

# Methyl Bromide를 대체하는 훈증 가스의 문화재 재질 안정성 평가

강대일

한국전통문화학교 보존과학과

## The Stability Appraisalment on Cultural Property Material with the Replacing Fumigation Gas of Methyl Bromide

Dai Ill Kang

Department of Conservation Science, Korean National University of Cultural Heritage, Buyeogun, 323-812, Korea

Corresponding Author: conserva@nuch.ac.kr, +82-41-830-7361

**초 록** 현재까지 문화재 훈증제로서 사용되어왔던 브롬화메틸(Methyl Bromide, 이하 M.B)은 온실 가스로 지구 오존층 파괴의 원인물질로 판명되어, 1987년 몬트리올 의정서에 의해 선진국에서는 2005년부터 사용이 금지되었다. 또한, 2007년 발리 협약에 의해 우리나라도 점진적으로 사용 규제가 예상되므로, 본 실험에서는 Methyl Bromide를 대체할 Ethylene Oxide + HFC 134a, Methyl Iodide, Cyanogen, Argon 훈증법이 금속(은, 구리, 철), 목재(미송), 안료(황, 장단, 양청, 백분, 먹), 섬유(삼베, 모시, 황마, 도침 비단, 비도침 비단 / 쪽, 황벽, 홍화 염색), 지류(닥지 4종, 중성지 1종) 시편 재질에 미치는 안정성 평가를 실시하였다. 훈증 실험 결과, Ethylene Oxide + HFC 134a가 훈증 전, 후 실험 시편의 중량, 색도 변화 등에 가장 영향이 없었다. 표면변화는 지류와 금속시편에서 부분적으로 변색이 발생하였다. 색도변화는 대부분의 시편에서 0.5에서 1.5내외의 근소한 색차를 나타내었다. Methyl Iodide는 훈증 전, 후 중량변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 색도변화는 대부분의 실험시편에서 1.0 이상의 색차를 나타내었다. 특히, 염색된 대부분의 섬유시편에서 비교적 큰 색도변화가 나타났다. 표면변화는 양청안료시편에서 육안으로 관찰 가능한 변색이 관찰되었다. Cyanogen은 훈증 전, 후 실험 시편의 중량변화에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 색도변화는 전반적으로 실험시편에서 1.5이상 정도의 색차를 보였다. 특히, 섬유시편의 변색에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. Argon으로 훈증한 실험시편은 중량변화가 3~6% 내외로 감소한 것으로 나타났다. 표면변화는 지류시편에서 부분적으로 변색이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 색도변화는 2주 훈증 조건에서 홍화와 황벽으로 염색한 황마시편이 6.3, 6.0의 현저한 색차를 나타냈다.

*중심어: 브롬화메틸, 산화에틸렌, 요오드화메틸, 시아노겐, 아르곤*

**ABSTRACT** Methyl Bromide that was used as fumigation gas turned out to be the substance of destroying the ozone layer. For that reason, at the Montreal Protocol in 1987 the use of methyl bromide was forbidden starting 2005 in the advanced country. Also according to the 2007 Bali Protocolly methyl bromide is expected to be forbidden and therefore the purpose of this study is to find out the effects of substitution fumigation gas (Ethylene Oxide+HFC 134a, Methyl Iodide, Cyanogen and Argon) on the metal(silver, copper and iron), wood(oregon pine), pigment(yellow, red, blue, white and black), textile(hemp, ramie, jute, silk 1 and silk 2 / indigo, safflower and cork) and paper. After the fumigation test,

ethylene oxide+HFC 134a did not have changes in the weight and color of the material itself before and after the experiment. On exterior alteration, color change occurred partly on paper and metal. Also, in most materials color change extent was 0.5 to 1.5 on the average and showed scanty difference. The materials after the fumigation test with methyl iodide did not show weight changes after the test. However, color changes more than 1.0 was shown in most of the materials especially in dyed textile material. In blue pigment, the discoloration on the surface could be seen by naked eyes. Fumigation test with cyanogen gas did not show weight changes and discoloration is more than 1.5 before and after the test. The weight changes of test materials with the argon gas was decreased about 3 to 6%. It can be observed that discoloration on paper was generated. Color changes can be seen on jute dyed with safflower and cork for two weeks with argon gas and the extent was 6.3 and 6.0.

Key Words: Methyl bromide, Ethylene oxide, Methyl iodide, Cyanogen, Argon

## 1. 서 론

선진국에서는 유기질문화재의 생물 피해 방제를 위하여 오래전부터 훈증처리 방법을 사용해 오고 있다.

국내에서는 본래 수입목재와 함께 유입되는 유해생물을 제거하기 위해서 훈증처리 방법이 도입되었다. 문화재에 대해서는 1982년 국내 최초로 파주 공순영릉을 대상으로 피복훈증처리가 실시되었다<sup>1</sup>.

현재까지 훈증제로서 사용되어왔던 브롬화메틸(Methyl Bromide, 이하 M.B)은 온실가스로 지구 오존층 파괴의 원인물질로 판명되어, 1987년 몬트리올 의정서에 의해 선진국에서는 2005년부터 사용이 금지되었다.

일본에서는 1954년과 1955년 문화재에 대한 훈증제의 약해 연구가 실시되었다. 사용된 금속 실험재료는 Au(금) · Ag(은) · Cu(구리) · Fe(철) · Zn(아연) · Sn(주석) · Pb(납) · Al(알루미늄) · Sb(안티몬)이며, 안료는 분말상태의 안료, 접착제와 혼합하여 채색되어 있는 안료 상태의 호분, 주토, 황토, 백록, 암홍 등 18종을 선택하였다. 훈증제는 살충용인 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) · 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>) · 클로르피크린(CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) · 메틸브로마이드(CH<sub>3</sub>Br) · 시안화수소(HCN)와 살균용의 포름알데히드(HCHO)으로 하였다. 그 결과 모든 재질에 공통으로 사용할 수 있는 안전한 훈증제는 없었으며 전반적으로 재질에 약간의 영향을 주는 것을 알 수 있었다<sup>2,3</sup>.

에틸렌옥사이드(Ethylene Oxide, 이하 E.O)의 경우에도 인체에 대한 발암물질로 확인되어 이에 따른 생물피해 방제에 사용되는 M.B와E.O의 혼합가스에 대한 연구가 실시되었다.

국내에서는 1999년 국립중앙박물관 보존과학실에서 M.B+E.O(상품명 에키본) 가스가 서화류에 어떠한 영향을 미치는지 실험을 실시한 결과 문화재 훈증소독 적용기준을 지킨 조건에서는 안료의 변 · 퇴색 현상이 나타나지 않았으며 종이의 산성화에도 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다<sup>4</sup>.

2002년 훈증제 E.D가 문화재의 색도에 미치는 영향에 관한 연구결과, 훈증제에 의한 한지의 섬유소 파괴나 변질은 거의 없고 고서적, 의류 등에는 일부 색상의 변화만이 관찰되었다<sup>5</sup>. 또한, 2004년 출토복식유물에 대한 훈증소독(M.B + E.O의 혼합약제)의 영향에 관한 연구결과, 훈증처리 직후 시료에서 즉각적인 색의 변화가 나타났으나, 이러한 변화는 시간이 경과함에 따라 색차가 감소하여 안정화되어 가는 것으로 관찰되었다<sup>6</sup>.

일본에서는 E.O가 살균효력이 있는 훈증제라는 것이 1949년에 보고되어, 1955년 이후 실용화되었다. 1981년에 발간된 『문화재충균해방제 다이제스트』에는 벽화, 목조건물, 합성수지, 미라, 서적, 목재미술공예품, 고분, 석조문화재, 수장고 및 전시실 등이 다양한 미생물에 의하여 피해

<sup>4</sup>柳慧瑛, 金庚洙, 李容喜, 「燻蒸소독에 따른 書畫類의 顔料變色 및 pH변화 有無 調査」, 박물관보존과학(Conservation Science in Museum) Vol. 1, p. 43-51, 1999

<sup>1</sup>文化財管理局 文化財研究所, 「文化財研究所十年史」, P. 84, 1985

<sup>2</sup>森入郎, 態谷百三, 「文化財に対する燻蒸劑の藥害について - 1. 金屬に及ぼす影響」, 古文化財の科學 12, p. 17-21, 1954

<sup>3</sup>森入郎, 態谷百三, 「文化財に対する燻蒸劑の藥害について - 1. 顔料に及ぼす影響」, 古文化財の科學 13, p. 21-28, 1955

<sup>5</sup>이길성, 박병민, 최기영, 「훈증제 ethylene oxide가 문화재의 색도에 미치는 영향」, 한국환경위생학회지, 제28권 제5호, p. 4-12, 2002

<sup>6</sup>채옥자, 박성실, 안춘순, 「출토복식유물에 대한 훈증소독의 영향에 관한 연구」, 한국의류학회지 Vol.28 No.5 p.668-677, 2004

**Table 1.** Treatment conditions of fumigation gases.

Fumigation gas	Concentration (g/m <sup>3</sup> )	Exposure time(hr)	Reference
Ethylene Oxide 15% +HFC 134a (Naming : EKIHUMS)	100	24	
	200	48	-
	200	24	
Methyl Iodide (Naming : Ioguard)	40	24	
	120	48	-
	120	72	
Cyanogen ((CN) <sub>2</sub> )	30	24	14.6-23 °C, RH33-59%
	20	24	13.8-24.3 °C, RH19-34%
	10	24	12.8-23.6 °C, RH18-36%
Argon	two weeks treatment, oxygen concentration : 0.1-0.2% three weeks treatment, oxygen concentration : 0.1-0.3% for a month treatment, capacity : 1 m <sup>3</sup>		

를 입게 되었을 경우 나타나는 현상과 그 방제 대책에 대하여 언급하였고, 이미 1930년대부터 훈증제로 사용된 포르말린 외에도 M.B와 E.O의 혼합가스, Sulfuryl Fluoride(이하 S.F)와 E.O의 혼합가스, CO<sub>2</sub>와 E.O의 혼합제를 이용한 훈증처리 방법과 감압훈증 시의 살균 조건에 관한 실험 결과를 보고하였다. 미국에서도 이와 비슷한 연구가 진행되었으며, 훈증제로는 M.B, S.F, HCN, E.O, Propylene Oxide(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) 등이 사용되었다.<sup>7,8</sup>

## 2. 실험방법

본 연구는 대체 훈증가스 4종 Argon, Cyanogen, Methyl Iodide, Ethylene Oxide+HFC 134a을 이용하여 훈증처리 시, 금속, 목재, 안료, 섬유, 지류시편에 미치는 영향을 관찰한 실험으로 훈증 조건은 Table 1과 같다.

### 2.1. 실험시편

#### 2.1.1. 대체 훈증가스

본 실험에서 사용된 Methyl Iodide(CH<sub>3</sub>I, 상품명 : Ioguard), Ethylene Oxide 와 HFC 134a의 혼합가스(혼합비 : 15%+85%, 상품명 : EKIHUMS)는 일본 재단법인 문

화재충해연구소가 문화재 충·균해 방제약제로서 인증한 훈증 약제이다.

Cyanogen((CN)<sub>2</sub>)은 국립식물검역소에서 수출입 목재 훈증에 사용 중인 가스이다.

Argon 가스는 본 실험에서 탈산소처리 기술의 적용 방법의 시도로 사용하였다.

#### 2.1.2. 실험재료

실험에 사용된 시편은 Table 2와 같다. 금속은 구리(Copper), 은(Silver), 철(Fe)을 일정한 크기로 절단하여 사용하였다.

목재는 침엽수로 내부 구성세포의 배열이 규칙적이고 단순하여 변화 관찰이 용이한 소나무(미송, Douglas fir, Oregon pine)를 사용하였다. 특히, 국가지정문화재 중 목조건축물이 약 15%이고, 소나무는 우리나라 주요 목조건축물에 주재료로 가장 많이 사용하므로 선택하였다.

안료는 미송(Douglas fir)판재를 일정한 크기(가로×세로×두께, 105mm×50mm×18mm)로 절단하여 야교포수 후 채색하였다. 안료의 색은 오방색을 기준으로 황, 장단, 양청, 백분, 먹을 선택하였으며, 조채비율은 최근 시방서에는 정확한 조채비율이 명시되지 않아 1994년도 문화재수리표준시방서를 참고하였다.<sup>9</sup>

섬유는 삼베, 모시, 황마, 비단(도침, 비도침 각 1종)을 준비하여, 이 시편을 쪽, 황벽, 홍화로 염색하여 50mm×50mm 일정한 크기로 사용하였다.

<sup>7</sup>Bell, A., Boeye., and O. Mueck. Methyl Bromide Substitution in Agriculture. Published by Deutsche Gesellschaft fuer Technische Zusammenarbeit(GTZ) GmbH. p.107.1997

<sup>8</sup>Giler, J. Fumigation Handbook. U.S. Department of Agriculture. Grain Inspection, Packers and Stockyards Administration. Federal Grain Inspection Service. Washington, DC. Sep. 2006

<sup>9</sup>문화재수리표준시방서, 1994

**Table 2.** The types of test materials.

	Sample	Reference
Textile	Hemp	H
	Ramie	R
	Jute	J
	Silk 1	S1
	Silk 2	S2
		50mm×50mm (Dyeing : Indigo, Amur cork, Safflower)
Metal	Silver(Ag), Copper(Cu), Iron(Fe)	25mm×25mm×0.25mm(0.1mm)
Paper	Reappearance Korean paper	A
	Korean paper 1	B
	Chinese drawing paper	C
	Korean paper 2	D
	acid-free paper	E
		50mm×50mm
Pigment of Dan-Chung	Lead red	R
	Chrome yellow	Y
	Titanium dioxide	W
	Permanent black	I
		50mm×100mm×12mm (Percentage : satisfy specification)
Wood	Oregon pine	O
		105mm×50mm×18mm

지류는 닥지 4종과 증성지 1종을 50mm×50mm로 일정하게 절단하여 사용하였다.

## 2.2. 분석방법

본 실험에서는 20℃, RH60%, 500lux인 환경조건에서 훈증처리 후 48시간 이내에 색도계(BYK, US/A-6800)를 사용하여 훈증 가스 노출 전 후의 동일한 위치에 3회 측정 후 평균적인 색차값을 통해 색도변화정도를 평가하였다. 또한, 실험 전 후 사진촬영과 금속현미경(NIKON JP/EPIPHOT 200), 영상현미경(OLYMPUS JP/AHBS3)을 이용하여 표면변화(×50배, ×100배)를 관찰하였다. 중량변화는 3회 측정 후 평균값을 이용하여 분석하였으며, 분석용 전자저울(SATORIOU DE/CP 224s)을 사용하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1. 표면변화

#### 3.1.1. Ethylene Oxide+HFC 134a 훈증 시편 표면변화

금속시편을 Ethylene Oxide+HFC 134a에 노출시킨 결과, 금속현미경을 통해 농도100g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 은(Ag)시편과 구리(Cu)시편에서 일부 변색이 관찰되었다.

지류시편에서는 육안으로 관찰 가능한 큰 변화는 없었

으나, 영상현미경을 통해 관찰한 결과, 농도100g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 증성지 시편에서 검은 반점으로 변색된 것이 관찰되었으며, 농도 200g/m<sup>3</sup>에 48시간 훈증한 신라 백지 목서 대방광불 화엄경 재현지시편에서 부분적으로 변색이 관찰되었다. 안료, 목재, 섬유시편을 노출시킨 결과 대부분의 실험시편에서 현미경이나 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었다.

#### 3.1.2. Methyl Iodide 훈증시편 표면변화

금속시편을 Methyl Iodide에 노출시킨 결과, 육안으로 관찰되는 변화는 없었으나, 금속현미경 관찰한 결과, 농도 40g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 철(Fe)시편에서 부분적으로 검은 반점이 관찰되었다. 특히, 농도180g/m<sup>3</sup>에 72시간 훈증한 구리(Cu)시편에서는 넓은 범위로 변색이 관찰되었다.

안료시편은 농도40g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 양청 시편에서 육안 및 영상현미경 관찰 결과, 변색이 부분적으로 관찰되었다.

목재, 섬유, 지류시편에서는 대부분의 실험시편에서 현미경이나 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었다.

#### 3.1.3. Cyanogen 훈증시편 표면변화

금속시편을 Cyanogen에 노출시킨 결과, 금속현미경을 통해 농도20g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도10g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 구리(Cu), 철(Fe)시편에서 부분적으로 변색이 관찰되었다.

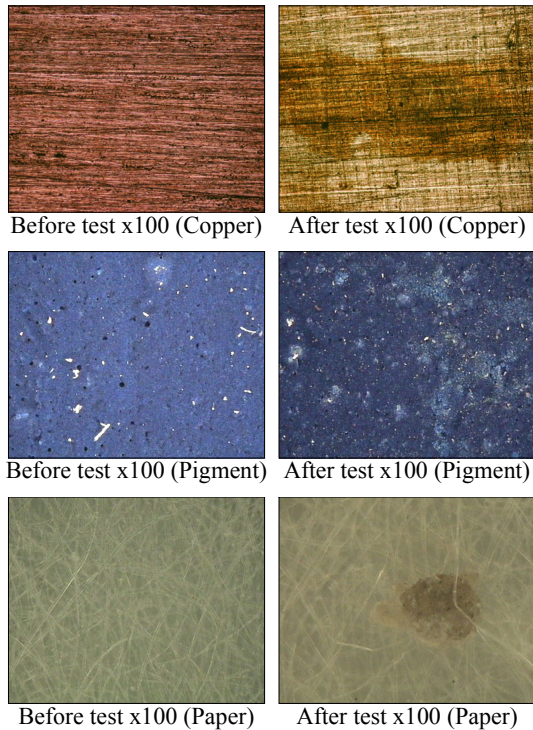


Figure 1. Changes in the surface before and after fumigation.

지류시편을 Cyanogen에 노출시킨 결과, 대부분의 시편에서는 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었으나, 영상현미경을 통해 농도 $30\text{g}/\text{m}^3$ 에 24시간 훈증한 국내 백담 순지와 일반 한지시편에서 변색이 관찰되었다.

안료, 목재, 섬유시편에서는 현미경이나 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었다.

#### 3.1.4. Argon 훈증시편 표면변화

금속시편 은(Ag), 구리(Cu), 철(Fe)을 Argon에 노출시킨 결과, 대부분 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었으나, 금속현미경을 통해 관찰한 결과, 3주 동안 훈증한 철(Fe)과 은(Ag)시편에서 부분적으로 변색이 발생한 것을 관찰할 수 있었다.

지류시편을 Argon에 노출시킨 결과, 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었으나, 영상현미경을 통해 관찰한 결과, 3주 동안 훈증한 일반 한지시편에서 변색이 관찰되었으며, 30일 동안 훈증한 국내 순닥 백지-화선지시편과 일반 한지시편에서 부분적으로 변색이 관찰되었다.

안료, 목재, 섬유시편에서는 현미경이나 육안으로 관찰 가능한 변화는 없었다.

## 3.2. 중량 변화

### 3.2.1. Ethylene Oxide+HFC 134a 훈증 시편중량변화(Figure 2)

Ethylene Oxide+HFC 134a에 노출시킨 금속, 목재, 지류시편은 전반적으로 실험 전, 후의 중량변화가 거의 나타나지 않았다.

섬유시편은 Ethylene Oxide+HFC 134a에 훈증한 결과, 황벽으로 염색한 시편 삼베, 모시, 황마, 실크시편에서 약간의 중량변화를 보였으나, 홍화, 쪽으로 염색한 시편에서는 큰 변화를 나타나지 않았다. 황벽으로 염색한 실크시편은 E.O.의 훈증 조건이  $200\text{g}/\text{m}^3$ 에 24시간, 48시간인 경우 13.7% 증가하고 10.3% 감소한 중량변화율을 보였다.

### 3.2.2. Methyl Iodide 훈증시편 중량 변화(Figure 3)

Methyl Iodide 농도 $40\text{g}/\text{m}^3$ 에 24시간 동안 훈증된 금속시편의 실험 전, 후 중량변화 결과, 구리(Cu)와 철(Fe)시편에서는 중량변화가 나타나지 않았으나, 은(Ag)시편은 중량변화율이 5.2% 증가하였다.

목재시편을 Methyl Iodide 농도 $180\text{g}/\text{m}^3$ 에 72시간에 훈증한 결과 중량변화율이 0.3% 감소하였다.

섬유시편은 Methyl Iodide에 훈증한 결과, 황벽으로 염색한 실크시편이 모든 훈증조건에서 10%이상의 중량변화율을 보였으나, 삼베, 모시, 황마시편에서는 큰 변화를 나타나지 않았다. Methyl Iodide 농도 $40\text{g}/\text{m}^3$ 에 24시간 동안 훈증한 결과 황벽으로 염색한 실크시편의 중량변화율이 36.0% 감소하였다.

지류시편은 Methyl Iodide 농도 $120\text{g}/\text{m}^3$ 에 72시간 실험 전, 후 약간의 중량변화를 보였으나, 전반적으로 다른 농도에서는 실험 전, 후의 중량변화가 거의 없었다.

### 3.2.3. Cyanogen 훈증시편 중량변화 (Figure 4)

금속시편은 Cyanogen  $20\text{g}/\text{m}^3$ 에 24시간 훈증한 철(Fe)시편에서 15.7% 증가하는 중량변화율을 보였다.

목재시편은 전반적으로 중량변화율이 1.0%내외로 나타났다.

섬유시편은 황벽으로 염색한 실크시편에서 약간의 중량변화를 보였으나, 삼베, 모시, 황마시편에서는 큰 변화를 나타나지 않았다. 황벽으로 염색한 실크시편은  $20\text{g}/\text{m}^3$ 에 24시간 훈증한 결과 29.6% 증가한 중량변화율을 보였다.

지류시편은 전반적으로  $\pm 1\%$ 의 중량변화율을 보였으나,

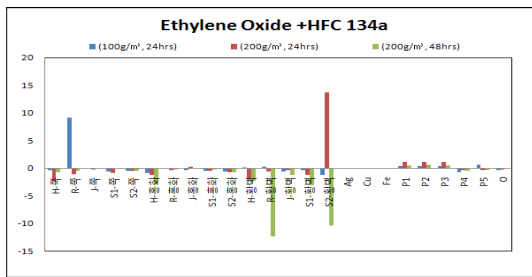


Figure 2. Weight changes in the materials (Ethylene Oxide+HFC134a).

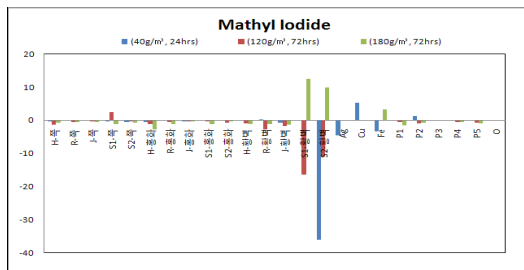


Figure 3. Weight changes in the materials (Methyl Iodide).

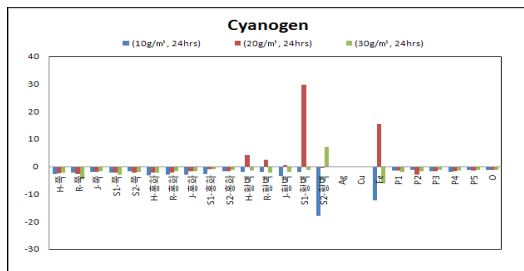


Figure 4. Weight changes in the materials (Cyanogen).

Cyanogen 20g/m<sup>3</sup>에 24시간 노출 시킨 국내 순닥 백지시편에서 중량변화율이 3.0% 감소하였다.

3.2.4. Argon 훈증시편 중량변화

금속시편을 Argon 훈증가스에 2주, 3주, 30일 동안 노출시킨 결과, 철(Fe)시편에서는 약간의 중량변화를 보였으나, 구리(Cu), 은(Ag)시편은 큰 변화를 나타내지 않았다.

Argon 훈증가스에 2주, 30일 동안 훈증 시킨 철(Fe)시편은 5.8%, 10.5% 증가한 중량변화율을 보였다.

목재시편은 Argon 훈증가스에 2주, 3주, 30일 동안 노출시킨 결과, 전반적으로 중량변화가 5%내외로 나타났다.

Table 3. Judgement of color change.

Degree of color	ΔE	Remark
very slight difference	0 ~ 0.5	×
slight difference	0.5 ~ 1.5	-
discern in eyes	1.5 ~ 3.0	△
significant difference	3.0 ~ 6.0	○
very significant difference	6.0 ~ 12.0	◎
different color	12.0 ~	☆

섬유시편 또한, Argon 훈증가스에 2주, 3주, 30일 동안 훈증한 결과, 중량변화율은 대부분의 시편에서 3~5%내외로 감소한 중량 변화율을 보였다.

지류시편은 Argon 훈증가스에 2주 훈증한 결과, 중량변화가 2%내외로 감소하는 것으로 나타났다.

3.3. 색도변화

색상의 변화정도를 KS A 0063 규정에 의거하여 Lab 표색계의 색차(ΔE)로 표시하였으며 그 정도 판정은 Table 3과 같다.

3.3.1. Ethylene Oxide+HFC 134a 훈증 시편 색도변화

금속시편을 Ethylene Oxide+HFC 134a 에 훈증 시킨 결과, 구리(Cu)시편은 농도100g/m<sup>3</sup>에 24시간과 농도 200g/m<sup>3</sup>에 48시간 동안 노출된 경우 각각 2.3, 3.1로 감지할 수 있는 정도의 색차값을 보였다.

목재시편은 대부분의 시편에서 0.5이하의 색차값을 보여 극히 근소한 차이의 색차를 나타냈다.

안료시편은 Ethylene Oxide+HFC 134a 농도 200g/m<sup>3</sup>에 24시간에서 적색안료시편이 9.3으로 극히 현저한 색차를 보였다.

섬유시편은 Ethylene Oxide+HFC 134a 훈증가스에 노출 시킨 결과, 황마시편을 쪽으로 염색한 시편과 모시시편을 쪽, 홍화, 황벽 염색한 경우 전반적으로 1.5이상의 색차를 보였다.

지류시편은 Ethylene Oxide+HFC 134a 농도 200g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 신라 백지묵서 대방광불 화엄경 재현지 시편에서 4.1의 색차값을 보였으며, 중성지는 모든 훈증조건에서 0.5이하의 색차를 나타냈다.

3.3.2. Methyl Iodide 훈증시편 색도변화

금속시편은 Methyl Iodide 농도 40g/m<sup>3</sup>에 훈증된 결과

**Table 4.** Color changes in the materials after fumigation( $\Delta E$ ).

Sample	Ethylene Oxide + HFC 134a			Methyl Iodide			Cyanogen			Argon		
	100g/m <sup>3</sup> 24hrs	200g/m <sup>3</sup> 24hrs	200g/m <sup>3</sup> 48hrs	40g/m <sup>3</sup> 4hrs	120g/m <sup>3</sup> 72hrs	180g/m <sup>3</sup> 72hrs	10g/m <sup>3</sup> 4hrs	20g/m <sup>3</sup> 4hrs	30g/m <sup>3</sup> 4hrs	2weeks	3weeks	a month
H-Indigo	-	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	$\Delta$	-	$\Delta$
R-Indigo	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-
J-Indigo	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
S1-Indigo	-	$\times$	$\Delta$	-	-	-	$\Delta$	$\circ$	-	-	-	$\Delta$
S2-Indigo	-	-	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	-	-	-	-	-	-
H-Safflower	-	-	-	-	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\odot$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
R-Safflower	$\circ$	-	-	-	-	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\star$	$\circ$	$\Delta$	$\circ$
J-Safflower	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\odot$	$\circ$	$\Delta$
S1-Safflower	-	-	-	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	-	$\Delta$	$\Delta$	-	$\Delta$
S2-Safflower	-	-	-	-	$\times$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	-	-	-
H-Amur	-	-	-	-	$\circ$	$\Delta$	$\odot$	$\circ$	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$
R-Amur	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	$\circ$	$\circ$	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
J-Amur	$\Delta$	$\Delta$	-	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\odot$	$\circ$	$\Delta$
S1-Amur	-	-	-	-	-	$\Delta$	-	-	-	-	-	-
S2-Amur	-	$\circ$	$\circ$	-	-	$\circ$	$\Delta$	-	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	-
Ag	-	$\Delta$	-	-	$\Delta$	-	-	-	-	$\circ$	-	$\Delta$
Cu	$\Delta$	-	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	-	$\circ$	$\circ$	$\circ$	-	-	$\circ$
Fe	-	$\times$	$\times$	$\Delta$	-	$\Delta$	$\times$	$\times$	$\times$	$\Delta$	-	-
P1	-	$\circ$	-	-	$\circ$	-	-	-	$\Delta$	$\Delta$	-	-
P2	$\Delta$	-	-	-	$\circ$	$\circ$	-	-	$\Delta$	$\Delta$	-	-
P3	$\Delta$	-	-	$\Delta$	$\Delta$	$\times$	-	-	$\circ$	$\Delta$	-	-
P4	$\Delta$	-	-	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	-	-	$\Delta$	$\Delta$	-	-
P5	-	-	-	$\Delta$	-	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\odot$	$\times$	$\times$	$\times$
R	-	$\odot$	-	$\Delta$	$\Delta$	-	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	-	$\Delta$	-
Y	-	-	-	-	-	$\circ$	-	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	-	$\Delta$
W	-	-	-	-	$\Delta$	-	-	-	-	$\times$	-	-
I	-	$\Delta$	-	-	$\Delta$	-	-	-	-	-	-	-
B	-	$\Delta$	-	-	$\Delta$	-	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	-	$\Delta$	$\circ$
O	-	-	$\times$	-	$\circ$	-	$\Delta$	$\times$	$\times$	$\times$	$\Delta$	-

구리(Cu)시편에서 3.0의 감지할 수 있는 정도의 색차를 보였으며, 은(Ag)시편은 Methyl Iodide 농도 120g/m<sup>3</sup>에서 색차값이 3.0으로 나타났다.

목재시편은 Methyl Iodide로 훈증한 결과, 전반적으로 큰 색차를 나타내지 않았으나, Methyl Iodide 농도 120g/m<sup>3</sup>에 72시간에서 3.0의 감지할 수 있는 정도의 색차를 보였다.

안료시편은 Methyl Iodide로 훈증한 결과, 대부분의 시편에서 0.5이상의 색차값을 보였으나, Methyl Iodide 농도 120g/m<sup>3</sup>에 72시간에서 양청, 백분, 장단 안료시편이 2.0 이상으로 감지할 수 있는 정도의 색차를 보였다.

섬유시편은 Methyl Iodide로 훈증한 결과, 쪽 염색한 섬

유시편에서 전반적으로 1.5이상의 색차를 보였으며, Methyl Iodide 농도 180g/m<sup>3</sup>에 72시간 훈증한 황벽으로 염색한 모시시편에서 4.3, 황마시편에서 2.8의 색차값을 나타냈다. 쪽으로 염색한 황마시편은 3.4로 감지할 수 있을 정도의 색차를 보였다.

지류시편은 Methyl Iodide 농도 120g/m<sup>3</sup>에 72시간 훈증한 결과 신라 백지묵서 대방광불 화엄경 재현지시편에서 3.2, 국내순다백지시편에서 3.4의 현저한 차이를 보이는 색차가 나타났다. 중성지시편은 Methyl Iodide 농도 40g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도 120g/m<sup>3</sup>에 72시간 훈증한 결과 2.6, 2.1로 감지할 수 있는 정도의 색차를 보였다.

### 3.3.3. Cyanogen 훈증시편 색도변화

금속시편은 Cyanogen 농도 30g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도 20g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도 10g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 결과, 구리(Cu)시편에서 각각 4.5, 5.8, 3.8의 실험 전과 비교되는 현저한 색차를 보였으며, 철(Fe), 은(Ag)시편은 전반적으로 1.5이하의 근소한 색차를 보였다.

목재시편은 전반적으로 큰 색차를 나타내지 않았으나, Cyanogen 농도 20g/m<sup>3</sup>에 24시간에서 2.3의 감지할 수 있는 정도의 색차를 보였다.

안료시편은 Cyanogen 농도 20g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도 10g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 장단시편에서 각각 2.3, 3.4로 감지할 수 있을 정도의 색차를 보였다.

섬유시편은 전반적으로 근소한 색차를 보였으나, Cyanogen 농도 30g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 결과, 홍화로 염색한 모시시편에서 13.8의 매우 현저한 색차를 보였다. 또한, Cyanogen 농도 10g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 황벽으로 염색한 삼베시편에서 7.5로 극히 현저한 색차를 나타냈다.

지류시편은 Cyanogen으로 훈증한 결과, 대부분의 시편에서 1.0이상의 근소한 색차를 보였으나, Cyanogen 농도 30g/m<sup>3</sup>에 24시간에서는 중성지가 8.9의 현저한 차이를 보이는 색차 나타났다.

### 3.3.4. Argon 훈증시편 색도변화

금속시편은 Argon에 3주 훈증한 결과 은(Ag), 구리(Cu)시편에서 2.9, 3.8로 감지할 수 있는 색차를 나타냈다.

목재시편은 전반적으로 매우 근소한 색차를 나타냈다.

안료시편은 Argon 가스에 3주 훈증한 결과 장단과 양청 안료시편이 각각 2.4, 2.7의 색차값을 보였으며, 30일 동안 훈증한 결과

양청안료시편은 3.1의 현저한 색차를 나타냈다.

섬유시편은 삼베, 모시, 황마시편에서 전반적으로 1.0이상의 색차를 보였으며, 2주 훈증한 결과, 홍화와 황벽으로 염색한 황마시편이 6.3, 6.0의 현저한 색차를 나타냈다.

지류시편은 Argon에 2주, 3주, 30일 동안 훈증된 결과, 3주, 30일 동안 훈증한 경우 매우 근소한 색차가 나타났으나, 신라 백지묵서 대방광불 화엄경 재현지 시편에서는 감지할 수 있을 정도의 색차를 나타냈다.

## 4. 결론

1. Ethylene Oxide + HFC 134a는 훈증 전, 후 실험 시

편의 중량변화에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 표면변화는 지류와 금속시편에서 부분적으로 변색이 발생하였다. 은(Ag)시편은 Ethylene Oxide + HFC 134a 농도 100g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증 시편에서 부분적으로 검은 반점으로 변색된 것이 관찰되었다. 색도변화는 Ethylene Oxide + HFC 134a 농도 200g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 결과, 적색안료시편이 9.3으로 극히 현저한 색차를 보였다. 그 외 대부분의 시편에서 평균적으로 0.5에서 1.5내외의 근소한 색차를 나타내는 것으로 관찰되었다.

2. Methyl Iodide는 훈증 전, 후 실험 시편의 중량변화에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 색도변화는 대부분의 실험시편에서 1.0이상의 색차를 보였다. 특히, 염색된 대부분의 섬유시편에서 비교적 큰 색도변화가 나타났다. 그 중 황벽으로 염색한 실크시편에서 전반적으로 10% 이상의 변화율을 보였다. 표면변화는 양청안료시편에서 육안으로 관찰 가능한 변색이 관찰되었다. 구리(Cu)시편은 특히, Methyl Iodide 농도 180g/m<sup>3</sup>에 72시간 훈증하였을 때 넓은 범위에 변색이 관찰되었다. 철(Fe)시편은 Methyl Iodide 농도 40g/m<sup>3</sup>에 24시간에 훈증한 결과, 부분적으로 검은색 반점이 관찰되었다. 지류시편의 색도변화는 Methyl Iodide 농도 120g/m<sup>3</sup>에 72시간 훈증한 결과, 신라 백지묵서 대방광불 화엄경 재현지 시편에서 3.2, 국내 순닥 백지 시편에서 3.4의 현저한 차이를 보였다.

3. Cyanogen은 훈증 전, 후 실험 시편의 중량변화에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 철(Fe)시편은 Cyanogen 농도 20g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도 10g/m<sup>3</sup>에 24시간에 훈증한 결과, 부분적으로 검은색 반점이 관찰되었다. 색도변화는 전반적으로 실험시편에서 1.5이상의 일반인도 감지할 수 있는 정도의 색차를 보였다. 특히, 섬유시편의 색도변화는 Cyanogen 농도 10g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 결과 황벽으로 염색한 삼베시편에서 7.5로 극히 현저한 색차를 나타냈다. 장단 안료 시편은 Cyanogen 농도 20g/m<sup>3</sup>에 24시간, 농도 10g/m<sup>3</sup>에 24시간 훈증한 결과, 2.9, 3.4로 감지할 수 있을 정도의 색차를 보였다. 중성지시편은 특히, Cyanogen 농도 30g/m<sup>3</sup>에 24시간에서 8.9의 현저한 차이가 관찰되었다.

4. Argon으로 훈증한 실험시편은 전반적으로 중량변화가 3~6% 내외로 감소한 것으로 나타났다. 목재시편을 Argon에 2주, 3주, 30일 동안 노출시킨 결과, 전반적으로 중량변화가 5%내외로 나타났다. 표면변화는 지류시편에서 부분적으로 변색이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 은(Ag)시편, 철(Fe)시편은 Argon가스에 3주 동안 훈증 시편에서 부분



적으로 검은 반점으로 변색된 것이 관찰되었다. 색도변화는 Argon에 3주 동안 훈증한 일반 한지시편에서 변색이 관찰되었으며, 30일 동안 훈증한 국내 순닥 백지-화선지시편과 일반 한지시편에서 부분적으로 변색이 관찰되었다. 그중 2주 훈증 조건에서 홍화와 황벽으로 염색한 황마시편이 6.3, 6.0의 현저한 색차를 나타냈다.

## 5. 고 찰

본 연구에서 각 대체 훈증 가스가 금속 재질 시편의 색채 및 광택에 영향을 주는 것으로 관찰되었다. 이는 국외에서 이루어진 E.O와 M.B. 훈증가스에 의한 연구결과와 유사하게 나타났다<sup>10</sup>.

현재 사용되고 있는 Methyl Bromide 보다 경제적이고 훈증 효과가 우수한 가스는 없으나, 본 실험에서 실험한 가스 중 Ethylene Oxide가 포함된 가스(Ethylene Oxide+HFC134a, EKIHMES)가 상대적으로 재질에 안정한 것이 확인되었다.

본 실험에서는 훈증 전 · 후의 중량, 색도, 표면변화만을 측정하였으나, 향후 정년에 따른 변화를 추가적으로 측정하여 훈증 약제로 인해 유발되는 장기적인 외관 및 색채 변화에 대한 검토가 필요하다.

또한 다른 대체 훈증법, 약제를 사용하지 않는 방제법(저산소농도처리, CO<sub>2</sub>처리, 저온처리법, 고온처리법) 등에 대한 재질 안정성 실험이 요구된다. 아울러 우리나라 실정에 적합한 대체 훈증법의 개발, 적용 기준이 마련되어야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 국립문화재연구소 2008년도 문화재보존기술 개발연구 R&D 훈증용 대체가스 및 살충살균 처리기술 개발 사업의 일환으로 수행하였으며, 끝으로 훈증 실험에 도움을 주신 (주)한국종합방제주식회사의 윤윤경 박사와 이웅기 전무께 지면을 통하여 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 文化財管理局 文化財研究所, "文化財研究所十年史". p84, (1985).
2. 森入郎, 態谷百三, "文化財に對する燻蒸劑の藥害について - 1. 金屬に及ぼす影響". 古文化財の科學, 12, p17- 21, (1954).
3. 森入郎, 態谷百三, "文化財に對する燻蒸劑の藥害について - 1. 顔料に及ぼす影響". 古文化財の科學, 13, p21- 28, (1955).
4. 柳慧瑛, 金庚洙, 李容喜, "燻蒸소독에 따른 書畫類의 顔料變色 및 pH변화有無 調査". 박물관보존과학, 1, p43-51, (1999).
5. 이길성, 박병빈, 최기영, "훈증제 ethylene oxide가 문화재의 색도에 미치는 영향". 한국환경위생학회지, 28(5), p.4~12, (2002).
6. 채옥자, 박성실, 안춘순, "출토복식유물에 대한 훈증소독의 영향에 관한 연구". 한국의류학회지, 28(5), p668-677, (2004).
7. Bell, A., Boeye and O. Mueck, "Methyl Bromide Substitution in Agriculture". Published by Deutsche Gesellschaft fuer Technische Zusammenarbeit(GTZ) GmbH, p107, (1997).
8. Giler, J. "Fumigation Handbook". U.S. Department of Agriculture. Grain Inspection, Packers and Stockyards Administration. Federal Grain Inspection Service. Washington, DC. Sep. (2006).
9. 문화재수리표준시방서, (1994).
10. 神谷嘉美, 加藤寛, 佐野千絵, "燻蒸製劑による金屬表面の外観變化 - 評価手法の検討 -", 保存科學, 46, p105-116, (2007).

<sup>10</sup>神谷嘉美, 加藤寛, 佐野千絵, 「燻蒸製劑による金屬表面の外観變化-評価手法の検討-」, 保存科学 No. 46, p. 105-116, 2007.