

이산화질소(NO₂) 농도에 따른 전통직물의 손상 특성

김명남¹ | 임보아 | 김서진* | 이선명

국립문화재연구소 보존과학연구실, *국립해양문화재연구소 수증발굴과

Damage Characteristics of Korean Traditional Textiles by Nitrogen Dioxide (NO₂) Concentrations

Myoung Nam Kim¹ | Bo A Lim | Seojin Kim* | Sun Myung Lee

Conservation Science Division, 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: kjejh@naver.com, +82-42-860-9489

초 록 이산화질소(NO₂) 농도에 따른 전통직물의 손상특성을 정량적으로 확인하고자 가스 열화실험을 수행하였다. 견, 면, 모시, 삼베의 무염색직물 시편, 천연염색(적색, 황색, 청색, 흑색)직물 시편을 온도 20℃, 습도 50%, 환기횟수 1/hr 조건의 가스부식시험기 챔버 내에서 NO₂ 0.01, 0.1, 1, 10, 100, 1000 ppm 농도로 각각 1일 노출한 후 광학적, 화학적, 물리적 측정방법으로 손상도를 평가하였다. 이 결과, 전통직물은 NO₂ 1 ppm/day에서 색차 증가, 변퇴색등급 저하가 나타났고, 10 ppm/day에서 질산이온(NO₃⁻) 농도 증가, pH 감소, 카르보닐 및 C-NO₂ 작용기 증가가 나타났으며, 100 ppm/day에서 인장강도 감소가 나타났다. 또한 무염색직물에서는 견, 삼베의 색차 증가, 삼베의 NO₃⁻ 증가 및 인장강도 감소가 크게 나타났고, 염색직물에서는 청색, 황색직물의 색차 증가, 황색직물의 NO₃⁻ 증가, 삼베, 모시의 인장강도 감소가 크게 나타났다. 이를 통해 NO₂에 의한 전통직물의 광학적, 화학적, 물리적 손상농도는 각각 1 ppm/day, 10 ppm/day, 100 ppm/day임을 도출하였다.

중심어: NO₂, 전통직물, 손상특성, 색차, 질산이온농도, 인장강도

ABSTRACT The gas acceleration test was conducted to identify the deterioration of Korean traditional textiles caused by NO₂. Total 20 specimens were prepared using 4 different materials (silk, cotton, ramie, hemp) after dyeing with 5 colors (undyed, red, yellow, blue, black). The specimens were exposed to 0.01, 0.1, 1, 10, 100, and 1000 ppm NO₂ gas in the test chamber at 20℃, 50% RH for 1 day. Optical, chemical, and physical evaluation was carried out after the exposure. In the case of Korean traditional textile, color difference increased at 1 ppm/day, NO₃⁻ concentration, carbonyl and C-NO₂ functional group increased while pH decreased at 10 ppm/day and tensile strength weakened at 100 ppm/day. when it comes to undyed textile, alteration of color difference on silk and hemp cloth, NO₃⁻ concentration and tensile strength on hemp cloth was remarkable. In addition, color difference on blue and yellow textile, NO₃⁻ concentration increase of yellow textile and tensile strength decrease of hemp cloth & ramie cloth were significant. The results suggest that critical NO₂ concentration of optical, chemical, and physical damage on Korean traditional textiles are 1ppm/day, 10

ppm/day, 100 ppm/day respectively.

Key Words: NO₂, Korean traditional textiles, Damage characteristics, Color difference, NO₃⁻ concentration, Tensile strength

1. 서 론

NO₂는 대기 및 실내공간 오염물질로 규제되는 환경인자이다. 물과 결합하여 HNO₂, HNO₃ 형태로 변환되며 이들은 공기에 의하여 산화되면서 더 많은 HNO₃를 형성한다. HNO₃는 H₂SO₄만큼 강산이며, 강한 산화제이다. 따라서, NO₂는 SO₂가 미치는 손상피해에 더하여 금속의 부식, 셀룰로오스의 가수분해, 석회석, 벽화, 아민계열 염료, 면, 양모 등의 직물, 양피지, 시멘트 타일, 석고보드, 폴리스티렌 필름, 나일론사, 종이 등 다양한 재질에 직접 또는 질산염 형태로 흡수되어 손상 영향을 미친다(Ministry of Culture & Sports, 1996; Brimblecombe *et al.*, 2001; Garry, 2005; Lee and Roh, 2006; Industry-University Cooperation Foundation of Hanyang University, 2007).

최근 우리나라 대기의 NO₂ 연평균 농도는 조금씩 증가하여 현재 25 ppb이며, 수도권 지역과 각 주요도시 및 공단 지역의 경우 50 ppb까지 이르는 것으로 보고되었다(National Institute of Environmental Research, 2011). 증가 원인은 인간활동에 의한 고정 발생원(난방, 발전기 등)과 운송수단(엔진 연소)이 주요 발생원이며 대도시와 도로변에서의 농도가 상대적으로 높다. 이러한 NO₂는 환기, 출입문 개방, 관람객 출입 등의 경로로 외기로부터 문화재 보존시설 내부로 유입되거나 문화재 보존시설 내 내부 발생원으로부터 방출되어 대기 농도와 유사하거나 상회하기도 한다(Hatchfield, 2002). 반면, 보존시설 내 NO₂ 허용농도 기준은 2.65 ppb 이하(NBS, Dutch Government), 5.3 ppb 이하(Thomson, 국립중앙박물관)이므로(Hatchfield, 2002; Lee and Roh, 2006), 환기시스템 구축(Hatchfield, 2002), 공기정화시스템 운영(Havermans, 2010), 농도 모니터링 및 정기적인 문화재 상태조사가 필요한 실정이다.

현재 국립중앙박물관과 국립민속박물관 소장유물 중 섬유류는 전체 소장유물의 11~12%를 차지하고, 그 중 견, 면, 모시, 삼베는 전체 섬유류의 50~83%에 이른다(National Museum of Korea, 2012; The National Folk Museum of Korea, 2012). NO₂, HNO₃에 의한 직물, 염직물 손상 연구는 견, 면, 종이를 바탕재로 하여 천연 유기염료, 합성 유기염료, 일본 천연염료 등의 다양한 변퇴색 연구(Whitemore and Cass, 1989; Salmon and Cass, 1993; Saito *et al.*, 1996)와 전통직물(견,

면, 모시, 삼베)에 대한 손상 연구(Lee and Han, 1996)가 보고된 바 있다. 그러나 연구대상에 있어서는 우리나라 전통직물 및 염직물에 대한 대표성과 적용 관점에서의 한계가 있으며, 연구방법에 있어서는 다수가 총 노출량(단일농도×노출시간)에 따른 손상에 한정되어 NO₂ 농도에 따른 정량적인 손상관계 정립이 미흡한 실정이다. 따라서 NO₂, HNO₃에 민감한 전통직물 문화재의 체계적인 보존관리 지침을 마련하기 위해서는 NO₂ 농도에 따른 전통직물의 손상유형과 손상정도 등 과학적 근거자료가 구축되어야 한다.

이 연구에서는 우리나라의 전통직물을 대표하는 재질별, 염색별 시편을 대상으로 NO₂ 농도에 따른 손상도를 광학적, 화학적, 물리적 측정방법으로 평가하여 NO₂ 농도와 전통직물 손상도 간의 정량적인 상관성을 검토하였다. 이는 NO₂에 의한 전통직물의 손상 및 예방보존 실험연구, 손상메커니즘 해석, 허용농도 및 가이드라인 설정을 위한 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

2. 연구방법

2.1. 실험 재료

전통직물 시편은 견, 면, 모시, 삼베의 무염색직물 시편과 천연염색(적색, 황색, 청색, 흑색)직물 시편으로 구성된 20종류이며, 시편크기와 시편수는 50×150mm(가로×세로), 종류별 2매 1조로 준비하였다(Table 1). 천연염색 시편은 오방색을 기준하여 적색(소목), 황색(치자), 청색(쪽), 흑색(오배자+신나무)으로 천연염색을 5회 실시하였으며, 매염제는 적색, 황색에 Aluminium Potassium Sulfate (KAl(SO₄)₂·12H₂O, 삼전순약공업(주)), 청색에 Sodium Hydrosulfite (Na₂S₂O₄, 삼전순약공업(주)), 흑색에 Iron(II) sulfate heptahydrate (FeSO₄·7H₂O, 삼전순약공업(주))를 사용하였다. 천연염색 직물은 하늘물빛 전통천연염색연구소에 제작을 의뢰하였다.

2.2. 실험 조건

실험기기는 가스부식시험기(GS-UV, Suga, Japan)를 사용하였다. 실험조건은 챔버 체적 217L, 챔버 내 온도 20℃, 습도

Table 1. Specimens of Korean traditional textile.

Fabric (Initial-Symbol)	Weave	Thickness (mm)	Fabric count (threads/5cm)		Dye (color-materials-Initial)	Specimen size (mm×mm)
			Warp	Weft		
Silk (S, △)	Plain	0.182	254.9	125.0	Undyed- X: (u)	50×150
Cotton (C, □)	Plain	0.533	103.3	100.4	Red- Sappan wood: (r)	
Ramie cloth (R, ○)	Plain	0.316	109.3	116.1	Yellow- Gardenia: (y)	
Hemp cloth (H, ◇)	Plain	0.734	61.0	49.2	Blue- Polygonum indigo: (b)	
					Black- Gallnut+acer ginnala: (bk)	

Table 2. Conditions of gas acceleration test.

Parameters	Conditions
NO ₂ (ppm)	0.01, 0.1, 1, 10, 100, 1000
Temperature (°C)	20
Relative Humidity (%)	50
Air exchange rate (hr ⁻¹)	1
Exposure time (day)	1

50%, 환기횟수는 문화재 보존시설 전시실 및 진열장의 공기 교환율을 반영하여 1/hr로 설정하였다(Industry-University Cooperation Foundation of Hanyang University, 2007; Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, 2012). 챔버 내부의 NO₂ 농도는 실-내의 공간에서 확인되는 저농도 범위에서부터 손상농도 도출을 위한 고농도 범위까지 0.01, 0.1, 1, 10, 100, 1000 ppm의 10배수 농도 간격으로 조성하였으며, 각 농도별로 직물시편을 1일간 노출시킨 후 노출 전-후의 광학적, 화학적, 물리적 변화를 조사하였다(Table 2).

실험에 사용된 NO₂ 표준가스(N₂ balance, Air korea)는 20, 200, 20000, 100000 ppm을 사용하였으며, 총유량은 3.6 L/min으로 고정하고, 공기유량은 3.2~3.6 L/min, 가스유량은 20~400 ml/min 범위 내에서 공기유량 조절기(MODEL 3655, Kofloc, Japan)와 별도의 가스유량 조절기(SEC-E40, Horiba stec, Japan)를 이용하여 조절하였다. 챔버 내 가스 농도 모니터링은 0.01, 0.1 ppm 농도범위에서는 가스분석기(200A, API, USA)를, 1~1000 ppm 농도범위에서는 검지관식 기체측정기(GV-100S, Gastec, Japan)를 사용하였다.

2.3. 손상도 평가 방법

NO₂ 농도에 따른 직물시편의 손상 특성을 파악하기 위해 광학적, 화학적, 물리적 평가항목을 선정하여 손상도를 평가하였으며, 모두 KS 시험규격에 준하여 측정하였다(Table 3). 광학적 손상도는 분광 색차계(Spectro - guide, BYK - Gardner, Germany)를 이용하여 색차를 측정하고

색도 측정값으로 변퇴색등급을 산출하였으며 표면관찰을 실시하였다. 화학적 손상도는 NO₂ 농도에 따른 직물 시편 내 잔류 NO₃⁻ 농도를 살펴보기 위해 이온크로마토그래피(ICS-3000, Dionex, U.S.A)를 이용하여 이온분석을 실시하였다. 이를 위해 직물시편의 표면적 및 중량을 측정한 후 50ml 용량 팔콘튜브에 삽입하고 탈이온수 50ml를 주입하였다. 이 후 초음파세척기를 이용하여 60분간 용출하였으며 용출액 중 10ml를 0.45µm 필터로 여과한 후 여과액 5ml에 대하여 음이온 분석을 실시하였다. 또한 잔여 용출액은 pH 측정기(Orion4star, Thermo scientific institute, USA)를 이용하여 수소이온농도를 측정하였다. 직물구조 내 화학적인 정성변화를 확인하기 위해 적외선분광분석기(Vertex70, Bruker, Germany)를 이용하였으며 전반사측정방법으로 32스캔, 분해능 4cm⁻¹의 조건에서 분석하였다. 물리적 손상도는 인장강도시험기(3365, Instron, U.S.A)를 이용하였으며 그래프법으로 인장강도를 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 광학적 손상도

3.1.1. 색차

NO₂ 농도에 따른 무염색직물의 색차(ΔE*_{ab})는 0.10→21.23으로 증가하였다. 0.01~10 ppm 농도에서는 1.0 미만으로 변화가 나타나지 않았으나 100 ppm 농도에서는 15.0을 상회하며 색차가 급격히 증가하였다. 재질별로는 견(0.14→21.23)>삼베(0.13→7.83)>면(0.10→1.80)>모시(0.30→1.05) 순으로 증가하였다. NO₂ 농도에 따른 염색직물의 색차는 0.05→49.64로 증가하였다. 0.01~0.1 ppm 농도에서는 1.0 미만으로 변화가 나타나지 않았으나 1 ppm 농도에서는 1.0을 상회하며 색차가 증가하기 시작하였다. 염색별 색차는 청색(0.16→34.10)>황색(0.59→27.01)>흑색(0.11→23.25)>적색(0.21→21.04)>무염색(0.26→7.98) 순으로 증가하였다. 염색별 평균색차는 1 ppm 농도에서는

황색(1.58)>적색(1.10)>흑색(0.54)>무염색(0.27)>청색(0.19) 순으로, 10 ppm 농도에서는 황색(4.36)>적색(3.52)>흑색(2.10)>청색(0.48)>무염색(0.26) 순으로, 100 ppm 농도에서는 황색(24.07)>흑색(17.58)>적색(14.08)>청색(11.52)>무염색(5.22) 순으로, 1000 ppm 농도에서는 청색(34.10)>황색(27.01)>흑색(23.25)>적색(21.04)>무염색(7.98) 순으로 증가하였다(Figure 1).

3.1.2. 변퇴색등급

NO₂ 농도에 따른 무염색직물의 변퇴색등급은 5등급→1등급으로 나타났다. 0.01~10 ppm 농도에서는 대부분 5~4.5등급으로 변퇴색 변화가 나타나지 않았으나 100 ppm 농도에서는 1등급으로 급격히 저하되었다. 재질별로는 견(5→1등급)>삼베(5→2등급)>면(5→4등급)>모시(5→4.5등급) 순으로 변퇴색등급이 저하되었다. NO₂ 농도에 따른 염색직물의 변퇴색등급은 5등급→1등급으로 나타났

다. 0.01~0.1 ppm 농도에서는 대부분 5~4.5등급으로 변퇴색 변화가 나타나지 않았으나 1 ppm 농도에서는 5~3.5등급, 10 ppm 농도에서는 5~2등급, 100 ppm 농도에서는 4.5~1등급, 1000 ppm 농도에서는 염색직물 전체가 1등급으로 저하되었다. 염색별 변퇴색등급은 1 ppm 농도에서는 황색(4.5)=적색(4.5)=흑색(4.5)>무염색(5)=청색(5) 순으로, 10 ppm 농도에서는 황색(3)>적색(3.5)=흑색(3.5)>청색(4.5)>무염색(5) 순으로, 100 ppm 농도에서는 황색(1)=흑색(1)=적색(1)>청색(1.5)>무염색(2.5) 순으로, 1000 ppm 농도에서는 청색(1)=흑색(1)=황색(1)=적색(1)>무염색(2) 순으로 변퇴색등급이 저하되었다(Figure 2, 3).

3.2. 화학적 손상도

3.2.1. NO₃⁻ 농도

NO₂ 농도에 따른 무염색직물의 NO₃⁻ 농도는 5→42494

Table 3. Damage evaluation items of Korean traditional textile.

Damage classification	Evaluation items	Test standard
Optical	Color difference	KS K 0205, KS K 0063
	Grey scale rating	KS K ISO 105-A05
	NO ₃ ⁻ concentration	KS I 3206
Chemical	pH	KS K ISO 3071
	FT-IR	KS K 0210-1
	Physical	Tensile strength

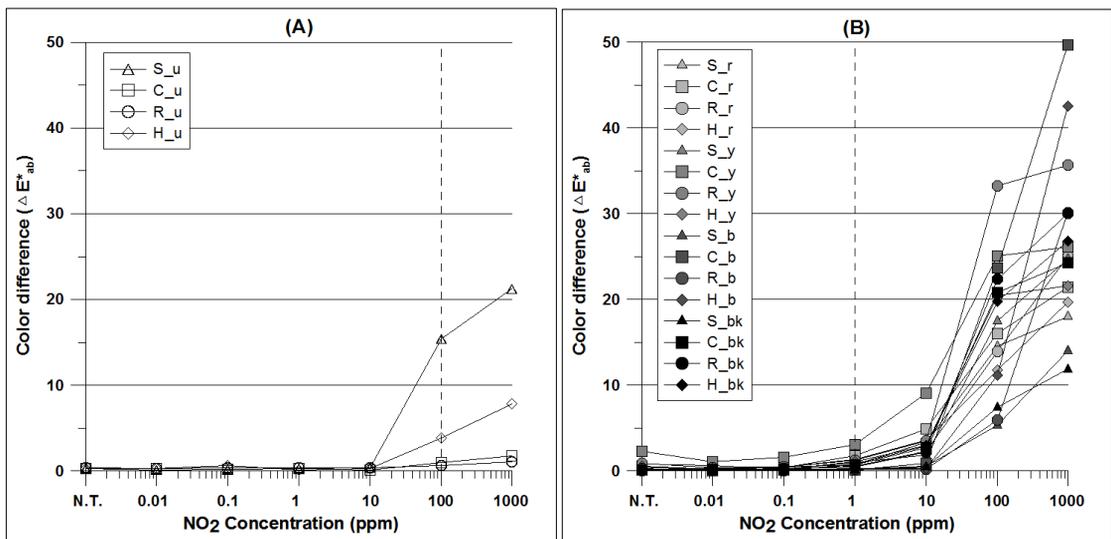


Figure 1. Color difference of textiles according to NO₂ concentration. (A) Undyed textile, (B) Natural dyed textile.

μg/100cm²/day로 증가하였다. 0.01~1 ppm 농도에서는 5~33 μg/100cm²/day로 무처리 시편(Not Treated, N.T.)의 NO₃⁻ 농도 8~20 μg/100cm²/day와 비교하여 NO₃⁻ 농도 변화가 나타나지 않았으나 10 ppm에서는 177~774 μg/100cm²/day, 100 ppm에서는 6944~28099 μg/100cm²/day, 1000 ppm에서는 10598~42494 μg/100cm²/day로 NO₃⁻ 농도가 급격히 증가하였다. 무염색직물의 재질별 평균 NO₃⁻ 농도는 삼베>면>모시>견 순으로 나타났다. 10 ppm 농도에서 삼베(774)>면(305)>모시(227)>견(177)으로 나타났고, 100

ppm 농도에서 삼베(28099)>모시(11464)>면(9793)>견(6944)으로 나타났으며, 1000 ppm 농도에서 삼베(42494)>면(16918)>모시(13840)>견(10598) 순으로 나타났다(Figure 4A). NO₂ 농도에 따른 염색직물의 NO₃⁻ 농도는 7~33176 μg/100cm²/day로 증가하였다. 0.01~1 ppm 농도에서는 7~37 μg/100cm²/day로 N.T.의 NO₃⁻ 농도 9~24 μg/100cm²/day와 비교하여 NO₃⁻ 농도 변화가 나타나지 않았으나 10 ppm 농도에서는 263~577 μg/100cm²/day, 100 ppm에서는 4602~20733 μg/100cm²/day, 1000 ppm에서는 7075~

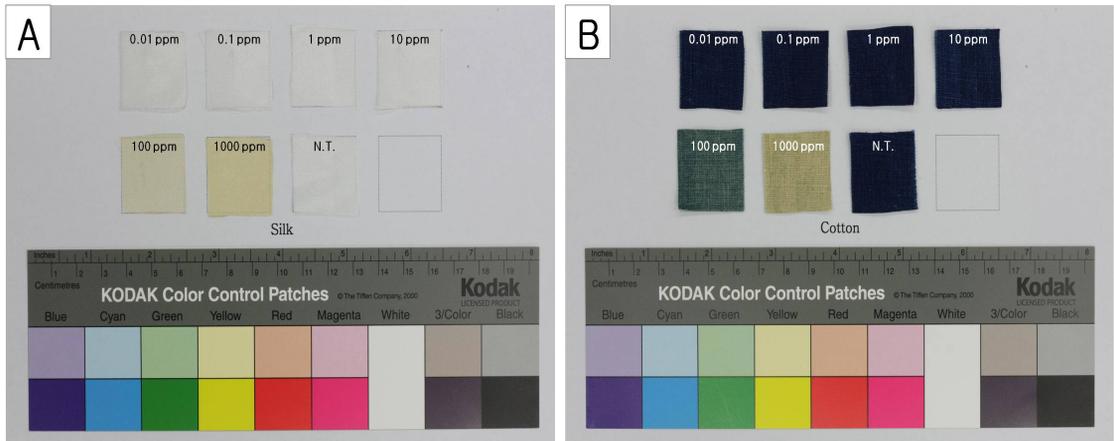


Figure 2. Surface observation of textiles according to NO₂ concentration. (A) Silk-undyed, (B) Cotton-blue.

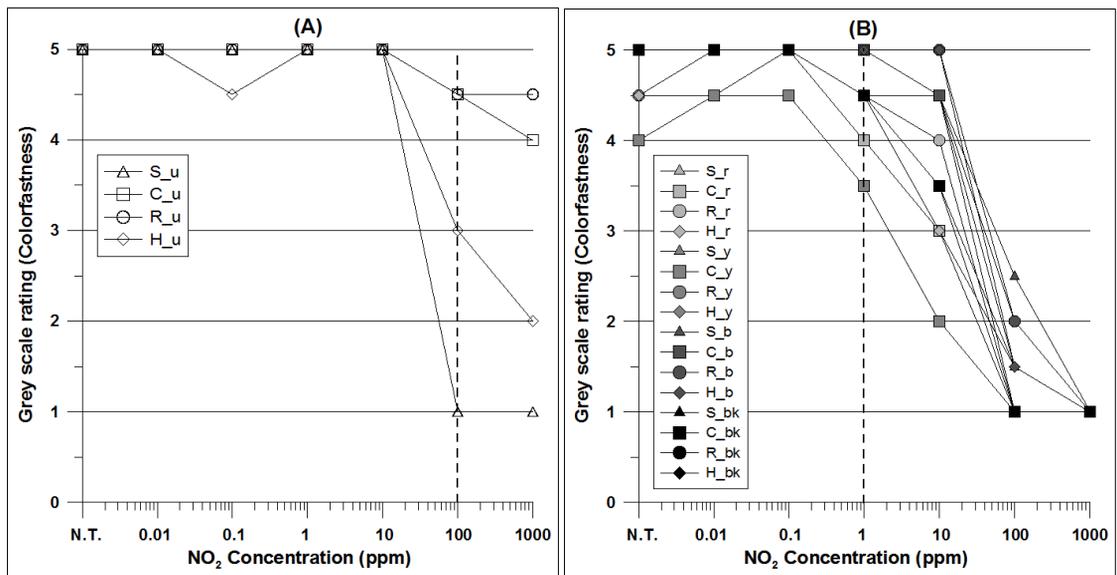


Figure 3. Grey scale rating (colorfastness) of textiles according to NO₂ concentration. (A) Undyed textile, (B) Natural dyed textile.

33176 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2/\text{day}$ 로 NO_3^- 농도가 급격히 증가하였다. 염색직물의 염색별 평균 NO_3^- 농도는 무염색>황색>적색>청색>흑색 순으로 나타났다. 10 ppm 농도에서 청색(470)>흑색(405)>황색(398)>무염색(371)>적색(355)으로 나타났고, 100 ppm 농도에서 무염색(14075)>황색(11628)>적색(10507)>청색(10498)>흑색(10143)으로 나타났으며, 1000 ppm 농도에서 무염색(20963)>황색(17763)>적색(16446)>청색(14386) >흑색(13615) 순으로 나타났다 (Figure 4B).

3.2.2. pH

NO_2 농도에 따른 무염색직물의 pH는 8.88~7.46→2.49~1.94로 감소하였다. 0.01~10 ppm 농도에서는 9.30~8.06으로 N.T.의 pH 8.88~7.46과 비교하여 pH가 0.5 증가하였으나 100 ppm 농도에서는 2.82~2.27, 1000 ppm 농도에서는 2.49~1.94로 pH가 급격히 낮아졌다. 무염색직물의 재질별 ΔpH 는 면 6.63(8.88→2.25), 견 6.39(8.80→2.41), 모시 6.09(8.58→2.49), 삼베 5.52(7.46→1.94) 순으로 나타났다 (Figure 5A). NO_2 농도에 따른 염색직물의 pH는 8.27~5.20

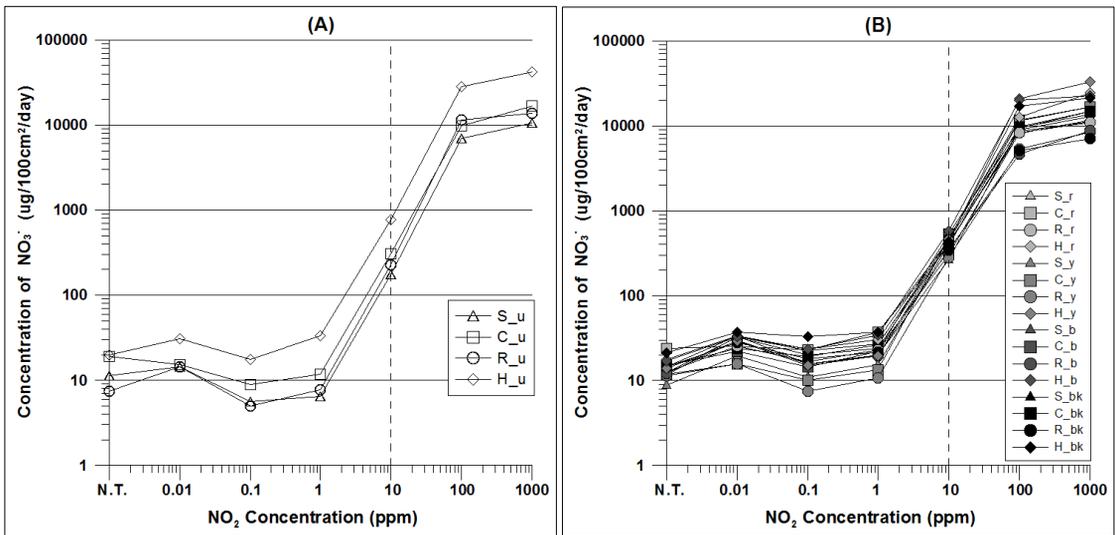


Figure 4. NO_3^- concentration of textiles according to NO_2 concentration. (A) Undyed textile, (B) Natural dyed.

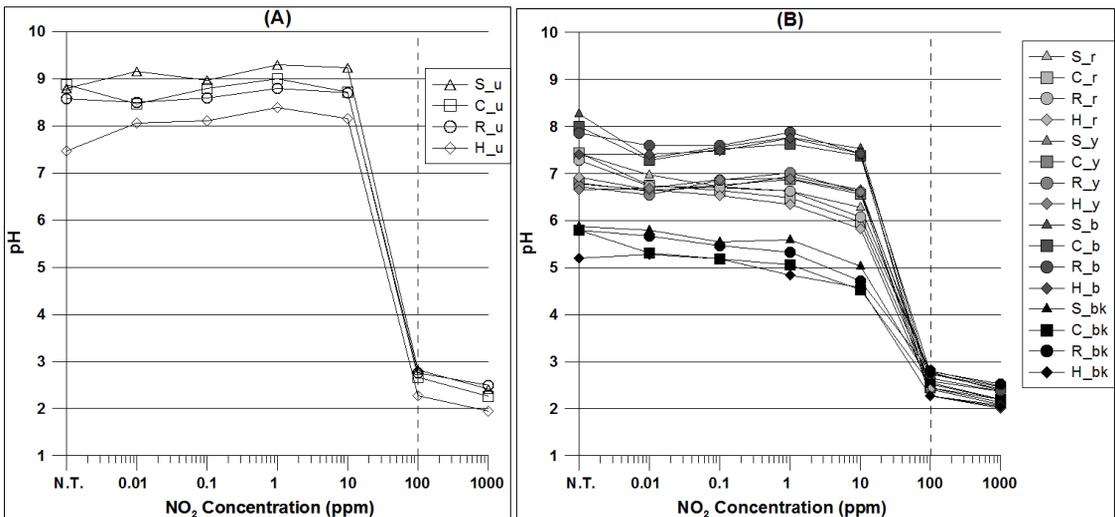


Figure 5. pH of textiles according to NO_2 concentration. (A) Undyed textile, (B) Natural dyed.

→2.53~2.01로 감소하였다. 0.01~1 ppm 농도에서는 7.88~4.53으로 N.T.의 pH 8.27~5.20과 비교하여 pH가 0.5 감소하다가 100 ppm 농도에서는 2.80~2.27, 1000 ppm 농도에서는 2.53~2.01로 pH가 급격히 감소하였다. 염색직물의 염색별 평균 ΔpH는 무염색 6.16(8.43→2.27), 청색 5.65(7.89→2.24), 적색 4.98(7.27→2.29), 황색 4.48(6.74→2.26), 흑색 3.38(5.67→2.29) 순으로 나타났다(Figure 5B).

3.2.3. FT-IR

NO₂ 100, 1000 ppm 농도에 노출된 무염색직물 시편을 대상으로 FT-IR을 측정하여 비교하였다. 이 결과, blank 시편과 비교하여 견의 IR영역 1700~1775 cm⁻¹에서 NO₂, NO₃에 의한 산화로 인한 카르보닐그룹 C=O stretch가 증가하였고, 1310~1350 cm⁻¹에서 C-NO₂작용기가 증가하였다(Figure 6A). 또한 식물성 섬유인 면, 모시, 삼베의 IR영역 1700~1775 cm⁻¹에서도 NO₂, NO₃에 의한 산화로 인한 카르보닐그룹 C=O stretch의 뚜렷한 증가와 1310~1350 cm⁻¹에서 C-NO₂작용기의 증가를 확인할 수 있었다(Figure 6B, 6C, 6D).

3.3. 물리적 손상도

3.3.1. 인장강도

NO₂ 농도에 따른 무염색직물의 인장강도는 630→16 N으로 감소하였다. 0.01~10 ppm 농도에서는 630~173 N으로 N.T.의 인장강도 630~213 N과 비교하여 변화가 나타나지 않았으나 100 ppm 농도에서는 82~23 N, 1000 ppm 농도에서는 45~16 N으로 나타났다. 무염색직물의 재질별 인장강도는 100 ppm 농도에서 N.T. 대비 견 38.5%(213→82), 면 15.4%(247→38), 삼베 10.2%(630→64), 모시 9.9%(227→23)로 나타났고, 1000 ppm 농도에서 N.T. 대비 견 20.9%(213→45), 면 10.7%(247→27), 모시 7.1%(227→16), 삼베 6.5%(630→41)로 더욱 감소되었다(Figure 7A).

NO₂ 농도에 따른 염색직물의 인장강도는 염색별 변화 경향 보다는 재질별 변화경향을 보였다. 염색직물의 재질별 인장강도는 100 ppm 농도에서 N.T. 대비 견 37.5%(307→115), 면 16.3%(245→40), 삼베 12.2%(409→50),

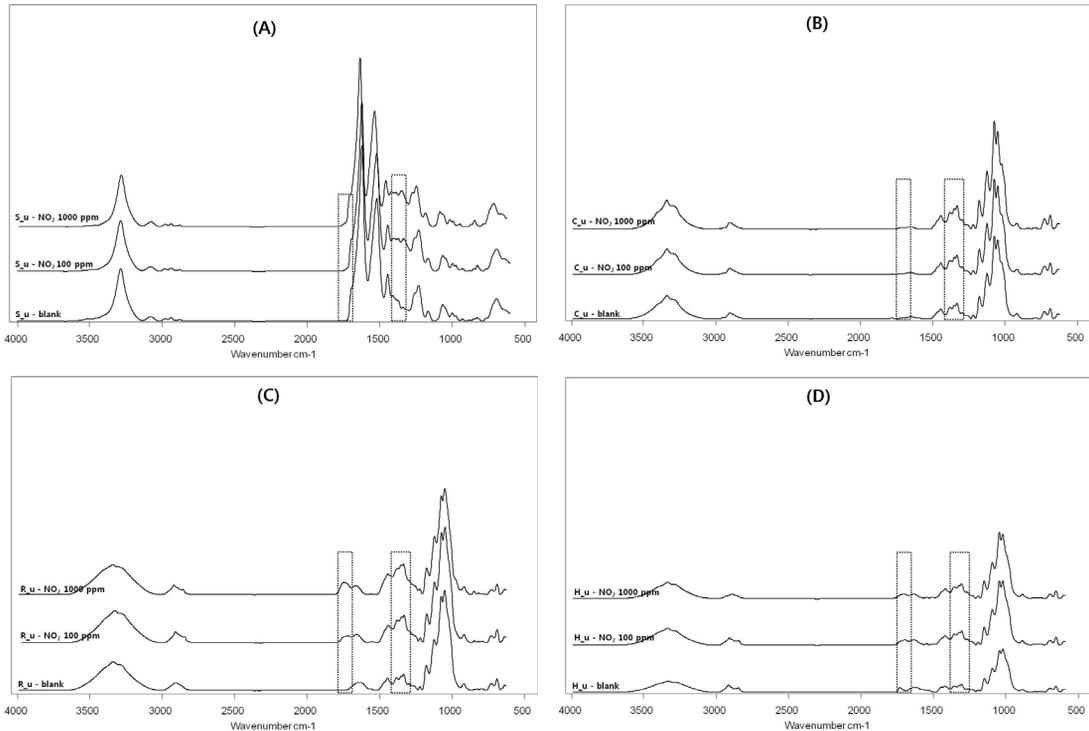


Figure 6. FT-IR result. (A) Silk-undyed(blank/100ppm/1000ppm), (B) Cotton-undyed(blank/100ppm/1000ppm), (C) Ramie cloth-undyed(blank/100ppm/1000ppm), (D) Hemp cloth-undyed(blank/100ppm/1000ppm).

모시 6.0%(311→19)로 나타났으며, 1000 ppm에서 N.T. 대비 견 35.6%(307→110), 면 13.4%(245→33), 삼베 10.1%(409→41), 모시 4.7%(311→15)로 더욱 감소되었다(Figure 7B).

4. 고 찰

4.1. 광학적 손상도

NO₂ 농도에 따른 전통직물의 색변화에 있어서 NO₂ 10 ppm 농도에서 무염색직물의 변색이, 1 ppm 농도에서 염색직물의 변색이 최초 확인되었으며, 이후 농도에 따라 증가하였다. 재질별로는 견, 삼베의 색변화가 컸으며 염색별로는 황색, 청색직물의 색변화가 큰 것을 알 수 있었다. 세부적으로 1, 10 ppm 농도에서는 황색, 적색직물이, 100, 1000 ppm 농도에서는 황색, 청색직물이 상대적으로 높게 나타났다. 특히 SO₂에 대한 내변색성이 우수했던 청색직물의 경우(Kim *et al.*, 2012), NO₂ 100 ppm 농도 이상의 조건에서 색변화가 급격히 증가하였다.

NO₂ 농도에 따른 전통직물의 변퇴색등급에 있어서 재질별로는 견, 삼베의 변퇴색등급 저하가 컸으며 염색별로는 황색, 청색직물의 변퇴색등급 저하가 큰 것을 알 수 있었다. 세부적으로 0.1 ~ 10 ppm 농도에서는 황색, 적색직물의 변퇴색등급 저하가 크게 나타났고, 100 ppm 농도 이상에서는 청색, 흑색직물의 변퇴색등급 저하가 급격히 나

타나는 것으로 확인되었다. 특히, 1000 ppm 농도에서는 모든 염색직물의 변퇴색등급이 1등급으로 변퇴색이 심하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 무염색직물의 경우, 견과 삼베의 색변화가 컸던 원인은 고농도의 NO₂, NO₃가 각각 동물성 섬유와 식물성 섬유의 비결정질 영역에 손상을 주어 견에 있어서는 비결정질 영역에 속한 티로신(페놀성 아미노산)의 산화, 산가수분해를 일으켜 황색색소 물질을 형성(황변)하였기 때문이고, 삼베에 있어서는 비결정질 영역에 속한 리그닌(페놀성 고분자)과 반응함으로써 황변을 일으켰기 때문으로 판단하였다. 삼베는 리그닌 함량에 있어 모시, 면에 비하여 상대적으로 높은 성분비율을 차지하는 것으로 알려져 있다(Garside and Wyeth, 2003; Shao *et al.*, 2005; Eric and Marl, 2006; Pietro *et al.*, 2010). 염색직물의 경우, 무염색, 적색, 청색, 흑색직물은 색도 b값이 증가하였으나, 황색직물은 b값이 감소하였다. 이를 통해 무염색, 적색, 청색, 흑색직물은 황변에 의한 것으로, 황색직물은 탈색에 의한 것으로 판단되었다. 기존 연구사례에서, 자유 또는 치환된 아미노기(-NH₂)를 가진 안트라퀴논계 염료(코치닐, 꼭두서니, 대황, 락)가 NO₂에 취약한 것으로 보고된 바 있으나(John *et al.*, 1980) 본 실험에 사용된 염료는 소목(디히드로피란류), 치자(카로티노이드 유도체), 쪽(인돌 유도체), 오배자(피로갈을 탄닌류)+신나무로 색소 화학구조상 취약한 염료는 없다. 다만, 적색의 색소성분인 브라질레인이 산에 의한 황변특성이 있다는 점(Sky blue natural dye Institute, 2009)과 황색의 색소성분 크로

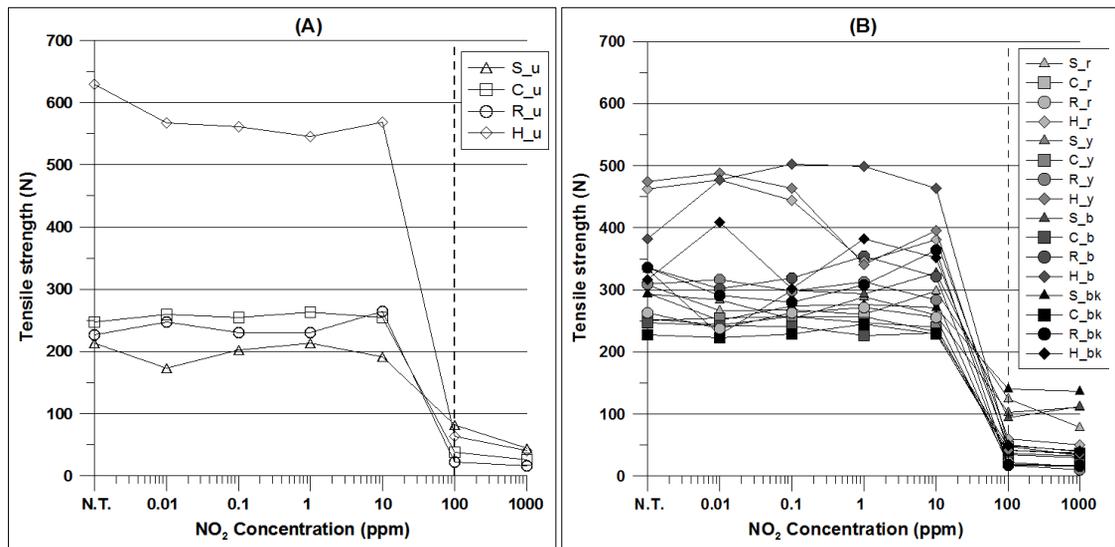


Figure 7. Tensile strength of textiles according to NO₂ concentration. (A) Undyed textile, (B) Natural dyed textile.

신이 가수분해에 의한 탈색 및 산성조건에서 색소가 파괴 되는 점(Kim and Lee, 2003)에서 황색, 적색직물이 저농도의 NO₂에서도 변퇴색이 나타나는 것으로 판단되었다.

4.2. 화학적 손상도

NO₂ 농도에 따른 전통직물의 NO₃⁻ 농도는 NO₂ 10 ppm 농도에서 무염색직물, 염색직물의 NO₃⁻ 농도가 급격히 증가한 것을 알 수 있으며 재질별로는 삼베, 면, 염색별로는 무염색, 황색직물에서 가장 크게 증가한 것을 확인하였다. 특히, 무염색직물, 염색직물의 NO₃⁻ 농도는 재질별, 염색별로 변화경향이 뚜렷이 구분되어 나타났는데, 이는 대체로 직물의 재질별, 염색별 수분함유량과 일치하였다. 특히, 견의 경우 수분함유량 경향보다 훨씬 높은 NO₃⁻ 농도 상승이 나타난 것으로 보아 동물성 견이 식물성 면, 모시, 삼베보다 NO₂, NO₃⁻과의 반응이 활발히 나타난 결과로 판단하였다(Figure 8).

NO₂ 농도에 따른 전통직물의 pH는 NO₂ 100 ppm 농도에서 무염색직물, 염색직물의 pH가 급격히 낮아진 것을 알 수 있었으며, 재질별로는 면, 견, 염색별로는 무염색, 청색 직물에서 가장 크게 낮아지는 것으로 확인되었다. 또한, 100, 1000 ppm 농도에서의 재질별, 염색별 pH 경향은 해당 농도에서의 재질별, 염색별 NO₃⁻ 농도에 비례하는 것으로 나타났다.

NO₂ 농도에 따른 전통직물의 FT-IR분석을 통해 NO₂

100, 1000 ppm 농도에서 NO₂, NO₃⁻에 의한 견, 면, 모시, 삼베의 산화경향을 확인할 수 있었다. 특히, 직물 내 NO₃⁻ 농도의 급격한 증가 및 pH의 감소는 색차 급증과 인장강도 급감에 뚜렷한 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

4.3. 물리적 손상도

NO₂ 농도에 따른 전통직물의 인장강도는 NO₂ 100 ppm 농도에서 무염색직물, 염색직물의 인장강도가 모두 감소한 것을 알 수 있다. 재질별로는 모시, 삼베에서 인장강도가 가장 크게 감소한 것으로 확인되었으며 NO₂ 농도에 따른 염색직물의 인장강도는 염색별 변화경향 보다는 재질별 변화 경향이 나타났다. 견의 물리적 손상은 주요 화학적 메커니즘인 가수분해, 산화반응을 통해 섬유강도가 저하되는 물리적, 화학적 물성 변화를 겪는 것으로 알려져 있다(Eric and Marl, 2006; Conservation Science Division, 2011). 즉, 대기오염물질, 고농도의 산이 견의 비결정질 영역을 상대적으로 빠르게 공격하고, 사슬을 따라 임의 지점에서 펙타이드결합의 가수분해를 일으키며, 미세구조 변화 또한 수소결합과 염결합이 고분자의 2차, 3차구조 붕괴를 지시하면서 계속해서 일어나게 된다. 그 결과 부서짐, 기계적 강도 손실이 나타난다(Eric and Marl, 2006). 또한, 셀룰로오스의 물리적 손상도 산 가수분해와 셀룰로오스산화를 통해 섬유강도가 저하되는 것으로 알려져 있다(Eric and Marl, 2006; Pietro *et al.*, 2010; Conservation Science Division,

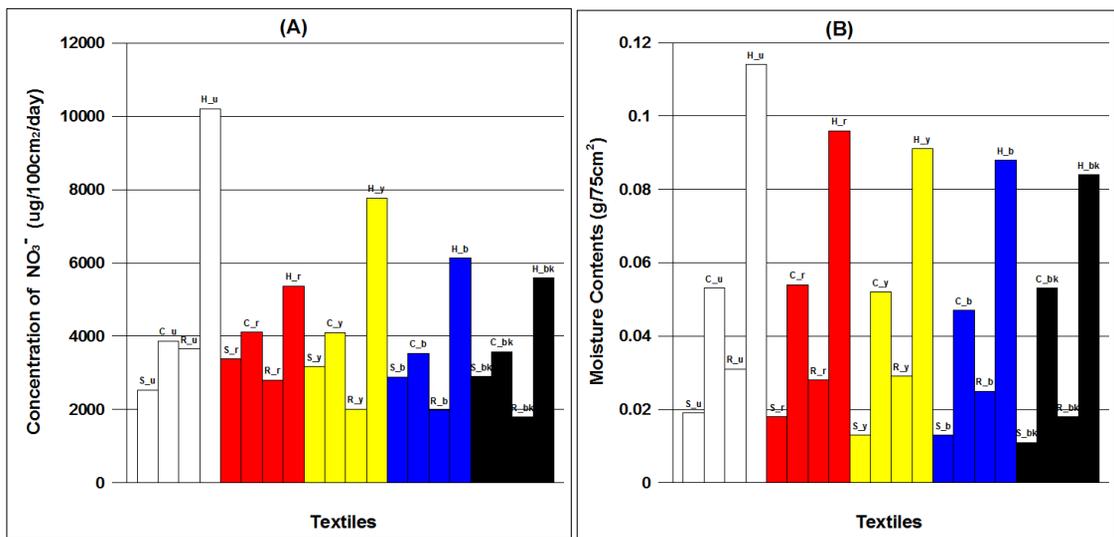


Figure 8. NO₃⁻ concentration, Moisture Contents of textiles. (A) NO₃⁻ concentration, (B) Moisture Contents.

2011). 셀룰로오스는 폭넓은 화학약품에 의한 손상에 민감하며, 주로 산가수분해 또는 염기가수분해에 약하다. 손상은 영향받기 쉬운 비결정질 영역에서 시작되며 산과의 신속한 반응은 사슬전체에 걸쳐 임의적으로 일어나고 글루코오스 에테르결합의 절단에 이른다. 이 결과로 생겨난 파편들인 수화셀룰로오스가 점차 짧은 사슬이 되면서 기계적으로 약하고 유연성(신축성)이 결핍된다. 셀룰로오스는 어떤 종류의 산에도 민감하며, 유기산, 무기루이스산 등의 약산에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Eric and Marl, 2006).

따라서, NO₂ 10 ppm 농도에서의 직물은 NO₃⁻농도 177~774 μg/100cm²/day, pH 4.53~9.23 범위조건에서 인장강도 변화가 나타나지 않았던 반면, NO₂ 100 ppm 농도에서의 직물은 NO₃⁻농도 4602~28099 μg/100cm²/day, pH 2.27~2.82 범위조건에서 뚜렷한 인장강도 손상이 나타났음을 고찰하였을때 NO₃⁻농도 4600 μg/100cm²/day 이상, pH 3.0 이하 조건은 잠정적인 물리적 손상 발생기준으로 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

1. NO₂ 농도에 따른 무염색직물, 염색직물의 광학적 손상(색차, 변퇴색등급)은 각각 NO₂ 10 ppm, 1 ppm 농도에서 시작되는 것으로 확인되었다. 또한, NO₂ 농도가 증가함에 따라 무염색직물은 색차 21.23, 변퇴색등급 1등급, 염색직물은 색차 49.64, 변퇴색등급 1등급의 손상이 나타났으며 재질별로는 견, 삼베, 면, 모시 순으로, 염색별로는 청색, 황색, 흑색, 적색, 무염색 순으로 광학적 손상을 크게 받는 것으로 나타났다.

2. NO₂ 농도에 따른 무염색직물, 염색직물의 화학적 손상은 10 ppm 농도에서 NO₃⁻ 농도의 급격한 증가와 100 ppm 농도에서 pH의 급격한 저하가 나타나는 것으로 확인되었다. NO₃⁻ 농도는 재질별로 삼베, 면, 모시, 견 순으로 염색별로 무염색, 황색, 적색, 청색, 흑색 순으로 증가하였고, pH는 재질별로 면, 견, 모시, 삼베 순으로, 염색별로 무염색, 청색, 적색, 황색, 흑색 순으로 저하되었다. 한편, NO₂ 100, 1000 ppm 농도에 노출된 무염색직물 견, 면, 모시, 삼베의 FT-IR 결과를 통해 IR영역 1700~1775 cm⁻¹에서 NO₂, NO₃⁻에 의한 산화로 인한 카르보닐그룹 C=O stretch의 증가와 IR영역 1310~1350 cm⁻¹에서 C-NO₂작용기 증가를 모든 무염색직물에서 확인할 수 있었다.

3. NO₂ 농도에 따른 무염색직물, 염색직물의 물리적 손

상(인장강도)은 모두 NO₂ 100 ppm 농도에서 급격히 감소하는 것으로 확인되었다. 또한, NO₂ 농도가 증가함에 따라 무염색직물의 인장강도는 N.T. 대비 삼베 8.3%, 모시 8.5%, 면 13.1%, 견 29.7%로 나타났고, 염색직물은 N.T. 대비 모시 5.4%, 삼베 11.2%, 면 14.9%, 견 36.6%로 나타나 모시, 삼베에서 가장 크게 감소하였다.

4. NO₂에 의한 전통직물의 광학적 손상은 1ppm/day, 화학적 손상은 10 ppm/day, 물리적 손상은 100 ppm/day로 확인되었다. 특히, 물리적 손상에 있어서 인장강도를 기준할 때, NO₃⁻농도(4600μg/100cm²/day 이상)와 pH(3.0 미만)의 조건을 참고할 필요가 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 2012년도 문화재청 국립문화재연구소 문화유산 융복합연구(R&D) 사업의 지원을 받아 이루어졌으며 행정적 및 재정적 지원에 깊이 감사한다.

REFERENCES

- Brimblecombe, P., Raychaudhuri, M., and Bowden, D., 2001, Surface reactions of deposited NO₂ in the museum environment. Indoor air quality in museum and historic properties, IAP 2001 Conference, 11-12.
- Conservation Science Division, 2011, Research on damage of cultural heritage by sulfur dioxide. National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 47. (in Korean with English abstract)
- Eric, M., and Marl, J., 2006, Conservation Science: Heritage Materials. RSC Publishing, Cambridge, 56, 81.
- Garry, T., 2005, The Museum Environment (2nd Ed.). Elsevier, Oxford, 151-153.
- Garside, P. and Wyeth, P., 2003, Identification of cellulose fibres by FTIR spectroscopy-thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. Studies in Conservation, 48, 269-275.
- Hatchfield, P.B., 2002, Pollutants in the museum environment. Archetype Publications, London, 20, 11-20, 32.
- Havermans, J., 2010, The dutch archival act and harmonisation. Indoor air quality in museums and archives, IAQ 2010 Conference, 37.

- Industry-University Cooperation Foundation of Hanyang University, 2007, Development of conservation system for protection of movable cultural properties. National Research Institute of Cultural Heritage, Dajeon, 146-151, 178-183. (in Korean with English abstract)
- Johanna, N., Francisco, V., Sigbritt, K. and Jonny, B., Tommy, I., 2010, The validation of artificial ageing method for silk textiles using markers for chemical and physical properties of seventeenth-century silk. *Studies in Conservation*, 55, 55-65.
- John, E., Yocom, P.E. and Alexander, R.S., 1980, A review of air pollutant damage to materials. U.S. Environmental Protection Agency, North carolina, 36-46.
- Kim, J.P. and Lee, J.J., 2003, Natural dyes in Korea. Seoul National University Press, Seoul, 58-59. (in Korean)
- Kim, M.N., Lim B.A., Shin, E.J. and Lee, S.M., 2012, Damage characteristics of Korean traditional textiles by sulfur dioxide. *Journal of Conservation Science*, 28, 321-328. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.S. and Han, S.H., 1996, The effects of NO₂ and SO₂ gas on the paper and the textile cultural properties. *Conservation Studies*, 17, 87-126. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.E. and Roh, H.S., 2006, Environmental measurements of gallery and storage rooms of the New National Museum of Korea. *Conservation Science in Museum*, 7, 75-87. (in Korean with English abstract)
- Ministry of Culture & Sports, 1996, A research on HVAC guideline of museum exhibition & storage room. Ministry of Culture & Sports, Seoul, 96-102. (in Korean)
- Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, 2012, Law No.458, nentilation equipment standard of multi-unit dwelling & publicly used facilities. Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, Seoul, Article 11(3-4). (in Korean)
- National Institute of Environmental Research, 2011, Annual report of air quality in Korea 2010. National Institute of Environmental Research, Incheon, 17-26. (in Korean)
- National Museum of Korea, 2012, website (www.museum.go.kr), Collection database. (in Korean)
- Pietro, G.D., Bluher, A. and Grossenbacher, G., 2010, Monitoring indoor air pollution in the stacks of the Swiss National Library. *Indoor Air Quality in Museums and archives, IAQ 2010 Conference*, 67.
- Saito, M., Goto, S. and Kashiwagi, M., 1996, Effect of the composition of NO₂ gas to the fading of plant dyes. *Scientific Papers on Japanese Antiques and Art Crafts*, 38, 1-9.
- Salmon, L.G. and Cass, G.R., 1993, The fading of artists' colorants by exposure to atmospheric nitric acid. *Studies in Conservation*, 38, 73-91.
- Salvin, V.S., 1963, Effect of air pollutants on dyed fabrics. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 13, 416-422, 455.
- Shao, J., Zheng, J., Liu, J. and Carr, C.M., 2005, Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectroscopy studies of silk fibroin. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1996-2004.
- Sky Blue Natural Dye Institute, 2009, Comprehension of natural dye. 34, 93, 108. (in Korean)
- The National Folk Musuem of Korea, 2012, website (www.nfm.go.kr), Data info. (in Korean)
- Whitemore, P.M. and Cass, G.R., 1989, The fading of artist's colorants by exposure to atmospheric nitrogen dioxide. *Studies in Conservation*, 34, 85-97.