

자외선 열화 전후 건조 옷의 용매별 용출 특성

Extraction Characteristics of Dried Asian Lacquer by Solvents Before and After UV Degradation

박종서^{1,*}, Michael R. Schilling², Herant Khanjian², Arlen Heginbotham³

¹국립문화재연구소 문화재보존과학센터, ²Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, ³J. Paul Getty Museum, Los Angeles, USA

Jongseo Park^{1,*}, Michael R. Schilling², Herant Khanjian², Arlen Heginbotham³

¹Cultural Heritage Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage, 132 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34122, Korea

²Getty Conservation Institute, 1200, Getty Center Drive, Suite 700, Los Angeles 90049, USA

³J. Paul Getty Museum, 1200, Getty Center Drive, Suite 700, Los Angeles 90049, USA

Received March 6, 2020

Revised March 23, 2020

Accepted April 6, 2020

*Corresponding author

E-mail: jongseo71@korea.kr

Phone: +82-42-860-9371

Journal of Conservation Science
2020;36(2):103-111

<https://doi.org/10.12654/JCS.2020.36.2.04>

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of
Conservation Science for Cultural
Heritage

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초록 건조칠기 유물 세척 시 사용되는 다양한 용매를 대상으로 클리닝 효과를 비교하기 위해 실험을 진행하였다. 건조칠과 자외선에 24일 노출시킨 건조칠에 물, 에탄올, 아세톤, 헥산을 가하여 녹아 나오는 물질을 열분해/GCMS로 검출하였다. 용출되는 양은 아세톤과 에탄올에서 많았으며, 극성이 높은 용매인 물은 저분자량 용출에 비교적 효율이 좋았다. 비극성 용매인 헥산은 용출량이 매우 낮았다. UV에 24일 노출되어 열화가 많이 진행된 건조칠은 노출되기 전 건조칠에 비해 용출되는 물질이 크게 증가하였다. 열화가 되면서 고분자 형태의 우루시올 사슬이 절단되고 산화되는 과정을 거쳐 dicarboxylic acid를 포함한 저분자량의 극성 물질을 생성하기 때문인 것으로 보인다. 이와 같은 용출 특성은 칠기유물을 클리닝하는 용매를 선택할 때 유물의 열화 상태와 더불어 중요한 참고자료가 될 것이다.

중심어 건조칠, 자외선, 용매, 클리닝, 열분해/GCMS

ABSTRACT To compare the cleaning effect of solvents such as water and ethanol used to clean lacquer relics, the components extracted with various solvents were analyzed. A freshly dried lacquer sample and a lacquer sample exposed to ultraviolet radiation for 24 days were treated with water, ethanol, acetone, and hexane, and the dissolved material was detected by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. The amount extracted was significantly higher in acetone and ethanol than in hexane, a nonpolar solvent. Water, a highly polar solvent, was relatively efficient for extracting low-molecular-weight materials. After experiencing 24 days of ultraviolet radiation, the lacquer exhibited a significant increase of extracted materials compared with the nonexposed one. This may be due to the degradation of the urushiol chain in the form of polymers, resulting in the formation of low-molecular-weight polar substances, including dicarboxylic acids. In addition to the deterioration status of lacquer relics, such solvent extraction properties will be a crucial consideration in selecting the appropriate cleaning solvent.

Key Words Dried Asian lacquer, Ultraviolet light, Solvent, Cleaning, Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

1. 서론

칠(긴조 옷)이 부착된 유물을 보존처리 하는데 있어 먼지나 이물질, 오염물을 제거하는 클리닝 과정은 그 자체로서 중요한 보존처리 과정이다. 클리닝을 통해 오염원을 제거함으로써 유물의 원형을 보존할 수 있으며, 흐릿한 표면을 깨끗하게 해 유물의 심미적 기능을 향상시킨다. 클리닝은 또한 강화나 보강 등 후속 보존처리 과정을 진행하는데 있어 꼭 필요한 절차이다. 칠기유물의 클리닝은 붓, 면봉과 같은 도구로 먼지 등을 털어내는 건식 클리닝과 물, 에탄올과 같은 용매를 이용해 이물질, 오염물 등을 제거하는 습식 클리닝으로 구분할 수 있다. 습식 클리닝을 할 때는 건식 클리닝과 다르게 주의가 필요하다. 즉, 원래의 칠기에서 용탈(leaching) 현상이나 부푸름(swelling) 현상을 최소화하는 용매를 선택해야 한다는 것이다. 이러한 용탈이나 부푸름이 칠기층의 물리적 완결성에 손상을 줄 수 있기 때문이다(Carretti *et al.*, 2010). 현재 칠기의 표면을 클리닝하는데 사용되는 용매로는 white spirit(Bamforth, 2004; Schmuecker, 2007; Coueignoux and Rivers, 2015), 물(Webb, 2000), 에탄올(Webb, 2000), acidic water(Schellmann and Rivers, 2005; Coueignoux, 2009) 등이 보고되고 있다. 또한, 일본에서 물이 칠기를 클리닝하는데 사용되고 있으며, 유기용매는 기름기가 있고 비극성 퇴적물을 제거하나, 더 극성인 퇴적물을 제거하는데는 그리 효과적이지 못하다고 보고되고 있다(Schmuecker, 2011). 우리나라는 특별히 칠기 클리닝에 관한 연구가 미흡하고, 목재유물의 일부로 생각해 목재유물 보존처리 과정이 서술되어 있는 논문들이 있다(Kim and Yi, 2004; Kim and Park, 2006; Kim and Lee, 2007). 여기에는 칠기 유물을 PEG 수용액에 함침 후 동결건조하여 보존하고, 칠기 표면에 HPC 1%(in alcohol 50%)를 도포하기도 한다고 나타내고 있다. 한편, McShary *et al.*(2011)은 열화된 resin varnish를 제거하는데 사용되는 용매가 옷칠에 미치는 영향을 알기 위해 빛에 열화된 옷칠에 대한 부푸름, 용탈 효과를 측정하였다. 펜탄부터 헥산, 아세톤, 에탄올, 물 등 21개의 용매를 non-

polar solvent(헥산), hydrogen-bond donating(물, 에탄올), dipolar non-hydrogen-bond donating(아세톤) 등으로 구분하여 조사하였는데, 광분해된 옷칠 표면에 최대한 손상을 주지 않으면서 광분해된 천연수지 바니시를 제거하는데에 완전 안전한 용매는 없었다고 보고하였다. Webb도 옷칠 클리닝하는데 있어 mineral spirit, 물, 에탄올의 장단점을 언급하고 있다(Webb, 2000). White spirit, xylene 등 mineral spirit는 옷칠이나 열화산물을 용해시키지 않는 장점이 있으나 클리닝이 효과적이지 않으며, 물은 때(grime)를 제거하는데 가장 유용하지만, 분해산물까지 제거하느라 빛에 노출된 칠기를 클리닝하는데 주의가 필요하고, 에탄올은 물보다 약간 덜 해로우면서 여전히 효과적이라고 적고 있다. 하지만, 이들 연구에 용탈되는 성분에 대한 분석은 없었다. 성분 분석 없이 오염원의 제거 효율, 옷 유래 성분의 용탈 여부 등 클리닝 용매의 선정을 검토하기는 어렵다. 여기서는 자외선으로 열화된 한국산 옷칠 도막을 물, 에탄올, 아세톤, 헥산에 함침하여 추출된 물질을 분석하였다. 이로부터 용매에 따른 열화 칠도막의 용출특성을 파악함으로써 실제 칠기 클리닝에 효과적인 용매를 검토하였다.

2. 연구방법

2.1. 칠도막 제조

실험에 사용한 시료는 강원도 원주에서 재배되는 옷나무에서 생산한 생칠을 불순물을 제거한 후 사용하였다. 액체 상태의 옷 수액을 유리판 위에 얇게 발라 21.1°C(70°F), 80%RH 조건에서 14일 동안 건조하여 건조 칠도막을 제조하였다. 유리판은 7 cm × 14 cm로 세제와 증류수로 깨끗하게 세척 후 건조 후 사용하였다.

2.2. 자외선 인공열화

칠도막의 인공열화는 ASTM D4303-10을 따랐다. 열화 환경은 Weather-Ometer(Ci4000 Xenon Weather-Ometer, Atlas,

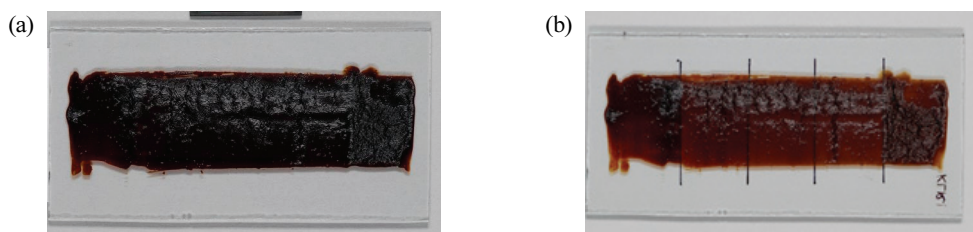


Figure 1. Photographs of dried lacquer film. (a) before UV irradiation, (b) after UV irradiation for 0, 6, 12, 18, 24 days from left to right section.

USA)를 사용하여 조성하였고 이 때 black panel temp. $63 \pm 2^\circ\text{C}$, RH 55 ± 5 , irradiance $0.35 \pm 2 \text{ W/m}^2$ at 340 nm이다. 칠도막 유리판을 5구역으로 나눈 후 알루미늄호일로 1구역을 제외하고 모두 감싼 후 열화를 시작하였다. 6일이 지난 후 2구역까지 노출을 시켜 6일 동안 추가로 열화시켰다. 이렇게 하여 각 칠도막 유리판에 0일, 6일, 12일, 18일, 24일 동안 자외선에 노출된 칠도막 시료를 확보하였다 (Figure 1). 여기에서는 자외선에 노출되기 전과 후의 변화를 부각시켜 살펴보기 위해 상온에서 빛을 차단한 상태로 보관한 시료와 가장 긴 시간인 24일 동안 자외선에 노출된 칠도막 시료 2종류를 분석에 사용하였다.

2.3. 칠도막 추출성분 분석

2.3.1. 용매를 이용한 칠도막 성분 추출

유리판에 형성된 칠도막 적당량을 수술용칼을 이용하여 떼어낸 후 마노사발에 넣고 뿔아 가루형태의 칠도막 시료를 얻었다. 이 시료 약 0.5 mg을 유리 튜브에 담고 물, 에탄올, 아세톤, 헥산 각 100 μL 를 가한 후 세계 흔들어서 잘 섞은 다음 25분 동안 방치하여 용해가 되도록 하였다. 다시 세계 흔들어서 섞은 후 원심분리기에서 8000 rpm으로 5분 동안 원심분리하여(Centrifuge 5415D, Eppendorf, DEU) 상등액 50 μL 를 조심스럽게 취하여 80 μL 열분해용 컵에 담은 후 40°C heating block에서 용매를 날렸다. 날리는데 필요한 시간은 헥산은 30분, 아세톤과 에탄올은 1시간, 증류수는 4시간으로 하였다. 열분해용 컵에 3 μL 의 TMAH(25% tetramethyl ammonium hydroxide in methanol) reagent를 가한 후 열분해/GC/MS분석을 하였다. Background를 고려하기 위해 순수한 용매에 대해 같은 처리를 한 후 분석을 하였다.

2.3.2. 추출 성분 분석

앞에서 준비한 열분해용 컵에 담긴 추출성분을 분석하기 위한 열분해/GC/MS의 분석 조건은 다음과 같다. 열분해장비(pyrolyzer)는 Frontier Lab사(JPN)의 PY-3030D 모델을, 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)는 Agilent 사(USA)의 7890A GC/5975C MSD 모델을 사용하였다. 열분해 온도는 550°C 였으며 열분해 시간은 20초였다. 분석 칼럼은 DB-5ms column(5%-phenyl)-methylpolysiloxane, 20 m \times 0.18 mm id, 0.18 μm film thickness)을 사용하였고, 35°C 에서 1분 유지 후 110°C 까지 $60^\circ\text{C}/\text{min}$, 240°C 까지 $14^\circ\text{C}/\text{min}$, 290°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온한 후 3분간 유지하여 총 24.5분 동안 분석하였다. 이동상 기체로 헬륨(1 ml/min)을 사용하였고, split ratio는 20:1이었다. 검출은 질

량분석기(MSD)를 사용하였으며, 질량분석기 조건은 다음과 같다. MS ion source temp.(220°C), MS quadrupole temp.(150°C), mass range($m/z = 29 \sim 600$). 데이터의 획득과 해석은 ChemStation software(Agilent Technologies, USA)를 사용하였으며, 화합물 규명은 NIST library와 AMDIS를 통해 이루어졌다.

2.3.3. 추출 전후 칠도막 성분 분석

물을 용매로 하여 추출이 끝난 칠도막 시료의 성분분석을 위해 ATR법(attenuated total reflection)을 이용한 적외선분광분석(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 실시하였다. 시료는 2.3.1절에서 얻은 가루형태의 칠도막 시료이다. 추출 후 시료는 상온에서 건조하였으며, 비교를 위하여 추출 전의 시료에 대해서도 같은 조건에서 FT-IR 스펙트럼을 얻었다. Diamond crystal이 갖춰진 Nicolet iS5 모델(Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하였다. 시료를 diamond crystal에 마운팅한 후 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 분해능 4 cm^{-1} 로 32회 스캔하여 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출용매에 따른 경화옷의 용출 특성

Figure 2에 건조 칠도막을 물, 에탄올, 아세톤, 헥산 등 4가지 용매로 추출한 시료를 열분해/GC/MS로 분석하여 얻은 크로마토그램을 나타냈다. 용매별로 추출되는 물질의 양을 크로마토그램의 면적에 기초하여 계산했을 때 물, 에탄올, 아세톤은 비슷하였으나 헥산은 이들에 비해 약 1/10 정도로 적었다. 용매별로 추출되는 물질은 다음과 같다. 여기서 TMAH에서 유래하는 성분과 blank에서도 검출되는 phthalate계열 성분은 제외하였다. 아울러, methylation 유도체화 과정을 거친 것이므로 methyl작용기가 붙어 있는 것은 유도체화 전의 물질이 추출되어 methylation된 것으로 이해하였다.

물에서는 butanedioic acid, dimethyl ester(1), butane, 1,2,4-trimethoxy-(2), octanoic acid, methyl ester(3), 1,2-dimethoxybenzene(4), benzene, 1,4-dimethoxy-(5), nonanoic acid, methyl ester(6), dimethyl 2-methoxyhexane-1,6-dioate(7), 1,2,4-trimethoxybenzene(8), hexadecanoic acid, methyl ester(9) 등이 추출되는 것으로 나타났다. benzene, 1,4-dimethoxy-(5), nonanoic acid, methyl ester(6), 1,2,4-trimethoxybenzene(8) 등이 상대적으로 많이 검출되었다. 대체로 머무름시간이 10분 이하인 저분자량 물질 위주로 추출이 된 것으로 나타났다.

에탄올과 아세톤은 양상이 유사한데, 머무름시간 3분

대부터 15분대까지 다양한 물질들이 검출되었다. 에탄올에서는 butanendioic acid, dimethyl ester(1), nonanoic acid, methyl ester(2), dimethyl 2-methoxyhexane-1,6-dioate(3), 1,7-hexadecadiene(4), 1-tetradecene(5), 1,2-dimethoxy-4-(3-methoxypropyl) benzene(6), 9-hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(7), hexadecanoic acid, methyl ester(8), 9-octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(9), octadecanoic acid, methyl ester(10), anisole, m-tridecyl-(11), benzene, 1-methoxy-3-pentadecyl-(12), (Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol(13), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(14), 1,2-dimethoxy-3-pentadecylbenzene(15), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one

(16), anisole, m-heptadecyl-(17) 등이 추출되었다. 물에서와는 다르게 우루시올에 해당하는 14, 15번 물질이 검출되어 고분자화하지 않은 우루시올을 녹여내는 것으로 보인다. hexadecanoic acid, methyl ester(8), anisole, m-tridecyl-(11), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(14)가 상대적으로 많이 검출되었다.

아세톤에서는 butanendioic acid, dimethyl ester(1), nonanoic acid, methyl ester(2), dimethyl 2-methoxyhexane-1,6-dioate(3), 1-tetradecene(4), 1,2-dimethoxy-4-(3-methoxypropyl)benzene(5), 9-hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(6), hexadecanoic acid, methyl ester(7), 9-octadecenoic acid,

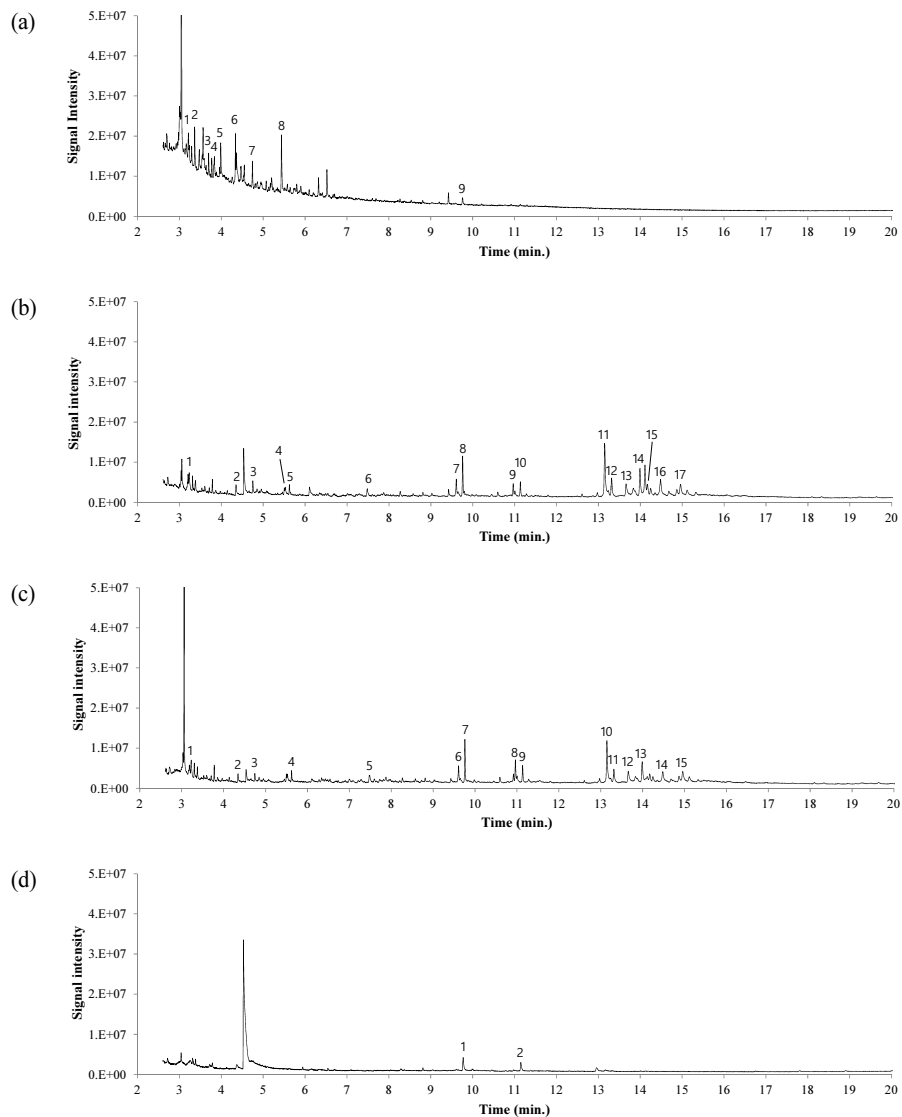


Figure 2. Pyrolysis/GC/MS chromatograms of the extract from dried lacquer film extracted with various solvents. (a) water, (b) ethanol, (c) acetone, (d) hexane.

methyl ester, (Z)-(8), octadecanoic acid, methyl ester(9), anisole, m-tridecyl-(10), benzene, 1-methoxy-3-pentadecyl-(11), (Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol(12), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(13), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) tetradec-3-en-5-one(14), anisole, m-heptadecyl-(15) 등이 추출되었다. 에탄올과 유사하게 우루시올 성분(13)이 추출되었으며, hexadecanoic acid, methyl ester(7), anisole, m-tridecyl-(10), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(13) 이 비교적 많이 검출되었다.

핵산에서는 추출되는 물질이 다른 용매에 비해 크게

적었는데, hexadecanoic acid, methyl ester(1), octadecanoic acid, methyl ester(2) 등이 검출되었다. 이는 white spirit나 xylene과 같이 극성이 낮은 용매가 칠기를 클리닝하는데 효과적이지 않다는 테스트 결과와 일치한다(Webb, 2000).

3.2. 자외선 노출 후 경화 옷의 용출 특성

자외선 노출 전후 칠도막의 상태변화는 Figure 1을 통해서 알 수 있는데, 자외선에 노출 후 칠도막의 색이 연해지고 투명도가 증가한 것으로 관찰되었다. Figure 3에 24

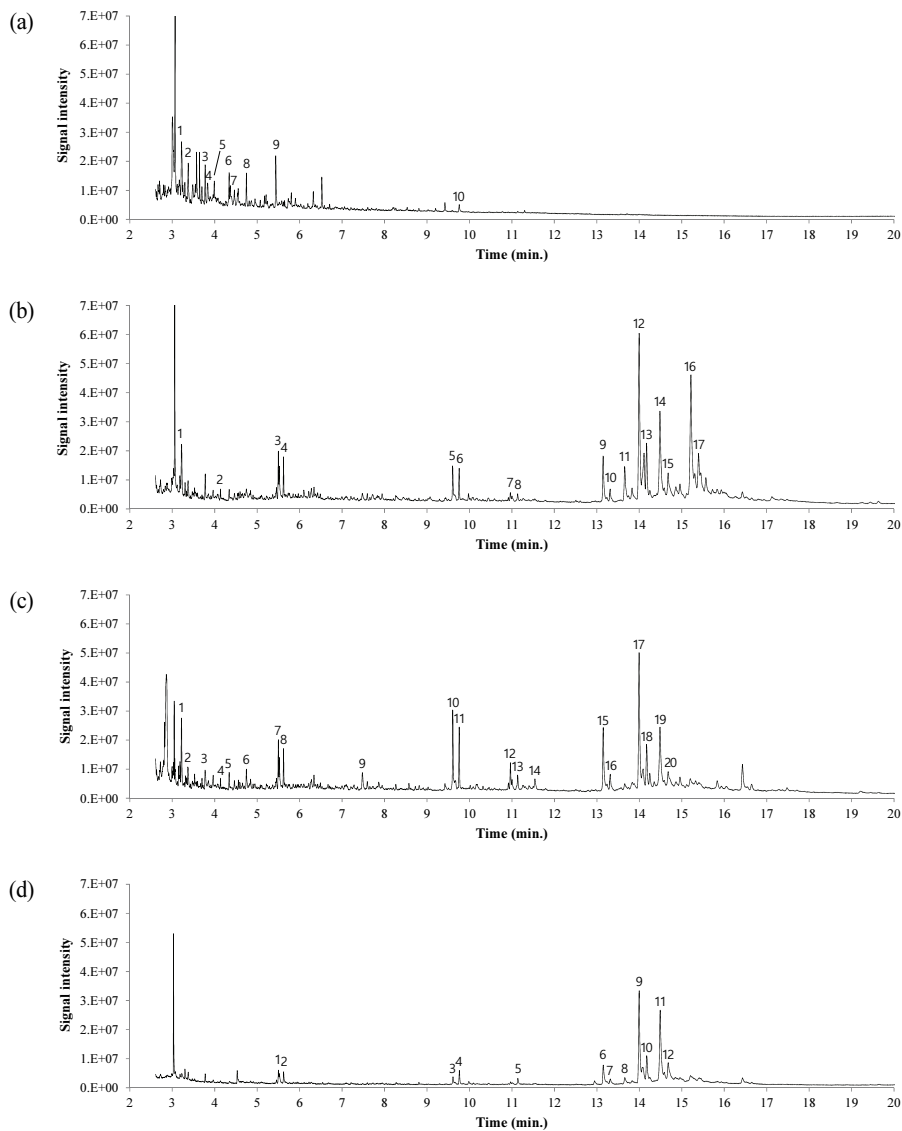


Figure 3. Pyrolysis/GC/MS chromatograms of the extract from dried lacquer film extracted with various solvents. (a) water, (b) ethanol, (c) acetone, (d) hexane. The dried lacquer film was irradiated with ultraviolet light for 24 days.

일 자외선 열화를 거친 칠도막을 물, 에탄올, 아세톤, 헥산 등의 용매로 추출한 시료를 열분해/GC/MS로 분석하여 얻은 크로마토그램을 나타냈다. 대체적으로 열화 전보다 많은 양의 물질들이 추출되었다. 크로마토그램 면적으로 계산을 했을 때 열화 전보다 물에서는 2.3배, 에탄올에서는 5.8배, 아세톤에서는 6.3배, 헥산에서는 18.7배에 해당하는 물질들이 검출되었다. 물에서는 butanedioic acid, dimethyl ester(1), butane, 1,2,4-trimethoxy-(2), pentanedioic acid, dimethyl ester(3), 1,2-dimethoxybenzene(4), benzene, 1,4-dimethoxy-(5), nonanoic acid, methyl ester(6), hexanedioic acid, dimethyl ester(7), dimethyl 2-methoxyhexane-1,6-dioate(8), 1,2,4-trimethoxybenzene(9), hexadecanoic acid, methyl ester(10) 등이 추출되는 것으로 나타났다. 그 중 butanedioic acid, dimethyl ester(1), 1,2,4-trimethoxybenzene(9)이 비교적 높게 검출되었다.

에탄올과 아세톤에서는 서로 대체적으로 유사한 양상을 보였다. 13.5분 이후의 peak들이 열화 전에 비해 크게 증가하였다. 한편, 에탄올의 경우 아세톤과 달리 15분 이후에도 큰 peak들이 관찰되고 있는데, 성분 확인 결과 유도체화(methylation)가 안 된 우루시올인 것으로 나타났다. 에탄올에서는 butanedioic acid, dimethyl ester(1), 1-dodecene(2), nonanoic acid, methyl ester(2), 8-dodecen-1-ol(3), 1-tetradecene(4), 9-hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(5), hexadecanoic acid, methyl ester(6), 9-octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(7), octadecanoic acid, methyl ester(8), anisole, m-tridecyl-(9), benzene, 1-methoxy-3-pentadecyl-(10), (Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol(11), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(12), 1,2-dimethoxy-3-pentadecylbenzene(13), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one(14), 2-pentadecylguaiaicol(15), (Z)-5-(pentadec-8-en-1-yl)benzene-1,3-diol(16), 3-pentadecylcatechol(17) 등이 검출되었다. 그 중에서 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(12), (E)-1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one(14), (Z)-5-(Pentadec-8-en-1-yl)benzene-1,3-diol(16) 등이 비교적 다량으로 검출되었다.

아세톤에서는 butanedioic acid, dimethyl ester(1), benzene, butyl-(2), pentanedioic acid, dimethyl ester(3), 1-dodecene(4), nonanoic acid, methyl ester(5), dimethyl 2-methoxyhexane-1,6-dioate(6), 8-dodecen-1-ol, (Z)-(7), 1-tetradecene(8), 1,2-dimethoxy-4-(3-methoxypropyl)benzene(9), 9-hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(10), hexadecanoic acid, methyl ester(11), 9-octadecenoic acid (Z)-, methyl ester(12), octadecanoic acid, methyl ester(13), 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester(14), anisole, m-tridecyl-(15), benzene, 1-methoxy-3-pentadecyl-(16), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(17),

1,2-dimethoxy-3-pentadecylbenzene(18), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one(19), 2-pentadecylguaiaicol(20) 등이 검출되었다. 9-hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(10), anisole, m-tridecyl-(15), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(17), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one(19)가 많이 검출되었다.

헥산은 열화 전에 비해 변화가 컸다. 추출되는 양이 열화 전에 비해 커졌는데, 13.5분 이후의 peak들이 크게 증가하였다. 8-dodecen-1-ol, (Z)-(1), 1-tetradecene(2), 9-hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-(3), hexadecanoic acid, methyl ester(4), octadecanoic acid, methyl ester(5), anisole, m-tridecyl-(6), benzene, 1-methoxy-3-pentadecyl-(7), (Z)-3-(pentadec-8-en-1-yl)phenol(8), 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(9), 1,2-dimethoxy-3-pentadecylbenzene(10), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one(11), 2-pentadecylguaiaicol(12) 등이 검출되었다. 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene(9), (E)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)tetradec-3-en-5-one(11)가 많이 검출되었다.

이상의 결과는 옷질을 클리닝할 때 알려져 있는 일반적인 사실과 잘 부합한다. 즉, 헥산의 경우 안전하지만 클리닝 효율이 많이 떨어지고, 물의 경우 많은 분해산물을 추출해 내기 때문에 주의가 필요하며 에탄올과 아세톤은 그 중간의 성질을 나타낸다. 하지만, 여기서 물의 경우 저분자량 물질을 추출하고 있는데, 분해산물이 지방산과 같은 저분자 유기산일 경우 제거하는 것이 좋기 때문에 적극적인 사용도 고려가 필요해 보인다. 한편, 열화 전과 비교하여 모든 용매에서 녹아나오는 물질의 양이 크게 증가하였다. 칠이 자외선에 노출되면 칠의 열화가 일어나면서 표면에 미세한 균열이 형성된다. 아울러, 칠의 고분자 구조가 깨져 표면에 산성 열화 산물을 만들거나 우루시올 고분자의 분해로 이어져 저분자로 변한다(Oyabu *et al.*, 1998). 이러한 이유로 hexadecanoic acid, octadecanoic acid와 같은 산성 성분, 1,2-dimethoxy-3-pentadec-8-enylbenzene, 1,2-dimethoxy-3-pentadecylbenzene 등의 우루시올 성분이 크게 증가하여 추출된 것으로 보인다.

3.3. UV열화 전후 유기산 용출 특성

칠기유물의 보존처리 중 클리닝 과정은 자체 열화 생성물 및 외부 유래 오염물을 제거하여 열화의 원인을 제거함으로써 향후 열화의 진행을 억제할 목적으로 수행된다. 그러한 물질 중에서 유기물의 열화에 크게 영향을 미치는 유기산의 제거특성을 알아보기 위해 대표적인 유기산인 카르복실산 계열의 추출특성을 물, 에탄올, 아세톤,

핵산 등의 용매에 대해 검토하였다. 아울러, 용매별 추출 특성과 함께 옷의 자외선 열화에 따라 생성되는 유기산의 변화도 살펴보았다. Figure 4에 열분해/GC/MS로 얻은 크로마토그램에서 각 peak 면적을 토대로 카르복실산의 양을 용매별로 자외선 열화 전후에 대해 나타냈다. 우선 열화와 상관없이 가장 높은 카르복실산 추출 효율을 보이는 것은 물로 나타났다. C9, C8, C10 monocarboxylic acid뿐만 아니라 C4, C5, C6, C7 dicarboxylic acid까지 효과적으로 추출하고 있다. 여기서 C9 monocarboxylic acid는 탄소수가 9개인 카르복실산을 말하며, dicarboxylic acid는 한 분

자에 카르복실기가 2개 있는 것을 말한다. 에탄올과 아세톤이 비슷한 추출 효율을 보이며 그 뒤를 따르고 있고, 핵산은 가장 낮아 C9 추출 효율이 물의 21.5%에 그친다. 반면, C16과 C18에서는 오히려 물보다 추출효율이 약간 높다. 이는 극성이 낮은 용매인 핵산이 다이폴이 강한 카르복실산을 용해시키기 어려워 탄소수가 작은 카르복실산은 추출효율이 낮고 탄소수가 많은 카르복실산은 다이폴이 약해져 추출효율이 높아진 것으로 이해된다. 자외선 열화 전후 추출양상을 추출효율이 가장 높은 물을 대상으로 보면 다음과 같다. 우선, 생성된 카르복실산의 양이 열

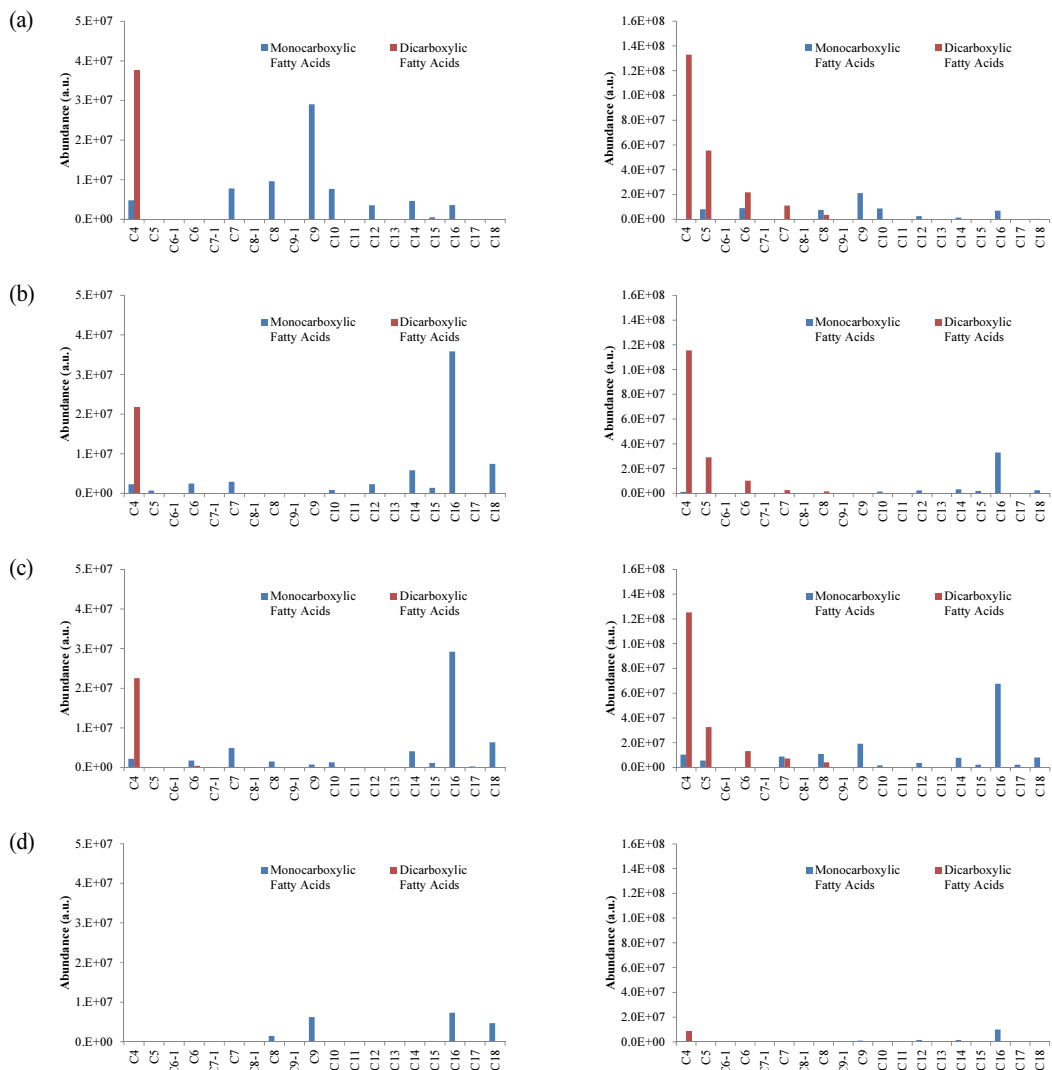


Figure 4. Relative amount of mono- and di-carboxylic acid extracted from dried lacquer film irradiated with UV radiation for 24 days. The extraction solvents are (a) water, (b) ethanol, (c) acetone, (d) hexane. C18 monocarboxylic fatty acid stands for carboxylic acid with 18-carbon chain and C4 dicarboxylic fatty acids stands for dicarboxylic acid with 4-carbon chain, and so on.

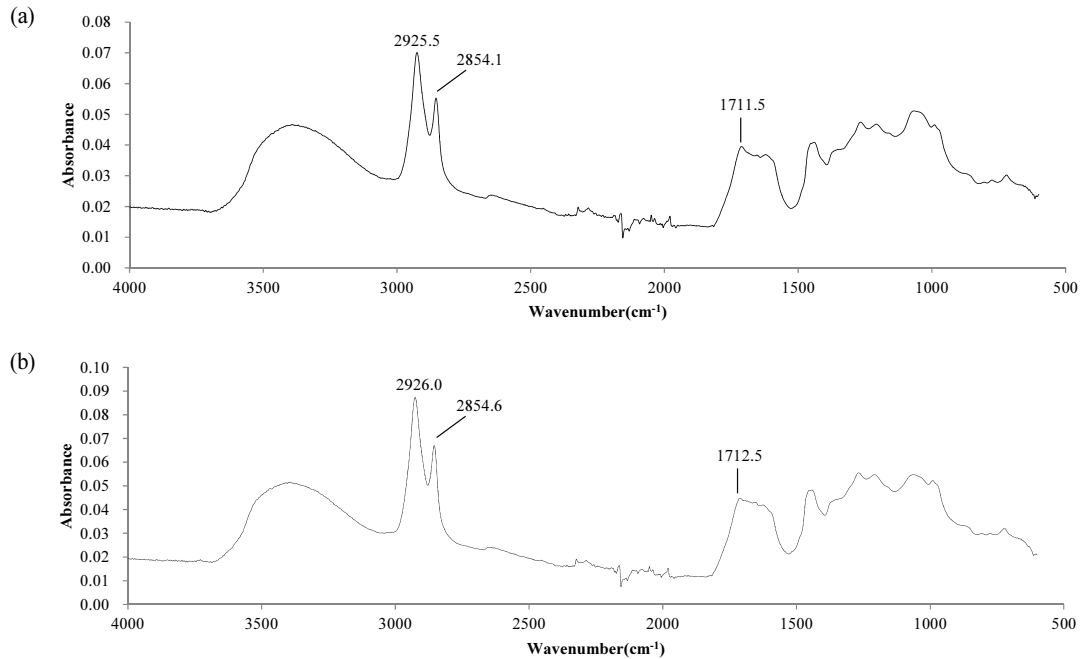


Figure 5. FT-IR spectra of dried lacquer film irradiated with UV radiation for 24 days. Before (a) and after (b) extraction with water. The samples were in powder type and dried at room temperature for FT-IR measurement after extraction.

화 후 2.7배 정도로 높게 나타났다. 아울러, 열화 전 주로 관찰된 종류가 모노카르복실산(monocarboxylic acid)이었으나 열화 후에는 다이카르복실산(dicarboxylic acid)으로 바뀌었다. 에탄올, 아세톤의 경우 각각 2.4배, 4.3배로 열화 후 높게 나타나고 있으며, 물에서와 마찬가지로 다이카르복실산이 크게 증가하였다. 핵산의 경우는 추출되는 카르복실산의 양이 매우 적으며 열화전후에 크게 차이가 없었다. 추출 전후 UV열화 칠도막에서 카르복실산 감소 효과를 알아보기 위해 추출전 칠도막시료와 물을 용매로 사용하여 추출이 끝난 칠도막 시료에 대해 FT-IR 스펙트럼을 얻었다(Figure 5). 스펙트럼에서 1710 cm^{-1} 근처의 band가 카르복실산과 관련되는 C=O stretch에 해당하는 band이다. 추출전 시료에 비해 추출후에 이 band의 크기가 감소한 것을 볼 수 있는데, 이로부터 물을 용매로 하여 추출할 때 칠도막에서 물로 카르복실산이 추출되고 그 결과 칠도막에서 카르복실산이 감소한 것으로 판단된다. 이상의 결과는 옷이 자외선에 의해 산화가 일어나고 있다는 것과 산화가 카르복실산의 생성뿐만 아니라 기존에 있던 카르복실산을 추가로 산화시키면서 옷의 고분자 네트워크에서 끊어내고 있음을 추정하게 한다.

4. 결론

유물을 클리닝하는데 많이 쓰이는 물, 에탄올, 아세톤, 핵산 등을 대상으로 건조 칠도막에 대한 용출특성을 살펴 보았다. 전반적인 용출 효율은 아세톤과 에탄올이 높았으며, 극성이 높은 용매인 물은 저분자량 용출에 효율이 좋았다. 비극성 용매인 핵산은 용출 효율이 전반적으로 낮았다. 이는 용출되는 물질의 해당 용매에 대한 용해도가 다르기 때문이다. 물질의 용해도는 용매와 용질의 극성 정도에 좌우되는데 극성이 높은 물은 극성이 높은 저분자량의 카르복실산, 알콜 등을 용해시키고, 비극성인 핵산은 탄화수소사슬이 긴 물질을 상대적으로 잘 용해시킨다. 한편, UV에 노출되어 열화가 많이 진행된 옷은 용출되는 물질이 크게 증가하였다. 열화가 되면서 고분자 형태의 우루시올 사슬이 절단되고 산화되는 과정을 거쳐 저분자량의 극성 물질을 생성하기 때문인 것으로 보인다. 특히 dicarboxylic acid가 크게 증가하는 것은 옷이 UV에 의해 쉽게 산화되어 약화됨을 의미한다. 열화되면서 생성된 카르복실산과 같은 산성 열화산물을 제거하는데는 물이 효과적인 것으로 판단된다. 하지만, 칠기유물은 열화가 진행되면서 칠도막 표면에 눈에 보이지 않는 미세균열과 갈라짐, 들뜸 등이 발생되는데, 취약한 표면에 물을 직접 사용할 경우 물의 침투로 인해 목재소지가 팽윤되어 칠도막

의 균열이 확대될 수 있다. 따라서, 칠도막이 두껍거나 소지에 영향이 없는 범위 내에서 제한적으로 사용을 고려하는 등 신중한 접근이 필요할 것이다. 아울러, 이렇게 생성된 유기산이 산에 내성이 크다고 알려진 옷에 어느 정도 영향을 미치는지에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소 문화유산조사연구(R&D) 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사한다.

REFERENCES

- Bamforth, N., 2004, Yomeimon of Toshogu. *V&A Conservation Journal*, 48, 8-9.
- Carretti, E., Bonini, M., Dei, L., Berrie, B.H., Angelova, L.V., Baglioni, P. and Weiss, R.G., 2010, New frontiers in materials science for art conservation: Responsive gels and beyond. *Accounts of Chemical Research*, 43(6), 751-760.
- Couégnoux, C. and Rivers, S., 2015, Conservation of photodegraded Asian lacquer surfaces: Four case studies. *Journal of the American Institute for Conservation*, 54(1), 14-28.
- Couégnoux, C., 2009, Aqueous cleaning of photodegraded east Asian lacquer: A case study. *Journal of the American Institute for Conservation*, 48(1), 51-67.
- Kim, S. and Park, Y., 2006, Conservation for wooden objects and lacquer wares excavated from Sinchang-dong, Gwangju. *Conservation Science in Museum*, 7, 43-51. (in Korean with English abstract)
- Kim, S. and Lee, K., 2007, Conservation for wooden lacquer ware excavated from Isong Sansung fortress. *Conservation Science in Museum*, 8, 41-47. (in Korean with English abstract)
- Kim, S. and Yi, Y., 2004, Conservation for pocket of wooden dagger excavated from Sinchang-dong, Gwangju. *Conservation Science in Museum*, 5, 37-41. (in Korean with English abstract)
- McSharry, C., Faulkner, R., Rivers, S. and Shaffer, M.S.P., Welton, T., 2011, Solvent effects on East Asian lacquer (*Toxicodendron vernicifluum*). In: Rivers, S., Faulkner, R. and Pretzel, B.(ed.), *East Asian lacquer: Material Culture, Science and Conservation*. Archetype Publications, London, 60-74.
- Oyabu, H. Asami, T. and Ogawa, T., 1998, Deterioration process of Urushi films by accelerated weathering test. *Materials Life*, 10(1), 43-51.
- Schellmann, N. and Rivers, S., 2005, Aqueous cleaning of photodegraded east Asian lacquer: A preliminary investigation of the effect of pH and ionic concentration on gloss and colour. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 19(2), 369-376.
- Schmuecker, E., 2007, The conservation and display of a Japanese helmet. *Arms & Armour*, 4(2), 145-158.
- Schmuecker, 2011, An investigation into the cleaning of red lacquer(urushi). In: Rivers, S., Faulkner, R. and Pretzel, B. (ed.), *East Asian lacquer: Material Culture, Science and Conservation*. Archetype Publications, London, 173-183.
- Webb, M., 2000, *Lacquer: Technology and conservation: A comprehensive guide to the technology and conservation of Asian and European lacquer*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford, 71-75.