시판 단청용 천연안료의 내광성·내공해성 실험 연구 -한국, 일본, 중국 생산 안료를 중심으로-

이경민 | 김순관¹ | 배수빈 | 김미정
국립문화재연구소 문화재보존과학센터

Experimental study on Light and Gas Pollution Resistance of Commercial Natural Pigments for Dancheong - Focusing on Korea, Japan and China Products -

Kyeong Min Lee | Soon Kwan Kim¹ | Su Bin Bae | Mi Jeong Kim
National Research Institute Cultural Heritage Conservation Science Center, Daejeon, 305-380, Korea

¹Corresponding Author: ksk59@korea.kr, +82-42-860-9372

초 록 국내에서 구입 가능한 국내산, 일본산, 중국산 천연안료를 대상으로 단청 재료로서의 안정성을 확인하고자 내광성 및 내공해성 실험을 실시하였다. 본 연구에서는 단청 기법이나 바탕재의 영향을 배제한 채, 안료의 고유한 특성을 확인하고자 하였다. 안료 칠을 위한 교착제로는 천연재료인 아교와 현재 단청 공사 시 널리 사용되는 합성수지를 선택하였으며, 열화 실험용 인공 광원은 제논 아크 램프를, 오염 가스로는 이산화질소 가스를 선정하였다. 안료가 열화 된 정도는 색도를 측정하여 변화 정도를 비교하였다. 내광성 실험 결과, 광물성 안료 중 청색, 녹색계열의 안료와 황토, 백토, 석간주 등 토양성 안료들이 내광성이 양호하게 나타났고, 자황, 옹황, 진사, 연단 등이 좋지 않게 확인됐다. 내공해성 실험 결과, 연단을 제외한 천연안료 대부분의 내공해성이 양호한 것으로 나타났으며, 전반적으로 합성수지로 칠했을 때 보다 아교로 칠 했을 경우 내공해성이 더 양호했다.

중심어: 단청, 천연안료, 내광성, 내공해성, 인공열화

ABSTRACT To verifying the stability of Natural pigments for Dancheong which is available on the market was carried out as light resistance and gas corrosion test. In this particular case, we will confirm the characteristics of the only pigments except of Dancheong technique and influence of substance. Medium using for coloring are animal glue and synthetic resin that widely used for Dancheong in currently. Selected to artificial light source is a xenon arc lamp, contaminated gas is nitrogen dioxide gas in experiment. Degree of degradation of pigment were compared by measuring the degree of color change. The result of light resistance test, mineral pigments were good; color is green and blue type, soil pigments also good; color is yellow ocher, white clay, red clay etc. Gamboge, unghwang, cinnabar, red lead were confirmed not good. The result of gas corrosion test, most of the natural pigments were good condition except the red lead. Generally, animal glue samples had better than a synthetic resin samples.

Key Words: Dancheong, Natural pigment, Light resistance, Gas pollution resistance, Artificial degradation

1. 서 론

우리나라의 단청은 조선시대까지는 대체로 광물질 혹은 금속의 산화물을 원료로 한 천연 무기안료(岩彩 또는 眞彩라고 불리움)를 사용하였다(Kim, 1974). 태조실록 3년(1394) 문헌자료에 의하면 ‘진채(眞彩)는 남의 나라의 물건으로, 가옥이나 사원에는 진채를 쓰지 못하게 하며’라고 기록되어져 있다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2012). 즉, 천연안료는 예로부터 일부 색상을 제외하고는 대체로 수입에 의존해야 했으므로 구하기가 어렵고, 구입이 가능하더라도 가격이 고가(高價)였기 때문에 현대에 와서는 점차 화학안료로 대체 되어졌다(Kim, 1974). 1972년부터 1973년까지 한국과학기술연구소(현 KIST)와 국립문화재연구소가 공동으로 단청안료 개발연구를 수행한 결과, 천연 안료를 대체할 현대 인공 안료 및 교착제에 대한 연구 결과를 문화재수리표준시방서에 채택하게 되면서 최근에는 문화재 복원 현장에서도 천연 안료를 사용한 단청을 찾아보기 힘들어졌다(Kim et al., 2011). 1990년대 후반 국립문화재연구소에서 수행한 양록 단청 개발 연구(Kim et al., 1999)를 시작으로 단청 안료에 대한 연구는 지속적으로 이루어졌으며, 최근 단절된 전통 단청 기법 및 재료를 복원하고자 현재 천연안료의 제조 및 시공기법 등 종합적인 연구가 수행 중이다. 전통 기술 및 재료 개발의 궁극적인 목적은 단절된 전통 문화의 계승과 활성화이다. 그러나 지금까지 단절되어온 방법과 재료를 문화재 현장 등에 바로 적용하기 위해서는 적용 가능성이 먼저 검증되어야 한다. 단청 재료의 복원 연구는 장기적인 연구과제로 당장의 재료적 특성 및 안정성 평가와 관련된 연구가 어려운 실정이다. 그러므로 우선 현재 사용되고 있는 천연 안료를 대상으로 하여, 옥외 환경 하에서 단청용 천연 안료의 재료적 특성을 예측할 수 있는 연구 필요성이 제기되었다. 본 연구에서는 현재 국내에서 구입 가능한 단청용 천연 안료를 대상으로 인공 광원에 의한 축진 광열화 실험과 대기오염 가스를 이용한 가스 부식 실험을 통해 안료의 변색 정도를 확인해 봄으로써 안료별 내광성과 내공해성을 비교해 보고자 하였다. 단, 단청 시공 방법이나 바탕재가 미칠 수 있는 영향은 최소한으로 배제하고, 열화 요인에 의해서 나타나는 안료 자체의 내광성, 내공해 특성을 비교해보고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 안료 및 교착제

실험재료는 현재 국내에서 구입 가능한 천연안료 제품 중 단청에 주로 사용되는 색과 가장 유사한 색상을 기준으로 선정하였다. 국내에서 천연안료 제품으로 가장 널리 사용된 것은 일본제품으로 전통회화 재료로 특히 많이 사용되었다. 최근에는 중국제품의 판매 및 사용도 점차 증가하고 있으며 우리나라도 2011년 이후 원료를 수입하여 자체적으로 천연안료를 생산, 판매하는 업체가 설립되었다. 국립문화재연구소의 조사에 따르면 우리나라는 G社, H社 2곳, 일본은 N社, B社, H社 등 5~6곳, 중국은 G社, C社 등 3~4곳에서 천연안료를 생산 및 판매하고 있다. 그 중 안료의 대량 수급과 지속적인 판매가 가능한 곳을 선정할 결과 국내 제조사 A, B社 제품 15종과 일본 제조사 C, D社 제품 12종, 중국 제조사 E, F, G社 제품 9종 등 총 36종을 선정하였다. 색상은 단청에서 주로 사용되는 청, 적, 황, 녹색, 백색을 기준으로 선택하였으며, 제조사별로 생산이 가능한 안료의 종류가 다르기 때문에 색상별로 균등한 선택은 어려웠다. 색상별로 분류하면 녹색 및 뇌록색 계열이 9종, 청색계열 3종, 적색 및 석간주계열 9종, 황색 및 황토색 계열 11종, 백색계열 4종으로 세부 안료명(이하 제조사 및 색상에 따라 영문약자 표기)과 주요 성분은 아래 표와 같다(Table 1). 대상 안료는 X-선회절분석(XRD)을 통하여 천연성분임을 확인하였다.

천연안료에 사용하는 교착제로는 아교를 사용하여 채색하는 것이 적합하나, 현재 단청 시공에서 천연안료 및 아교를 사용하는 경우가 드물고 아교 단청의 명맥을 잇는 기술자도 부재한 실정으므로 단청 시공에서 가장 널리 사용되는 합성수지도 시편으로 제작하여 결과를 비교해 보고자 하였다. 아교는 입교타입의 소아교(일본 鳳凰社 제품)를 사용하고, 합성수지는 수용성 에멀전 타입의 접착제(포리졸 506)를 사용하여 시편을 제작하였다.

2.1.2. 시편 제작

시편 제작은 바탕재의 영향을 최소화하면서, 내광성 실험 등에 적합한 제질인 알루미늄판(65×125×0.5, 단위mm)

Table 1. The List of Samples.

No.	Color	Korea		Japan		China	
		Pigment	Component	Pigment	Component	Pigment	Component
1	Blue	Seokcheong (G-B)	Azurite[Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂]	Guncheong (H-B)	Azurite [Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂]	Seokcheong (N-B)	Azurite[Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂]
		Seokrok(G-G)	Malachite[Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂]	Sonokcheong(H-G)	Malachite [Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)]		
	Green	Hayeop (G-G2)	Malachite[Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂]	Songyeopnokcheong (H-PG)	Malachite [Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)]	Seokrok (C-G)	Malachite[Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂]
2		Seokrok (HB-G)	Malachite[Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂]	Damgusonokcheong (B-G)	Malachite [Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)], Pseudomalachite [Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄]		
	Gray-Green	Noerok (G-NG)	Quartz, Calcite, Celadonite[K(Mg,Fe ₂ ⁺)Fe ₃ ⁺ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂]		Non		Non
		Noerok (HB-NG)	Celadonite[K(Mg,Fe ₂ ⁺)Fe ₃ ⁺ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂]				
	3	Red	Jubosa(G-R)	Cinnabar[HgS]	Amjinsa(B-R)	Cinnabar [HgS]	Jangdan (N-R)
Special Yeondan (B-R2)					Red Lead[Pb ₃ O ₄]	GyeongmyeonJusa(C-R)	Cinnabar[HgS]
Yeondan (H-R)					Red Lead[Pb ₃ O ₄]		
Red brown		Seokganju (G-RB)	Quartz, Gibbsite[Al(OH) ₃], Hematite	Daeja (H-RB)	Quartz [SiO ₂], Hematite [Fe ₂ O ₃]		Non
	Seokganju (HB-R)	Quartz, Hematite, Illite					
4	Yellow	Jahwang (G-Y1)	Orpiment[As ₂ S ₃]	Miltaseung (B-M)	Lead Oxide(PbO)	Miltaseung (N-M)	Lead Oxide(PbO)
						Seokhwang (GB-Y1)	Orpiment[As ₂ S ₃]
		Wunghwang (G-Y2)	Realgar[As ₄ S ₄]			Wunghwang (GB-Y2)	Realgar[As ₄ S ₄]
				Wunghwang (C-Y)	Realgar[As ₄ S ₄]		
	Ocher	Hwangto (G-YS)	Quartz,Goethite, Kaolinite, Illite	Amguemda(B-DY)	Quartz [SiO ₂], Goethite [FeO(OH)]	Tohwang (GB-Y3)	Quartz,Goethite, Kaolinite, Illite
		Hwangto (HB-YS)	Quartz, Vermiculite [(Mg,Fe,Al) ₃ ((Al,Si) ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·4H ₂ O]				
5	White	Baekto (G-WS)	Kaolinite, Illite	Baekto (B-WS)	Kaolinite, Illite		
		Baekto (HB-WS)	Kaolinite, Illite, Vermiculite [(Mg,Fe,Al) ₃ ((Al,Si) ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·4H ₂ O]	Yeonbaek (B-W)	Lead white(2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂)		Non

을 선택하였다. 안료 도포 시 접착면과 안료 간 결합력 향상을 위하여 알루미눔판 표면을 거칠게 조성하였다. 안료를 칠할 때의 농도는 아교는 8%, 합성수지는 포리졸506 제품 원액(44% 수용액)을 사용하였다. 농도기준은 숭례문 복원용 단청안료 연구 보고서(국립문화재연구소, 2011)와 국립문화재연구소에서 2015년도에 실시한 국내 단청 전문

가 자문회의 결과를 참고하여 설정하였다. 도포 횟수는 바탕면이 전부 은폐될 때까지 칠을 하였고, 은폐 정도를 확인하기 위하여 기존 단청 실험용 목재시편에 도포한 것과 색차를 비교하였다. 두 시편 모두 밑바탕이 은폐된 상태에서 색도 차이는 ΔE*ab값이 0.71로 이는 일반적으로 식별이 불가능한 정도였다. 도포횟수는 안료에 따라 3~4회 칠을

Table 2. Results of Light resistance test(Animal glue group).

Color ΔE*ab	Blue	Green	Red	Yellow	White
highest (6.0~)			G-R, B-R, C-R	G-Y1, G-Y2 B-M, GB-Y1 GB-Y2,C-Y N-M	
high (3.0~6.0)			HB-R,	G-YS	
medium (1.5~3.0)	G-B, N-B	G-G, HB-NG, HB-G	H-R, B-R2 N-R	HB-YS, GB-Y3	
low (0.5~1.5)	H-B	G-G2, G-NG, H-G, H-PG, B-G, C-G	G-RB, H-RB	B-DY	G-WS, HB-WS, B-WS, B-W

Table 3. Results of Light resistance test(Synthetic resin group).

Color ΔE*ab	Blue	Green	Red	Yellow	White
highest (6.0~)			G-R, H-R, B-R, C-R B-R2	G-Y1, G-Y2 B-M, GB-Y1 GB-Y2,C-Y N-M	
high (3.0~6.0)	G-B, H-B, N-B	HB-NG, H-PG			HB-WS, B-WS
medium (1.5~3.0)		C-G	HB-R, N-R	HB-YS, B-DY GB-Y3	
low (0.5~1.5)		G-G, G-G2, G-NG, HB-G, H-G, B-G	G-RB, H-RB	G-YS	G-WS, B-W

하고, 도포한 뒤 상온에서 아교는 5일간, 합성수지는 2일간 자연 건조하였다. 시편은 교착제별 3개씩 제작하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 내광성 실험

안료의 내광성실험을 위하여 축진내후성기기(Ci4000 Xenon Weather-Ometer, ATLAS, US)를 이용하였다. 자연 태양광에 가장 가까운 광원인 제논아크 램프(Xenon arc lamp)를 사용하고 시험 조건은 유색안료의 내광성 비교(KS ISO 787-15)규격에 의거하여 방사조도 50W/m², 시편온도 50℃, 챔버 내부 온습도는 38℃/50%로 설정하였다. 총 400시간을 조사하여 각각 50, 100, 200, 300, 400시간 노출 후에 색측계(Spectrophotometer CM-700d, Japan)를 이용하여 색도를 측정하였으며 실험 전후의 변화값을 ΔE*ab값으로 나타냈다. 3개의 시편마다 각 3회씩 측정하여

평균값으로 색도값을 나타냈다. 또한 위 규격에 따라 시편의 3분의 1가량을 알루미늄 호일로 가리고 실험을 진행하였으며, 노출이 차단된 부분도 마찬가지로 3회씩 색도를 측정하여 안료의 변화 상태를 관찰하였다.

2.2.2. 내공해성 실험

안료의 내공해성실험을 위해서 가스부식시험기(GS-UV, Suga, Japan)를 이용하였고, 부식 가스는 대기환경에서 안료의 변색에 영향을 미치는 오염가스 중 이산화질소(NO₂)를 선정하였다. 실험조건은 농도 3ppm, 챔버 내부 온·습도는 25℃에 50%로 설정하였다. 이는 도심지 중심에서 이산화질소의 연평균 환경기준치인 0.03ppm의 100배에 해당하는 값이며, 참고로 최근 10년간 서울지역 이산화질소 연평균 농도는 0.02~0.026ppm 이었다. 총 실험시간은 인공대기에서의 부식시험-일반요구사항(KS D ISO 7384)에서의 권장 실험시간 기준으로 480시간을 설정하였으며 열

화 중 변색 정도를 관찰하기 위하여 240시간, 480시간 노출 후 각각 색도를 측정하였으며 실험 전후 시편은 사진 촬영을 통해 기록으로 남겼다.

3. 연구 결과

3.1. 내광성실험 결과

내광성실험 전 측정된 색차값(ΔE^*ab)과 각 50시간, 100시간, 200시간, 300시간, 400시간 후의 변화된 색차값(ΔE^*ab)값을 측정하여 각 안료별 열화 정도를 비교하여 보았다(Table 2, 3). 색도 측정을 통해서 실험 전·후에 변화된 안료의 변색 정도와 열화 시간 단계별로 나타나는 안료의 변색 정도를 함께 살펴보았다.

색차값(ΔE^*ab)은 6.0 이상인 것은 매우 현저한 변화(最上), 3.0~6.0인 것은 현저한 변화(上), 1.5~3.0 사이는 일반적으로 느껴지는 변화(中), 0.5~1.5 미만은 일반적으로 식별 불가능한 변화(下)로 구분하였다.

안료 색상별로 살펴보면 청색계 안료는 G-B, H-B, N-B는 아교 시편일 경우 中이하(ΔE 값 1.0~1.9), 합성수지 시편은 모두 上(ΔE 값 4.4~5.2)의 변화를 나타냈다(Figure 1). 녹색계열 안료에서 아교와 합성수지 시편 모두 下에 속하는 안료는 G-NR, G-G2, H-G, B-G 4종이며, C-G는 아교 시편은 下(ΔE 값 0.7), 합성수지 시편은 中(ΔE 값 2.7)으로, G-G, HB-G는 아교 시편은 中(ΔE 값 1.7, 2.8), 합성수지 시편은 下(ΔE 값 0.7)로 변화되었다. HB-NG와 H-PG는 아교 시편은 中이하(ΔE 값 1.7, 0.5), 합성수지 시편은 上(ΔE 값 3.4, 3.5)변화를 나타냈다(Figure 2). 적색계 안료 중 G-R, B-R, C-R은 아교와 합성수지 시편 모두 最上(ΔE 값 12~18)의 변화를 보였고, G-RB, H-RB는 두 시편 모두 下의 변화를, N-R은 두 시편 모두 中의 변화를 보였다. B-R2와 H-R은 아교 시편은 中(ΔE 값 2.0~2.2), 합성수지 시편은 最上(ΔE 값 14~19)의 변화를 나타냈다. HB-R은 아교 시편은 上(ΔE 값 3.8), 합성수지 시편은 中(ΔE 값 1.5)으로 변화하였다(Figure 3). 황색계 안료 중 G-Y1, G-Y2, B-M, GB-Y1, GB-Y2, C-Y, N-M 등 7종의 안료가 아교와 합성

Figure 1. Results of color changes of Blue type pigments(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Figure 2. Results of color changes of Green type pigments(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

수지 시편 모두 最上(ΔE 값 7.0~43)의 변화를 보였고, HB-YS, GB-Y3는 두 교착제에서 모두 中(ΔE 값 1.6~2.2)의 변화를 나타냈다. G-YS는 아교 시편에서는 上(ΔE 값 3.3), 합성수지 시편에서는 下(ΔE 값 1.4)의 변화를 보였으며, B-DY는 아교 시편은 下(ΔE 값 1.1), 합성수지 시편은 中(ΔE 값 2.7)의 변화를 보였다(Figure 4). 백색계 안료는 G-WS, HB-WS, B-WS, B-W 4종 모두 아교 시편은 下의 변화를 보였고, 합성수지 시편은 G-WS, B-W는 下,

HB-WS, B-WS는 上(ΔE 값 3.0, 3.2) 변화를 나타냈다(Figure 5).

교착제별로 살펴보면 아교 시편은 上이상이 12종, 中은 10종, 下는 14종으로 나타났고, 합성수지 시편은 上이상이 19종, 中은 4종, 下는 13종으로 나타났다.

안료별 색도 변화 결과를 참고로, 광열화가 일정 수준 이상 발생한 안료에 대하여 열화 정도가 가장 심한 시점을 살펴보고자 하였다. 인공 광원의 노출 시간에 따라 측정된

Figure 3. Results of color changes of Red type pigments(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Figure 4. Results of color changes of Yellow type pigments(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Figure 5. Results of color changes of White type pigments(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Table 4. The biggest deterioration time per pigments(animal glue group).

Color \ Time	0~50h	50~100h	100~200h	200~300h	300~400h
Blue		G-B, N-B			
Green	HB-G, HB-NG	G-G			
Red	HB-R, B-R B-R2		G-R, C-R	H-R, N-R	
Yellow	HB-YS, G-YS G-Y1, G-Y2 B-M, N-M, C-Y GB-Y1,GB-Y3			GB-Y2	

Table 5. The biggest deterioration time per pigments(synthetic resin group).

Color \ Time	0~50h	50~100h	100~200h	200~300h	300~400h
Blue	G-B, H-B, N-B				
Green			HB-NG, H-PG	C-G	
Red	G-R, B-R		B-R2, C-R	H-R	N-R
Yellow	HB-YS, G-Y1 G-Y2, B-M, N-M, C-Y, GB-Y2,GB-Y3		B-DY, GB-Y1		
White	HB-WS, B-WS

Figure 6. Color changes of Blue type pigments per time(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

색차값을 이전 단계의 색차값과 비교하여 보았으며, 변색 정도가 中이상인 안료를 대상으로 하였다(Table 4, 5). 아교 시편의 경우, 청색 안료인 G-B, N-B는 50~100시간 구간에서 최대 변색이 일어났으며(Figure 6), 녹색계열 안료 중 HB-G와 HB-NG는 최대 변색 구간이 50시간 이내이며 50시간 이후부터는 변화 정도가 대체로 감소하였다. G-G는 50~100시간 구간에서 최대 변색이 일어났으며 100시간 이후부터는 변화 정도가 점차 감소하였다(Figure 7). 적

색계열 안료 중 HB-R, B-R, B-R2는 50시간 이내에서, G-R, C-R은 100~200시간 구간에서 최대 변색이 나타났다. H-R은 시간이 경과함에 따라 변색 정도가 일정하게 나타났다으며 N-R은 시간이 지날수록 열화 정도가 증가하는 모습을 보였다(Figure 8). 황색계열 안료인 HB-YS, G-YS, G-Y1, G-Y2, B-M, N-M, GB-Y1, GB-Y3, C-Y는 모두 50시간 이내에서 최대 변색이 일어났고 그 중 HB-YS와 G-YS는 50시간 이후부터 점차 변화 정도가 감소 추세로

Figure 7. Color changes of Green type pigments per time(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Figure 8. Color changes of Red type pigments per time(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Figure 9. Color changes of Yellow type pigments per time(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

Figure 10. Color changes of White type pigments per time(L:Animal glue, R:Synthetic resin).

나타났다. G-Y1, G-Y2는 50시간 이후부터 종료 시점까지 소폭 상승하는 것으로 보였으며 B-M, N-M, GB-Y3는 50시간 이후에 색변화 정도가 급감하였고 GB-Y1과 C-Y는 서서히 감소하는 추세로 나타났다(Figure 9). 아교로 칠한 백색계열 안료들은 모두 색차값이 1이하의 값을 나타냈으나 색도가 가장 많이 변화된 구간을 살펴보았을 때 모두 50시간 이내 구간인 것으로 나타났다.

합성수지 시편의 경우, 청색계열 안료는 G-B, N-B, H-B 모두 50시간 이내에 최대 변색을 보였으며, 이후 대체로 감소하는 추세를 나타냈다(Figure 6). 녹색계열 안료 중 HB-NG, H-PG가 100~200시간 구간에서 최대 변색을 보였고, 두 종 모두 시간이 지날수록 변색이 지속되는 양상을 띠었다. C-G도 시간이 경과함에 따라 변색 정도가 일정하게 나타났다(Figure 7). 적색계열 안료 중 G-R, B-R, H-R, C-R은 200~300시간까지 변색이 지속적으로 일어나다가 300시간 이후 감소하였다. B-R2는 초반에 변색 정도가 낮게 나타났다가 100~200사이에 큰 폭으로 증가한 뒤 300시간 이후에 다시 감소하였다. N-R은 변색 정도가 일정하게

유지되었다(Figure 8). 황색계열 안료 중 G-Y1, G-Y2는 50시간 내에서 최대 변색이 일어났고 이후 색도 값이 크게 감소하여 종료 시점까지 지속적으로 변색이 일어났다. B-DY는 200시간까지는 일정하게 변색이 발생하다가 200시간 이후부터 변색 정도가 감소하였다(Figure 9). 백색계열 안료인 HB-WS, B-WS는 50시간 이내에서 최대 변색이 일어났고 이후 색도 변화 정도가 점차 감소하였다(Figure 10).

3.2. 내공해성 실험 결과

ΔE^*ab 값에 따른 변색 기준은 내광성실험 색도값 구분 기준과 같다. 녹색계열 안료 중 G-NG, HB-NG, H-G, H-PG, C-G 5종은 아교와 합성수지 시편 모두 下에 속하였고, HB-G는 아교 시편이 中(ΔE 값 2.2), 합성수지 시편이 下의 변화를 보였다. G-G, G-G2, B-G는 아교 시편은 모두 下의 변화를 보였으나, 합성수지 시편은 G-G2, B-G가 中(ΔE 값 2.2~2.6), G-G는 最上(ΔE 값 8.6)의 변화를 나타냈

Table 6. Results of Gas Corrosion test(Animal glue group).

Color ΔE^*ab	Blue	Green	Red	Yellow	White
highest (6.0~)			H-R	B-M, N-M	
high (3.0~6.0)					
medium (1.5~3.0)		HB-G	B-R2	G-Y2	B-W
low (0.5~1.5)	G-B, H-B N-B	HB-NG, G-G, G-G2, G-NG, H-G, H-PG B-G, C-G	HB-R, G-RB, G-R, H-RB, B-R, C-R N-R	HB-YS, G-Y1, G-YS, B-DY GB-Y1,GB-Y2 GB-Y3,C-Y1	HB-WS, G-WS B-WS

Table 7. Results of Gas Corrosion test(Synthetic resin group).

Color ΔE^*ab	Blue	Green	Red	Yellow	White
highest (6.0~)		G-G		G-YS, G-Y1, G-Y2	G-WS
high (3.0~6.0)			H-R	GB-Y2	
medium (1.5~3.0)	N-B	G-G2, B-G	B-R2	HB-YS, B-M	HB-WS
low (0.5~1.5)	G-B, H-B	HB-NG, HB-G, G-NG, H-G, H-PG, C-G	HB-R, G-RB, G-R, H-RB, B-R, C-R, N-R	B-DY, GB-Y1 GB-Y3, C-Y1 N-M	B-WS, B-W

다. 청색계 안료인 G-B, H-B, N-B는 아교와 합성수지 시편 모두 中~下에 속하는 변화를 보였다. 적색계열 안료는 G-R, G-RB, HB-R, H-RB, B-R, C-R, N-R 등 7종은 아교와 합성수지 시편 모두 下에 속하는 변화를 보였다. H-R은 아교 시편은 最上(ΔE 값 6.1), 합성수지 시편은 上(ΔE 값 3.3)변화를 나타냈고, B-R2는 두 교착제 모두 中 변화를 보였다. 황색계 안료 중 G-Y1, G-Y2, G-YS는 아교 시편은 下~中(ΔE 값 0.3~1.8), 합성수지 시편은 最上(ΔE 값 7.3~14.7)의 변화를 나타냈고, HB-YS, B-DY는 아교 시편은 下, 합성수지 시편은 中이하(ΔE 값 1.1~1.9)의 변화를 나타냈다. B-M과 N-M은 합성수지에서는 변화값이 中이하로 낮은 반면, 아교칠 에서는 最上(ΔE 값 8.5~14.3)의 변화를 나타냈다. 백색계 안료는 HB-WS는 아교 시편은 下의 변화를 보였고, 합성수지 시편은 中에 속하였다. B-W는 아교는 中, 합성수지는 下에 속하는 것으로 나타났고

G-WS는 아교와 下에 속하나, 합성수지 시편이 最上の 변화를 나타냈다(Table 6, 7, Figure 11, 12).

교착제별 상태를 살펴보면 아교 시편은 총 29종이 下에 속하는 변화를 나타냈고, 이중 6종은 ΔE 값이 0.5미만이였다. 합성수지 시편은 下가 22종, 中이 7종이고, 上이상 속하는 안료가 7종이며 그 중 最上이 5종이였다. 색차값이 中이하로 변한 경우를 내광성이 양호한 것으로 본다면, 아교 시편은 약 94% 이상이 양호한 그룹에 속하며, 합성수지 시편은 81%의 안료가 양호한 그룹에 속하는 것으로 나타났다.

색차값이 中이상 변화된 안료를 중심으로 총 480시간의 실험기간 중 전반 240시간과 후반 240시간 동안의 열화 정도를 비교해 보았다. 아교로 칠한 7종의 안료 중 전반에 열화가 심한 것은 HB-G, G-Y2, B-M, N-M, B-W이고, 후반에 열화가 심한 것은 H-R, B-R2였다. 합성수지로 칠한 안료 중 中이상의 변색 정도를 보인 안료는 총 14종으로 그

Figure 11. Results of color changes of pigments(Animal glue group).

중 G-G, HB-YS, G-YS, G-Y1, G-Y2, HB-WS, G-WS, N-B, GB-Y2 등 9종은 전반에 열화가 높게 일어났고,

G-G2, B-G, H-R, B-R2, B-M 등 5종은 후반에 열화가 좀 더 발생했다(Figure 13, 14).

Figure 12. Results of color changes of pigments(Synthetic resin group).

Figure 13. The color changes of pigments per time(Animal glue group).

Figure 14. The color changes of pigments per time (Synthetic resin group).

4. 고 찰

4.1. 내광성 실험

광 열화 결과, 녹색 및 청색계열의 안료가 대부분 낮은 변색 정도를 보인 것으로 보아 석록, 석청, 뇌록 등으로 광물성 안료가 내광성이 비교적 안정적인 것을 알 수 있다. 단, 석청 및 일부 녹색 안료(A社 뇌록, C사 송엽녹청)가 아교로 칠했을 때보다 합성수지로 칠한 경우 내광성이 더 좋지 않은 것으로 나타났다. 적색계열 안료는 광물성 안료인 진사(cinnabar)와 토양성 안료인 석간주(Hematite)를 비교해 보았을 때 진사는 대부분 변색이 심하게 발생하였고, 이는 아교와 합성수지 시편 모두 동일하게 나타났다. 상대적으로 석간주는 제조사에 따라 변색이 거의 없거나 덜 나타났으며 아교와 합성수지 시편에서 동일한 결과를 보였다. 황색계열 안료 중 광물성 안료인 자황(Orpiment), 옹황(Realgar)과 황토(Ocher) 등으로 나뉘어 볼 때 자황, 옹황이 변색 정도가 매우 높았으며, 황토는 비교적 낮게 나타났다. 황색계열 안료도 아교와 합성수지 시편의 결과가 대부분 동일하였으나 일부 황토 안료가 아교보다 합성수지에서 내광성이 더 좋게 나타났다. 백색계열 안료는 모두 백토(Kaolinite)로 아교로 칠한 경우는 모든 종이 변색이 거의 일어나지 않았으나 합성수지로 칠했을 때 일부 제조사 안료가 변색이 높게 나타났다.

실험대상 중 인공안료이지만 고대에서부터 직접 제작해서 사용한 안료 종류인 연단, 밀타승, 연백 등은 대부분 내광성이 좋지 않게 확인되었다. 이들은 공통적으로 Pb 성분이 함유되어 있는 안료로 내광성이 좋지 않은 종류임을 알 수 있다.

색차값이 1 이상으로 변화된 안료는 아교로 제작한 시편에서는 22종, 합성수지로 제작한 시편에서는 25종이었다. 이 중 50시간 이내에 변색이 최대로 발생한 안료는 아교의 경우 약 64%, 합성수지의 경우 약 60%로 나타났다. 내광성이 좋지 않은 안료들이 비교적 단기간 내에 광 열화에 의한 손상을 입는 것으로 판단된다.

또한 교착제에 따른 변색 정도를 살펴본 결과, 아교로 칠한 시편 중 색차값이 1 이상 변화된 안료는 33%, 1 이하로 변화된 안료는 67%이고 합성수지로 칠한 시편에서 색차값이 1 이상 변화된 안료는 53%, 1 이하로 변화된 안료는 47%였다. 동 결과만을 단순 비교해 보면 천연안료는 아교로 칠할 경우에 좀 더 내광성이 안정적인 것으로 추정할 수 있다. 단, 안료 종류마다 내광성이 더 양호하게 나온 교

착제가 다르기 때문에 교착제에 따른 내광성 정도의 비교는 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

4.2. 내공해성 실험

아교로 칠한 안료는 대부분의 안료가 이산화질소(NO_2) 가스 열화에 변색 정도가 매우 낮게 나타났다. 변색이 일어난 안료는 3종으로 가장 심한 안료는 연단(Red Lead.), 밀타승(Lead Oxide)이며, 석록(A社)과 옹황은 中(ΔE 값 1.8~2.2)의 변색 정도를 나타냈다. 고대부터 사용되어온 안료인 연단과 밀타승은 사산화연납(Pb_3O_4)과 일산화납(PbO)으로 산화반응에 의해 이산화연(PbO_2)으로 변화되면서 흑변을 야기한다는 것은 돈황석굴 벽화의 흑변 연구(Han, 2001) 등을 통해 알려졌다. 즉, 이산화질소(NO_2)가스의 영향으로 납(Pb) 함유된 안료들이 산화반응을 일으켜 변색이 높게 나타난 것으로 판단된다. 합성수지로 칠한 안료에서는 가스 열화에 의한 변색이 더 많이 확인되었다. 最上(ΔE 값 7.3~17.4)의 변색 정도를 보인 안료는 석록(B社), 자황, 옹황, 황토(B社), 백토(B社)이며 中~上(ΔE 값 1.9~3.3)의 변색 정도를 나타낸 안료는 특제연단, 밀타승, 석청, 하엽, 담구소녹청(C社), 연단, 황토(A社), 백토(A社) 등이다. 즉, 천연안료는 아교로 칠하는 경우에 내공해성이 더 좋은 것으로 추정된다.

아교 시편에서 1 이상 변색된 안료 중 옹황과 석록은 240시간 이전에 변색이 크게 일어난 반면, 연단은 240~480시간 구간에서 변색이 크게 일어났다. 합성수지 시편 중 最上그룹의 안료 5종은 모두 240시간 이전에 최대치의 변색이 발생되었고, 그 이후 실험 종료까지 발생한 색 변화 정도는 미미한 수준이었다. 中그룹의 안료 중에서는 4종이 240시간 이전에, 5종이 240~480시간 구간에서 변색이 더 높게 일어났다. 이를 종합해 보면 내공해성이 좋지 않은 안료 군 중 240시간 이전에 모든 열화가 진행된 것이 약 64%로 나타났다. 따라서 단청을 한 건물이 오염 가스(NO_2)가 존재하는 대기 중에 노출될 경우, 납 계열의 안료나 교착제로 합성수지가 사용된 단청안료는 변색의 위험이 있으며 손상이 비교적 빠른 시간 안에 급격하게 발생될 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

현재 시중에서 구입 가능한 한국산, 일본산, 중국산 천연안료 36종에 대하여 인공광원 및 대기 오염 가스를 이용

해 열화 실험을 진행하고 색 변화 정도를 측정하여 내광성 및 내공해 특성을 비교해 보았다.

1. 천연안료 중 녹색과 청색계열의 광물성 안료와 석간주, 황토, 백토 등의 토양성 안료가 내광성이 양호한 종류로 확인되었다. 내광성이 가장 좋지 않은 안료는 진사, 연단, 밀타승, 자황, 옹황이었다. 또한 황토 및 백토 중 일부는 아교에서는 안정적이지만 합성수지로 제작한 경우 내광성이 떨어지는 것으로 확인되었다.

2. 광 열화로 인해 일정 수준 이상의 변색이 나타난 안료 22종을 대상으로 열화 시간에 따른 구간별 변색 정도를 비교해 본 결과, 약 60%가 50시간 이내에 가장 크게 변색되어 광 열화가 실험 초반에 급격히 이루어지는 것을 확인하였다.

3. 광 열화로 인해 변색된 안료들을 정도에 따라 구분하고 이를 교착계별로 비교해 보면, 아교로 칠했을 경우 약 33%가 색 변화가 높게 나타났고, 합성수지의 경우는 약 53%가 색 변화가 높게 나타나 천연안료는 아교를 사용하였을 경우 내광성이 좀 더 양호한 것으로 추정된다. 단, 안료 종류별 교착제에 따른 내광 특성은 알 수 없었다.

4. 천연안료 대부분은 아교로 제작된 경우 내공해성이 매우 양호하였고, 합성수지 교착제는 아교에 비하여 내공해성이 좋지 않은 것으로 확인되었다. 내공해성이 가장 좋지 않은 안료는 연단, 밀타승으로, 이는 이산화질소(NO_2) 가스에 노출되면서 안료에 함유된 납(Pb)성분이 산화 반응을 일으킨 것으로 판단된다.

5. 가스 열화로 인해 일정 수준 이상의 변색이 나타난 안료 14종을 대상으로 열화 시간에 따른 변색 정도를 비교한 결과, 약 64%가 240시간 이내에 크게 변색되어 열화의 대부분이 실험기간 중 전반부에 완료되는 것으로 확인됐다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산융복합

연구(R&D)사업의 일환으로 이루어졌다.

REFERENCES

- Kim, B.H., 1974, Development of Pigments for Dancheong, Korean Journal of Cultural Heritage Studies, 8, 82-119.(in Korean)
- Kim, S.D., Kim, S.K., Hong, J.K., Kang, D.I. and Lee, M.H., 1999, Studies on the substitution pigment of Dan-chung, Conservation Studies, 20, 114-130.(in Korean with English abstract)
- Kim, S.K., Lee, K.M., Kim, M.J. and Jo, S.S., 2011, Comparisons of Durability in Pigments for Sungreymun Dancheong Conservation, The Journal of Korean Traditional Cultural Heritage, 9, 144-155.(in Korean with English abstract)
- Lee, H.H., 2014, (A)study on the color change of pigment caused by ultraviolet ray : focused on light stability of pigment used in dancheong, Doctor's thesis in Hongik University.(in Korean with English abstract)
- Lee, K.M. and Jo, S.S., 2012, The Report of Research on the Pigments for Restoration of Sungreymun Dancheong, Cultural Heritage Conservation Science Center, Guemgang, Daejeon, 4.(in Korean)
- Han, K.S., 2001, Pigments of Mural Paintings in Dunhuang Mogao Caves The Dunhuang Grottoes, located on the ancient Silk Road, can be considered a precio, Korean journal of art history, 232, 177-199.(in Korean with English abstract)