

대리석 문화재에 대한 산성비의 영향

김사덕 · 황진주 · 강대일

국립문화재연구소, 보존과학연구소, 서울시 종로구 세종로 1번지

Effect of Acid Rain on Marble Cultural Properties

Sa Dug Kim, Jin Ju Hwang and Dai Il Kang

Department of Conservation Science, National Research Institute of
Cultural Properties, One Sejong-ro, Jongro-ku, Seoul, KOREA

초록 산성비가 대리석 문화재에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1996년 1월부터 1996년 12월까지 원각사지 10층 석탑과 암절이 유사한 대리석 시편을 제작하여서 탐골공원과 광화문에서 옥외노출하여 직접 산성비를 맞게 한 경우와 광화문의 석탑보호시설내 산성비를 맞지 않는 경우를 비교하여서 부식감량을 조사하였다. 탐골공원과 광화문의 시편은 부식감량이 비슷하게 나타났으며, 또 비를 맞지 않는 실내에서 보다 7.7배 정도로 높게 나타났다. 또한 대리석 용해에 영향을 주는 산성비 특성을 연구하기 위하여 1~8 mm 강우에 대하여 이온성분 및 칼슘 이온의 변화를 조사한 결과 1 mm 강우시 약 40% 이상 이온성분 농도, 특히 음이온 농도가 높았으며 칼슘 이온은 초기 1 mm 강우시 약 30% 이상 용출되었다. 이 결과는 초기 강우시에는 SO_2 , NO_2 등이 빗물에 녹아서 질산 이온, 황산 이온의 형태로 존재하게 되어 음이온 농도가 높게 된 것으로 판단된다. 대리석, 사암, 석회암으로 된 문화재나 미술품은 산성비 영향을 받을 수 있는 것으로 예상되어 향후 구체적인 조사를 통하여 현장여건에 알맞는 문화재 보존대책 수립이 필요하다.

ABSTRACT The influence of acid rain on the marble cultural properties was investigated in two ways: 1) marble samples similar to that of Wongak-sa 10-story pagoda were directly exposed to rain in air at Chongro and Kwanghwamun sites; 2) marble samples under a protective facility were indirectly exposed to rain. The quantity of corrosion products and variations of calcium ion to rain were analyzed. The result shows that the corrosion quantity of the marble samples exposed directly under 1-8 mm rainfall in the Chongro and Kwanghwamun sites were similar, but those were 7.7 times higher than those indoor. Concentration of anions were higher than that of cations among the ion concentration over 40% in the early 1 mm rainfall. Calcium ion was produced over 30%. Because the monuments of marble, limestone and sandstone were affected by acid rain, it may be necessary to establish policies for the conservation on the National Treasures made of these materials.

1. 서론

산업의 발달, 인간의 편리함 추구, 사회활동 활성화의 부산물로 발생된 환경오염은 사람을 비롯한 동식물에 악영향을 주는 것은 물론, 지구상에 존재하는 많은 세계문화유산에도 심각한 영향을 끼치며 매년 그 피해는 심화되고 있는 실정이다. 환경오염에 의한 손상은 자연 풍화와 비교할 수 없이 빠른 시간에 광범위하게 일어나기 때문에 이에 대한 많은 연구와 보존 대책 수립이 시급한 실정이며 일단 손상된 문화재는 그 원형 회복이 어렵고 원형 복원이 가능하더라도 많은 시간과 노력 그리고 비용을 필요로 한다. 따라서 문화재 중에서 어떤 재질, 어떤 문화재가 어떤 환경오염인자로부터 손상을 받는지를 제일 먼저 조사한 후 문화재 주위 환경오염을 측정해야 한다.

우리나라에서 문화재에 대한 환경오염의 영향을 연구한 것은 1970년대에 남대문 등 도심에 위치한 목조 건조물의 단청 퇴색을 계기로 국립문화재연구소와 한국과학기술연구소가 공동으로 내공해성이 강한 유기질 단청 안료를 개발한 것이 시발점이 되었다. 그 후 국보 제 2호 원각사지 10층 석탑이 대기오염, 산성비에 손상되면서 보존 대책을 수립하기 위하여 암석에 대한 조사를 하였다. 1994년에는 신축국립중앙박물관의 전시 공간과 수장고의 유물을 보존하기 위한 전시 환경에 대한 연구가 이루어졌다.

최근에는 1995년부터 환경오염에 의한 문화재 손상의 심각성과 이에 대한 대책을 강구하기 위하여 우리나라의 국립문화재연구소와 일본 동경국립문화재연구소간에 "문화재에 대한 환경오염 영향과 수복 기술 개발 연구"라는 주제로 국제공동연구를 수행중에 있다.

본고는 한일 공동연구와 관련하여 수행한 내용으로 산성비에 의한 대리석의 부식 정도를 정량적으로 평가하기 위하여 옥외에서 노출 실험을 실시하여 대리석 부식감량에 대한 조사와 광화문지역에서 산성비로 인한 대리석의 용해 실험 결과이다.

2. 실험

실험시편은 국보 제 2호 원각사지 10층 석탑 재질과 유사한 암석을 사용하였으며 크기는 3 cm × 3 cm × 3 cm, 중량은 평균 73.1 g 이며 각각 5개를 사용하여 실험하였다.

대기 환경하에서의 노출 실험은 옥외노출시험대에서 실시하였으며 비교 실험으로 비를 직접 맞지 않는 장소에서 실시하였다. 옥외 노출 전, 후 시편의 중량 변화를 정확히 측정하여 부식감량을 구하였다.

1 mm 단위로 강우를 분리할 수 있는 우수채취기 안에 대리석시편을 넣고 비에 직접 맞지 않는 경우와 시편을 넣지 않는 경우에 대하여 초기 강우 1~8 mm를 채취하여서 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} 의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기 중 시험편 부식

Table 1에서 대기 중에 시험편을 1년 동안(1996년) 노출시킨 후 시험편의 부식감량을 조사한 결과 실내와 실외가 다르게 나타났다. 실내는 0.0371 g, 실외는 0.2851 g으로 초기중량에 비하여 실내는 0.05%, 실외는 약 0.39% 감소를 나타냈으며 실외가 실내보다 7.7배 정도로 높았다.

대리석의 부식은 건조하게 퇴적된 유황이 황산 칼슘을 형성하는 수분이 존재할 때 탄산칼슘과 반응하여 용해되어 산이 형성된다. 이러한 방법으로 형성된 산은 다음 비가 내릴 때 암석 표면에서 씻겨져 나간다. 이렇게 건조 퇴적물-반응-세척의 순환이 수없이 반복되어 자연적인 풍

Table 1. Weight loss of marble plates.

unit : grams

| Exposed period | Indoor | Outdoor |
|----------------|--------|---------|
| '96. 1-'96. 3 | 0.0102 | 0.0689 |
| -'96. 6 | 0.0192 | 0.1306 |
| -'96. 9 | 0.0266 | 0.2444 |
| -'96. 12 | 0.0371 | 0.2851 |

화작용과 부식을 가속시키는 것으로 판단된다.

3.2. 산성비에 의한 시편권 용해

빗물의 산성도와 함께 빗물 중에 포함되어 있는 성분은 빗물의 산성화에 있어서 중요한 역할을 하고 있으며, 산성화의 원인인 오염물질들 규명하는데 필요한 항목이다. Table 2는 1997년 여름철(6월~8월) 강우시 초기 강우 1~8 mm에 대한 주요 이온 성분농도를 측정된 결과이다. 강우 중 음이온농도 특히 NO_3^- , SO_4^{2-} 농도가 초기 1 mm 강우에 높게 나타났음을 보여준다. 이 결과는 대기중의 SO_2 , NO_2 가 빗물에 녹아 NO_3^- , SO_4^{2-} 의 형태로 존재하게 되어 초기 음이온 농도가 높게 나타난다고 판단된다.

대리석은 방해석(CaCO_3)으로 이루어진 석회암이 변성되어 생성된 암석으로 대리석의 중량 감소는 칼슘 이온의 용출 속도로 설명된다. 산성비에 대리석이 어느 정도 용해되는지를 조사할 목적으로 1 mm 단위로 강우를 분리할 수 있는 1대의 우수채취기 안에 대리석 시편을 넣고 비에 직접 맞게 한 경우에 대하여 초기강우 1~8 mm를 채취하여 칼슘 이온의 용출에 대한 분석 결과는 Table 3과 같다. Table 3에서 칼슘 이온은 초기 1 mm에서 25.7%, 35%, 41.1%가 용출되었으며 Table 2의 대리석 시편을 넣지 않은 경우(blank)보다 8배, 11배, 1.7배 이온 농도가 높았다. 칼슘 이온은 초기 1 mm 강우에서 약 30% 용출됨을 알 수 있으며 이 때 음이온의 농도도 높게

Table 2. Variations of ions and their concentrations in rainfall.

unit: $\mu\text{g}/\text{mL}$

| Date | Ion | Rainfall (mm) | | | | | | | |
|---------|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Jul. 1 | Cl^- | 0.034 | 0.007 | 0.027 | 0.027 | 0.023 | 0.027 | 0.012 | 0.009 |
| | NO_3^- | 1.91 | 0.52 | 0.64 | 0.88 | 0.78 | 0.47 | 0.63 | 0.23 |
| | SO_4^{2-} | 2.95 | 0.51 | 0.52 | 0.55 | 0.37 | 0.31 | 0.48 | 0.16 |
| | Na^+ | 0.24 | 0.24 | 0.13 | 0.18 | 0.31 | 0.65 | 0.22 | 0.08 |
| | NH_4^+ | 3.35 | 3.29 | 2.10 | 1.35 | 1.10 | 2.70 | 2.29 | 0.57 |
| | K^+ | 0.14 | 0.14 | 0.12 | 0.09 | 0.15 | 0.22 | 0 | 0 |
| | Mg^{+2} | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.024 | 0.026 | 0.027 | 0 | 0 |
| | Ca^{+2} | 0.54 | 0.52 | 0.49 | 0.15 | 0.21 | 2.44 | 0.95 | 0 |
| Jul. 15 | Cl^- | 3.91 | 1.23 | 0.27 | 0.98 | 0.39 | 0.12 | 0.39 | 0.57 |
| | NO_3^- | 34.8 | 10.3 | 2.58 | 8.72 | 1.87 | 1.32 | 2.16 | 1.32 |
| | SO_4^{2-} | 19.6 | 7.57 | 0.98 | 7.31 | 2.99 | 2.78 | 3.78 | 1.67 |
| | Na^+ | 0.89 | 0.36 | 1.12 | 0.48 | 0.92 | 0.45 | 0.71 | 0.31 |
| | NH_4^+ | 11.0 | 9.7 | 5.67 | 5.86 | 2.57 | 6.80 | 1.84 | 0.84 |
| | K^+ | 1.47 | 1.02 | 0.56 | 0.25 | 0.29 | 0.22 | 0.27 | 0.13 |
| | Mg^{+2} | 0.36 | 0 | 0.37 | 0.13 | 0.07 | 0.08 | 0.1 | 0.09 |
| | Ca^{+2} | 11.4 | 0.55 | 8.04 | 1.69 | 0.88 | 2.29 | 0.52 | 0.28 |
| Aug. 4 | Cl^- | 3.83 | 2.57 | 2.24 | 1.76 | 1.33 | 1.29 | 1.52 | 0.084 |
| | NO_3^- | 17.64 | 2.17 | 1.86 | 2.07 | 1.35 | 1.32 | 1.63 | 0.61 |
| | SO_4^{2-} | 24.51 | 3.14 | 3.58 | 3.24 | 2.45 | 2.29 | 2.23 | 0.51 |
| | Na^+ | 2.13 | 1.42 | 1.50 | 1.19 | 0.77 | 0.74 | 1.19 | 0.18 |
| | NH_4^+ | 7.95 | 2.61 | 1.86 | 1.95 | 2.98 | 1.95 | 1.37 | 1.63 |
| | K^+ | 0.73 | 0.15 | 0.23 | 0.28 | 0.18 | 0.10 | 0.42 | 0.18 |
| | Mg^{+2} | 0.76 | 0.21 | 0.21 | 0.15 | 0.11 | 0.18 | 0.21 | 0.003 |
| | Ca^{+2} | 9.23 | 1.19 | 2.20 | 1.81 | 0.87 | 1.01 | 0.78 | 0.47 |

Table 3. Concentration of calcium ion in the collected rainfall which fell on marble samples.

unit : $\mu\text{g}/\text{mL}$.

| Date | Ion | Rainfall (mm) | | | | | | | |
|---------|------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Jul. 1 | Ca^{2+} | 4.32 | 2.21 | 1.53 | 1.37 | 1.52 | 2.72 | 2.08 | 1.04 |
| Jul. 15 | Ca^{2+} | 5.56 | 2.86 | 2.87 | 2.05 | 0.56 | 1.21 | 0.23 | 0.35 |
| Aug. 4 | Ca^{2+} | 15.51 | 6.34 | 4.22 | 3.11 | 2.58 | 2.05 | 1.88 | 1.97 |

나타나므로 대리석의 부식감광과 많은 상관성이 있음을 알 수 있으며 역으로 대기중의 SO_2 , NO_2 농도가 높을 때 부식감광이 많이 일어나므로 이에 대한 대책이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

대리석 시편은 산성비에 의하여 7.7배의 부식감광이 나타났으며, 특히 부식감광은 산성도가 높은 비가 많이 내릴 때 초기 1 mm 강우에서 큰 것으로 나타났다. 이 결과로 옥외의 대리석 문화재는 산성비에 의하여 큰 영향을 받고 있다고 판단된다. 아울러 대기 중에서 노출에 따른 대리석의 부식 정도를 평가하기 위하여서는 장기간의 조사 연구가 필요하며 산성비의 영향으로 손상된 석재를 회복시킬 수 있는 수복 재료를 개발하는 대책을 강구해야 한다. 또한 전국의 문화재, 미술품 중에서 그 재질이 산성비 영향을 받고 있거나 예상되는 문화재를 빠른 시일내 조사하여 더 이상의 손상을 방지해야 하며 현장 여건에 알맞은 보존 대책을 수립해야 한다고 생각된다.

환경오염에 의한 문화재의 부식 현상에 대한 적절한 해결책으로 예방법과 치료법 두가지를 생각할 수 있다. 예방법은 오염 방출 근원지에서 SO_2 와 NO_x 의 방출량을 규제함으로써 강우의 산성도를 줄여야 하며 문화재 주위의 환경오염 허용 농도는 영의 개념(전혀 발생되지 않아야 함)에서 출발하여야 한다.

치료법은 산성비에 훼손된 문화재에 대하여 더 이상의 손상을 막아야 한다. 현재 가장 많이

이용하는 것으로 산성비를 맞지 않는 보호각 시설을 건설하는 방법이다. 이 역시 풍통, 보호각 설치로 인한 주위 환경 변화 등 여러 문제점이 발생되고 있는 실정이다.

국보 제 2호 원각사지 10층 석탑은 보호각 신축이 결정되어 1998년에 실내로 들어오고 보물 제 3호 원각사비는 현재 보호각이 신축 중에 있다. 그리고 국보 제 86호 경천사 10층 석탑은 용산에 신축 예정인 국립중앙박물관 내에 복원 전 시될 예정이다. 이와 같이 문화재 보존을 위하여 손상된 문화재는 실제로 이전되지만, 문화재는 조상들이 남긴 그 원래의 위치의 환경에 보존해야 하므로 대상 옥외문화재 전부를 실내로 운반할 수 없을 것이다. 앞으로 문화재 보존을 위한 환경오염 관리 대책에 대한 계속적이고 많은 연구가 필요하다고 본다.

5. 참고문헌

1. 강인구, 이창기, 한의정, 신찬기, 한진석, 박태술, 장남임, 권평술, 최수연, 심규호, 대기오염과 산성비에 의한 피해조사 및 평가에 관한 연구(II), 국립환경연구원, 1992.
2. 권평수, 서울 일부 지역에서 우수성분 농도의 시간적 변화에 관한 연구, 한양대 석사논문, 1994.
3. 정상림, 임근옥, 산성비, 원당문화, 1992, p156.
4. 최수연, "대기오염도가 급속부식현상에 미치는 영향에 관한 연구", 한양대 석사논문, 1994.
5. T. Kadokura, "문화재보존과 환경오염", 산업과 환경, 1994(10), 56(1994).
6. R. J. Cheng, *Deterioration of Marble Structures*, 1987.