

이산화질소(NO₂)가 구리(Cu)계통 안료에 미치는 영향

김지원 | 이화수 | 이한형* | 김명남** | 강대일¹

한국전통문화대학교 보존과학과, *한국전통문화대학교 전통기술소재은행
**국립문화재연구소 보존과학연구실

Effect to the Copper System Pigments by the Nitrogen Dioxide(NO₂) Gas

Ji Won Kim | Hwa Soo Lee | Han Hyeong Lee* | Myoung Nam Kim** | Dai Ill Kang¹

Department of Conservation Science, Korea National University of Cultural Heritage

*Traditional Technique and Material Bank, Korea National University of Cultural Heritage

**Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage

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

초록 석록(Malachite)과 석청(Azurite)은 대표적인 구리계통 안료이며, 고대부터 벽화에 널리 사용되어왔다. 사찰 등의 벽화는 외부환경에 노출되어 있으므로 대기가스의 영향으로 인해 채색층 손상이 발생할 수 있다. 본 연구에서는 대기가스가 토벽화에 채색된 석록과 석청에 미치는 영향을 파악하기 위하여 의사시편을 제작하고 대기가스(NO₂, CO₂, SO₂)에 의한 물질변화 양상을 분석하였다. 실험 결과, 석록과 석청은 CO₂와 SO₂환경에서 눈에 띄는 변화를 나타내지 않았으나 NO₂환경에서는 큰 변화를 보였다. 특히 NO₂의 농도가 높아질수록 안료층의 박락현상이 두드러졌으며, 주사전자현미경 상에서는 안료입자에 기공이 형성되면서 더 작은 입자로 부스러지는 현상이 함께 관찰되었다. 또한 NO₂환경에 노출시킨 석록의 경우에는 XRD분석에서 새로운 화합물(Rouaite : dicopper(nitrate(V)) trihydroxide, Cu₂(NO₃)(OH)₃)이 동정되어 NO₂가스가 석록과 석청에 대하여 화학적 변화를 동반한 박락 및 변색 현상을 일으킨다는 사실을 확인할 수 있었다.

중심어: 안료, 석록, 석청, 벽화, 대기가스, 이산화질소(NO₂)

ABSTRACT Malachite and Azurite are the typical copper system pigments which used the mural paintings since ancient times. The mural painting is at risk for damages of the painting layer by atmosphere gas because it is exposed at external environment. In this study, it did experiment about an effect to Malachite and Azurite by environmental pollution gas(NO₂, CO₂, SO₂) then analysis and estimate about test for pieces using mural painting colored that two pigments. As a result, Malachite and Azurite were changed on NO₂ but not changed CO₂ and SO₂. Especially as the concentration of NO₂ is increased, exfoliation of the pigment layer weave remarkably formed pores on the pigment particles on SEM, the phenomenon to be pieces were observed together with smaller particles. In the case of Malachite that were exposed to NO₂ gas, new compounds(Rouaite : dicopper (nitrate(V)) trihydroxide, Cu₂(NO₃)(OH)₃) was appeared by XRD analysis. Therefore, there had been able to verify the fact that the cause exfoliation and discoloration phenomena accompanied by chemical changes for Malachite and Azurite.

Key Words: Pigment, Malachite, Azurite, Mural Painting, Atmosphere Gas, Nitrogen Dioxide(NO₂)

1. 서론

안료의 퇴색과 박락은 빛, 빗물, 대기물질 등에 의한 다양한 물리화학적 요인에 의해 나타난다. 근래에는 대기 중 오염물질이 증가하면서 대기오염물질에 의한 영향에 관심이 모아지고 있다. 대표적인 대기오염물질들로는 CO₂, SO₂, N₂O, NO₂ 등(Kang, 2005)이 있으며, 이들 물질들은 벽화의 대표적인 손상원인으로 지적되고 있다.

지금까지 유물에 대한 대기오염물질의 영향연구는 금속, 석조, 지류 및 식물 등 다양한 재질에 대하여 수행되어 왔으며, 최근에는 납(Pb)계통 안료에 대한 연구도 진행된 바 있다(Kim *et al.*, 2013; Kim, 2013). 한편, 구리(Cu)계통 안료에 대해서는 온-습도에 의한 영향이나 촉진 내후성 실험이 수행된 바 있으나(Park, 2011), 대기오염물질에 의한 영향연구는 미비하다. 그러나 구리계통 안료 중 석록과 석청은 황 화합물에 의해서 영향을 받을 수 있으며, 수분을 차단할 수 있는 보호막이 없는 상태에서 오염된 공기와 접촉할 경우 손상이 야기될 수 있는 물질로 보고되어 있다(A. H. Church, 1915). 따라서 본 연구에서는 동양에서 고대로부터 사용되어온 대표적인 구리계통 안료인 석록과 석청이 대기오염물질과 접촉가능성이 상대적으로 높은 사찰 등의 벽화에 적용되었을 경우에 어떠한 영향을 받을 수 있는지 확인하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 토벽에 채색된 석록(Malachite)과 석청(Azurite)이 대기오염물질(CO₂, SO₂, NO₂)에 의해 어떠한

Table 1. Condition for the kinds of environmental pollution gas.

Gas	CO ₂	SO ₂	NO ₂
Density	9000ppm	100ppm	100ppm
Temperature	25±2℃	25±2℃	25±2℃
Humidity	50±5%	50±5%	50±5%
Gas Flow	155(ml/min)	75(ml/min)	75(ml/min)
Ventilation	1/hr	1/hr	1/hr
Time	98h	98h	98h

영향을 받는지 확인하고자 토벽 의사시편을 제작하고, 오염가스를 이용한 노출시험을 통하여 채색층의 변색, 박락 및 안료입자와 화합물의 변화를 광학현미경, 주사전자현미경(SEM) 및 X선회절분석(XRD)을 통하여 연구하였다.

2.1. 시편 제작

본 실험에서는 토벽체에 채색된 구리계통 석채안료(석록; Malachite, Cu₂(CO₃)₂(OH)₂, 석청; Azurite, Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)에 대한 대기가스의 영향을 확인하기 위해 토벽화 의사시편을 제작하였다. 의사시편은 가스의 영향을 시험할 수 있는 실험장비에 장착이 용이하도록 합판(150*70*4.8mm) 위에 토벽을 형성하였으며, 토벽은 일반적인 사찰 벽화의 토벽 마감층에 해당하는 구성으로 제작하였다. 일반적으로 사찰 토벽의 마감층은 점토를 포함한 흙, 모래, 도박풀 등의 혼합물로 제작한다고 보고되고 있다(Lee and Han, 2014). 본 연구에서는 점토(시판 옹기토)와 모래(강 모래 0.5~1.5mm), 도박풀(건조도박 30g을 증류수 2L에 넣어 1시간 추출 후 증류수로 2배 희석), 수비된 황토(금강 인근 토양을 수비하여 2mm 이상의 입자 제거 후 사용)를 각각 3:6:3:1의 비율로 배합하여 토벽마감층을 구성하였다. 채색에 사용된 안료는 시판(가일전통안료)되는 석록(#9), 석청(#9)이며, 아교는 일본 봉황 막대아교(2%)를 사용하여 3회에 걸쳐 채색하였다.

2.2. 가스부식실험

대기오염가스에 의한 영향은 가스부식시험기(GS-UV, Suga, Japan)를 이용하여 시험하였다. 대기오염가스는 CO₂, SO₂, NO₂로 선정하였으며, 먼저 고농도 환경에서 시

Table 2. Condition for stepped density scale of NO₂.

Density	0.1ppm	1ppm	10ppm	100ppm
Temperature	25±2℃	25±2℃	25±2℃	25±2℃
Humidity	50±5%	50±5%	50±5%	50±5%
Gas Flow	75 (ml/min)	75 (ml/min)	75 (ml/min)	75 (ml/min)
Ventilation	1/hr	1/hr	1/hr	1/hr
Time	26h	26h	26h	26h

험하여 변화의 발생여부를 확인한 후, 변화가 확인된 가스에 대하여 농도에 따른 영향을 평가하였다. 실험이 진행되는 동안 시험기 내부의 가스 농도 유지 여부는 매 3시간마다 가스 검지관을 이용하여 확인하였다. 가스부식시험의 조건은 한국산업규격 ‘KS D ISO 7384:1986 - 인공대기에서의 부식시험 - 일반적 요구사항 시험법’을 참고하여 설정하였다. 대조 시험편(control)은 온·습도가 일정하게 제어되는 실내(23℃, 55%)에서 같은 시간 동안 방치하면서 측정과 분석을 수행하였다. 종류별 가스 실험과 NO₂농도별 실험의 조건은 Table 1, 2와 같다.

2.3. 분석

대기오염가스에 의한 안료의 변화는 색상 변화, 채색층 표면 상태변화, 안료 입자 형태 변화, 물질 변화 등을 분석하여 확인하였다. 색상의 변화는 대기오염가스 노출 전과 후의 색도를 분광색차계(SP-62, X-rite 社, USA)를 사용하여 분석하였다. 측정은 실험 전·후 동일지점에 대하여 3회 측정하고 평균하였다. 변색 여부의 판단은 NBS 표준 색차 기준¹⁾에서 명시하고 있는 '감지할 수 있을 정도($\Delta E =$

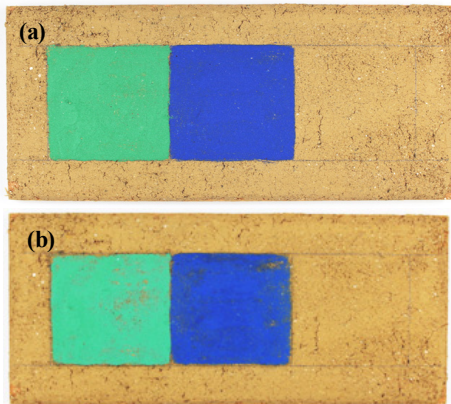


Figure 1. Color change because of NO₂ gas (A) Specimen before NO₂ gas corrosion (B) Specimen after NO₂ gas corrosion.

1) NBS (National Bureau of Standards) Color Difference

$\Delta E(L^* a^* b^*)$	Grade
0~0.5	Trace
0.5~1.5	Slightly
1.5~3.0	Noticeable
3.0~6.0	Appreciable
6.0~12.0	Considerably(Much)
12.0~	Extremely(Very Much)

1.5~3.0)'의 수준을 기준으로 판단하였다.

시험 전·후 안료입자의 형태변화는 광학현미경(Optical Microscopy, DE/MZ-12, Leica, Germany, 관찰 배율 ×50, ×500)과 주사전자현미경(SEM, JSM-6400, JEOL, Japan, 20kV, WD 20mm, spot size 32~34)을 이용하여 관찰하였다. 또한 시험 전·후 물질변화는 X선회절분석기(XRD, EMPYREAN, PANalytical B.V, Netherlands)를 사용하였으며, 얻어진 X선스펙트럼에 대하여 매칭프로그램(X'Pert HighScore Plus)을 이용하여 ICDD 데이터와 비교함으로써

Table 3. Result of Macroscopy on the kinds of atmosphere pollution gas.

Gas	Pigment	Before	After
CO ₂	Malachite		
	Azurite		
SO ₂	Malachite		
	Azurite		
NO ₂	Malachite		
	Azurite		

씨 결정물질 동정을 수행하였다.

3. 연구 결과

3.1. 대기가스 종류 별 부식시험 결과

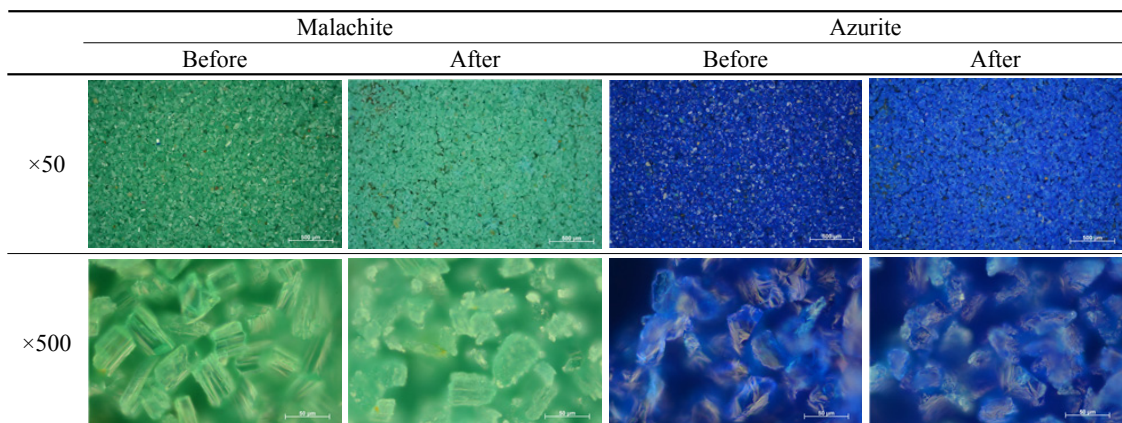
3.1.1. 육안 관찰

대기오염가스에 노출시킨 시험편에 대한 육안관찰결과 CO₂ 및 SO₂에 노출시킨 시험편에서는 석록과 석청 모두 채색면에서 뚜렷한 변화를 관찰하기 어려웠다. 반면, NO₂에 노출시킨 시험편에서는 석록과 석청 모두에서 심각한 분상

Table 4. Chromaticity change of Specimen preparation on the kinds of pollution gas.

Gas	Pigments	Color Difference(ΔE)
Control	Malachite	0.3
	Azurite	0.9
	Base	0.3
CO ₂	Malachite	0.1
	Azurite	0.3
	Base	0.5
SO ₂	Malachite	0.2
	Azurite	1.1
	Base	1.1
NO ₂	Malachite	5.7
	Azurite	3.7
	Base	1.0

Table 5. Result of microscopy on NO₂ gas corrosion test.



박락으로 안료가 다량 유실되어 토벽이 드러나는 현상이 관찰된다(Figure 1, Table 3).

3.1.2. 색도 측정

시험 전·후 안료의 색차에 대한 측정값은 Table 4와 같다. CO₂와 SO₂에 노출시킨 시험편에서는 석록과 석청 모두 색차 값(ΔE)이 1.5 이하로 매우 근소한 차이를 보인 반면 NO₂에 노출시킨 시험편에서는 색차 값(ΔE)이 3~6으로 ‘감지할 수 있을 정도’의 큰 변화를 나타내었다. 이러한 변화는 육안으로 확인된 결과와 일치하는 것으로, NO₂에 노출시킨 시험편에서 나타나는 큰 색차는 안료의 박락에 의해 토벽 노출됨에 따라 나타난 결과로 판단된다. 한편 안료가 채색되지 않은 흙 바탕면인 Base의 색차 값(ΔE)은 세 종류의 가스에서 큰 차이를 보이지 않았다.

3.1.3. 현미경 관찰

채색층 안료의 미시적인 변화를 확인하기 위하여 광학 현미경을 관찰한 결과, NO₂에 노출시킨 시험편에서 입자들이 부스러지는 현상이 관찰되었다. NO₂가스에 노출 전 안료입자들은 결정 모양이 선명하고 모서리가 뚜렷했으나, NO₂가스에 노출시킨 후에는 결정의 모서리가 마치 녹은 것처럼 뭉툭해진 형상이 관찰되었다(Table 5). 한편, CO₂와 SO₂에 노출시킨 시험편에는 시험 전과 후에 큰 변화를 확인할 수 없었다.

3.2. NO₂ 농도 별 부식실험 결과

세 가지 종류의 대기가스 부식실험을 실시한 결과, NO₂

에서 두드러진 변화가 나타났다. 이에 NO₂ 가스의 농도에 대한 영향을 확인하기 위하여 농도별 가스부식시험을 실시하였다.

3.2.1. 색도 평가

농도별 NO₂ 가스에 노출시킨 시험편의 실험 전·후 색차 값(ΔE)은 Figure 2와 같다. 대조군(control)과 10ppm 이하의 NO₂에 노출시킨 시험편의 색변화는 ΔE가 1.0 미만으로 매우 미미하였다. 반면 100ppm에서는 1.5이상의 큰 색변화를 타내어 농도에 따른 반응속도의 영향이 크게 나타남을 확인 할 수 있었다.

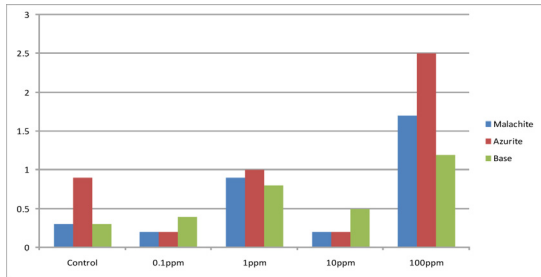


Figure 2. Chromaticity change of Specimen preparation on NO₂ gas corrosion test.

Table 6. Microscopy of Specimen preparation for density of NO₂ gas.

Scale	Density	Malachite	Azurite
×500	Control		
	0.1ppm		
×500	1ppm		
	10ppm		
	100ppm		

3.2.2. 현미경 관찰

채색층 안료의 미시적인 변화를 확인하기 위하여 광학 현미경을 관찰한 결과, NO₂ 1ppm까지는 가스부식 실험 후 석록과 석청 모두 뚜렷한 변화를 보이지는 않았으나, 10ppm에서는 석록의 입자형태에서 약간의 변화가 감지되었다. NO₂ 10ppm에 노출시킨 석록에서는 시험 전 시편에서는 관찰되지 않았던 보다 밝은 색의 작은 입자들이 관찰되었다. 100ppm에서는 석록과 석청 모두에서 입자들이 부서지고, 뭉푼해진 현상이 관찰되었다(Table 6).

3.2.3. 주사전자현미경 관찰

보다 정밀한 관찰을 위하여 주사전자현미경을 이용한 안료입자 관찰을 수행하였다. NO₂ 농도 1ppm까지는 석록과 석청 모두 입자의 형태에 있어 뚜렷한 변화를 나타내지 않았으나, 석록의 경우 10ppm에 노출시킨 시편에서 작은

Table 7. Result of SEM of Specimen preparation on density of NO₂ gas.

Density	Malachite	Azurite
Control		
0.1ppm		
1ppm		
10ppm		
100ppm		

입자들이 다소 증가된 현상보이며, 100ppm에서는 두 안료 모두 입자의 모서리가 뭉툭해지고 표면에 많은 균열과 기공이 관찰되는 등 크게 변화된 현상을 나타내었다(Table 7).

3.2.4. XRD 분석

대기오염가스 노출 전·후의 안료에 대한 화합물 변화를 확인하기 위하여 X선회절분석(XRD)을 수행한 결과, NO₂ 가스 100ppm에 노출시킨 석록시편에서 malachite와 함께 rouaite(dicopper nitrate(V) trihydroxide, Cu₂(NO₃)(OH)₃)가 동정되었다. 석청의 경우에는 NO₂가스 100ppm에 노출시킨 시편에서 노출 전보다 회절 피크의 강도(intensity)가 낮아진 것을 확인할 수 있었다(Figure 3, Figure 4).

4. 고찰

기존의 납(Pb)계통 안료인 연단에 미치는 대기가스의

영향 연구에서 NO₂는 가장 큰 변색을 보였고, SO₂는 부분 변색을 보였다(Kim, 2013). 구리(Cu)계통 석채안료인 석록(Malachite, Cu₂(CO₃)₂(OH)₂)과 석청(Azurite, Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)을 사용한 본 연구에서 역시 가장 큰 변화를 보인 것은 NO₂였으며 변화정도를 육안과 현미경 상으로 확인할 수 있었다. NO₂ 농도를 조절(Control, 0.1ppm, 1ppm, 10ppm, 100ppm)한 시험결과에서는 1ppm 이하의 조건에서 석록과 석청 모두 큰 변화를 나타내지 않았으며, 석록의 경우 10ppm에서부터 안료입자들이 부스러지는 미약한 변화가 감지되었고, 100ppm 조건에서는 두 안료 모두 색도와 입자형태 및 결정구조에서 큰 변화를 나타내었다. 이것은 두 안료 모두 NO₂에 취약하다는 것을 보여준다. 특히 석록의 경우 NO₂ 100ppm에 노출시킨 시험편에서 Rouaite라는 새로운 물질이 생성된 것을 확인할 수 있었는데, Rouaite의 색상은 석록과 비슷한 녹색으로 육안 상으로 변화를 감지하기는 어렵지만, 이는 기존의 석록 결정이

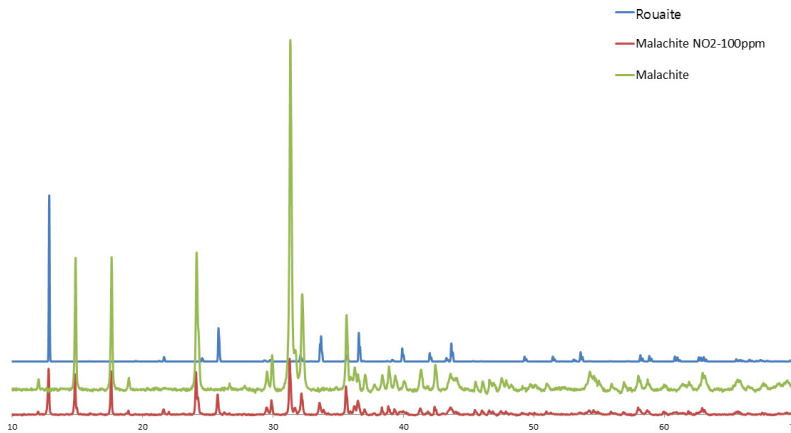


Figure 3. Corroded Malachite, Malachite and rouaite peak.

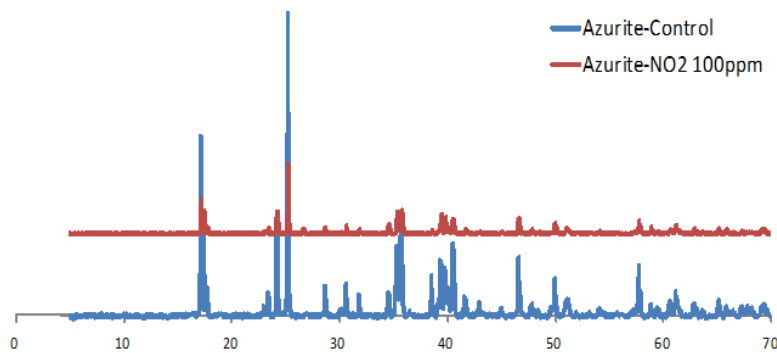


Figure 4. Corroded Azurite and Azurite peak.

붕괴되며 새롭게 형성되기 때문에 안료 입자의 미분화를 통한 변색(백색화)과 안료층의 분상박락을 야기할 수 있다(육안관찰 Table 3). 이러한 경우 육안 상으로 물질변화를 감지할 수 없기 때문에 심각한 손상이 진행되고 있는 것을 인지하지 못하고 방치할 우려가 있어 위험성에 대한 인식이 더욱 필요하다. 한편, 석청의 경우에는 X선회절분석에서 새롭게 생성된 물질이 동정되지는 않았지만, X선회절 피크의 강도가 현저히 감소한 것으로 보아 결정의 붕괴가 진행되고 있음을 알 수 있으며, 이는 주사전자현미경 상에서 관찰된 입자형태의 변화로도 확인 된다. 따라서 석청 또한 석록과 마찬가지로 NO₂가스에 의한 손상에 주의를 기울여야 한다. 한편, CO₂(9000ppm)와 SO₂(100ppm)를 사용한 가스 부식 실험에서는 육안 상으로나 현미경 상으로 뚜렷한 변화를 확인하기 어려웠다. 이에 대해서는 향후 보다 고농도에서 장시간 노출시키는 실험을 통하여 이들 가스의 영향을 확인하는 것이 필요하겠으나, 본 연구의 결과로 볼 때, 그 영향의 정도는 NO₂에 비하여 상당히 적은 것을 알 수 있다.

5. 결론

고대로부터 사용되어온 대표적인 구리계통 안료인 석록과 석청이 대기오염물질에 의하여 어떠한 영향을 받을 수 있는지 확인하고자 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 석록과 석청은 세 종류의 대기오염물질(CO₂, SO₂, NO₂) 중에서 NO₂에 의하여 가장 큰 영향을 받으며, 이러한 영향의 정도는 NO₂가스의 농도에 비례하여 증가한다.
2. NO₂ 가스에 의하여 석록과 석청의 안료입자는 붕괴되고 석록의 경우에는 새로운 생성물Rouaite; dicopper(nitrate(V) trihydroxide, Cu₂(NO₃)(OH)₃)이 형성된다. 또한 석록과 석청의 안료입자가 붕괴되는 현상은 안료층의 분상박락과 깊이 관계되는 것으로 판단된다.
3. 한편, NO₂ 가스에 의한 석록과 석청의 색변화는 주로

안료의 박락에 따른 토벽체의 노출에 의한 것으로 실제 안료의 현저한 색변화를 감지하기 어렵다. 따라서 손상의 심각성을 인지하기 어렵기 때문에 이에 대처할 수 있는 진단 기술의 개발이 필요하다.

본 실험에서 적용된 10-100ppm 농도는 일반적인 대기 조건은 아니다. 그러나 최근 대기오염 현상이 증가하고 벽화는 외부환경에 지속적으로 노출되므로, 본 연구결과가 장기적 보존측면에서 구리계통 안료의 손상을 예측하고 평가할 수 있는 기초 자료로 활용될 수 있기를 기대한다.

REFERENCES

- Kang D.I. 2005, Environment of conservation science, Korea National University of Cultural Heritage, p.66. (in Korean)
- Kim M.N., Lim B.A., Kim S.J., Lee S.M., 2012, Damage Characteristics of Korean Traditional Textiles by Nitrogen Dioxide (NO₂) Concentrations, Heritage vol 46, p.177. (in Korean with English abstract)
- Kim M.J., 2013, Discoloration of lead red by the environmental influence, pp.15-16. (in Korean with English abstract)
- Park S.H., 2011, The effect of mineral pigments on the materials used for background, Department of Conservation of Cultural Properties Graduate School of Culture and Arts, Myoungji University. (in Korean with English abstract)
- Lee H.S., Han K.S., 2014, Study on the Manufacturing Technology of Ancient Mural Tomb in Korea, Korea National University of Cultural Heritage vol.14. (in Korean with English abstract)
- A. H. Church, Chemistry of Paints and Painting, 222, 1915, Seeley, Service Co. Ltd. London.