

## 회화에 사용되는 납화합물 안료의 변색

황인숙  
(주)인스나인

### Discoloration of Lead Containing Pigments in Paintings

Insook Hwang

INSNINE LTD., 1041, Wunnong-ri, Dong-myong, Hwasun-gun, Cheonlanam-do, KOREA

회화에 있어 널리 사용되는 납 화합물 안료로는 연단( $Pb_3O_4$ ) 연백( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ), 일산화납( $PbO$ ) 등이 알려져 있다. 연단( $Pb_3O_4$ )과 연백( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ )은 피복력이 강한 안료로서 기원전부터 그 제법이 알려져 있어 오랜 옛날부터 인공적으로 합성된 안료이기도 하다. 일산화납( $PbO$ )은 연백 또는 금속납으로부터 연단제조 시 중간생성물로서 마시코트(Massicot) 또는 리짜지(Litharge)로 불리며, 회화에 있어 안료이기보다는 건조촉진제로서 많이 이용된다. 연단은 등색을 띠며, 연백은 흰색인데 이 두 안료는 동양은 물론 서양에서도 수채화, 템페라화, 유화등에 널리 사용되는 중요한 안료이다.

그러나 이들 안료를 사용한 회화 또는 벽화의 보존에 있어 심각한 문제는 변색이며 또한 변색의 정도가 가지각색이다. 이 변색의 원인으로는 부적당한 조건하에서의 사용, 부적합한 안료와의 혼합, 그리고 경년변화에 따른 것이라 볼 수 있다.

즉 이들 안료와 유화물 안료 또는 공기중의 유화수소와의 접촉 또는 혼합으로 인하여 유화납을 생성함으로써 흑변하며, 알칼리성의 소석회를 밀칠층으로 제작하는 프레스코(Fresco) 화에 있어서도 제작 직후 흑변하는 사례를 볼 수 있다. 또한 최근에는 달걀을 전색제로 사용하는 템페라화 아미인유를 전색제로 사용하는 유화에 있어서도 연백안료가 황변하는 사례를 볼 수 있는데 이들의 변색 메카니즘은 확실하게 밝혀져 있지 않다.

변색에 따른 생성물질로서는 연단의 경우에는 연백 또는 이산화납( $PbO_2$ )이고 연백의 경우에는 이산화납, 염화납( $PbCl_2$ ) 등이 확인되었다. 한편 이와 같은 사례가 있음에도 불구하고 이들 납 화합물 안료물감을 사용한 벽화나 회화에 있어 수 백년이 지난 현재까지도 본래의 선명한 색상을 그대로 유지하고 있는 예도 많이 알려져 있다.

따라서 이들 안료의 변색에 따른 원인규명을 위해 여러 가지 연구가 아직도 계속되고 있는데, 변색의 주요요인중의 하나로 빛을 들 수 있으며, 그와 동시에 습도도 변색의 주요한 요소임을 지적하고 있다.

본 연구에서는 이들 납화합물 안료의 변색에 관하여 좀더 구체적인 관계규명을 위하여 각 각의 회화(수채화, 템페라화, 유화, 프레스코화)의 제작에 따른 가장 보편적인 전색제(아교, 달걀, 아마인유, 소석회)를 사용하여 백색 지지체 위에 안료를 도포한 시료를 작성한 다음 열화촉진처리 실험을 시행하였다. 열화촉진실험의 조건은 광조사와 함께 습도조건을 바꾸어 가며 변색의 여부를 관찰하였으며, 색변화도를 색차계를 이용하여 측정하였고, 변색부에 있어서는 현미경을 이용하여 그 표면과 단면을 관찰하였으며, 미소부 X선 회절분석을 함으로써 변색물질의 동정분석을 하였다.

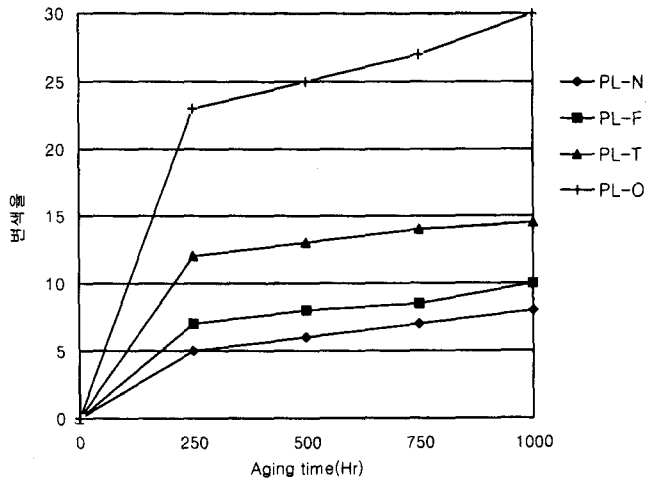
또한 전색제의 납안료에 미치는 영향, 건조과정에서의 변화를 규명하기 위해 GC-MS에 의한 건성유(아마인유)의 지방산분석을 하였다.

실험결과는 다음과 같다.

- 광조사한 시료와 미조사 시료를 비교해 볼 때 광조사한 시료의 변색이 현저했다.
- 자외선의 유무에 따른 변색의 정도는 변색의 차이를 관찰할수 없었다.
- 고습도하에서 광조사 열화처리한 연단과 일산화납(PbO) 은 산화하여 이산화납(PbO<sub>2</sub>)

**Table 1.** 실험체의 샘플

색채	안료	매디움	밀칠층	지지체	No
Red	Red lead	Glue	Gofun	Paper	R-N
		Egg yolk	Gypsum	Panel	R-T
		Linseed oil	Lead white + Chalk	Canvas	R-O
		Water	Lime	Brick	R-F
Pink	Red lead(1) + Gofun(10)	Glue	Gofun	Paper	PG-N
		Egg yolk	Gypsum	Panel	PG-T
		Linseed oil	Lead white + Chalk	Canvas	PG-O
		Water	Lime	Brick	PG-F
Pink	Red lead(1) + Lead white(10)	Glue	Gofun	Paper	PL-N
		Egg yolk	Gypsum	Panel	PL-T
		Linseed oil	Lead white + Chalk	Canvas	PL-O
		Water	Lime	Brick	PL-F
White	Lead white	Glue	Gofun	Paper	W-N
		Egg yolk	Gypsum	Panel	W-T
		Linseed oil	Lead white + Chalk	Canvas	W-O
		Water	Lime	Brick	W-F
Yellow	Massicot	Glue	Gofun	Paper	Y-N
		Egg yolk	Gypsum	Panel	Y-T
		Linseed oil	Lead white + Chalk	Canvas	Y-O
		Water	Lime	Brick	Y-F



**Fig. 1.** 광조사시 변색율.

이 생성되어 흑변하였다.

- 연단은 단독으로는 명색화를 관찰할 수 없었으나 호분 또는 연백과 혼합한 시료에서는 광조사 처리로 인하여 명색화 하였다. 특히 템페라 유화매디움을 사용했을 때 더욱 현저했다.

- 연백은 알칼리성 매디움을 사용하여 도포 했을 때 곧 흑변하는 예가 있는데 변색부에서 흑색 침상결정을 관찰했으며, X선 회절 분석결과 일산화납(PbO), 이 확인되었다.

- 건성유인 아마인유의 조성성분중의 지방산을 GC-MS를 이용하여 분석한 결과 광 조사한 시료의 산화속도가 빠르며 탄소간의 결합이 끊어지는 분해반응속도도 빨랐다.