

열화 처리에 의한 목재 보존제의 목조문화재 적용성 평가 연구

A Study on the Applicability of Wood Preservatives to Wooden Cultural Properties by Aging Treatment

이정민*, 김영희, 원서영, 김명남, 박지희 국립문화재연구원 복원기술연구실

Jeung-Min Lee*, Young Hee Kim, Seo Young Won, Myoung Nam Kim, Ji Hee Park

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

Received March 23, 2022 Revised April 20, 2022 Accepted April 21, 2022

*Corresponding author

E-mail: ljm4527@korea.kr Phone: +82-42-860-9487

Journal of Conservation Science 2022;38(3):180-191

https://doi.org/10.12654/JCS.2022. 38.3.01

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초록 목조문화재의 대부분은 외부 환경에 그대로 노출되어 있어 위치와 크기에 의해 보존에 관련하여 많은 어려움을 가지고 있다. 그중 흰개미나 곰팡이에 의해 발생하는 생물학적 피해는 큰 비용과 시간을 소모하게 한다. 생물학적 피해를 예방하기 위해 목재 보존제를 처리하는 방식을 선택하여 사용한다. 목재 보존제를 선별하여 최악의 환경조건인 온도는 60±3℃, 습도는 55±5%, 광량은 0.35 W/m²로 열화 처리를 하여 화학적 변화를 분석하였다. 열화 과정을 통해 색차변화에서는 Control 군에 비하여 목재 보존제 처리에서 그 변화량이 감소하는 것을 확인하였다. 목재 보존제의 열화 과정에서 함유된 유효성분 함량을 측정한 결과에서도 비교 대상인 Wood Keeper A에 비해 Gori22와 Bondex Preserve Ⅲ가 유효성분 합량이 높은 것을 확인하였다. 실험을 통해 목재 보존제가 열화 과정에서 목재 시편의 변화에 영향을 주는 정도와 유효성분의 함량을 측정하여 유효 기간 및 처리 기간을 예측할 수 있다. 추후 다양한 목재 보존제를 갖추어 선택적으로 환경이나 지형 및 기간에 맞추어 목재 보존제를 선정하는 데 주요 평가 요인이될 가능성을 제시하였다.

중심어 목조문화재, 목재 보존제, 열화 처리, 흰개미

ABSTRACT Wooden cultural heritage are exposed to the external environment as they and there are many difficulties in conservation due to their location and size. Among them, biological damage caused by termites or mold consumes a lot of money and time. Select and use wood preservatives to prevent biological damage: Wood preservatives were selected and the worst environmental conditions, temperature 60±3°C, humidity 55±5%, and light intensity of 0.35 W/m², were subjected to aging treatment to analyze chemical changes. Through the deterioration process, it was confirmed that the change in color difference decreased in the wood preservative treatment compared to the Control group. As a result of measuring the content of the active ingredient contained in the deterioration process of the wood preservative, it was confirmed that the active ingredient content of Gori22 and Bondex Preserve II was higher than that of the comparative Wood Keeper A. Through experiments, the shelf life and treatment period can be predicted by measuring the extent to which wood preservatives affect the change of wood specimens during the deterioration process and the content of active ingredients. In conclusion, various wood preservatives were prepared, and the possibility of selectively selecting wood preservatives according to the environment, topography and period was presented as a major evaluation factor.

Key Words Wooden cultural heritage, Wood preservative, Aging treatment, Termite

1. 서 론

문화재의 구성성분에 따라 목재로 구성되어 있는 목조 문화재 중 목재 건축물은 크기에 비례하여 환경적인 영향 이나 생물학적인 영향으로 보존 및 보관하는 관점에서 어 려움을 가지고 있다(Lee *et al.*, 2021). 특히, 생물학적 피해 의 경우에는 직접적으로나 간접적으로 피해를 확인하였을 때 이미 많은 피해를 주고 있는 상황으로 구조적으로 나 안전적으로 위험을 초래하는 상황을 일으킬 수 있다 (Seo et al., 2015). 생물학적 피해를 입은 목조문화재를 보수하기 위해서는 큰 비용과 시간이 필요하며 피해 정도에따라 기하급수적으로 증가하는 양상을 보여주고 있다(Im

et al., 2021).

이러한 생물학적인 피해의 주된 원인으로는 흰개미, 딱정벌레 및 벌목이 있으며 그중 대표적인 흰개미는 한 건물에만 한정적으로 피해를 유발하는 것이 아니라 토양이나 목재 건축물 구조를 통해 여러 건물로 이동하면서 피해를 증가시키고 있다(Lee et al., 2001). 흰개미에 의한 생물 피해를 예방하기 위해서는 여러 가지 방안이 실행되고 있으며 그중 토양에 방제약제를 처리하는 토양처리제처리와 목조문화재 자체에 목재 보존제 처리하거나 훈증소독하는 방식을 진행하고 있다(Choi and Kang, 2015).

목재 건축물에 사용되어 오던 목재 보존제는 방미, 방충, 방부 효과를 가지고 있으며 인체에 해가 없는 성분으로 구성되어 사용할 수 있지만 목조문화재에 대해서는 추가적인 분석을 통해 허가된 제품이 한정되어 있다(Yoon et al., 2021). 문화재의 특성상 약품 및 화학 성분을 처리하는 경우 다른 재질에 대한 안정성 평가를 통해 변화가 없음을 확인하여야 한다(Jang et al., 2014).

여러 가지 방식으로 생물 피해를 예방하며 사용되는 방제약제나 목재 보존제는 화학제품 안전법에 따라 목재 보존제 및 살충제의 경우 신고하여 승인되는 경우에만 사 용할 수 있으며 토양처리제나 훈증제는 농촌진흥청에서 농약관리법으로 관리하고 있다(Chae, 2019). 2012년부터 2019년 사이 목조문화재에서 사용되고 있는 제품으로는 목재 보존제 1종, 토양처리제 5종, 군체 제거 시스템 2종, 훈증제 2종이 있다. 제품별로 목재 보존제는 3-Iodo-2propynyl butyl carbamate(IPBC)와 Etofenprox이 유효성분 으로 구성되어 있으며, 토양처리제의 경우에는 Dinotefuran, Propiconazole, Alkyl benzene sulfonate(ABS), Bifenthrin, Fipronil 및 Thiamethoxam으로 구성되어 있다. 군체 제거 시 스템에서 사용되는 유효성분으로는 Fipronil, Hexaflumuron 이 포함되어 있으며, 훈증 소독의 경우에는 Methyl bromide 와 Ethylene oxide가 사용되고 있다(Chung et al., 2015; Im et al., 2019).

현재 목조문화재를 대상으로 사용되고 있는 목재 보존 제의 유효성분은 IPBC, Chlorpyrifos, Etofenprox가 함유되어 있으며, 일반적인 목재 건축물에 사용되는 목재 보존 제의 경우 IPBC, Propiconazole, Cypermethrin, Tebuconazole이 유효성분으로 구성되어 있다. 목조문화재와 일반적인 목재 건축물에 사용되는 목재 보존제의 유효성분인 IPBC는 페인트 및 코팅, 목재 방부제, 화장품산업에 이용되고 있다.

목조문화재에만 사용되는 제품의 유효성분인 Chlorpyrifos 는 유기인산염 살충제로 농업, 주거 및 산업 환경 살충제 로 사용되고 있으며 Etofenprox의 경우에는 Pyrethroid계 살충제로 농업, 원예, 임업에 사용되는 유효성분이다 (Boukouvala and Kavallieratos, 2022; Huang *et al.*, 2020; Lee and Lee, 2014).

일반적으로 목재 건축물에 사용되는 목재 보존제의 유효성분인 Propiconazole과 Tebuconazole은 Triazole 계열 살균제로 주로 농업용 살균제로 이용되며, Cypermethrin의 경우에는 상업용 농업 응용 분야에 사용되는 살충제로 Pyrethroid계 살충제로 이용되고 있다(Cui et al., 2018; Hua et al., 2015; Schultz and Nicholas, 2002).

위의 내용을 바탕으로 목조문화재에 사용되고 있는 목재 보존제와 일반적으로 사용이 되는 목재 건축물에 쓰인목재 보존제를 선별하여 유효성분을 분석하고 인공적인열화 처리를 통해 유효성분의 잔존량 변화 및 목재에 색차 변화를 비교·분석하여 목조문화재에 사용이 가능한제품의 가능성을 확인하였다. 따라서 목재 보존제 간의비교·분석을 통해 목 조문화재에 사용이 가능한 목재 보존제의 타당성을 확인하고 여러 목재 보존제 제품을 바탕으로 목조문화재의 상황에 맞게 처리할 수 있는 다양성을 갖추기 위해 주요 비교요인으로 분석하는 방향성을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구재료

본 연구에서 사용한 목재 시편은 KS 규격 목재의 제재 치수(KS F 1519:2020)에 맞추어 치수는 14 cm × 6.8 cm × 1 cm 크기로 함수율은 13% 미만의 옹이가 없으며 질량이 비슷한 소나무 육송의 변재 부분을 사용하였다. 오차를 최소화하기 위해 목재 보존제 처리 면에 대패질을 하여 외관상 질감이 동일하게 하였으며 비슷한 색상을 선택하여 목재 시편으로 사용하였다. 목재 보존제 유효성분 물질인 IPBC, Chlorpyrifos, Propiconazole, Tebuconazole, Permethrin, Cypermethrin, Etofenprox는 SIGMA-Aldrich에서 Standard 순도의 약품으로 구매하였다. 목재 보존제를 선별하기 위해 기존에 목조문화재에 사용되는 제품과 시중에 판매되는 일반적인 목재 건축물에 사용되는 목재 보존제를 선별하였으며 유용성과 수용성을 비교하기 위해 각각 2종씩 총 4종의 목재 보존제를 선별하였다.

실험에 사용한 목재 보존제 제품은 Wood Keeper A(한 켐, Korea), Gori22(Dyrup, Denmark), Bondex Preserve III (Denmark), Zaps(팜클, Korea)를 구매하여 MSDS를 통해 물품의 구성성분과 GC-MS를 통해 분석된 성분을 비교 분석하였으며 그 외 다른 모든 시약 및 용매의 경우 95%

이상의 순도를 가지는 약품으로 사용하였다.

2.2. 연구방법

2.2.1. 목재 보존제의 목재 시편 시료 처리

목재 보존제를 목재 시편에 처리하는 방법으로 KS 규격 목재의 시험방법 통칙(KS F 2201:2016) 및 목재 보존제 (KS M 1701:2018)를 바탕으로 실시하였다. 목재 보존제 처리는 한 시료당 3개의 목재 시편에 처리하고 이를 3회 반복하여 9개의 목재 시편에 처리하였다. 목재 보존제 처리하는 방법으로는 문화재 표준시방서의 지시에 따라 1 m²당 1 L 기준으로 24시간 간격으로 자연 건조 상태에서 3회 도포한 후 5일간 자연 상태에서 건조시켜 실험하였다.

2.2.2. 인공 폭로시험 처리

목재 보존제 처리한 목재 시편을 인공 폭로시험 방법을 통해 열화 처리를 하였다. 인공 폭로시험 방법으로는 KS 규격으로 지정된 광원에 의한 폭로시험 방법으로 도료와 바니시-실험실 광원에 의한 폭로 시험방법 대 제2부제는-아크램프 방법(KS M ISO 16474-2:2013)을 바탕으로실제로 자연환경 상태의 태양광 또는 유리를 통해 여과되는 태양광으로 물질의 내후성에 영향을 주는 조건을 재현하기 위한 방법으로 시험처리 기간에 수분이 존재하는 상태에서 사용되었다. 사용된 기기로는 미국 ATLAS사에서제조된 Model Ci4000으로 Xenon Wearher-Ometer를 이용하였다. 시험은 목재 시편의 주위 온도는 60±3℃, 습도는55±5%, 광량은 0.35 W/m²의 환경조건하에서 설정하였으며 120분을 1주기로 102분 동안은 물 분사 없이 자외선파장영역 340 nm의 파장으로 시편을 조사하였다.

시험 기간은 200시간으로 1일, 2일, 3일, 5일, 7일, 10일 순으로 시료를 채취하였다. 인공 폭로를 통해 1일당 1.5개월로 조작하여 총 10일 동안 15개월 정도의 내후조작을 실시하였으며 Control 대조군과 목재 보존제 2종류를 나누어 Control-1과 Wood Keeper A와 Gori22를 함께 처리하였으며 Control-2와 Bondex Preserves III, Zaps를 함께 처리하였다.

2.2.3. 목재 보존제 처리 시 재질 안정성 평가 실험

목재 보존제 처리한 시편에 대한 재질 안정성 평가를 위해 표면 변화와 색차 측정을 실시하였다. 먼저 목재 보존제 처리한 시편에 대한 표면에서의 변화를 확인하기 위해 각 단계별로 스캔을 실시하였다. 먼저, 3개의 목재 시편을 한 세트로 실시하여 인공 폭로 기간에 따라 변화를 확인하였으며 Control을 기준으로 인공 폭로 기간에 대조

군의 변화와 목재 보존제의 종류와 처리 단계 간의 변화를 나누어 확인하였다. 목재 보존제 처리 시편을 인공 폭로 후 색차 변화를 기간별 차이를 두고 확인하였다. 색차측정은 3개의 목재 시편에서 동일한 위치를 선정하여 측정하였으며, 목재 보존제 처리 전과 후, 인공 폭로 후 색차 변화를 측정하기 위해 사용한 기기로는 Minolta(JPN) 사의 CM-2600d를 이용하여 측정하였다.

2.2.4. 목재 보존제의 지속력 평가 실험

목재 보존제 4종에 대한 지속력 평가를 실험하기 위해 목재 보존제 처리 시편의 인공 폭로 후 유효성분 추출법 으로는 KS 규격인 방부 목재의 보존제 침윤도 및 보유량 측정 방법(KS F 2155:2018)을 선정하였다. 실험을 위해 목 재 보존제를 처리한 목재 시편의 최상단 표면층을 자동대 패를 통해 0.5∼1.0 mm 정도 채집하여 분석 시료로 사용 하였다. 분석 시료에 포함되어 있는 목재 보존제의 유효 성분을 추출하기 위해 시료 무게 대비 0.5 g당 10 ml의 메탄올을 첨가하여 캡을 닫은 후 55℃ 가열된 초음파 추 출기에 넣어 추출을 한다.

추출하는 동안 30분 간격으로 30초간 섞어 주면서 3시간 동안 초음파 추출기를 통해 추출 후 실온에 냉각하고 0.45 µm 테프론 필터를 통해 여과한 다음 GC-MS 분석을 실시하였다. GC-MS 분석은 질량 분석기(Mass Spectrometer 5973 inert, Agilent Technologies, USA), 가스크로마토그래 프(Gas Chromatography, 6890N, Agilent Technologies, USA), 자동시료주입기(Autosampler 7683b Serise, Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. GC-MS 분석 조건으로는 다음 Table 1과 같이 설정하여 실시하였다.

Table 1. Condition of GC-MS analysis

Column	HP-5MS, 30 m × 250 μm × 0.25 μm					
Gas flow	1 ml/min (He)					
	Temp. (°C)	Rate (℃/min)	Hold Time (min)			
GC oven	40	20	0			
	200	10	0			
	310	0	6			
MS	Scan mode 50~550 amu					

3. 결 과

3.1. 목재 보존제 재질안정성 평가 실험

3.1.1. 목재 보존제 처리 시편의 인공 폭로 후 스캔사진 결과 목재 보존제를 처리한 시편에 대하여 인공 폭로를 통 해 열화 처리 후 변화를 스캔사진으로 비교분석하였다. 인공 폭로 기기로 2번 나누어 실시하였으며 각각 Control 과 Wood Keeper A 그리고 Gori22를 함께 실시하였으며, Control-1과 Bondex Preserve III 그리고 Zaps로 나누어 실 시하였다. 목재 보존제를 처리하기 전 스캔사진과 목재 보존제를 처리한 후의 스캔사진 및 0~10일 간격으로 인

Table 2. Wood preservative treatment scanned photo changes (Control, Wood Keeper A, Gori22).

	Co	ntrol		Wood keeper	A		Gori22	
Days	Before treatment	Aging treatment	Before treatment	After treatment	Aging treatment	Before treatment	After treatment	Aging treatment
0								
1				MAJULO			7 9/ V	
2		Kg HA	W// // // // // // // // // // // // //				H Y Y	
3			MAN	MAN		1/1/1/2		
5	1			19 B R	A B X			
7	W AN	F 70				<u>E</u>		
10	V V	VY	SIE KI	3/19/13/1			338/11/92	B. 7/1-3)

Table 3. Wood preservative treatment scanned photo changes (Control-1, Bondex Preserve Ⅲ, Zaps).

	Con	trol-1	Bo	ndex preserve	II		Zaps	
Days	Before treatment	Aging treatment	Before treatment	After treatment	Aging treatment	Before treatment	After treatment	Aging treatment
0				-				
1								
2		Valle hall						
3	- 22		9	S				
5						Manual I		
7	<u> </u>							
10			-		_			

공 폭로 후의 스캔사진을 촬영하였다(Tables 2, 3).

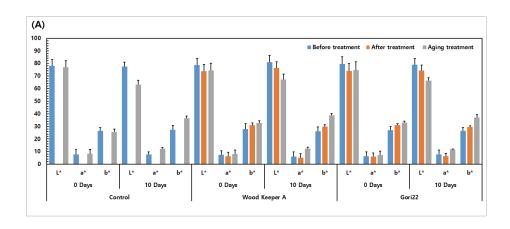
먼저, Control과 Control-1의 경우 목재 시편의 스캔사진 변화가 인공 폭로 기간이 증가할수록 색변화가 뚜렷하게 보이며 열화로 인해 목재 시편의 색이 점점 진해지는 경향을 확인하였다. 목재 보존제를 처리한 경우에는 목재보존제의 색으로 인하여 처리 후 색의 변화가 있는 것을확인하였으며 4종의 목재 보존제 중에서는 Bondex Preserve III와 Zaps 처리에서 색의 변화가 미비하였다. 그러나 Wood Keeper A와 Gori22의 경우에는 처리 시 표면이 어두워지는 변화를 확인하였다. 10일간의 인공 폭로로인한 열화 처리 과정에서는 Control 그룹에 비해 목재 보존제를 처리한 그룹에서 표면에 대한 열화과정의 색변화에 보호가 되는 점을 확인하였다.

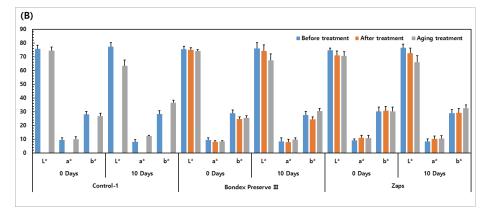
그중에서 10일 열화 처리한 결과를 바탕으로 확인한 결과에서는 Wood Keeper A와 Gori22 그룹에 비하여 Bondex Preserve III와 Zaps에서 열화에 의한 변화에 목재 시편을 보호하는 것을 확인하였다.

3.1.2. 목재 보존제 처리 시 인공 폭로 후 색차변화 결과

목재 보존제 처리한 목재 시편을 인공 폭로 후 색차변화를 알아보기 위해 색차계를 이용하여 측정하였다. 각각의 시료당 3개의 목재 시편을 한 세트로 3번 반복하여 총 9번의 색차를 측정하였다. 색차계를 통해 색차지수로 각각 L*(명도지수), a*(색상), b*(채도)로 3개의 목재 시편을 측정하여 평균값을 나타내었으며 그 수치를 비교하여 목재 보존제의 처리 전과 후 및 인공 폭로 후 색차변화를 확인하였다(Figure 1).

대조군 그룹인 Control, Control-1의 경우 인공 폭로를 통한 열화 처리 후 색차변화를 확인한 결과에서는 명도지수는 감소하고 색상과 채도는 증가함을 보였으며 그 수치는 열화 처리 기간이 증가할수록 그 격차가 증가하는 것을 확인하였다. 목재 보존제 처리와 열화 처리과정의 색차 변화를 확인한 결과에서는 Wood Keeper A와 Gori22의경우 목재 보존제 처리 후 색차 측정결과 명도지수와 색상은 감소하는 반면 채도는 증가하는 경향을 보였으며,





열화 처리 과정 후 색차 측정결과 명도지수는 시간이 증가할수록 감소하는 반면 색상과 채도가 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

Bondex Preserve Ⅲ는 처리 시 명도지수, 색상 및 채도 수치가 감소하는 경향을 보이며 열화 처리 과정 후 명도 지수는 감소하나 색상과 채도 수치는 증가하는 것을 확인 하였다. Zaps의 경우에는 명도지수는 감소하고 색상과 채도가 증가하는 것을 확인하였고 열화과정에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 열화 처리 기간에 따른 색차 변화의수치를 비교한 결과 Wood Keeper A나 Gori22에 비하여 Bondex Preserve Ⅲ와 Zaps를 처리한 목재 시편에서 변화량이 감소하는 것을 확인하였다. 위의 색차 수치를 이용하여 색차변화를 다각도의 방향으로 알아보는 색차지수 △ E 값을 나타내어 수치에 따른 색차의 정도를 구분하였다 (Jeong et al., 2015). 먼저 색차지수인 △ E 값을 나타내는 공식으로는 다음과 같으며(Figure 2), △ E 값을 비교하여 색차간의 변화를 확인하였다(Table 4).

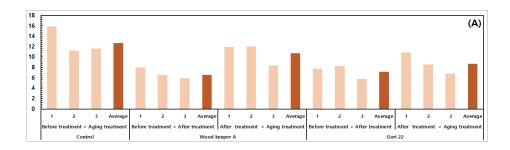
$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Figure 2. Color difference index measurement. L_1^* , a_1^* , and b_1^* are the values of the color spectra before wood preservative treatment and L_2^* , a_2^* , and b_2^* are the values of the color spectra after wood preservative treatment or deterioration treatment.

색차지수를 측정하여 각각의 변화량을 확인한 결과 Control, Control-1의 경우 거의 6~12 사이에서 수치가 나왔으며 평균적으로도 12의 수치에 가까운 값을 나타내었다. Wood Keeper A와 Gori22는 목재 보존제 처리과정에서 6에 가까운 색차지수 수치를 확인하였으며 인공 폭로에 의한 열화 처리 과정에서 평균적으로 8~10의 수치를 나타내는 것을 확인하여 비교적 높은 색차지수를 확인하였다(Figure 3A). 다음은 Bondex Preserve III와 Zaps의 경우 목재 보존제 처리에 의한 색차변화는 평균적으로 4이하의 색차지수를 측정하였고, 열화 처리 과정에서도 색의변화에 목재 보존제가 보호하는 역할로 인해 비교적 6~8의 수치로 안정적인 것을 확인하였다(Figure 3B). 결과적으로 Wood Keeper A와 Gori22보다는 Bondex Preserve III와 Zaps가 열화 처리에 의한 색변화에서는 안정적으로 작용하고 있음을 확인하였다(Figure 3).

Table 4. Evaluation criteria of overall color change ΔE

No.	Range of ΔE	Rate of color difference
1	0~0.5	Very slight difference
2	$0.5 \sim 1.5$	Slight difference
3	$1.5 \sim 3.0$	Discern in eyes
4	3.0~6.0	Significant difference
5	$6.0 \sim 12.0$	Very significant difference
6	≥ 12.0	Different colors



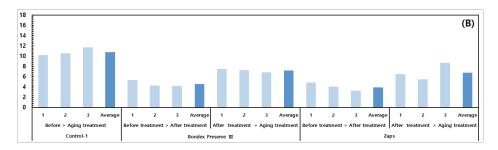


Figure 3. Measurement result of color difference (ΔE) change for deterioration treatment of wood specimen treated with wood preservative (A: Control, Wood Keeper A, Gori22, B: Control-1, Bondex Preserve \mathbb{I} , Zaps).

3.2. 목재 보존제의 지속력 평가 실험

3.2.1. 표준물질을 이용한 검량선 작성 결과

목재 보존제 유효성분 7종을 표준물질로 구매하여 표준원액 농도 $50\sim1000$ ng/ μ 으로 희석하여 GC-MS 분석을 통해 검량선을 작성하였다. 각 농도별 용량 $1~\mu$ 를 분석한

결과 표준물질 농도별 피크 면적으로 그래프 작성 시 선형의 추세선을 가지는 그래프를 확인하였다(Figures 4, 5). 유효성분을 정량 분석한 결과 추세선에 대하여 결정계수가 0.98~0.99 사이로 분포함으로 추정하는 선형의 방정식 모형의 정확도가 높은 것을 확인하였다(Table 5).

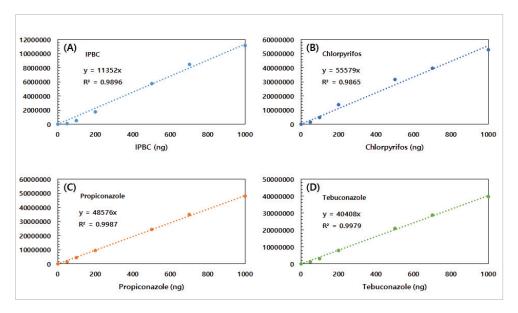


Figure 4. Calibration curve graph of wood preservative active ingredient (A: IPBC, B: Chlorpyrifos, C: Propiconazole, D: Tebuconazole).

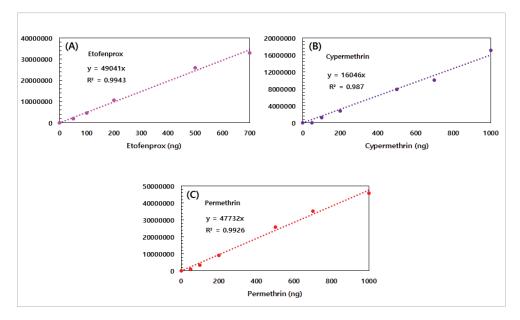


Figure 5. Calibration curve graph of wood preservative active ingredient (A: Etofenprox, B: Cypermethrin, C: Permethrin).

Compound	Calibration curve equation (y)	Coefficient of determination (R ²)		
IPBC	y = 11352x	0.9896		
Chlorpyrifos	y = 55579x	0.9865		
Propiconazole	y = 48576x	0.9987		
Tebuconazole	y = 40408x	0.9979		
Etofenprox	y = 49041x	0.9943		
Cypermethrin	y = 16046x	0.987		
Permethrin	y = 47732x	0.9926		

3.2.2. 목재 보존제 유효성분 함량 측정

실험에서 사용한 목재 보존제 유효성분 함량을 측정하기 위해 각각의 목재 보존제를 GC-MS 분석을 통해 유효성분을 확인하였으며, 각각의 검량선 분석을 통해 검출되는 시간대와 비교하여 교차 검증을 실시하였다. 결과적으로 Wood Keeper A에서는 IPBC, Chlorpytifos, Etofenprox가검출되었으며 Gori22의 경우에는 IPBC, Propiconazole, Tebuconazole, Cypermethrin이 검출되었고 Bondex Preserve III는 Propiconazole, Tebuconazole, Cypermethrin이 검출되었고

고 Zaps의 경우에는 IPBC가 검출되었다.

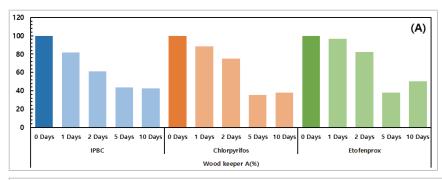
3.2.3. 목재 보존제 처리한 목재 시편의 열화 처리 시간에 따른 유효성분 함량 측정

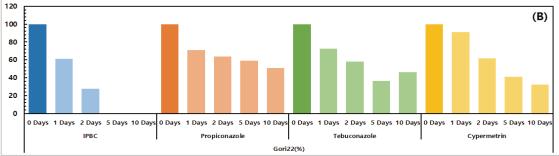
목재 보존제를 처리한 목재 시편의 열화 처리 시간에 따른 유효성분 잔존량을 확인하기 위해 KS 규격인 방부목재의 보존제 침윤도 및 보유량 측정 방법(KS F 2155: 2018)을 바탕으로 추출 후 GC-MS분석을 통해 잔존량을 측정하였다. 분석을 통해 검출된 유효성분의 잔존량은 검량선 측정으로 얻어진 검량선 방정식을 이용하여 함량을 산출하였다(Table 6).

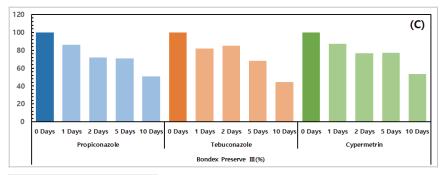
정량분석을 바탕으로 목재 보존제의 함량을 측정한 결과 대체적으로 열화 처리 시간에 따라 감소하는 것을 확인하였으며 유효성분별 감소량을 백분율을 통해 확인하였다(Figure 6). Wood Keeper A의 경우 열화 처리 2일 이후부터는 대부분의 유효성분이 기존 함량에 비해 50% 이하로 감소하였으며 Gori22는 기존의 함량에 비해 50% 이하로 감소하는 일수가 IPBC를 제외하고는 3~5일 정도를 유지하였다. 다음 Bondex Preserve III는 대부분의 유효성분이 열화 처리 기간이 7~10일까지 거의 50% 정도의 함량을 유지하였으며 Zaps의 유효성분인 IPBC는 열화 처리 기간 2일 이후 급격하게 감소하였다.

Table 6. Result of quantitative analysis of active ingredients in the process of deterioration treatment of wood preservatives

			Wood Keeper	A (ng)			
Compound	0 Days	1 Days	2 Days	3 Days	5 Days	7 Days	10 Days
IPBC	165.10	143.53	101.71	69.29	73.35	73.19	72.75
Chlorpyrifos	420.67	395.48	345.06	144.85	142.62	122.24	158.04
Etofenprox	64.96	69.64	57.19	26.39	23.66	25.42	30.08
			Gori22 (ng)			
Compound	0 Days	1 Days	2 Days	3 Days	5 Days	7 Days	10 Days
IPBC	52.93	40.27	23.28	11.45	-	-	-
Propiconazole	246.58	154.20	164.65	177.15	145.93	126.31	107.71
Tebuconazole	48.71	35.02	27.64	25.50	17.73	18.79	23.11
Cypermethrin	198.26	190.86	137.21	91.21	74.62	90.03	56.15
		В	ondex Preserv	⁄e I (ng)			
Compound	0 Days	1 Days	2 Days	3 Days	5 Days	7 Days	10 Days
Propiconazole	129.73	110.60	93.12	81.97	90.54	75.35	65.97
Tebuconazole	47.78	39.14	40.50	30.07	31.34	28.13	21.26
Cypermethrin	81.20	68.06	60.91	48.42	58.32	49.88	42.79
	Zaps (ng)						
Compound	0 Days	1 Days	2 Days	3 Days	5 Days	7 Days	10 Days
IPBC	1121.89	632.56	653.87	442.88	345.48	255.50	211.70







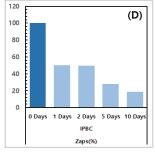


Figure 6. Results of the decrease in the amount of active ingredients according to the deterioration treatment period of wood specimens treated with wood preservatives (using percentages) (A: Wood Keeper A, B: Gori22, C: Bondex Preserve II, D: Zaps).

4. 고찰 및 결론

4.1. 목재 보존제 재질안정성 평가 실험

목재 보존제 중 목조문화재에서 사용되고 있는 Wood

Keeper A와 건축용 목재에 사용되는 보존제로 Gori22, Bondex Preserve Ⅲ 그리고 목재용 방충제로 사용되고 있는 Zaps를 선택하여 목재 시편에 대한 재질안정성 평가를 실시하였다. 목재 보존제를 처리한 목재 시편을 최악의 자연조건에서 열화 처리를 실시하였다. 대조군인 Control

과 Control-1의 경우 ΔΕ값이 열화 처리 10일 경과한 후 수치가 11~12 정도로 높은 색차 변화를 확인하였으나 목 재 보존제 처리 시 목재 보존제 자체로 인하여 색차변화 를 확인하였다.

최악의 자연조건에서 열화 처리 10일 경과에서는 대조 군에 비해 색차 변화량이 감소하는 것을 확인하였으며 결 과적으로는 목조문화재에 사용되고 있는 Wood Keeper A 에 비하여 다른 3종의 목재 보존제가 스캔사진 및 색차측 정 결과에서 색차 변화량이 감소하는 결과를 확인하였다 (Table 7).

이러한 결과를 바탕으로 유효성분을 비교 분석한 결과 Wood Keeper A의 경우 유용성 목재 보존제로 인체에 대 하여 저독성으로 화장품에도 보존제로 자주 사용이 되는 유기요오드 화합물인 IPBC를 바탕으로 곤충에 대한 목재 피해를 예방하기 위해 유기인산염계 살충제 Chlorpyrifos 와 Pyrethroid 계열 살충제인 Etofenprox가 포함되어 있는 제품이다.

그 외의 목재 보존제로 사용되는 Gori22와 Bondex Preserve Ⅲ의 경우에는 수용성 목재 보존제로 사용되고 있는 CuAz-3(Copper Azole)약제로 Propiconazole과 Tebuconazole이 포함되어 있으며 Pyrethroid 계열 살충제 인 Cypermethrin을 포함하고 있다(Cui et al., 2018; Hua et al., 2015; Schultz and Nicholas, 2002). 하지만 Gori22의 경 우에는 유용성 목재 보존제로 제품화되어 있으며 Bondex Preserve Ⅲ는 계면활성 성분을 첨가하여 수용성 목재 보 존제로 제품화되어 있다. 이는 Zaps와 마찬가지로 유용성 인 목재 보존제인 IPBC에 계면 활성성분을 첨가하여 수 용성인 제품으로 사용되고 있다.

Gori22와 Bondex Preserve Ⅲ 및 Zaps는 스캔사진 변화 및 색차지수(ΔE)에서 문화재에 사용되고 있는 Wood Keeper A보다 좋은 결과를 확인하였다. 이는 이전 연구에 서 CuAz-3(Copper Azole)이 목재에 존재하는 리그닌과 결 합하여 리그닌의 열화를 막아주는 역할을 한다는 결과로

Table 7. Color difference (ΔE) change after 10 days of aging treatment with wood preservatives

Wood preservative	After treatment	Aging treatment	
Control	-	11.87±2.07	
Wood Keeper A	6.54 ± 1.06	10.74 ± 2.11	
Gori22	7.18 ± 1.32	8.73 ± 2.05	
Bondex Preserve I	4.57±0.64	7.20 ± 0.34	
Zaps	3.92 ± 0.79	6.82 ± 1.64	

인해 발생한 것으로 판단이 되며(Lee et al., 2003), 이를 통해 유용성 제품보다는 비교적 수용성 제품에서 열화에 대한 색변화를 감소시켜주는 것으로 확인하였다. 그러므 로 목조문화재에 사용되는 목재 보존제인 Wood Keeper A와 비교하여 Gori22와 Bondex Preserve Ⅲ는 목재 시편 의 열화 처리에 의한 색변화를 낮춰주는 것을 확인하였으 나 단순 목재 건축물이 아닌 목조문화재의 경우에는 목재 만 단독으로 사용하는 경우보다는 단청을 통해 목재에 색 을 칠하는 작업과 단청의 재료로 인하여 목재 보존제와의 화학적 및 물리적인 안정성 평가가 필요한 실정이다(Son et al., 2016). 이러한 추가적인 연구로 충분히 목조문화재 에 사용이 가능한 목재 보존제로서의 가능성을 제시하 였다.

4.2. 목재 보존제의 지속력 평가 실험

열화 처리 과정 중 각각의 유효성분 함량의 감소량을 확인한 결과 Wood Keeper A는 열화과정 3일차부터 유효 성분이 40% 정도 함량을 유지하는 것을 확인하였으며 열 화과정 10일까지 유지하는 것을 확인하였다. Gori22의 경 우 유효성분인 IPBC의 경우 열화과정 2일차부터 50% 이 하로 떨어지며 3일차 이후에는 추출되는 함량이 없는 것 을 확인하였으며 다른 유효성분의 경우 열화과정 10일까 지 40% 이상 유지하는 것을 확인하였다. 방충효과를 가 지는 Cypermethrin의 경우 30%로 감소하여 열화과정이 지속될수록 방충효과가 감소할 것이라고 생각된다.

다음은 Bondex Preserve Ⅲ는 보존제 역할을 하는 Propiconazole과 Tebuconazole이 열화과정 10일까지 50% 에 가까운 함량을 유지하는 것을 확인하였으며 방충효과 인 Cypermerthrin의 경우에도 50% 이상이 유지되는 것을 확인하였다. Zaps는 유효성분인 IPBC의 함량이 목재 시 편에 처리한 목재 보존제 중 가장 많은 함량을 열화과정 0일차에서 확인하였으나 점점 열화 처리가 진행됨에 따 라 급격하게 감소하는 경향을 보여주며 열화과정 10일차 에서는 20% 이하의 함량을 유지하는 것을 확인하여 목재 보존제로서의 역할이 감소되는 것으로 판단이 된다. 이는 IPBC가 목재 보존제의 성능 중 열화과정에서 곰팡이에 대한 활성이 감소한다는 이전 연구결과와 일치하는 결과 이다(Lee and Lee, 2014).

목재 보존제마다 존재하는 전체적인 유효성분의 함량 의 변화를 확인한 결과에서도 Wood Keeper A와 비교에서 는 Gori22와 Bondex Preserve Ⅲ의 함량이 높은 것으로 확 인되었으며 Zaps의 경우에는 급격히 감소하는 경향을 확 인하였다(Figure 7).

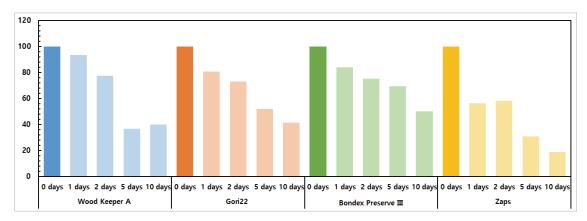


Figure 7. The result of quantitative analysis of changes in the total content of active ingredients according to the duration of the deterioration process of wood samples treated with wood preservatives.

이 결과는 최악의 기후조건에서 열화 처리 기간 7일을 기준으로 1년 정도로 환산하는데, 즉, 1년 6개월 정도의 자연적인 열화관련 기상인자 작용에서도 충분히 유효성 분의 함량이 유지되는 것을 확인하였다. 하지만 인공 폭 로에 의한 열화 처리 과정상 실험적인 영향력을 실험한 결과이므로 추가적으로 자연적인 상태에서 열화과정에 의한 유효성분의 함량을 비교하여 목조문화재에 사용하 는 목재 보존제에 대한 다양성을 개선시킬 수 있을 가능 성을 확인하였다. 이러한 결과는 기존에 보고되어 있는 연구에서 자연적인 상태에서 열화과정에 대한 피드백이 필요한 점이 서술되어 있으므로 본 논문에서도 동일한 의 견을 제시한다(Son et al., 2016).

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구원 문화유산조사 연구(R&D)의 지원을 받아 수행되었다.

REFERENCES

Boukouvala, M.C. and Kavallieratos. N.G., 2022. Etofenprox as grain protectant for the management of five key stored-product insect pests. Environmental Science and Pollution Research, 29, 21547-21560.

Chae, Y.G. 2019, A study concerning regulations of biocidal products in the US and Korea. Inha Law Review: The Institute of Legal Studies Inha University, 22(3), 41-75.

Choi, Y.R. and Kang, D.I., 2015, Current status and issues on prevention from the biological damage of cultural property. Korean Journal of Cultural Heritage Studies, 48(3), 138-153.

Chung, Y.J., Kim, S.H., Kim, Y.J. and Yu, J.S., 2015, Applicability study on Reticulitermes speratus kyushuensis (Isoptera: Rhinotermitidae) colony eliminator to preserve wooden cultural heritage. Journal of the Korean Wood Science and Technology, 43(6), 818-825.

Cui, N., Xu, H., Yao, S., He, Y., Zhang, H. and Yu, Y., 2018, Chiral triazole fungicide tebuconazole: enantioselective bioaccumulation, bioactivity, acute toxicity, dissipation in soils. Environmental Science and Pollution Research, 25, 25468-25475.

Hua, X., Liu, X., Yin, W., Xia, Y., Zhou, Q., Lu, Y., Li, W., Shi, H., Liu, F. and Wang, M., 2015, A sensitive monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of bifenthrin in a chemical soil barrier. Science of the Total Environment, 502, 246-251.

Huang, X., Cui, H. and Duan, W., 2020, Ecotoxicity of Chlorpyrifos to aquatic organisms: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety, 200, 110731.

Im, I.G., Cha, H.S., Kang, W.C., Lee, S.B. and Han, G.S., 2021, The status of damage and monitoring of subterranean termite (Reticulitermes spp.) (Blattodea: Rhinotermitidae) for wooden cultural heritage in Korea. Journal of Conservation Science, 37(3), 191-208.

Im, I.G., Jeong, S.H. and Chung, Y.J., 2019, A study on the evaluation method of soil treatment termiticide. Journal of Conservation Science, 35(2), 177-186.

Jang, H.G., Baek, N.Y. and Kang, D.I., 2014, Material stability assessment of low oxygen and heating treatment. Journal of Conservation Science, 30(2), 149-156.

Jeong, S.Y., Kim, Y.H. and Lee, J.M., 2015, Stability assessment on materials of cultural property by fumigants containing Ethylene Oxide. Korean Journal of Cultural Heritage Studies, 48(3), 46-59.

- Lee, K.S., Jeong, S.Y. and Chung, Y.J., 2001, Termite monitoring and control managements for wooden building. Conservation Studies, 22, 41-52.
- Lee, M.J., Lee, D.H. and Kim, G.H., 2003, Evaluation of weathering durability of waterborne preservative treated wood by accelerated weathering. The Korean Society of Wood Science & Technology, 31(4), 44-49.
- Lee, S.B., Im, I.G. and Kim S.H., 2021, A history of termite control and improvements to prevent termites in wooden architectural heritage. Korean Journal of Cultural Heritage Studies, 54(2), 194-215.
- Schultz, T.P. and Nicholas, D.D., 2002, Development of environmentally-benign wood preservatives based on the

- combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. Phytochemistry, 61, 555-560.
- Seo, M.S., Jo, C.W., Kim, S.J., Kim, Y.H., Hong, J.H., Lee, J.M. and Jeong, S.Y., 2015, Characterization of termite inhabitation environment on wooden cultural heritages. Journal of Conservation Science, 31(4), 387-393.
- Son, D.W., Hong, J.O., Park, J.H., Lee, H.S., Chung, Y.J. and Han, G.S., 2016, Effect of short-term weathering on flame retardant performance of Korean red pine wood coated with Dancheong. The Korean Society of Wood Science & Technology, 44(5), 785-808.
- Yoon, S.M., Park, Y.G., Chung, J.Y. and Hwang, W.J., 2021, Evaluation of applicability to metofluthrin-based termiticide for the traditional wooden buildings. Journal of Conservation Science, 37(6), 679-688.