트럼 (A. Mart i´nez-Richa et al., 2000)과 양상이 매우 유사하게 분석되었고 또한 지문영역 1250~625㎝$^{-1}$에서의 밴드 패턴이 유사하게 나타났다.

*** 국립문화재연구소 보존과학연구실 강소영 연구원이 분석한 내용임.

Figure 1. 보존처리 전 호박사리호 상태.

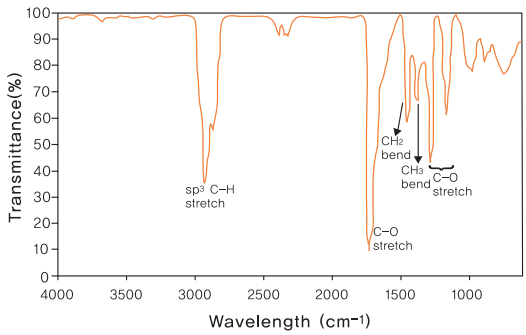

Figure 2. FT-IR 분석 결과 그래프.

따라서, 본 시료는 호박(Amber)으로 확증되며, 시료는 열에 의해 손상이 진행된 것으로 추정될 수 있다.

국외 호박(Amber) 관련 연구 동향

1. 호박(Amber)이란

호박은 신생대 제3기인 약 3,000~4,000만 년 전에 살던 침엽수(송백류)의 수지가 화석화된 것이다. 학명의 Succinite는 희랍어 Succum(즙)에서 유래된 것이라고 한다. 호박은 인류가 사용한 최고의 장신보옥(裝身寶玉) 중 하나이다.

호박의 일반적인 특성을 보면 상태는 괴상(塊狀), 소편상(小片狀)로 산출된다. 산출 지역에 따라서 Pit amber와 Sea amber로 구분되어 진다. 색상은 주로 황색인데 적갈색인 것도 있으며 때로는 녹색 또는 황색도 있다. 경도는 2~2.5도 인데 그 질이 취약하며 비결정질(非晶質)로서 굴절률은 1.54이다. 비중은 1.05~1.096이나 일반적으로 1.08이다. 천연 호박은 염포화 수용액에서 뜨고 플라스틱 모조품인 경우에 가라앉는다.

호박유물은 유적지에서 흔하게 접할 수 있으나 다른 종류의 장신구와 섞여 구분이 쉽지 않다. 이 때 자외선 조사를 통해서 호박을 명확하게 구분할 수 있는데 장파에서는 미약한 백색을 띈 청색, 단파에서는 황색을 띈다.

2. 호박의 열화(Degradation)

호박의 열화는 C=C 결합의 산화로 색이 어두워지며 이로 인해 호박 표면에 풍화층이 생성된다. 이러한 풍화된 층은 물에 민감해서 표면에 패인 곳이 생기던지 표면이 들뜨게 된다. 이러한 풍화 현상이 표면을 갈라지게 한다.

2002년 덴마크 박물관에서 호박 열화실험에 관련된 보고서 'Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections' 내용을 정리하면 온도의 변화를 통해서 호박의 물리적 변화 실험(Table 1, 2, 3.)을 하였는데 이전 연구에서는 산소만이 풍화에 영향을 미친다고 여겼으나 상대 습도가 열에 의한 물리적 변화의 속도와 범위를 결정짓는 중요한 역할을 한다고 말하고 있으며 보존환경에 대한 실험은 현재까지 진행 중이다.

Table 1. 중량 손실 변화(실험 조건 – 100℃에서 35일간).

No.	Condition	Result
1	Open oven	제일 빠르고 급격하게 무게가 줆
2	Closed	처음 15일까지만 무게가 줄고 이후 변화 없음
3	High RH	제일 적은 변화량
4	low RH	
5	Oxygen Free	①과 동일함

Table 2. 표면색 변화(실험 조건 – 100℃에서 35일간).

No.	Condition	Result
1	Open oven	7일후부터 눈에 띄게 색이 변화되며 계속적으로 진행됨
2	Closed	7일후부터 눈에 띄게 색이 변화되며 계속적으로 진행됨
3	High RH	21일후부터 색변화 시작, 제일적은 변화
4	low RH	7일후부터 눈에 뛰게 색변화가 진행됨
5	Oxygen Free	21일후부터 색변화가 시작

Table 3. FT-IR C=C bond(실험 조건 – 100℃에서 35일간).

No.	Condition	Result
1	Open oven	느린 변화
2	Closed	느린 변화
3	High RH	제일 적은 표면 분해
4	low RH	제일 많이 분해
5	Oxygen Free	

3. 유기용제에 대한 물리적 특성

표면이 박락된 호박의 경우 보존하기 위해 반드시 강화처리를 실시하여야 한다. 이 때 사용되는 강화제들의 문제점들이 가역성이다. 즉, 처리 후에도 보존환경에서 물리·화학적 변형이 적고 재처리가 요구될때 유기용제에 쉽게 환원(還元)될 수 있어야 한다. 또한 유물 자체가 용제에 안전한지도 판단하여야 한다.

호박을 완전하게 녹일 수 있는 용제는 없다고 한다. 1999년에 Brydson이 발표한 'Plastics Materials' 원고를 보면 케톤류 용제에서는 잘 녹지 않고 탄화수소류 용제에서는 10%정도 녹으며 디클로로메탄과 에테르류 용제에서 20% 정도 용해된다. 그리고 알콜류 용제에서는 25% 정도 용해된다. 하지만 이러한 수치는 호박이 공기 중에 노출되어 산화작용과 풍화작용에 의해 증가할 수 있다고 보고되고 있다.

4. 호박 보존처리 사례

과거에는 열화된 호박을 강화시키기 위해 자연에서 얻은 수지(젤라틴, 한천, 부레풀 등을 페놀이나 포르말린 용제에 녹인 수지)와 나무에서 추출한 담말 수지, 벌레 분비물인 셀렉 그리고 왁스 등을 사용하였다. 그러나 현재에 와서는 이러한 것들로 인해 표면이 들떠 떨어지고 색이 변화하여 재처리를 해야 하는 문제점이 발생되고 있다.

최근에는 그러한 문제점을 해결하기 위해 용제 증발형 수지를 선택하고 있다. British museum에서 보존처리한 사례에서도 이를 고려하여 5%의 Paraloid® B67(in White spirit) 강화제를 선정하여, 소장 호박유물을 재처리한 사례가 있다.(David Thickett et al., 1995)

호박 사리호 보존 처리

우선, 보존처리에 앞서 강화제를 선정하는 기준은 재처리 시 가역성과 물리화학적 변형 없이 안정적인가에 대한 물음에 역점을 두었다.

보존과학에서는 코팅, 강화제, 접착제등으로 널리 사용하고 있는 Paraloid® B72(미국에서는 Acryloid® B72로 불리어 진다.)는 Rohm &Haas사의 등록상표로서 무색투명의 열가소성 수지로서 Ethyl methacrylate 70% 와 Methyl acrylate 30%로 구성되어져 있다. 이것은 보존과학 쪽에서 매우 안정적이라고 평가되고 있으며 초기에는 Paraloid® B72는 아크릴산 냄새가 나는 흰색의 불규칙적인 덩어리로 공급되었으며 Ethyl methacrylate 68% 와 Methyl acrylate 28% 조성되었다. 1976년 이후 이 상품은 투명하고 냄새가 없는 구체(毬體)로 바뀌었다. 상업적으로 Paraloid® B72는 안정성과 내수성(耐水性), 내황변성(耐黃變性)의 코팅을 주목적으로 사용되고 있으며 비닐계와 셀룰로우즈 화합물, 실리콘 수지와도 혼합이 가능하다는 특징이 있다. Toluene, Xylene, Acetone, Cabon tetrachloride, MEK 등에 용해되며 1976년 이후에 생산된 것은 Ethanol에 용해된다. 또한 미약하게 Isopropanol에 용해되고 지방족 탄화수소류와 물, 오일류 등에는 용해되지 않는다.(R. L. Feller et al., 1972, E. de Witte et al., 1978)

그리고 Paraloid® B67은 Isobutyl methacrylate polymer로 조성되어 있으며 가교억제제(Crosslinking inhibitor)가 포함되어 있다. 시간이 흐르면 미약하게 황색을 띄며 주로 에나멜 페인트, 프린트 잉크, 투명 바니쉬와 변성 알킬 페인트로 사용된다. 용제로는 Toluene, Xylene, Acetone, Methylene chloride, Ethyl acetate, Mineral spirits, VM&P naphtha, MEK, Isopropanol등이 있다.(J. Down et al., 1996)

국외 호박유물 보존처리 사례를 살펴본 결과, 차후에 강화제을 제거 시 Paraloid® B72보다 유기용제의 선택폭이 넓은 Paraloid® B67이 적합한 것으로 판단하였다.

1. 유기용제 용해 실험

본 실험은 유기용제가 호박유물에 미치는 물리 · 화학적 영향 등을 평가하고자 실시하였다.

호박 시료를 20㎜(가로)×15㎜(세로)×10㎜

(높이) 크기를 각각 알콜류(Isopropyl alcohol) 100㎖, 케톤류(Acetone) 100㎖, 증류수 100㎖, 지방족탄화수소류(Mineral spirit) 100㎖, 방향족탄화수소류(Xylene) 100㎖ 속에 침지시켜 매 시간 중량 손실 변화를 측정하고, 호박 시료 표면의 변화를 관찰하였다.

(1) 중량 손실 변화

각각의 용제 속에 침지시킨 호박시료를 매시간 측정한 결과, Acetone에 침지 시킨 호박시료가 중량손실이 가장 많았고 Isopropyl alcohol, 증류수 그룹이 중간 단계의 중량 감소하였으며, 지방족 탄화수소류인 Mineral spirit(White spirit)과 방향족탄화수소류인 Xylene등은 거의 변화가 없었다.

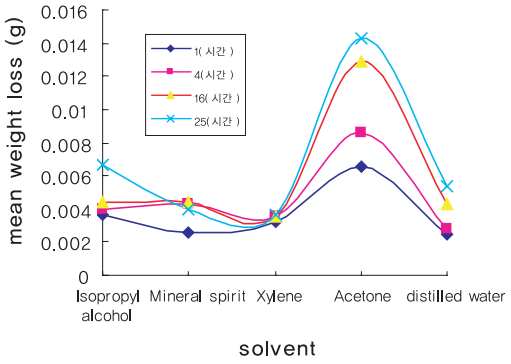

Figure 3. 유기용제 별 중량 손실 변화 그래프.

(2) 표면 변화

각각의 용제 속에 침지시킨 호박시료를 실체현미경으로 관찰한 결과, Acetone의 표면의 갈라짐 현상이 심하였으며 Isopropyl alcohol, 증류수 그룹에서 미세한 잔금이 관찰되었다.

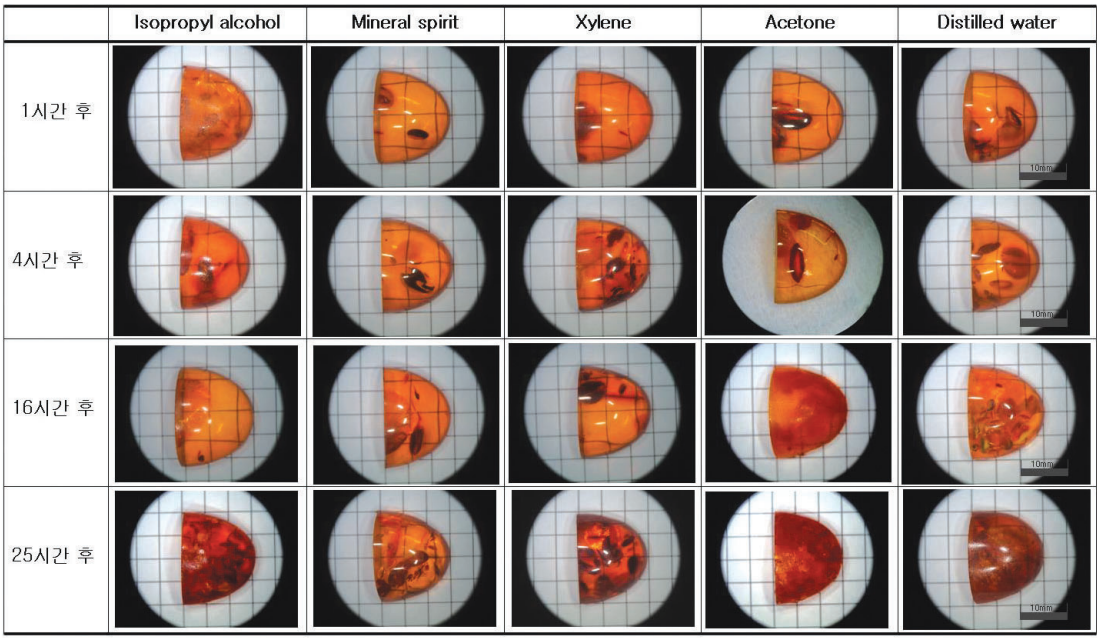

Figure 4. 유기용제 별 표면 변화 관찰.

지방족 탄화수소류인 Mineral spirit(White spirit)과 방향족탄화수소류인 Xylene등은 거의 변화가 없었다.

2. 보존처리

전반적으로 호박사리호에 대한 보존처리는 앞서 실시한 예비조사(국외 호박 보존처리 사례 및 유기용제별 안전성 평가 실험)를 통해 얻어진 결과를 토대로 실시하였으며 강화 처리는 Paraloid B® 67 농도 5wt%(in Xylene)에서 5%씩 증가시켜 30wt%(in Xylene)까지 함침 강화를 실시하였다.

강화처리가 끝난 후 일주일간 자연 건조하였다. 표면에서 떨어진 편들의 접합은 별도의 접착제를 사용하지 않았다. Xylene을 주사기로 이용하여 박리된 부분에 미량 주입하고 2~3분 정도 자연 노출 시켰으며 이때 수지 피막이 Xylene에 의해 반고체 상태로 팽창되었을 때 떨어진 박편을 하나씩 접합하여 마무리하였다.

결론

낙산사 공중사리탑에서 발견된 호박사리호의 열화는 FT-IR microscope분석을 통해서 열에 의한 손상일 것이라고 판단되며 C=C 결합의 산화로 색이 어두워지고 이로 인해 호박 표면에 풍

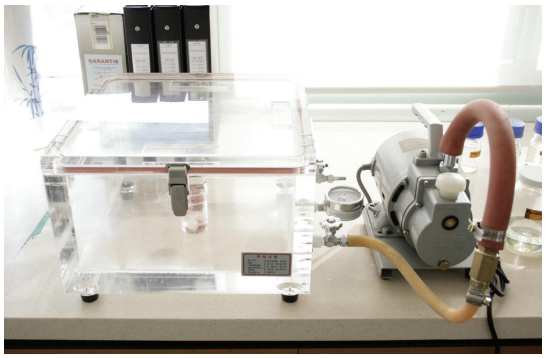

Figure 5. 진공함침 강화처리.

Figure 6. 호박 편 접합.

Figure 7. 보존처리 전.

Figure 8. 보존처리 후.

화층이 생성된 것으로 판단된다. 또한 풍화된 층은 고습한 환경에서 표면이 들뜨게 되고 표면을 갈라지게 하는 원인이 된다. 그러므로 매장 상태의 호박 유물 수습 시 세심한 주의가 요구된다.

또한 앞서 실시한 예비실험 등을 통해 얻어진 결과를 토대로 열화된 호박사리호를 Paraloid® B67(in Xylene)로 강화처리 및 복원작업을 실시하였다.

보존처리 작업을 하는데 있어서 보존처리재료 선택의 가장 중요한 요건은 가역성과 재료안정성일 것이다. 처리 후에도 물리적 변형이 적어야 하며 재처리가 필요할 시 용제에 쉽게 환원될 수 있어야 한다. 그러므로 지금까지 살펴본 Paraloid Serise가 다른 강화제보다 안정적 측면과 가역적 측면에서 호박 강화제로서 우수하다고 판단된다.

참고문헌

- A. Mart´nez-Richa, R. Vera-Graziano, A. Rivera, P. Joseph-Nathan, 'A solid-state 13C NMR analysis of ambers', Polymer 41 (2000) 743~750.
- Brydson, J.A., 1999, 'Plastics Materials', 6th edition, Butterworth, Oxford, pp. 848~849.
- David Thickett, Pippa Cruickshank, 1995, Clare Ward, 'The Conservation of Amber', Studies in Conservation, Vol. 40, No. 4, pp. 217~226.
- De Witte, E., M. Goessens-Landrie, E. J. Goethals, and R. Simonds, 1978, 'The structure of old and new Paraloid B-72', ICOM Committee for Conservation preprints, 5th Triennial Meeting, Zagreb. Paris: ICOM, pp. 1~9, 3, 16, 78.
- J. Down, M. MacDonald, J. Te'treault, S. Williams, 1996, 'Adhesive Testing at the Canadian Conservation Institute-An Evaluation of Selected Poyl(Vinyl acetate) and Acrylic Adhesive', Studies in Conservation 41, pp. 19~44.
- R. Chaler and J. O. Grimalt, 2005, 'Fingerprinting of Cretaceous Higher Plant Resins by Infrared Spectroscopy and Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry', Phytochemical analysis 16, pp. 446~450.
- R. L. Feller, N. Stolow, E. J. Jones, 1972, 'On Picture Varnishes and their Solvents', the press of Case Western Reserve University, Cleveland.
- S. Cebulak, A. Matuszewska and A. Langier-Kuzniarowa, 2003, 'Diversification of natural resins of various origin; Oxyreactive thermal analysis and infrared spectroscopy', Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71, pp. 905~914.
- Thickett. D., 1933, 'The influence of solvents on amber', in Conservation Science in the UK, ed. N. H. Tennent, James and James science publishers Ltd, London, pp. 49~56.
- www.natmus.dk/cons/reports/2002/amber/amber.pdf 'Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections'.