

화학세척제를 이용한 도자기의 철산화물 제거 특성 연구

박대우¹ | 장성윤 | 남병직 | 함철희* | 임성태**

국립문화재연구소 복원기술연구실, *국립문화재연구소 보존과학센터, **국립해양문화재연구소 수중발굴과

Chemical Cleaning of Iron Stains on Ceramics

Dae Woo Park¹ | Sungyoon Jang | Byeong Jik Nam | Chul Hee Ham* | Seong Tae Lim**

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

*Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

**Underwater Excavation&Conservation Division, National Research Institute of Maritime Cultural Heritage, Mokpo, 530-839, Korea

¹Corresponding Author: ramese@nate.com, +82-42-860-9417

초록 금속산화물에 오염된 도자기 유물을 보존처리하기 위해서는 경우에 따라 화학적 세척과정이 필요하다. 본 연구에서는 화학적 세척과정을 침적법과 습포법으로 구분하여, 침적법에서는 옥살산과 구연산의 농도에 따른 철산화물 제거 특성을 확인하고자 하였다. 나아가 앞선 침적법의 결과를 토대로 spot 테스트를 거친 후, 태안 마도에서 출토된 도자기 유물에 습포법을 적용하여 철산화물을 제거하였다. 옥살산에 60시간 침적시 도자기 빙렬 내의 철산화물은 제거되었지만, 육안관찰에서 침적 3시간 이후부터 철산화물이 관찰되지 않기 때문에 보존처리현장에서는 유물의 안정성을 고려하여 0.25M 이하의 옥살산에 1~3시간동안 침적하는 것이 적당할 것으로 판단된다. 구연산에서는 60시간 침적시 철산화물은 제거되지 않았다. 이는 옥살산과의 분자량 차이 및 산도(acidity) 등에 의한 것으로, 빙렬 내에 침투한 철산화물을 제거할 때에는 구연산보다 옥살산이 좀 더 효과적이었다. 옥살산을 용제로 제작한 습포팩(벤토나이트, 세피올라이트, 활성탄소섬유, 셀라이트)을 오염된 백자태토에 10시간동안 도포 처리하여 철산화물은 제거되었지만, 유물적용성은 벤토나이트와 세피올라이트가 뛰어났다. 그래서 앞선 침적법의 결과를 토대로, 0.25M의 옥살산과 세피올라이트를 습포팩으로 제조하여 태안 마도 출토 청자 및 백자에 적용하였다. 습포팩 1회 처리로 유물표면의 철산화물은 대부분 제거되었으나 오염물의 형태에 따라 적용횟수는 달라질 수 있을 것으로 판단되며, 세피올라이트에 의한 2차 오염을 방지하기 위한 세척도 함께 병행되어야 할 것이다.

중심어: 도자기, 금속산화물, 침적법, 습포법, 옥살산, 세피올라이트

ABSTRACT To remove metal stains of the ceramics, chemical cleaning is essential case by case. This study investigated the removal characteristics of iron stains by oxalic acid and citric acid including their application methods of soaking and poultice. The soaking method in cleaning agents showed removal process by color difference and released iron contents from iron stains on ceramics. Iron stains were removed successfully from ceramics, which soaked in oxalic acid for 60 hours. However, it is recommendable to soak in 0.25M oxalic acid for one to three hours because most iron stains were disappeared in 3 hours soaking. Citric acid is less effective than oxalic acid in removing iron stains because of heavy molecular weight and low acidity. Poultices (bentonite, sepiolite, activated carbon fiber and celite) with oxalic acid

were applied on contaminated ceramics. After ten hours, iron stains on ceramics were removed successfully by poultice. Among them, bentonite and sepiolite have better application. Therefore, sepiolite with 0.25M oxalic acid was applied on the iron stains of whiteware and celadon from Ma Island, and then stains were removed. However, it is judged that the application methods can be varied according to the form and depth of contaminant. In addition, the residues of poultice on the ceramics will be considered for preventing contamination.

Key Words: Ceramics, Iron stains, Soaking test method, Poultice method, Oxalic acid, Sepiolite.

1. 서 론

발굴 출토된 도자기는 토양에 널리 존재하는 금속산화물이 조직 내부에 고착되기도 하고 금속유물과 동반 출토된 경우에는 금속산화물이 빙렬내부까지 침투하여 얼룩이 생기게 된다. 이러한 오염물은 유물 본연의 형태와 색을 훼손시켜 그 가치를 떨어뜨리는 것은 물론 시간이 지남에 따라 유물의 안정성을 저해하는 잠재적인 원인이 되기도 한다. 다만 오염 그 자체가 사료(史料)적 가치를 포함할 때에는 오염물 제거에 신중을 기해야 하지만 단순한 오염일 경우에는 유물의 원형을 회복하고 안정성을 확보하기 위해 제거해야 하는 경우가 많다.

도자기 표면의 금속산화물을 제거할 때 우선적으로 고려할 점은 '제거방법이 유물에 안정적인가' 또는 '유물의 손상을 최소화 할 수 있는가'이다. 오염물의 제거는 먼저 붓과 솔 등과 같은 소도구 및 스템과 초음파 등 세척기계를 이용하는 물리적인 방법이 사용된다. 그러나 오염물이 태도와 결합되어 있거나, 빙렬 내에 침투한 경우에는 이 방법만으로는 오염물이 제거되기 어려우므로, 화학적인 세척제를 사용한다.

국내외에서 주로 사용되는 화학세척제로는 킬레이트제인 EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid), 구연산, 옥살산 등이 있다. 선행연구¹에서는 경질토기와 도자기 제작시료에 화학세척제를 적용했을 때 시료의 구성성분이 거의 용출되지 않았고 표면색의 변화도 없어 세척제가 시료에 영향을 미치지 않는 것으로 추정한 바 있다. 그러나 도자기의 재질과 출토상태 등에 따라 세척제의 종류와 사용방법은 달라져야 할 것이다. 이 연구에서는 도자기 표면의 철산화물을 효율적으로 제거하기 위해 화학세척제인 옥살산과 구연산의 세척력을 비교하였고 유물에 안정적으로 적용할 수 있는 방법을 모색하였다. 특히 세척제에 직접 침적하는 방법 이외에, 세척제와 습포물질을 결합하여 습포팩을 제조하고 오염부위에만 적용할 수 있는 습포

법을 제시하였다. 또한 실험을 통해 세척력이 확인된 오염물 제거 방법을 유물에 적용하여 오염물 제거 특성을 확인하였다.

2. 연구동향

도자기 표면의 금속오염물을 제거하는 연구는 국내에서는 비교적 연구사례가 적은 편으로 EDTA와 구연산을 도자기에 적용한 연구²와 과탄산나트륨, 차아염소산나트륨 그리고 계면활성제를 사용한 오염물 제거 연구³가 보고된 바 있다.

국외에서는 금속오염물 제거를 위해 인산, 옥살산, 구연산, 구연산나트륨, 아세트산, 전기분해, 표백제 및 EDTA를 사용하고 있으며⁴, 산소 표백제로 제거되기 어려운 철산화물의 경우 디티온나트륨(sodium dithionite)과 티오황산나트륨(sodium hyposulfite)으로 우선 처리하며, 그 다음으로 킬레이트제인 제삼인산나트륨(trisodium phosphate)과 구연산나트륨의 사용을 추천하였다⁵. 수중에서 인양된 도자기는 수돗물로 세척 후, 10% 옥살산에 17시간 침적하여 철산화물을 제거하였다⁶.

도자기의 구성물질인 토양에서 철을 제거하는 연구에서도 옥살산의 사용을 보고하고 있으며, 특히 고령석, 질석, 납석 및 규회석 등의 산업광물을 옥살산 0.1~0.5M으로 처리하면 철분을 제거하고 백색도를 향상시켜, 저품위의 광물을 고품위화할 수 있다고 보고하였다⁷.

화학세척제의 적용방법은 직접 침적하여 효과적으로 오염물을 제거하는 방법이 일반적이지만 오염된 부위뿐 아니라 용제를 접촉하는 도자기의 다른 부위에도 세척제가 영향을 미칠 수 있기 때문에 습포법이 사용되기도 한다^{4,8,9}. 습포법은 세척제와 습포물질을 혼합하여 팩의 형태로 오염된 부위에 붙여서 특정 부위의 오염물을 제거하는 효과적이다.

3. 연구방법

3.1. 시료선정 및 인공오염

오염된 철산화물의 제거특성을 조사하기 위해서 빙렬이 발달된 분청사기(Bunchenogware)와 유약을 시유하지 않은 백자(Unglazed Whiteware) 시료를 제작하였으며, 각각의 영문표기에서 분청사기를 BW, 백자를 UW로 명명하였다. 분청사기는 태토를 500×500×10mm의 크기로 초벌구이하고 그 위에 분청사기 유약을 시유한 후 1,250℃의 고온에서 소성하여 화학세척제의 침적법 실험에 사용하였다. 백자는 태토를 분청사기와 같은 크기로 제작하여 1,250℃로 고온 소성하여, 화학세척제의 습포법 실험에 사용하였다.

제작된 도자기 시편은 염산 0.01M에 철편을 침적시켜 만든 철산화물 수용액에 6개월 이상 침적과 건조과정을 반복하여 표면에 인공적으로 철산화물을 형성시켰다. 이 연구에서는 물리적으로 제거되지 않는 철산화물에 화학적인 방법을 적용하고자 하여, 스팀세척을 통해 일부 오염물을 제거하여 시료를 준비하였다(Figure 1).

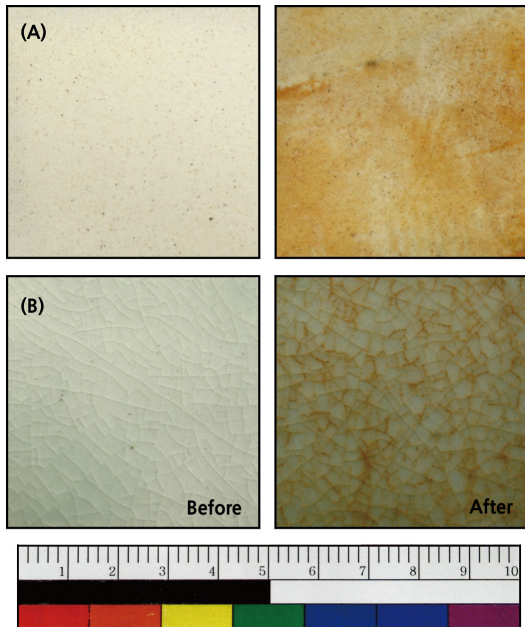


Figure 1. Photographs of samples; before and after contamination by Fe oxides(A: Unglazed Whiteware, B: Bunchenogware).

3.2. 세척제의 선정

옥살산(dihydrate 99%, A.C.S reagent, Sigma-Aldrich Co.) 과 구연산(monohydrate, BioXtra, ≥99.5%, Sigma-Aldrich Co.)을 보존처리용 세척제로 선정하였다. 옥살산은 가장 간단한 디카르복시산[HOOC-COOH]으로, 식물계에 널리 존재하며 많은 유기 화합물을 산화할 때에 생성된다. 국내에서 보존처리에 사용한 사례를 찾아보기 어려웠지만, 국외에서는 도자기에 침착된 금속산화물 제거에 사용되고 있다. 토양정화기술인 토양세척법에서 중금속을 제거하는 세척제로 옥살산이 사용되고 있는데, 1M의 옥살산에서 Fe의 세척율이 약 54%로 다소 높은 양이 용출되는 것으로 보고되기도 하였다¹⁰. 구연산은 OH기 1개가 있는 트리카르복시산(C₃H₄(OH)(COOH)₃)으로, 꿀, 레몬, 기타 식물의 과즙, 종자 등에 함유되어 있으며 옥살산과 제거효과를 비교하고자 하였다. 이러한 화학적 세척제를 보존처리에 사용할 때, 일반적으로 5% 내외에서 처리되는 점을 감안하여 세척제의 농도는 0.25M(옥살산; 3%, 구연산 5%)으로 하였으며, 농도별 세척효과를 알아보기 위해서 1M(옥살산; 12%, 구연산; 20%)의 농도를 추가하였다.

3.3. 습포제의 선정

세피올라이트(Sepiolite, Sigma-Aldrich Co.), 벤토나이트(Bentonite, Junsei Co.), 셀라이트(Celite 545, Junsei Co.)를 습포물질로 선정하였으며, 이들의 재질특성은 다음과 같다. 세피올라이트는 팔면체와 연결된 사면체판이 구조적 반전에 의해 여러 리본으로 나누어져 서로 연쇄구조를 나타내는 수화 마그네슘 규화광물로 리본 사이에 형성된 직사각형 공극(3.8×6.4 Å)을 가지며 높은 흡착성을 갖지만, 팽윤하지는 않는다. 벤토나이트는 몬모릴로나이트를 주 구성광물로 하는 스멕타이트 그룹의 층상 규산염 광물로서 층간에 물을 흡착하고 팽윤하거나 수축시킬 수 있는 특징을 가지고 있다. 셀라이트는 단세포 조류인 구조의 규산질유해가 바다나 호수 바닥에 쌓여서 생성된 퇴적물로 주로 규산(SiO₂)으로 되어 있으며, 손가락으로 만지면 분말이 묻을 정도로 연하여, 연마토로 사용되는 특징을 가지고 있다¹¹. 그리고 습포제로 인한 2차 오염을 막기 위해 차단막으로 얼룩된 티슈를 사용하는 점²을 착안하여, 이온교환능력을 가지는 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber)를 추가하였다.

3.4. 실험 및 분석방법

실험은 크게 두 가지로 나누어 수행하였다. 첫 번째로는 오염된 도자기 시편을 화학세척제에 직접 침적하는 방법으로 분청사기의 빙렬내에 침투한 철산화물을 제거하고자, 시료무게의 10배에 해당되는 세척제에 60시간 침적하였다. 그 다음으로는 화학적 세척제와 습포물질로 습포팩을 만들어 오염물에 도포하는 방법으로, 세피올라이트(Sepiolite, Sigma-Aldrich Co.), 벤토나이트(Bentonite, Junsei Co.), 셀라이트(Celite 545, Junsei Co.)에 용제(옥살산, 구연산)를 1:3(g:mℓ)으로 반죽하여 걸쭉한 느낌이 나게 만들고, 이를 다시 철산화물로 오염된 백자태토(UW)위에 4~5mm 두께로

도포하여 실험하였다(Table 1).

철산화물의 제거 특성은 색차계(Spector-guide, Byko-Spectra Co., Germany)로 측정하였다. 오염된 시료에서 색차가 측정되는 직경은 10mm로 1 지점만으로는 시료를 대표하는 값을 나타낼 수 없어서, 정사각형 모양의 시편 꼭짓점에서 시료 안쪽으로 5mm 되는 4개의 지점(1~4 point)과 정중앙에서 1개의 지점(5 point) 총 5군데의 색차값을 측정하였다(Figure 2). 그리고 옥살산의 침적에 따라 용출된 철산화물의 이온함량은 ICP-MASS(ELAN DRC-e, Perkin-Elmer Co., USA)로 분석하였으며, 습포제(세피올라이트, 벤토나이트 및 셀라이트)에 대해서 입도분석(Mastrsizer 2000, Malvern Instruments Co., England)을 실시하였다.

Table 1. Experimental conditions.

No.	Sample	Chemical method	
1	BW-1	0.25M Oxalic acid	Soaking
2	BW-2	1M Oxalic acid	
3	BW-3	0.25M Citric acid	
4	BW-4	1M Citric acid	
5	UW-1	Bentonite+0.25M Oxalic acid	poultice
6	UW-2	Bentonite+1M Oxalic acid	
7	UW-3	sepiolite+0.25M Oxalic acid	
8	UW-4	sepiolite+1M Oxalic acid	
9	UW-5	ACF+0.25M Oxalic acid	
10	UW-6	ACF+1M Oxalic acid	
11	UW-7	Celite+0.25M Oxalic acid	
12	UW-8	Celite+1M Oxalic acid	

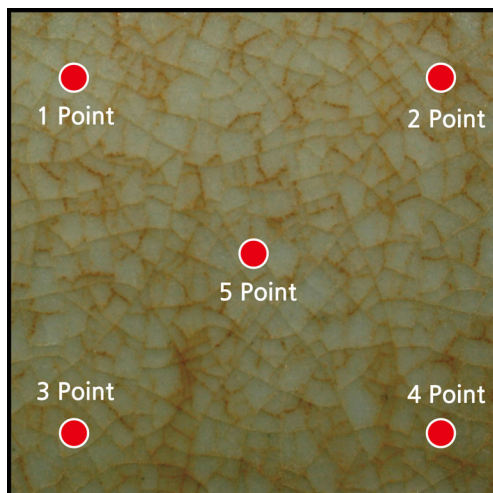


Figure 2. Measurement points for evaluation of color difference on contaminated ceramic samples.

4. 연구결과 및 고찰

4.1. 화학적 침적법

4.1.1. 옥살산 세척제(Oxalic acid agents)

BW-1의 L^* , a^* , b^* 값은 전체 평균에서 75.92, -5.64, 2.35이었다. 철산화물 수용액에 침적한 후의 L^* , a^* , b^* 평균값은 69.14, -1.32, 15.52로 측정되어, 인공오염에 따라 L^* 은 6.78이 감소하고 a^* 은 4.31, b^* 은 13.17이 증가하여, 색차값(ΔE^*_{ab})은 15.43이었다. 그리고 색도계로 측정한 5개 지점의 색차값은 각각 14.08(1 point), 16.91(2 point), 13.46(3 point), 15.93(4 point) 및 16.88(5 point)로 2 point에서 가장 높았다. BW-1에서 철산화물을 제거하기 위해서 0.25M의 옥살산에 60시간동안 침적하였다. 침적 후의 L^* , a^* , b^* 값을 오염되기 전 L^* , a^* , b^* 값과 비교한 결과, 1 point에서는 침적시간이 증가함에 따라 색차값이 3.43(10h)→2.90(20h)→2.57(30h)→2.37(40h)→3.22(50h)→2.17(60h)로, 2 point에서는 6.11→4.05→3.23→3.97→3.39→3.17로, 3 point에서는 3.27→2.61→2.54→2.43→2.82→3.47로, 4 point에서는 5.97→3.17→3.42→3.10→3.19→3.37로, 5 point에서는 5.96→6.24→3.45→2.11→2.36→2.54로 줄어들었다(Figure 3A).

0.25M의 옥살산 침적에 따른 철산화물은 10시간에 대부분 제거되어 354.4ppb가 용출되었으며, 60시간 침적 후의 용출량은 386.0ppb(A)이었다. 하지만 이는 철산화물에서 용출된 Fe 이온(B)과 도자기 재질에서 용출된 Fe 이온(C)이 합쳐진 것으로, 철산화물에서 용출된 Fe 이온을 확인하기 위해서는 도자기 재질에서 용출된 Fe 이온을 확인하여야 한다(B=A-C). 그래서 철산화물에 오염되지 않은 다른 분청사기

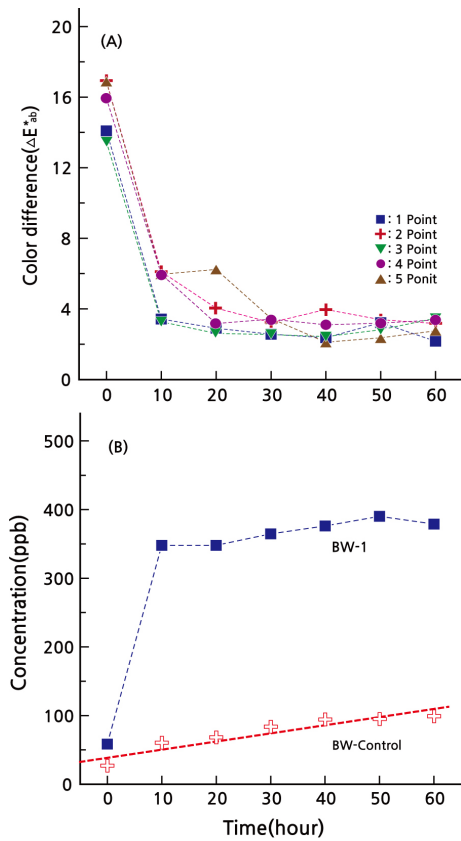


Figure 3. Variation diagram of removing iron oxide on BW-1 by soaking method with 0.25M oxalic acid(A: Color difference, B: Concentration of Fe ion).

시편을 대조군(Control)으로, 옥살산(0.25M)에 침적시켜 도자기 재질에서 용출된 Fe 이온의 용출량을 확인하였다. 대조 실험에서 Fe 이온은 침적 60시간에 100.1ppb이 용출되었지만, 최소자승법을 이용한 단순회귀분석에서 구해진 1차 방정식 ($y=1.19x+39.4$)에 다시 60시간을 대입하여 계산된 111.0ppb를 최종적으로 도자기 재질에서 용출되어진 Fe 이온의 용출량(C)으로 선택하였다. 앞의 두 결과에서(A, C), 철산화물에 오염된 BW-1을 옥살산 0.25M에 침적시켜 제거된 철산화물의 Fe 이온은 275.0ppb로($B=A-C$) 확인되었다(Figure 3B).

BW-2의 L^* , a^* , b^* 값은 전체평균에서 76.87, -5.46, 2.23 이었다. 철산화물 수용액에 침적한 후의 L^* , a^* , b^* 평균값은 70.36, -2.52, 14.41로 측정되어, 인공오염에 따라, L^* 은 6.50이 감소하고 a^* 은 2.93, b^* 은 12.18이 증가하여 색차값 (ΔE^*_{ab})은 14.12로 확인되었다. 그리고 색도계로 측정한 5개 지점의 색차값은 각각 14.54(1 point), 16.46(2 point), 13.20(3 point), 11.47(4 point) 및 15.62(5 point)로 2 point에

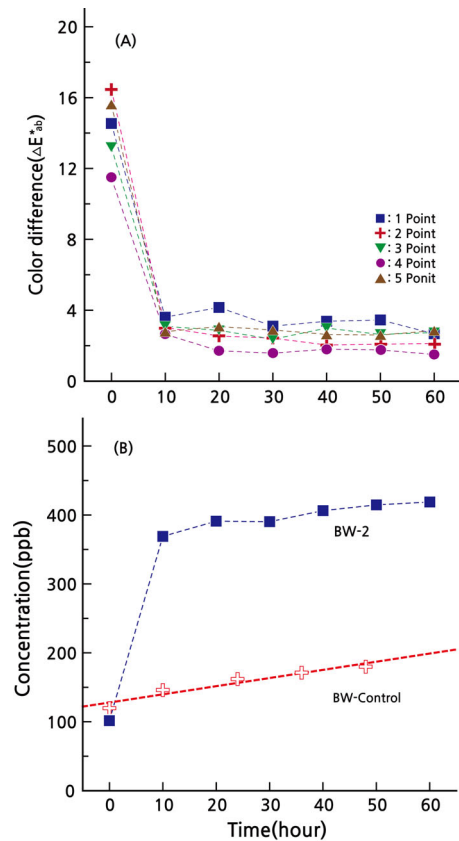


Figure 4. Variation diagram of removing iron oxide on BW-2 by soaking method with 1M oxalic acid(A: Color difference, B: Concentration of Fe ion).

서 가장 높았다. BW-2에서 철산화물을 제거하기 위해서 1M의 옥살산에 60시간 동안 침적하였다. 그 결과, 1 point에서는 침적시간이 증가함에 따라 색차값이 3.61(10h)→4.16(20h)→3.10(30h)→3.38(40h)→3.45(50h)→2.67(60h)로, 2 point에서는 3.03→2.55→2.42→2.04→2.08→2.13으로, 3 point에서는 3.10→2.86→2.37→2.99→2.63→2.75로, 4 point에서는 2.65→1.71→1.58→1.80→1.76→1.50으로, 5 point에서는 2.79→3.08→2.89→2.63→2.60→2.85로 줄어들었다(Figure 4A).

1M의 옥살산 침적에 따른 철산화물은 10시간에 대부분 제거되어 375.8ppb가 용출되었으며, 60시간 침적 후의 용출량은 426.6ppb이었다. 이번에도 철산화물에서 용출된 Fe 이온을 확인하기 위해서는 대조군이 필요하다. 실험에 사용된 분청사기 시편의 옥살산 1M에서의 용출특성은 선행연구¹를 통해 확인되었으므로 선행연구에서 도출된 Fe 이온의 용출량을 최소자승법을 이용하여 1차 방정식

($y=1.22x+130$)을 구한 다음, 침적 60시간을 대입하여 용출량을 확인하였다. 그 결과, 도자기 재질에서 용출되어진 Fe 이온은 204.0ppb(C)로 확인되어, 철산화물에 오염된 BW-2을 옥살산 1M에 침적시켜 제거된 철산화물의 Fe 이온은 222.6ppb(B)이었다(Figure 4B).

4.1.2. 구연산 세척제(Citric acid agents)

옥살산과의 철산화물 제거특성을 비교하기 위하여 0.25M 과 1M의 구연산에 인공 오염된 분청사기 시편(BW-3, 4)을 60시간동안 침적시켰다.

BW-3의 L^* , a^* , b^* 값은 전체평균에서 76.73, -5.56, 2.29 이었다. 철산화물 수용액에 침적한 후의 L^* , a^* , b^* 평균값은 68.51, -0.26, 12.05로 측정되어, 인공오염에 따라 L^* 은 8.23이 감소하고 a^* 은 5.29, b^* 은 9.76이 증가하여, 색차값(ΔE^*_{ab})은 13.82이었다. 그리고 색도계로 측정한 5개 지점의 색차값은 각각 15.89(1 point), 12.91(2 point), 13.70(3 point), 13.47(4 point) 및 13.38(5 point)로 1 point에서 가장 높았다. BW-3에서 철산화물을 제거하기 위해서 0.25M의 구연산에 60시간동안 침적하였다. 침적 후의 L^* , a^* , b^* 값을 인공오염 전 L^* , a^* , b^* 값과 비교한 결과, 1 point에서는 침적시간이 증가함에 따라 색차값이 14.73(10h)→14.26(20h)→14.78(30h)→13.46(40h)→13.93(50h)→12.53(60h)으로, 2 point에서는 11.68→11.73→11.19→10.20→9.75→9.80으로, 3 point에서는 13.53→12.18→12.86→12.89→12.83→12.90으로, 4 point에서는 13.69→12.67→10.28→10.49→9.88→9.76으로, 5 point에서는 12.25→11.93→10.40→9.63→9.46→9.03으로 줄어들었다(Figure 5).

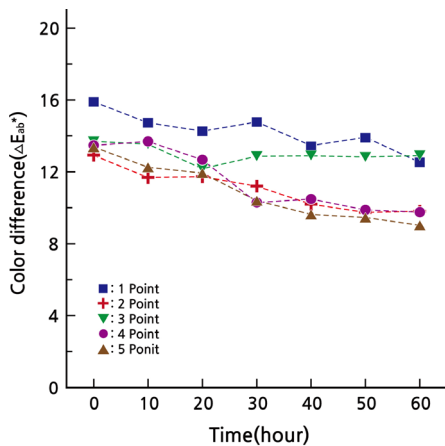


Figure 5. Variation diagram of removing iron oxide on BW-3 by soaking method with 0.25M citric acid.

BW-4의 L^* , a^* , b^* 값은 전체평균에서 76.41, -5.67, 2.28 이었고, 철산화물에 침적한 후의 L^* , a^* , b^* 평균값은 67.97, 0.86, 12.88로 측정되어, 인공오염에 따라 L^* 은 8.44가 감소하고 a^* 은 6.54, b^* 은 10.60이 증가하여 색차값(ΔE^*_{ab})은 15.04이었다. 그리고 색도계로 측정한 5개 지점의 색차값은 각각 15.69(1 point), 15.12(2 point), 13.30(3 point), 15.23(4 point) 및 16.41(5 point)로 5 point에서 가장 높았다. BW-4에서 철산화물을 제거하기 위해서 1M의 구연산에 60시간 동안 침적하였다. 그 결과, 1 point에서는 침적시간이 증가함에 따라 색차값이 14.48(10h)→13.13(20h)→13.22(30h)→11.28(40h)→11.49(50h)→11.37(60h)로, 2 point에서는 13.83→13.62→11.66→10.52→11.12→11.23으로, 3 point에서는 12.85→12.73→10.41→9.18→8.97→9.11로, 4 point에서는 13.42→13.20→12.58→11.76→10.92→10.76으로, 5 point에서는 14.49→14.72→14.23→14.32→13.34→11.44로 줄어들었다(Figure 6).

구연산에 의한 금속이온 제거는 pH 효과와 킬레이트제 기능으로 구분된다. pH<2인 경우에는 금속이 대부분 용존이온의 형태로 존재하기 때문에 pH 저하의 효과가 우선시 되고, pH>2인 조건에서는 metal-citrate 복합체를 형성하여 금속이온을 제거하게 된다¹². 구연산 침적실험에서는 pH 1.5에서 2.7(60시간 경과 후)로 증가됨에 따라, 분청사기에서 철산화물의 제거는 metal-citrate 복합체를 형성하는 킬레이트제 반응으로 추정된다. 하지만 유약층에 빙렬이 발달한 시편의 재질특성상 분자량이 큰 구연산이 미세한 빙렬 내까지 침투한 Fe 이온과 citrate 복합체를 형성하지 못하여 철산화물의 제거 특성이 미비했던 것으로 판단된다.

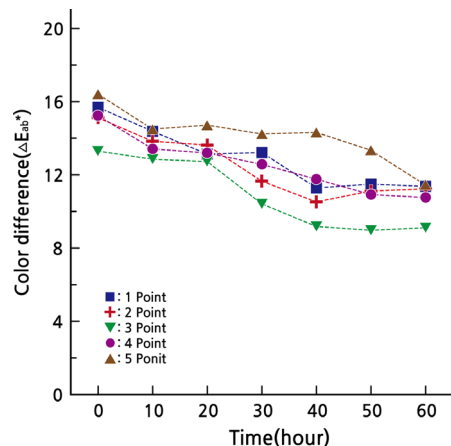


Figure 6. Variation diagram of removing iron oxide on BW-4 by soaking method with 1M citric acid.

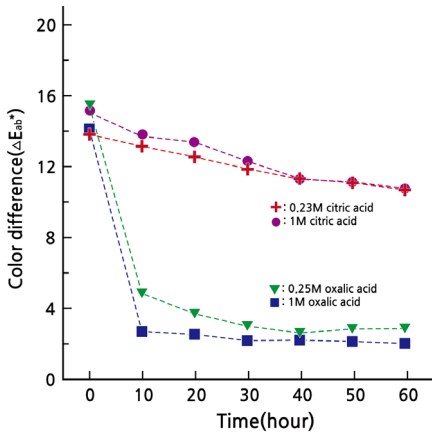


Figure 7. Comparative diagram on the removing Fe oxides on samples by soaking in citric and oxalic acid.

실제로 구연산에 침적시 제거되는 철산화물은 옥살산에 비해 현저히 떨어졌다. 특히 색도상으로 비교하면(Figure 7), 옥살산에서는 10시간 안에 대부분의 철산화물이 제거되었지만 구연산에서는 60시간동안 침적해도 매우 느린 속도로 제거반응이 진행되었다.

4.2. 화학적 습포법

화학적 침적법 결과, 옥살산에서 짧은 시간에 효과적인 철산화물의 제거특성이 관찰되었다. 그래서 화학적 습포법에서는 옥살산을 세척제(용제)로, 벤토나이트, 세피올라이트, 활성탄소섬유 및 셀라이트를 습포제로 하여 백자 태토(UW) 표면의 오염물 제거 특성을 조사하였다.

4.2.1. 벤토나이트(Bentonite)

철산화물에 인공오염된 UW-1의 L^* , a^* , b^* 평균값은 76.17, 3.60, 23.27로 인공오염 전보다(L^* : 82.52, a^* : -0.18, b^* : 6.16) L^* 은 6.35가 감소, a^* , b^* 은 3.78, 17.11이 증가하여 색차값(ΔE^*_{ab})은 18.64이었다. 위와 같이 오염된 UW-1에서 철산화물을 제거하기 위해서 0.25M 옥살산의 벤토나이트 습포제를 10시간 처리한 결과, L^* , a^* , b^* 평균값은 82.29, -0.05, 7.58로 L^* 은 6.12가 증가, a^* , b^* 은 3.65, 15.69가 감소하여 인공오염 전과의 색차값은 1.44로 확인되었다. 이를 각 지점별로 살펴보면, 1 point에서는 색차값이 21.62에서 1.61로, 2 point에서는 21.79에서 1.42로, 3 point에서는 18.77에서 1.60으로, 4 point에서는 14.81에서 1.39로, 5 point에서는 16.31에서 1.25로 습포처리 전후의 색차값이 줄어들어 오염물은 제거되었다(Figure 8A).

UW-2의 L^* , a^* , b^* 평균은 75.77, 3.55, 22.09이었다. 이는 인공오염 전보다(L^* : 82.43, a^* : -0.21, b^* : 6.18) L^* 은 6.66이 감소, a^* , b^* 은 3.76, 15.92가 증가하여 색차값으로 17.66의 오염물이 형성되었으며, 각 지점별로 살펴본 색차값은 17.68 (1 point), 18.00(2 point), 19.04(3 point), 15.81(4 point) 및 18.11(5 point)로 3 point에서 가장 높았다. 오염된 UW-2에 1M 옥살산의 벤토나이트 습포제를 10시간 도포 후의 L^* , a^* , b^* 값과 인공오염 전 L^* , a^* , b^* 값을 서로 비교한 결과, 1 point에서의 색차값은 0.67, 2 point에서는 0.49, 3 point에서는 0.28, 4 point에서는 0.33, 5 point에서는 0.49로 관찰되어, 철산화물은 제거되었다(Figure 8B).

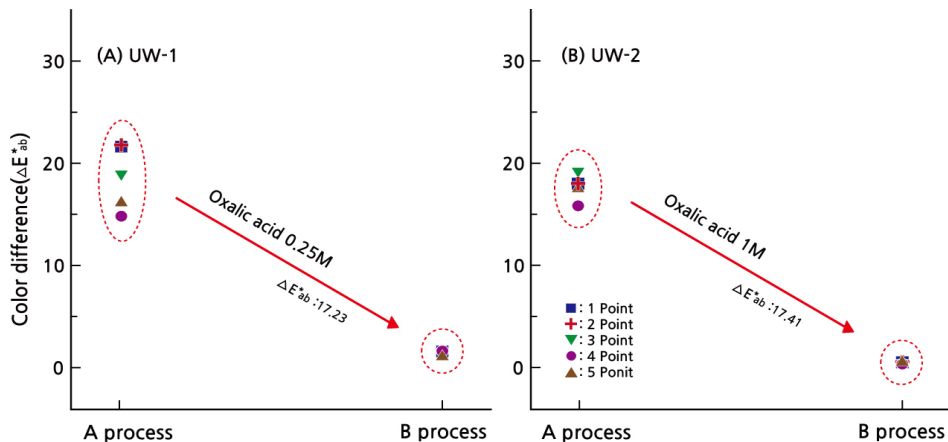


Figure 8. The change of color difference before and after application of bentonite with oxalic acid(A process: artificial contamination, B process: application of poultice with oxalic acid for 10hours).

4.2.2. 세피올라이트(Sepiolite)

철산화물에 인공오염된 UW-3의 L^* , a^* , b^* 평균값은 75.96, 3.92, 20.52로 인공오염 전보다(L^* : 81.75, a^* : -0.31, b^* : 4.72) L^* 은 5.79가 감소, a^* , b^* 은 4.23, 15.80이 증가하여 색차값(ΔE^*_{ab})은 17.35이었다. 위와 같이 오염된 UW-3에 철산화물을 제거하기 위해서 0.25M 옥살산의 세피올라이트 습포제를 10시간 처리한 결과, L^* , a^* , b^* 평균값은 80.70, -0.42, 5.64로 L^* 은 4.73이 증가, a^* , b^* 은 4.34, 14.88이 감소하여 인공오염 전과의 색차값은 1.41로 확인되었다. 이를 각 지점별로 살펴보면, 1 point에서는 색차값이 19.45에서 1.54로, 2 point에서는 17.05에서 1.35로, 3 point에서는 14.63에서 1.19로, 4 point에서는 20.24에서 1.65로, 5 point에서는 15.68에서 1.33으로 습포처리 전후의 색차값이 줄어들어 오염물은 제거되었다(Figure 9A).

UW-4의 L^* , a^* , b^* 평균은 75.36, 3.72, 19.93이었다. 이는 인공오염 전보다(L^* : 81.56, a^* : -0.31, b^* : 4.72) L^* 은 6.19가 감소, a^* , b^* 은 4.04, 15.21이 증가하여 색차값으로 16.91의 오염물이 형성되었으며, 각 지점별로 살펴본 색차값은 19.95(1 point), 16.76(2 point), 14.60(3 point), 17.24(4 point) 및 16.69(5 point)로 1 point에서 가장 높았다. 오염된 시료에 1M 옥살산의 세피올라이트 습포제를 10시간 도포 후의 L^* , a^* , b^* 값과 인공오염 전 L^* , a^* , b^* 값을 서로 비교한 결과, 1 point에서의 색차값은 1.05, 2 point에서는 1.09, 3 point에서는 1.04, 4 point에서는 0.91, 5 point에서는 1.10으로 관찰되어, 철산화물은 제거되었다(Figure 9B).

4.2.3. 활성탄소섬유(Active Carbon Fiber)

철산화물에 인공오염된 UW-5의 L^* , a^* , b^* 평균값은 76.41, 2.86, 21.13으로 인공오염 전보다(L^* : 82.43, a^* : -0.17, b^* : 6.19) L^* 은 6.02가 감소, a^* , b^* 은 3.03, 14.94가 증가하여 색차값(ΔE^*_{ab})은 16.39이었다. 위와 같이 오염된 시편에 철산화물을 제거하기 위해서 0.25M 옥살산의 활성탄소섬유 습포제를 10시간 처리한 결과, L^* , a^* , b^* 평균값은 81.51, -0.14, 7.11로 L^* 은 5.10이 증가, a^* , b^* 은 3.00, 14.02가 감소하여 인공오염 전과의 색차값은 1.30으로 확인되었다. 이를 각 지점별로 살펴보면, 1 point에서는 색차값이 13.68에서 1.28로, 2 point에서는 15.78에서 1.33으로, 3 point에서는 14.37에서 1.38로, 4 point에서는 19.21에서 1.36으로, 5 point에서는 18.97에서 1.21로 습포처리 전후의 색차값이 줄어들어 오염물은 제거되었다(Figure 10A).

UW-6의 L^* , a^* , b^* 평균은 76.52, 2.54, 19.80이었다. 이는 인공오염 전보다(L^* : 82.47, a^* : -0.17, b^* : 6.17) L^* 은 5.95가 감소, a^* , b^* 은 2.71, 13.62가 증가하여 색차값으로 15.11의 오염물이 형성되었으며, 각 지점별로 살펴본 색차값은 14.69(1 point), 16.53(2 point), 16.72(3 point), 14.57(4 point) 및 13.17(5 point)로 3 point에서 가장 높았다. 오염된 시료에 1M 옥살산의 활성탄소섬유 습포제를 10시간 도포 후의 L^* , a^* , b^* 값과 인공오염 전 L^* , a^* , b^* 값을 서로 비교한 결과, 1 point에서의 색차값은 0.98, 2 point에서는 1.04, 3 point에서는 1.24, 4 point에서는 1.03, 5 point에서는 1.10으로 확인되어, 철산화물은 제거되었다(Figure 10B).

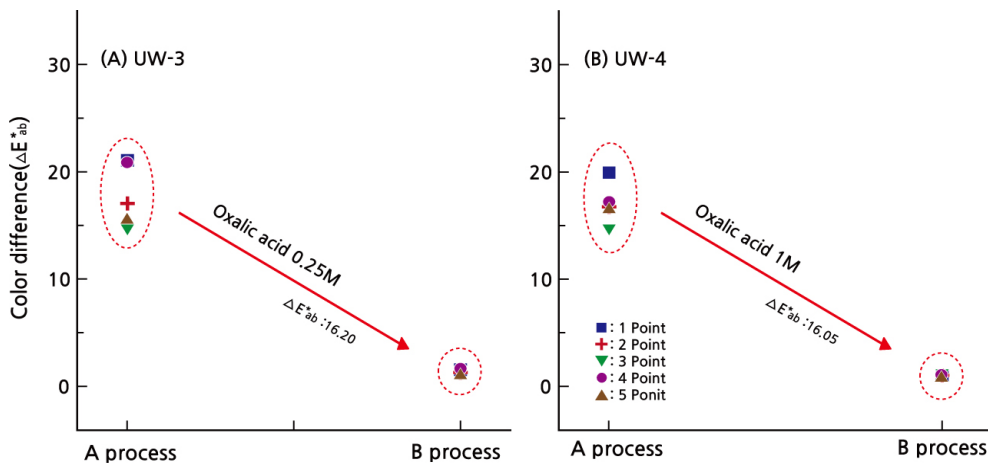


Figure 9. The change of color difference before and after application of sepiolite with oxalic acid(A process: artificial contamination, B process: application of poultice with oxalic acid for 10hours).

4.2.4. 셀라이트(Celite)

철산화물에 인공오염된 UW-7의 L^* , a^* , b^* 평균값은 74.35, 5.65, 23.09로 인공오염 전보다(L^* : 82.49, a^* : -0.22, b^* : 6.31) L^* 은 8.15가 감소, a^* , b^* 은 5.87, 16.78이 증가하여 색차값(ΔE^*_{ab})은 19.55이었다. 위와 같이 오염된 UW-7에 철산화물을 제거하기 위해서 0.25M 옥살산의 셀라이트 습포제를 10시간 처리한 결과, L^* , a^* , b^* 평균값은 80.45, -0.28, 6.15로 L^* 은 6.11이 증가, a^* , b^* 은 5.93, 16.94가 감소하여 인공오염 전과의 색차값은 2.05로 확인되었다. 이를 각 지점별로 살펴보면, 1 point에서는 색차값이 18.53에서 2.11로, 2 point에서는 17.56에서 2.19로, 3 point에서는 21.74에서 2.08로, 4 point에서는 20.18에서 1.87로, 5 point에서는

19.89에서 2.01로 습포처리 전후의 색차값이 줄어들어 오염물은 제거되었다(Figure 11A).

UW-8의 L^* , a^* , b^* 평균은 74.76, 5.74, 23.63이었다. 이는 인공오염 전보다(L^* : 82.50, a^* : -0.21, b^* : 6.32) L^* 은 7.74가 감소, a^* , b^* 은 5.95, 17.31이 증가하여 색차값으로 19.87의 오염물이 형성되었으며, 각 지점별로 살펴본 색차값은 18.46(1 point), 18.93(2 point), 21.49(3 point), 21.38(4 point) 및 19.22(5 point)로 3 point에서 가장 높았다. 오염된 시료에 1M 옥살산의 셀라이트 습포제를 10시간 도포 후의 L^* , a^* , b^* 값과 인공오염 전 L^* , a^* , b^* 값을 서로 비교한 결과, 1 point에서의 색차값은 0.43, 2 point에서는 0.26, 3 point에서는 0.76, 4 point에서는 0.36, 5 point에서는 0.57로 확인

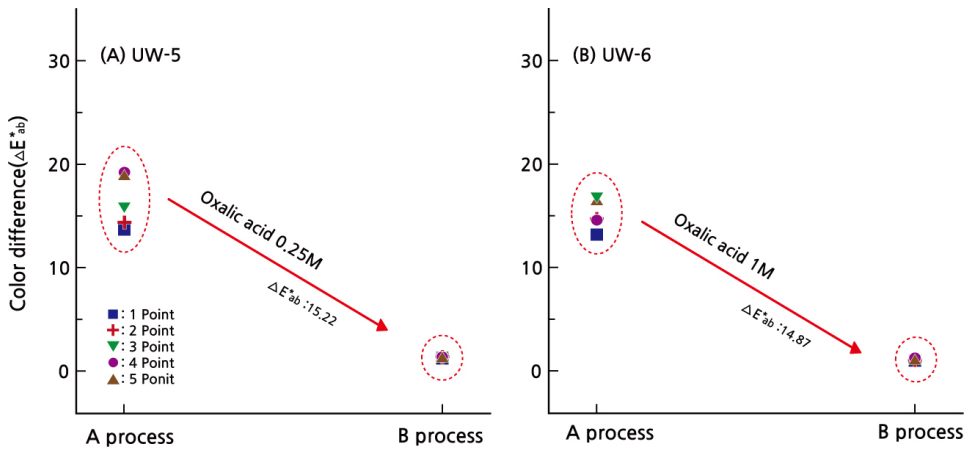


Figure 10. The change of color difference before and after application of activated carbon fiber poultice with oxalic acid(A process: artificial contamination, B process: application of poultice with oxalic acid for 10hours).

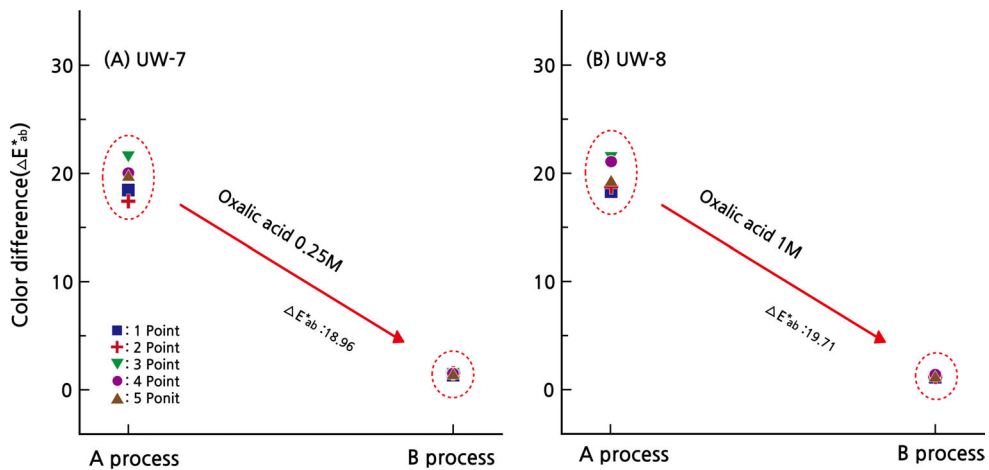


Figure 11. The change of color difference before and after application of celite poultice with oxalic acid(A process: artificial contamination, B process: application of poultice with oxalic acid for 10hours).

되어, 철산화물은 제거되었다(Figure 11B).

셀라이트의 겔 형태는 점토광물과는 상이하였다. 점토광물인 벤토나이트와 세피올라이트의 입자크기는 전체 90%에서 $20\mu\text{m}$ 이하로 입자와 입자들이 용제에 의해서 서로 물리적으로 결합하여 하나의 반죽형태를 만들 수 있었지만, 구조토의 입자크기는 $9.031\sim 94.54\mu\text{m}$ 로 점토광물에 비해 넓은 입도분포를 가지고 있어서 반죽형태를 가질 수 없었다. 이러한 습포팩의 형태는 시료와의 접착력이 떨어져 제작된 백자 태토처럼 표면이 편평하지 않으면 적용하기 힘들기 때문에, 그의 적용성을 높이기 위해서 셀라이트 내에 거칠고 큰 입자들을 단계적으로 wet sieving하여 균일한 입자들을 취하였다. 처리 후의 셀라이트의 입도를 분석한 결과, 전체 입도분포에서 10%에 해당되는 입자크기는 $3.255\mu\text{m}$, 50%에서 $10.54\mu\text{m}$, 90%에서 $23.79\mu\text{m}$ 로 측정되어, 기존의 셀라이트보다 각각 $5.776\mu\text{m}$ (10%), $28.86\mu\text{m}$ (50%), $70.75\mu\text{m}$ (90%)정도의 입도분포가 줄어들었다. 처리한 셀라이트로 습포제를 제조하여 유물에 적용한 결과, 점토광물의 습포제는 굴곡을 가지는 유물 표면에서 접착력이 뛰어나지만, 셀라이트에서는 여전히 밀착되지 않고 흘러내리는 현상이 발생하였다. 따라서 셀라이트를 습포제로 사용할 경우에는 유물의 형태와 접착면을 고려하여 주의깊게 적용하여야 한다.

4.3. 유물예의 적용성

국립해양문화재연구소에서 수증 발굴한 태안 마도 출토 청자와 백자 유물은 철계유물과 동반(同伴) 출토되어 도자

기 표면이 철산화물로 오염된 상태였다. 이 유물에서 철산화물을 제거하기 위해서 습포처리법(세피올라이트와 옥살산 0.25M)을 적용하여 보았다.

태안 마도 출토 청자에서는 유물의 표면 및 빙렬 내까지 철산화물에 오염되어 있었으며, L^* , a^* , b^* 은 46.76, 7.08, 16.05로 측정되었다. 이는 철산화물에 오염되지 않은 유물의 다른 표면(L^* : 51.38, a^* : -0.38, b^* : 10.62)보다 L^* 은 4.62가 감소, a^* 은 7.46, b^* 은 5.43이 증가하여, 색차값(ΔE^*_{ab})으로 10.32의 철산화물에 고착되어 있었다(A point). 오염된 청자유물에서 철산화물을 제거하기 위해서 세피올라이트에 옥살산 0.25M을 3:1(g/ml)로 반죽하여 습포팩을 만들어 A 지점에 10시간 동안 도포하였다. 그 결과, L^* , a^* , b^* 은 50.36, 2.85, 13.80으로 측정되었다. 이는 오염되지 않은 청자유물의 다른 표면과 L^* 은 1.02, a^* 은 3.23, b^* 은 3.18의 차이로, 전체적인 색차값에서 4.65로 확인되었다(B point). 육안상으로는 유물 표면에 철산화물이 확인되지 않아 오염물은 대부분 제거된 것으로 보였지만 실제현미경으로 관찰했을 때 일부 오염물은 남아 있었다(Figure 12). 오염물의 제거를 위해서는 추가적인 습포팩 적용이 필요할 것으로 판단되지만 1회의 습포팩 적용으로도 오염물의 상당한 제거 효과를 보였다.

한편 태안 마도 출토 백자에서는 철산화물에 오염된 유물표면의 L^* , a^* , b^* 은 40.72, 5.79, 22.19이었다. 이는 철산화물이 오염되지 않은 유물표면(L^* : 74.86, a^* : 1.35, b^* : 12.03)보다 L^* 은 34.14가 감소, a^* 은 4.44, b^* 은 10.16이 증가하여, 색차값(ΔE^*_{ab})으로 35.90의 철산화물이 백자 유물에 고착되어 있었다(A point). 앞선 청자에서와 동일한 세

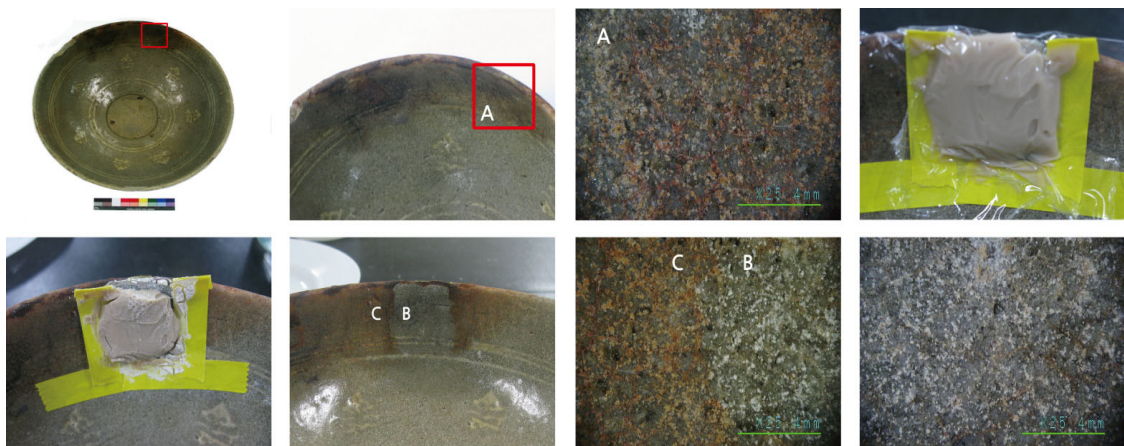


Figure 12. The process of removing Fe stains on celadon with sepiolite and 0.25M oxalic acid.

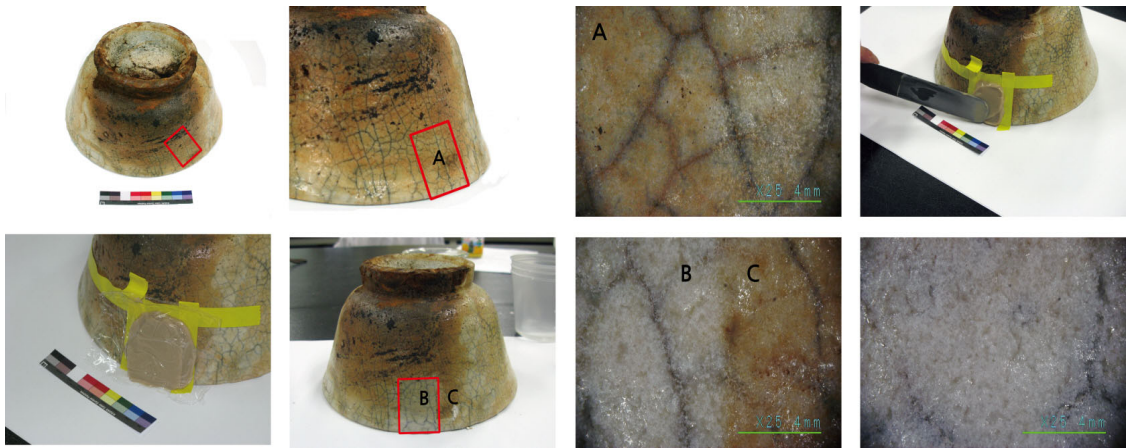


Figure 13. The process of removing Fe stains on whiteware with sepiolite and 0.25M oxalic acid.

피올라이트 습포팩을 A 지점에 10시간동안 도포하여 처리한 결과, 유물의 표면의 L^* , a^* , b^* 은 72.98, 0.79, 10.31로 측정되었다. 이는 오염되지 않은 백자유물의 다른 표면과 L^* 은 1.88, a^* 은 0.56, b^* 은 1.71의 차이로, 전체적인 색차값에서 2.61로 확인되었다(B point). 세피올라이트 습포팩을 1회 도포한 결과, 백자 유물표면의 철산화물은 육안 및 실체현미경에서 제거된 것으로 관찰되었으며 청자유물보다 보다 높은 제거 특성을 보였다(Figure 13).

5. 결론

도자기에 침투된 철산화물을 제거하기 위해 인공 오염된 도자기 제작시편과 태안 마도 출토 청자 및 백자에 화학적 침적법(옥살산과 구연산)과 습포법(습포물질과 옥살산)을 적용하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 옥살산을 세척제로 60시간 침적 처리한 결과, BW-1 (0.25M), BW-2(1M)에서 철산화물은 제거되었으며, 농도에 따른 제거특성의 차이는 크지 않았다. 특히 BW-1에서 침적 10시간의 색차값을 미국 국가 표준국(National Bureau of Standard Unit)의 평가기준에 적용한다면 ‘Appreciable’로 색의 변화를 감지할 정도로 평가되지만, 육안 관찰에서는 침적 3시간 이후부터 철산화물이 관찰되지 않았다. 그래서 보존처리현장에서 토기 및 도자기 유물을 옥살산에 침적할 경우, 0.25M 이하의 농도에서 유물의 표면상태에 따라 1~3시간 침적이 적당할 것으로 판단된다.

2. 구연산으로 60시간을 침적 처리한 BW-3(0.25M), BW-4 (1M)에서 옥살산세척제와 달리 철산화물은 제거효과가 미

약했다. 이는 옥살산과 구연산의 분자량 차이 및 산도(acidity) 등에 의한 것으로, 유약층의 병렬내에 침투한 철산화물을 제거할 때에는 구연산보다 옥살산이 좀 더 효과적일 것이다.

3. 옥살산(0.25M, 1M)을 용제로 제작한 벤토나이트, 세피올라이트, 활상탄소섬유, 셀라이트 습포팩을 오염된 백자 태토(UW)에 10시간 동안 처리하여 철산화물은 제거되었으며, 용제의 농도에 따른 제거특성의 차이는 없었다. 선택한 습포물질의 유물 적용성(밀착성)은 벤토나이트와 세피올라이트가 뛰어났으나, 셀라이트의 경우 입도분포를 점토광물과 동일하게 맞추어 주더라도 여전히 적용성(밀착성)은 개선되지 않았다.

4. 연구결과를 토대로, 세피올라이트와 옥살산 0.25M의 습포팩을 태안 마도 출토 청자 및 백자에 적용하여 유물표면의 철산화물을 대부분 제거하였다. 그러나 오염물의 고착상태에 따라 습포팩의 적용 횟수는 달라질 수 있으며 유물의 표면상태가 약할수록 옥살산의 농도 및 적용 시간에 주의가 필요하다. 특히 점토광물인 세피올라이트가 건조되면서 작은 입자들이 유약의 병렬내부에 침투하는 2차 오염이 발생하기 때문에, 별도의 세척과정도 병행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. 박대우, 강현미, 남병직, 장성운, "토기 및 도자기 유물에서 용되는 보존처리용 세척제의 안정성 평가". *보존과학회지*, 25, p451-464, (2009).

2. 함철희, "도자기 표면 금속오염물 제거에 관한 연구". 한서대학교 석사학위논문, p47-48, (2007).
3. 강석인, 박영환, 박관후, 유동용, 문보배, 이호연, 위광철, "도자기 표면이물질 제거방법 연구". 한국문화재보존과학회 제33회 춘계학술대회 발표논문집, p93-94, (2011).
4. Susan Buys, Victoria Oakley, "The Conservation and Restoration of Ceramics". Butterworths; London, p74-98, (1993).
5. Henry W.M., hodge, "In situ-archaeological conservation: proceedings of meetings April, 1886, Mexico". Institute national de antropologiae historia, Maxico city, Mexico, and the Getty conservation institute, Los Angeles, California, p114-149, (1987).
6. Olive, J. and Pearson, C. "The Conservation Of Ceramics From Marine Archaeological Sources", Conservation in archaeology and the applied arts, Preprints of the contributions to the Stockholm Congress, 2-6 June, p63-68, (1975).
7. 김성규, 권경중, 이화영, 오종기, "Oxalic Acid에 의한 국내 저품위 고령토의 탈철에 관한 연구". 한국자원공학회지(현-한국시스탬공학회지), **34**, p99-104, (1997).
9. Niegel Williams, "Porcelain repair and restoration". 2nd Ed., University of Pennsylvania Press, p41-46, (2002).
9. 이주완, "습포제를 이용한 석조문화재의 페인트 오염물 제거방법 연구". 공주대학교 석사학위 논문, p65-66, (2009).
10. 김태석, 김명진, "비소와 중금속으로 오염된 광미의 정화: 토양세척에 의한 비소 제거". 대한환경공학회지, **30**, p808-816, (2008).
11. 문희수, "점토광물학". 민음사, (1996).
12. Furukawa, M. and Tokunaga, S., "Extraction of heavy metals from a contaminated soil using citrate-enhancing extraction by pH control and ultrasound application". *J. Environ. Sci. Health, PART A: Environ. Sci. Eng.*, **39**, p627- 638, (2004).