납(Pb) 계열 안료의 변색에 관한 대기환경인자의 영향 연구

이유정 | 김지원* | 한민수* | 강대일¹

한국전통문화대학교 문화재보존과학과, *한국전통문화대학교 문화재수리기술학과

Effect to the Discoloration of Lead Based Pigments by the Factors of Air Environment

Yu Jeong Lee | Ji Won Kim* | Min Su Han* | Dai Ill Kang¹

Department of Cultural Heritage Conservation Science,
Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo, 33115, Korea

*Department of Heritage Conservation and Restoration, Graduate School of Cultural Heritage,
Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo, 33115, Korea

¹Corresponding Author: conserva@nuch.ac.kr, +82-42-830-7361

초록 납 계열 안료(연백, 밀타승, 연단)는 대기환경에서 변색이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다. 본 연구는 산소(O₂)와 이산화탄소(CO₂)가 납 계열 안료인 연백, 밀타승 및 연단의 변색에 어떤 영향을 미치는지 관찰하였다. 실험 결과, O₂(99%, RH 99%)와 CO₂(36,000 ppm, RH 99%) 환경 하의 대부분의 안료 시편에서 ΔE=5.0 이상의 변색이 관찰되었다. 주사전자현미경 관찰에서는 안료입자의 모서리가 마모되는 현상을 관찰하였다. 또한 XRD 분석에서 열화 후 각 안료의 특징적 회절피크가 약해졌으며, CO₂(36,000 ppm, RH 99%)에 노출시킨 연백, 밀타승, 연단 시편은 탄산납의 주요 회절 피크가 확인되었다. 특히 밀타승 시편은 Plattnerite(PbO₂) 결정이 확인되었으며, 연백 시편은 기존의 XRD 피크들이 사라지고 Cerussite(PbCO₃)가 동정되는 특징도 확인되었다. 이를 통해 고습의 CO₂ 환경에 납 계열 안료가 노출될 경우, 변색을 동반한 화학적 변화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

중심어: 납(Pb) 계열 안료, O₂, CO₂, 변색

ABSTRACT Lead-based pigments (Lead White, Massicot, and Red Lead) are known to cause discoloration easily in indoor air environments. This study was conducted to investigate the effect of representative indoor air environment factors (O₂, CO₂) on lead-based pigments. As a result of the experiment, almost all of the specimens showed changes of more than ΔE = 5.0 in their values of chromaticity under O₂ (99%, RH 99%) and CO₂ (36,000 ppm, RH 99%) environments. Scanning electron microscopy also showed that the pigment particles lose sharpness of the edge. Furthermore, under the degradation, the intensities of the characteristic peaks in the X-ray diffraction patterns were decreased, and Lead White, Massicot, and Red Lead exposed to CO₂ (36,000 ppm, RH 99%) were shown to include the new material cerussite (PbCO₃). In particular, Plattnerite (PbO₂) was identified on Massicot, and for white lead, the characteristic peaks disappeared and those of Cerussite were identified. It was confirmed that chemical change with discoloration can occur when these lead-based pigments are exposed to a high-humidity CO₂ environment.

Key Words: Lead based pigments, O₂, CO₂, Discoloration

1. 서론

채색 문화재는 다양한 안료가 사용되고 있으며, 시간의 경과에 따라 다양한 원인으로 그 안료 물질에 변화가 일어난다. 특히 연백, 밀타승, 연단 등의 대표적인 납(Pb) 계열 안료는 고대부터 벽화, 미술품 등에 널리 사용되어 왔지만 변색 또한 두드러진다고 알려져 있다(Aze *et al.*, 2007). 대표적인 사례로, 중국 사찰벽화에 사용된 납 계열 안료의 변색을 들 수 있다. 그 양상은 본래의 색에서 검게 변색되어 나타나는 것이 가장 일반적이며 부분적으로 백화현상이 발생하는 등 다양하지만, 변색에 영향을 미치는 인자로는 빛, 공기, 습기, 황 등으로 추정할 뿐 정확한 원인이 규명되어진 바는 없다(Kim, 2013).

납 계열 안료 변색에 영향을 미치는 환경적 요소에 의한 연구는 국외에서는 황에 의한 연백과 연단의 변색(Kushitsu, 1996), 저산소 농도에서의 밀타승의 변색(Kigawa *et al.*, 1998)이 보고된 바 있으며, 국내에서는 돈황석굴 벽화안료에 관한 연구(Han, 2001), 광조사 환경에서 납 화합물 안료의 변색(Hwang, 2004), 대기가스(SO₂, NO₂, CO₂)에 의한 연단의 변색 영향 연구(Kim, 2013) 등을 꼽을 수 있다. 하지만 기존 연구에서는 다양한 환경조건에서의 실험이 진행되지 않아 납 계열 안료의 변색 원인을 추정하는 데는 어려움이 있다.

그 중 저산소 농도 환경(0.01%)에서의 밀타승 변색 연구는 그 원인을 산화로 추정하였으나, 밀타승의 색상변화가 일어난 것을 통해 안료의 변색은 산화에서만 기인한 것이 아님을 확인할 수 있었다. 또한 납의 경우, 공기와 물이 존재하는 환경에서 이산화탄소와의 반응이 쉽게 일어나 화합물 hydrocerussite[2PbCO₃Pb(OH)₂] 등이 생성된다(Kim, 1994). 메커니즘은 다음 식과 같다.

위와 같은 사실을 통해 이산화탄소에 의한 납 계열 안료의 변색 가능성도 제시해 볼 수 있다.

따라서 본 연구는 실내 대기환경 하에서 변색이 일어난다는 기존 연구 결과를 토대로, 오염물에서 기인한 변색이 아닌, 대기환경인자(O₂, CO₂)에 의한 변색 여부를 확인하고자 하였으며, 열화 과정에서 새로운 물질의 생성 여부와 이 물질이 변색에 영향을 주는지에 대해 실험을 통해 확인하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 연백[Lead White, 2PbCO₃·Pb(OH)₂], 밀타승(Massicot, PbO), 연단(Red Lead, Pb₃O₄) 시편을 제작하여 실내 대기환경인자(O₂, CO₂)의 고농도 실험가스에 노출시킨 후 안료의 변색과 안료의 입자의 변화, 화합물의 생성 등을 광학현미경, 주사전자현미경(SEM), X선회절분석(XRD)을 통하여 확인하였다.

2.1. 시편제작

시편제작 시 한지는 섬유질로 이루어져 비교적 큰 공극들이 분포하기 때문에 아교수를 도포하여 공극의 크기를 줄여주었다. 아교 포수액은 교의 농도가 2%가 되도록 제조하고, 교수 전체에 대하여 0.2%가 되도록 백반수를 첨가하여 제조하였다. 본 연구에서는 우교(삼천본교, 봉황 나가가와)를 이용하여 포수액을 제조하였으며, 포수상태는 스포이트로 증류수를 떨어뜨려 스며드는 시간(20~30초에 스며들기 시작)을 관찰함으로써 적정성을 확인하였다.

채색시편은 증류수를 이용하여 약 7%의 교수로 제작하여 사용하였으며, 안료와의 배합비율은 안료의 종류에 따라 달리하였다. 채색이 용이한 점도가 되도록 안료와 교수를 배합하고, 경우에 따라 증류수를 첨가하여 전체 아교의 농도를 조절하였다. 각 채색시편은 적절한 발색과 은폐력을 보이도록 채색 횟수를 조절하여 제작하였으며, 총 2회 칠하였다. 채색에는 최대한 균일한 도포가 가능하도록 15 cm의 평붓을 이용하여 넓게 채색한 후 자연건조 하였다.

시편은 6개의 실험조건(실내공기 3조건 × 습도 2조건)마다 한지(바탕재), 연백, 밀타승, 연단의 4종의 시편을 종류별로 3배수씩 제작하여 총 72개의 시편을 제작하였으며, 시편 크기는 5×5 cm로 제작하였다.

Figure 1. Arrangement of specimens in desiccator.

Table 1. Conditions for the experiment

Gas	Control	O ₂	CO ₂
Humidity	75% / 99%	75% / 99%	75% / 99%
Temperature	18~25℃	18~25℃	18~25℃
Light	○	○	○
Density	-	99%, 5.6 L / 6 min	36,000 ppm, 11,000 mg / 5.6 L

2.2. 가스열화실험

가스에 의한 영향 실험은 유리 데시게이터에 기체를 포집하여 90일간 이루어졌다. 실험가스는 O₂, CO₂로 선정하였으며, 습도 조건을 다르게 하여 실험을 진행하였다. 각 습도 조건은 습도조절시약을 이용하여 조성하였다. RH 75% 조건은 NaCl 38% 용액을 이용하였으며, RH 99% 조건은 증류수를 이용하였다. 또한 각 데시게이터는 모두 같은 조도와 온도 조건에 두었으나, 항온을 위한 추가적인 조치는 취하지 않았다. 가스 조건에 대한 대조군으로는 가스조성을 하지 않은 Control 조건, RH 99% 습도 조건에 대한 대조군으로 RH 75% 조건을 두었다. 데시게이터 내부 가스농도는 내부 부피에 해당하는 기체의 질량을 이론적으로 계산하여 각각 산소발생기와 드라이아이스를 이용하여 내부 환경을 조성하고 검지관식 기체측정기(GV-100S, GASTEC, Japan)를 사용하여 농도를 측정하였다. 또한 CO₂ 조성 데시게이터의 경우, 내부에 양초를 점화하여 산소의 잔존여부를 확인하였다(Figure 1, Table 1).

2.3. 분석

시편의 열화양상을 분석하기 위해 시기별로 시편을 소량 파괴한 후 재사용하는 방식으로 실험을 진행하였다. 시편은 색도측정 위치를 침범하지 않는 지점에서 3×3 mm 크기로 잘라내며, 잘라낸 편은 광학현미경, SEM, XRD로 분석을 실시하였다. 또한 부가생성물의 성분분석을 위해 EDS 분석을 실시하였다.

가스에 의한 안료의 변화는 색상변화, 안료 입자 형태 변화, 화합물의 변화 등을 분석하여 확인하였다. 색상의 변화는 광학현미경(SMZ18, Nikon, Japan) 관찰배율 30배와 색차계(CR-400, KONICA MINOLTA, Japan)를 이용하여 분석하였다. 색도의 측정은 실험 전·후 3회 측정하고, 평균하였다.

실험 전·후 안료입자의 형태변화는 주사전자현미경

(JSM-5510, JEOL, Japan)으로 15 kV, WD 22 mm, spot size 20~28 조건에서 관찰하였다. 부가생성물의 성분분석은 주사전자현미경(EM-30 AX, COXEM, Korea)으로 20 kV, WD 10 mm, spot size 13 조건에서 이미지를 획득 후 EDS(X-Stream-2/micsF+, OXFORD Instruments, England)로 주요 성분을 분석하였다. 실험 전·후 화합물의 변화는 X선 회절분석기(MiniFlex 600, Rigaku, Japan)를 이용하였으며, 얻어진 X선 회절패턴에 대하여 피크 매칭프로그램을 이용해 결정물질을 확인하였다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. 실체현미경 관찰

실험 전·후 안료의 변색 결과는 Table 2와 같다. 가스에 노출시킨 시험편에 대한 현미경관찰 결과, RH 99%에 노출된 시편의 변화가 RH 75%에 노출된 시편의 변화보다 크게 나타났다.

Control 한지 시편과 O₂ 한지 시편, Control 연백 시편들에서 곰팡이의 생성이 육안 상으로 관찰되었다. 특히 Control 연백시편에서는 분상박락이 일어남을 확인하였다. 연백의 O₂와 CO₂ 시편, 밀타승과 연단 시편은 육안 상으로 곰팡이 등의 생성이 확인되지 않았으며, 변색이 현저하게 일어났다.

3.2. 색도 분석

종류별 가스에 노출시킨 시험편의 실험 전·후 색차(ΔE)는 Table 3과 같다. 대체로 RH 75%보다 RH 99% 조건에서 큰 색차를 보였으며, 안료별·조건별로 시편의 변색 경향이 다르게 나타났다(Figure 2, 3).

본 실험에서 한지는 대부분 곰팡이에 의해 변색이 일어났으나, 고습의 CO₂ 조건에서는 곰팡이가 증식하지 않았다. 따라서 다른 조건에 비해 변색이 매우 미미하게 일어났으며, 육안 상으로도 큰 변화가 관찰되지 않았다.

Table 2. Results of microscopy for specimens on gas degradation (RH 99%, 90 days)

Degradation	Before		After		Before		After	
	Hanji(×30)				Lead White(×30)			
Control
Oxygen
Carbon Dioxide
Massicot(×30)				Red Lead(×30)				
Control
Oxygen
Carbon Dioxide

연백은 전체적으로 L^* 값이 감소하고 b^* 값이 증가하는 경향을 보였다. 이는 백색도가 감소하고 황색도가 증가함을 나타내며, 전체적으로 황변 되었음을 의미한다. 또한 CO_2 시편의 경우 육안으로 구별이 가능할 정도로 변색이 일어났다.

밀타승은 전체적으로 L^* 값과 b^* 값이 큰 폭으로 감소하였으며, 이는 황색도가 감소하고 시편이 파란 빛을 띠는 의

미한다. 육안으로 관찰했을 때도 초반에 담황색을 띠던 밀타승이 열화가 진행될수록 짙은 녹색을 띠는 것을 확인하였다. 또한 열화 초기에 급격하게 변화하였으나, O_2 시편의 경우 열화 50일, CO_2 시편의 경우 열화 30일차부터 변색이 거의 일어나지 않고, 일정한 색도를 유지함을 확인할 수 있다.

연단은 L^* 값이 점차적으로 증가하였고, a^* 값과 b^* 값이 감소하여 적색도와 황색도가 감소하는 양상을 보였다. O_2

Table 3. Chromaticity change of specimens by gas degradation

Gas	Humidity	Pigment			
		Hanji	Lead White	Massicot	Red Lead
Control	RH 75%	1.99	1.31	20.54	1.44
	RH 99%	14.10	14.56	28.85	35.53
Oxygen	RH 75%	2.88	0.82	37.80	2.33
	RH 99%	7.00	1.16	18.93	33.44
Carbon Dioxide	RH 75%	0.76	0.39	21.46	2.28
	RH 99%	0.96	5.18	28.47	14.54

Figure 2. Chromaticity tendency under O₂ and RH 99% condition (a: Lead White, b: Massicot, c: Red Lead). **Figure 3.** Chromaticity tendency under CO₂ and RH 99% condition (a: Lead White, b: Massicot, c: Red Lead).

시편은 80일차에서 a* 값과 b* 값이 급격하게 감소하였으며, 열화 전·후를 비교하였을 때 현저하게 변화가 나타났다. CO₂ 시편의 경우, O₂ 시편과 같은 열화 경향을 보이나 O₂ 시편보다 변색의 폭이 적었다.

3.3. 주사전자현미경 분석

안료 입자의 관찰을 위해 주사전자현미경을 이용하였다. 90일 열화 결과, 연백과 밀타승, 연단 모두에서 입자 모서리가 마모되는 현상을 관찰하였다. 또한 RH 99%, CO₂

Figure 4. Result of EDS analysis of dew-like material on Massicot specimen (RH 99%, O₂).

Table 4. Results of scanning electron microscope of specimens on gas degradation (RH 99%, 90 days)

Degradation	Hanji(×300)	Lead White(×5000)	Massicot(×3000)	Red Lead(×3000)
Before Degradation
Control
Oxygen
Carbon Dioxide

조건에서 밀타승의 경우에는 기존의 입자보다 작은 입자들이 생성되었으며, 입자가 작은 안료(연백, 연단)의 경우에는 새로운 생성물이 기존의 안료입자들에 부착된 양상을 보였다(Table 4).

열화 60일 당시 RH 99%, O₂ 조건의 밀타승 시편 표면에 결로로 인하여 새로운 물질이 생성된 것을 확인하였다. 이를 채취하여 EDS 분석한 결과, Pb가 78.17 wt.%, O가 21.83 wt.% 검출되었으며(Figure 4), 납화합물이 고습 조건과 반응하여 생성된 물질로 판단된다. Saint George 성당벽화(Kostol'any pod Tribecom, Slovakia) 사례의 경우, 연단(Pb₃O₄)에서 Plattnerite(PbO₂) 생성물이 발생되었다고 보고된 바 있으며, Plattnerite의 생성 매커니즘은 'Pb₃O₄+4H⁺→PbO₂+2Pb²⁺+2H₂O'로 알려져 있다(Kotulanova *et al.*, 2009). 본 연구의 조건은 매우 고습한 환경으로 조성되었으며 일부 납 화합물은 수분의 영향에 매우 취약한 것으로 알려짐에 따라(Guo *et al.*, 2016), 밀타승이 고습의 조건과 반응하여 Plattnerite결정이 생성된 것으로 판단된다.

3.4. X선 회절 분석

가스 노출 전·후의 안료에 대한 화합물 변화를 확인하기 위해 X선 회절 분석을 수행하였다. 90일 열화 후 전체적으로 XRD 피크의 강도가 낮아지는 경향을 보였으며, 열화 후의 피크 강도는 가스 조건마다 다르게 나타났다. 특히 RH 99%, CO₂ 조건의 연백과 밀타승, 연단에서 모두 기존의 피크가 낮아지면서 새로운 피크가 생겨났다. 이 때 새로 생겨난 피크의 위치는 탄산납(Cerussite, PbCO₃) 피크의 위치와 일치함을 확인하였으며, 모든 안료에서 탄산납이 동정되었다. 또한 연백의 경우, CO₂ 조건의 열화실험 후 XRD 회절 패턴이 실험 전 연백의 스펙트럼과 완전히 다른 패턴을 보이고 있으며, 특정 피크의 위치와 강도가 탄산납 회절 패턴과 같은 양상으로 나타났다(Table 5).

탄산납(Cerussite, PbCO₃)의 생성 매커니즘은 'PbO+CO₂→PbCO₃'이며, Saint George 성당벽화(Kostol'any pod Tribecom, Slovakia) 남쪽벽에서 Cerussite가 검출된 사례가 있다(Kotulanova *et al.*, 2009). Cerussite의 다른 명칭은 Lead(II)

Table 5. Comparison of XRD results of specimens on 90 days and RH 99% degradation (Blue: Before Degradation, Red: Control, Green: O₂, Purple: CO₂)

Carbonates로, 모든 시편의 이산화탄소 조건에서 탄산납 피크가 발생하였고 특히 연백에서 결정화도가 높은 것을 보아, 납 계열 안료가 고농도의 이산화탄소와 반응하여 생성되었을 것으로 추정되며, 연백은 영향정도가 더 크다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 채색 문화재에서 많이 사용된 납 계열 안료가 실내 대기환경 인자인 산소(O₂)와 이산화탄소(O₂)에 의해 변색, 성분 및 화합물의 변화를 일으키는지에 대한 여부를 확인하고, 이것들이 안료의 변화에 어떠한 영향을 주는지 확인하고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 변색 특성을 분석한 결과, 고습의 O₂ 조건에서 밀타승은 변색이 관찰된 반면, 연단과 연백 안료는 그 변화를 관찰할 수 없을 정도로 색차 값의 변화가 미비했다. 그러나 CO₂ 조건에서는 밀타승>연단>연백의 순서로 변색이 많이 진행되었다. 특히 안료별 명도와 채도의 변화 특성에서 연

백과 밀타승은 명도가 감소한 반면, 연단은 증가했다. 그러나 채도에서 연백은 황색도가 증가하여 황변은 보였으나 밀타승은 반대의 경향성을 보였고, 연단은 적색도와 황색도가 모두 감소하였다.

2. 성분 변화 특성을 확인한 결과, 연백과 연단에서는 기존 원소의 함량 변화가 거의 관찰되지 않은 반면 밀타승은 RH 99%, O₂ 조건에서 백색의 생성물이 확인되었으며, 성분은 Pb 78.34 wt.%, O 21.66 wt.%이다. 생성물은 Plattnerite (PbO₂)로 여겨지며, 납 산화물인 밀타승이 고습 조건에서 용해되어 반응을 일으킨 것으로 판단된다.

3. 화합물의 소멸과 생성을 분석한 결과, 변색이 나타난 모든 시편에서 Cerussite(PbCO₃) 결정이 확인되었으며, 연백에서의 결정화도가 높게 나타났다. 이는 납 계열 안료가 고농도의 CO₂와 반응하여 생성된 것으로 추정되며, 특히 연백은 대기환경인자 중 본 연구에 사용된 습도 및 CO₂가 미치는 영향정도가 큰 것으로 판단된다.

본 실험은 외부 환경이나 고분 환경 등의 가혹한 조건에서 납 계열 안료의 변색 원인을 판단하는데 기초 자료로써 사용될 수 있을 것으로 생각되며, 나아가 환경 인자에 의한 안료의 변색 실험 모델을 설정하는데 기준자료로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

REFERENCES

- Aze, S., Vallet, J., Pomey, M., Baronnet, A. and Grauby, O., 2007, Red lead darkening in wall paintings: natural ageing of experimental wall paintings versus artificial ageing test. *European Journal of Mineralogy*, 19, 883-890.
- Guo, D., Robinson, C. and Herrera, J.E., 2016, Mechanism of dissolution of minium (Pb₃O₄) in water under depleting chlorine conditions. *Corrosion Science*, 103, 42-49.
- Han, G.S., 2001, Pigments of mural paintings in Dunhuang Mogao Caves. *Korean Bulletin of Art History*, 232, 177-199. (in Korean)
- Hwang, I.S., 2004, Discoloration of lead containing pigments in paintings(II). *The 20th International Conference of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage*, Seoul, October 4-5, 72-74. (in Korean with English abstract)
- Kigawa, R., Miyazawa, Y., Kuchitsu, N., Sano, C., Yamano, K. and Miura, S., 1998, Anoxia treatment by various kinds

- of oxygen scavenger : Evaluation of effects on pigments. Science for Conservation, 37, 23-33. (in Japanese with English abstract)
- Kim, M.J., 2013, Discoloration of lead red by the environmental influence. Master's thesis, Yongin University, Yongin. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.D., 1994, A brief study on the corrosion of bronze roofing tile. Conservation Studies, 15, 63-71. (in Korean with English abstract)
- Kotulanova, E., Bezdička, P., Hradil, D., Hradilová J., Švarcová, S. and Grygar, T., 2009, Degradation of lead-based pigments by salt solutions. Journal of Cultural Heritage, 10, 367-378.
- Kuchitsu, N., 1996, Mineralogical consideration on discoloration of red lead. Conservation Science, 36, 58-66. (in Japanese with English abstract)
-