국보 제229호 창경궁 자격루 누기 표면에 고착된 오염물 제거 방법 연구

Removing Contaminants from the Surface of Jagyeonggnu of Changgyeonggung Palace, National Treasure No. 229

유하림¹, 조하늬¹, 이재성^{1,*}, 유지아², 박영환¹, 유동완³

¹국립문화재연구소 문화재보존과학센터, ²국립문화재연구소 보존과학연구실, ³하이문화재케어

Ha Rim You¹, Ha Nui Jo¹, Jae Sung Lee^{1,*}, Ji A Yu², Young Hwan Park¹, Dong Wan Ryu³

¹Cultural Heritage Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

²Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

³High Heritage Care, Daejeon 34013, Korea

Received December 18, 2020
Revised January 18, 2021
Accepted January 26, 2021

*Corresponding author

E-mail: metal@korea.kr
Phone: +82-42-860-9410

Journal of Conservation Science
2021;37(2):101-119
<https://doi.org/10.12654/JCS.2021.37.2.03>

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of
Conservation Science

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.

초 록 국보 제229호 창경궁 자격루 누기는 조선시대 과학기술의 정점을 보여주는 과학 문화재로서, 현재는 대·중·소 파수호(播水壺)와 수수호(受水壺)만 남아있다. 2018년부터 약 2년 여간 이루어진 자격루 누기의 전면적인 보존처리 과정에서, 표면에 발생한 오염물을 동정하고 이를 제거하기 위한 실험을 실시하였다. 표면 오염물은 이전 보존처리와 조사 과정에서 사용된 스쿠알란(squalane)과 실리콘 오일(silicone oil)이 환경 요인에 노출되어 발생한 오염물로 확인되었다. 이에 따라 우선적으로 고려할 사항을 설정하여 실험을 진행하였으며, 이를 통해 오염물을 효과적으로 제거할 수 있는 방법을 알아보았다. 우선 유기용제와 습포제를 이용한 실험에서는 톨루엔과 벤토나이트를 적용했을 때 가장 큰 색차 변화폭(ΔE)을 나타내는 등 뛰어난 반응성이 확인되었다. 그러나 이에 수반되는 유기용제의 유해성과 습포제로 인한 2차 오염 발생 가능성 또한 확인할 수 있었다. 한편 보존처리자의 안전과 작업 환경 및 작업 용이성을 우선적으로 고려한 실험에서는 유기용제에 비해 반응성이 미비하고 비교적 많은 시간과 인력이 요구되었으나, 회차가 거듭될수록 색차 변화폭(ΔE)의 정도가 유기용제 실험 결과와 동일한 범주 내까지 도달하는 것을 확인하였다. 특히 계면활성제를 활용한 방법이 오염물 제거에 가장 효과적인 것으로 확인되었다.

중심어 자격루 누기, 오염물, 보존처리, 습포법, 계면활성제

ABSTRACT Korea's National Treasure No. 229, the Jagyeonggnu (clepsydra) of Changgyeonggung Palace, is a scientific and cultural property representing the pinnacle of science and technology in the Joseon Dynasty. Currently, only the large, mid-size, and small Pasuhos (bronze jars) remain. During a nearly two-year conservation project by the Cultural Heritage Conservation Science Center (CHCSC) that began in 2018, conservators identified the contaminants on the surface of the water clock's components. It turned out that the contaminants had been caused by the exposure of squalane and silicone oil, used in an earlier preservation treatment, to the elements. The CHCSC conducted experiments to determine the most effective method to remove the contaminants. First, the conservators tried using an organic solvent, a poultice, and the application of toluene and bentonite, which yielded excellent reactivity and significant color difference changes (ΔE). However, the reactivity was insufficiently effective to warrant the health hazards to the conservators and the environment (toluene is toxic). Although organic solvents required considerably more effort, time, and human resources, the conservators confirmed that their use achieved a true color difference variation (ΔE) that was within the same range as the toxic hydrocarbon. Thus, they confirmed that using an organic surfactant was the best method for removing the contaminants.

Key Words Jagyeonggnu (Clepsydra), Contaminants, Conservation, Poultice, Surfactant

1. 서론

국보 제229호 창경궁 자격루 누기(이하 ‘자격루’)는 물의 증가나 감소에 따라 자동으로 시각을 알려주는 첨단 물 시계로, 국가 표준시계로 사용되었다. 물시계(漏器)와 시보장치(時報裝置)로 이루어진 자격루는 조선 시대 과학기술의 정점을 보여주는 중요한 과학 문화재이다. 1434년(세종 16년) 세종의 명에 따라 장영실이 만들었고, 1536년(중종 31년) 세종 자격루의 기능을 확대하여 창경궁에 새로 보루각루(報漏閣漏)를 설치하여 한동안 두 곳에 운용되기도 하였다(Lee *et al.*, 2006). 그러나 시보장치와 대·중·소 파수호(播水壺), 2점의 수수호(受水壺)로 구성된 경복궁의 자격루는 임진년 왜란 중에 소실되어 완전히 자취를 감추었으며, 창경궁에 있던 것은 대파수호(大播水壺)와 수수호 2점만 병화(兵禍)를 면하게 되어 오늘날까지 남아있다. 따라서 현재는 창경궁 광명문 안에 자격루 일부인 파수호 3점, 수수호 2점만 남아있는데 이 중 대파수호와 수수호는 중종 34년(1536년) 때, 중파수호(中播水壺)와 소파수호(小播水壺)는 정확한 제작 시기는 파악할 수 없지만 광해군 8년(1608년) 보루각 때 주조하여 만들어진 것들이다(Lee *et al.*, 2006).

이후 자격루는 1985년 보루각자격루(報漏閣自擊漏)라는 명칭으로 국보 제229호로 지정되었다가, 2011년 창경궁 자격루(昌慶宮 自擊漏)에서 2020년 10월 창경궁 자격루 누기(昌慶宮 自擊漏 漏器)로 명칭이 변경되었다(Ministry of the Interior and Safety, 2020). 자격루는 창경궁 보루각(1536년)에서 창경궁 집복헌 뒤편으로 이전되었다가(1900년대 추정), 1938년부터 덕수궁 광명문에 위치하는 등 야외에 노출 전시되어왔다(Nam, 1998). 그렇기에 자격루는 온·습도 및 자외선 등 환경적 부식요인에 직접적으로 노출되어 있었다. 이를 보호하기 위해 표면에 도포한 방청제나 코팅제가 시간의 경과에 따라 부분적으로 탈락되면서 내부 산화층이 드러났고, 코팅제의 기름성분에 흡착된 오염물로 인해 표면의 색상차가 발생하였다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 2018년 6월부터 약 2년여 기간 동안 자격루에 대한 전면적인 보존처리를 하였다.

본 연구에서는 자격루의 보존 상태를 정밀하게 조사·기록하는 과정에서 표면에 고착되어 형성된 흑회색의 오염물 층을 제거하기 위해 오염물을 동정하고 효과적인 제거 방법을 알아보기 위한 실험을 하였다. 실험은 우선적으로 고려할 사항을 달리하여 설정하였는데, 오염물과의 반응성과 작업성 및 재료의 인체 영향 등을 기준으로 하였다. 첫 번째 실험은 오염물과의 반응성을 우선적으로 고려하여 유기용제와 습포제(濕布製)를 이용한 습포법으로 오염

물을 제거하였을 시 자격루 표면 오염물과의 반응성을 확인하였다. 두 번째는 작업성과 재료의 인체영향을 고려하여 오일(oil) 등의 기름 성분과 반응하는 물질로 흔히 사용되는 재료를 이용하여 오염물을 제거해보고 대형 금속유물로 분류되는 자격루에 적용하기에 효과적인 오염물 제거 방법을 제시하고자 하였다.

2. 현황 및 연구 방법

2.1. 자격루의 형태와 보존상태

자격루를 이루는 파수호는 물을 담아 다음 항아리로 흘러보내는 항아리로 크기 및 위치에 따라 대·중·소로 분류된다. 먼저 대파수호는 완형으로 원형의 저부를 가지며, 전체 높이 711 mm, 외경 935 mm, 두께 17 mm, 무게는 360 kg이다. 중파수호는 동체부에서 후대에 보수한 것으로 추정되는 판과 리벳이 확인되나 거의 완형이다. 또 저부는 파손되어 균열이 발생하였다. 전체 높이 395 mm, 구경 365 mm, 외경 511 mm, 두께 10 mm으로 저부에는 높이 20 mm, 외경 272 mm, 두께 5 mm의 굽이 확인되며, 총 무게는 35 kg이다. 소파수호에서도 동체부 일부에 외압으로 인해 안쪽으로 심하게 말려들어간 부분에 판과 리벳을 이용한 보수 흔적이 확인되나 결실되어 일부 리벳만이 남아있다. 전체 높이 375 mm, 구경 320 mm, 외경 450 mm, 두께 10 mm이며, 저부에서 확인되는 굽은 높이 30 mm, 외경 234 mm, 두께 5 mm이며, 총 무게는 26 kg이다. 중파수호와 소파수호에서 공통적으로 확인되는 굽은 호 바닥 안까지 밀려 올라가 있는데 이는 금속제로 이루어진 본체의 무게로 인한 것으로 보인다. 2점이 한쌍으로 구성되어 1조를 이루는 수수호의 크기는 거의 동일하다. 구연부 일부가 결실되었으나 높이 2,275 mm, 외경 350 mm, 두께 19 mm의 원기둥 모양으로 각 무게는 430 kg과 426 kg이다. 이처럼 무게에 차이가 있는 것은 우측에 위치하는 수수호-1 저부의 균열 부를 동일 재질로 덧댄 것에서 발생한 것으로 확인된다. 5점의 자격루 표면에서 공통적으로 이전 처리 시 사용된 방청제 및 강화제로 인해 형성된 피막이 일부 손상되어 부분적으로 내부 산화층이 드러나 있다. 이는 야외에 노출 전시되어 환경적 요인에 직접적인 영향을 받아 발생한 것으로 더욱이 표면에 남아있는 코팅제 위로 먼지 등이 쌓이고 영겨 붙어, 밝은 녹색의 산화층과 흑회색의 오염물 층이 더 큰 대비를 이루고 있다(Figure 1). 이에 따라 본격적인 보존처리를 진행하기에 앞서 보수 기록을 살펴보았다.

먼저 확인 가능한 기록은 1985년 11월부터 12월까지 국립문화재연구소에 의해 이루어진 보존처리 당시 작성된

유물 보존 처리 카드이다. 내용에 따르면 acetone : toluene = 1 : 1 용액으로 유물 표면의 기름을 제거하고 3% B.T.A (in ethyl alcohol)로 안정화 처리를 하였다. 이후 squalane oil을 표면에 도포하였으며, 부분적으로 광택이 심하거나 뭉친 부위를 squalane oil : acetone : toluene = 1 : 2 : 2의 비율로 제조한 약품을 이용하여 제거하였다는 기록이 있다.

1988년 수립된 경복궁 복원사업에 포함된 세종(世宗) 시대 과학 문화재 복원계획으로 자격루의 복원품 제작이 이루어졌다(Seo, 2007). 사업이 추진되기 시작한 2004년 이후, 자격루 복원 2차 중간보고서에 따르면 2005년 3월부터 7월까지 자격루의 모양과 문양을 그대로 복제하기 위한 실리콘 몰드 작업이 실시된 바 있다. Figure 2는 자격루 복원

Figure 1. Condition before conservation treatment of Jagyeongnu(Clepsydra) of Changgyeonggung Palace.

Figure 2. Silicone mold work photo in 2005.

2차 중간보고서에 실린 사진으로 표면에 주석박(朱錫箔)을 덮고 실리콘을 도포했음을 알 수 있다. 그러나 정밀한 양각의 금속기를 대상으로 실리콘 작업이 이루어졌기 때문에 표면에 실리콘 오염이 직·간접적으로 흡착되거나 잔류했을 가능성이 크다.

이후 2016년 덕수궁 광명문에 야외 전시 중이던 자격루의 현장 응급처리를 위한 현지조사가 이루어졌다. 당시 표면에는 먼지 등의 이물질이 두텁게 고착되어 있었다. 특히 파수호와 수수호는 상부 표면에서부터 녹아내린 방청제 및 강화제로 인해 석축 받침대가 오염된 것으로 조사되었으며, 이를 제거하기 위한 현장 응급처리가 실시되었다(Figure 3).

2.2. 재질 및 표면 오염물 분석 방법

자격루의 기본 조성 성분은 전처리 과정을 거치지 않는 비파괴 조사법을 이용하였다. 대상 유물의 크기나 분석 장소에 제한 없이 사용 가능한 휴대용 X-선 형광 분석기(Potable X-Ray Fluorescence, Vanta, Olympus, United States)를 이용하여 5지점 이상 분석하여 표면 조성에 대한 균질성도 확인하였다.

자격루 표면에 공통적으로 형성되어 있는 흑회색의 오염물을 확인하기 위하여 육안 관찰 시 표면에서 오염이 가장 심해 어둡게 보이는 부분을 분석하였고, 분석 위치는 Table 1에 나타내었다.

Figure 3. Status at the time of the field investigation in 2016.

Table 1. Target and location of surface contamination analysis

No	Objects	Analysis position	Analysis		Weight (mg)
			FT-IR	Py-GC/MS	
1	Susuho	The surface of the fuselage	○	-	-
2	Large-size Pasuho	The mouth rim	-	○	0.60
3	Middle-size Pasuho	The mouth rim	-	○	0.56
4	Small-size Pasuho	The mouth rim	-	○	0.78
5	Susuho-1	The inside	-	○	0.31
5	Susuho-2	The surface of the fuselage	-	○	0.61

Table 2. Thermal decomposition compound analysis conditions

Sortation		Analysis condition
Pyrolyzer (PY-3030D, Frontier Lab, Japan)	Furnace temperature	500°C, 1min.
	Inlet temperature	280°C (Split 1:10)
	Gas	He (99.999%) 1.0 mL/min.
	Column	DB-1HT(30 m×0.32 mm×0.1 μm, J&W Scientific, United States)
GC (7890A, Agilent, United States)	Oven	40°C, 2 min isothermal; 10°C/min up to 140°C; 6°C/min up to 280°C; 10°C/min up to 300°C (total 37.3 min.)
	Mass range	m/z 33-600 (SCAN mode)
	Transfer temperature	280°C
	Ion source temperature	230°C
MS (5975C, Agilent, United States)	Quadrupole temperature	150°C

Table 3. Evaluation standard by chroma values(NBS unit)

ΔE	Evaluation
Less than 0~0.5	Trace
Less than 0.5~1.5	Slight
Less than 1.5~3.0	Noticeable
Less than 3.0~6.0	Appreciable
Less than 6.0~12.0	Much
Less than 12.0	Very much

확인된 오염물은 다이아몬드 크리스탈의 감쇠전반사(Attenuated Total Reflection) 장치가 부착된 Fourier 변환 적외선 분광기(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific, United States)와 열분해장치(Pyrolyzer, PY: PY-3030D, Frontier Lab, Japan)가 부착된 가스 크로마토그래피-질량분석법(Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, GC : 7890A, MS : 5975C, Agilent technologies, United States)으로 분석하였다. FT-IR의 측정 범위는 4,000~600 cm⁻¹, 분해능 4 cm⁻¹, 스캔 횟수는 32회로 설정하였으며, Py-GC/MS의 분석조건은 Table 2와 같다.

또한 오염물로 인해 발생된 불균일한 표면층의 색차와 오염물 분석 전·후의 표면 상태를 색차계(Color-Difference meter, CM-2600d, Konica Minolta, Japan)로 분석하였다. 측정 기준은 국제조명위원회(International Commission on Illumination, CIE)에서 정한 L*a*b*값(L: lightness, a: red index, b: yellow index)을 이용하였으며, 전체적인 색상변화 양상을 나타내는 $\Delta E^*ab(\Delta E^*ab = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2})$ 값을 통해 그 변화를 알아보았다. 각 색차에 대한 판정은 미국

국립 표준 사무국(National Bureau of Standard, NBS)에서 제정한 단위로 색차값에 따라 인식되는 평가를 Table 3에 정리하였다(Kim, 2005).

2.3. 오염물 제거 실험 방법

2.3.1. 반응성을 고려한 오염물 제거 실험

자격루 표면 오염물을 제거하기 적합한 방법을 찾기 위한 실험을 진행하였다. 먼저 오염물과의 반응성을 우선적으로 고려하여 유기용제를 이용한 실험을 하였다. 일반적인 유기용제는 친유성이며, 물리·화학적 특성이 매우 다양하여 용해력과 탈지 세정력이 높기 때문에 실험 대상으로 선정하였다. 또한 다공성 물질로 이루어진 도·토기 문화재나 석조문화재 표면 오염물 제거에 주로 사용되는 습포법(濕布法)의 적용 적합성을 확인하기 위해 실행하였다. 습포법은 용제를 습포 물질에 섞어 팩(pack) 형태로 제조한 뒤 유물의 표면에 발라 건조하는 방법으로, 용제와 오염물의 화학적 작용시간을 조절하기 위해 쓰인다. 용제를 머금은 습포제는 바깥쪽부터 마르기 시작하고, 내부로 스며든 용제와 반응하여 용해되거나 희석된 오염물은 바깥 표면으로 이동하게 된다. 즉 모세관현상과 증산작용이 동시에 일어나고 건조되면서 오염물이 습포제 안으로 빨려 올라와 제거되는 원리이다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014).

이에 자격루 표면 오염물 제거에 습포법을 적용하기에 앞서 적합성을 알아보고 오염물과 반응하는 용제를 파악하기 위한 실험을 실시하였다. 앞서 수수호 구연부 내부에 오염된 면을 대상으로 가로 2 cm, 세로 2 cm씩 20개의 면적

Table 4. Contaminant removal experiment material

no	Material		Experiment area size	Method
	Solvent	Poultice		
1	Acetone	Zeolite	2 cm x 2 cm	After mixing solvent and poultice, applying in poultice pack form and drying for 24 hours
2		Laponite		
3		Sepiolite		
4		Bentonite		
5		Super absorbent polymer		
6	Xylene	Zeolite		
7		Laponite		
8		Sepiolite		
9		Bentonite		
10		Super absorbent polymer		
11	Toluene	Zeolite		
12		Laponite		
13		Sepiolite		
14		Bentonite		
15		Super absorbent polymer		
16	Methyl ethyl ketone	Zeolite		
17		Laponite		
18		Sepiolite		
19		Bentonite		
20		Super absorbent polymer

Materials used in the experiment

Manufactured in the form of a poultice pack by mixing organic solvent and poultice

Set up experiment area inside Susuho

Apply the poultice pack on the rayon paper

24 hours drying

Figure 4. Contaminant removal experiment process.

을 설정하였다. 실험에 사용된 습포제는 다양한 방법으로 문화재 보존처리에 사용되는 zeolite, laponite, sepiolite, bentonite, super absorbent polymer를 선정하였으며, 면봉을 이용하여 테스트해본 결과 오염물과 반응성이 확인된 acetone, xylene, toluene, methyl ethyl ketone을 용제로 습포제와 혼합하여 흘러내리지 않는 정도의 점도로 제조하여 실험을 진행하였다(Table 4, Figure 4). 먼저 유물 표면에 레이온지(紙)를 부착하여 불균일한 자격루 표면에 습포제로 인한 2차 오염이 발생하지 않도록 주의하였다. 그 위에 휘발성이 뛰어난 유기 용제의 특성상 증발 속도를 늦추기 위해 두꺼운 비닐랩과 종이테이프를 이용해 외부 공기와 차단하고 24시간을 주기로 교체하였다.

2.3.2. 보존처리 작업성을 고려한 오염물 제거 실험

우선적으로 반응성을 고려하여 유기용제 실험을 진행한 결과 실내에서 이루어지는 보존처리 특성상 유기용매가 가진 유해성으로 인한 위험요소 때문에 실제 보존처리 현장에 적용하는 데 어려움이 있었다.

따라서 작업환경과 처리자의 안전, 대형유물의 보존처리 작업 용이성을 위하여 대체할 수 있는 재료로 추가 실험을 하였다. 표면이 오염된 수수호 저부를 대상으로 가로 2 cm, 세로 2 cm씩 5개의 면적을 설정하고, 오일(oil)과 반응하는 물질로 흔히 사용되는 baking soda, wheat flour, surfactant, cleansing form, cleansing tissue를 이용하여 2차 실험을 진행하였다(Table 5).

Table 5. Contaminant removal experiment material

No	Material	Experiment area size	Method
1	Baking soda	2 cm x 2 cm	Mix with distilled water, attach it in the form of a poultice pack, and dry for 24 hours
2	Wheat flour		
3	Surfactant		Wash for 2 minutes with a brush
4	Cleansing form		
5	Cleansing tissue		Wipe the surface 5-7 times with a cleansing tissue

Figure 5. Contaminant removal experiment process.

분말형태의 baking soda와 wheat flour는 증류수를 이용하여 습포법과 동일한 형식인 팩 형태로 제조하여 24시간 건조한 후 떼어냈다. Surfactant와 cleansing form은 약 2분의 시간을 설정하여 붓을 이용해 세척하였고, cleansing tissue 역시 횟수를 제한하여 표면을 5~7회 닦아주었다(Figure 5). 모든 과정 이후 증류수를 이용해 표면을 충분히 세척한 후 ethyl alcohol을 도포하여 잔존하는 수분이 없도록 유의하며 실험을 진행하였다.

3. 연구 결과

3.1. 재질 및 표면 오염물 분석 결과

자각루의 재질 및 성분 조성을 파악하기 위해 P-XRF로 분석한 결과를 Table 6에 정리하였다. 대·중·소 파수호와 수수호 총 5점에서 약간의 차이는 있으나 모두 Cu-Sn-Pb를 주 원소로 함유된 청동임을 확인하였다. 대파수호에서는 77 wt% 이상의 Cu와 10 wt% 내외의 Sn, Pb가 검출되었다. 중파수호에서는 70 wt% 이상의 Cu에 Sn이 8~9 wt% 포함되어 있으며, Pb가 13~18 wt% 이상으로 다

소 높게 검출되었다. 또한 다른 유물에서 확인되지 않던 Zn이 2 wt% 내외로 확인되었으나 동일 중파수호의 다른 부분을 분석한 결과에서는 검출되지 않아 산화층을 포함한 비파괴 분석 결과라는 점에서 보완 분석이 필요하다. 소파수호는 82 wt% 내외의 Cu에 Sn이 8 wt% 포함되어 있는 것으로 확인되었으며, Pb가 4~7 wt%로 분석되었다. 2점의 수수호는 매우 유사한 조성으로 확인되는데 85 wt%의 Cu에 7 wt% 내외의 Sn과 Pb가 검출되었다.

FT-IR을 이용한 자각루 표면 오염물의 유기질 성분을 분석한 결과 적외선 스펙트럼을 보면 3000-2800 cm^{-1} 의 C-H 신축 진동, 1260 cm^{-1} 근처의 C-H(Si-CH₃) 굽힘 진동이 확인되었다. 1050 cm^{-1} 근처에서는 Si-O-Si 신축 진동, 790 cm^{-1} 근처의 Si-C 신축 진동 등이 관찰되었다(Figure 6). 이 적외선 스펙트럼을 바탕으로 라이브러리 검색 결과 silicone oil류의 스펙트럼 패턴과 유사한 것으로 확인되었다(Figure 7).

Py-GC/MS 분석 결과는 자각루 대파수호에서 채취한 표면 물질에서 얻은 이온 크로마토그램을 동일한 retention time에 맞추어 X축을 고정시킨 후 비교하였다(Figure 8). 각 피크의 질량 스펙트럼을 분석하여 화합물을 동정하였고

Table 6. Results of P-XRF analysis of Jagyeongnu of Changgyeonggung Palace

No	Analysis object		Element (wt%)						
			Cu	Sn	Pb	Zn	Ag	Fe	Sb
1	Large-size pasuho		76.76	11.95	10.11	-	-	0.87	0.22
			78.02	12.26	7.71	-	-	1.73	0.23
			77.15	13.23	6.87	-	-	2.39	0.24
2	Middle-size pasuho		71.14	8.94	13.20	2.00	-	4.41	0.20
			70.69	9.92	18.20	-	-	0.76	0.22
3	Small-size pasuho		82.31	8.88	7.63	-	-	0.90	0.19
			86.67	8.12	4.17	-	-	0.74	0.19
4	Susuho		86.43	7.42	7.03	-	0.57	1.20	0.26
			84.07	7.26	6.87	-	-	1.52	0.28

분석 결과는 NIST library를 이용하여 해석하였다(Figure 9). 분석을 통해 검출된 주요 화합물은 표로 정리하여 나타내었다(Table 7).

분석 결과 시편 모두에서 규소와 산소(Si-O-Si)로 이루어진 siloxane(실록세인)계 화합물이 다양하게 나타났다. 이는 실리콘 재료 및 실리콘 오일의 구성 성분으로 특히 수소화-1 내부에서 더 많은 종류의 siloxane계 화합물이 분석되었다. 합성수지 및 도료 등 가소제로 사용되는 dimethyl phthalate(다이메틸프탈레이트)와 기름의 주요 구성 성분인 fatty acid compounds(지방산 화합물) 역시 모든 시편에서 검출되었다. 또한 수소화-2를 제외한 대·중·소 파수호와 수소화-1에서 squalane(스쿠알란)이 검출되었다.

3.2. 반응성을 고려한 실험 결과

주로 석조나 도·토기 문화재 표면 오염물 제거에 활용되는 습포법의 적용 적합성 확인을 위해 zeolite, laponite, sepiolite, bentonite, super absorbent polymer와 acetone, xylene, methyl ethyl ketone, toluene을 용제로 사용한 실험 결과를 Table 8에 정리하였다.

실험은 3차까지 진행하였으며, 색차 변화폭(ΔE)으로 확인하였을 때 매회 일정하지 않은 변화 양상이 나타났다. 1차 제거 후에 zeolite와 acetone 조합과 sepiolite와 toluene, methyl ethyl ketone 조합에서 색차 변화폭(ΔE)이 11.0 이상으로 눈에 띄는 색차 변화를 확인하였다. 그러나 zeolite와

Figure 6. IR spectrum of the surface of Jagyeongnu of Changgyeongung Palace.

Figure 7. Reference: Silicone oil IR spectrum.

Figure 8. Total ion chromatogram of surface material of Jagyeongnu of Changgyeonggung Palace (X: siloxane compounds, M: dimethyl phthalate, F: fatty acid compounds, Q: squalane).

Figure 9. Comparison of squalane mass spectrum of analysis target and NIST standard library.

Table 7. Major pyrolysis compounds identified in the black surface of Jagyeongnu of Changgyeonggung Palace

R.T. (min.)	Compound name	Molecular weight	Molecular formula	Chemical structure
6.24	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	222	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	
9.09	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	296	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	
11.52	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	370	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	
15.46	Dimethyl phthalate	194	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	
17.00	Nonanedioic acid, dimethyl ester	216	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	
23.06	Hexadecanoic acid, methyl ester	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	
25.96	Octadecanoic acid, methyl ester	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	
33.04	Squalane	422	C ₃₀ H ₆₂

Figure 10. Color difference change after completion of experiment.

Table 8. Contaminant removal experiment result

No	Solvent	Poultice	ΔE^*_{ab}			
			Before	1st	2nd	3rd
1	Zeolite	Acetone	11.5637	8.7610	2.9427	4.5811
2		Xylene	0.7607	1.2347	1.3681	2.1601
3		Toluene	4.7104	1.4418	1.6180	2.4846
4		Methyl ethyl ketone	4.5447	3.1266	9.1295	2.2551
5	Laponite	Acetone	1.8718	8.6379	3.5525	7.0555
6		Xylene	6.0583	4.0621	3.5541	6.1316
7		Toluene	7.1710	6.7817	0.4711	14.005
8		Methyl ethyl ketone	1.8488	6.8177	1.3981	5.1515
9	Sepiolite	Acetone	3.5743	5.9898	1.8335	9.0431
10		Xylene	3.2866	5.7528	0.4806	8.7752
11		Toluene	11.093	0.4191	3.6489	13.8094
12		Methyl ethyl ketone	11.4781	2.8311	4.1944	9.7582
13	Bentonite	Acetone	3.1953	5.8515	1.8105	7.3029
14		Xylene	3.0760	3.6713	4.1294	7.8418
15		Toluene	7.5173	5.0940	4.4654	16.9116
16		Methyl ethyl ketone	5.7121	12.2614	4.4364	12.7578
17	Super absorbent polymer	Acetone	4.9972	0.9272	2.6373	6.8490
18		Xylene	3.4821	4.7204	3.0766	7.1655
19		Toluene	6.2177	8.4262	0.3426	14.2346
20		Methyl ethyl ketone	4.7187	13.6326	0.6824	8.5801

acetone 조합은 2차까지도 높은 ΔE^*ab 이 기록되었으나 3차에서 급격히 하락하였다. Sepolite를 바탕으로 한 toluene, methyl ethyl ketone의 조합에서도 역시 2차 이후부터 하락하였다. 또 laponite와 acetone, super absorbent polymer와 methyl ethyl ketone 조합에서는 미비한 수치를 나타낸 1차와 달리 2차에서 크게 상승하였으나 3차에서 대폭 하락하는 등 일정한 값을 유지하지 못하는 것으로 확인되었다. 다른 조합에서도 ΔE^*ab 이 크지만 일정하지 않은 것으로 확인되었다. 그러나 실험 전과 후의 색차를 비교하였을 때 꾸준히 ΔE^*ab 이 5.0 내외로 유지된 toluene + bentonite를 활용한 제거법이 오염물 제거에 가장 효과적인 것으로 확인되었다(Figure 10).

3.3. 보존처리 작업성을 고려한 실험 결과

반응성을 우선적으로 하여 이루어진 실험과 달리 작업 환경과 보존처리자의 안전 및 대형유물의 보존처리 작업 용이성을 고려하여 대체할 수 있는 재료로 추가 실험을 하

였다. 실험 결과는 Table 9에 정리하였고, ΔE^*ab 전체 변화 양상은 그래프로 정리하여 Figure 11에 나타내었다.

실험은 8차까지 진행하였으며, 실험 결과 스폰팩 형식으로 도포하여 제거한 Baking soda와 Wheat flour에서는 별다른 ΔE^*ab 을 확인할 수 없었다. 4차 이후 변화가 나타나기 시작해 7차와 8차에서는 ΔE^*ab 이 3.0 이상으로 확인되었다. 다른 재료 역시 3차까지 별다른 차이를 나타내지 않았으나 4차부터 surfactant, cleansing form, cleansing tissue의 ΔE^*ab 이 상승하였다. 5차에서부터는 육안으로 확인할 만큼 surfactant와 cleansing tissue에서 변화가 크게 일어났다. 그러나 다시 6차 이후부터 대폭 하락하기 시작하였으며, 하락 후 일정 범위 내로 ΔE^*ab 을 유지하던 surfactant가 8차에서는 ΔE^*ab 이 10.0 이상으로 나타났다.

따라서 surfactant를 이용한 오염물 제거 방법이 4차 이후부터 ΔE^*ab 이 5.0 이상으로 크게 유지되는 것으로 확인되는 등 오염물 제거에 가장 효과적인 반응성을 나타내었다.

Table 9. Contaminant removal experiment result

No	Material	ΔE^*ab								
		Before	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th
1	Baking soda	15.12	3.4488	1.1846	1.4071	0.9792	0.6989	4.5368	0.9049	4.4518
2	Wheat flour	14.25	1.5139	1.1761	2.2195	1.2025	1.2119	1.3660	3.5389	3.4195
3	Surfactant	12.85	3.4505	1.7600	0.8686	6.1301	11.563	5.4349	5.3572	11.778
4	Cleansing form	16.18	0.4860	0.5273	1.0756	4.2230	2.9370	1.5715	3.5632	3.7989
5	Cleansing tissue	24.34	7.6300	0.7336	0.5331	6.8790	7.4920	1.1002	5.4839	1.0347

Figure 11. Color difference change after completion of experiment.

3.4. 유물 대상 적용 결과

오염물과의 반응성과 작업성을 우선적으로 고려하여 수행한 2가지 실험을 통하여 자격루 보존처리에 가장 적합한 오염물 제거제는 surfactant인 것으로 확인되었다.

오염물 제거 순서는 먼저 surfactant와 증류수를 섞어 자격루 표면을 붓과 부드러운 칫솔을 이용하여 세척하였으며, 면적이 넓은 부위는 솔을 이용하였다(Figure 12). 실험에서 확인한 바와 같이 여러 차례 적용해야만 반응하기 때문에 동일 부위를 최소 10회 이상 세척하였다. 또한 대형유물인 자격루 표면에 수분과 반응하여 부식이 발생할 수

있기 때문에 최소한으로 구역을 설정하여 세척하였다. Surfactant로 닦고 증류수로 세척 후 ethyl alcohol을 충분히 뿌려 수분을 치환시켜 주었다. 세척 과정을 진행하는 동안 유물에 잔존하는 수분이 없도록 유의하며 처리를 진행하였으며, 무리한 붓질과 솔질로 인해 유물 표면이 심하게 드러나거나 마모되지 않도록 주의하였다.

구역을 나누어 오염물을 제거하지 않은 부분과 surfactant로 세척한 부분을 비교하였을 때 세척한 부분의 표면이 전체적으로 밝은 녹색의 산화층으로 균일한 색을 나타내어 오염물이 효과적으로 제거되었음을 알 수 있다(Figure 13).

Figure 12. Surface contaminant removal process.

Figure 13. Comparison before / after removing contaminants.

4. 고 찰

4.1. 재질 및 표면 오염물

파수호 3점과 수수호 2점의 재질은 성분비의 차이는 있으나 모두 Cu-Sn-Pb 3원계 합금으로 확인되었다. 먼저 포함된 주석 함량을 살펴보면 대파수호에서는 11 wt%, 중파수호와 소파수호에서는 8 wt% 내외, 수수호에서는 7 wt% 내외로 확인되었다. 보통 Cu-Sn 합금은 내식성(耐蝕性)과 내마모성(耐磨耗性)이 우수한 것으로 알려져 있으며(Hong *et al.*, 2001), 주석 함량이 높아짐에 따라 연신율이 낮아져 가공성이 떨어지고, 20 wt% 이상이 되면 강도는 커지나 충

격에 약하고 응고할 때 편석이 나타나기 쉬워 재질의 균일성을 갖기 어려워진다(Huh *et al.*, 2014). 반면에 낮아지면 성형성은 좋아지나 강도가 감소하고 청동 표면의 부동태화(passivation) 감소로 인하여 내산화성이 감소한다(Jeong *et al.*, 2020). 특히 8~12 wt% 내외의 Sn을 함유하는 동 합금이 주조성이 매우 좋고 강인한 성질을 띠는데, 자격루의 주석 함량은 7~11 wt% 내외로 우수한 기계적 성질을 갖는 범주 내에 있다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Sn만을 함유하는 조성으로는 매우 강인한 성질로 인한 취성을 갖게 된다. 따라서 이를 방지하기 위해 일반적으로 1~7 wt% 내외의 Pb를 첨가하여 기계적 성질을 조절하게 된다. 청동에 납을 첨가하면 강도를 떨어뜨리고 합금에서 편석되기

쉬운 단점이 있지만, 용융점이 낮아지고 유동성이 좋아져 주조성이 좋아질 수 있다. 자격루에서 검출된 납 함량을 보면 수수호에 7 wt%, 대파수호에서는 13 wt%까지 포함되어 있어 다소 높게 검출되었다. 그러나 이는 표면에 부식으로 형성된 산화층과 편석되기 쉬운 납의 특성과 제한적인 분석 결과로 정밀한 조성이라고 보기에는 다소 어려운 부분이 있으나, 기계적 성질을 조절하는 데 사용되는 일반적인 범주 내에서 사용된 것으로 볼 수 있으며 의도적으로 첨가로 보인다. 이에 자격루의 좀 더 정확한 재질과 성분을 확인하기 위해 재질 및 성분 분석에 대한 추가적인 조사가 진행 중에 있다.

대형 금속유물인 자격루는 지속적으로 물을 흘려보내고 받는 장치로 사용되었다. 앞서 언급한 바와 같이 이에 필요한 내식성과 강도 등을 갖추기 위해 주석과 합금하였으며, 납은 주조 시 유동성을 향상시키고 강도 증가로 인한 취성을 저하시키기 위해 사용한 것으로 판단된다.

표면 오염물은 기존 수리 기록과 FT-IR, Py-GC/MS 분석

결과를 종합하여 파악하였다. 표면 유기질은 FT-IR 분석으로 silicone oil류의 스펙트럼 패턴과 유사한 것으로 확인되어 silicone 계열의 물질로 보인다. Py-GC/MS 분석으로 실리콘 재료(또는 오일)의 구성 성분인 siloxane계 화합물, 가소제로 사용되는 dimethyl phthalate, 기름의 주요 구성 성분인 fatty acid compounds가 모든 시편에서 확인되었다. 또한 수수호-2를 제외한 대·중·소 파수호와 수수호-1에서 squalene($C_{30}H_{50}$)의 수소 첨가물인 squalane($C_{30}H_{62}$)이 검출되었다. Squalane은 매우 안정적인 특성을 갖고 있는 포화 탄화수소 화합물로 무색·무미·무취의 투명한 유액으로 응고점이 낮고 침투성이 높다(PoPa *et al.*, 2015). 이러한 특징으로 과거 보존처리 과정에서 방청제 및 강화제로 사용된 것으로 보인다. 따라서 자격루의 표면 오염물은 squalane과 복원품 제작 시 실리콘 몰드 작업에서 표면에 주석박지를 부착하여 표면 오염을 방지하였으나, 이형제로 사용된 실리콘 오일이 내부로 침투되면서 외부 환경의 오염물이 유물 표면에 추가 흡착된 것으로 보인다.

Table 10. Hazards of organic solvents to be tested (Korea Occupational Safety & Health Agency)

Product name	Hazard classification	Hazard identification	Target organ
Acetone	Flammable liquid	Category 2	
	Severe eye damage/Eye irritation	Category 2	
	Specific target organ toxicity - 1 exposure	Category 3	Anesthetic action
	Aspiration hazard	Category 2	
Xylene	Flammable liquid	Category 3	
	Skin corrosion/Skin irritation	Category 2	
	Severe eye damage/Eye irritation	Category 2	
	Specific target organ toxicity - 1 exposure	Category 3	Anesthetic action
	Specific target organ toxicity - 1 exposure	Category 3	Respiratory system irritation
	Aspiration hazard	Category 1	
Methyl ethyl ketone	Flammable liquid	Category 2	
	Severe eye damage/Eye irritation	Category 2	
	Specific target organ toxicity - 1 exposure	Category 3	Respiratory system irritation
	Aspiration hazard	Category 2	
Toluene	Flammable liquid	Category 2	
	Skin corrosion/Skin irritation	Category 2	
	Reproductive toxicity	Category 2	
	Specific target organ toxicity - 1 exposure	Category 3	Anesthetic action
	Specific target organ toxicity - Repeated exposure	Category 2	
	Aspiration hazard	Category 1	

4.2. 반응성을 고려한 실험

자력루 표면에서 확인된 squalane과 실리콘 오일 및 기름의 주요 구성 성분 등을 제거하기 위해 유기용제를 사용하여 실험하였다. 유기용제는 피용해물질(被溶解物質)의 성질을 변화시키지 않고 어떤 물질을 녹일 수 있는 액체 유기화합물질을 말하는데, 특히 기름이나 지방 등의 유지류(油脂類)를 잘 녹이며 뛰어난 휘발성을 갖는다(Kim, 1983). 또한 다공성 물질로 이루어진 타 재질 문화재 보존 처리에 주로 사용되나 금속문화재에 잘 적용되지 않았던 습포법을 도입하여 보존처리의 적합성을 확인해보았다.

오염물과의 반응성은 색차 변화폭(ΔE)으로 해석하였다. 실험이 진행되는 동안 매우 조밀한 입자를 가진 습포제로 인한 유물 표면의 오염을 방지하기 위해 레이온지를 부착하였으나, 유기용제가 내부로 침투하는 과정에 습포제가 함께 스며들어 일부 2차 오염이 발생되었다. 주로 백색 계통의 색을 갖는 습포제는 유물 표면의 산화층에 잔존하게 되어 색차 L값에 영향을 미치는 것으로 보인다. 따라서 실험 과정에서 발생한 2차 오염은 매회 충분한 세척으로 제거해주었으나 ΔE 값에 습포제로 인한 영향이 없다고 단정하기 어렵다. 그러나 이와 같은 실험 결과를 종합적으로 볼 때 습포제의 종류와 관계없이 톨루엔을 용제로 사용하였을 시 가장 진하고 어두운 색을 띠던 오염물의 색차 변화가 크게 나타나 뛰어난 반응성을 보였으며, 실험 전과 후를 비교하였을 시 ΔE 값이 5.0 내외로 꾸준히 유지된 toluene과 bentonite를 활용한 제거법이 가장 효과적인 것으로 확인되었다.

실험은 3차로 짧은 회차만으로도 뛰어난 반응성이 확인되어 유기용제와 습포법을 접목한 방법이 매우 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 유기용제의 뛰어난 반응성 부분에서 큰 장점은 있지만, 재료로 선택하기에는 이에 수반되는 물질의 유해성 등을 고려해야 한다. 한국산업안전보건공단에서 제공되는 각 물질의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)에서 유해성을 표로 정리하였다(Table 10). 또한 실내 환경에서 이루어지는 자력루의 보존 처리 작업이 이루어지는 대형유물인 자력루 전면에 유기용제를 이용한 습포법을 적용하기에는 작업 효율성과 경제적인 면 등에서 적합하지 않아 오염이 심한 부위에 국한하여 부분적으로 사용하는 것이 바람직할 것으로 보인다.

4.3. 보존처리 작업성을 고려한 실험

작업성을 고려한 실험은 작업환경 및 작업 용이성, 재료의 경제성, 특히 인체 영향 등을 중심으로 하였다. 이에 실험 대상으로 선정한 재료는 오일(oil)에 대한 용해력이 우수해 다양한 분야에서 흔히 사용되며, 「고형화된 완제품으로서 취급근로자가 작업 시 그 제품과 그 제품에 포함된 대산화합물질에 노출될 우려가 없는 제제」로 구분되어 MSDS 적용 제외 물질(노동부고시 제2016-19호, 화학물질의 분류·표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준, 제1장 총칙, 제3조)을 선택하였다.

먼저 유기용제에 비해 반응성이 약해 실험은 8회 이상의 충분한 회차로 육안 관찰과 색차값의 변화를 확인하며 눈에 띄는 변화를 보일 때까지 진행하였다. 이에 실험은

Figure 14. Comparison of pollutant removal experiment results.

8차까지 진행하였으며, 분말형태의 *baking soda*와 *wheat flour*는 증류수와 혼합하여 팩 형태로 오염물과 반응시키는 습포법과 동일한 형식으로 적용하였으나 비교적 미비한 변화양상이 확인되었다. 또한 *cleansing form*과 *cleansing tissue*를 이용한 결과 색차값이 일정하게 유지되지는 않지만 미국 국립 표준 사무국(NBS) 기준 평가에서 주목할 만한 변화 수치가 관찰되었다. 가장 큰 변화가 확인된 *surfactant*를 사용한 세척방법은 실험 3회차부터 급격하게 색차 변화폭(ΔE)이 상승하였으며 4회차부터는 색차 변화폭(ΔE)이 5.0 이상으로 꾸준히 유지되었다.

비교적 미비한 반응성으로 인해 실험 회차의 증가로 인해 장시간 소요되지만 지속적인 세척이 이루어졌을 때 유기용제를 사용한 실험 결과와 동일한 범주까지 도달하는 실험 결과를 확인하였다(Figure 14).

5. 결론

국보 제229호 창경궁 자격루 누기 표면에 일부만이 잔존하여 큰 색차를 발생시키는 오염물을 동정하고, 이를 효과적으로 제거하기 위해 반응성과 작업의 안정성을 우선적으로 고려하여 실험하여 장·단점을 비교 검토하였다.

표면의 오염물은 기존 보존처리 및 복제 과정에서 사용된 *squalane oil*과 *silicone oil*이 야외 환경 요인에 노출되어 발생한 것으로 확인되었다. 이에 반응성을 고려한 실험에서는 습포제의 종류와 관계없이 *toluene*이 오염물 제거에 큰 효과를 나타내었다. 또한 습포제와 조합하였을 시에는 *bentonite*와 *toluene*을 활용한 제거 방법이 가장 효과적임으로 확인되었다. 하지만 짧은 시간 만에 뛰어난 제거 효과를 나타내는 반면 실내에서 이루어지는 자격루의 보존처리 작업 환경과 유기용제가 가진 유해성으로 인해 인체에 위험요소가 존재한다. 또한 부식의 영향으로 표면에 다공성(多孔性) 산화층을 형성하는 청동 재질의 특성상 습포법을 적용하면 습포제로 인한 2차 오염 발생 가능성이 있으며, 특히 대형 금속유물인 자격루 전면에 일률적으로 적용하기 어렵다.

이에 따라 보존처리의 안전과 작업 환경, 작업 용이성을 고려하여 MSDS 성상에서 유해성이 없는 물질을 대상으로 실험한 결과 다른 물질에 비해 *surfactant*를 활용한 방법이 4차 이후부터 색차 변화폭(ΔE)이 5.0 이상으로 크게 유지되며 오염물 제거에 가장 효과적인 것으로 확인되었다.

이와 같은 연구결과를 종합해 볼 때 유기용제를 사용한 반응성 실험에서는 짧은 시간에 매우 큰 제거 효과가 확인되었으나, 이에 수반되는 유해성이 크다. 한편 작업자의 안전과 작업성 등을 고려한 실험에서는 최소 4회 이상 추가

적으로 동일 작업을 반복해야 유사한 효과를 얻을 수 있었으며, 유기용제보다 반응성이 낮아 제거 작업에 비교적 많은 시간과 인력이 요구되는 것이 확인되었다.

본 연구에서는 자격루의 표면 오염물 제거를 위해 과거 행해진 보존처리와 조사 기록을 확인하였으며, 오염물을 동정하기 위해 실시한 과학적인 분석 결과를 토대로 다양한 실험 방법을 적용하여 각각의 특성을 비교 검토하였다. 그러나 제거 효과, 작업성, 환경 등 오염물 제거에 우선적으로 고려해야 할 사항들을 다르게 설정하였기 때문에 다양한 변수들로 인해 어떤 방법이 더 효과적이라고 단정짓기는 어렵다. 또한 사용된 재료가 유물 내부에 미치는 영향 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것이다. 다만 실제 금속 유물 보존처리에 적용할 시 정밀 분석으로 오염물을 정확하게 동정하고 실험을 통하여 그에 맞는 가장 적합한 제거 방법을 선택해야 하며, 보존처리 상황에 맞게 우선적으로 고려할 사항을 설정하고 적용한다면 다양한 형태의 오염물 제거에 활용 가능한 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 문화재청 국립문화재연구소 문화유산 조사연구(R&D) 「무기질 문화재 보존처리 및 조사」 연구과제의 일환으로 이루어졌다.

REFERENCES

- Hong, Y.K., Lee, J.K. and Kim, M.H., 2001, Effect of Sn contents on the microstructure and acoustic characteristics of Cu-Sn alloys. *Journal of Korea Foundry Society*, 21(2), 135-140. (in Korean with English abstract)
- Huh, I.K., Ahn, S.Y. and Yun, E.Y., 2014, Casting and soldering techniques of the bronze buddhist Gong from the Sudasa temple site in Suhang-ri, Pyeongchang. *Conservation Science in Museum*, 15, 4-25. (in Korean with English abstract)
- Jeong, M.S., Lee, H.H. and Han, J.H., 2020, Effects of tempering temperature and time on microstructure and mechanical property of Cu-Sn alloy. *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*, 33(2), 65-71. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.M., 1983, Environmental controls of organic solvents in industry. *Korean Journal of Occupational Health*, 22(1), p12-18. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.H., 2005, Research on ultraviolet ray aging movement on Epoxy resin used for preserving, joining cultural assets. Master's Dissertation, Hanseo University, Seosan, 23-24.

(in Korean with English abstract)

- Korea Occupational Safety & Health Agency, Material safety data sheet. <https://www.kosha.or.kr/kosha/index.do>
- Lee, J.H., Kim, S.K. and Nam, M.H., 2006, Jagyeongnoo of Borugak(I): The time measuring vessels. *Journal of Industrial Science and Technology*, 31, 64-74. (in Korean with English abstract)
- Ministry of the Interior and Safety, 2020, The official gazette of the Republic of Korea, No.17622, 354.
- Nam, M.H., 1998, Water-Level control for the striking clepsydra rediscovered. *Journal of Industrial Science and Technology*, 23, 91-103.
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2014, Pottery Preservation and Management Guide, p26, 30.
- Popa, O., Băbeanu, N.E., Popa, I., Niță, S. and Dinu-Pârvu, C.E., 2015, Methods for obtaining and determination of squalene from natural sources. *BioMed Research International*, Article ID 367202, 1-16.
- Seo, J., 2007, Reproduction of Jagyeongnu, Joseon Water Clock. *National Palace Museum of Korea*, (1), 94-134.