

KMnO₄와 C₂H₂O₄를 이용한 세척이 지질에 미치는 영향

정희원
은실문화연구원

The effect that washing which uses the KMnO₄ and the C₂H₂O₄ goes
mad to the paper

Jeong Hee Won
Eun Sil Institute of Cultural Heritage

I. 서론

종이의 열화는 지질 자체의 영향과 온·습도·광 등 자연적 요인에 의한 영향이 있으며, 아울러 세척 등의 처리에 의한 영향이 있다. 현재 종이의 세척은 약품을 사용할 시 잔존 약품에 대한 영향과 산성화의 우려로 사용을 지양하고 있으며, 세척에 의한 종이의 손상을 방지하기 위해 증류수나 정제수 등을 사용한다. 그러나 종이의 보존측면이 강조되기 이전의 처리에는 약품 세척을 사용하기도 하였으며, KMnO₄와 C₂H₂O₄를 이용한 세척이 그 중 하나이다. 이를 이용한 세척 후 인공 열화 실험을 통해 지질에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

약품 세척(3% KMnO₄, 5% C₂H₂O₄)을 위한 종이는 순지와 화선지, 손상된 병풍용 글씨를 대상으로 실험하였다. 대조군으로 같은 대상을 증류수로만 세척하였다.

2. 실험 방법

1) 시료 준비

시료로 사용된 병풍용 글씨는 배접되어 있었고 곰팡이가 피어 손상된 상태였다.

열화 실험에 사용한 순지와 화선지는 병풍용 글씨 시료와 같은 조건을 만들기 위하여 배접을 해주었다.

약품 세척은 증류수에 각각 3% KMnO_4 와 5% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 를 만들어 세척하였다. 먼저 세척 대상물의 밑에 흡수지를 깔고 따뜻한 물(약 60°C)로 충분히 적신 후 3% KMnO_4 를 도포하고, 종이의 색이 완전히 갈색으로 변할때까지 둔 후 5% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 를 도포하였다. 5% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 도포 후 잔류 약품 제거를 위해 흐르는 물에 충분히 세척하였다. 세척 후 순지와 화선지는 뒤쪽의 배접지를 벗겨내고 건조하였다. 대조군으로 병풍용 글씨와 순지, 화선지를 증류수로 세척한 후 건조하였다. 건조된 시료는 $15 \times 15(\text{cm})$ 의 크기로 재단하였다.

2) 열화 실험

자외선조사의 열화조건은 xenon lamp에 의한 조사 주파장 280nm이며, 열화처리 시간은 총 90일로 하였다. 형광등, 인공풍화시험기(ATLAS CI65A)의 열화시간은 자외선과 동일하다.

3) 측정

병풍은 세척 후 상태를 확인하기 위해 세척 전·후 멀티영상현미경으로 촬영하였고, 산성도(pH meter, HANNA HI 9024)를 측정하였다.

열화처리 전·후 시료는 밀도를 측정하고 산성도를 측정하였다.

광학적 성질로는 백색도(MINOLTA CR200)를 측정하였고, L^* , a^* , b^* 의 표색계에 의한 색차를 아래와 같은 식으로 구하여 비교하였다.

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

기계적 성질로는 내절강도기(Toyoseiki MIT-S, JAPAN)로 0.5kg 하중 하에서 15회 측정 후 평균값을 산정하였다.

III. 결과

1. 병풍 세척

1) 세척 후 상태

병풍 세척 전·후 손상 부분, 글씨, 인장 부분을 멀티영상현미경으로 촬영하였다.

① 증류수 세척

吾自母胎出世間
 一生歡樂總親功

세척 전 사진	세척 전	세척 후

② 약품세척

孝誠未及無言逝
 嗟我敢慙哭三拜

癸酉元旦吟齋金鍾泰

세척 전 사진	세척 전	세척 후

2) 백색도 및 산성도

백색도 및 산성도는 종이 바탕과 글씨 부분의 세척 전·후를 측정하였다.

[표.1]은 세척 전·후 바탕과 글씨 부분의 백색도 및 pH측정 결과이다. 세척 후 종이 바탕은 명도, 채도의 변화는 크지 않으나, 색도차(ΔE)는 증류수 세척 2.51, 약품세척 4.67로 약품세척 후 손상이 심하며, 글씨는 세척 후 명도, 채도, 색도차가 1 이하로 작다. 산성도 측정 결과 증류수 세척 후는 5.48, 약품 세척 후는 5.61로 산성화되었다.

[표.1] 병풍 세척 전·후 산성도와 백색도

	처리조건	증류수 세척					약품세척				
		L*	a*	b*	ΔE	pH	L*	a*	b*	ΔE	pH
바탕	세척 전	86.98	-1.31	7.62	2.51	6.07	87.51	-1.37	7.04	4.67	6.07
	세척 후	89.44	-1.09	8.09		5.48	88.72	-1.12	2.54		5.61
글씨	세척 전	30.37	0.41	1.98	0.65	.	33.87	0.40	2.46	0.71	.
	세척 후	31.02	0.34	2.02			33.39	0.32	1.94		

2 열화실험

1) 내절강도

[표.2]는 순지의 세척 전·후, 자외선, 형광등, 인공풍화시험기 열화에 따른 내절강도의 변화이고 [표.3]은 화선지의 세척 전·후, 자외선, 형광등, 인공풍화시험기 열화에 따른 내절강도의 변화이다. 측정은 30일 간격으로 하였으며, 증감 %는 세척 전의 내절강도와 90일 후의 내절강도를 비교하였다.

① 순지

자외선 열화 후 증류수 세척이 약품세척보다 내절강도가 크게 감소하며, 형광등 열화 후에는 증류수 세척은 감소하며, 약품세척은 증가하였다. 반대로 인공풍화시험기 열화 후 증류수 세척은 내절강도가 증가하고 약품세척은 감소하였다.

[표.2] 순지의 세척, 열화 후 내절강도

	증류수 세척			약품세척		
	세척 전	세척 후	증감%	세척 전	세척 후	증감%
	556	1114	200%	556	613	110%
				자외선	형광등	인공열화
30일 후	955	1848	332%	798	1076	193%
60일 후	526	1116	212%	555	1044	188%
90일 후	270	633	234%	360	1278	354%
증감%	76↓	43↓	56%	35↓	130↑	231%

② 화선지

자외선 열화 후 증류수 세척과 약품세척의 내절강도 감소율이 비슷하고, 형광등 열화 후에는 약품 세척의 내절강도 감소가 크며, 인공풍화시험기 열화 후에는 증류수 세척의 내절강도는 증가하고 약품세척의 내절강도는 감소하였다.

[표.3] 화선지의 세척, 열화 후 내절강도

세척 전	증류수 세척			약품 세척		
	77			77		
세척 후	51			59		
	자외선	형광등	인공열화	자외선	형광등	인공열화
30일 후	111	34	88	186	159	33
60일 후	49	59	102	73	51	50
90일 후	23	65	119	22	44	33
증감 %	70↓	16↓	55↑	71↓	43↓	57↓

2) 산성도

산성도는 세척 후 pH와 열화 후 30일 간격으로 측정하였으며, [표.4]는 순지의 세척 후, 열화 후 pH, [표.5]는 화선지의 세척 후, 열화 후 pH를 나타낸 것이다. 차이는 세척 후 pH와 열화 90일 후의 pH 차이이다.

① 순지

증류수 세척 보다 약품 세척 후 더 산성화 되었다. 열화 90일 후 증류수 세척한 순지는 자외선 열화 후에만 4.79로 감소하였으며, 형광등 열화와 인공풍화 시험기 열화 후에는 오히려 pH가 증가하였다. 약품 세척한 순지는 큰 감소폭을 보이며 pH3.0~pH4.5로 산성화 되었다.

[표.4] 순지의 세척, 열화 후 pH

세척 후	증류수 세척			약품 세척		
	5.35			5.02		
	자외선	형광등	인공열화	자외선	형광등	인공열화
30일 후	5.13	5.25	5.51	5.33	4.87	4.07
60일 후	5.14	4.73	5.23	4.23	4.59	3.70
90일 후	4.79	6.10	5.44	4.30	4.54	3.05
차이	0.56	-0.75	-0.09	0.72	0.48	1.97

② 화선지

증류수 세척 보다 약품 세척 후 더 산성화 되었다. 열화 90일 후 증류수 세척한 화선지는 모든 열화 조건에서 1미만의 감소폭을 보이며 pH5.04~pH5.41로 산성화 되었으며, 약품 세척한 화선지는 인공풍화시험기에서 1.63의 큰 감소폭을 보이고, 자외선과 형광등 열화는 1미만의 감소폭을 보였으나, pH3.56~4.83으로 산성화 되었다.

[표.5] 화선지의 세척, 열화 후 pH

세척 후	증류수 세척			약품 세척		
	자외선	형광등	인공열화	자외선	형광등	인공열화
	5.67			5.19		
30일 후	5.77	5.39	5.38	5.59	5.13	4.71
60일 후	5.85	5.49	5.31	4.68	4.63	3.30
90일 후	5.04	5.41	5.41	4.83	4.55	3.56
차이	0.63	0.26	0.26	0.36	0.64	1.63

3) 밀도

[표.6]는 순지의 세척 전·후, 자외선, 형광등, 인공풍화시험기 열화에 따른 밀도의 변화이고 [표.7]은 화선지의 세척 전·후, 자외선, 형광등, 인공풍화시험기 열화에 따른 밀도의 변화이다. 측정은 30일 간격으로 하였으며, 증감 %는 세척 전의 밀도와 90일 후의 밀도를 비교하였다.

① 순지

세척 후 밀도가 증가되었으며, 열화 후 소폭의 증감이 있었으나, 2~5%로 적은 증감율이다.

[표.6] 순지의 세척, 열화 후 밀도

(g/cm³)

세척 전	증류수 세척			약품 세척		
	자외선	형광등	인공열화	자외선	형광등	인공열화
세척 후	0.315			0.320		
30일 후	0.323	0.292	0.315	0.294	0.355	0.310
60일 후	0.321	0.283	0.331	0.299	0.322	0.309
90일 후	0.315	0.299	0.320	0.311	0.314	0.305
증감 %	3↑	2↓	5↑	2↑	3↑	-

② 화선지

증류수 세척 보다 약품 세척 후 밀도가 크게 감소되었다. 열화 90일 후 모든 조건에서 감소를 보이며, 증류수 세척은 형광등 열화에서 최고 14% 감소되고 약품 세척은 자외선 열화에서 최고 12% 감소되었다.

[표.7] 화선지의 세척, 열화 후 밀도

(g/cm³)

	증류수 세척			약품 세척		
	자외선	형광등	인공열화	자외선	형광등	인공열화
세척 전	0.429			0.429		
세척 후	0.422			0.379		
30일 후	0.408	0.412	0.412	0.407	0.405	0.403
60일 후	0.419	0.397	0.404	0.394	0.383	0.400
90일 후	0.383	0.368	0.405	0.379	0.386	0.407
증감 %	11↓	14↓	6↓	12↓	10↓	5↓

IV. 고찰

KMnO₄와 C₂H₂O₄를 이용한 약품 세척과 증류수 세척 종이를 인공열화 실험을 통해 그 손상정도를 비교하였다. 병풍의 세척 전·후의 pH는 증류수 세척과 약품 세척 모두 산성화되었으나, 그 폭이 크지 않았다. 병풍 바탕 종이의 색차는 약품 세척이 크며, 이는 인식할 수 있는 색의 차이가 뚜렷하다는 것을 나타낸다.

순지와 화선지는 각각 자외선과 형광등 조사, 인공풍화시험기에 90일간 열화 시켜 내절강도, 산성도, 밀도를 측정하였다. 내절강도는 열화 조건에 따라 증가하거나 감소하여, 내절강도를 통한 증류수 세척과 약품세척의 열화 정도는 비교가 용이하지 않았다. 산성도는 세척 직후 측정 시 약품 세척이 더 산성화 되었다. 열화 조건에 따라 증류수 세척, 약품 세척 모두 산성화 되었으며, 특히 약품세척이 pH3, pH4까지 산성화 되었다. 밀도는 증류수 세척과 약품세척이 순지에서는 큰 증감을 보이지 않았으나, 화선지에서 크게 감소하였다. 각각의 열화 조건에서 증류수 세척은 형광등에서 크게 감소하고, 약품세척은 자외선에서 크게 감소하였다.

산성도의 차이에서 약품 세척이 더 열화되는 것을 알 수 있었으나, 단기간의 실험으로 내절강도와 밀도의 기계적 성질은 비교가 용이하지 않았다. 순지와 화선지 뿐만 아니라 여러 종류의 종이, 안료, 염색지 등의 시료와 장기적인 연구가 필요할 것이다.

참고문헌

- 신종호. 『인공열화에 의한 종이 Permanence의 물리·화학적 및 속도론적 연구』
1991. 충남대학교 박사학위논문
- 이규식, 한성희. 「지류·섬유질 유물에 대한 대기유해가스(SO₂, NO₂)의 영향」
『보존과학연구』 제 17집. 국립문화재연구소. 1996
- 이혜윤, 정용재, 이규식, 한성희. 「온·습도 변화에 따른 양지의 손상원인 및 보존
방안 연구」 『보존과학연구』 제 21집 국립문화재연구소. 2000
- 최광남. 「지류문화재의 보존」 『문화재』 제 19호. 국립문화재연구소. 1986