

석조 문화재 보존 처리용 세정제 개발에 관한 기초연구

조헌영, Yong-mei Xia*

공주대학교 공과대학 공학연구원, 충남 공주시
*중국 강소성 무석시, 강남대학 화학재료공학원

A Basic Research for the Development of Cleaning Agent for Stone Made Cultural Property

Heon-young Cho and Yong-mei Xia*

Engineering Research Institute, Kongju National University, Kongju, Chungnam, 314-701, KOREA

*School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangzei University, CHINA

초록 문화재 보존을 위한 처리 과정에는 반드시 세척이 행하여지며, 이 때 세척은 완벽한 세정뿐만 아니라 2차 오염 발생이나 훼손 등에 각별히 조심하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 보다 과학적인 방법으로 석조문화재 보존 처리용 세정제를 개발하기 위하여, 국내 석조물에 기생하는 미생물과 오물을 시료로 채취하여 FT-IR 분석을 통하여 석재 오물의 화학적인 관능기를 파악하고, 각종 용매를 처리하여 그 용출 특성을 파악하였으며, 세정제에 의한 세정 효과와 풍화율에 대하여 연구하였다. 실험 결과로부터 석재 문화재 세정용 계면활성제로는 산성용액에서도 안정하며, 석재 구성물질과의 반응성이 적고, 각종 2차 오염 발생 가능성이 적으며, 산화제와 산의 활성을 증가시킬 수 있는 비이온 계면활성제가 적당한 것으로 판단되었다. 본 연구에서 개발한 H₂O₂/HF/NP-10 복합형 세정제는 적용실험 결과, 석조 문화재 처리용 세정제로서 좋은 세정력을 가지고있는 것으로 판단된다.

ABSTRACT The cleaning in conservation treatment of cultural heritage is very important process. For the best conservation treatment of cultural heritage, except having a good detergency, the cleaning agent must be able to keep the heritage from the secondary deposition and re-soiling, damage and etc. In this paper, the dust (lichen, algae, dust, etc.) on the surface of stone made heritage was treated with some kinds of solvents and analyzed with FT-IR to develop a cleaning agent for stone made cultural heritage. And the cleaning ability to the dust and the corrosion ratio to the granite of the cleaning agent was investigated. Non-ionic surfactants were good for treatment of stone-made cultural heritage. The reason is that nonionic surfactants are stable in acidic solution, and possess low reactivity with the compound of stone and low possibility to the second contamination, and build up the reactivities of acids and oxidants. A new cleaning agent composed with H₂O₂/HF/NP-10 shows a good cleaning ability for the conservation treatment of stone made cultural heritage.

1. 서론

국가가 국보 및 보물로 지정한 석조문화재는 약 1470점이나 되고, 이들은 주로 석탑(36.5%), 석불(26.4%), 비석(22.5%), 부도 등 순으로 되어 있으며, 시도가 지정한 석조문화재도 총 379점이 된다. 특히 석탑은 모든 국보 중 약 53.8%, 보물 중 42.7%, 중요 문화재 중 38.9%로서 우리나라 문화재에 있어 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 이들의 축조시기는 삼국시대로부터 이조 말까지 1,500년부터 100년에 이르며, 석조문화재 대부분이 화강암으로 되어 있고, 극히 소수가 대리석 혹은 석회암으로 되어 있다.¹

또한, 대부분의 석조문화재는 그 규모가 매우 크고, 옥외에 위치하고 있으므로 비바람·동결응해 등에 의한 물리적인 요인, 이끼·미생물 등과 같은 생물학적인 요인, 특히 최근에는 산업발전과 더불어 산성비·환경오염 등에 의한 화학적인 요인 등에 의해서 석조문화재 훼손이 심각할 정도로 가속화되고 있으므로 어느 문화재보다 과학적 보존처리가 시급하다.

석조 문화재의 보존처리에서 세척은 기본적으로 행해지는 중요한 과정 중에 하나이며, 석조물 자체의 보강(consolidation) 및 방수 처리 등과 같은 풍화 진행 중지를 위한 보존처리 시에도 세척은 사전에 필수적으로 시행되는 중요한 과정이다.² 그러나 석조 문화재의 세척은 석조물 자체가 손상되지 않아야 함은 물론 세척에 의한 2차 훼손이 발생하지 않는 방법으로 시행되어야만 한다.³

따라서 일찍이 Werner M.⁴과 Bluck B.J.⁵은 석조물의 세정에 관한 방법과 문제점들에 대하여 지적한 바 있으며, Maureen E. 등⁶과 MacDonald J. 등⁷은 석재 세척 방법 중에서 각종 연마 방법이나 산·알칼리 처리 혹은 H_3PO_4 이 섞인 화학적 처리 방법은 때로는 즉각적이거나 중장기적인 잠재적 손상을 유발하기도 하여 석재에 크게 손상을 입히므로 사용하지 말 것을 권장하였으며, Young M.E.⁸는 인산염이 함유된 세정제로 석조물을 세척하면 일정기간 후에 algale과 lichen이 보다 왕성하게 번식함을 지적하였다.

그리고 이찬휘⁹ 등은 석재 문화재에 기생하는

남조류의 성장을 억제하기 위해서는 pH 5.4 정도로 산 처리를 해야 하나, 국내 석재 문화재의 재질이 화강암이기 때문에 표면의 암색이 달라지거나 구조적 안정성을 해칠 가능성이 높으므로 주의를 요한다고 지적하였으며, Lubomir Kovacik¹⁰는 석재 건물, 조각품, 벽화, 광물질 화합물로 만들어진 기타 물질들을 보호 또는 보존하기 위하여 algicides, antibiotics, gases and sprays, UV irradiation, abrasion by air, laser 등과 같은 다양한 방법이 시도되고 있다고 보고하였다.

최근 중국에서도 문화재에 대한 관심이 고조되면서, 고대 석조 조각품¹¹ 및 갑옷¹²들의 세척에 관한 연구 논문이 발표되었다.

반면, 국내에서는 최근 석조 문화재에 발생하는 남조류 및 지의류를 제거하기 위해서 AC322, AB57, K101 등의 화학제품을 사용하고 있는 것으로 파악되고 있으나,⁹ 아직까지 석조 문화재 세정제에 관한 체계적인 연구 보고서가 공개적으로 발표된 적이 없다.

따라서 본 연구에서는 과학적인 접근 방법으로 석조 문화재 처리용 세정제를 개발하기 위하여, 먼저 국내 석조문화재에 기생하는 오염물질들을 화학적으로 분석하였으며, 부식제에 의한 석조 문화재의 풍화율·계면활성제의 임계미셀농도(CMC)·산화제의 요건 및 농도 등을 측정·조사하여 새로운 복합형 세정제($H_2O_2/HF/NP-10$)를 개발하고, 복합형 세정제의 석재에 대한 세정효과 및 풍화율 등을 실험실적으로 측정하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 석재 미생물의 FT-IR 분석

석재 표면에 존재하는 미생물에는 균류(fungi)와 이끼류(mosses) 등과 같이 간단한 물리적인 방법으로 쉽게 분리가 가능한 미생물과 조류(algae)와 지의류(lichen) 등과 같이 석재 표면으로부터 수 밀리미터 내부에 서식하므로 간단한 물리적인 방법으로 쉽게 제거되지 않는 미생물이 있다.

그러므로 본 연구에서는 석재 표면에 미생물들이 잘 발달되어 있는 충남 논산시 관촉사 주

Table 1. The sample of FT-IR analysis.

Sample name	The method of treatment	Classification
1. SD-O	Original stone dirst (fungi and lichen).	Solid
2. SD-PE	Extract from stone dirst with petroleum ether.	Nonpolar solvent
3. SD-EtOH	Extract from stone dirst with ethyl alcohol.	Polar solvent
4. SD-KE-1	Extract from stone dirst with washer (KE-1).	Cleaning agent

변에서 암석 표면과 함께 미생물 시료(SD)를 채취하여, KBr 법으로 FT-IR을 분석하여 석재 기생 미생물이 가지고 있는 화학적 관능기(chemical

functional group)를 확인하였다.

또한, 각종 용매와 세정제의 SD 용출 특성과 세정력(cleaning ability)을 확인하기 위하여, Table

Table 2. The chemical components and specific gravity of stone.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig. loss	Sp. gr.
74.73%	13.72%	1.45%	0.53%	0.17%	2.82%	5.38%	0.10%	1.00%	2.64

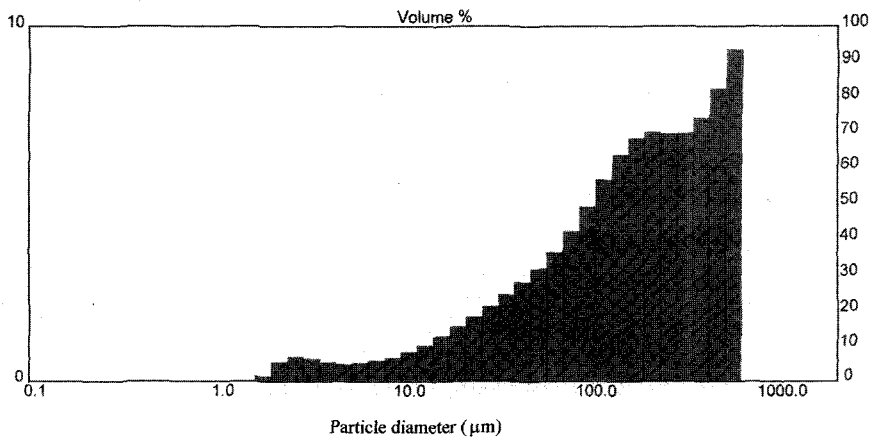
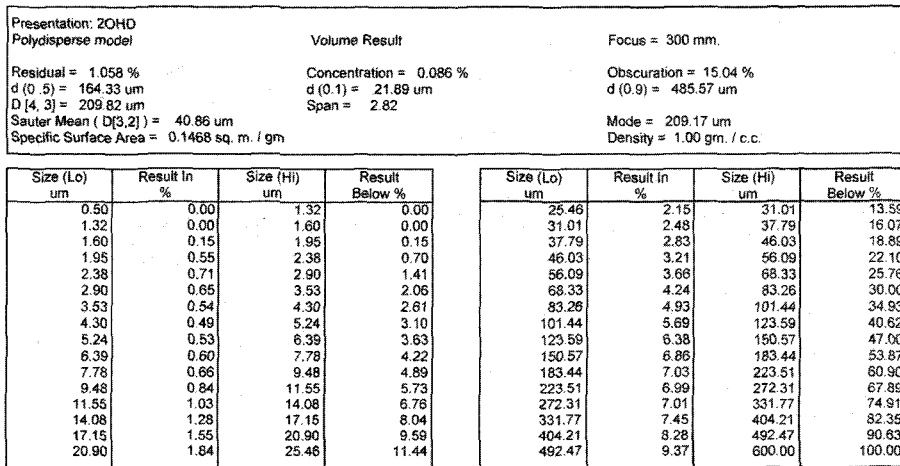


Fig. 1. Particle size distribution of stone.

1에서 제시하는 바와 같이 비극성 용매 : 석유에테르(PE), 극성 용매 : 95% 에틸알콜(EtOH), 세정제 : KE-1(개발품)을 사용하여, SD 중량의 20 배에 상당하는 용매로 100시간 동안 상온에서 침지(digestion)하여 용매 추출을 한 후, 액체 시료를 그대로 FT-IR을 분석하였다. FT-IR spectrometer는 Perkin Elmer Co.의 PE2000을 사용하였다.

2.2. HF 수용액에 의한 석재 풍화 시험

국내 석조 문화재의 재질이 대부분 화강암이므로, 연구에서 사용한 석재는 충남 공주시 갑사 주변에서 화강암 계통의 암석을 채취한 것으로, 그 물리·화학적 특성은 Table 2와 같다.

약품에 의한 석재의 풍화시험은, 결과의 정밀도를 위하여, Fig. 1과 같은 입도 분포를 갖도록 분쇄하고, 시료의 여과 과정에서 미분의 유실에 의한 오차를 방지하기 위하여, 석분을 다시 710 μm체와 75 μm체를 사용하여 입도 분리하여 석재 풍화 시험용 시료로 사용하였다.

2.2.1. HF 수용액에 의한 화강암의 풍화율

석재 시료 약 2.0 g에 HF 수용액을 각 농도 (0.50%, 1.00%, 1.50%, 2.00%, 4.00%)별로 각각 10.0 mL를 가하고 저어주면서 5분, 15분, 30분간 처리한 다음, 즉시 여과하고 증류수 10 mL로 10회씩 씻어 준 다음 완전 건조하여 무게감량을 측정하여 석재의 풍화율을 다음 식에서와 같이 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{풍화율(weathering ratio, \%)} \\ = \text{석재의 감량/시료의 무게} \times 100 \end{aligned}$$

2.2.2. 세정제(KE-1)에 의한 화강암의 풍화율

석재 시료 약 2.0 g에 석조 문화재용 세정제(KE-1) 10 mL를 가하고 저어주면서 5분, 15분, 30분간 처리한 다음, 즉시 여과하고 증류수 10 mL로 10회씩 씻어 준 다음 완전 건조하여 무게감량을 측정하여 석재의 풍화율을 계산하였다.

2.3. NP-10의 임계 마이셀농도(CMC)

비이온 계면활성제로 잘 알려져 있는 NP-10 [Polyoxyethylene Nonyl Phenyl Ether, EO 몰수 10, 동남합성(주)]을 표면 장력계(Du Nouy

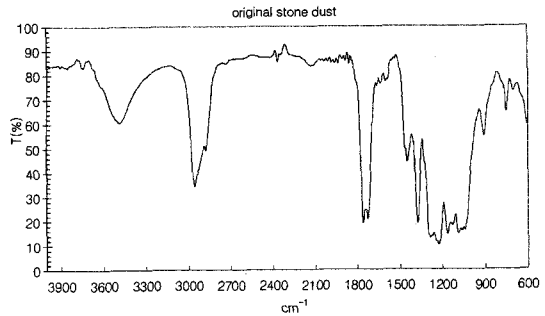


Fig. 2. FT-IR spectrum of the original stone dust (SD-O).

Tensionmeter, made in Japan)로 수용액의 표면장력을 측정하여 임계 마이셀 농도(CMC : Critical Micell Concentration)를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 석재 오물의 FT-IR 분석

석재 기생 미생물과 오물(SD)의 화학 관능기를 FT-IR을 사용하여 확인한 결과는 Fig. 2와 같다.

FT-IR 분석 결과로부터 SD-O에는 -OH(peak 3460 cm⁻¹), -CH₂ 또는 -CH-(peak 2950 cm⁻¹, 2868 cm⁻¹), >C=O (peak 1720 cm⁻¹), -CH₂-NH₂ 또는 >CH-NH₂ (peak 1369 cm⁻¹, 1237 cm⁻¹), -C-O-C(peak 1132 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹), 방향족 고리(peak 900 cm⁻¹, 746 cm⁻¹, 600 cm⁻¹) 등과 같은 관능기가 존재하는 것으로 확인되었다. 그리고 SD-O 스펙트럼의 1090~1020 cm⁻¹ 영역에서 아주 강한 피크가 나타나는 것은 측정 시료가 고체로 채취 과정에서 SiO₂가 함유되어 있기 때문으로 판단된다.

3.2. 석재 오물의 용출 특성

3.2.1. 친유성 오물의 용출

석재 오물을 제거하기 위한 세정제 개발을 위하여, 친유성 기름(oil) 성분의 제거에 효과가 있는 석유 에테르를 용매로 사용하여 SD를 용매 추출하고 FT-IR 분석한 결과는 Fig. 3과 같다.

PE의 주관능기 -CH₃와 -CH₂-의 전형적인 피크 2900~2800 cm⁻¹, 1400~1300 cm⁻¹만이 나타나고, 그옴(soot)의 주성분인 방향족 환 특성

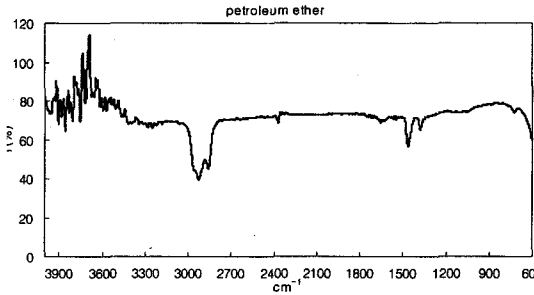


Fig. 3. FT-IR spectrum of the petroleum ether extract from stone dust (SD-PE).

피크($1000\sim 900\text{ cm}^{-1}$)와 VOC(volatile organic compounds)의 산화물인 나프텐산·지방산 등과 같은 탄화수소의 산소화합물들(1700 cm^{-1})이 전혀 나타나지 않는 것으로부터 SD에는 유기성분이 거의 없음을 알 수 있다. 즉, 충남 논산시 관측사와 같이 시골에서 주변 도로로부터 500 m 이상 떨어져 있는 우리나라 석조 문화재는 아직 친유성 유기물질에 거의 오염되지 않았다.

따라서 석조 문화재 보존처리를 위해서는 기름성분 제거용 계면활성제를 주성분으로 사용하는 것보다, 석조에 기생하는 미생물과 기타 침전물 제거에 효과가 있는 산화제-비이온성계면활성제-산을 주성분으로 하는 복합형 세정제가 바람직할 것으로 판단된다.

3.2.2. 친수성 오물의 용출

친수성 극성 용매로 잘 알려져 있는 EtOH를 사용하여 SD의 용출 특성을 FT-IR로 확인한 결과는 Fig. 4와 같다.

EtOH로 추출한 용액의 FT-IR 패턴은 전반적으로 석재 오물(SD-O)의 패턴과 거의 동일하게

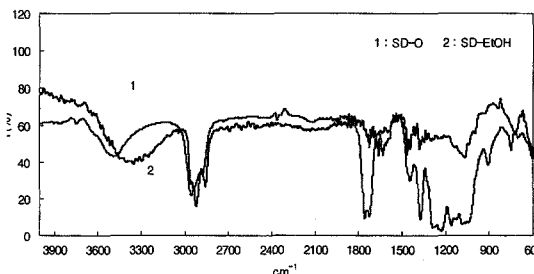


Fig. 4. FT-IR spectrum of the ethanol extract from stone dust (SD-EtOH).

나타남을 알 수 있다. 즉, 석재 오물에 존재하는 -OH(peak 3460 cm^{-1}), -CH₂ 또는 -CH-(peak 2950 cm^{-1} , 2868 cm^{-1}), >C=O(peak 1720 cm^{-1}), -CH₂-NH₂ 또는 >CH-NH₂(peak 1369 cm^{-1} , 1237 cm^{-1}), -C-O-C(peak 1132 cm^{-1} , 1033 cm^{-1}), 방향족 환(peak 900 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 600 cm^{-1}) 등과 같은 관능기를 지닌 물질들이 EtOH에 의해서 그대로 용출됨을 뜻한다.

SD-O와는 달리 SD-EtOH의 $1620\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 피크는 방향족 화합물의 존재 가능성을 보이며, 추출 용액이 짙은 푸른색을 나타내는 것으로 보아서 이 피크는 질소화합물(-N-)과 관련이 있는 것으로 보인다. 이 영역에서의 피크가 SD-O에서 나타나지 않는 이유는, SD-O는 SD-EtOH와 달리 석재 고체 오물 자체를 그대로 시료로 사용하였기 때문으로 판단된다.

이러한 결과로부터 국내 석조문화재 세정용 계면활성제로는 HLB 값이 1~6 이하로 낮은 W/O형 유화제 보다 HLB 값이 8~18인 O/W형 유화제가 적합하며, HLB가 7.9인 EtOH 보다 HLB 값이 13 정도 되는 NP-10(비이온계면활성제)가 분산이 용이하고 세정력이 우수하므로 석재 오물이 보다 잘 용출 될것으로 판단된다.¹³

3.3. 석재 세정용 계면활성제의 선택

일반적으로 사용되고 있는 세척제는 일종의 계면활성제로 용액 상태에서 해리 되는 이온의 형태에 따라서 양이온계면활성제, 음이온 계면활성제 그리고 비이온 계면활성제가 있다. 아민기(-NH₃⁺)를 주성분으로 하는 양이온 계면활성제는 주로 섬유나 안료의 표면 개질제로 사용되며, 세정제로는 그다지 사용되지 않는다. 음이온계면활성제는 일반적인 세정제로 가장 많이 사용되는 계면활성제이다. 이들은 주성분이 슬폰산염(-SO₃Na)나 카르복실산염(-COONa) 등이므로 계면활성 작용을 유지하기 위해서는 용액의 pH를 7 이상 알칼리성으로 만들어 주어야 하며, 화강암을 구성하고 있는 Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Fe⁺⁺ 또는 Fe⁺⁺⁺ 등 각종 이온들과 2차 침전물을 형성하여 석재 표면에 잔류하는 위험이 있다. 따라서 일반적인 음이온계면활성제는 이러한 현상을 보강하기 위하여 TPP(tripolyphosphate), 탄산염, 규산

염, 황산염 등과 같은 세제빌더(surfactant builder)를 사용한다.¹³ 이러한 경우에 석재문화재 표면에 무기 염류의 침전물을 형성하며, 특히 인산염은 석조물에 잔존하여 세척 처리후 일정기간이 지나면 오히려 적조 생물체들의 번식이 보다 왕성하게 되는 등 2차 오염을 유발하는 원인이 된다.^{6,14} 그리고 일상적으로 사용하는 비누(soap)는 스테아린산염이 주성분이므로 사용 후에 석재 문화재 표면에 백색의 콜로이드 침전물을 형성한다.^{15,16} 또한 음이온 계면활성제는 산성을 나타내는 제2차 세정제(H₂O₂-HF-NP-10)와 반응하여 그 세정효과를 소실시킬 우려가 있다.

따라서 본 연구에서는 SD-EtOH 용매 추출 결과를 감안하고, 석재 오물에는 -OH, >C=O, -C-O-C, 방향족 환 등과 같은 관능기가 존재하며, 음이온계면활성제를 석조 문화재 세정제로 사용할 시에는 상기에서 지적한바와 같이 각종 2차 오염 발생 가능성이 있음을 고려하여, 석재 문화재 세정용 계면활성제로는 폴리에틸렌옥사이드(-CH₂CH₂O-)를 주성분으로 하며, 세정력이 우수하고, 가격이 저렴하여 공업적으로 많이 사용하고 있는 비이온 계면활성제(N-10)가 가장 적당한 것으로 판단되어 실험에 사용하였다.

3.4. NP-10의 CMC 결정

계면활성제는 임계 마이셀농도를 기점으로 하여 세정력, 침투력, 표면장력 등이 현격히 변하는 특성이 있다. 따라서 본 연구에서는 비이온 계면활성제 중에서 HLB(hydrophile-lipophile balance) 값이 13으로 적당한 NP-10를 석조문화재 세정

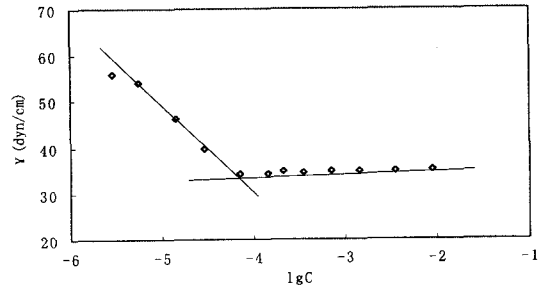


Fig. 5. Surface tension of the water admixed with NP-10.

용 계면활성제의 주성분으로 정하고, 세정제 조합에서 NP-10의 농도와 세정제의 적정 사용 희석 농도를 결정하기 위하여, NP-10 농도에 따른 표면장력을 측정된 결과는 Table 3과 같다.

NP-10 수용액의 CMC는 Fig. 5에서 두 개의 직선이 만나는 점으로 0.0035%(6.095×10⁻⁵ mol/L)이고, 이때 수용액의 표면장력은 34.98(dyn/cm)로 나타났다.

3.5. HF 수용액에 의한 석재 풍화 시험

오물의 세정 작업은 최종적으로 산화제를 사용하여 색깔을 나타내는 잔존 유기물질을 분해하여 탈색시키는 동시에, HF·HCl 등과 같은 산 수용액을 사용하여 퇴적물들을 침식(etching) 제거하는 방법으로 시행된다.^{17,18}

그러나 일반적으로 많이 사용되는 산 수용액 중에서 염소이온(Cl⁻)를 함유하고 있는 것은 암석 성분들과 반응하여 황갈색의 2차 오염물을 생성하며, 황산이온(SO₄²⁻)를 함유한 산은 암석 중에 함유되어 있는 각종 양이온들과 반응하여 2차 오염물질인 황산염을 형성하여 석재 문화재 표면에 석출된다. 그리고 HCl, H₂SO₄ 등은 암석을 구성하고 있는 거의 모든 성분을 용해시키는 특성이 있다.

반면, HF 수용액은 25°C에서 이온화상수(Ka)가 2.4×10⁻⁴ 정도로 약한 산이며, 암석 성분 중에서 SiO₂와 CaSiO₃ 성분만이 다음 화학식에서와 같이 HF와 반응하는 것으로 알려졌다.

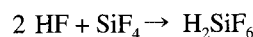
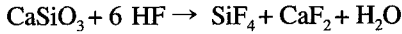


Table 3. Surface tensions of NP-10 solutions.

C [%]	C [mol/l]	lg C	γ [dyne/cm]
0.00016	2.8169E-06	-5.55023	55.97
0.00032	5.6338E-06	-5.2492	54.04
0.00080	1.4084E-05	-4.8513	46.32
0.00800	1.4085E-04	-3.8513	34.26
0.01200	2.1127E-04	-3.6752	34.74
0.02000	3.5211E-04	-3.4533	34.58
0.04000	7.0423E-04	-3.1523	34.74
0.08000	1.4085E-03	-2.8513	34.74
0.20000	3.5211E-02	-2.4533	34.74
0.50000	8.8028E-02	-2.0554	34.96



이와 같이 불산 수용액은 사암과 같이 SiO_2 를 주성분으로 하는 암석에는 침식 작용이 심하게 일어나므로, 유럽 등에서는 석재 문화재 세정용으로 사용을 금지하고 있다. 그러나 Josef Riederer¹⁹에 의하면 현재까지 독일을 중심으로 한 유럽에서는 HF 주성분으로 한 세정제가 많이 사용되고 있다. 그리고 우리 나라 석조 문화재는 재질이 대부분 화강암으로 되었으므로 불산 수용액에 의한 침식작용이 그다지 심각하지 않을 것으로 판단되고, HF 사용에 의한 2차 오염의 발생 위험이 없으며, 석조 문화재 세척 처리 과정에서 물리적인 방법이든 화학적인 방법이든 완벽한 세정효과를 얻기 위해서는 일부 암석 성분의 침식이 불가피하게 발생됨을 감안하여, 본 연구에서는 HF 수용액의 농도와 처리 시간에 따른 화강암 석재의 풍화율을 분석한 후, 세정제에서 HF의 조합 농도와 세정제 사용 희석 농도를 예측하고자 하였다.

Fig. 6에서 보여 주는 바와 같이 HF 수용액에 의한 화강암의 풍화율은 HF의 농도가 증가하고 침지 시간이 증가하면 화강암의 풍화율도 증가하지만, 30분 동안 침지에서 HF의 농도가 3.0%까지는 풍화율이 2.0% 이하로 적은 반면, HF의 농도가 5.0% 이상으로 증가하면 풍화율이 침지 시간의 증가에 따라서 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

3.6. 석조 문화재용 복합형 세정제(KE-1) 개발

일반적으로 석조 문화재 보존 처리를 위한 세척 작업은, 먼저 세정제를 사용하여 먼지, 오물, 기름성분, 유기성분들을 세척한 다음, 세공 깊숙한 곳에 고착되어 있는 오염물질들이나 기타 잔류물을 완벽하게 제거하기 위하여 과산화물(H_2O_2 등)이나 염소산화물(NaClO_4 등) 등과 같은 산화제로 처리하여 유기물질들을 산화시키고, $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HF}$ 등과 같은 산 수용액을 사용하여 암석의 일부를 풍화시켜 석재로부터 오염물질을 완벽하게 제거한다.

국내 석재 문화재의 오염형태는 소재지 위치에 따라서 크게 다르겠지만, 일반적으로 시골에 위치한 석조 문화재는 유기물질에 의한 오염이 거의 발생하지 않은 것으로 판단되므로, 일차적인 W/O형 계면활성제에 의한 세정작업은 필요하지 않은 것으로 판단된다. 하지만, 국내 석재 문화재의 대부분이 미생물들과 기타 수용성 오물에 의해서 심하게 훼손된 상태이므로 석조 문화재의 유지 보수작업은 시급하게 요구되고 있는 실정이다. 따라서 국내 석재 문화재용 세정제로는 석재에 기생하고 있는 미생물과 2차 퇴적물들의 제거에 초점을 맞춘 산화제-O/W형 계면활성제-부식제 등으로 구성된 복합형의 세정제의 개발이 필요하다고 판단되었다.

복합형 세정제에 사용되는 산화제로는 과염소산염 등이 있으나, 이와 같이 염소이온을 함유하고 있는 산화제는 암석 성분들과 반응하여 황갈색의 2차 오염물을 생성하므로 석재 문화재 세정제로는 사용할 수가 없다.

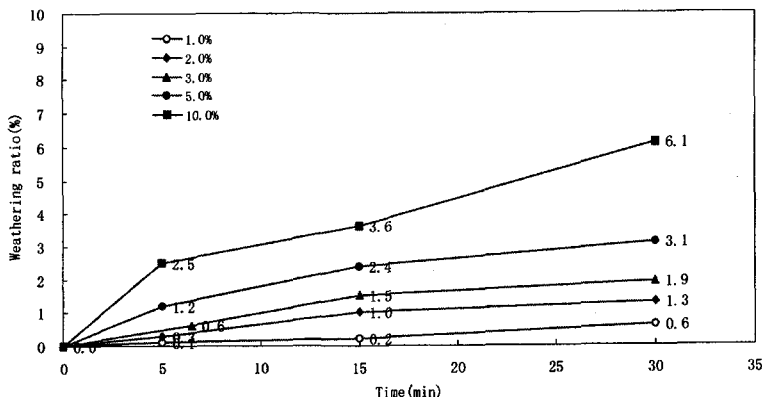


Fig. 6. Weathering ratios of granite from $\text{HF}_{(aq)}$.

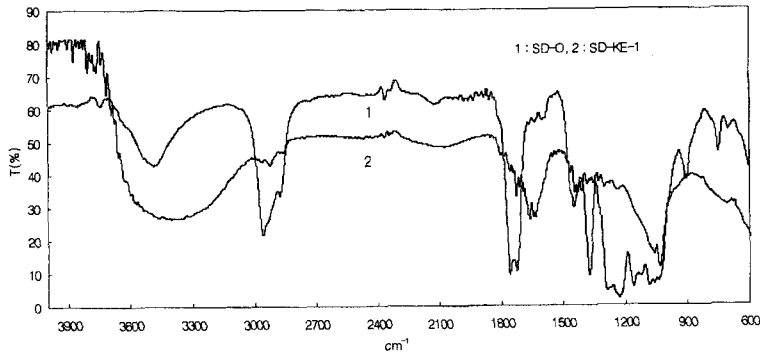
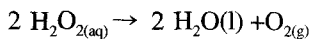


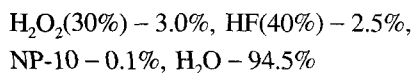
Fig. 7. FT-IR spectra of the lichen extract with detergent (KE-1) for stone heritage.

반면, 과산화 수소는 산성인 조건에서 비교적 안정하며, 산화력이 비교적 강하여($E_0 = 1.77$ V (18~25°C)) 석재물에 기생하는 유기물질의 분해·탈색 효과가 크며, 석재가 습윤 상태로 되었을 때 쉽게 형성되는 중성이나 알칼리 조건에서는 불안정하여 다음 화학반응식과 같이 분해되어 안정화되는 장점이 있다. 따라서 복합형 세정제 개발을 위하여 3% 과산화 수소를 산화제로 사용하였다.



또한, 석조 문화재에 부착되어 있는 오물이 미생물이거나 탄화수소와 같이 소수성을 나타내는 물질일 경우에는, 저 농도의 H_2O_2 나 HF 수용액 단독 사용만으로는 친수성을 나타내는 HF가 탄소 층을 공격하지 못하므로 세정효과를 크게 기대할 수 없다.

따라서 HF의 풍화 효과와 H_2O_2 의 산화력을 증강시키며, 석조물에서의 침투력과 분산력을 증가시키는 동시에 세정력을 증강시키기 위하여 비이온 계면활성제(NP-10)를 사용하여, 다음과 같은 조성을 갖는 석조 문화재용 세정제(KE-1)를 개발하였다.^{15,16}



이 조합에서 H_2O 대신에 EtOH를 사용하면 세정효과가 한층 향상될 것으로 판단되나, EtOH의 가격·화재 위험성·환경오염·사용상의 불편함 등이 예상되므로 용매로 사용하지 않았다.

3.7. 복합형 세정제(KE-1)의 세정 효과

새로 개발한 세정제 KE-1을 사용하여 석조물에 기생하는 미생물을 용출시켜서 FT-IR 분석을 한 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7로부터 석재 오물 자체의 스펙트럼 (1)과 본 연구에서 개발한 세정제 KE-1을 용매로 사용하여 석재 오물을 추출한 용액의 스펙트럼 (2)가 동일하게 나타남을 알 수 있다. 즉, 스펙트럼 (1)은 고체 시료를 사용하였기 때문에 액체 시료를 사용한 스펙트럼 (2)에 비하여 전반적으로 강한 피크를 보이며, 특히 2900~2850 cm^{-1} 에서 강한 피크를 나타내고, 1720~1620 cm^{-1} 에서 피크의 위치가 약간 다르게 나타난다. 또한 전술한 바와 같이 스펙트럼 (1)은 고체 시료에 Si-O가 함유되었기 때문에 스펙트럼 (2)에 비하여 1260~1150 cm^{-1} 에서 강하고 넓은 피크를 나타내는 것으로 보인다. 따라서 두 시료의 FT-IR 스펙트럼 특성 피크는 전반적으로 같다고 판단된다.

이러한 사실을 통해 석재 오물에 함유된 모든 성분들이 세정제 KE-1에 의해서 모두 추출됨을 알 수 있다. 그리고 스펙트럼 (2)에서는 Fig. 5와 같은 NP-10의 전형적인 피크가 나타나지 않는 현상으로부터, 세정제에 함유된 NP-10의 농도가 상당히 낮으므로 석조 문화재 세척 처리 시에 가장 중요시되는 유기물질의 잔존 문제에 대한 염려를 할 필요가 없음을 알 수 있다.

3.8. 화강암에 대한 KE-1의 침식효과

세정제 KE-1을 사용하여 석조문화재를 세척할 때에 일어나는 암석의 풍화율을 시험한 결과

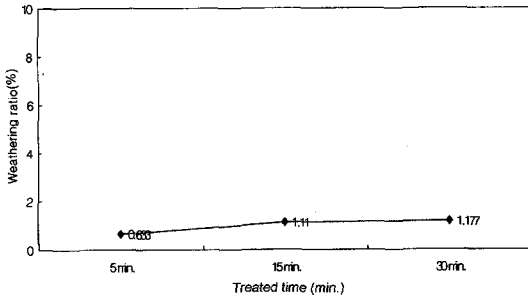


Fig. 8. Weathering ratio of granite from detergent KE-1.

는 Fig. 8과 같다.

본 실험은 화강암을 분쇄하고, 석분 시료 중량의 500% 상당량의 세정제 KE-1을 가하였으며, 침지 시간 동안 계속적으로 교반 하였기 때문에 그 어떠한 상황에서 보다 가혹한 조건에서 화강암의 풍화실험을 한 것으로 판단된다. 그러나 그 화강암의 풍화율은 세정제를 30분 처리 시에도 1.177% 밖에 되지 않는 것으로 나타났다. 더구나 실제 석조 문화재 세척과정에서는 암석 표면에서만 세정제가 처리되고, 다량의 물로 계속 세척되기 때문에 그 풍화율은 현저히 감소될 것으로 추측된다.

5. 결론

최근 문화재 보존 처리문제가 심각하게 거론되면서 가장 중요하게 강조되는 것이 세척문제이다. 따라서 본 연구에서는 보다 과학적인 방법으로 석조문화재 보존 처리용 세정제를 개발하기 위하여, 국내 석조물에 기생하는 미생물과 오물을 시료로 채취하여 FT-IR 분석을 통하여 석재 오물의 화학적인 관능기를 파악하고, 각종 용매를 처리하여 그 용출 특성을 파악하여, 세정제에 의한 세정 효과와 풍화율을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 석재 기생 미생물과 오물에는 -OH, -CH₂ 또는 -CH-, >C=O, -CH₂-NH₂ 또는 >CH-NH₂, -C-O-C, 방향족 환 등과 같은 화학 관능기가 존재한다.

- 석재 문화재 세정용 계면활성제로는 수용액이 산성인 조건에서도 안정하며, 석재 구성 물

질과의 반응성이 적고, 각종 2차 오염 발생 가능성이 적으며, 산화제와 산이 활성을 증가시킬 수 있으며, 세정력이 우수한 비이온 계면활성제가 적당하다.

- 석조 문화재용 세정제는 비이온 계면활성제의 일종인 NP-10(HLB : 13)에 의한 세정력과 분산·침투력, H₂O₂에 의한 산화력과 탈색력, 저농도 HF 수용액에 의한 풍화력을 이용한 (H₂O₂ (30%) : 3.0%, HF(40%) : 2.5%, NP-10 : 0.1%, H₂O : 94.5%) 조성의 복합형 세정제가 적용 가능할 것으로 판단된다. 그러나 복합형 세정제를 석조 문화재 세정제로 사용하기 위해서는 장기적인 안정성 시험 및 현장적용 모의시험·기존 제품과의 비교 시험 등이 선행되어야 한다.

참고문헌

1. 김은영, "한국의 문화재 보존 과학의 현황과 전망", *Proceedings of the New Millennium International Forum on Conservation of Cultural Property*, Institute of Conservation Science for Cultural Heritage, Kongju National University, Korea, pp. 1-5 (2000).
2. 김수진, "우리나라 석조문화재의 훼손양상과 보존 대책", *ibid*, pp. 182-187 (2000).
3. 이상헌, "국내 석재문화재 보존에 있어 세척과 보존처리 문제", *ibid*, pp. 124-128 (2000).
4. Werner, M., *Research on Cleaning Methods Applied to Historical Stone Monuments*, In: *Science, Technology and European Cultural Heritage*, Bologna, Italy, pp. 688-691, (1989).
5. Bluck, B.J. and Porter, J., *Sandstone Buildings and Cleaning Problems*, Stone Industries, pp. 21-27 (1991).
6. Maureen E, Young and Jonathan Ball, "Effects of Conservation Treatments on The Weathering of Sandstone and Granite Buildings in SCOTLAND", *Proceedings of the New Millennium International Forum on Conservation of Cultural Property*, Institute of Conservation Science for Cultural Heritage, Kongju National University, Korea, pp 12-29 (2000).
7. MacDonald, J., Thomson, B. and Tonge, K. H.,

- Chemical Cleaning of Sandstone- comparative Laboratory Studies, In: Webster, R. G. M. (ed.), Stone cleaning and the Nature, Soiling and Decay Mechanism of Stone, Proceedings of the International Conference, pp. 217-226, 14-16th April Edinburgh UK, London (1992).
8. Young, M. E., Algal and Lichen Growth Following Chemical Stone Cleaning, *Journal of Architectural Conservation*, 4(3), pp. 48-58 (1998).
 9. 이찬휘, 최석원, 우영균, “부여 대조사 및 구미 황상동 화강암 석불의 풍화작용과 보존방법”, *Proceedings of the New Millennium International Forum on Conservation of Cultural Property*, Institute of Conservation Science for Cultural Heritage, Kongju National University, Korea, pp. 84-103 (2000).
 10. Lubomir Kovacik, “Cyanobacteria and Algae as Agents of Biodeterioration of Stone Substrata of Historical Buildings and Other Cultural Monuments”, *ibid*, pp. 44-53 (2000).
 11. ZENG Zhongmao, “The research of a detergent for washing off the filth from oils, fats and smokes on ancient stone sculptures”, *Sciences of Conservation and Archaeology*, 12(1), China, pp. 34-40 (2000).
 12. Bai Rongjin, Study on the Cleaning and Reconstruction of Unearthed Armour, *Sciences of Conservation and Archaeology*, 12(1), China, pp. 47-50 (2000)
 13. 이상순, 신계면활성제, 도서출판 세화, pp. 59-66 (1994).
 14. Young, M. E., J. Ball, and R. A. Laing, “Quantification of the Long-term Effects of Stonecleaning on Decay of Building Sandstones”, In :9th International Conference on Deterioration and Conservation of Stone, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, pp. 179-186 (2000).
 15. 조현영, “석조 문화재 보존 처리용 세척제의 조건과 복합형 세정제의 세정 효과”, 문화재과학기술, 공주대학교 문화재보존연구소 논문집 (2001.12호에 게재 예정).
 16. 조현영·서정목·하영매, 석조 문화재 세척용 세정제 제조방법, 특허 출원번호 10-2001-0048429 (2001).
 17. M. E. Weaver, *Preservation Briefs* : 38, Removing Graffiti from Historic Masonry, <http://www.historichomeworks.com/HHW/pbriefs/pb38.htm>.
 18. T. C. Walther, Review and Evaluation of Selected Brand Name Materials for Cleaning Gravestones”, <http://www.gravestonestudies.org/faq.htm>, pp. 5-8.
 19. J. Riederer, Recent Advances in Stone Conservation in Germany”, 한국문화재보존과학회 창립 10주년 기념 및 제 14회 학술대회 발표 논문집, pp. 25-27 (2001).
 20. Robert, C. Mack, FAIA Anne Grimmer, Assessing Cleaning and Water-Repellent Treatments for Historic Masonry Buildings, <http://198.252.9.108/gover/PreservBriefs/www2.cr.nps.gov/tps/briefs/01.pdf>.