

저산소 및 열처리법에 대한 문화재 재질 안정성 평가

장한결 | 백나연* | 강대일¹

한국전통문화대학교 기술과학대학 보존과학과, *한국전통문화대학교 문화유산융합대학원 수리복원학과

Material Stability Assessment of Low Oxygen and Heating Treatment

Han Gyeol Jang | Na Yeon Baek* | Dai Ill Kang¹

Department of Conservation Science, colleague of science and technology, Korean National University of Cultural Heritage, Buyeo, 323-812, Korea

*Department of Conservation & Restoration, Graduate School of Convergence Cultural Heritage, Korean National University of Cultural Heritage, Buyeo, 323-812, Korea

¹Corresponding author : conserva@nuch.ac.kr, +82-041-830-7361

초록 기존에 사용되던 Methyl bromide가 환경오염의 문제로 인해 규제대상이 되면서, 이를 대체할 친환경 방제처리 방법에 대한 필요성이 대두되었다. 따라서 식품분야 등에서 방제의 목적으로 사용되어온 저산소 및 열처리 기술을 문화재 생물피해 방제 분야에 적용하고자 한다. 저산소처리법은 질소가스 주입으로 공기 중의 산소농도를 낮추어, 열처리법은 가온 또는 냉각을 이용하여 충균을 치사시키는 방법이다. 본 연구에서는 목조건축물과 관련된 재질인 목재, 안료, 지류, 섬유 등에 저산소처리법과 열처리법을 적용하여 평가하였다. 저산소처리의 재질안정성 평가 결과 목재의 함수율이 약간 감소하였으나 자연회복력을 기대할 수 있을 정도인 것으로 확인되었으며 안료, 지류, 섬유의 색차 및 강도는 안정하였다. 열처리법 적용 시에는 안료의 박리현상이 관찰되었다. 저산소처리법과 재질에 안정한 온도조건에서의 열처리는 기존에 사용되어온 화학적 처리방법 문제의 대안으로서 충분히 고려 가능할 것으로 보인다.

중심어: 저산소처리, 고온처리, 냉각처리, 재질안정성

ABSTRACT Low oxygen treatment and heating treatment are used to prevent insects in the field of food science. These eco-friendly control methods can be applied to biological control technique in conservation treatment of organic cultural properties. To evaluate material stability, low-oxygen treatment and low oxygen treatment are applied to wood, pigment, paper and textile that are related to historical wooden buildings. As a result, wood moisture content declined after low oxygen treatment. But decline rate is a little, so it can be expected to turn back original state as time passes. And test result on pigment, paper, textile of chrominance and strength of test materials are stable. But after heating treatment, pigments are separated.

Key Words: low oxygen treatment, high temperature treatment, low temperature treatment, material stability

1. 서론

유기질 문화재를 손상시키는 생물학적 요인에는 크게 해충류와 미생물 등에 의한 손상이 있다. 곤충들은 종이, 섬유, 목재를 재질로 한 유기질 문화재를 먹이로 하며 서식한다. 따라서 옥외에 노출된 목조건축물은 특히 해충류 및 미생물 등에 의한 손상에 취약하다.

우리나라 목조문화재의 피해는 72%가 곤충에 의한 것으로 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 2000). 이 조사에 따르면 목조문화재의 피해는 주로 권연벌레(38%), 흰개미(14%), 넓적나무가루나무좀(10%), 송곳벌(10%)이 가해원인이다. 이러한 피해를 막기 위하여 우리나라를 비롯한 많은 국가에서 문화재 생물피해 방제용으로 Methyl Bromide와 Ethylene Oxide의 혼합가스를 광범위하게 사용해왔다. 그러나 Methyl bromide는 1987년 오존층을 파괴하는 물질에 관한 제 9회 몬트리올 국제회의에서 오존층 파괴물질로 판명되어 선진국은 2005년, 개도국은 2015년부터 검역 및 출하전의 처리 등 일부의 용도를 제외하고, 사용을 전면 금지하도록 체결되었다. 이와 함께 국내에서도 친환경성 살충살균처리기술을 도입하기 위한 국제정세에 발맞춰 화학약품을 사용하지 않는 새로운 방제처리에 대한 필요성이 대두되었다.

유럽은 1980년대부터 저산소 및 열처리기술을 이용하여 살충살균처리를 시행하고 있다(Figure 1,2). 미국과 캐나다, 독일, 영국 등지에서는 질소, 아르곤, 이산화탄소 등의 가스를 이용한 C.A.T(Controlled Atmosphere Treatment) 처리에 대한 연구를 수행해 왔다. 식물검역 소독기술은 일반적으로 환경조절열처리(CATTS; Controlled Atmosphere Thermal Treatment System)이라 불리우고 있으며, 이는 공기조성과 열처리를 융합한 해충방제기술인 저산소가온

처리를 의미한다. CATTS는 높은 농도의 이산화탄소와 낮은 농도의 산소 환경조건에서 특정 해충의 생존 한계에 해당하는 고온을 처리하면서 방제효과를 극대화하는 기술이다(Neven and Mitcham, 1996). 저산소 및 열처리법으로 국내 문화재 가해 해충군에 대한 시험 결과 해충은 모두 사멸이 가능하나 가온처리에서 일부 종을 제외하고는 생장 속도를 늦출 뿐 살균효과는 확인할 수 없었다(Lee *et al.*, 2012). 따라서 살충법으로는 모두 적용이 가능하나 살균처리 시에는 융합처리를 실시하여야 할 것으로 보인다.

농업·산업 및 식품분야에서 방제의 목적으로 사용되던 친환경 생물제어 방식인 저산소처리 및 열처리법은 국내 목조건축물에 적용한 사례가 아직 전무하다. 국외 사례 중 건축물 등에 적용한 저산소처리기술은 독일의 Gerhard Binker가 1995년에 실시한 사례가 있다. 카톨릭 교회건물을 밀폐하여 액상의 이산화탄소를 기화기를 통해 주입하였으며 $2.31 \times 100,000\text{m}^3$ 의 초대형 용적을 충전하기 위해 총 1000톤을 사용하여 6주간 실시하였다. 이 때 바닥층과 지하층이 주 누출요인이 되었다(The Getty Conservation Institute, 1998).

본 연구에서는 목조문화재의 생물 피해 방제 처리를 위해 최대한 재질에 영향을 미치지 않으면서 충균을 효율적으로 제어할 수 있는 저산소처리 및 열처리를 적용하였으며, 목조건축물을 구성하고 있는 다양한 재질에 대한 물성 변화 측정 및 안정성여부를 평가하였다. 이를 통해 친환경성 처리기술의 목조건축물에 대한 적용가능성을 탐색하고자 한다.



Figure 1. Low Oxygen Treatment (static).



Figure 2. Heating Treatment.

Table 1. Species, size and standard of samples.

	Species	Size	Assessment method
Wood	Pinus	30×3×3cm	Flexural strength maximum load Direction of tangent-radial
	Paulownia		
	Zelkova		
Paper	Jangpanji	1.5×13cm	Color difference Tensile strength
	Changhoji		
Textile	Hemp	3.8×15cm	Color difference Tensile strength
	Cotton		
	Silk		
Pigment	Iron Oxide Red	30×3×1cm	Color difference Observation of Surface
	Ultramarine Blue		
	Toluidine Red		
	Chromium Oxide Green		
	Iron Oxide Yellow		
	Titanium Dioxide R760		
Mud wall	Mud wall	3.5Ø×7cm	moisture content compressive strength

2. 연구방법

2.1. 실험 대상

국내에서 생물피해의 주 대상이 되는 목조건축물을 구성하고 있는 재질인 목재, 지류, 섬유, 안료, 토벽을 대상으로 저산소 및 열처리에 대한 안정성을 평가하였다.

국내 목조건축물의 대표수종 중 목재 3종(소나무·오동나무·느티나무)을 각 평가항목당 10개의 수량으로 준비하였으며, 목조건축물 내부 마감에 쓰이는 지류 2종(장판·지·창호지), 섬유 3종(견·삼베·면)을 조건별 10매씩 제작하였다. 단청에 사용되는 안료 7종(석간주·군청·주홍·하엽·황토·지당·호분)을 각 조건당 3개, 화벽층에 해당되는 정벌바름층의 배합비율(색흙:모래=1:1)에 따라 제작한 토벽을 실험 조건당 10개씩 실험 대상으로 선정하였다(Table 1).

2.2. 실험 조건

2.2.1. 저산소처리법

저산소처리를 위하여 1m³용량의 밀폐형 챔버를 제작하여 사용하였다. 질소 주입 방법인 고정(Static)방식 및 이동

Table 2. Condition of Low Oxygen Treatment and Heating Treatment.

		Condition	
		Oxygen Concentration	7days
Low Oxygen Treatment		below 0.1%	
Heating Treatment	High Temperature Treatment	45℃	15h
		55℃	10h
		65℃	5h
	Low Temperature Treatment	-20℃	15h
		-30℃	10h
		-80℃	5h

(Dynamic)방식 중 일반적으로 소규모 처리에 사용하는 고정방식으로 실험을 진행하였다. 진공상태(-0.04PMa)에서 1기압에 도달할 때까지 질소가스 주입을 반복하여 챔버 내부 산소농도를 0.1% 미만으로 유지하였으며 흰개미 등 문화재 가해 해충의 저산소처리 적용 시 사멸 시간을 고려하여 7일간 적용하였다.

2.2.2. 열처리법

가온처리는 처리 대상의 건조를 방지하면서 약 55~60℃

Table 3. Flexural strength and maximum load of wood in treatment conditions.

Wood	Condition	Control Group	Low Oxygen Treatment	High Temperature Treatment			Low Temperature Treatment		
				45°C	55°C	65°C	-20°C	-30°C	-80°C
Pinus	Maximum load (kgf)	4094.7	3735.8	5050.5	5394.9	5692.1	3890.5	3934.3	3978.1
	Flexural strength (N/mm ²)	54.6	49.8	67.3	71.9	75.9	51.9	52.5	53.0
Paulownia	Maximum load (kgf)	2298.5	2182.6	2823.1	2350.8	1955.9	2336.8	2290.3	2244.2
	Flexural strength (N/mm ²)	30.6	29.1	37.6	33.5	26.1	31.2	30.7	29.9
Zelkova	Maximum load (kgf)	6333.2	5816.0	6930.8	7073.2	7286.9	7367.1	6824.3	6011.3
	Flexural strength (N/mm ²)	84.4	77.5	92.4	94.3	97.2	65.5	72.8	80.2

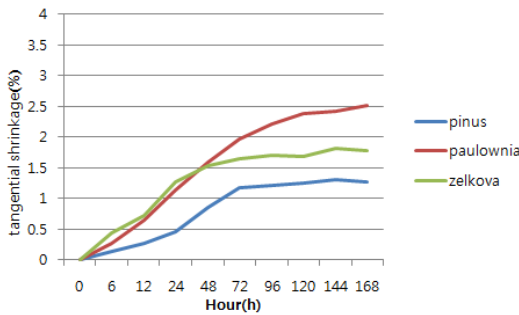


Figure 3. Direction of tangent on low oxygen treatment.

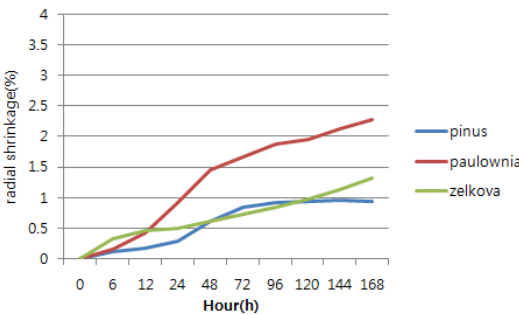


Figure 4. Direction of radial on low oxygen treatment.

로 처리하는 살충살균법이다. 국제식물보호협약(IPPC; International Plant Protection Convention)에서 제시한 목재포장재 관련 국제기준(ISPM No. 15; International Standard For Phytosanitary Measures No. 15)에 따라 열처리하는 목재 전체의 온도가 최소 56°C로 30분간 지속되는 조건에서

할 것으로 되어있다. 따라서 본 실험에서는 항온항습기 (TH-ME-100, JEIOTECH) 내에서 기준범위인 55°C와 ±10°C의 범위에 속하는 45°C, 65°C 조건으로 평가하였다.

냉각처리는 문화재 해충을 냉각처리를 이용해 살충하는 조건에 대한 연구(Strang, 1992) 등 실험 결과에 따라 일반적인 처리온도는 -30~-20°C로 실시된다. 본 실험에서는 초저온냉동고(OPR-84CE, OPERON) 내에서 미생물의 동결건조에 사용되는 온도까지 포함하여 -20°C, -30°C, -80°C의 조건에서 실험을 진행하였다(Table 2).

2.3. 평가항목

저산소 및 열처리 후 목재 내 함유량변화에 따른 강도(KS F 2208-목재의 휨 시험방법) 측정과 처리 시간에 따른 수축률과 함수율 변화를 측정하였으며, 지류와 섬유유의 색차와 인장강도(KS M 1924-종이 및 판지 인장특성 측정)에 대한 평가를 진행하였다. 또한 안료의 처리 전후 도막박리현상 관찰 및 박리평가(KS M ISO 2409- 도료의 밀착성 시험방법)를 실시하였으며, 토벽에 대하여 흙의 함수비 변화와 일축압축강도(KS F 2314-흙의 일축압축시험)를 평가하였다.

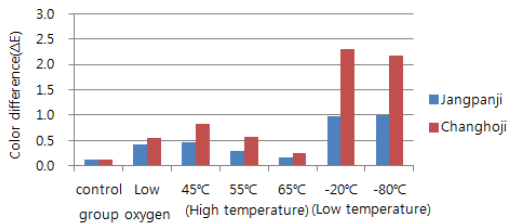
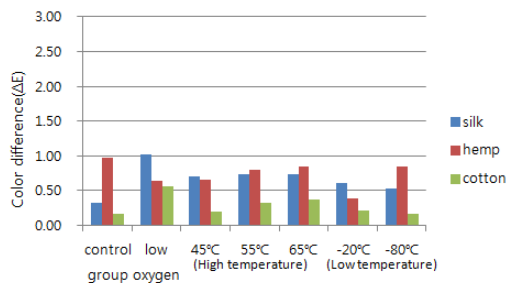
3. 결과

3.1. 목재 시편

저산소처리를 7일 동안 적용한 후 목재의 휨강도는 감소하는 경향을 보였으나 대체로 대조군과 비슷한 결과를

Table 4. Tensile strength of korean paper in treatment conditions(gf).

Paper	Condition	Treatment Conditions							
		Control Group	Low Oxygen Treatment	High Temperature Treatment			Low Temperature Treatment		
				45°C	55°C	65°C	-20°C	-30°C	-80°C
Jangpanji		7433.6	7516.9	7636.2	7749.9	8162.4	6948.7	7482.4	7799.6
Changhoji		4893	5428	5482	5188.4	4601.5	4917.3	4592.1	4218.8

**Figure 5.** Color difference of paper.**Figure 6.** Color difference of textile.

나타냈으며 이 변화량은 목재의 구조적 문제를 가져올 정도는 아닌 것으로 보인다. 목재의 함수율과 수축률의 변화 폭을 관찰한 결과 처리 시간이 길어질수록 점차 변화하는 경향을 보였다. 처리 72시간 이후부터는 함수율의 변화속도가 점차 줄어들었으며, 7일 후 함수율은 1%내외로 감소하고 수축률은 1~2.5%내외로 변화하였다(Figure 3,4). 이러한 변화는 일반목재만을 대상으로 할 경우는 문제가 없으나 채색된 목판 등에서는 안료의 박락 가능성이 있을 수 있으므로 고려해볼 필요가 있다.

가온처리 후 처리조건인 온도가 증가하고 시간이 짧아질수록 소나무와 느티나무의 강도는 점차 크게 나타났으며 오동나무는 이와 반대로 온도가 낮을수록 강도가 커지는 경향이 나타났다. 저산소처리와 냉각처리에 비하여 가온처리는 소나무의 휨강도가 최대 21.3N/mm²까지 차이가

발생하였으며 45°C(15시간)의 조건에서 목재의 휨강도가 대조군에 비하여 가장 적은 변화량을 보였다. 냉각처리 후에도 가온처리와 비슷한 양상으로 처리조건인 온도가 낮아지고 시간이 짧아질수록 소나무와 느티나무의 강도는 증가하고 오동나무는 감소하는 경향이 나타났다. 냉각처리 조건 중 -80°C(5시간)에서 대조군과 비교하였을 때 가장 적은 폭의 변화량을 보였으며 소나무와 오동나무의 경우 각 온도조건 별 휨강도의 변화폭이 크지 않았다(Table 3).

3.2. 지류 시편

저산소 및 열처리 적용 후 지류의 색차를 관찰한 결과 육안으로 감지될 정도의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다. 저산소처리 후 창호지와 장판지 모두에서 $\Delta E < 0.5$ 로 나타나 매우 근소한 차이를 보이고 있으며 가온처리 적용 시 $\Delta E < 1$, 냉각처리 적용 시 $1 < \Delta E < 2$ 의 색차로 근소한 차이를 나타내었다. 평량이 큰 장판지가 창호지에 비하여 색차가 작았다(Figure 5).

지류의 인장강도 시험 결과 대조군과 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다. 저산소처리 후 창호지와 장판지의 강도는 대조군보다 약 500gf 이하의 최대하중이 증가하였으며 냉각처리 후 각 -20°C로 처리된 장판지와 -80°C의 조건에 노출된 창호지에서 최대하중이 약 500gf 감소하였다(Table 4).

3.3. 섬유 시편

저산소 및 열처리를 거친 섬유의 색차는 모든 조건에서 $\Delta E < 1$ 로 나타나 근소한 차이를 보이고 있다(Figure 6). 이 중에서도 면의 색차가 가장 근소하였으며 견과 삼베 또한 색변화에 안정하였다.

각 처리 조건에 대하여 섬유의 인장강도 시험을 실시한 결과, 대조군과 비교하여 경향성을 보이지 않는 근사값을 나타내고 있음을 확인하였다.

Table 5. Color difference of Dan-cheong pigment in condition treatments.

Pigment	Condition	Control Group	Low Oxygen Treatment	High Temperature Treatment			Low Temperature Treatment		
				45°C	55°C	65°C	-20°C	-30°C	-80°C
Iron oxide red	glue	○	○	○	○	○	◎	○	○
	acrylic emulsion	○	○	○	○	○	●	○	○
Cobalt blue	glue	○	◎	○	○	○	●	◎	○
	acrylic emulsion	○	○	○	○	○	●	◎	○
Toluidine red	glue	○	○	○	◎	○	◎	○	○
	acrylic emulsion	○	○	○	○	○	●	○	○
Iron oxide yellow	glue	○	○	○	○	◎	◎	○	◎
	acrylic emulsion	○	○	○	○	◎	◎	○	○
Chromium oxide green	glue	○	◎	○	○	○	◎	○	○
	acrylic emulsion	○	○	○	○	○	●	○	○
Titanium dioxide	glue	○	○	○	○	○	●	○	○
	acrylic emulsion	○	○	○	○	○	◎	○	○
Oyster shell white	glue	○	◎	○	○	○	●	●	◎
	acrylic emulsion	○	○	○	○	○	◎	○	○

○ : Very slight difference ($\Delta E < 1$) ◎ : Discern in eyes ($1 \leq \Delta E < 3$) ● : Significant difference ($3 \leq \Delta E$)

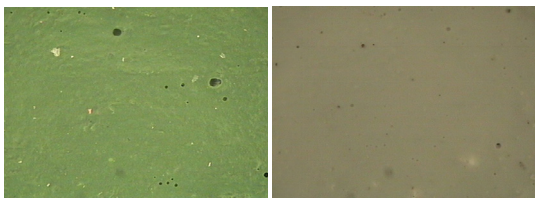


Figure 7. Chromium oxide green(L), Titanium dioxide(R) in control group($\times 100$).

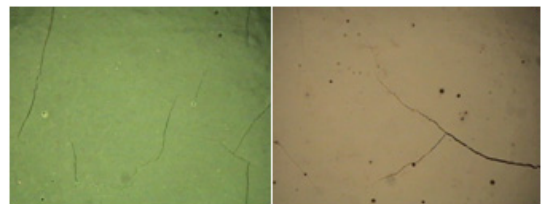


Figure 9. Chromium oxide green(L), Titanium dioxide(R) in 65°C($\times 100$).

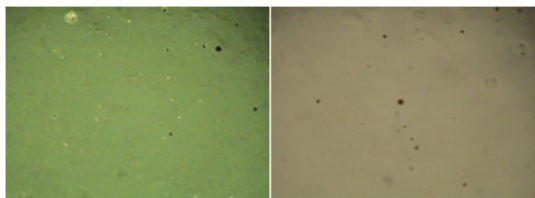


Figure 8. Chromium oxide green(L), Titanium dioxide(R) in low oxygen treatment($\times 100$).

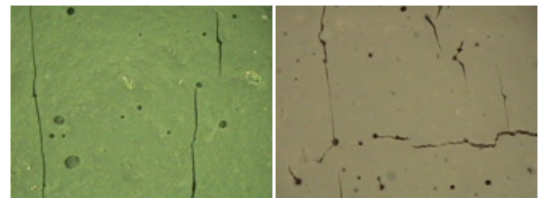


Figure 10. Chromium oxide green(L), Titanium dioxide(R) in -80°C($\times 100$).

3.4. 안료 시편

안료의 저산소처리 후 색도변화 및 표면관찰 결과, 아교를 교착제로 사용한 양청·하엽·호분에 대하여 감지가 가능한 근소한 차이를 보이고 이 외 안료에서는 색차 $\Delta E < 1$ 으로 거의 변색이 발생하지 않았으며, 표면의 균열 또한 관찰되지 않았다(Table 5).

냉각처리 조건 중 -20°C (15시간)처리 후 모든 안료는 $1.9 < \Delta E < 7.4$ 의 색차를 나타냄으로서 변색이 발생하였다. 더 낮은 온도인 -30°C (10시간), -80°C (5시간)의 냉각처리 조건에서는 양청과 호분에서 감지 가능할 정도($\Delta E > 1.5$)의 색차를 보였을 뿐 이외는 변화가 나타나지 않았다. 냉각처리 후 표면관찰 결과 -30°C (10시간) 처리조건에서 호분과 석간주를 제외한 모든 시편에서 균열이 발생하였으며 $-80^{\circ}\text{C} > -30^{\circ}\text{C} > 20^{\circ}\text{C}$ 순으로 박리도가 나타났다. 가온처리 시 안료의 색차는 $\Delta E < 1.7$ 정도로 나타나 근소한 차이를 보였으며 55°C 이상의 조건에서는 주홍, 황토, 하엽, 지당에서 표면의 균열이 관찰되었다(Figure 7,8,9,10).

3.5. 토벽 시편

저산소 처리 전·후 공시체의 함수비와 압축강도를 측정 결과 저산소 처리 후 공시체의 평균 함수비가 약 3% 감소하였으며 압축강도는 약 40kPa 증가한 것을 확인하였다(Figure 11). 실제 문화재에 적용될 경우 함수비의 변화에 대하여 유의해야 할 것으로 보인다.

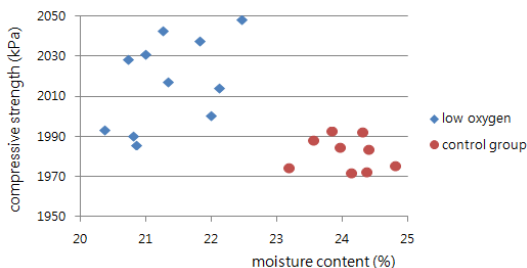


Figure 11. moisture content and compressive strength of mud wall test piece.

4. 고찰 및 결론

기존 문화재 생물방제에 광범위하게 적용되어온 Methyl bromide와 Ethylene oxide를 비롯한 훈증약제는 경제적이고 뛰어난 살충 및 살균효과가 있으나 일부 문화재 재질에

영향을 주는 것으로 나타났으며, 훈증처리를 대체할 약제를 사용하지 않는 방법에 대한 재질안정성 실험 또한 필요하였다(Kang, 2009). 이러한 방법의 일환으로 문화재에 대한 멸균처리를 위한 방사선 조사는 매우 효과적인 것으로 확인되었다(Choi *et al.*, 2010).

본 연구에서는 인체와 환경에 무해한 친환경적 생물방제처리 방법으로서 저산소 및 열처리법의 문화재 적용가능성을 평가하였다. 목재의 경우 열처리에 비하여 저산소처리 시편이 대조군과 가장 유사한 변화정도를 보였으며 지류는 저온을 제외한 나머지 조건에서 큰 변화는 없었다. 또한 섬유는 모든 조건에 대체적으로 안정한 편이었으며 안료의 경우 열처리과정에서 균열이 발생하였다.

평가 결과 저산소처리 후 목재, 지류, 섬유 등의 재질들은 비교적 안정하였다. 다만 가해 해충을 사멸시키기 위해 요구되는 처리시간이 길기 때문에 이 기간 동안 질소에 의한 습도변화를 조절할 수 있다면 재질에 무해한 친환경 살충처리기술로서 충분히 적용이 가능할 것이다. 열처리방법은 65°C 와 같은 고온의 경우 재질의 물성에 영향을 줄 우려가 있으며, 비교적 낮은 온도인 45°C 의 온도에서는 긴 처리시간이 요구되어 재질의 안정성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이와 같은 양상은 저온처리의 경우에도 유사하게 나타났다. 재질에 큰 변화가 없는 고온에서 저산소처리와 병행하거나 다른 친환경적 방제처리방법과의 융합처리를 통해 처리시간을 단축하고 살충·살균력이 증가하는 효과를 가져올 수 있는 기술을 향후 개발함으로써, 비공해적이고 안정성과 타당성을 인정받는 생물피해 방제기술의 효과적인 대안으로 제시될 수 있을 것으로 보인다.

본 실험에서는 목조문화재의 대표적 재질에 대한 저산소와 열처리에 따른 재질안정성을 평가하였다. 환경에 영향을 미치지 않는 이러한 물리적 방법은 권연벌레·흰개미와 같은 문화재 가해 해충에는 효과를 발휘하는 대신 살균까지의 완벽한 제어는 한계를 보이고 있으나, 재질에 비교적 안정하며 기존에 사용되어온 화학적 처리방법 문제의 대안으로서 충분히 고려가능하다. 향후 문화재의 친환경적 살충·살균 처리기술을 개발하기 위한 적용 가능성과 처리기술을 위한 더욱 다양한 재질과 조건에 대한 추가적인 연구를 통해 친환경적 방제처리의 적용 범위를 확장할 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소의 지원을 받아 2011 친환

경 유기질 문화재 생물방제처리기술 개발(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Choi J.I., Yoon M.C., Chung Y.J., Kang D.I., Kim G.H., and Lee J.W., 2010, Effect of gamma radiation on the microbial growth and mechanical properties of korean traditional paper, *Journal of conservation science*, Vol.26, No.4, 377-383. (in Korean with English abstract)
- Kang D.I., 2009, The stability appraisalment on cultural property material with the replacing fumigation gas of methyl bromide, *Journal of conservation science*, Vol.25, No.3, 283-291. (in Korean with English abstract)
- Lee K.S., Jeong S.Y., and Chung Y.J., 2000, Pest control management for preservation of wooden cultural properties, *Conservation studies* 21, 6-55. (in Korean)
- Lee M.Y., Kim S.H., Kim D.W., and Chung Y.J., 2012, Biocide effect of low oxygen and temperature treatment, *The 35th Conference of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage*, 31-32. (in Korean)
- Strang T.J.K., 1992, A review of published temperatures for the control of pest insects in museums, *Society for the Preservation of Natural History Collections*.
- The Getty Conservation Institute, 1998, *Inert Gases in the Control of Museum Insect Pests*, The Getty Conservation Institute.
-