유화물감의 재질적 특성 비교 연구 (I)

김정흠¹ | 박혜선 | 임성진
국립현대미술관 작품보존미술은행관리과

Comparison Study on the Material Characteristics of Oil Paints (I)

Jung Heum Kim¹ | Hye Sun Park | Sung Jin Lim

Department of Conservation and Art Bank, National Museum of Modern and Contemporary Art,
Gwacheon, 31829, Korea

¹Corresponding Author: junghmi7@korea.kr, +82-2-2188-6326

초록 유화물감은 안료, 건성유, 첨가제의 혼합으로 만들어진다. 과거 유화 물감에 사용된 안료는 광물성 무기안료가 주를 이루었으나 근래에는 다양한 종류의 합성안료가 개발되면서 제조사마다 조색에 차이를 보인다. 하지만 국내 유화 물감 연구는 대부분 내구성 실험에 그치고 있으며, 시판되는 물감의 성분적 특성을 비교한 사례는 확인되지 않는다. 본 연구에서는 다양한 유화물감 중 대표적으로 많이 사용되는 4개 제조사에서 생산된 4개 종류의 물감을 선정하여 재질적 특성을 비교하였다. 그 결과, 체질안료는 C사의 유화물감이 다른 제조사 물감과 차이를 보였으며, 착색안료는 물감의 종류 및 제조사에 따라 다양하게 사용된 것으로 확인된다. 상품명이 동일한 유화물감도 제조사에 따라 안료의 종류와 상대적 배합에 차이를 보이고 있으며, 그에 영향을 받아 색상도 각각 다른 것으로 판단된다. 본 연구결과는 유화물감의 과학적 데이터 축적을 통한 근현대 미술품 분석에 도움을 줄 것으로 생각된다. 또한 유화작품을 대상으로 작가별 물감의 특성, 제작 시기별 물감의 특성 등의 미술사 연구에 과학적 근거로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

중심어: 유화물감, Zinc white, Naples yellow, Vermilion, Cobalt blue

ABSTRACT Oil paints are mixtures of pigments, drying oils and additives. In the past, oil paints were mainly composed of inorganic pigments. However, recently color matching techniques vary depending on manufacturers due to the development of various kinds of synthetic pigments. Despite this, most studies of oil paints in South Korea are about durability tests, and there is no comparative study on the characteristics of commercial oil paint components. This study aims to compare the properties of four different kinds of oil paints from four manufacturers, which are the most popularity used. Extender pigments in oil paint from C brand differed from that of other manufacturers and various kinds of coloring pigments were differently used depending on the oil paints and the manufacturers. The mixing ratios and the pigment types differed even for oil paints having the same product name. It is assumed that these differences could affect the colors. The result of this study is expected to contribute to the analysis of artworks through the accumulation of scientific data of oil paints. In addition, it can be utilized as a scientific basis for art history studies, including the characteristics of artists or production year.

Key Words: Oil paint, Zinc white, Naples yellow, Vermilion, Cobalt blue

1. 서론

유화는 균열이 발생하는 템페라의 단점을 막기 위해 안료에 기름을 첨가하면서 시작되었다. 건조 속도가 느리고 그림에 독특한 아름다움을 부여하는 것이 가능해 15C 유럽에서부터 활발히 사용되기 시작하였으며, 기본적인 조성은 안료, 건성유, 밀랍, 건조조정제 등으로 이루어진다(Kang *et al.*, 2011). 유화물감의 주요 성분인 안료는 유기 용제나 기름, 수지, 물 등에 녹지 않는 분말상의 입자로 역할에 따라 착색 및 체질안료로 구분된다. 착색안료는 물감의 색상을 결정하는 발색성 안료를 말하며, 체질안료는 높은 투명성을 갖고 있어 착색의 역할은 하지 않고 물감층 도막의 경도를 높이거나 중량제로 사용된다(Park, 1996). 안료 자체는 분말상으로 접착성이 없어 건성유와 혼합하여 물감이 만들어진다. 건성유는 얇게 칠한 후 공기 중에서 방치하면 빠르게 막을 형성하는 기름으로, 굳는 정도에 따라 반건성유, 불건성유 등이 존재한다. 건성유의 건조 과정에는 산소를 필요로 하며, 산소를 흡수하여 경화하는 것을 산화 중합이라고 한다. 건성유는 높은 온도, 빛에 의해 활성화 작용이 촉진되며, 코발트, 망간, 납, 지르코늄 등의 금속 염으로 이루어진 건조 촉진제에 의해 빠른 건조가 가능하다(Kang *et al.*, 2011).

유화물감의 제조에서 안료의 원재료는 색채가 아름답고 내구성이 뛰어나지만 천연에서 소량으로 산출된다. 또한 자연에서 얻어진 재료는 안료로 사용하기 위한 처리과정이 복잡하고 까다로운 것들이 많아 가격이 비싸다는 단점이 있다. 이러한 재료는 일반적으로 쉽게 구입하여 물감으로 만들기에는 어려움이 있어 합성안료를 혼합한 물감이 많이 개발되고 있다(Lee, 2009). 또한 카드뮴 옐로와 같이 독성과 변색의 위험이 있는 물감도 카드뮴 성분을 대체한 합성안료를 사용하여 그 단점을 보완하기도 한다. 합성안료를 사용한 대체 물감은 색명 뒤에 틴트(tint), 휴(hue), 네오(neo) 등이 표기 되는데 이러한 물감은 유해한 성분이 포함될 가능성이 있어 정확한 성분 확인이 필요하다(Jeon, 2014).

유화물감의 국외 연구는 미술작품에 도입된 시기가 빠른 만큼 다양하게 진행되고 있다. 가스크로마토그래피/질량분석을 통한 유화물감에 포함된 지방산에 대한 연구(Schilling *et al.*, 1996), 라만분석을 통한 유화물감에 포함된 안료에 대한 연구 등 다양한 분석 장비를 통한 재료분석이 시행되었다(Burrafato *et al.*, 2004). 또한 재료 및 분석 장비의 적용성 실험을 토대로 근세부터 현대에 이르기까

지 다양한 유화작품이 연구되었다(Justyna *et al.*, 2013; Keune *et al.*, 2013). 우리나라의 유화는 동경미술학교에 유학한 고희동으로부터 시작 되는데 그 역사는 100년이 조금 넘었다(Cho, 2002). 도입 시기가 짧은 만큼 국내의 유화 물감을 대상으로 한 분석 및 작품에 대한 연구는 아직까지 부족한 실정이다. 유화 물감의 열화 실험을 통한 색차 및 무기성분의 변화를 규명하거나(Kim, 2012), 터펜타인 혼합비가 다른 유화물감의 내열, 내광성 실험으로 물리적 특성변화를 비교하는 연구가 주를 이루고 있다(Back, 2013; Kim, 2013). 유화물감 성분분석에 대한 연구는 X선 형광 분석 및 라만분석을 통해 오지호 작품에 사용된 물감의 특성을 정리한 바 있다(Lim *et al.*, 2014). 현재의 유화물감은 천연안료의 비용 절감을 위해 다양한 합성 안료가 개발되고 통일 되지 않은 조색법은 제조사마다 성분차이를 보이고 있다. 하지만 제조사가 다른 유화 물감 성분을 비교한 연구 사례는 확인되지 않으며, 국내 연구는 대부분 내구성 실험에 그치고 있어 보존과학 연구에 활용되는 유화물감의 성분적 데이터베이스 자체가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 시판 되는 다양한 제조사의 유화물감 중 대표적으로 많이 사용되는 국내의 제조사 4곳을 선정하여 재료적 특성을 비교하였다. 선정된 물감의 종류는 백색 및 3원색(황색, 적색, 청색)을 기준으로 색상별로 1종류씩을 선정하여 발색특성과 안료의 성분을 고찰하였다.

2. 연구 방법

2.1. 분석 대상

분석대상 물감은 백색 및 3원색(적색, 황색, 청색)을 기준으로 총 4가지 색상으로 구분하였다(Table 1). 구분된 색상에서 명칭이 동일한 물감을 3~4점씩 선정하여 안료의 발색 및 조색 특성을 확인하였다. 기준에 따라 선정된 유화물감은 백색의 Zinc white 4종, 황색의 Naples yellow 3종, 적색의 Vermilion 4종, 청색의 Cobalt blue 3종이며, B사 및 D사의 일부 물감은 명칭 뒤에 휴(Hue)가 표기 되어 있다. A사와 D사의 유화물감은 2006년과 2008년도에 생산된 것으로 확인된다. 국외 제조사인 B사와 C사의 유화물감은 제작년도가 명확하게 확인되지 않는다. 하지만 국내 화방을 통해 시판되는 제품이 1~2년 전에 생산된다는 점으로 짐작해 볼 때 B사와 C사의 유화물감은 2007~2008년도에 생산된 것으로 추정된다.

Table 1. The list of oil paints samples for analysis

No.	Color	Oil paint name	Manufacturer	Year of produced
1	White	Zinc white	A	2006
2		Zinc white	B	-
3		Zinc white	C	-
4		Zinc white	D	2008
5	Yellow	Naples yellow	A	2008
6		Naples yellow	B	-
7		Naples yellow	C	-
8	Red	Vermilion	A	2008
9		Vermilion (hue)	B	-
10		Vermilion	C	-
11		Vermilion (hue)	D	2008
12	Blue	Cobalt blue	A	2008
13		Cobalt blue (hue)	B	-
14		Cobalt blue (hue)	D	2008

2.2. 분석 방법

본 연구에서는 육안관찰과 색도측정을 통해 물감의 발색 특성을 비교하였으며, X선 형광분석(X-Ray Fluorescence), 라만분광분석(Raman Spectroscopy), 가스크로마토그래피/질량분석(Gas Chromatography/Mass)을 추가로 실시하여 물감의 조색 성분을 파악하였다. 분석대상으로 선정된 유화물감의 상품명은 실제 무기안료의 명칭에서 가져온 이름이다. 따라서 유화물감의 성분분석 결과는 상품명과 동일한 무기안료 성분을 참고하여 조색된 안료와 차이를 비교하였다(Lucia and Robin, 2001). 또한 GC/Mass를 제외한 모든 분석 장비는 향후 유화작품 분석에 적용이 가능한 휴대용 분석기기를 사용하였다.

분석시편은 두께 0.3 mm, PVC 재질의 피도체 위에 0.2-0.4 mm 두께로 균일하게 유화물감을 채색하여 제작하였으며, 채색된 시편은 자연 건조하여 고화 상태에서 색상 및 성분분석을 실시하였다. 명도 및 색도측정은 휴대용 분광색차계(Spectrophotometer, CM-700d, Minolta, Japan)를 통해 표준광원 D65, 시야각 2°, 분석 면적 5 mm의 조건으로 대상 물감의 색도를 측정하였으며, 측정 결과는 L^* , a^* , b^* 표색계로 제시하였다. L^* 은 명도, a^* 의 (+)는 적색도, (-)는 녹색도, b^* 의 (+)는 황색도, (-)는 청색도를 각각 나타낸다. 또한 명도 및 색도를 상대적으로 비교하기 위해 A사

유화물감의 L^* , a^* , b^* 값을 기준으로 하여 각 제조사 제품의 색차를 $\Delta E^*_{ab}(\sqrt{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2})$ 로 나타내었다(Kim, 2015). A사 제품은 색상별로 모든 물감이 확보되었으며, 육안관찰에서 상대적으로 큰 색상차이를 보이지 않기 때문에 색차 비교의 기준으로 선정하였다.

XRF 분석은 물감에 포함된 무기성분을 측정하기 위해 실시하였다. Portable XRF(X-Ray Fluorescence, DP-2000, Innov-X sytem, USA)를 사용하였으며, Collimator size 10 mm에서 전압 및 X선 필터에 변화를 주어 40 keV Alumina filter 10 s, 40 keV Copper filter 10 s, 15 keV Alumina filter 10 s로 총 30 s를 분석하였다. X선과 같은 투과력이 좋은 전자기선을 사용하는 분석은 채색층 하부의 피도체 성분이 함께 측정되어 분석 데이터 해석에 오류가 발생할 수 있다. 따라서 본 분석은 제작된 시편의 피도체를 우선적으로 측정한 후 측정 데이터의 Count값을 기준하여 유화물감에서 수치가 높은 원소를 주요 성분을 추정하였다.

Raman 분석은 물감에 포함된 무기성분 및 XRF 분석으로 확인되지 않는 유기화합물을 추정하기 위해 실시하였다. Portable Raman(Inspector Raman, Deltanu, USA)의 분석조건은 Spectral Range 200~2000 cm^{-1} , resolution 8 cm^{-1} , 광원 785 nm의 파장을 가진 60 mV의 diode laser로 하였다. 검출된 라만 스펙트럼은 무기안료 및 합성유기안

료 레퍼런스와 비교하였다(Nadim *et al.*, 2009; KIK/IRPA, 2016; IBeA, 2016).

GC/Mass 분석은 Raman 분석으로 추정된 유기화합물의 작용기를 확인하여 분석결과와 일치여부를 판단하였다. GC/Mass(Gas Chromatography/Mass, 7890B/5977A, Agilent, USA)는 고체 시료 분석에 적합한 Pyrolyzer (PY-3030S, Frontier Lab, USA)가 부착된 장비를 사용하였다. 분석조건은 column HP-5ms(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), inlet temp 250℃, split ratio 50:1, septum purge flow 3 mL/min, oven temp 40-250℃(10℃/min), mass range 50~500로 설정하였으며, Pyrolyzer는 single-shot 방식으로 sample weight 3 mg, Furnace temp 650℃, interface temp 180℃의 조건으로 분석하였다. 검출된 데이터는 합성 유기안료의 주요 열분해 생성물을 분석한 레퍼런스를 참고하여 주요 작용기를 추정하였다(Joanna *et al.*, 2011).

3. 연구 결과

3.1. 육안관찰

육안관찰은 물감의 색상을 명확하게 판단할 수 없기 때문에 명도, 색도 차이가 뚜렷하게 확인되는 색상에 한해서 상대적인 구분만 실시하였다. 육안으로 확인되는 Zinc white의 색상은 4개의 제조사가 모두 유사한 것으로 나타난다. 3개 제조사 간의 Naples yellow 비교에서 A사와 B사의 물감은 밝은 황색, C사의 물감은 짙은 황색으로 관찰된다. Vermilion은 뚜렷한 색상 구분이 불가능하지만 C사의 물감이 다른 제조사 물감보다 다소 어두운 것으로 확인

된다. Cobalt blue는 B사의 유화물감에서 명확한 색상 차이가 확인된다. A사와 D사의 물감은 색상이 유사하지만 B사의 물감은 흑색에 가까운 어두운 청색으로 관찰된다.

3.2. 색상분석

유화물감 색상분석은 명도(L^*)와 색도(a^* , b^*)로 구분하여 제조사 간에 상대적인 수치를 비교하였다(Figure 1, 2). L^* 은 Zinc white 89.4~94.4, Naples yellow 79.1~83.9, Vermilion 41.3~50.8, Cobalt blue 21.4~28.7 순서로 작아지는 특성을 보이며, 동명의 물감에서 제조사 간의 명도 편차는 4.0미만으로 작게 나타난다. 육안 관찰에서 명확한 색상 차이를 보였던 Naples yellow는 B사가 83.9로 높은 수치를 보이며, C사는 79.1로 낮게 측정되어 명도가 색상 차이에 영향을 준 것으로 판단된다. 상대적으로 어둡게 관찰된 B사의 Cobalt blue는 L^* 이 21.4로 모든 물감 중 가장 낮게 측정된다.

색도 측정결과 Zinc white는 a^* 및 b^* 수치가 0에 가까운 것으로 확인되며, 제조사 간의 색도 차이가 크지 않은 것으로 나타난다. B사의 Zinc white는 b^* 가 13.1로 다른 제조사보다 높게 측정된다. Naples yellow는 b^* 가 42.9~52.6으로 높은 수치를 보인다. 육안관찰에서 색상 차이를 보인 C사 Naples yellow는 b^* 가 52.6으로 다른 제조사의 물감보다 높게 나타난다. Vermilion은 a^* 가 53.2~59.9, b^* 가 39.5~47.3으로 모두 높게 측정되는 특성을 보인다. 그 중 C사 Vermilion은 a^* 가 59.9, b^* 가 47.3으로 상대적으로 높은 값을 보여 다른 제조사와 차이가 있는 것으로 판단된다. Cobalt blue는 A사와 D사의 b^* 가 각각 -34.2, -35.4로 그

Figure 1. Chromaticity of specimens of oil paints.

Figure 2. Lightness of specimens of oil paints.

Table 2. The colour differences in chromaticity of oil paints from 4 manufacturers

Oil paint name	Manufacturer	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
Zinc white	A	94.1	-2.1	8.6	0.0
	B	89.4	-4.1	13.1	6.8
	C	94.0	-2.5	6.8	1.8
	D	94.4	-2.1	9.9	1.3
	Avg.	93.0	-2.7	9.6	
	Std.	2.4	1.0	2.7	
Naples yellow	A	83.2	8.6	43.8	0.0
	B	83.9	11.8	42.9	3.4
	C	79.1	6.7	52.6	9.9
	Avg.	82.1	9.0	46.4	
	Std.	2.6	2.6	5.4	
Vermilion (hue)	A	50.8	55.4	44.1	0.0
	B	46.3	54.9	39.5	6.5
	C	41.3	59.9	47.3	11.0
	D	47.7	53.2	44.7	3.8
	Avg.	46.5	55.9	43.9	
	Std.	4.0	2.9	3.2	
Cobalt blue (hue)	A	26.6	8.4	-35.4	0.0
	B	21.4	0.7	-5.5	31.3
	D	28.7	7.3	-34.2	2.7
	Avg.	25.6	5.5	-25.0	
	Std.	3.8	4.2	16.9	

수치가 유사한 반면, B사는 5.5로 나타나 상대적으로 큰 차이를 보인다. 색도 측정결과를 통해 Naples yellow와 Cobalt blue는 명도와 색도에 모두 영향을 받아 육안관찰에서 색상 차이가 크게 나타난 것으로 판단된다.

명도 및 색도 측정결과는 A 제조사의 L^* , a^* , b^* 값을 기준으로 색차(ΔE^*_{ab})를 계산하여 물감이 기준 색상에서 얼마나 벗어나는가를 조사하였다(Table 2). 측정결과 육안관찰에서는 큰 차이가 없었던 B사의 Zinc white는 ΔE^*_{ab} 값이 6.8로 높은 수치가 확인된다. 제조사간에 큰 색상차이를 보였던 C사의 Naples yellow는 9.9, C사의 Vermilion은 11.0, B사의 Cobalt blue는 31.3으로 색차 또한 크게 나타나며, 육안관찰로 구분된 색상과 일치하는 결과를 보인다.

3.3. X선 형광분석(XRF)

XRF 분석은 물감의 종류 및 제조사에 따라 검출되는 무기성분의 차이를 확인하기 위해 실시하였다(Figure 3).

백색의 Zinc white는 주성분으로 추정되는 아연(Zn)이 모든 제조사에서 높게 검출된다. C사의 물감은 상대적으로 칼슘(Ca)의 검출강도가 낮고 티타늄(Ti), 바륨(Ba)이 높

게 측정되며, D사의 물감은 칼슘(Ca), 티타늄(Ti)이 모두 높은 특성을 보인다.

황색의 Naples yellow는 칼슘(Ca), 티타늄(Ti), 아연(Zn), 바륨(Ba) 등의 백색 무기안료 성분이 주로 확인되며, 일반적으로 알려진 Naples yellow[Lead(II) Antimonate ($Pb_2Sb_2O_7$)]의 주성분인 안티몬(Sb), 납(Pb)은 확인되지 않는다. 육안관찰 및 색도 측정결과에서 색상 차이를 보인 C사의 Naples yellow는 백색안료 성분인 칼슘(Ca), 티타늄(Ti), 바륨(Ba)등의 검출강도가 낮고, 아연(Zn)이 상대적으로 높게 측정되는 점으로 보아 백색안료 성분이 물감색상에 영향을 준 것으로 추정된다.

적색의 Vermilion은 착색안료의 성분으로 추정되는 수은(Hg)이 A사에서만 일부 확인되며, 그 외 제조사는 적색 물감 착색에 영향을 주는 성분은 확인되지 않는다. 일반적으로 알려진 Vermilion [Mercury(II) Sulfide (HgS)]은 수은(Hg)을 주성분으로 하지만 A사 이외의 3개 제조사의 물감에서는 사용되지 않은 것으로 판단된다. 또한 체질안료 성분으로 추정되는 칼슘(Ca)은 B사와 D사에서 확인되며, 티타늄(Ti), 바륨(Ba)은 C사에서 특징적으로 나타난다.

청색의 Cobalt blue는 칼슘(Ca), 아연(Zn) 등 백색안료

Figure 3. XRF analysis results of oil paints.

성분이 주로 측정되며, 일반적으로 알려진 Cobalt blue[Cobalt(II) Oxide-Aluminium Oxide($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)]의 성분인 코발트(Co)는 확인되지 않는다. 육안관찰 및 색도측정에서 색상 차이가 크게 나타난 B사의 Cobalt blue는 칼슘(Ca)의 검출 강도가 다른 제조사보다 낮게 측정되어 백색안료 성분이 물감 색상에 영향을 준 것으로 추정된다.

3.4. 라만분석(Raman)

Raman 분석은 XRF 분석으로 추정된 무기원소의 정확한 물질 동정과 유기화합물을 추가로 확인하기 위해 실시하였으며, 합성안료 라만 데이터베이스와의 비교를 통해 그 화합물을 확인하였다(Figure 4).

분석을 통해 확인된 무기화합물은 XRF 분석과 일치하는 결과를 보인다. 백색의 Zinc white 분석에서 A사는 434 cm^{-1} 의 Zinc oxide(ZnO), 1091 cm^{-1} 의 Calcite(CaCO_3), 1305 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} 의 Linseed oil의 특성피크가 확인되며, B사는 435 cm^{-1} 의 Zinc oxide(ZnO), 1091 cm^{-1} 의 Calcite(CaCO_3), 1306 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} 의 Linseed oil의 특성 피크가 관찰된다. C사는 435 cm^{-1} 의 Zinc oxide(ZnO),

990 cm^{-1} 의 Barite(BaSO_4), 1306 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} 의 Linseed oil의 특성 피크가 관찰되며, D사는 452 cm^{-1} , 612 cm^{-1} 의 Titanium dioxide(TiO_2), 1090 cm^{-1} 의 Calcite(CaCO_3), 1306 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} 의 Linseed oil과 일치하는 스펙트럼이 확인된다.

황색의 Naples yellow 분석에서 A사는 453 cm^{-1} , 613 cm^{-1} 의 Titanium dioxide(TiO_2), 1096 cm^{-1} 의 Calcite(CaCO_3), 991 cm^{-1} 의 Barite(BaSO_4)의 특성피크 이외에 황색안료로 추정되는 작용기가 확인되지 않는다. B사는 1254 cm^{-1} , 1294 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1653 cm^{-1} 의 Monolite yellow($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$), 453 cm^{-1} , 612 cm^{-1} 의 Titanium dioxide(TiO_2), 1096 cm^{-1} 의 Calcite(CaCO_3)의 특성 피크가 확인되며, C사는 1138 cm^{-1} , 1191 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} 의 Hansa yellow($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{C}_{12}\text{N}_4\text{O}$)와 일치하는 스펙트럼이 나타난다.

적색의 Vermilion 분석에서 A사는 252 cm^{-1} , 341 cm^{-1} 의 Cinnabar(HgS)의 특성 피크가 관찰되며, B사는 1239 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} 의 Benzidine orange($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_4$), C사는 1040 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} ,

(a) Zinc white

(b) Naples yellow

(c) Vermilion (hue)

(d) Cobalt blue (hue)

Figure 4. Raman spectra of oil paints from 4 manufacturers.

1239 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} 의 Naphthol red($\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$), D사는 1087 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} , 1262 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} 의 Permanent red($\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BaClN}_2\text{O}_6\text{S}$)와 일치 하는 스펙트럼이 나타난다.

청색의 Cobalt blue 분석에서 A사는 682 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1525.8 cm^{-1} 의 Phthalocyanine blue($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$), 548 cm^{-1} 의 Ultramarine blue($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$)의 특성피크가 관찰된다. B사는 684 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 777 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} 의 Phthalocyanine green($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$), 547 cm^{-1} 의 Ultramarine blue($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$)의 특성피크가 관찰되며, D사는 682 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1526 cm^{-1} 의 Phthalocyanine blue($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$), 548 cm^{-1} 의 Ultramarine blue($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$)

의 특성 피크가 확인된다.

3.5. 가스크로마토그래피/질량분석(GC/Mass)

GC/Mass는 Raman 분석결과로 추정된 유기성분의 작용기를 확인하여 유화물감에 사용된 유기안료 및 건성유의 특성을 동정하였다.

C사 Naples yellow는 1-Chloro-4-Isocyanatobenzene, 4-Chloro-2-Methylpenylisocyanate가 확인되어 Hansa yellow와 일치하며(Figure 5), C사 Vermilion은 2-Methoxyaniline, 2,5-Dichloroaniline, 2-Naphthalenol과 같은 Naphtol red의 성분이 확인된다(Figure 6). D사 Vermilion은 Permanent red의 성분인 4-Methylaniline, 1-Amino-2-Methoxybenzene, 2-Naphthalenol이 나타나며(Figure 7), A사 Cobalt blue는

Figure 5. GC Chromatogram of Naples yellow produced in C. 1) Toluene, 2) Octanal, 3) 2-Pentylfuran, 4) 1-Chloro-4-Isocyanatobenzene, 5) 4-Chloro-2-Methylpenylisocyanate.

Figure 6. GC Chromatogram of Vermilion produced in C. 1) Toluene, 2) Octanal, 3) 1,4-Dichlorobenzene, 4) 2-Methoxyaniline, 5) 2,5-Dichloroaniline, 6) 2-Naphthalenol, 7) 2-Amino-1-Acenaphthalenone.

Figure 7. GC Chromatogram of Vermilion hue produced in D. 1) Toluene, 2) Octanal, 3) 2-Heptanone, 4) 1-Methylundecanal, 5) 4-Methylaniline, 6) 2-Nonanone, 7) 1-Amino-2-Methoxybenzene, 8) 2-Methyldecane, 9) 1-Dodecene, 10) Pentadecane, 11) 2-Naphthalenol, 12) 2-Amino-1-Acenaphthalenone, 13) 2-Heptadecaneone, 14) Methyl Hexadecanoate.

Figure 8. GC Chromatogram of Cobalt blue produced in A. 1) 1-Hexanol, 2) Toluene, 3) Octanal, 4) 2-Heptanone, 5) 2-Octanone, 6) 2-Nonanone, 7) 2-Decanone, 8) 2-Methyldecane, 9) 1,4-Benzenedicarbonitrile, 10) 1-Tetradecanol, 11) Pentadecane, 12) 1-Dodecene, 13) Geranyl-isovalerate, 14) 2-Heptadecanone, 15) 2-Nonadecanone.

Phthalocyanine blue의 1,4-Benzenedicarbonitrile가 확인된다(Figure 8).

또한 Linseed oil의 열분해 생성물은 1-Hexanol, Octanal, 2-Heptanone, 1-Methylundecanal, 2-Octanone, 2-Nonanone, 2-Methyldecane 등의 다양한 형태로 모든 유화물감에서 검출된다(Clausen *et al.*, 2005).

4. 고찰 및 결론

본 연구는 4개 제조사에서 상품명이 동일한 유화물감을 3-4종 선정하여 과학 분석을 통한 재료적 특성을 비교하였다. 물감의 상대적인 색상차이를 평가하기 위해 명도

(L^*) 및 색도(a^* , b^*) 분석을 실시하였으며, 분석결과를 토대로 색상별 물감의 $L^*a^*b^*$ 평균, 표준편차, 색차(ΔE^*ab)를 비교하였다. Zinc white는 4개 제조사 평균이 $L^* 93.0$, $a^* -2.7$, $b^* 9.6$ 의 값을 나타낸다. B사 Zinc white는 ΔE^*ab 값이 6.8로 다소 높게 측정되지만 $L^*a^*b^*$ 표준편차가 2.7 이하로 전체적인 색상 차이가 크지 않은 것으로 판단된다. Naples yellow의 3개 제조사 평균은 $L^* 82.1$, $a^* 9.0$, $b^* 46.4$ 의 값을 보인다. 육안관찰에서 명확한 색상차이를 보였던 C사 Naples yellow는 ΔE^*ab 가 9.9로 가장 높게 측정되며, 표준편차가 5.4로 측정되는 b^* 값에 영향을 받은 것으로 판단된다. Vermilion의 4개 제조사 평균은 $L^* 46.5$, $a^* 55.9$, $b^* 43.9$ 로 측정된다. C사 Vermilion은 육안 관찰에서

Table 3. Pigment compositions of oil paints by 4 manufacturers

Oil paint name	Pigment type	Manufacturer			
		A	B	C	D
Zinc white	Extender	Calcite	Calcite	Barite	Calcite
	Coloring	Zinc white	Zinc white	Zinc white, Titanium white	Zinc white, Titanium white
Naples yellow	Extender	Barite, Calcite	Barite, Calcite	Barite	-
	Coloring	Titanium white	Monolite yellow, Titanium white	Hansa yellow, Zinc white	-
Vermilion (hue)	Extender	Not Detected	Calcite	Barite	Calcite
	Coloring	Cinnabar	Benzidine orange	Naphthol red	Permanent red
Cobalt blue (hue)	Extender	Calcite	Calcite	-	Calcite
	Coloring	Ultramarine blue, Phthalocyanine blue	Ultramarine blue, Phthalocyanine green	-	Ultramarine blue, Phthalocyanine blue

다른 제조사의 물감과 색상 차이를 보이며, ΔE^*ab 값 또한 11.0로 가장 높게 나타난다. Cobalt blue의 3개 제조사 평균은 $L^* 25.6$, $a^* 5.5$, $b^* -25.0$ 로 $L^* a^* b^*$ 수치가 상대적으로 낮게 측정된다. 육안관찰에서 색상이 크게 구분된 B사 Cobalt blue는 ΔE^*ab 가 31.3으로 가장 높게 측정되며, 표준편차가 16.9로 측정 되는 b^* 값에 영향을 받은 것으로 판단된다. 명도 및 색도 분석을 통해 제조사별로 측정된 ΔE^*ab 값은 육안관찰로 구분된 색상과 상응하는 결과를 보인다.

유화물감의 성분분석을 통해 확인된 안료는 체질 및 착색안료로 구분되며, 그 결과는 다음과 같다(Table 3). 체질 안료는 Calcite($CaCO_3$)와 Barite($BaSO_4$) 2종류가 확인된다. A사, B사, D사의 물감은 Calcite, C사의 물감은 Barite가 확인되었으며, A사와 B사의 Naples yellow는 Calcite와 Barite가 모두 나타나는 특성을 보인다.

착색안료는 물감의 색상과 제조사에 따라 다양하게 나타난다. Zinc white는 상품명과 동일한 성분의 Zinc white(ZnO) 안료가 모든 제조사에서 확인되며, C사와 D사는 Titanium white(TiO_2)가 일부 혼합된 것으로 나타난다. Naples yellow는 황색안료와 백색안료가 혼합되어 물감이 조제된 것으로 추정된다. B사는 Monolite yellow($C_{17}H_{16}N_4O_4$)와 Titanium white의 혼합, C사는 Hansa yellow($C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_4$)와 Zinc white의 혼합으로 물감을 제작하였으며, A사의 물감은 Titanium white 이외에 황색 안료 성분이 확인되지 않는다. Vermilion은 A사 Cinnabar(HgS), B사 Benzidine orange($C_{28}H_{18}ClN_5O_4$), C사 Naphthol red($C_{24}H_{17}Cl_2N_3O_3$), D사 Permanent red($C_{18}H_{11}BaClN_2O_6S$)

가 각각 확인된다. Cobalt blue는 Ultramarine blue($Na_6Al_4Si_6S_4O_{20}$)가 모든 물감에 사용되었으며, A사, D사는 Phthalocyanine blue($C_{32}H_{16}CuN_8$), B사는 Phthalocyanine green($C_{32}H_{16}CuN_8$)이 추가로 확인된다.

색상 및 성분분석을 통해 유화물감은 혼합된 안료의 종류에 따라 색상이 다르게 나타나는 것으로 판단된다. C사의 Naples yellow는 Barite 이외의 체질안료 성분이 확인되지 않으며, Zinc white가 특징적으로 사용되어 명도 및 색도값에 차이를 보이는 것으로 추정된다. B사 Cobalt blue는 체질안료로 사용된 Calcite의 검출강도가 다른 제조사 보다 적게 나타나며, 착색안료로 Phthalocyanine green이 사용된 점이 상대적으로 큰 색상 차이를 주는 것으로 판단된다.

유화물감에 사용된 건성유의 종류는 Linseed oil로 4개 제조사의 물감에서 동일하게 확인되며, 밀랍, 건조조정제와 같은 첨가제는 상대적인 함량이 매우 적어 본 분석에서 확인되지 않는다. 본 연구에서 검출되지 못한 A사 Naples yellow의 황색안료, 유화물감 첨가제 등은 추후 추가적인 분석을 통해 성분 확인이 요구된다. 또한 분석대상은 4개의 제조사, 4종류의 유화물감에 제한되었기 때문에 다양한 제조사와 물감의 종류를 추가한다면 유화물감의 특성을 명확히 파악할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 유화물감의 과학적 데이터 축적을 통한 근현대 미술품 분석에 도움을 줄 것으로 생각된다. 또한 유화 작품을 대상으로 작가가 사용한 물감의 특성, 동일 작가의 시기에 따른 물감의 특성 등의 미술사적 연구에 과학적 근거로 활용될 수 있을 것이다.

REFERENCES

- Back, H.W., 2013, A study on the physical characteristics of oil paints with turpentine content. Master's thesis, Konkuk University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Burrafato, G., Calabrese, M., Cosentino, A., Gueliand, A.M., Troja, S.O. and Zuccarello, A., 2004, ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 879-886.
- Cho, Y.S., 2002, Damages on oil paintings by UV ray. Master's thesis, Hanseo University, Seosan. (in Korean with English abstract)
- Clausen, P.A., Knudsen, H.N., Larsen, K., Kofoed, V., Wolkoff, P. and Wilkins, C.K., 2005, Use of gas chromatography olfactometry (GC-O) to detect unknown emissions from building products containing linseed oil. *Indoor Air*, Beijing, September 4-9, 2053-2058.
- IBeA(Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa), 2016, E-vibrational spectroscopic databases. <http://www.ehu.eus/udps/database/database.html>.
- Jeon, C.L., 2014, Art materials to know before painting. *Misulmunhwa*, Goyang, 102. (in Korean)
- Joanna, R., Brian, W.S., Justin, J.P. and Anne, B., 2011, The identification of synthetic organic pigments in modern paints and modern paintings using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, 1473-1491.
- Justyna, O.S., Bozena, S.F., Ewa, P. and Edyta, P., 2013, Spectroscopic and gas chromatographic studies of pigments and binders in Gdańsk paintings of the 17th century. *Journal of Spectroscopy*, 187407, 8.
- Kang, D.L., Kim, G.H., Kim, S.C., Kim, J.H., Do, J.Y., Song, J.J., Lee, S.J., Wee, G.C., Cho, N.C., Han, K.S. and Hwang, H.S., 2011, Conservation science terminology. *The Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage*, 224-287. (in Korean)
- Keune, K., Boon, J.J., Boitelle, R. and Shimadzu, Y., 2013, Degradation of emerald green in oil paint and its contribution to the rapid change in colour of the *Descente des vaches*(1834-1835) painted by Théodore Rousseau. *Studies in Conservation*, 58, 199-210.
- KIK/IRPA(Royal Institute for Cultural Heritage), 2016, Modern and contemporary art in the laboratory. <http://modern.kikirpa.be>.
- Kim, Y.I., 2012, A scientific analysis of inorganic pigment on oil colors by using FT-IR, UV ray. Master's thesis, Chungang University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.L., 2013, A study on deterioration of oil paint layer with canvas. Master's thesis, Konkuk University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H., 2015, A scientific analysis of the external dancheong pigments from Beopjusa Palsangjeon in Boeun Chungcheongbuk-do, Korea. Master's thesis, Kongju National University, Kongju. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.H., 2009, A study on the color properties of a pigment oil color changes and light resistance experiments. Master's thesis, Hongik University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Lim, S.J., Lee, D.S., Park, H.S. and Park, S.Y., 2014, Analysis of the Chi-Ho Oh's work by using X-ray fluorescence and raman spectroscopy. *Conservation of Art*, 1, 45-67. (in Korean with English abstract)
- Lucia, B. and Robin, J.H., 2001, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta*, 57, 1491-1521.
- Nadim, C.S., Zumbuelhl, S., Delavy, F., Fritsch, A. and Kuehnen, R., 2009, Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. *Spectrochimica Acta*, 73(3), 505-524.
- Park, J.S., 1996, Painting theory and practice. *Iljinsa*, Seoul, 40-42. (in Korean)
- Schilling, Michael, R., Khanjian. and Herant, P., 1996, Gas chromatographic determination of the fatty acid and glycerol content of lipids: I. The effects of pigments and aging on the composition of oil paints. *ICOM Committee for Conservation*, 11, 220-227.