

# 원각사지 십층석탑 오염물의 유기산 분석

## Analysis of the Organic Acid Contaminants on the surface of TEN-STORIED STONE PAGODA ON THE SITE OF WON-GAKSA

李奎植, 韓成熙\*

Lee, Kyu Shik and Sung Hee Han\*

□**ABSTRACT** : TEN-STORIED STONE PAGODA ON THE SITE OF WON-GAKSA(Temple) which is one of three marble pagodas in South Korea, were dated from the thirteenth year of the reign of King Sejo(1467). On the roof and surface of each the stories, there were large amount of the contaminants such as pigeon's excretions, dust and environmental elements for a long time. The pH of contaminants is not acid, but is 7.2, neutral. To find the species of organic acids contained in the contaminants and the degree of damaging for a marble pagoda, we analyzed the contaminants using GC-MSD method by the following procedures. Organic acids were extracted by saponifying whole contaminants. After Saponification, the organic acids were methylated to increase their volatility upon subsequent GC-MSD analysis. The methyl esters of the organic acids are extracted from the acidified aqueous solution. And the organic extracts were washed with a dilute base solution. The washed extract were analyzed by GC(Hewlett Packard 5890) with a nonpolar capillary column(Crosslinked 5% Ph Me Silicone, 50×0.2mm×0.33 $\mu$ m film thickness, USA) and Mass Spectrometric Detector(Hewlett Packard 5970B).

As the result, it was found that 12 organic acids were the main compound in pagoda's contaminants, and the amount of organic acid were negligible.

---

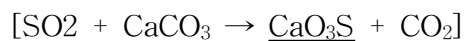
\* 國立文化財研究所 保存科學研究室

Conservation Science Dept. National Research Institute of Cultural Properties

## I. 서 론

원각사지 십층석탑은 세조 13년(1467년)에 건립된 석탑으로서 재질이 대리암으로 알려져 왔으며 이에 대한 상세한 지질학적 연구는 1993년 강원대학교 지질학과 교수인 이상헌씨에 의하여 실시되었다. 연구 결과에 의하면 석탑은 전체가 한종류의 암석으로 이루어져 있으며, 석탑을 이루고 있는 암석은 세일이 변성되어 만들어진 백운모-양기석편암이 협재되어 재결정된 석회암으로서 전체적으로 대리암으로 분류된다. 우리나라에서 이러한 암석은 주로 강원도 영월-평창 부근에 넓게 분포하고 있으며 소위 조선누층군에 속하는 암석으로 화절층의 암석과 매우 유사하고 이 화절층의 지질시대는 고생대 캄브리아기로 보고한 바 있다.

이 암석의 특성은 주로 탄산염 광물인 방해석( $\text{CaCO}_3$ )으로 되어 있으며 산성의 용액과는 매우 쉽게 반응하여 용해되는 성질을 갖는다. 그리고 함수량의 변화(예를 들면 증발 등)에 의하여 용해된 Ca성분이 다시  $\text{CaCO}_3$ 로 재침전할 수도 있다. 즉 용해와 침전이 환경의 변화에 따라 가역적으로 일어나는 화학적 풍화에 의하여 손상된다. 그리고 먼지오염물(dirt)과 검댕(soot) 등은 다공성 석재에 응어리(core)상태로 존재하기 때문에 실제로 석재와 결합되어 표면으로부터 제거하기는 쉽지 않다. 특히 오염이 심한 대기환경에서 석회암과 대리석은 공기중의 아황산(sulphur dioxide)과 결합하여 검댕미립자를 포획하는 성질을 가진 calcium sulphate의 결정을 만들어 흑화된 표면층을 형성한다는 보고가 있다.



calcium sulphate

원각사지 십층석탑은 자연상태에 오래동안 노출되어 있었으며 급속히 심각해지는 대기오염 등에 의한 화학적 피해 그리고 비둘기 등과 같은 조류들이 분비한 분뇨에 의하여 미관적으로도 매우 오염된 상태이다. 이러한 석탑의 손상원인은 첫번째로 대기환경의 오염에 의한 피해가 가장 심한 것으로 예측된다. 대기오염의 손상요인으로는 석탑재질과 관련하여 불 때 산성비, 아황산가스, 이산화탄소 등이 주된 원인이고 두번째로는 석탑의 각층 옥개석에 약 0.5~1cm 두께로 쌓여져 있는 비둘기 배설물 등 오염물에 존재하는 유기산이 환경오염 물질 등과 화합하여 석재표면의 부식을 가속화 시킨 것으로 예측된다.

비둘기 등 조류에 의한 문화재의 간접적 피해는 일본에서 먼저 보고된 바 있다. 비둘기가 東京의 神社, 건조물 등에 분뇨를 배설하여 오염시켜 미관적인 측면에서 관람객들에게 불결한 느낌을 주는 동시에 건조된 배설물에서 병원균이 바람에 날려 상근 관리자 및 관람객에 폐질환을 일으키기도 한다는 위험성을 경고한 적이 있다. 그

러나 석재에 있어서 비둘기 배설물의 유기산에 의한 직접적인 피해현상은 현재까지 정확하게 보고된 바 없다.

따라서 본 실험은 비둘기 배설물에 의한 석재의 손상도를 조사하기 위하여 원각사지 십층석탑의 옥개석 등에 쌓여 고형화되어 있는 비둘기 배설물 등 오염물을 채취하여 그 속에 함유되어 있는 유기산에 대한 정성분석을 실시하였다.

## II. 유기산 (organic acid)

일반적으로 동물체내에서 물질대사의 결과 생긴 노폐물을 체외로 내보내는 작용을 배설이라 하며, 이 작용을 맡아보는 기관이 배설기관이다. 노폐물로서는 탄수화물이나 지방의 분해에서 생성된  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ , 단백질이나 핵산의 분해에서 생긴  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , 요소, 요산 등이 있다.  $\text{CO}_2$  는 외호흡에 의하여 배출되므로 배설기관에서는 주로 질소노폐물의 배설작용을 하게 된다. 그리고 혈장과 분뇨에서  $10\mu\text{g} - 100\mu\text{g}/100\text{ml}$ 의 농도로 발견되는 산성대사산물의 특별한 그룹을 “유기산(organic acid)”이라고 한다. 분뇨로부터 일련과정을 통하여 유기산을 분리시키기 전까지 분뇨는 일반적으로 산성화를 나타낸다. 이 유기산은 생물체의 아미노산(amino acid), 탄수화물(carbohydrate), 지방산(fatty acid), biogenic amine, ketogenesis[케톤(아세톤)체 생성]으로부터 유래된다. 건강한 생물체의 소변에서 그들의 화학적 구조에 관한 연구를 실시한 결과, 약 143개 이상의 유기산의 동정되었고 이 유기산들은 dicarboxylic acid, oxocarboxylic acid, hydrocarboxylic acid, aromatic acid, furan darboxylic acid, nitrogen-containing acid, acid conjugates로 분류된다.

유기산 중 가장 중요한 것이 카르복시산(carboxylic acid)이다. 이 산의 작용기는 카르복시기(carboxyl group)이며 자연계에 풍부히 존재한다. 이러한 산(acid)이 대부분의 지방에서 처리분리되었기 때문에 “지방산(fatty acid)”이라 부르기도 한다(Fig. 1).

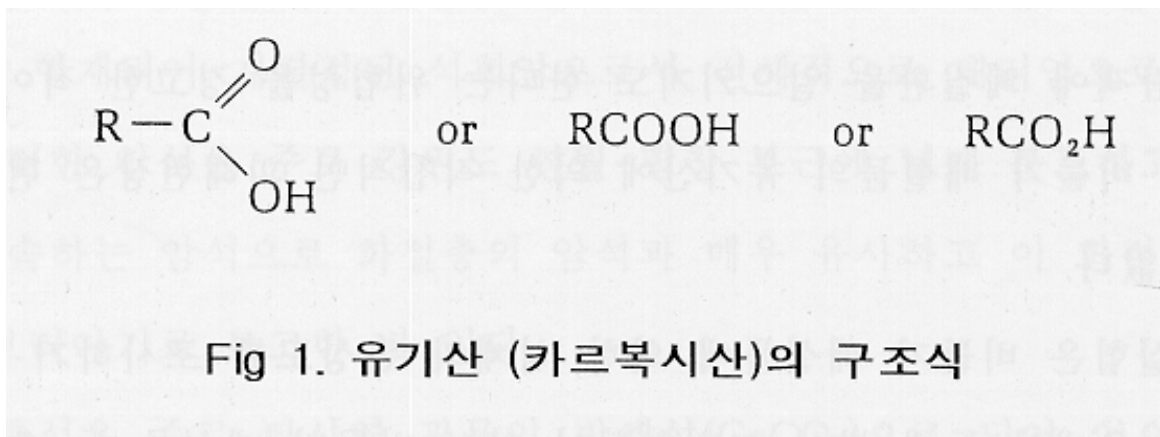


Fig 1. 유기산 (카르복시산)의 구조식

유기산은 분자구조상 극성이 있어 자신끼리 또는 다른 분자와 수소결합을 형성한다. 따라서 분자량에 비하여 높은 끓는점을 갖는다. 그리고 카르복시기의 수소결합은 저분자량의 유기산이 물에 용해됨을 간접적으로 설명해준다. 유기산(카르복시산)은 수용액 중에서 카르복시산음이온(carboxylate anion)과 히드로늄이온(hydronium ion)으로 해리되어 수용액이 산성으로 된다(Fig. 2).

### III. 실험방법

#### 1. 오염물 채취

비둘기 배설물 등 오염물은 원각사지 석탑의 각층 옥개석에 약 1cm 두께로 쌓여져 있는 상태였다. 먼저 수채화붓으로 오염물을 털어내어 옥개석으로부터 분리시킨 다음에 비닐시료봉투에 넣고 밀봉시켜 분석시료로 사용하였다.

#### 2. 오염물 및 석재표면의 산성도(pH)

오염물의 산성도(pH)를 측정하기 위하여 탈이온증류수(deionization distilled water) 400ml에 오염물 10g을 넣고 1시간 동안 교반시켜 해리시킨 후 상층액을 채취하여 pH meter(HANNA HI 9024C)로 산성도를 측정하였다. 그리고 석탑 표면의 산성도를 측정하기 위하여 첫 번째로 오염물이 없는 석재부위를 선택하여 그 표면에 탈이온증류수를 소량 떨어뜨린후 산성도 값을 측정하였다.

#### 3. 오염물의 유기산 정성분석

오염물에 존재하는 유기산을 추출하기 위하여 먼저 오염물 시료 1g을 비누화 반응(Saponification reaction)시켜 얻어진 유기산을 기체크로마토그래피-질량분광계(GC-MSD)로 분석하기 위하여 메틸에스터화(Methyl ester)반응을 시키고 용매추출방법(Solvent extration method)으로 오염물 혼합시료로부터 유기산 시료를 추출한 다음 분석시료로 사용하였다.

시료처리 과정은 미생물의 지방산분석에 의한 분리동정 방법을 적용하였으며 에스테르화 반응은 기체크로마토그래피 분석을 위하여 유기산의 휘발성을 증가시키기 위한 과정으로서, 유기산의 카르복시기와 메탄올을 가열하여 유기산 메틸에스터로 변형·생성시킨다. 그리고 에스테르화된 유기산을 석탑 오염물 혼합시료 상태에서 추출하는 용매(Solvent)는 헥산(Hexane)과 에테르(Ether)를 동일비로 혼합하여 사용하였다.

#### 가. 시료처리방법

오염물로부터 유기산을 추출하기 위하여 시료의 처리는 Miller(1984), Miller and Berger(1985) 그리고 Baugh(1993)의 방법을 사용하였으며 그 과정은 다음과 같다.

#### 1) 비누화반응(Saponification)

석탑 오염물 시료 1g을 깨끗한 cap tube(13mm×100mm)에 넣고 2ml의 시약 No.1 (45g NaOH+150ml MeOH+150ml deionization distilled water)을 주입하였다. 시험관의 뚜껑을 완전히 닫아 밀봉시킨 후 약 5~10초 동안 진탕(Vortex)하였다. 그리고 온도 100℃의 증탕기(Boiling water bath)에서 5분동안 1차 증탕한 다음 다시 약 5~10초 동안 진탕시켰다. 진탕 후 온도 100℃에서 약 25분 동안 2차 증탕을 실시한 다음 시험관을 상온에서 냉각시켜 오염물에 존재하는 유기산을 분리하였다.

#### 2) 메틸화반응(Methylation)

비누화 반응 후 냉각시킨 시험관의 뚜껑을 열고 시약 No. 2(325ml 6.0N HCL+200ml Ethyl Ether)를 4ml 주입하고 뚜껑을 닫아 완전히 밀봉하였다. 그리고 5~10초 동안 진탕하고 온도 80℃에서 10분 동안 증탕한 다음 상온에서 냉각 시킴으로써 유기산을 메틸에스터(methyl ester)로 변형시켰다.

#### 3) 추출 (Extraction)

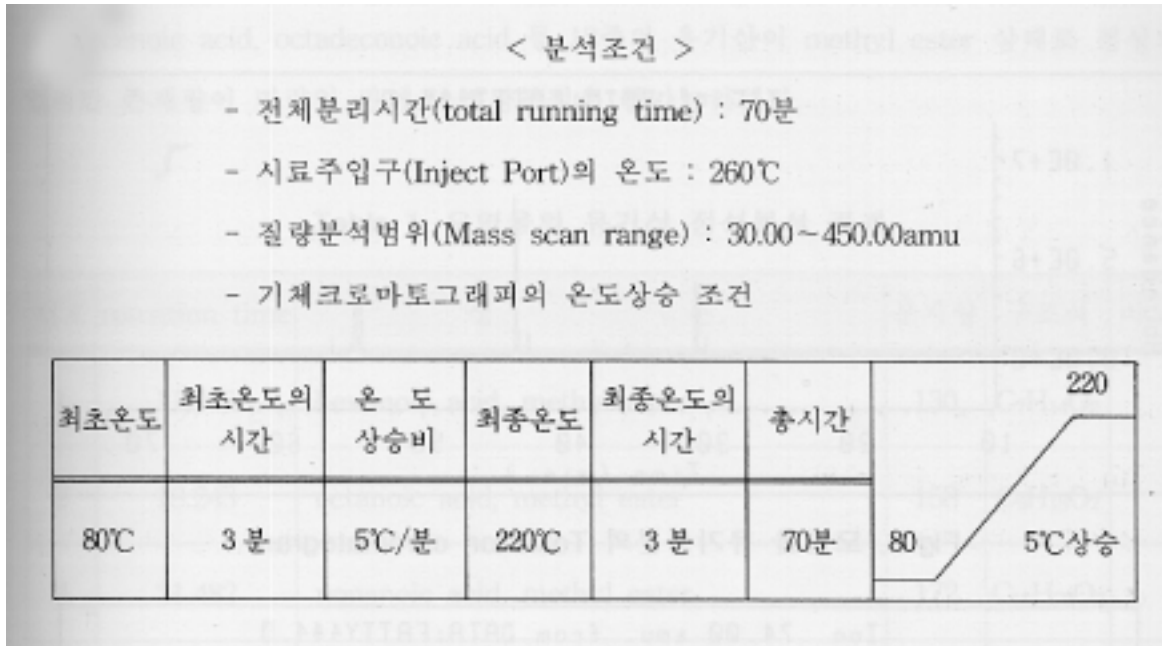
메틸화시킨 후 시험관의 뚜껑을 열고 시약 No. 3(200ml Hexane+200ml Ethyl ether)를 2.5ml 주입하고 뚜껑을 닫아 완전히 밀봉한 다음 약 10분 동안 agitation 한다. 그리고 뚜껑을 열고 시험관내에 분리되어 있는 유기산의 하층부(단백질 등)를 조심스럽게 제거하여 유기산만 시험관에 남게 하였다.

#### 4) 염기세척(Base Washing)

하층부를 제거하여 유기산만 남아있는 시험관에 3.0N NaOH 용액 5ml를 주입하여 뚜껑을 닫고 약 5분동안 서서히 교반(agitation)시키면 시험관내에 염기층이 형성되게 된다. 상층부의 유기산 추출물을 2/3 정도 채취하여 유기산 GC 분석시료로 사용하였다.

### 나. 유기산 분석

유기산 분석은 기체크로마토그래피-질량분광계(GC/MSD, Hewlett Packard 5890/5970B, USA)로 실시하였으며 시료의 주입방법은 Splitless mode로 하여 시료가 재농축되면서 분리되도록 하였고, 분리컬럼은 Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone, 50m×0.2mm×0.33 $\mu$ m film thickness, USA)를 사용하였고 시료주입량은 2 $\mu$ l 이었다.



#### IV. 결 과

##### 1. 오염물 및 석재표면의 산성도

석재표면과 오염물의 산성도는 7.2로서 중성의 동일한 수치를 나타냈다.

##### 2. 유기산의 정성분석 결과

기체크로마토그래피에 주입된 유기산들은 기체크로마토그래피의 칼럼내부에서 고유의 끓는 온도에서 성분별로 기화되어 순서대로 질량분광계 내부로 2차 주입된다. 질량 분광계로 주입된 기체상태의 유기산 성분은 이온화과정을 통하여 질량스펙트럼화된다. 이와 같은 과정을 통해서 오염물로부터 얻어진 전체 유기산을 총이온크로마토그래피(TIC : total ion chromatogram)로 나타내었다(Fig. 3). 이들 중에 유기산을 제외한 다른 성분들도 포함되어 있으므로 총이온크로마토그래피로부터 유기산메틸에스터(organic acid methyl ester)의 질량단위인 74amu(CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>)를 선택하여 유기산만의 총이온크로마토그래피(TIC)를 구하고 각 성분별로 정성분석하였다(Fig. 4).

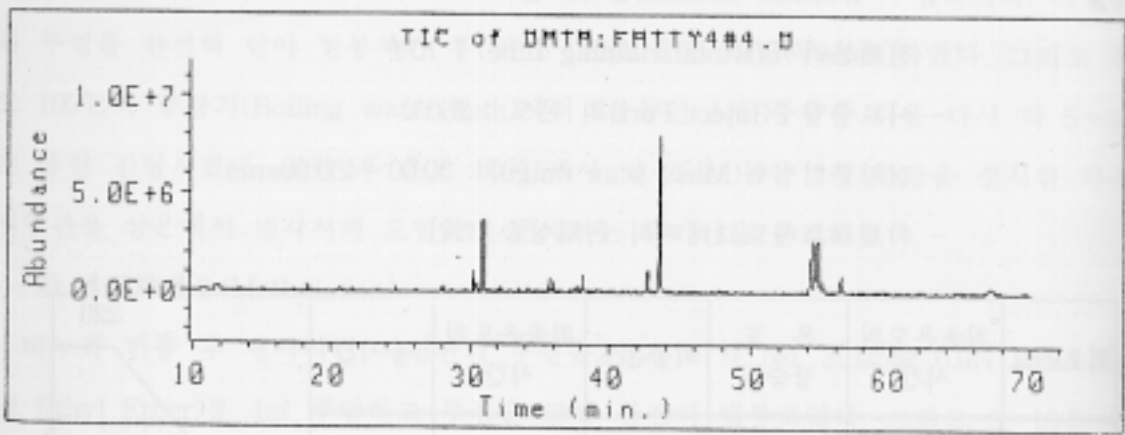


Fig 3. 오염물 유기성분의 Total ion chromatogram

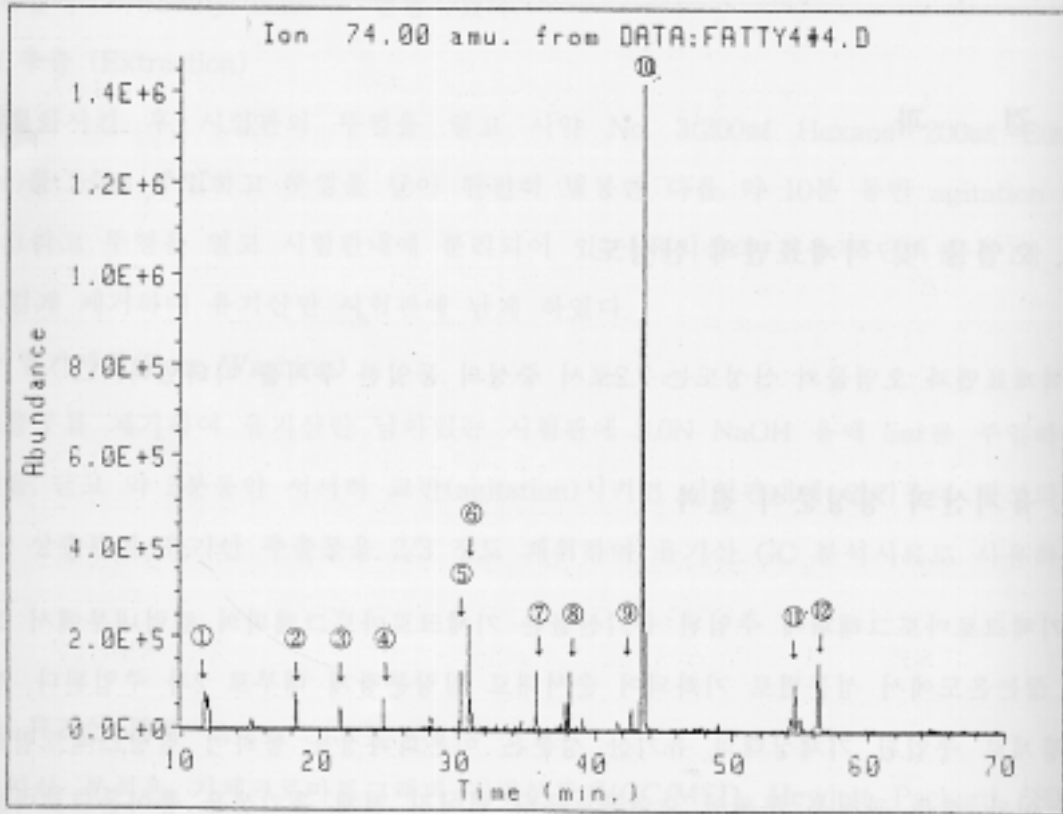


Fig 4. 오염물 유기산의 total ion chromatograph (Ion 74.00 amu)

유기산의 정성분석 결과 Table. 1과 같이 hexanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, 10-methyl undecanoic acid, nonanedi-dioic acid, tetradecanoic acid, pentadecanoic acid, (Z)-9-hexadecenoic acid, hexadecanoic acid, 6-octadecenoic acid, octadecenoic acid, 등 12종의 유기산이 methyl ester 상태로 정성되었지만 존재량이 미량인 관계로 정량분석은 불가능하였다.

Table 1. 오염물의 유기산 정성분석 결과

번호	retention time	성 분	분자량	구조식	비고
1	11.709	hexanoic acid, methyl ester	130	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	
2	18.243	octanoic acid, methyl ester	158	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	
3	21.482	nonanoic acid, methyl ester	172	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	
4	24.555	decanoic acid, methyl ester	186	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	
5	30.167	undecanoic acid, 10-methyl, methyl ester	214	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	
6	30.833	nonanedioic acid, dimethyl ester	216	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	
7	35.733	tetradecanoic acid, methyl ester	242	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	
8	38.145	pentadecanoic acid, methyl ester	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	
9	42.622	9-hexadecenoic acid, (Z)-, methyl ester	268	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	
10	43.566	hexadecanoic acid, methyl ester	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	
11	54.614	6-octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	
12	56.329	octadecenoic acid, methyl ester	298	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	

## V. 향후 연구방향 및 보존처리 방안

원각사지 석탑 옥개석 등에 존재하는 오염물들은 비둘기 배설물, 토양, 이물질들이 함께 묻쳐 고형화되어 있는 상태였다.

시료채취를 위하여 수채화붓으로 석재표면의 오염물을 털어낼 때 오염물들은 쉽게 석재표면과 분리되었고, 오염물채취를 실시한 석재표면 부위를 관찰한 결과 동일한 석재표면부위에서 오염물이 존재하였던 부위가 오염물이 존재하지 않은 부위에 비하여 부식정도가 더 심한 현상을 볼수 있었다. 이러한 손상현상의 차이는 오염물의 존재로 인하여 석재표면 부식속도가 가속화됨을 간접적으로 예측할 수 있었다. 그러므



로 원각사지 석탑의 현재 상태로부터 오염물을 제거하기 위한 일차적인 처리방법으로는 물을 사용하지 않고 수채화붓 등을 이용하여 오염물을 털어내는 물리적인 세척방법이 적절하다고 사료된다. 만약 물을 사용한 세척을 사용할시에는 오염물이나 석재표면에 존재하는 산성화물질 등이 물에 해리되어 작용함으로써 세척처리용수가 산성화되어 석재표면을 더 용해시킬 것으로 예측된다. 그리고 수채화붓을 이용한 석재표면의 예비세척결과에 의하면 오염물제거는 용이하였고 처리효과도 석재표면에 별 이상이 없음을 확인할 수 있었다(물리적인 세척방법에 의한 석탑표면의 처리전·후 결과사진 참조).

원각사지 십층석탑의 옥개석 등에 약 0.5~1cm 두께로 쌓여 석재표면을 덮고 있는 오염물의 산성도를 조사한 바 산성도(pH) 값이 7.2로서 중성상태였고, 아울러 오염물 표면의 산성도는 오염물의 산성도와 동일한 7.2로서 중성이었다. 따라서 현상상태에서는 더 이상의 부식·산성화 등 화학적 손상이 진행되지 않을 것으로 사료된다.

비둘기 등 조류의 배설물인 오염물의 유기산을 기체크로마토그래피-질량분석계(GC/MSD)로 분석한 결과, Hexanoic acid 등 12종의 유기산이 검출되었으나 전적으로 비둘기 등 조류의 배설물로부터 유래된 유기산이라고 할 수는 없다. 왜냐하면 비둘기 등의 배설물에는 산성대사산물인 “유기산”과 “질소노폐물” 뿐만이 존재하는 것이 아니고 체내에 존재하는 미생물이 함께 배출되거나 배출된 후 공중부유미생물이 배설물등에 부착되어 재차 분해하게 된다. 미생물이 배설물을 분해하면서 생성한 유기산이나 미생물 체내의 유기산 등이 조류배설물의 유기산과 함께 검출될 수 있기 때문이다. 이를 규명하기 위해서 향후 원각사지 석탑에서 채취한 오염물 중에 존재하고 있는 미생물을 배양·분리하여 미생물 체내의 유기산과 석탑 오염물의 유기산을 비교검토하여 오염물 유기산의 출처를 밝히고, 오염물에서 검출된 Hexanoic acid 등 12종의 유기산에 의한 석재부식도를 측정하여 유기산에 의한 석재의 손상도를 파악하고자 한다.

이러한 지속적인 실험을 진행 후 결과와 석재의 Sulfite 함량 그리고 석재의 풍화상태에 대한 종합적인 검토를 통하여 원각사지 석탑의 오염물 제거처리 방안을 강구하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

## □ 參考文獻 □

1. 이상헌, 1993, 원각사지 10층석탑의 풍화현상에 대한 지질학적 연구, 圓覺寺趾 十層石塔 實測調查報告書, 五, 文化財管理局
2. Cronyn, J. M. 1990, The Elements of Archaeological Conservation, Routledge
3. Tatsuo UTAGAWA, 1975, Domestic Pigeon as a Source of Damage to Cultural Properties, Scienific Papers on Japanese Antiques and Art Crafts, No. 19
4. Liebich, H.M., 1990, J. Chromatogr., 525, 1

5. Lindy Miller, 1984, Gas-Liquid Chromatography of Cellular Fatty Acids as a Bacterial Identification Aid, Gas Chromatography, Hewlett Packard Application Note 228-37.
6. Lindy Miller & Terry Berger, 1985, Bacteria Identification By Gas Chromatography of Whole Cell Fatty acids, Gas Chromatography, Hewlett Packard Application Note 228-41.
7. Rober M. Silverstein, G. Clayton Bassler and Terence C. Morrill, 1980, Spectrometric Identification of organic compounds, 4th edition, John Wiley & sons.
8. Ralph L. Shriner, The Late Reynold C. Fuson, David Y. Curtin and Terence C. Morrill, 1979, The Systematic Identification of Organic Compounds, 6th edition, John Wiley & sons.
9. James M. Miller, 1975, Separation methods in chemical analysis, John Wiley & Sons.
10. 유학수등 5인 공역, 1985, 유기화학(Organic Chemistry, A Short Course, 6th edition, Harold Hart), 광림사.
11. 최영길, 추종길, 1977, 대학생물학, 일신사.
12. P.J.Baugh, 1993, Gas Chromatography, A practical Approach, IRL Press.



Photo 1. 석탑오염물에 대한 물리적 세척방법의 처리전 상태



Photo 2. 석탑오염물에 대한 물리적 세척방법의 처리후 상태  
(수채화붓으로 석탑표면에 쌓여 있는 배설물 등 오염물을 제거한 상태)