

文學碩士 學位論文

V9, 92

K-7

석조문화재에 사용되는 Biocide와
보존처리제의 상호반응 연구

慶州大學校 大學院

文化財學科

慶 蕙 善

2008年 12月

석조문화재에 사용되는 Biocide와
보존처리제의 상호반응 연구

指導教授 都 珍 英

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함


2008年 12月


慶州大學校 大學院


文化財學科

慶 蕙 善

慶蕙善의 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 안 병찬 

審査委員 이 상진 

審査委員 도 진영 

慶州大學校 大學院

2008年 12月

목 차

| | |
|--|-----|
| 목차 | i |
| 표 차례 | iii |
| 그림 차례 | iv |
| | |
| I. 서론 | 1 |
| 1. 연구배경과 필요성 | 1 |
| 2. 연구목적 | 2 |
| | |
| II. 이론적 배경 | 3 |
| 1. <u>석조문화재</u> 의 훼손양상과 보존처리 방안 | 3 |
| 2. 석조문화재 보존에 사용되는 처리제 | 7 |
| | |
| III. 연구방법 | 16 |
| 1. 처리약품 | 16 |
| 2. <u>살생물제</u> 와 <u>보존처리제</u> 들과의 적용 | 23 |
| 1) 살생물제의 화학적 성질 | 23 |
| 2) 살생물제 처리 후 보존처리제의 적용 | 25 |
| 3) 보존처리제 처리 후 살생물제의 적용 | 26 |
| 4) 살생물제와 보존처리제의 동시적용 | 26 |
| 3. 암석에 적용한 살생물제와 보존처리제들의 상호적용 | 27 |
| 1) 살생물제 단독 반응 | 28 |
| 2) 살생물제 처리 후 보존처리제의 적용 | 28 |
| 3) 보존처리제 처리 후 살생물제의 적용 | 29 |
| 4) 살생물제와 보존처리제의 동시반응 | 29 |
| | |
| IV. 연구결과 및 고찰 | 30 |
| 1. 살생물제의 성분과 잔여물질 | 30 |
| 2. 살생물제와 보존처리제들의 반응 | 34 |

| | |
|-------------------------------------|--------|
| 1) 살생물제 처리 후 보존처리제의 상호반응 | 34 |
| 2) 보존처리제 처리 후 살생물제의 상호반응 | 43 |
| 3) 살생물제와 보존처리제의 동시 반응 | 50 |
| 3. 암석에 적용한 살생물제와 보존처리제들의 상호반응 | 64 |
| 1) 살생물제의 성분과 잔여물질 | 64 |
| 2) 살생물제와 보존처리제의 상호반응 | 68 |
| 가. 살생물제 처리 후 보존처리제의 상호반응 | 68 |
| 나. 보존처리제 처리 후 살생물제의 상호반응 | 74 |
| 다. 살생물제와 보존처리제의 동시 반응 | 78 |
| V. 결론 | 84 |
| 참고문헌 | 87 |
| Abstract | 91 |

< 표 차례 >

| | |
|--|----|
| 표 1. 에폭시수지의 장단점 | 9 |
| 표 2. Properties of Ethyl silicate consolidants | 20 |
| 표 3. L-30의 물성 | 21 |
| 표 4. SILRES® BS1001의 특성 | 22 |
| 표 5. 살생물제의 이온 함유량(ppm) | 30 |
| 표 6. 살생물제의 건조시간과 건조율(%) | 32 |
| 표 7. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS OH 100의 반응 건조시간과 건조율(%) | 35 |
| 표 8. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 KSE 300E의 반응 건조시간과 건조율(%) | 39 |
| 표 9. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 L-30의 반응 건조시간과 건조율(%) | 42 |
| 표 10. 살생물제와 BS OH 100의 동시반응 건조속도와 건조율(%) | 51 |
| 표 11. 살생물제와 KSE 300E의 동시반응 건조속도와 건조율(%) | 55 |
| 표 12. 살생물제와 적용 후 암석의 색상변화 관찰 | 67 |
| 표 13. 살생물제 처리 후 보존처리제를 적용한 암석의 표면 색상변화 관찰 | 69 |
| 표 14. 살생물제 처리 후 보존처리제를 적용한 암석의 표면 실체현미경 관찰 | 70 |
| 표 15. 건조된 보존처리제와 액상 살생물제 적용 후 암석표면의 실체현미경 관찰 | 75 |
| 표 16. 건조된 살생물제와 적용한 보존처리제의 암석 표면 색상변화 관찰 | 77 |
| 표 17. 살생물제와 보존처리제의 동시반응 암석의 표면의 실체현미경 관찰 | 80 |
| 표 18. 살생물제와 보존처리제의 동시반응 암석의 표면 색상 관찰 | 81 |

< 그림 차례 >

| | |
|---|----|
| 그림 1. 석탑의 박락과 박리된 부분(감은사지 서 삼층 석탑) | 3 |
| 그림 2. 석조문화재의 다양한 훼손현상(분황사 모전석탑) | 6 |
| 그림 3. 강화제 처리 전, 후의 이상적인 강도변화 | 8 |
| 그림 4. 제작한 암석의 시편크기 | 23 |
| 그림 5. 대상 석조물과 앵글처리 한 후 사진 | 27 |
| 그림 6. 살생물제를 처리하는 모습 | 28 |
| 그림 7. 실험한 살생물제의 증발 후 잔여물 | 33 |
| 그림 8. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS OH100의 반응 잔여물 | 34 |
| 그림 9. BS OH100 단독과 건조된 K201과 BS OH100 겹형성 사진 | 36 |
| 그림 10. 살생물제 AC322 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조 | 37 |
| 그림 11. 살생물제 K201 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조 | 37 |
| 그림 12. 살생물제 K201 처리 후의 흰 알갱이 확대 모습 | 37 |
| 그림 13. 살생물제 B.C 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조 | 38 |
| 그림 14. 살생물제 CT-2 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조 | 38 |
| 그림 15. 살생물제 처리 후 적용한 KSE 300E의 반응 잔여물 | 39 |
| 그림 16. 살생물제 K201 처리 후 적용한 KSE 300E의 미세구조 | 40 |
| 그림 17. 살생물제 B.C 처리 후 적용한 KSE 300E의 미세구조 | 40 |
| 그림 18. 살생물제 처리 후 적용한 L- 30의 반응 잔여물 | 41 |
| 그림 19. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제의 건조 모습 | 45 |
| 그림 20. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제 AC322의 시간별 육안 관찰 | 45 |
| 그림 21. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제 K201의 미세구조 | 46 |
| 그림 22. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제 B.C의 미세구조 | 46 |
| 그림 23. KSE 300E 처리 후 적용한 살생물제의 건조모습 | 47 |
| 그림 24. L-30 처리 후 적용한 살생물제의 건조모습 | 48 |
| 그림 25. BS 1001 처리 후 적용한 살생물제의 건조모습 | 49 |
| 그림 26. 살생물제와 BS OH100의 동시반응 건조모습 | 50 |
| 그림 27. 살생물제 AC322와 BS OH100의 동시반응 미세구조 | 52 |
| 그림 28. 살생물제 K201와 BS OH100의 동시반응 미세구조 | 52 |

| | |
|--|----|
| 그림 29. 살생물제 B.C와 BS OH100의 동시반응 미세구조 | 53 |
| 그림 30. 살생물제 CT-2와 BS OH100의 동시반응 미세구조 | 53 |
| 그림 31. 살생물제와 KSE 300E의 동시반응 잔여물 | 54 |
| 그림 32. 살생물제 AC322와 KSE 300E의 동시반응 미세구조..... | 55 |
| 그림 33. 살생물제 K201와 KSE 300E의 동시반응 미세구조 | 55 |
| 그림 34. 살생물제 B.C와 KSE 300E의 동시반응 미세구조 | 57 |
| 그림 35. 살생물제 CT-2와 KSE 300E의 동시반응 미세구조 | 57 |
| 그림 36. 살생물제와 L-30의 동시반응 건조모습 | 58 |
| 그림 37 BS 1001과 살생물제의 동시반응 시 건조모습 | 59 |
| 그림 38. 살생물제 Swiss Clean과 B.C의 양에 따른 OH100의 겔 형성반응 | 60 |
| 그림 39 살생물제와 Silres BS OH100과의 농도별 건조모습..... | 62 |
| 그림 40. 살생물제와 KSE 300E와의 농도별 건조모습 | 63 |
| 그림 41. 암석의 대조군 | 65 |
| 그림 42. 살생물제 단독 처리 후 건조된 상태 | 65 |
| 그림 43. 살생물제 K201 처리후의 실체현미경 사진 | 66 |
| 그림 44. 살생물제 B.C 처리후의 실체현미경 사진 | 66 |
| 그림 45. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS OH100의 건조 후 상태 | 68 |
| 그림 46. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 KSE 300E의 건조 후 상태 | 71 |
| 그림 47. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 L-30의 건조 후 상태 | 72 |
| 그림 48. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS 1001 건조 후 상태 | 73 |
| 그림 49. 건조된 BS OH100과 반응한 살생물제의 건조상태 | 74 |
| 그림 50. 건조된 KSE 300E와 반응한 살생물제의 건조상태 | 74 |
| 그림 51. 건조된 L-30과 반응한 살생물제의 건조상태 | 76 |
| 그림 52. 건조된 BS1001과 반응한 살생물제의 건조상태 | 76 |
| 그림 53. 살생물제와 보존처리제 BS OH100의 동시반응 후 건조상태 | 78 |
| 그림 54. 살생물제와 보존처리제 KSE 300E의 동시반응 후 건조상태 | |

..... 79

그림 55. 살생물제와 보존처리제 L-30의 동시반응 후 건조상태 82

그림 56. 살생물제와 보존처리제 BS 1001의 동시반응 후 건조상태 83

I. 서론

1. 연구배경과 필요성

우리나라에는 건물의 기단(基壇), 전각(殿閣), 석탑(石塔), 석불(石佛), 석비(石碑) 등 다양한 석조문화재들이 전국에 걸쳐 광범위하게 산재되어 있다. 현존하고 있는 각종 야외 문화재 중에서도 석조문화재¹⁾가 차지하고 있는 비중은 매우 크다. 이런 석조문화재들은 옥외에 위치하기 때문에 다양한 훼손이 일어나며 더 이상의 훼손을 막기 위해 그에 적절한 보존처리를 하여야 한다.

가장 먼저 석조문화재의 훼손에는 여러 인자가 복합적으로 작용하지만 이 중 생물로 인한 석조문화재의 훼손에 대하여 물리적인 제거법 외에도 침해 생물을 효과적으로 처리하기 위한 약제도 개발되어 사용되고 있다. 또한 약해진 암석은 강화제를 이용하여 다잡아주고 손실된 부위는 에폭시 수지를 이용하여 파손된 부재를 접합하고, 균열 부위를 충전시킨다. 그리고 더 이상의 수분출입을 통제하기 위하여 발수처리를 한다.

위의 방법이 일반적이기는 하지만 풍화훼손이 심한 석조물의 경우 물리적인 세척보다는 화학적인 세척을 또 그보다 더 심각한 경우는 약해진 암질을 잡아주는 강화처리를 먼저 시행해야 할 것이다. 또한 박락된 부분의 접착이나 복원을 먼저 시행하는 경우도 존재한다.

또한 석조물에 적용하는 살생물제는 서식 미생물 제거에 초점을 두며 암석의 변화와 환경적인 문제점까지 고려하여야 하며 강화제는 암석의 강화를 목적으로 하면서 암질의 변색에 대해서도 무게를 두어야 한다. 접착제는 접착력에 주안점을 두어야 하지만 외형변화 뿐 아니라 수지 자체의 강도가 저하되어 구조적인 문제까지 발생 할 수 있다. 한 대상에 적용해

1) 석조문화재란, 지구의 지각을 구성하는 물질인 암석을 재료로 조성된 문화유산을 의미하며, 우리나라의 전국에 걸쳐 다양하게 분포하고 있다. 한국의 석조문화재는 현존하고 있는 각종 건조물 국가지정문화재의 약 70%를 차지하고 있으며 구성재질을 보면 화강암, 응회암, 대리암, 사암 등 그 종류가 매우 다양하나 화강암과 화강편마암이 대부분을 차지하고 있다. 이는 우리나라의 지질학적 특성을 대변하는 것이라고 보면 된다. 대표적인 석조문화재는 석굴암, 불국사의 석가탑, 다보탑, 미륵사지 석탑과 같은 석조물을 먼저 떠오르게 된다. 국가에서는 지정문화재와 비지정문화재로 구분하여 관리하며 지정문화재로는 석불, 석탑, 비석, 당간지주 등 20여종이 있으며 비지정문화재로는 문무인상, 망부석, 생활용품같은 돌절구, 맷돌 등이 수없이 많다.

야 할 보존처리제들은 서로 다른 화학적인 성질을 지니고 있으며 함께 적용하였을 경우 생기는 상호작용으로 여러 문제가 발생할 수 있음을 예상한다.

이러하듯 한 대상에 적용하여야 하는 보존처리를 단편적인 주제로 바라보는 것이 아니라 해당 석조물의 물성과 훼손상태에 따라 보존처리의 방법 또한 달라질 것이며 보존처리에 적용될 처리제들과의 상호작용에 대해서도 다양한 각도로 연구하여 그에 맞는 보존처리제와 처리방법을 선택하여야 과학적인 보존처리로서의 접근이 가능할 것이라고 생각되어진다.

2. 연구목적

석조문화재를 보존처리 하는 과정에서 한 대상에 적용해야 할 보존처리제들이 상이한 화학적인 성질을 지내고 있다는 점은 중요하게 다루어지고 있지 않으며, 보존처리제들과의 상호작용에 대한 연구결과에 따르면 이들의 상호작용으로 인해 여러 문제가 발생할 수 있음을 예상할 수 있다.

석조물의 생물 성장을 제거하고 조절하기 위한 살생물제의 성분조성을 살펴보면, 수용성염들로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 그렇다면 이 살생물제들이 암석에 적용했을 때 어떤 염들이 용출되는 지를 알아보고, 그 염들이 암석 표면에서 잔류될 가능성을 알아본다. 염이 잔류하게 되면 공극을 막아 그 후 보존처리제를 적용하였을 때, 암석내부로 침투하지 못하게 되어 표면에 걸들게 된다. 그 결과 보존처리제의 성능이 저하 될 뿐 아니라 또 다른 물리적인 훼손 원인이 야기 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 암석의 훼손상태에 따라 생길 수 있는 경우의 수를 생각하여 처리조건을 달리하여 다양한 보존처리제의 상호작용으로 인한 구성 암석과의 반응을 살펴보도록 하겠다.

살생물제를 적용한 후 암석에 미치는 영향에 대하여 알아볼 것이며 살생물제와 보존처리제를 다양한 각도로 적용 후 처리제들과의 건조 속도와 강화율, 그리고 두 물질들을 적용 후 주사전자현미경과 실체현미경을 통하여 살생물제로 인한 처리제에 어떠한 메커니즘이 일어나는지 살펴보도록 하겠다.

II. 이론적 배경

1. 석조문화재의 훼손양상과 보존처리방안

석조문화재의 훼손원인은 앞에서 언급한 바와 같이 여러 요인이 존재한다.

대부분 오랜 세월동안 비, 바람 등 자연적인 풍화와 최근에는 환경오염의 영향으로 풍화가 가속화 되고 있어 보존대책이 시급한 실정이다. 석조문화재는 주위 환경의 변화 또는 재질의 종류와 환경의 조건에 따라서도 손상의 정도와 속도에 큰 차이가 있다. 따라서 문화재를 잘 보존하기 위해서는 훼손상태와 원인을 정확히 파악한 후 그 원인을 제거하는 방안으로 모색하여야 한다.

현상들 중 가장 현저한 것은 균열, 박리·박락현상, 부재결실, 표면 오염물 침착과 변색(백화현상, 검은색 오염, 붉은색 오염), 표면의 생물서식(이끼, 지의류, 수목 등), 구조불안정 및 지반불안정 등이 있다.

빗방울과 바람의 작용 그리고 낮과 밤, 여름과 겨울 등에는 석재의 외부와 내부 사이에서 기온의 차이(thermal loading)가 생겨 외부에 심한 팽창과 수축이 일어나게 된다. 특히 동절기에 많이 발생하는 동결과 융해의 반복 작용에 의해 석조물은 암석 표면이 균열되거나 박리·박락 등 <그림1> 물리적인 요인이 일어난다.

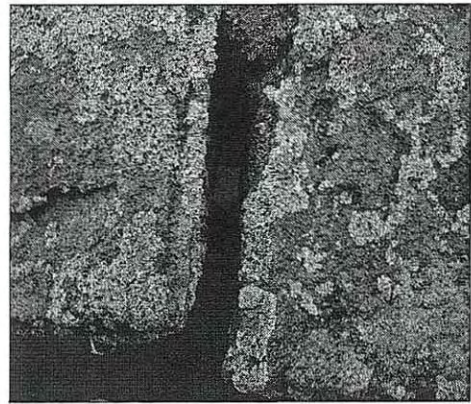
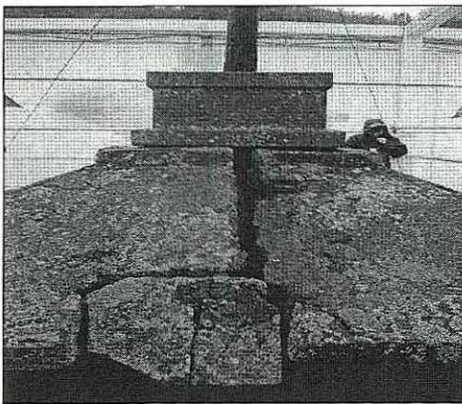


그림 1. 석탑의 박락과 박리된 부분(감은사지 서 삼층 석탑.)

이러한 물리적 풍화로 인해 박리·박락, 탈락되거나 파손, 균열된 부위의 접합은 정확한 확인을 위해 서로 연결되는 큰 파손부위부터 접합순서를 정해놓고 시작하여야 할 것이며, 본체의 구성암석과 동일한 부재를 찾아 최대한 원형에 가깝게 접합해야 한다. 연결되는 파손 편은 정밀 실측을 통해 도상으로 확인하여 기록하고 다른 편과의 연결 구조를 파악하여 완전 접합 시 발생할 수 있는 오류를 최소화해야 할 것이다. 내부 암질에도 수많은 미세한 균열이 발생되어 접합 강도가 저하되므로 각 파손 편의 균열부위도 수지 충전이 필요할 것이다. 현재 많이 사용하는 접착제로는 에폭시 수지이다. 2)

또한 석조문화재를 훼손시키는 물리적 요인으로 생물학적 요인이 있다.

유기물은 토양층에서 중요한 발생학적 요인을 구성할 뿐 아니라 암석의 분해와 풍화작용에 아주 중요한 부분을 차지한다. 식물의 뿌리는 성장하면서 암석과 광물의 벽개면을 넓혀가며 암석의 물리적 풍화작용에 기여한다. 또한 석조물의 표면에 서식하는 조류, 균류, 지의류, 박테리아, 이끼류 등은 석조물의 외관을 해칠 뿐만 아니라 이들이 분비하는 유기산으로 인하여 암석이 풍화되는 것으로 알려져 있다. 따라서 암석을 풍화시키는 것으로 알려진 생물종들에 대하여는 이를 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 생물학적인 훼손의 보존처리 방안은 우선 석조물 주변의 암괴와 토양에서 자생하고 있는 잡목과 잡초, 선태류 및 지의류의 서식을 방지하기 위한 방안도 필요하다.

서구의 경우는 석조문화재의 생물피해로 인한 흔적을 제거하기 위해 화학적인 방법과 적용이 많이 연구되어 왔지만 아직도 해결하지 못한 문제점과 부작용이 많이 존재한다.

우리나라의 경우 일반적인 세척은 물리적 방법과 화학적 방법 외에 고압의 물을 뿌리거나 스팀을 사용하여 오염물을 제거하는 방법이 있다. 그리고 기계적인 풍화가 심할 경우 위의 방법으로 인해 더욱 손상을 가중시킬 수 있으므로 부드러운 솔과 치과용 소도구 메스를 사용하여 표면에 부착된 오염물질을 제거하였다.

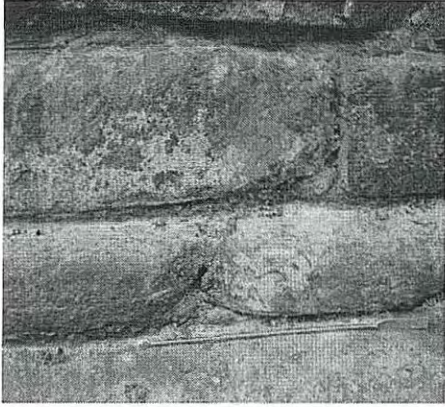
2) 문화재청, 석조문화재보존관리연구, 2001.12, p. 185.

석조문화재의 훼손을 일으키는 화학적 요인으로는 우리나라 석조문화재의 대부분은 옥외에 위치되어 있어 빗물과 반응을 한다는 것이다. 빗물은 원래 대기 중의 CO₂ 때문에 약한 산성을 띠고 있지만 강한 산성비는 대기오염물 때문이다. 산성비는 일반적인 빗물과 마찬가지로 광물들을 용해하고 또 점토광물과 같은 이차 생성광물들을 침전시킬 뿐만 아니라 빗물에 녹아있던 SO₂가스가 빗물에 들어있는 양이온 또는 장석이 용해되어 생성된 양이온과 결합하여 황산염가스(주로 석고)를 침전시킨다. 석고는 물에 쉽게 녹지만 용액으로부터 정출 될 때에는 정출압력이 크기 때문에 암석에 균열과 피각을 형성시킨다.

그리고 지하수 및 지하 습기의 영향을 받고 있기 때문에 수분이 암석의 틈을 따라 상승하면서 지반에 가까운 석벽은 물로 포화되어 있기도 한다. 암석이 물로 포화되어 있으면 암석 표면에서는 물의 증발이 일어나기 때문에 수분이 계속 상승하게 되며 수분이 운반해온 염분들이 석조물 표면에 백색으로 침전된다. 또한 물로 포화된 부위는 박테리아, 곰팡이, 이끼, 조류 등이 번성하여 그 표면이 검게 된다.

이러한 석조문화재에 존재하는 염분은 석조물을 훼손시키는 가장 큰 요인 중의 하나이다. 일반적으로 황산염은 암석 표면에, 염화염은 암석 표면 내면에 존재한다. 이들 염분을 제거하는 석조문화재 보존처리 과정에서 대단히 중요한 위치를 차지하고 있다. 암석에 염분을 제거하지 않고 보존처리를 진행하면 오래 지나지 않아서 반드시 문제점이 생기게 된다. 석조물에 함유된 용해성 염분은 습포를 사용하여 제거되고 있으나 습포에 함유된 점토광물의 종류에 따라 그 효능이 다양하다. 벤토나이트를 사용하는 것이 비교적 효능이 높다.

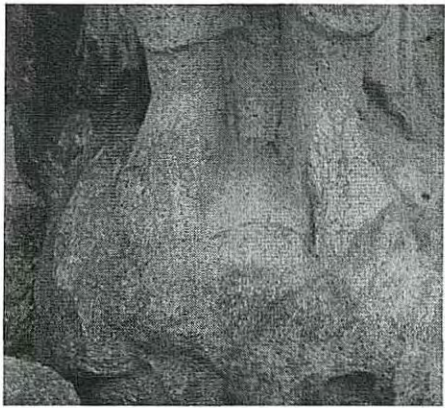
또한 약해진 암질을 강화하기 위해서는 강화처리를 하여야 하는데 충분한 깊이까지 침투하여야 하고 암석 내부로 잘 침투되기 위해서 암질의 특성을 살펴본 후 브러시, 스프레이, 진공침액 등 처리방법과 처리제를 선택하여 강화해야 할 것이다. 더 이상의 석조물의 풍화를 막기 위하여 발수제를 사용하여 수분의 차단을 막는다. 발수제 사용은 처리 대상물의 상태에 따라 이물질에 응착과 점착이 생길 수 있고 시간이 경과함에 따라 암석 표면의 색상이 짙어질 수 있다.



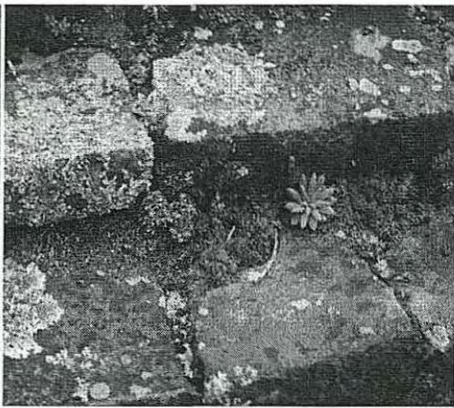
a. 잔균열, 박리, 흑색변색



b. 균열, 박리현상



c. 인왕상 발부분, 박리, 파손이탈



d. 옥개석에 형성된 토양층과 서식 생물체

그림 2. 석조문화재의 다양한 훼손현상(분황사모전석탑)

2. 석조문화재 보존에 사용되는 처리제

석조문화재의 보존처리과정 중에는 다양한 보존처리제가 사용되고 있다. 석조문화재에 사용되고 있는 보존처리제에는 크게 5가지로 구분하여 설명 할 것이다.

석조문화재 표면의 유·무기물을 제거하기 위해 사용되는 세척제, 파손되거나 균열된 부재를 접착시키는 접착제와 빈 공간을 채우기 위한 충전제, 약해진 암질을 강화시키기 위한 강화제, 마지막으로 석재 내부로 수분이 침투되는 것을 차단하며 석재 내부의 수분이 공기 중으로 증발될 수 있도록 도와주는 발수제 등이 그것이다.

1) 강화제³⁾

암석이 풍화작용에 의해 내부 구성광물이 변질되고 이완된 경우 강도를 유지시키고 더 이상의 풍화를 막기 위해 강화제 사용은 필연적이다.

석질을 강화시키는 강화제는 여러 종류가 있으나, 각기 장단점을 지니고 있기 때

문에 강화처리를 함에 있어 석탑 암석의 상태에 맞는 강화제를 선정하여 적절한 강

화 방법으로 적용하여야만 효과적인 강화효능이 나타날 수 있다.

석질을 강화시키는 강화제가 갖추어야할 기본요건은 <그림3>에 나타난 것과 같이 손상된 암석의 신선한 내부에까지 스며들어가 건조되는 동안 석재 내부에 있어서 균일한 강도를 생성시켜야 함이다.

3) 국립문화재연구소, 『감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석 제작용 석재 연구』, 국립문화재연구소, 2006, pp. 143~147.

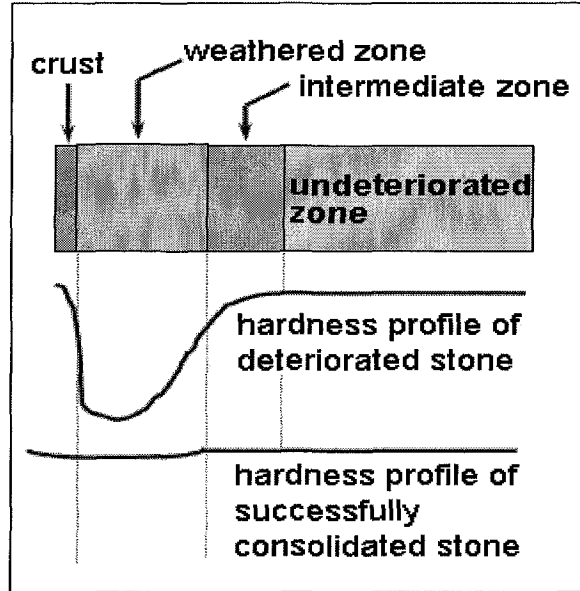


그림 3. 강화제 처리 전, 후의 이상적인 강도변화.

염과 같은 유해 부산물이 형성되지 말아야하고, 석재의 색상을 변하게 하지 말아야 하며, 암석의 수증기 투과성, 열적, 수성성질을 변화시키지 말아야한다. 나아가서는 대기의 환경, 즉 온도변화, 산이나 염기성 조건에서 안정하여야 하며 그 강화효과가 오랫동안 지속되어야 한다.

일반적으로 석재의 강화제로 이용되었거나 이용되고 있는 물질은 폴리비닐아세테이트와 폴리비닐알코올로 대별되는 비닐계 고분자와 공중합체, 아크릴계 수지, 에폭시 수지 및 실리콘 수지이다. 에폭시 수지는 그 물리적 및 화학적 구조의 특성 때문에 문화재 보존에 가장 많이 사용되는 수지이다. 에폭시 수지는 산, 염기, 그리고 유기용매에 매우 안정하나 시간에 따라 황변되는 단점이 있고, 약해진 암석의 강도에 비해 훨씬 강한 강도를 형성하기도 한다.

그러나 실리콘은 석염과 마찬가지로 같은 규소와 산소의 결합으로 이루어져 있으며 규산염과 유기폴리머의 중간물질이다. 실리콘계 강화제는 석재내의 공극을 다 막지 않고 코팅처리를 할 수 있어 증기가 이동하게 함으로서 모세수분이 생기지 않을 뿐 아니라, 대기외도 화학적으로 비활성이고, 열이나 산화에 안정한 성질을 갖고 있다. 4)

2) 접착제(epoxy계 수지)

석조문화재 보존처리과정 중에서 파손되거나 균열된 부위를 접착시키는 데 필요한 보존처리제로 에폭시수지를 많이 이용하고 있다. 에폭시수지는 다른 합성수지들과 비교하여 접착력이 우수하며, 경화된 후에 수축이 적고 접착 시 압축이 필요치 않으며 상온에서 경화된다. 또한 내수성, 내약품성을 비롯한 화학적 저항력이 우수하고 사용 시 각종 충전제를 다량 첨가할 수 있는 여러 가지 특성을 가지고 있다. 에폭시수지라고 총칭되는 것은 그것을 구성하고 있는 분자의 화학적인 단위로서 반드시 에폭시결합을 갖고 있다. 또 일반적으로 에폭시수지는 수지 단독으로 사용되는 일은 전혀 없으며, 경화제를 다시 첨가하여 열경화성의 물질로 변화시킨 상태로 사용 되는 것이 보통이므로 수지의 중간체라고 생각하는 것이 적당할 것이다.

이러한 에폭시수지의 장단점은 아래 <표 1>에서 정리하였다.⁵⁾

표 1. 에폭시수지의 장단점

| 장점 | 단점 |
|------------------------------------|------------------------|
| ① 접착력, 내마모성 그리고 기계적 강도가 우수 | ① 자외선에 의한 변색 |
| ② 내약품성, 내열성, 내수성이 우수하여 화학적으로 안정적임. | ② 경화제와 함께 사용 |
| ③ 각종 충전제와 혼합하여 사용가능 | ③ 경화 뒤 다시 용해되지 않는 비가역성 |
| ④ 경화제를 첨가하지 않으면 장기간 보관가능 | ④ 다른 수지에 비해 고가 |
| ⑤ 다양한 재질에 적용 가능 | |

4) 주3)의 책.

5) 김다람, 「탈크 함량에 따른 석조문화재 보존처리용 에폭시수지(L-30)의 내구성 연구」, 경주대학교 대학원 문화재학과 석사학위논문, 2008

1978년부터 문화재 수리복원용으로 사용된 에폭시수지의 종류는 다양하다. 그 중에서 스위스 시바 가이즈에서 생산한 주제인 Araldite AW 106과 경화제 HY 837이 주로 사용되었다.⁶⁾

그러나 수리부분의 표면이 자외선, 습도 등 주위환경에 의하여 황색으로 변하고 균열이 발생하는 등 여러 가지 문제점이 발생되고 있으며 외국에서 전량을 수입해야하는 단점이 있었다. 그리하여 국립문화재연구소에서 1998년 황변현상 등의 문제점도 해결하고 기존 에폭시수지 보다 우수한 에폭시 수지 개발시험을 착수하여 L-30, L-40(상품명)등 2종류를 개발하였다.

6) 김사덕, 「석조문화재 보존관리」, 『보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 1997, pp.200~202.

3) 발수경화제⁷⁾

석재의 발수경화처리는 합성수지를 석재내부에 침투시켜 약화된 석재조직의 응집력을 회복시켜 줌으로써 석질을 경화하고 물의 침투로 인하여 발생될 수 있는 석재의 풍화나 손상을 방지하는 데 목적이 있다.

석조문화재 발수경화용 합성수지로는 Wacker OH, Wacker OH100, Wacker 290L, D.W.R., SS-101등이 있다.

가. Wacker 290L (독일산)

실란/실록산(Silan/Siloxane)의 실리콘화합물로서 석조문화재의 발수제로 사용한다.



디클로로디알킬실란
(Dichlorodialkylsilane)

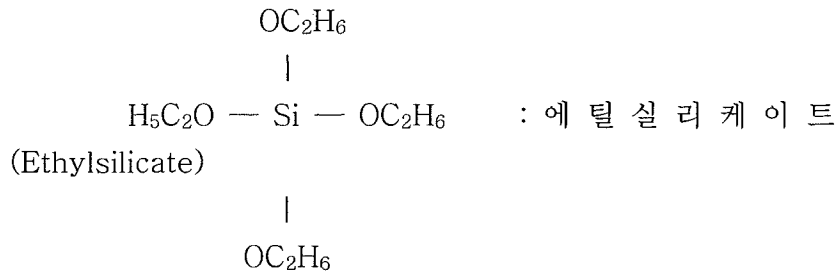
폴리디알킬실록산
(Polydialkylsiloxane)

처리 후 공기 중 수분과 기질에 있는 기공의 물과 반응하여 활성성분인 알코올을 형성하여 기질의 수분 흡수를 감소시킨다.

7) 엄두성 외, 「석조문화재 발수경화제 시험연구(Ⅰ)」, 『보존과학』 20집, 국립문화재연구소, 1999.

나. Wacker stone strengthener OH, Wacker Stone strengthener
OH100 (독일산)

에틸실리케이트의 모노머릭(Monomeric)과 올리고머릭(Oligomeric)
화합물로서 석조문화재의 보강제로 사용한다.

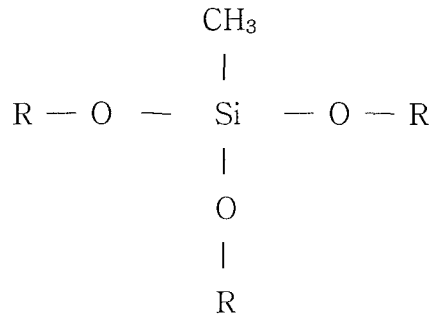


저분자 물질로서 석재에 침투가 용이하고 처리된 보강제는 주위 습기나
기공에 고착된 물과 반응하여 실리실산 겔(Silicic acid gel)을 형성하여
보강효과를 나타낸다.

다. SS-101 (일본산)

메틸트리에톡시 실란(Methyltriethoxy silane)의 반중합체로서 발수와 보강효과가 있다.

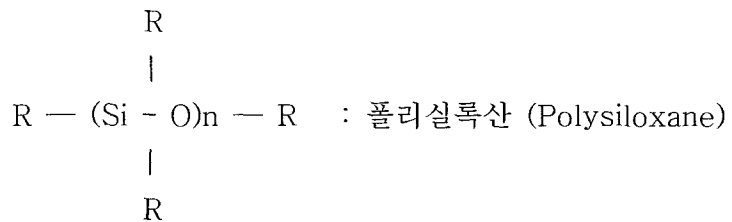
점도가 매우 낮아 석재에 침투가 용이하고 처리된 후 알코올을 발생시켜 고분자로 중합된다.



: 메틸트리에톡시실란 (Methyltriethoxy silane)

라. D.W.R (국산)

주요 성분은 오르가노폴리실록산(Organopolysiloxane)으로서 기공을 막지 않고 매우 높은 발수성을 나타낸다.



4) 살생물제

살생물제(biocide)란 세균 및 곰팡이를 제거하기 위한 살균제와 조류, 초본류를 제거하기 위한 살초제 등을 통틀어 부르는 말이다. 살생물제는 생물체의 대사작용을 억제하여 치사시키는 작용을 한다. Richardson(1973⁸⁾, 1976⁹⁾, 1988¹⁰⁾)은 살생물력이 표면활성 4급 화합물(surface active quarternary compounds)에서 매우 강하게 증진되는 것을 보인다고 보고하였다.

제 4급 암모늄 화합물로, 특히 Benzalkonium chloride와 이들의 혼합물이다. 이들 혼합물은 주로 약물의 목적으로 널리 사용되는 계면활성소독제이고 살균제와 곰팡이 방지제, 알게사이드(algicide)혼합물로 사용된다. 이들은 비교적 낮은 독성¹¹⁾ 수치와 무색/무취, 높은 안정성, 세척제 활동과 살생물제 활동의 조화로 인해, 여러 다양한 살생물제 처리에 바람직하다.

그러나 장시간 활동을 하지 않을 경우, 포자를 죽이지 못하는 것으로 나타났고 지의류에 대한 활동도 문제의 소지가 있다. 이들 혼합물은 낮은 농도(일반적으로 그람음성 박테리아는 제외)에서 활동한다. 4급 암모늄은 다량의 유기 물질 또는 질산염 같은 특정 염이 있을 경우 활동이 줄어드는 것으로 보인다. 칼슘과 마그네슘 같은 양이온도 생물의 성장을 제거하는 활동을 감소시킨다.

-
- 8) Richardson , B. A., 1973, Control of biological growyhs, Stone Industries 8 : 1-6
 - 9) Richardson , B. A., 1976, Control of moss, Lichen and algae on stone, In *Conservation of Stone 1: Proceeding of international Symposiu*, Bologo, June 19-21, 1975, ed. R. Rossi-Manaresi, 225-31, Bologna: Centroper la Conservazion dells sculturs all' aperto.
 - 10) Richardson, B. A., 1988, Control of microbial growth on stone and concrete, In *Biodeterioration 7: Selected Papers Presented at the Seventh International Biodeterioration Symposium*, Cambridge, U.K., 6-11 September 1987, ed. D. R. Houghton, R. N. Smith, and H. O. W. Eggins, 101-6, New York: Elsevier Applied Science.
 - 11) 독성이란 유기체를 손상시키거나 죽이기 위한 살균제의 용량을 말한다. 물질의 독성 특성을 측정할 때 많은 매개변수가 고려된다. 가장 흔한 것은 급성 독성(짧은 시간 노출로 매우 즉각적인 효과를 보이며, LD50 = 치명량 50) 또는 만성 독성(오랜 시간 노출로 장기간 나타남)이다. 이 목적으로 사용되는 화학제품은 어느 것이든 독성 자료와 효율성에 대한 스펙이 요구되는 정부 기관에 등록된 것이어야 한다. 작업자들은 독성 정도에 따라 적절한 예방 조치를 취해야 한다. 피부에 살생물제가 노출되지 않도록 하기 위해 보호복을 착용하도록 한다. 여기에는 볼투과성 장갑과 눈과 입, 얼굴을 보호할 시스템이 포함된다.

살생물제는 일반적으로 미생물과 고등식물에 적용하여 사용된다. 그러나 이러한 화학물질은 또한 야생 동식물과 인간에게 해로울 수 있다. 이러한 이유로, 살생물제 사용되기 전에 독성을 분리하여 그 특성을 표시해야 하며, 확인되지 않은 살생물제를 사용하기 전에 독성 안정성 테스트를 실시하여 안정성을 평가받아야만 한다.

석조물에서 생물의 성장을 제거하고 조절하기 위한 살생물제를 선정할 때, 제거 중에 대한 살균효과, 약제 내성, 인체 유해성, 환경오염 그리고 석재 친화성 및 다른 보존처리제 간의 상호작용 등을 고려하여 사용하여야 한다.

Ⅲ. 연구방법

석조문화재 보존처리에 사용되는 4종의 살생물제와 4종의 보존처리제들을 대상으로 연구하였다. 처리조건은 보존처리 현장에서 생길 경우의 수를 따져 3가지로 나누었으며 각 실험마다 보존처리제들의 상호반응과 암석에 미치는 영향에 대하여 조사할 것이다.

본 연구에서 사용될 처리약품은 다음과 같다.

1. 처리약품

1) 살생물제

석조문화재의 표면 서식 생물체의 제거를 위해 살생물제 4종을 적용하였다.

살생물제 각각의 조성을 아래에 정리하였다.

가. AC 322

AC322의 조성은 다음과 같다.(민경희,1993, 한성희,1993)

| | |
|---|--------|
| sodium carbonate | 50g |
| ammonium carbonate | 30g |
| ethylene dinitrilotetra acetic acid(EDTA) | 25g |
| carboxymethyl cellulose | 60g |
| benzalkonium chloride | 3ml |
| distilled water | 1000ml |

AC322의 조성에서 carboxymethyl cellulose는 석재표면에 서식하는 지의류에 AC322가 부착되기 쉽도록 점성을 높여주는 역할을 하는 것으로 본 실험에서는 제외하였다.¹²⁾

12) 장희진, 「석조문화재 훼손 곰팡이의 분리 및 특성 연구」, 숙명여대 교육대학원 석사학위, 2001. 6. pp. 12~13.

나. Benzalkonium chloride¹³⁾

alkyl dimethyl benzyl ammonium chlorides 혼합물로 R은 C₆H₁₇에서 C₁₈H₃₇까지의 알킬기이다. 백색 또는 미백색의 비정질파우더약알칼리성을 또는 젤라틴성의 물질로 물, 알코올, 아세톤에 매우 잘 녹는다. 수용액은 락트산이 첨가되었을 때 거품을 다량 형성한다. 본 연구에서는 시판용 50% 용액(일본 Junsei Chemical Co. Ltd)을 사용하였다. 지의류와 세균에 대한 처리제로서 AC322용액의 핵심 조성으로 다수의 국내 및 국외 문화재에 적용된 바가 있다.

다. CT-2¹⁴⁾

| | |
|--|-------|
| alkylene oxide | 97.6% |
| alkyl aminotriazine | 0.98% |
| NO-(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethyl urea | 0.98% |
| denaturated alkyl trihydroxy benzene polyoxide | 0.48% |

연갈색 액체로서 10℃ 이하에서 고체화되며 200℃에서 기화한다. 20℃에서 비중이 0.984로 물에 잘 녹으며 순수한 물속에서는 pH가 5이며, 1% 수용액에서는 pH가 7이다.

광범위한 지의류, 남조류의 제거제이다. 최근 개발되었으며 아직 문화재에 사용된 실적은 없다.

13) The Merck Index, 10, 1983, p.150.

14) Mauro Tretiacha, M., Crisafulli, P., Imai, N., Kashiwadani, h., Moon, K., Wada, H., Salvadori, O., "Efficacy of a biocide tested on selected lichens and its effects on their substrate", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 2007, pp.44~54.

라. K201¹⁵⁾

| | |
|---|--------|
| sodium carbonate | 50g |
| ammonium carbonate | 30g |
| ethylene dinitrilotetra acetic acid(EDTA) | 25g |
| copper sulfated(Ⅱ) | 10g |
| sodium hypochlorite | 10% |
| distilled water | 1000ml |

남조류와 녹조류에 우선적으로 작용하는 보존처리제로서 우리나라에는 무령왕릉, 대조사 석조미륵불, 마천면 마애불 등에 적용된 적이 있다.¹⁶⁾

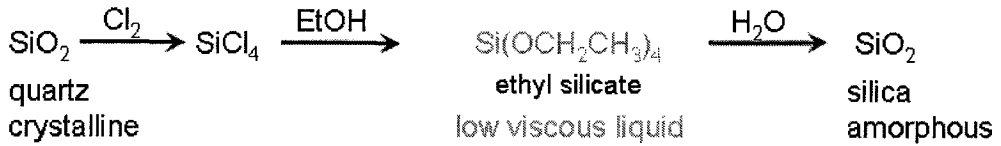
2) 강화제

풍화된 석재를 강화시키는 경우 ethyl silicate가 효과적인 것으로 알려져 왔으며, 이는 규산과 알콜의 반응에서 나오는 합성물로서 모든 광물질 합성물의 기본 성분이며 용매로 작용하게 된다. 용해 가능한 합성물이 석재에 첨가되면서 본래의 알콜은 방출된 후 증발하게 된다.

아래의 식을 살펴보면, 에틸실리케이트는 silicic acid와 알코올의 반응에 의해 제조되는데 알코올은 silicic acid가 암석내부로 스며들어갈 수 있게 하며, 암석내부로 들어간 후에는 silicic acid가 다시 무정형의 silica-gel로 변환하는데 이때 알코올은 공기 중의 수분과 반응하여 에탄올의 형태로 증발한다. 이와 같은 과정은 so-gel반응으로서 강화처리 후 시간의 경과에 따라 지속적으로 진행이 되며 최종적으로 silica-gel이 3차원적인 망목상 구조를 형성하여 암석입자를 코팅하게 된다고 알려져 있다.

15) 김광훈, 「석조문화재의 생물오염과 미소생태계의 천이」,

16) 국립경주문화재연구소·경주시청, 『慶州 石塔 및 石造文化財 補修 整備 報告書 -서악리삼층석탑 보존처리·주변정비 및 분석 결과-, 국립경주문화재연구소·경주시청, 2005, pp. 19~20.



석재 강화제 선정은 기본 성분 및 현재까지 사용된 상황 등을 고려하여 결정한다.

<표 2>는 Remmers Kulba, 그리고 Wacker사의 강화제 총 9종을 선택하였다. 에틸실리케이트 함량과 겔형성율을 조사한 후, 강화효과를 비교하고 특성을 알아보았다.

이번 연구에서는 앞서 말한 9종의 강화제 중 일반적으로 사용되는 BS OH100과 OH100의 단점인 깨짐성을 탄성을 주어서 보완한 KSE 300E를 취하여 다른 성질의 에틸실리케이트 강화제에서 나타날 수 있는 점을 고려하였다.

Wacker SILRES BS OH 100의 ethyl silicate 함량은 약 100%로 25°C에서 밀도가 약 0.99g/cm³이며, 무색에서 흐린 노란색의 액체이다. 반응에 따른 부산물은 Ethanol로서 물에 용해되거나 섞이지 않는다. 미세한 공극에서 큰 크기의 공극에 이르기까지 모든 암석에 적합하며, 처리시점의 주변온도는 10~30°C 사이로 이 온도범위에서 효율적인 겔형성 반응이 일어난다. 점도가 25°C에서 1.6mPas로 액체의 점성이 낮아 암석내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

Funcosil KSE 300E의 ethyl silicate 함량은 약 40%로 20°C에서 밀도가 약 0.92g/cm³의 액체형 강화제이다. 무색에서 약한 노란색을 나타내며, 반응에 따른 부산물은 Ethanol로서 모든 크기의 공극에 적용할 수 있다. 작업할 때와 대상물의 온도는 10에서 20°C 사이가 적합하며, 이때 효율적으로 겔이 형성된다. 물에 용해되거나 섞이지 않으며 23°C에서 점도가 1.1mPas로 액체의 점성이 낮아 암석내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.¹⁷⁾

표 2. Properties of Ethyl silicate consolidants.

| 번호 | 강화제명 | ethyl silicate 함량(%) | 겔형성률 (%) | 밀도 (g/cm ³) | 점도 (mPas) | 색 |
|----|--------------------------------|----------------------|----------|-------------------------|-----------|--------|
| 1 | Funcosil stone Strengthener OH | 75 | 30 | 0.94~0.97 | 1.2 | 열은 노란빛 |
| 2 | Funcosil Steinfestiger 100 | 20 | 10 | 0.79 | 1.1 | 열은 노란빛 |
| 3 | Funcosil Steinfestiger 300 | 99 | 30 | 1.0 | 1.2 | 무색 |
| 4 | Funcosil KSE 300E | 40 | 30 | 0.902 | 1.1 | 열은 노란빛 |
| 5 | Unil Sandseinfestiger OH | 75 | - | 0.946 | 1.6 | 무색 |
| 6 | Unil Sandseinfestiger OH 1:1 | 37 | 15 ~ 17 | 0.867 | 1.6 | 무색 |
| 7 | Unil Sandseinfestiger OH 100 | 100 | 40 ~ 46 | 0.99 | 1.6 | 무색 |
| 8 | Unil Sandseinfestiger H | 75 | 30 ~ 34 | 0.876 | 1.6 | 무색 |
| 9 | Silres BS OH 1 0 0 | 100 | - | 0.997 | 1.6 | 열은 노란빛 |

17) 주 3)의 책

3) 접착제¹⁸⁾

본 연구에서는 최근 석조문화재의 보존처리에 접착제로 사용되고 있는 에폭시수지 중 80년대부터 석조문화재의 접착에 주로 사용한 아랄다이트 AY106과 아랄다이트 AW103보다 강도가 높고, 자외선에 의한 색상변화 정도도 가장 작아 내구성이 우수하다는 결과가 보고된 L-30을 대상으로 실험을 진행하였다.

L-30의 물성은 <표 3>과 같다.

표 3. L-30의 물성

| 물성 | 주제 | 경화제 |
|----------------------------|---|---------|
| 점도(cps) - 25℃ | 300~400 | 230~300 |
| 비중 | 1.20 | 0.971 |
| 혼합비 | 100 | 50 |
| 경화시간 - 25℃ | 물리적 경화 : 24시간 화학적 경화 : 7일 | |
| 압축강도 (kg/cm ²) | 175.2 : 충전제 60% 혼합 | |
| | 107.0 : 충전제가 혼합되지 않을 경우 점도가 낮기 때문에 접착면이 일정치 않아서 정확한 측정값이 아닐 수 있음. | |

18) 주5)의 책, pp. 19~21.

4) 발수제¹⁹⁾

본 연구에서는 석조용 수성 발수제인 SILRES[®] BS 1001을 적용하였다.

이 발수제는 증류수에 희석하여 사용하는 실란/실록산을 유화한 처리제이다. 희석된 SILRES[®] BS 1001은 암석 표면에 충분히 침투되면 탁월한 발수성을 발휘한다.

위 약품의 특징은 강한 침투력과 내 알카리성을 지니고 있으며 수용성이므로 친환경적인 제품이며 희석 후 안정된 저장성을 지니고 있다.

희석된 SILRES[®] BS 1001은 알카리 물질이나 흡수력이 강한 무기질인 벽돌, 콘크리트, 석회질 벽돌, 일반적인 규석이나 무기질의 석고 등에도 강한 발수성을 나타낸다.

일반적으로 희석은 실리콘 함유량 5~10%가 적당하며 보통 1:4 ~ 1:10의 비율로 희석하여 사용한다. 본 연구에서는 증류수와 함께 1:10의 비율로 희석하였다.

제품의 특성은 <표 4>와 같다.

표 4. SILRES[®] BS 1001의 특성

| SILRES [®] BS 1001 | 측정값 (단위) |
|-----------------------------|------------------------|
| 외관 | 유백색 |
| 실리콘 함유량 | 50 WT% |
| 비중 25℃ | 0.95 g/cm ³ |
| 점도 | 12 mm ² /s |
| pH | 8 |

19) (주) 실텍 자료 참고 - <http://www.sil-tech.com/product>.

2. 살생물제와 보존처리제들과의 적용

1) 살생물제의 화학적 성질

약품처리에 따른 석재 광물조성의 용해도를 측정하기 위해서 이온크로마토그래피²⁰⁾를 사용하였고, 살생물제의 건조속도와 건조 후의 모습을 관찰하였다.

4종류의 살생물제 자체의 반응성을 알아보기 위해 다음과 같이 연구하였다.

가. 신선한 암석에 대한 살생물제의 용출양 분석

살생물제를 단독으로 처리하였을 경우, 암석에 어떠한 영향을 주는지 살펴보기 위해 생물이 자라고 있지 않는 신선한 화강암 암석을 이용해 아래<그림 4>와 같이 시료를 제작하였다.

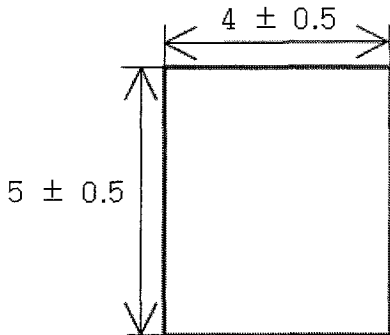


그림 4. 제작한 암석의 시편크기

20) 이온크로마토그래피란, 고속액체크로마토그래피(HPLC)의 한 분야로서 용리액이라는 이동상이 존재하고, 이온 컬럼안에 고정상이 존재한다. 시료용액은 용리액에 의해 이온 컬럼으로 이동되어지고, 이온의 친화도의 차이에 따라 이온들이 이동속도가 달라져 각 이온별 분리가 일어나는 방법이다. 용리액은 펌프에 의해서 이온크로마토그래피 안으로 흐르게 되고 시료 주입부로 들어온 시료는 용리액에 밀려서 이온컬럼으로 이동되어진다. 이온 컬럼 내에서 이온의 친화도에 따라 이온의 이동속도에 분리가 일어난 후 컬럼을 나간 시료와 용리액은 suppressor를 통과하게 된다. suppressor는 용리액의 전도도를 낮추고, 시료의 전도도를 높여서 이온의 검출을 용이하게 만든다. suppressor를 통과한 시료는 전도도 검출기로 이동해 전도도가 검출된다. 전도도는 컴퓨터나 적분기(integrator)에 연결되어서 화면이나 용지에 일정시간의 최대값을 가진 면적으로 표현된다. 최대값이 나타나는 면적을 통해 측정한다.

이온크로마토그래피를 이용하여 분석할 수 있는 성분들은 음이온(F^- , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^- , SO_4^{2-} 등)과 양이온(Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등)이 있다.

살생물제를 처리한 후, 암석 내 살생물제의 성분을 알아보기 위해 제작한 암석 시료를 분말처리 하였다.

보다 정확한 값을 얻기 위하여 무게비를 사용하였고, 살생물제의 농도를 조절함으로써 혼합비율(암석 powder : 살생물제 = 1:0.1, 1:0.5, 1:1)을 달리하여 처리하였다. 그러나 1:0.1, 1:0.5의 비율은 암석 powder와 혼합 자체가 불안정하여 최종적으로 1:1의 비율을 사용하였다. 즉, 암석 파우더 1g에 살생물제의 양을 1g으로 정하여 혼합하였으며 처리한 시료는 유리petridish에 보관하였다.

30분, 8시간, 24시간, 3주 후의 간격으로 관찰하면서 증류수를 이용하여 시료용액을 제작하였다. 제작한 시료 용액은 약품처리에 따른 석재 광물조성의 용해도를 측정하기 위해서 이온크로마토그래피(IC, Ion Chromatograph, LC-10AVP Shimadzu Co.)를 이용하여 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 및 양이온(Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 와 NH_4^+)의 측정을 통해 분석하였다.²¹⁾

나. 살생물제의 건조속도와 잔여물질 관찰

석조문화재 보존처리 시 암석 표면 서식 생물을 제거하기 위해 살생물제를 처리한 경우, 일반적으로 24시간 후에 다른 처리를 시행하는 경우가 대부분이다.

이러한 경우 완전한 반응이 끝나지 않은 상태로 인해 살생물제의 효능이 떨어지는 경우가 생기기도 하고, 암석 표면에 잔류하던 살생물제가 다른 보존처리제의 기능을 떨어뜨릴 가능성이 있다.

각각의 처리제마다 건조되는 시간이 다르며, 반응 후 생성되는 잔여물질 또한 상이하다. 이 실험을 통해 각각의 살생물제가 건조되는 시간을 하고, 건조 후 잔여물질을 살펴본다.

5ml의 살생물제 4종을 각각 유리 Petridish에 담아 건조기에서 25℃ + Air 조건아래 건조시켰다. 시간마다 무게를 측정하여 건조되는 속도를 관찰하였다.

21) 도진영 외, 「석조문화재 살생물제와 에틸실리케이트 강화제의 상호 작용에 대한 연구」, 『보존 과학회지』 21, 2007.

2) 살생물제 처리 후 보존처리제의 적용

석조문화재 보존처리 과정에서 미적인 또는 기능적인 이유에서 보통은 석조물 표면에 서식하는 미생물을 여러 방법으로 제거한 후 강화제 또는 접착제, 발수제 처리를 적용시킨다. 대부분 현장에서는 살생물제를 처리한 후 충분한 시간적 여유를 두지 않고 약품 주입 후 24시간 후에 다음 과정을 진행하게 된다. 이러한 경우 암석 표면에 잔류하고 있던 살생물제의 염성분이 표면의 공극을 막아 후에 처리되는 보존처리제가 암석 내부로 침투하기 어렵게 되어 암석 표면에만 머물게 될 것이다. 그 결과, 살생물제 처리로 인해 다른 보존처리제의 효능이 떨어지게 될 것이다. 이에 살생물제를 건조 시킨 후, 보존처리제를 적용하여 반응시킨 다음 형성된 겔의 미세구조를 주사전자현미경²²⁾을 통하여 관찰하여 잔류하고 있을 살생물제에 의해 야기될 수 있는 보존처리제들의 효능을 살펴보도록 하겠다.

4종의 살생물제 5ml를 24시간 건조시킨 후, 증발된 살생물제에 보존처리제 4종을 각각 5ml씩 넣어, 건조기에서 25°C+Air 조건아래 건조시켰다. 반응하는 시간에 따라 무게를 재면서 그 변화를 관찰하여 증발속도와 양을 관찰하였다.

그리고 완전하게 굳은 시료들은 육안관찰과 함께, 반응 후 형성되는 미세구조를 알아보기 위해 시편을 제작하여 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다.

22) 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)이란,

SEM은 고체 상태에서 작은 크기의 미세조직과 형상을 관찰할 때 널리 쓰이는 현미경으로서 1965년 최초로 상용화된 후 초점 심도가 대단히 깊고, 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 복잡한 표면구조나 결정 외형 등의 입체적인 형상을 높은 배율로 관찰 할 수 있는 분석 장비이다. 전자발생원으로부터 전자선을 조사해 미소한 점으로 초점을 맞추고, 검출기로 미소점에서의 변화된 신호량의 대소를 브라운관 점의 명암으로써 영상시키는 방식이다. 전자선이 조사될 때 후방 산란 전자(back scattered electron), 2차 전자(secondary electron), X선, 음극 형광 등이 발생된다. 발생한 전자는 검출기에 의해 전류신호로 변환되어 브라운관 위에 신호상으로서 영상화된다. 이 중에서 2차 전자상이 분리능이 가장 높아서 가장 널리 사용된다. SEM은 광원과 수렴렌즈, 대물렌즈로 구성되며, 시료의 표면에서 반사된 빛을 사용하여 영상을 만드는 전체적인 구성은 광학현미경과 유사하다.

3) 보존처리제 처리 후 살생물제의 적용

석조문화재 보존처리 과정 중에는 문화재의 상태에 따라 많은 경우의 수가 존재하게 된다. 암질의 상태가 매우 약하여 미생물의 제거가 여의치 않은 석조물의 경우 강화처리를 먼저 실시하여 암질을 단단하게 잡아준 후, 살생물제를 적용하는 경우도 존재한다. 또한 발수 처리가 끝난 석조물에 미생물이 서식하게 되는 경우에도 표면에 성장하는 생물을 제거하기 위하여 살생물제를 처리하기도 한다.

이번 실험은, 앞선 실험과의 목적은 동일하나 위에서 설명한 바와 같은 대상에 사용할 살생물제와 보존처리제의 상호영향성에 대해 연구하는 과정에서 처리제의 순서만을 바꿔 같은 방법으로 실험하였다.

2종의 강화제 Wacker Silres BS OH100, Funcosil KSE 300E와 접착제 L-30, 발수제 BS1001을 각각 5ml씩 유리 petridish에 10일 동안 건조시켰다. 증발된 보존처리제에 살생물제 5ml를 적용시켜 건조기에서 25°C+ Air 조건아래 건조시켰다. 반응하는 시간에 따라 무게를 재면서 그 변화를 관찰하여 증발속도와 양을 관찰하였다.

또한 모든 반응이 끝난 시료들은 주사전자현미경을 통하여 반응 후 형성된 겔의 미세구조를 알아보았다.

4) 보존처리제와 살생물제의 동시 적용

보존처리과정에서 살생물제와 보존처리제를 동시에 같이 적용하는 예는 없지만, 이 물질들이 서로 함께 반응하였을 때, 나타나는 메커니즘을 알아보기 위해 동시에 같이 적용해 보는 실험을 진행하였다.

실험방법은 4종의 보존처리제와 살생물제 4종을 각각 5ml씩 동시에 적용시켜보았다. 앞서 실험 한 방법으로 건조기에서 25°C+ Air 조건아래 건조시켰다.

시간마다 무게를 측정하여 건조속도와 잔류량을 관찰하였으며, 완전 건조된 시료는 시편을 제작하여 주사전자현미경을 통해 미세구조를 알아보았다.

3. 암석에 적용한 살생물제와 보존처리제의 상호 반응

앞선 연구에서는 보존처리제와 살생물제 간의 상호관계만을 다뤄 실험하였다.

실험결과 처음 예상했던 바와 같이 상호 부정적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 이에 이번 실험에서는 암석에 처리제를 적용하여 그들의 상관관계를 살펴보고자 하였다.

대상 시료는 옥외에 위치한 암석을 이용하였다<그림 5>.

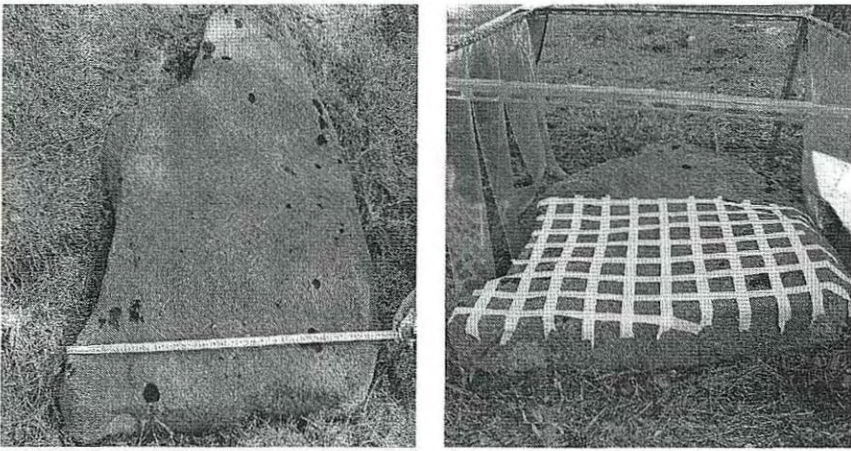


그림 5. 대상 석조물과 앵글처리 한 후 사진.

비와 바람, 직사광선을 피하기 위해 암석 주변에 앵글을 제작하였다. 처리제의 건조를 위하여 약간의 바람과 빛은 허용하였다. 가로 X 세로 = 3cm X 3cm로 구획을 나눠 서로의 반응이 미치지 않도록 하였다.

실험방법은 앞서 실험과 동일하게 적용하였다.

이번 실험에서는 살생물제와 보존처리제의 적용 이후에 암석 표면의 반응 변화를 육안관찰과 실체현미경을 통한 관찰을 할 것이며, 색차계(미놀타社 2600-D)를 이용해 대조군과 비교한 색상변화를 관찰 할 것이다.

색측정은 KS A 0067, 「L,A,B 표색계 및 L, U, V 표색계에 의한 물체 색의 표시방법」 23)에 의하면 국제조명위원회(Commission Internationale de l'Eclairage : CIE)에서 권장하는 CIE 1976 L*a*b* 색좌표 또는 CIE

1976 L*u*v* 색좌표를 따르도록 하고 있다. 이번 실험에서는 CIE 1976 L*a*b* 색좌표로 표기하였다.²⁴⁾

색좌표 L*은 명도를 나타내며, 색좌표 a*와 b*는 색상과 채도를 뜻한다.

1) 살생물제 단독 반응

살생물제 AC322, B.C, CT-2, K201를 각각 2ml씩 단독 적용시켰다 <그림 6>.

적용 후 3주의 시간을 두고 관찰하였으며, 약품을 처리 하였을 경우 건조 된 후 육안관찰과 실체현미경을 통하여 암석의 표면 상태를 살펴볼 것이다.

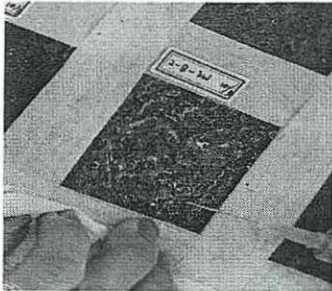


그림 6. 살생물제를 처리하는 모습.

2) 살생물제 처리 후 보존처리제의 적용

대상 암석에 살생물제 AC322, B.C, CT-2, K201를 2ml씩 주입하였다. 24시간 후, 4종의 보존처리제들을 각각 2ml씩 주입하고 관찰하였다. 실체현미경을 통하여 암석 표면의 상태를 살펴보고, 살생물제가 보존처리제 적용 후 그 역할에 어떠한 영향을 주는 지 살펴보도록 하겠다.

23) KS A 0067, 「L, A, B 표색계 및, L, U, V 표색계에 의한 물체색의 표시 방법」, 2006, 개정

24) 주 5) 참조. pp30~31.

3) 보존처리제 처리 후 살생물제의 적용

암석에 4종의 보존처리제를 각각 2ml씩 주입시켰다. 3주 후, 4종의 살생물제를 각각 2ml씩 추가로 주입시킨 후, 24시간동안 반응시켰다.

암석의 상태를 실체현미경을 통하여 알아보고, 암석에 반응 후 형성된 보존처리제의 역할에 살생물제가 어떠한 영향을 주는 지 살펴보고자 하겠다.

4) 살생물제와 보존처리제 동시반응

살생물제와 보존처리제가 동시에 반응 하였을 때, 암석에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해 각각 2ml씩 주입시켜 암석에 적용하였다.

반응 후 암석 상태를 파악하기 위하여 실체현미경과 전자현미경을 통하여 관찰하였다.

IV. 연구 결과 및 고찰

1. 살생물제의 성분과 잔여물질

이번 실험에서 사용한 4종의 살생물제인 AC322, Benzalkonium Chloride, CT-2, K201은 석조문화재의 보존처리에서 석조물 표면의 생물을 제거하기 위한 살생물제로 적용되고 있다. 이 살생물제들을 암석 시편에 적용시켜 이 물질들의 성분과 건조 속도, 그리고 건조후의 모습을 알아보는 실험을 하였다.

4종류의 살생물제가 함유하고 있는 이온성분은 <표 5>와 같으며, 건조된 후의 상태는 <그림 7>과 같다.

표 5. 살생물제의 이온 함유량(ppm)

| ion biocide | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|----------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| AC322 | 9250 | 7400 | - | 19 | 612 | 36038 | 45 | 15 |
| B.C | - | 5300 | 9 | 12 | 247 | 26125 | 19 | - |
| CT-2 | 136 | 41 | 166 | 1 | 34 | 130 | 20 | - |
| K201 | 7700 | 0 | 19 | 26 | 270 | 40185 | 207 | 731 |

살생물제 AC322는 Na⁺, NH₄⁺와 소량의 Cl⁻을 함유하고 있으며 이와 유사한 살생물제 K201에서는 위의 성분과 더불어 SO₄²⁻이 730ppm 검출되었다. 그리고 건조된 후에는 흰색의 막이나 흰색의 알갱이가 균집된 막이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다<그림 7>.

석조물에 적용하고 있는 단위면적당 용량을 유리 petridish에 넣고 25℃에서 건조시킨 결과 살생물제 AC322와 K201은 적용 후 12시간 정도에서 완전히 건조가 일어난 것을 <그림 7>를 보면 확인 할 수 있었다.

67일의 기간을 거쳐 충분히 건조된 상태의 살생물제 잔여율을 살펴보면 AC322가 7.8%이며, K201은 9.5%로 측정되었다. 살생물제의 건조속도와 잔여율은 <표 6>에서 확인 할 수 있다.

두 살생물제가 함유하고 있는 성분들은 소량이지만 NaCl, KCl, NaSO₄ 등의 수용성염과 또 여러 개의 이온들이 결합된 다중염이 형성되어 있을 수도 있다. 살생물제에 이러한 물질이 검출되면 보존처리 시 살생물제를 처리하였을 경우 표면에 서식하고 있던 생물체들이 수용성염을 함유하기 쉽다는 것을 보여줄 수 있다.²⁵⁾ 실험 대상인 AC322와 K201 두 살생물제에서 확인된 수용성 염성분들로 잔여율이 10%미만의 낮은 값을 보이는 것은 였으나 암석의 훼손에 큰 영향을 끼치는 성분이라는 점에서 우려하지 않을 수 없게 되었다.²⁶⁾

살생물제 Benzalkonium chloride는 다량의 NH₄⁺와 Cl⁻를 함유하고 있는 결과를 보였다. 건조된 후에는 투명한 막을 형성하였으며, 점성이 있어서 건조 시간은 앞의 두 살생물제보다 29시간정도 늦춰졌으며, 잔여율은 23.1%를 보였다. 건조시간이 상대적으로 길어 암석표면에 오랫동안 잔류하여 표면 서식 생물을 사멸시키는 데는 유리하지만, 높은 잔여율을 지님으로서 암석에 유해한 염성분들이 오랜 시간 표면에 머물거나 공극 내에서 결정화 되어 버릴 가능성이 크다는 것을 알 수 있었다. 염들은 암석 내의 공극을 채움으로 해서 강화제가 내부로 충분히 들어가지 못하는 차단작용을 하기 때문에 염의 제거가 필요하다고 판단된다.

진갈색을 띄는 살생물제 CT-2는 Na⁺, NH₄⁺와 Cl⁻를 소량 함유하고 있으며 건조 후에는 진갈색의 얇은 막을 형성하였고, 건조시간은 다른 살생물제에 비해 50배 이상(1600시간)소요되었으며 잔여율은 0.08%인 것으로 확인되었다. 다른 살생물제에 비해 증발속도가 매우 늦어 석조물에 오랫동안 잔류하면서 미생물을 사멸시키는 점과 잔여물이 거의 없다는 점에서 살생물제로, 또한 보존처리제와의 상호작용에서도 효과적으로 작용

25) 도진영, 「서악리삼층석탑에 형성된 표면오염물의 특징과 그 제거방안 연구」, 『慶州文化研究』, 第17輯, 2005. 6.

26) 주 21)의 책.

한다고 평가된다.

Grassegger²⁷⁾는 연구를 통하여 일반적으로 염이 ethyl silicate계열 강화제의 경화를 가속화시켜, 다공성의 겔을 형성시키는 것으로 보고하였다. 염이 있는 상태에서 형성된 강화겔의 높은 공극률 때문에 유해물질의 침투가 용이해져 새로 생성된 결합물질을 손상시킬 가능성도 커진다.²⁸⁾

그리고 위의 살생물제 AC322, K201, B.C는 석조물에 적용한 후 추가적으로 잔여성분을 제거하는 조치를 취해주어야만 다음 보존처리 작업 시 긍정적인 결과물을 얻을 수 있고, 살생물제를 완전히 제거하여 암석의 또 다른 훼손을 막아야 생물이 암석을 손상시키는 주요한 원인이기 때문에 제거해야 한다는 의견에 부합될 것이다.

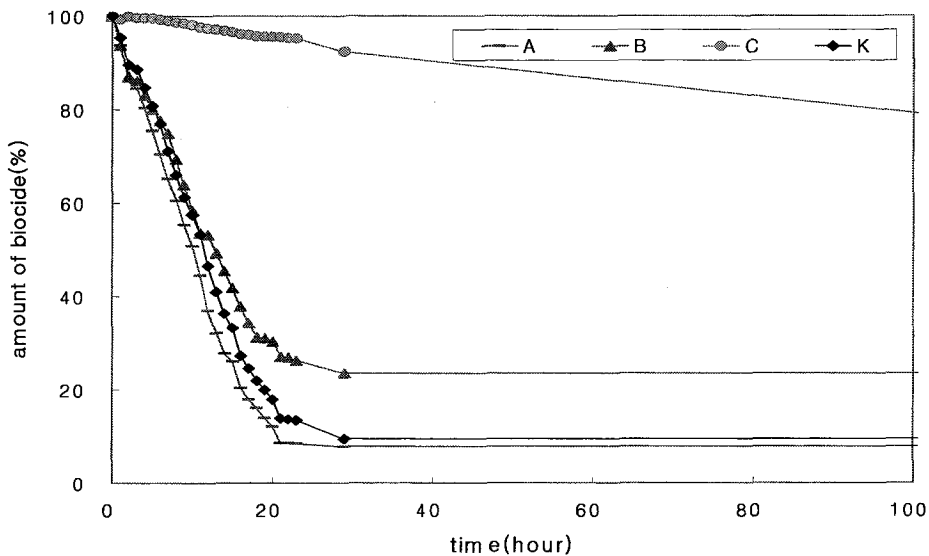
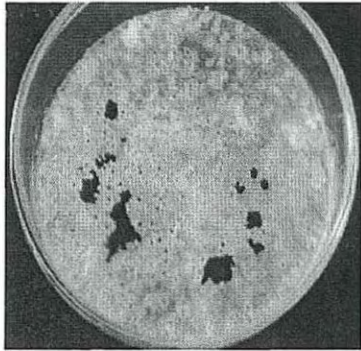


표. 6 살생물제의 건조시간과 건조율(%).

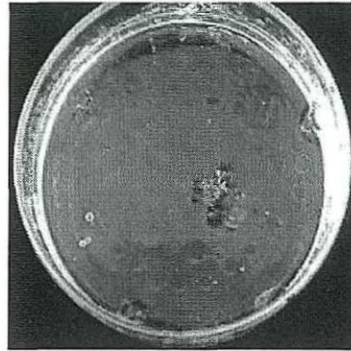
(Φ of petridish: 6cm, initial amount of biocide: 10ml, 25°C)

27) Grasser, G., Adam, S., Untersuchungen zur Entwicklung der mikroskopischen Gefuege von Kieselaeureester-Gelen in Porenraeumen mit und ohne Salz-, Feuchtestoereffekte, Jahresberichte Steinerfall-Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 127-133, 1994.

28) 도진영, 「네브라 사암의 강화처리에 미치는 염의 영향」, 『보존과학회지』 18, 2006, pp. 89-96.



AC322 (건조 후 백색의 잔여물이 생성)



B.C (벌집형태를 유지하다가 유동성이 생김)



CT-2 (오랜시간 경과 후에도 건조되지 않음)



K201 (건조 후 표면에 백색의 알갱이가 생성)

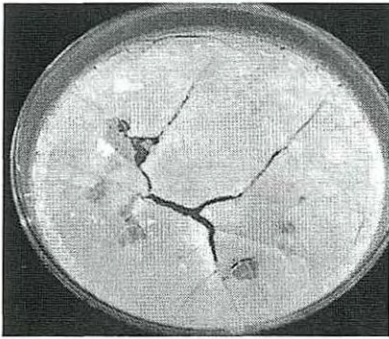
그림 7. 실험한 살생물제의 증발 후 잔여물.

2. 살생물제와 보존처리제의 반응

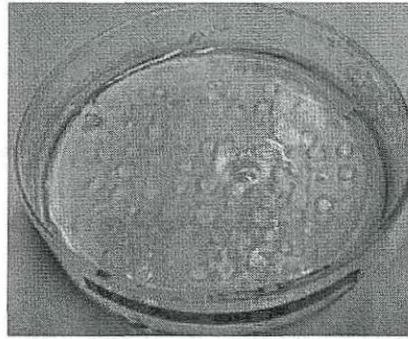
1) 살생물제 처리 후 보존처리제의 반응

석조물에 미생물이 서식하고 있는 경우 일반적으로 미생물을 제거한 후 강화제나 발수제, 접착제를 사용한다. 따라서 본 연구에서는 살생물제와 다른 보존처리제를 순차적으로 처리함으로써 그 때 발생될 수 있는 반응을 알아보기 위해 실험하였다.

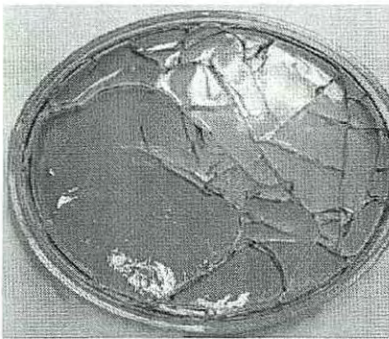
살생물제 5ml를 선 처리하여 25℃ + Air의 조건에서 건조시킨 후에 동량의 보존처리제 5ml를 반응시켜 나타나는 결과를 살펴보았다.



AC322 (3개의 층으로 분리)



B.C (유동성으로 인해 완전히 경화되지 못함)



CT-2 (경화시간이 지연됨)



K201 (백색 알갱이가 표면에 조각나 있음)

그림. 8 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS OH100의 반응 잔여물.

살생물체를 건조시킨 후에 동량의 BS OH 100을 반응시킨 후의 잔여물은 <그림 8>를 보면 알 수 있다.

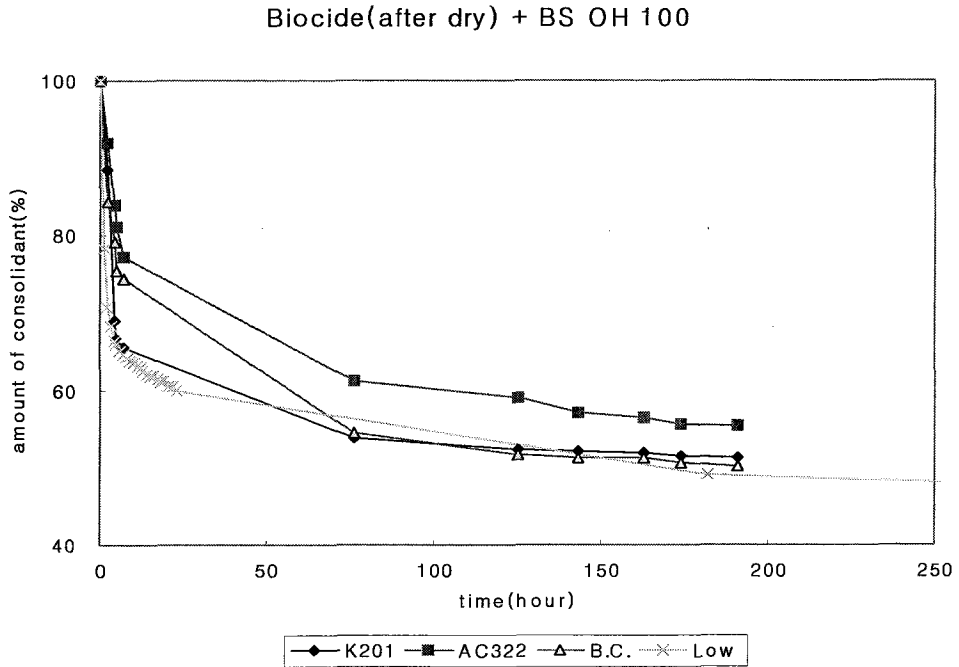
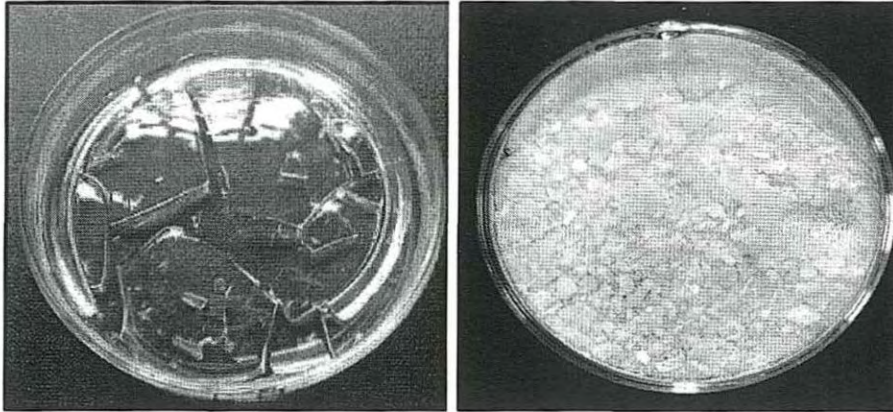


표 7. 살생물체 처리 후 적용한 보존처리제 BS OH100 건조시간과 건조율(%).

살생물체 AC322는 3개의 층으로 분리가 되어진 것을 알 수 있었다. 상부의 투명한 겔층과 건조된 백색의 살생물체와 마지막 강화제가 혼합된 하층으로 뚜렷하게 분리가 일어났다. 상부의 균일한 겔층은 공극이 적으며, 작은 크기의 공극으로 이루어져 투명한 유리처럼 보인다. 이 층은 BS OH100 자체가 겔화되었을 때와 동일한 양상을 보이지만 백색의 하층에서는 크고 작은 크기의 일정치 않은 공극들이 관찰되며 공극 내부는 백색 물질로 채워져 있어서 뿌옇게 보인다.

살생물제 K201의 반응에서는 상부층에 백색의 알갱이들이 심한 균열과 함께 작은 조각으로 갈라진 것을 확인할 수 있다. BS OH100의 단독 겔형성율이 45.0%인 것에 비해 K201를 혼합한 결과 48.3%로 증가하는 것을 볼 수 있었다<표 7>. 이것은 살생물제 K201로 인해서 BS OH100의 강화효능이 떨어진다는 것을 살펴볼 수 있었다<그림 9>.



BS OH100 단독

先 K201+後 BS OH100

그림 9. BS OH100 단독과 건조된 K201과 BS OH100 겔형성 사진.

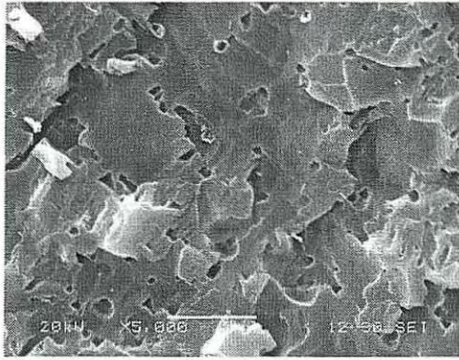


그림 10. 살생물제 AC322 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조.

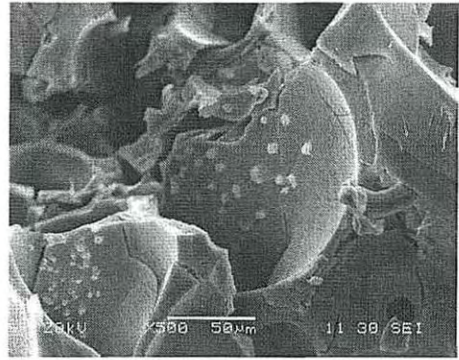


그림 11. 살생물제 K201 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조.

건조된 살생물제 AC322와 반응하여 나타낸 겔의 미세조직<그림 10>은 다공성의 겔사이에서 불규칙한 입자들과 작은 기공들이 부분적으로 형성되어 있는 것이 확인되었다.

건조된 살생물제 K201와 반응한 BS OH100의 겔 미세조직<그림 11>은 액체상의 K201과 반응하여 생성된 겔에 비해 잘 형성되어 있는 것으로 보이나 겔 사이에서 포획된 백색의 살생물제 알갱이 주변으로 작은 공극이 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 부분적으로 뭉쳐있는 살생물제 알갱이는 미세한 입자형태를 띠고 있으며, EDS로 분석한 결과 화학성분은 Si외에 살생물제의 구성성분인 Na, Cl, Cu, S인것으로 확인되었다<그림 12>.²⁹⁾

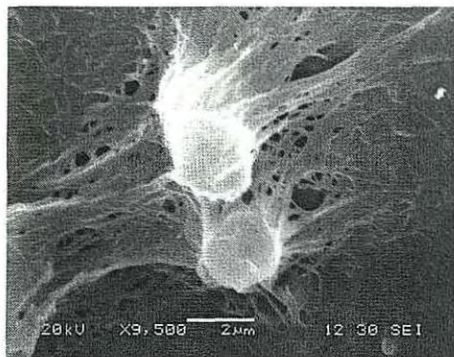


그림 12. 살생물제 K201 처리 후의 흰알갱이 확대 모습.

29) 주 21)의 책.

살생물제 Benzalkonium chloride와 반응하여 나타낸 겔 조직<그림 13>은 투명하고 균열이 없지만 표면이 매끄럽지 못한 겔이 형성되었다는 것을 알 수 있고, 물질의 특성상 겔의 형성이 단단하지 못하였다.

겔 형성율은 BS OH100 단독반응과 유사한 경향을 띠었다.

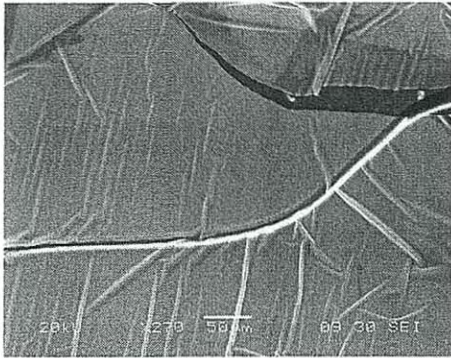


그림 13. 살생물제 B.C 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조.

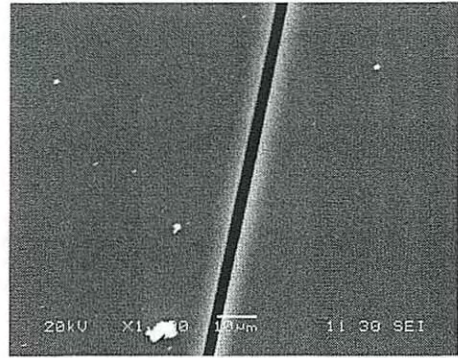


그림 14. 살생물제 CT-2 처리 후 적용한 BS OH100의 미세구조.

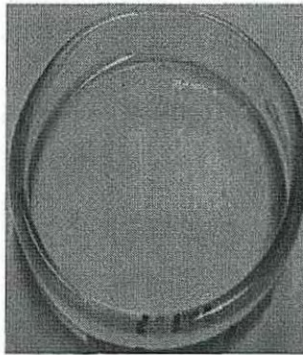
살생물제 CT-2와 반응하여 생성된 강화제의 겔<그림 14>은 BS OH100을 단독 반응시킨 것에 비해 균열이 적으며 겔형성율은 비슷한 값을 보였으나 CT-2가 다른 3종의 살생물제보다 가장 느린 건조속도를 보이고 생성된 겔 또한 단단하지 않다는 것이 확인되었다.

이번에는 살생물제를 건조시킨 후에 동량의 KSE 300E를 반응시켰다 <그림 15>.

KSE 300E가 건조된 살생물제 AC322와 반응한 결과는 투명한 상부층과 백색의 살생물제 잔여물인 하부층으로 분리되어 겔이 형성되었다는 것을 알 수 있었으며 작은 조각으로 쪼개지는 것도 볼 수 있었다. 반면 살생물제 K201과 반응한 경우에는 광택이 없는 백색의 작은 조각들이 쪼개져있었다.



AC322 (2개의 층으로 분리됨)



B.C (투명하고 균열이 적음)



K201 (백색의 작은 조각들로 쪼개짐)

그림 15. 살생물제 처리 후 적용한 KSE 300E의 반응 잔여물.

Biocide(after dry) + KSE 300E

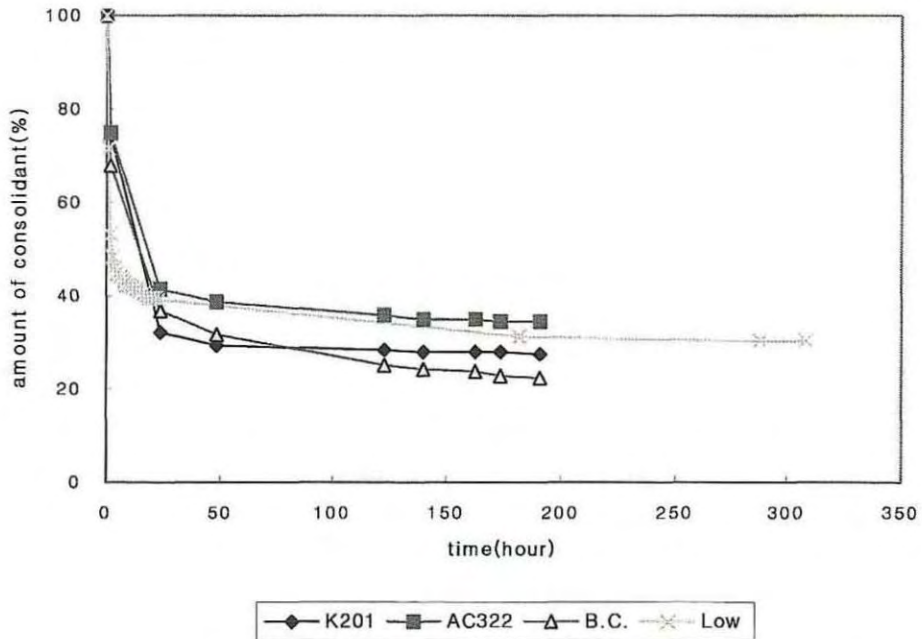


표 8. 살생물제 처리 후 적용한 KSE 300E의 반응 건조시간과 건조율 (%).

건조된 두 살생물제 AC322와 K201과 반응한 KSE300E의 겔 형성을 KSE 300E를 단독 반응시킨 겔 형성을보다 $\pm 3\%$ 범위를 보였다<표 8>.

살생물제 K201과의 반응에서는 육안관찰로는 투명하고 균열이 적었지만<그림 16> 기포들이 작게 형성되어 있었음을 알 수 있었고, 겔 형성은 KSE 300E의 단독 반응보다 더 적은 값을 나타내었다. 이것은 이 살생물제의 특성인 점성이 겔형성 자체를 낮게 만드는 요인이라고 판단 할 수 있을 것이다.

또한 B.C와의 반응에서는 표면에 백색의 살생물제 알갱이가 있으며, 그 주변으로 작은 공극과 균열이 생긴 것을 알 수 있다<그림 17>.

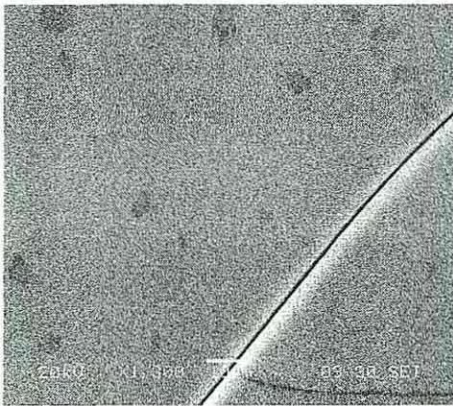


그림 16. 살생물제 K201 처리 후 적용한 KSE300E의 미세구조.

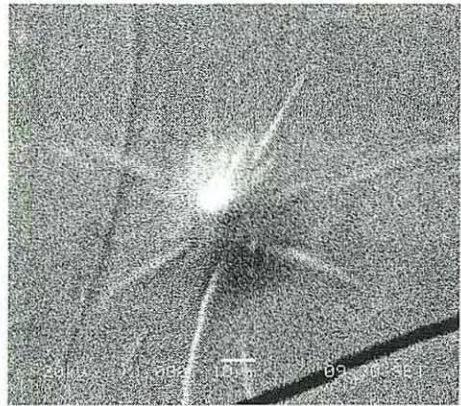
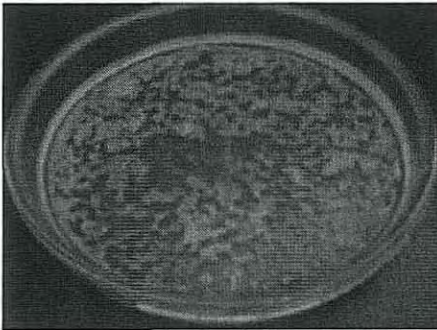


그림 17. 살생물제 B.C 처리 후 적용한 KSE300E의 미세구조.

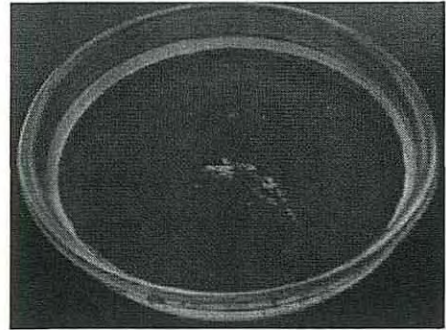
접착제인 L-30을 건조된 살생물제와 반응시킨 결과는 다음과 같다<그림 18>.

L-30 자체 특성상 유동성을 가지고 있기 때문에 건조된 살생물제 AC322, B.C, CT-2, K201 모두 건조속도가 매우 낮게 관찰되었다.

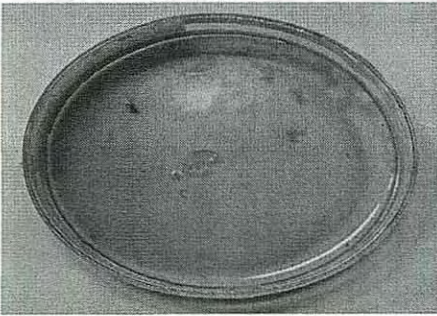
육안관찰 시 350시간이 지난 후에도 완전하게 굳지 않은 상태였다. 또한 건조한 살생물제 AC322, K201의 경우는 잔여물이 그대로 하층에 남아있었다.



AC322 (하층에 살생물제 잔여물이 그대로 존재함)



B.C (균열이 적음)



CT-2 (건조속도가 매우 느림)



K201 (하층에 살생물제 잔여물이 그대로 존재함)

그림 18. 살생물제 처리 후 적용한 L-30의 반응 잔여물.

Biocide(after dry) + L30

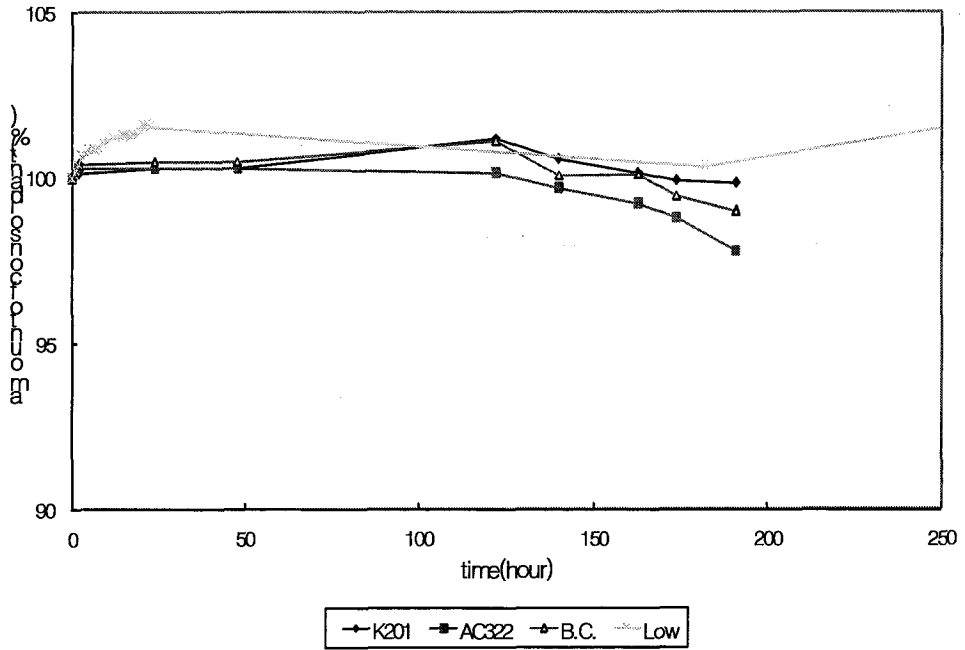


표 9. 살생물제 처리 후 적용한 L-30의 건조시간과 건조율(%).

2) 보존처리제 처리 후 살생물제와의 상호반응

강화제를 처리한 석조물에도 시간이 지남에 따라 미생물이 서식함이 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다. 미생물의 제거가 충분하지 못한 상태로 강화처리가 되어 나타나는 현상일수도 있고 형성된 겔이 미생물의 생장을 제어하지 못하여 발생하는 것 일수도 있다.³⁰⁾ 이러한 현상이 나타난 경우 미생물제거를 위해 살생물제 처리가 수행된다면 선 처리된 보존처리제에는 어떠한 영향이 발생될 것인가에 대해 실험을 통하여 살펴보았다.

겔형성이 완료된 BS OH 100에 살생물제를 적용한 결과는 <그림 19>와 같다. 살생물제 AC322는 BS OH100의 겔 형성에 부정적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있게 되었다. 또한 백색 가루가 겔 표면에 형성되었으나 면봉에 의해 쉽게 제거가 되었으며, 현미경하에서는 살생물제 처리 전과 후의 차이의 변화를 관찰할 수 없었다.

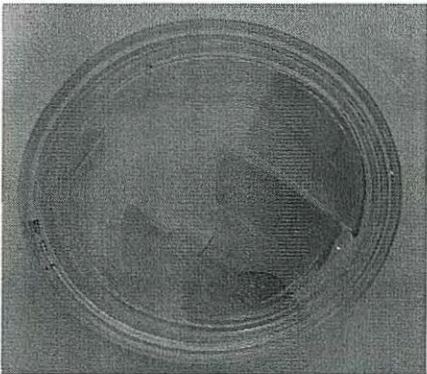
30) 주 21) 참조, p.86.



AC322 (백색의 잔여물과 함께 불규칙한 형태로 조각남.)



B.C (유동성이 있으며 표면에 얇은 막을 형성.)



CT-2 (열은 갈색을 띠며 강화제 단독반응 보다 균열이 적음.)



K201 (백색의 살생물제 잔여물이 가루형태로 표면에 덮여있음.)

그림 19. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제의 건조 모습.

또한 살생물제 AC322와 반응에서는 <그림 20>과 같이 처음에 형성되었던 껍이 시간이 지남에 따라 깨지는 것을 볼 수 있고, 시간이 1600시간이 지난 후에는 불규칙하게 조각나 있는 것을 확인할 수 있었다.



그림 20. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제 AC322의 시간 별 육안 관찰.

BS OH100이 건조된 상태에서 살생물제 B.C와의 반응은 살생물제의 성질에 의해 유동성이 있어 건조속도가 다른 살생물제보다 느리며, 표면에 얇은 막을 형성한 것을 확인할 수 있었다.

그리고 CT-2와의 반응은 색상이 열어졌으며, BS OH100의 단독 반응보다 깨짐 현상이 덜 한 것으로 나타났지만, 살생물제 단독 성질로 인하여 건조속도가 매우 느리기 때문에 살생물제가 암석 표면에 오랜 기간 잔류하고 있을 가능성을 배제할 수 없다.

또한 살생물제 K201은 강화된 겔의 표면과 반응하여 공극을 형성시킨다는 것을 <그림 21>를 통하여 확인하였으며, 살생물제 B.C를 적용시켰을 때는 겔 표면에 얇은 막이 형성되는 것<그림 22>를 주사전자현미경으로 확인 할 수 있었다.

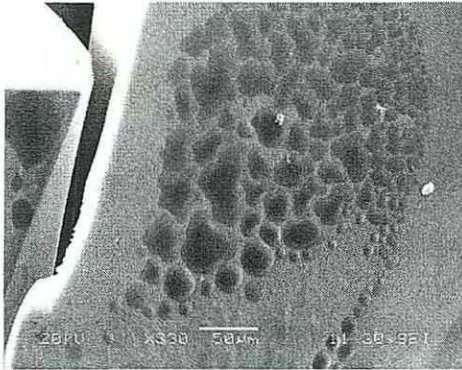


그림 21. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제 K201의 미세구조.

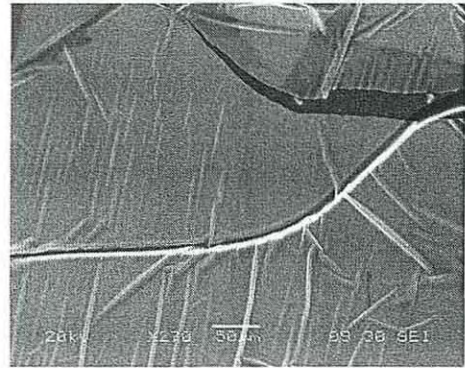


그림 22. BS OH100 처리 후 적용한 살생물제 B.C의 미세구조.

건조된 KSE 300E와 액상의 살생물제와의 반응의 경우도 BS OH100 과 큰 차이점을 보이지 않았다<그림 23>. KSE 300E 또한 살생물제 AC322, K201를 처리 하였을 때 백색가루가 형성되었고, 살생물제 B.C 를 반응시켰을 때는 겔 위에 얇은 막이 형성되었음을 관찰할 수 있었고, 건조되는데 많은 시간이 소요되었다.



AC322 (백색물질과 함께 균열이 발생)



B.C (투명한 층으로 균열이 적음)



CT-2 (건조시간은 길었으나, 생성물이 발생하지 않음)



K201 (상부층에 살생물제 잔여물인 백색 물질이 덮여있음)

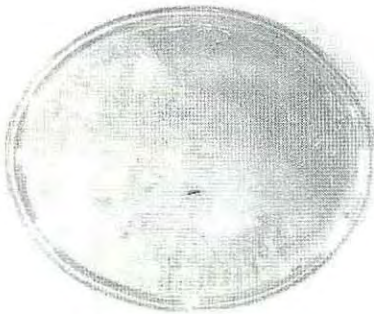
그림 23. KSE 300E 처리 후 적용한 살생물제의 건조 모습.

CT-2와의 반응도 다른 살생물제의 반응보다 건조되는 속도가 매우 느리지만, 생성물이 생기지 않고, 강화제가 겔을 형성하는데 도움을 주었다.

L-30과 반응한 살생물제 4종은 시간이 경과된 후에도 완전히 굳지 않는 것을 보여주었다. 이것은 살생물제가 L-30의 건조를 막는 다는 것으로 판단되기도 한다.

일정 시간이 경과된 후, 살생물제 AC322와 K201은 L-30이 건조되면서 살생물제의 성분이 뚜렷하게 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

또한 자체의 건조속도가 매우 느린 살생물제 CT-2는 L-30의 유동성과 결합하여 쉽게 건조되지 않았으며, 시간이 경과된 후에는 <그림 24>에서처럼 두 물질이 분리되는 현상이 나타났다.



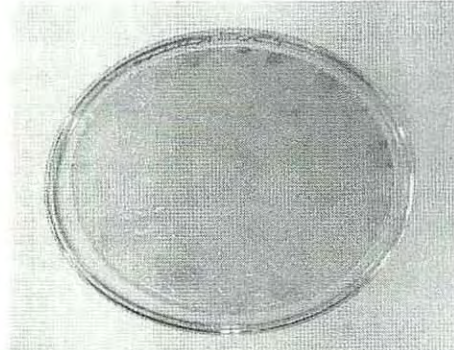
AC322 (건조후에도 살생물제 잔여물이 존재함)



B.C (균열이 발생하지 않음)



CT-2 (유동성이 있어 쉽게 건조되지 않음)



K201 (건조 후에도 살생물제 잔여물이 존재함)

그림 24. L-30 처리 후 적용한 살생물제의 건조모습.

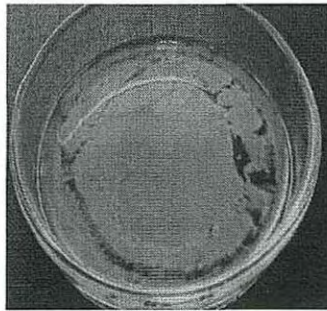
BS1001처리 후 적용한 살생물제의 반응은 앞서 다른 보존처리제들과 비슷한 경향을 보인다<그림 25>.

살생물제 B.C의 상부층에 투명한 막이 생기면서 하부층에는 살생물제 그대로 잔여하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 살생물제 AC322와 K201은 두 물질의 적용 후, 건조된 상태에서 살생물제의 잔여물로 판단되는 백색물질을 확인 할 수 있었다.

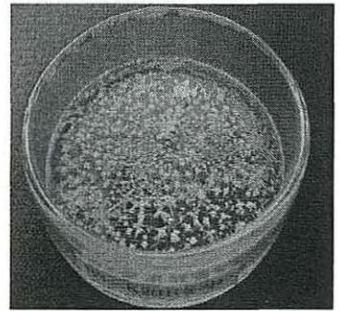
발수처리를 한 후 살생물제를 추가로 처리할 경우, 암석표면에 살생물제의 잔여물인 염성분이 그대로 남아 암석에 또 다른 훼손을 일으킬 수 있다고 생각되어진다.



AC322 (백색의 살생물제 잔여물이 남아있음)



B.C (투명한 상부층이 존재)



K201 (백색의 살생물제 잔여물이 남아있음)

그림 25. BS1001 처리 후 적용한 살생물제의 건조 모습.

3) 살생물제와 보존처리제 동시 반응.

BS OH100과 4종의 액상 살생물제를 동시에 반응시킨 결과는 <그림 26>를 보면 확인 할 수 있다. 실온³¹⁾에서 반응시킨 후 겔형성 시간과 겔형성율을 측정하였다.

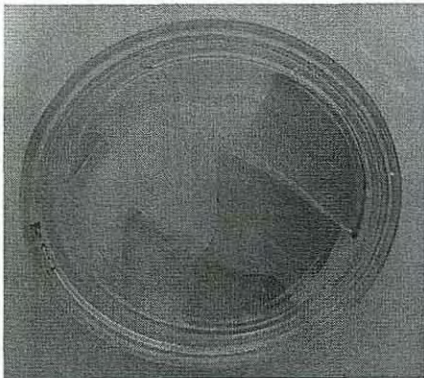
살생물제 AC322와 K201를 BS OH100에 같은 비율로 혼합시킨 결과, 원 강화제가 투명한 겔을 형성했던 것과는 달리 백색의 작은 조각과 분말이 형성되는 것으로 나타났다.



AC322 (많은 균열이 발생)



B.C (투명하고 균열이 없음)



CT-2 (균열이 거의 발생하지 않음)



K201 (백색의 살생물질과 함께 분말형성)

그림 26. 살생물제와 BS OH100의 동시반응 건조모습.

31) 실온의 조건 : 20℃, 50% R.H

Biocide + BS OH100

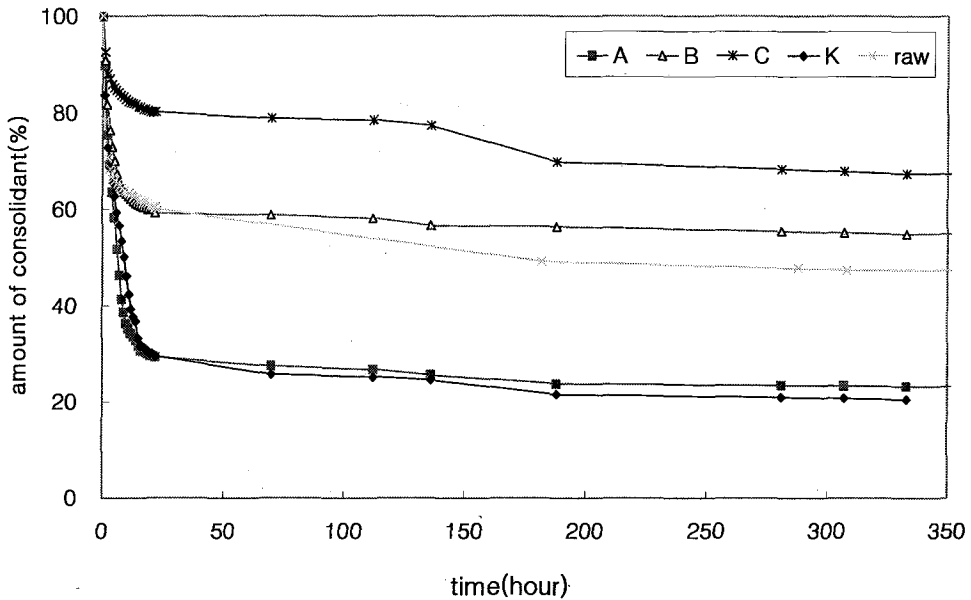


표 10. 살생물제와 BS OH100의 동시반응 건조속도와 건조율(%).

형성된 겔도 BS OH 100 단독 겔 형성³²⁾의 반정도(37.6%, 26.7%)에 불과하였다. 굳기 시작한 시간은 25일이 경과된 후로 BS OH 100을 단독 처리했을 때보다는 약 4일정도 늦어진 것으로 나타났다<표 10>.³³⁾

BS OH100과 살생물제들을 반응시켜 얻은 생성물의 미세조직 관찰결과 살생물제 AC322와 반응한 후에는 백색의 입자들이 겔에 의해 덩어린 상태로 서로 연결된 구조를 보이나 불규칙한 모양으로 겔이 분리되는 양상도 관찰되었다<그림 27>. 이 부위의 화학성분은 Si(28.7), Na(14.9)와 Cl(19.7)으로 이루어져 있다. BS OH 100의 졸-겔 반응을 보면 초기에 에틸실리케이트의 알킬기가 공기 중의 수분과 반응하여 올리고머인 실라놀(Si(OH)₄) 입자를 생성한다.³⁴⁾

32) 강화제 단독의 겔 형성율은 BS OH100은 45.0%이고, KSE 300E는 29.3%이다.

33) 주 21)의 책 p. 79.

이에 BS OH 100과 살생물제 AC322의 동시반응에서 보이는 Si는 강화제에서 비롯된 성분이라 단정 할 수 있고, Si 성분이외에 살생물제의 구성성분들인 Na와 Cl이 주를 이룬 점이 주목된다.³⁵⁾

살생물제 K201와 반응하여 형성된 생성물의 미세구조에서는 포획되었던 기포가 빠져나가 형성된 둥근 공간이 다량 생성되어 있음이 관찰된다 <그림 28>.

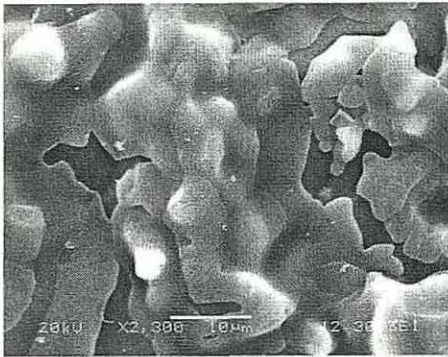


그림 27. 살생물제 AC322와 BS OH100 동시반응 미세구조

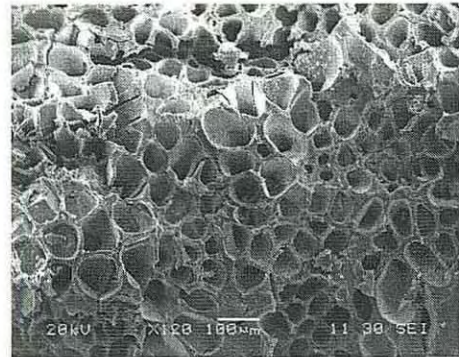


그림 28. 살생물제 K201와 BS OH100 동시반응 미세구조

살생물제 B.C를 혼합한 BS OH100에서는 투명하지만 매끄럽지 못한 표면을 지닌 두꺼운 막을 형성하였으며 균열이 발생되지 않는 점이 특징이다.

겔화의 완결은 BS OH100 단독 겔 형성시간 보다 약10일 정도 늦게 이루어 졌으며, 겔형성율은 42.3%로 향상되었다<표 10>. 그러나 생성된 겔이 딱딱하지 못하고 부드러운 경향을 보임으로서 SiO₂ 겔만이 형성된 것이 아니라 살생물제가 함유하고 있는 젤라틴성분이 함께 형성된 것으로 판단된다.³⁶⁾

전자현미경을 통한 미세조직 관찰에서도 겔 위에 겔과 살생물제가 혼합

34) 이상진 외 「세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구」, 『보존과학회지』 21, 한국문화재보존과학회, 2007, pp. 33-40.

35) 주 21)의 책 p. 79.

36) 주 21)의 책 p. 79.

된 물질이 막으로 덮여 있는 것을 <그림 29>에서 확인할 수 있었다.

살생물제 CT-2와 반응한 BS OH100에서는 균열이 거의 발생하지 않은 점과 갈색의 투명한 겔이 형성된 점이 주목된다 <그림 30>.

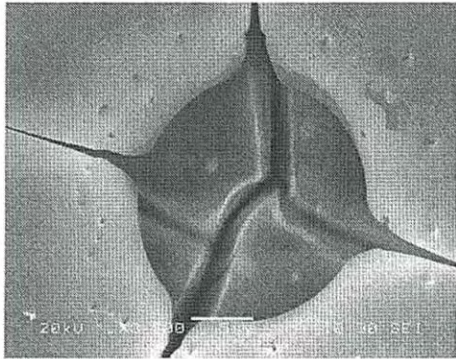


그림 29. 살생물제 B.C와
BS OH100 동시반응 미세구조

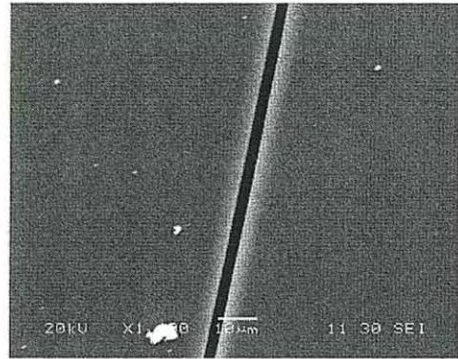


그림 30. 살생물제 CT-2와
BS OH100 동시반응 미세구조

겔화된 완결시간이 1650시간으로 원 강화제에 비해 48일정도 늦게 형성되었는데 이는 살생물제 자체가 증발속도가 느리기 때문에 이를 적용하였을 때 강화제에도 영향이 미친다는 것을 알 수 있었다. 겔형성율은 69.1%로 측정되었으나 생성물이 단단하지 못하여 궁극적으로는 강화효능이 저하된 것으로 판단되며 살생물제에 의한 색상의 변화도 크게 나타났다.

KSE 300E와 살생물제와의 반응결과는 BS OH100과 유사한 경향을 띄고 있다<그림 31>.

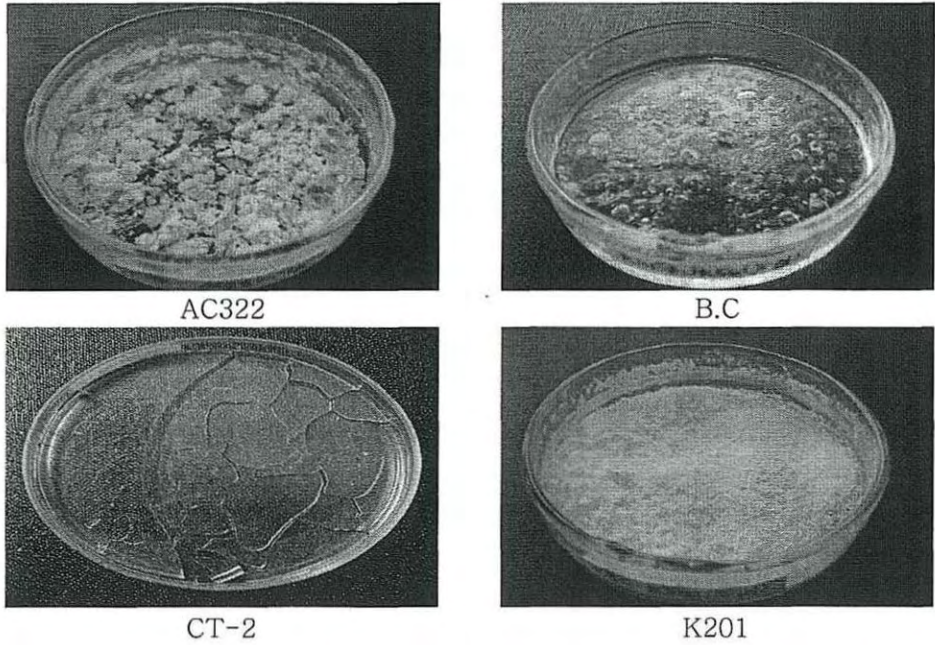


그림 31. 살생물제와 KSE 300E의 동시반응 잔여물

Biocide + KSE300E

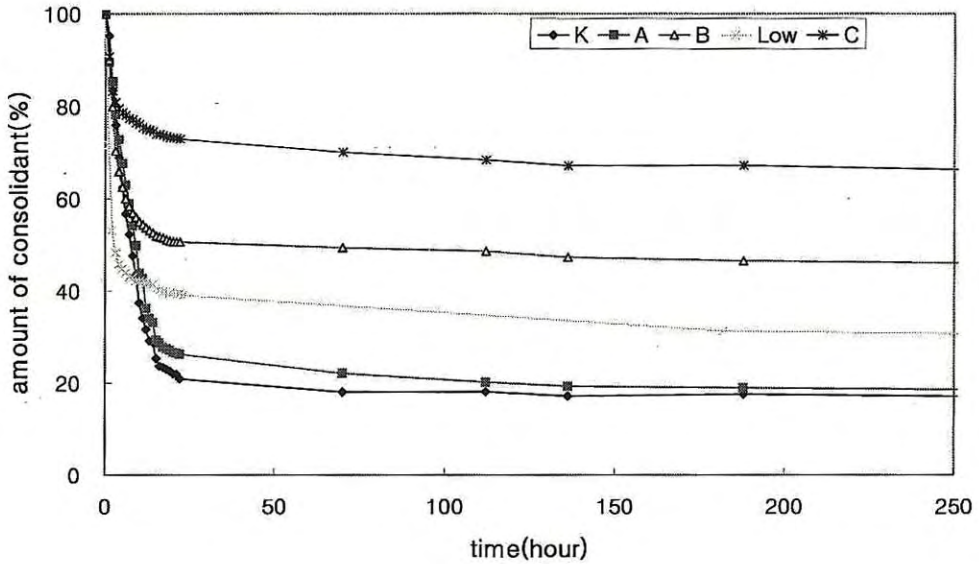


표 11. 살생물제와 KSE 300E의 동시반응 건조속도

KSE 300E가 살생물제 AC322와 반응 후에는 백색의 작은 조각이 형성되었다. 전자현미경에서 관찰한 결과 생성된 물질은 다공성의 겔로서 백색물질들이 겔 층 위에 놓여져 있는 것으로 확인되었다<그림 32>.

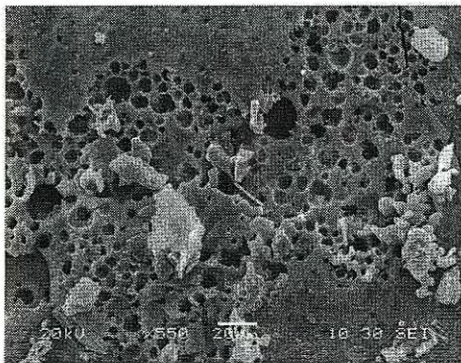


그림 32. 살생물제 AC322와 KSE 300E 동시반응 미세구조

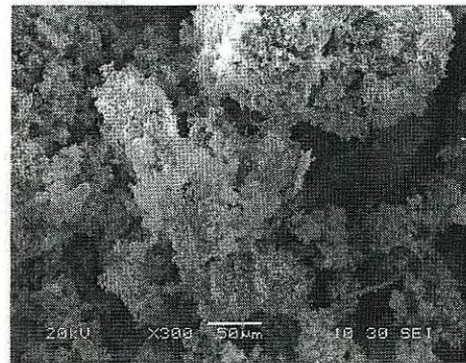


그림 33. 살생물제 K201와 KSE 300E 동시반응 미세구조

살생물제와 K201와 반응한 KSE 300E가 형성한 물질은 다공성의 등근 입자와 불규칙한 형태의 겔이 섞여있는 미세구조를 보였다<그림 33>.

KSE 300E 단독 겔형성율이 29.5%였던 것에 비해 이 혼합물들은 반응 후에 각기 28.6%, 20.3%로 측정되어 살생물제 K201로 인해 에틸실리케이트 강화제의 겔형성율이 저하되고 있음이 확인되었다<표 11>.³⁷⁾

겔이 형성되는 시점은 KSE 300E 단독반응(6시간 후)에서 보다 약1시간 정도 빠르게 시작되었으며, 완전히 굳게 된 시점은 96시간 정도 뒤쳐진 것으로 측정되었다.

그러나 두 살생물제는 BS OH100과의 반응에서도 관찰되었던 것과 마찬가지로 KSE 300E에서도 분말 또는 작은 조각으로 분리되는 결과를 보임으로서 에틸실리케이트와 반응 시에 겔 형성을 방해하는 것으로 판단된다.

37) 주 21)의 책 P. 82.

살생물제 B.C와 CT-2는 KSE 300E와의 반응에서 육안적으로는 BS OH 100과 유사한 경향을 보였다. 살생물제 AC322와 CT-2에 비해 균열의 발생이 없거나 적었으며 각각 31.7%, 59.7%의 겔형성율을 나타내었다.

겔화시점은 KSE 300E 단독에 비해 상당히 늦었으며³⁸⁾, 완결시간 또한 2배 가까이 소요되었으나 환경생성물은 겔 형태의 단단함을 보이지 못하였다.

살생물제 B.C와 반응한 KSE 300E는 <그림 34>에서 보여 지는 바와 같이 주사전자현미경하에서는 많은 기공들이 겔에 형성되어 있으며 기포들이 겔에 포획되어 있는 체로 굳어진 조직을 보여주었다. 살생물제 CT-2와 반응하였을 때에는 균열의 발생이 거의 없는 매우 매끈한 표면이 관찰되었다<그림 35>.

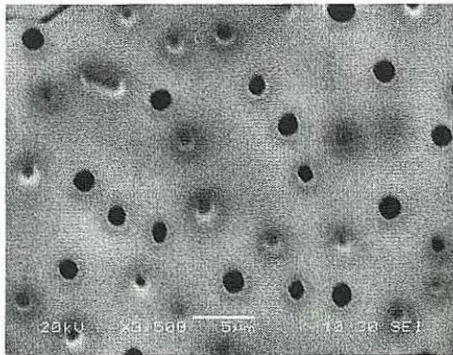


그림 34. 살생물제 B.C와 KSE 300E 동시반응 미세구조

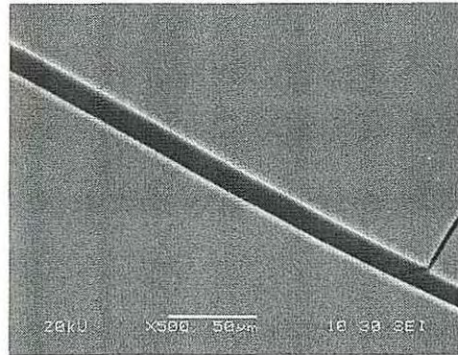


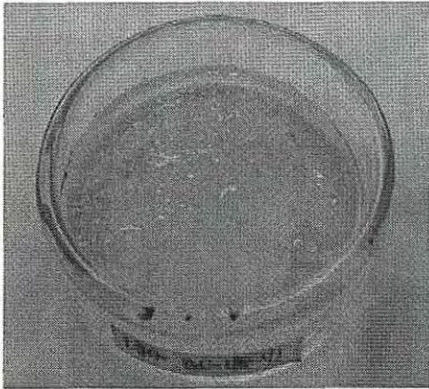
그림 35. 살생물제CT-2와 KSE 300E 동시반응 미세구조

38) 살생물제 B: 18시간, 살생물제 C:: 148시간

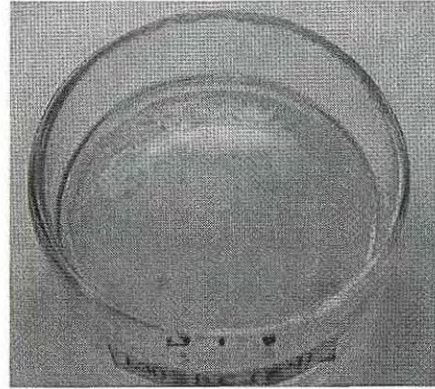
L-30과 살생물제를 적용한 경우, L-30의 특성상 유동성이 있기 때문에 건조되는 시간이 오래 걸렸으며, 건조된 살생물제가 서로 융합되지 않는 것을 보여주었다.

살생물제 AC322와 K201의 경우 시간이 경과한 후에, 살생물제의 잔여물이 그대로 남아있다는 것을 확인할 수 있었다<그림 36>.

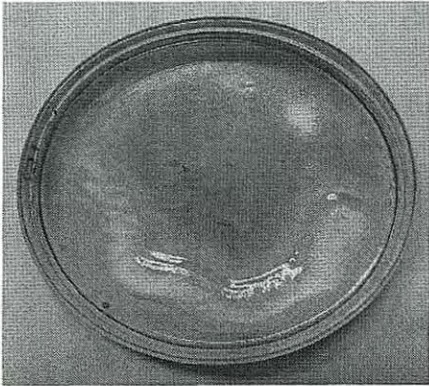
또한 살생물제로 인해 L-30의 건조 시간이 지연되는 점을 보아 보존처리 시 이를 유의해야 할 것이다.



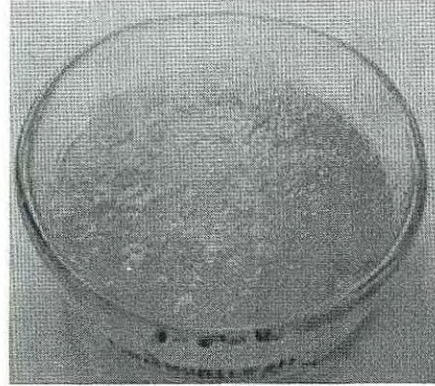
AC322 (층이 분리되면서 하층에서는 살생물제 잔여물이 존재)



B.C (건조속도가 느리며, 유동성이 있음)



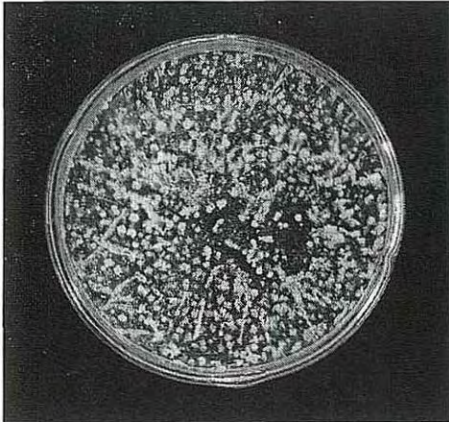
CT-2 (살생물제와 L-30이 섞이지 않는 것을 확인, 건조 속도 매우 느림)



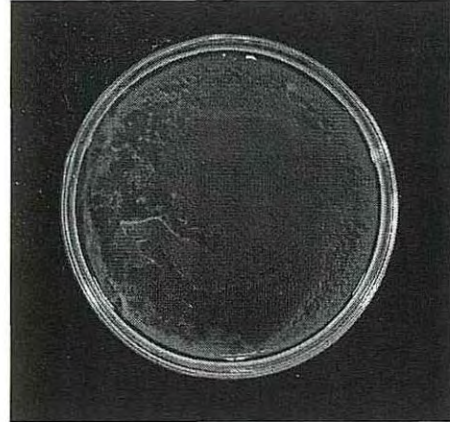
K201 (건조 후 살생물제 잔여물이 그대로 존재)

그림 36. 살생물제와 L-30의 동시반응 건조모습.

발수제인 BS 1001과 살생물제의 동시반응은 L-30의 실험과 비슷한 결과를 나타낸다. 발수제와 살생물제가 동시에 반응하여 건조 되면서 일정 시간이 흐른 후, 살생물제 AC322와 K201의 경우 건조되면서 살생물제에서 확인되었던 흰색 잔여물이 그대로 보여지기 시작하였다<그림 37>. 살생물제 B.C의 경우 2층으로 분리되어 있는 모습을 확인 할 수 있었고, 하층에는 발수제의 백색물질이 그대로 있다는 것을 보았다.



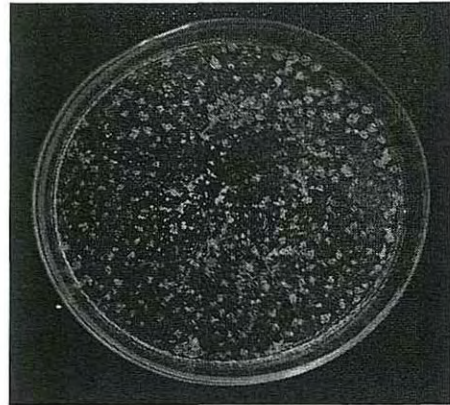
AC322 (백색의 살생물제 잔여물이 그대로 보여짐)



B.C (상부의 투명한 층과 하부의 백색 발수제가 분리됨)



CT-2 (건조시간이 많이 느림)



K201 (백색의 살생물제 잔여물이 그대로 보여짐)

그림 37. BS1001과 살생물제의 동시반응 시 건조 모습.

본 연구에서는 살생물제와 보존처리제를 동량 적용한 것은 일반적으로 석조문화재의 표면에 적용하는 보존처리제들의 처리량이 유사하기 때문이다. 그러나 살생물제의 양을 조절함으로써 나타날 강화효과를 실험을 통해 살펴보았다.

반응완경 후 깨짐성이 문제가 되고 있는 BS OH100의 경우 살생물제 B.C와 CT-2를 적용시킨 결과, 강화제 단독 반응보다 깨어지는 성질이 완화되는 결과를 육안으로 관찰 할 수 있었다.

위의 결과를 토대로 요즘 많이 사용되고 있는 살생물제 Swiss clean³⁹⁾⁴⁰⁾을 OH100에 적용시켜 본 결과 같은 경향을 보였다<그림 38>.

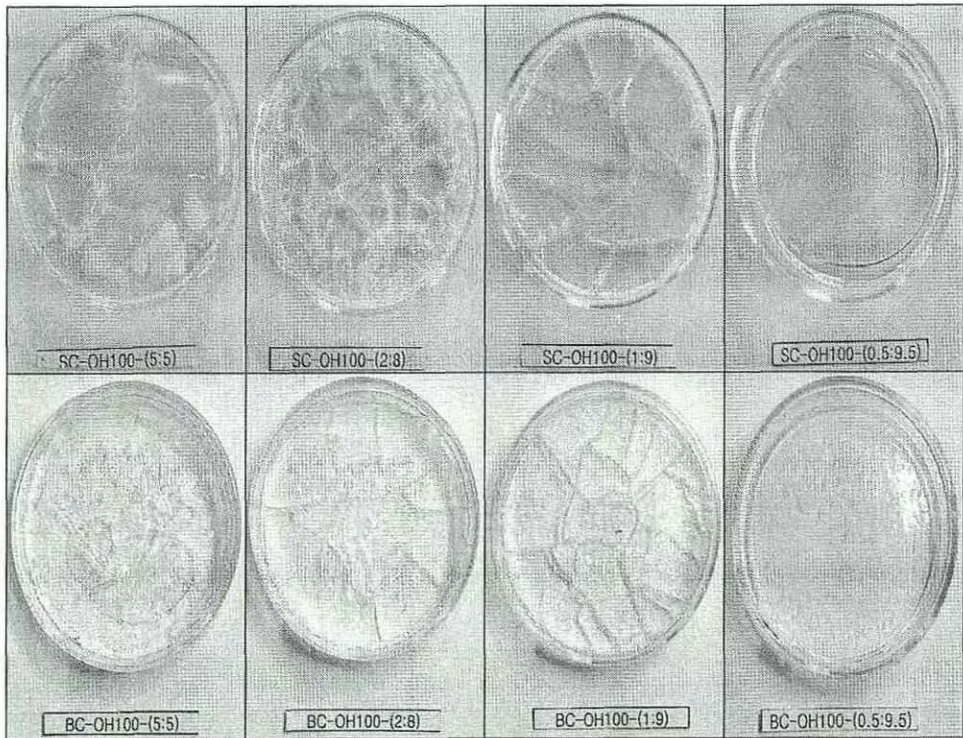


그림 38. 살생물제 swiss clean과 B.C의 양에 따른 OH100의 겔 형성반응.

39) 정용재 「석조문화재 생물치해 제거방안 연구」, 『문화재연구』, 국립문화재연구소, 2005

40) swiss clean 의 주성분 : 0.1% quarternary ammonium compound

BS OH100에 소량의 살생물제 swiss clean과 B.C의 반응을 알아본 결과, 살생물제와 강화제의 동량 비율은 균열도 많이 생성되고, swiss clean의 경우에는 백색의 물질이 생성되는 것도 확인 할 수 있었다. 하지만 살생물제의 비율을 줄임으로서 두 경우 모두 균열이 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 AC322와 K201의 경우 소량의 살생물제 만으로도 겔 형성이 저하되는 것을 알아볼 수 있었다<그림 39,40>.

염용액과 에틸실리케이트와의 반응성을 살펴본 이전 연구에서 염용액이 겔형성을 지연시키는 결과를 얻었던 것⁴¹⁾을 고려해보면 염역할을 하는 살생물제와의 반응에서도 동일한 해석이 가능하다.

살생물제와 강화제가 1:0.1의 비율을 가질 경우 겔형성율이 강화제 단독반응에서와 비슷한 경향을 보였지만 그 이상의 비율을 가질 경우 살생물제 AC322와 K201의 경우에는 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 또한 살생물제 CT-2에서는 증가율을 보였다. 그러나 겔형성율이 증가되었더라도 겔의 완전히 굳지 않기 때문에 긍정적인 작용으로 보기는 어려울 것이다.

이러한 결과로 볼 때 석조문화재 보존처리 시 살생물제를 적용시킬 경우에는 살생물제의 여분이 암석 표면에 잔류되어 있지 않도록 충분히 세척하여야만 다른 보존처리제와 부정적인 상호반응을 보이지 않는다는 결론을 얻게 된다.

41) 주 26)의 책

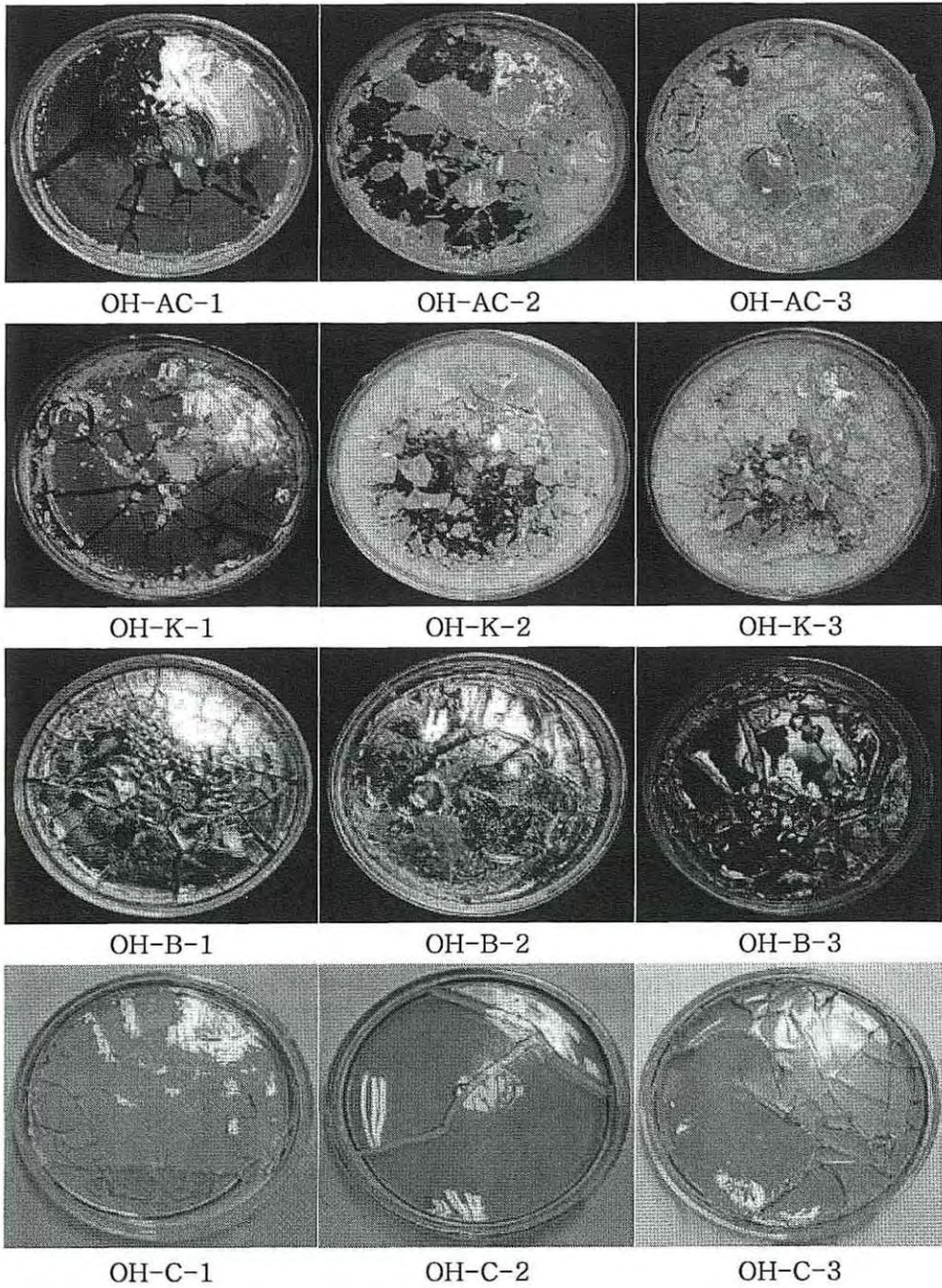


그림 39. 살생물제와 SILRES BS OH100과의 농도별 동시반응 건조모습.

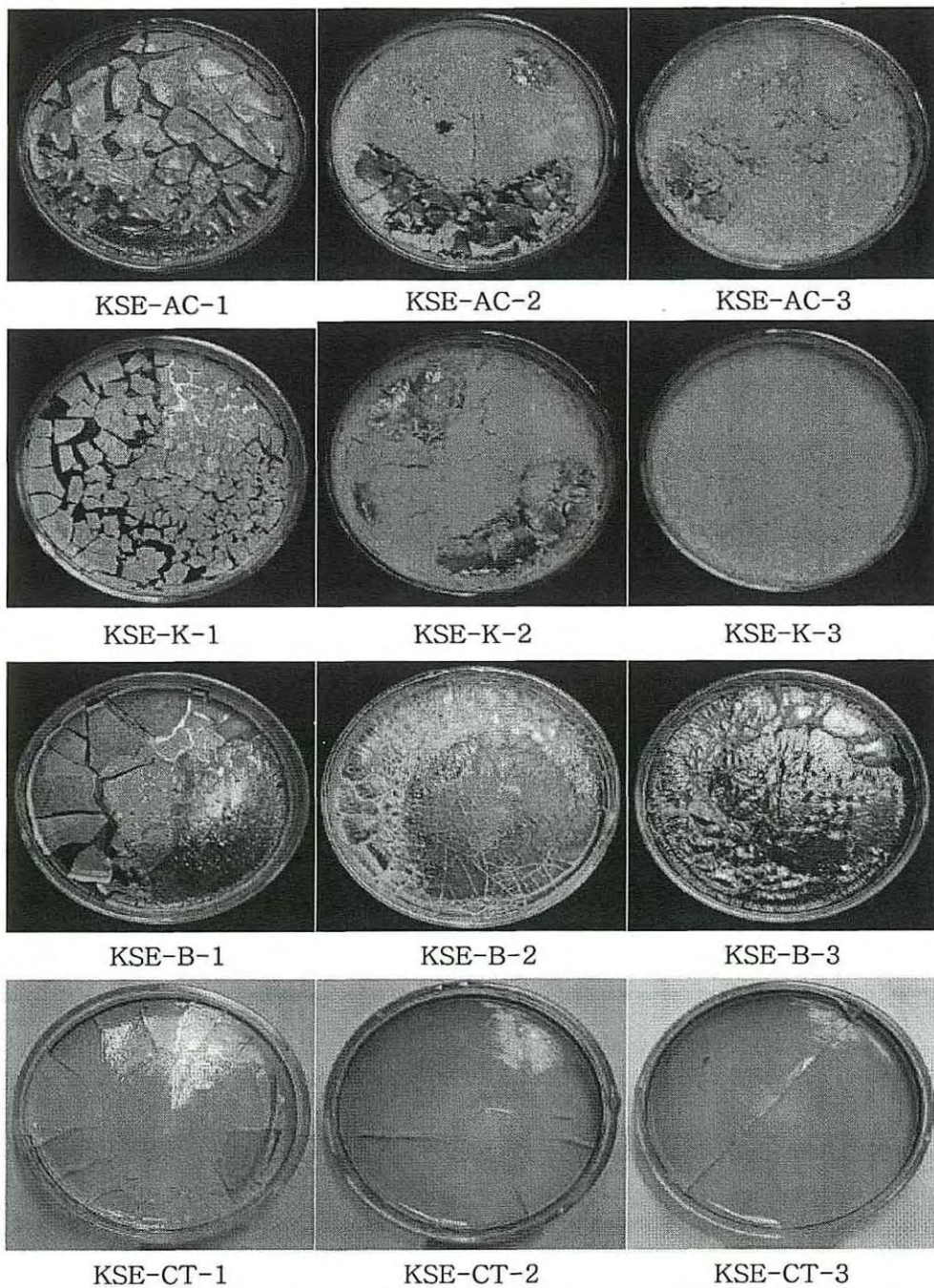


그림 40. 살생물제와 KSE 300E와의 농도별 동시반응 건조모습.

3. 암석에 적용한 살생물제와 보존처리제의 상호반응

앞선 연구와 동일한 방법으로 암석에 적용하여 살생물제와 보존처리제의 상호반응을 살펴보았다. 실험항목은 살생물제의 단독처리와 살생물제를 건조 시킨 후 보존처리제의 적용, 보존처리제를 건조 시킨 후 살생물제 적용, 살생물제와 보존처리제의 동시반응이다. 이전의 연구⁴²⁾에서 본 논문과 같은 방법으로 보존처리제와 살생물제의 적용으로 인한 효능변화를 미생물배양을 통해 연구하였다. 보존처리제와 살생물제의 처리 순서에 상관없이 미생물의 성장 제어에 효능이 나타난 것으로 확인되었다. 가장 큰 효과를 본 살생물제는 Benzalkonium chloride이며, 보존처리제를 적용하기 전에 살생물제를 사용하는 것이 미생물 제어에는 더 효과가 있다는 것이 확인되었다.

이번 실험에서는 미생물의 제어에 관한 실험은 제외하고, 살생물제와 보존처리제의 상호반응이 암석에 미치는 영향에 대하여 연구함으로 처리 전 후 암석표면의 상태변화를 외관상과 실체현미경을 통한 암석 표면의 상태와 색차계를 통하여 색상의 변화 등을 알아보도록 하겠다.

1) 살생물제의 단독 처리 반응

구획을 나누는 암석에 살생물제 AC322, B.C, CT-2, K201를 각각 2ml 씩 투여한 후 3주 동안 반응시켰다. 대조군의 암석 표면관찰과 살생물제를 처리한 후 암석 표면을 관찰 한 후, 색차계를 이용하여 색상의 변화를 알아봤으며, 실체현미경을 통해 암석 표면의 상태를 관찰하였다.

대조군의 암석을 보면, 암석 표면은 크게 훼손된 상태는 아니며 미생물들이 표면에 피복되어 있다는 것을 확인 할 수 있었다<그림 41>.

살생물제 AC322, B.C, K201 처리 한 후<그림 42> 모두 서식 생물이 제거된 흔적을 육안으로 관찰 할 수 있었다. AC322는 완벽하게 제거가 되지 않는 못하였지만, 살생물제 K201인 경우는 가장 빠른 시일 안에 제거

42) 도진영 외, 「석조문화재 보존처리제의 상호반응성 연구」, 『동아시아 문화재 심포지엄』

된 모습을 확인 할 수 있었다. 살생물제 B.C는 암석에 적용하였을 때도 건조의 속도가 다른 살생물제보다 느리다는 것을 확인할 수 있었다. 살생물제를 처리한 암석이 그렇지 않은 암석에 비해 색상이 어두워진 것을 <표 12>를 통해 살펴 볼 수 있었다. 3종의 살생물제 모두 대조군에 비해 L^* , b^* 의 수치가 낮아지고, a^* 의 수치는 높아졌다. 이것은 세개의 시료 모두 살생물제 처리 후 색상은 어두워졌으며, 황색과 적색에 가까워지는 경향을 알 수 있었다.



그림 41. 암석의 대조군.



AC322



B.C



K201

그림 42. 살생물제 단독 처리 후 건조된 상태.

살생물제의 단독 처리 후 실제현미경에서는 큰 변화점을 찾아 볼 수는 없었다. 다만, 살생물제 K201의 경우는 백색의 실 같은 형상들이 보인다.

살생물제 K201과 암석에 반응하면서 염을 형성시키는 과정 중에 하나라고 생각이 든다<그림 43>. 또한 살생물제 B.C는 암석 표면에 투명한 막이 남아있었고, 흰색의 알갱이들이 끼어있는 것을 확인 할 수 있었다<그림 44>.

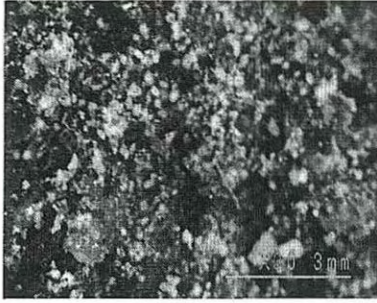
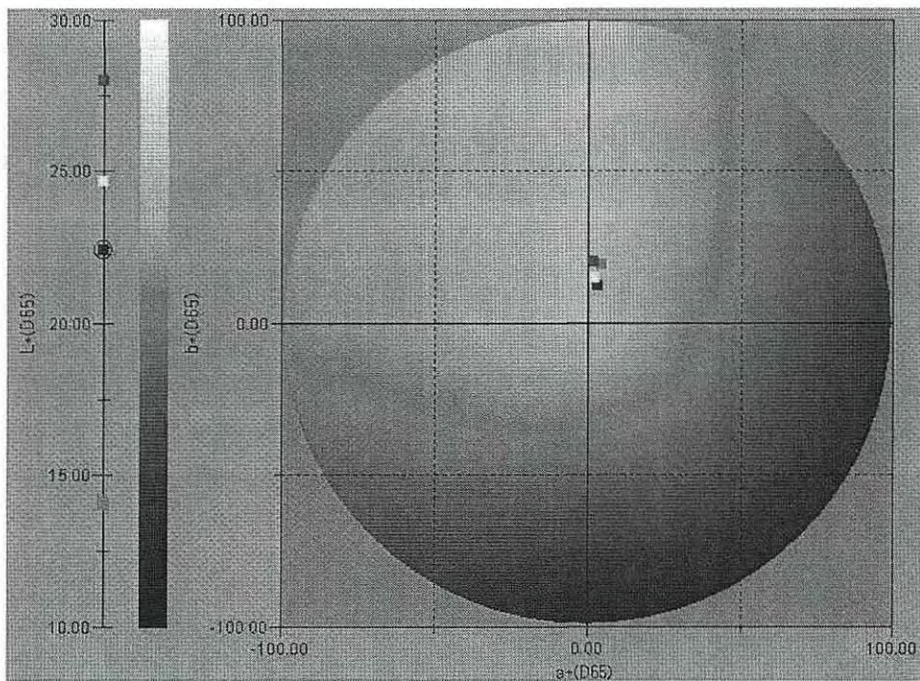


그림 43. 살생물제 K201
처리후의 실체현미경 사진.



그림 44. 살생물제 B.C
처리후의 실체현미경 사진.

표 12. 살생물제 적용 후 암석의 색상변화 관찰



| | L* | a* | b* |
|-------|-------|------|-------|
| 대조군 | 27.98 | 1.57 | 20.07 |
| AC322 | 24.67 | 2.14 | 15.16 |
| B.C | 22.43 | 2.92 | 12.28 |
| CT-2 | 14.2 | 4.4 | 19.25 |

2) 살생물제와 보존처리제의 상호 반응

가. 살생물제 처리 후 보존처리제의 상호반응

살생물제 처리 후 적용한 SILRES BS OH100의 결과는<그림 45>, 살생물제로 인해 암석의 표면 서식 생물은 제거된 듯하나, 살생물제 B.C와 K201은 표면의 색상이 많이 어두워진 것을 확인 할 수 있었다. 또한 살생물제 K201은 처리제들과의 상호반응 실험에서 보이는 백색의 살생물제 성분들이 암석 표면에서도 확인되는 것을 알 수 있었다.

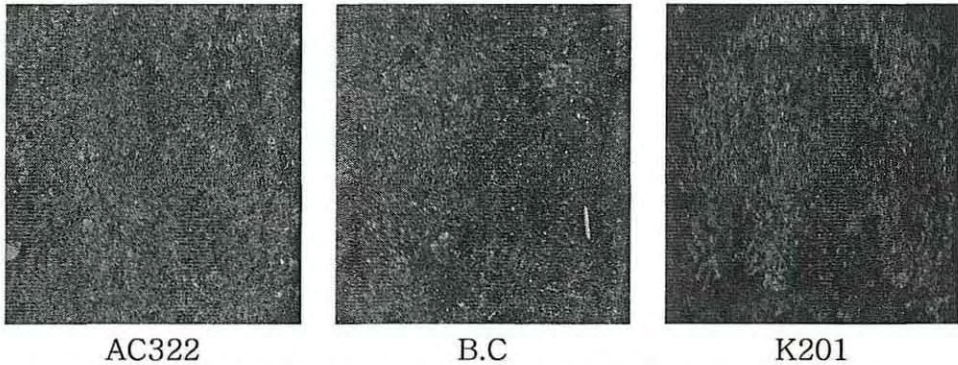
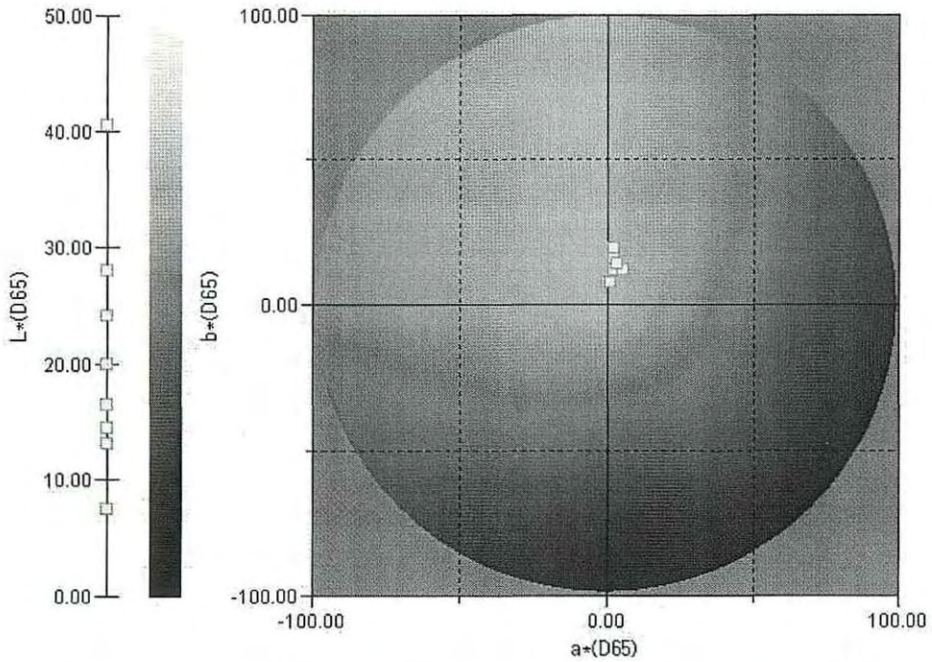


그림 45. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS OH100의 건조 후 상태.

처리 후 색상의 변화는 색차계를 이용하여 측정하였다<표 13>. 그 결과 색상이 전반적으로 어두워진 것을 확인 할 수 있으며, 아주 근소한 차이이지만 녹색에서 적색으로 가까워지는 경향이 나타났다.

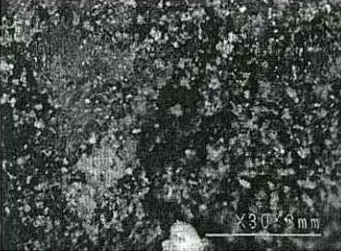


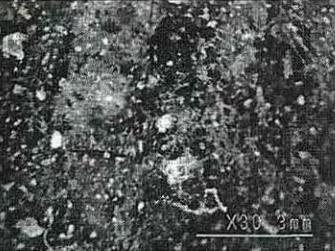

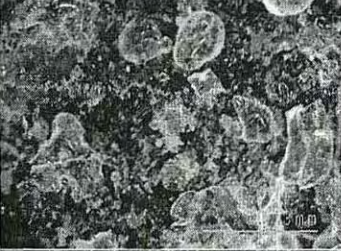

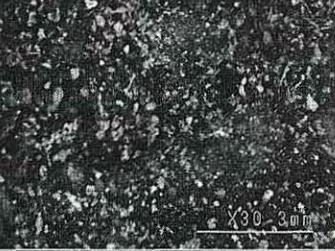



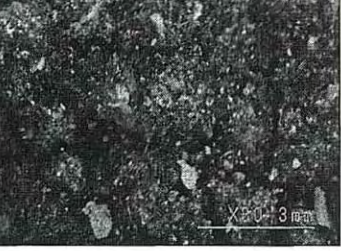
또한 처리된 암석표면의 상태를 실체현미경으로 관찰한 결과, AC322, B.C, K201 모두 암석표면에 백색의 살생물제 결정체가 형성되어 있는 것을 <표 14>을 통하여확인 할 수 있었다.

표 13. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제의 암석 표면 색상 변화 관찰.



| | | L* | a* | b* |
|-------|----------|-------|------|-------|
| 대조군 | | 27.98 | 1.57 | 20.07 |
| AC322 | OH100 | 20.03 | 2.36 | 15.57 |
| | KSE 300E | 14.44 | 2.44 | 19.55 |
| | L-30 | 13.19 | 0.22 | 7.58 |
| | BS1001 | 28.01 | 3.25 | 14.02 |
| B.C | OH100 | 28.99 | 2.96 | 9.50 |
| | KSE 300E | 40.50 | 1.29 | 7.65 |
| | L-30 | 24.11 | 2.59 | 11.90 |
| | BS1001 | 16.52 | 2.43 | 15.80 |
| K201 | OH100 | 25.13 | 3.77 | 11.57 |
| | KSE 300E | 27.66 | 2.62 | 7.69 |
| | L-30 | 7.53 | 5.40 | 12.30 |
| | BS1001 | 24.29 | 2.75 | 9.44 |

표 14. 살생물제 처리 후 보존처리제를 적용한 암석의 실제현미경 관찰.

| | SILRES BS OH100 | KSE 300E | L-30 | BS 1001 |
|-----------|--|--|---|--|
| AC32 2 |  |  |  |  |
| B.C. |  |  |  |  |
| K201 |  |  |  |  |

건조된 살생물제에 KSE 300E를 반응 시킨 결과 살생물제 AC322와 K201은 큰 변화가 없었지만 살생물제 B.C의 경우 백색의 물질이 암석 표면에 피복되어 있는 것을 확인 할 수 있었다<그림 46>. 실체현미경을 통한 관찰에서도 백색의 살생물제 잔여물이 나타나는 것이 보여진다<표 14>. 이것은 KSE 300E가 겔을 형성시키는 과정에서 살생물제 B.C와 반응하여 염성분을 띄는 것이라 할 수 있다. 이 결과는 보존처리제들과의 상호반응을 알아본 이전의 실험에서도 같은 결과물을 얻을 수 있었다. 이미 건조되어 있던 살생물제의 염성분들이 강화제를 적용함으로써 용해되어 암석내부에 침투되어 있다가 시간의 경과 후, 다시 용출되는 것이다. 이런 결과는 강화제의 겔 형성 자체에 부정적인 영향이 미치는 것이라 할 수 있다.

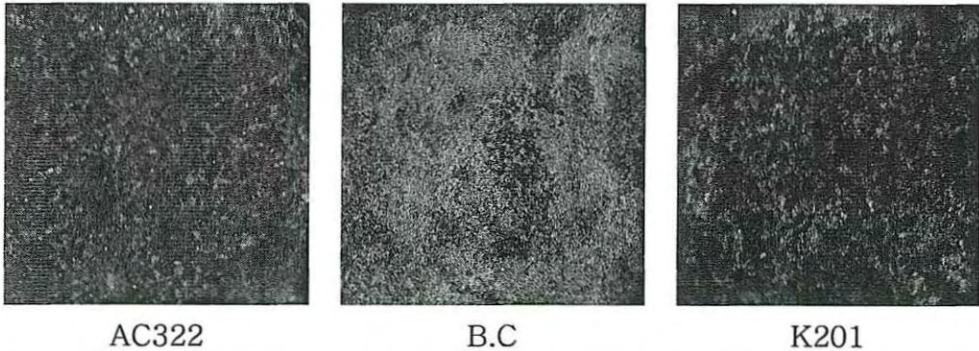


그림 46. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 KSE 300E의 건조 후 상태.

살생물제를 처리한 후 KSE 300E를 적용한 암석표면의 색상을 색차계를 통하여 관찰한 결과<표 13>, 세 종류의 암석 모두 색상이 어두워진 것을 확인할 수 있었다.

건조된 살생물제에 L-30을 반응한 결과 L-30의 특성상 암석표면에 투명한 막을 형성한 것처럼 보인다<그림 47>.

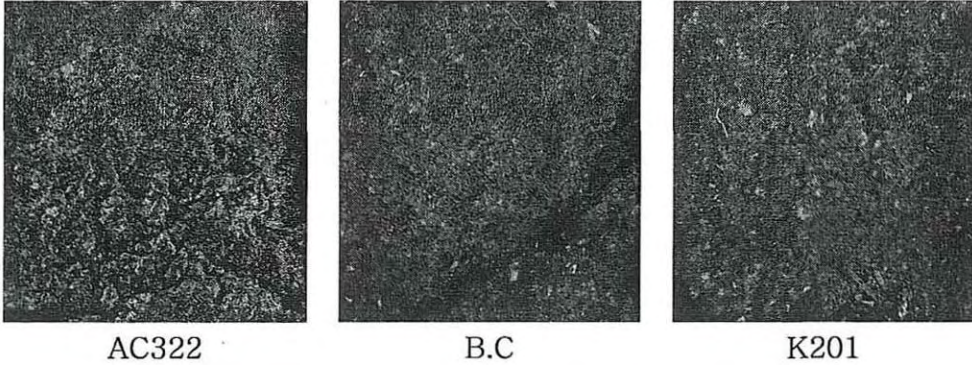


그림 47. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 L-30의 건조 후 상태.

살생물제 AC322, B.C, K201 모두 건조 속도가 느린 편이며 암석 표면의 색이 미세하지만 어두워진 것을 <표 13>을 통해 알 수 있다. 실체 현미경으로 찍은 살생물제 AC322의 암석 표면은 공극 사이에 L-30의 성분들이 잔여하고 있는 것을 확인할 수 있었다<표 14>.

살생물제 처리 후 적용된 발수제 BS 1001의 반응은 다음과 같다. 암석의 표면 상태에서 아직까지 큰 문제점은 발견하지는 못했다. 그러나 <그림 48>과 <표 14>를 통해 살펴본 결과 암석 표면 위로 백색의 물질이 드러나고 있는 점과 공극 사이에 백색 결정체들이 잔여하고 있는 것을 확인하였다. 이 결과 살생물제의 염성분이 다시 암석 표면 위로 용출되어 발수제의 기능을 저하시킬 것이다.

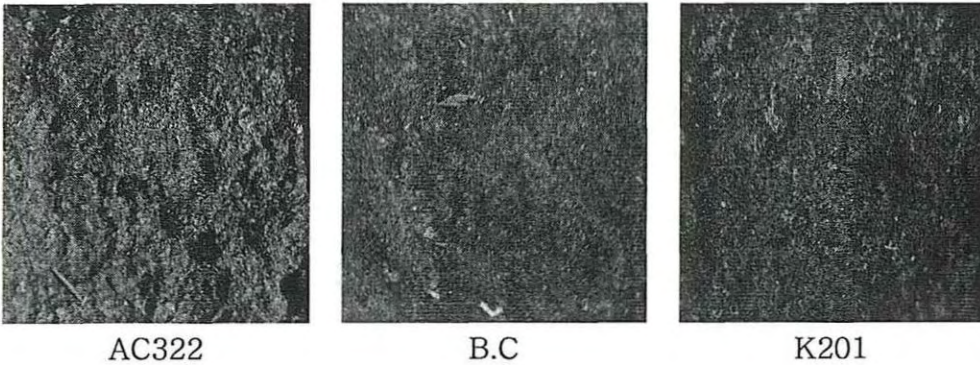


그림 48. 살생물제 처리 후 적용한 보존처리제 BS 1001의 건조 상태.

나. 보존처리제 처리 후 살생물제의 상호반응

4종의 보존처리제 SILRES BS OH100, KSE 300E, L-30, BS 1001을 건조시킨 후, 살생물제를 처리하였다.

건조된 OH100, KSE 300E와 반응한 살생물제 A와 K는 육안 상 큰 변화는 생기지 않았다. 다만 살생물제 A와 K 모두 소량의 백색 알갱이가 암석표면에서 묻어나오는 것을 확인할 수 있었다. 살생물제 B의 경우 암석의 색이 많이 어두워졌으며<그림 16>, 표면에 얇은 막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다<그림 49, 50>.

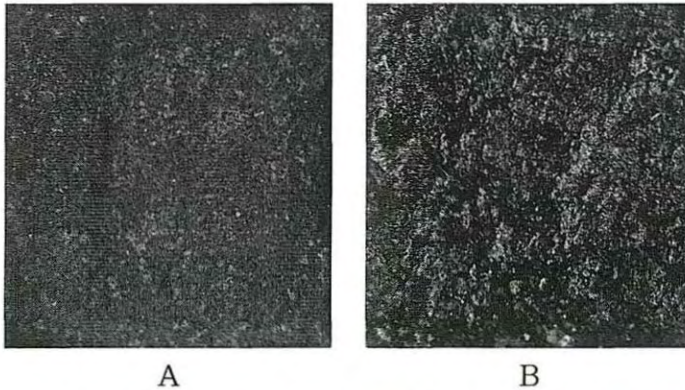


그림 49. 건조된 BS OH 100과 반응한 살생물제의 건조 상태.

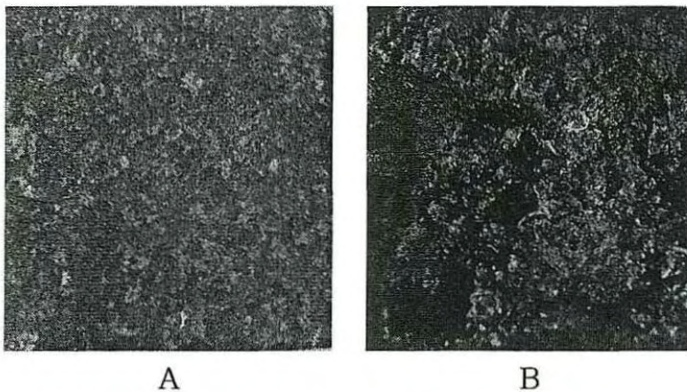
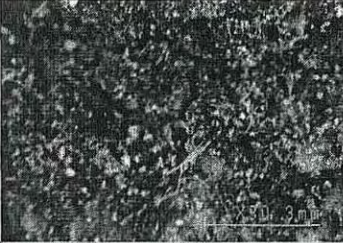
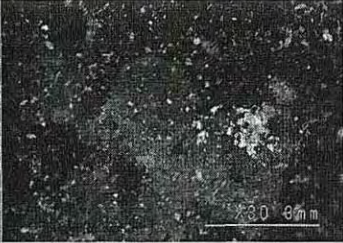
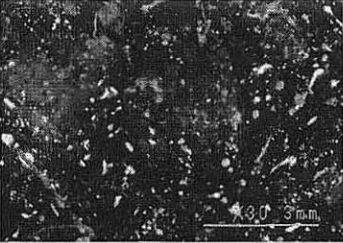
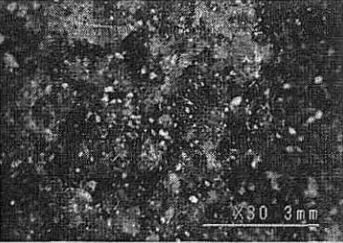

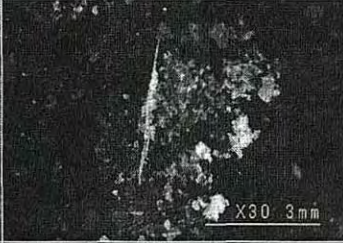
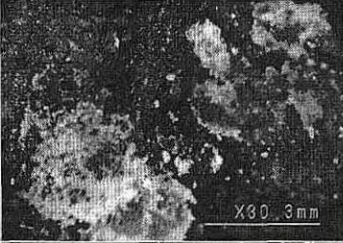
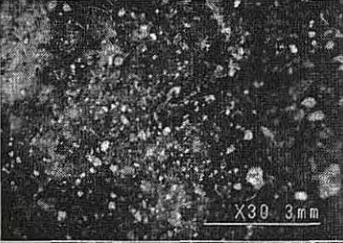
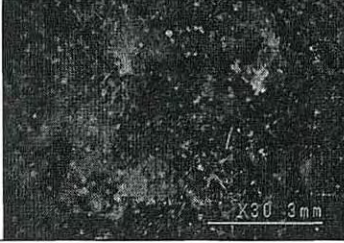


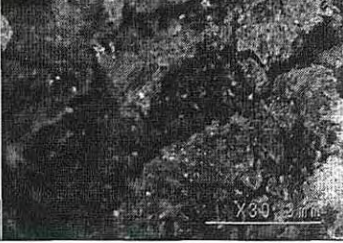


그림 50. 건조된 KSE 300E와 반응한 살생물제의 건조 상태.

표 15. 건조된 보존처리제와 액상 살생물제 적용 후 암석 표면 실체현미경 관찰.

| 선 후 | SILRES BS OH100 | KSE 300E | L-30 | BS 1001 |
|--------|--|--|---|--|
| AC322 |  |  |  |  |
| B.C. |  |  |  |  |
| K201 |  |  |  |  |

접착제인 L-30을 건조시킨 후, 살생물제를 처리한 경우 살생물제 A, B, K 모두 완전하게 굳지 못하고 암석 표면에 투명한 막이 피복되어 있다<그림51>. L-30을 처리한 후 3주의 시간이 경과된 후 살생물제 처리를 진행하였음에도 불구하고 건조속도가 느린 것은 살생물제가 보존처리제의 건조속도를 늦춘다는 것을 알 수 있었다. 색상의 변화는 살생물제로 인하여 암석 표면이 전반적으로 어두워진 것을 확인할 수 있다<표 16>.

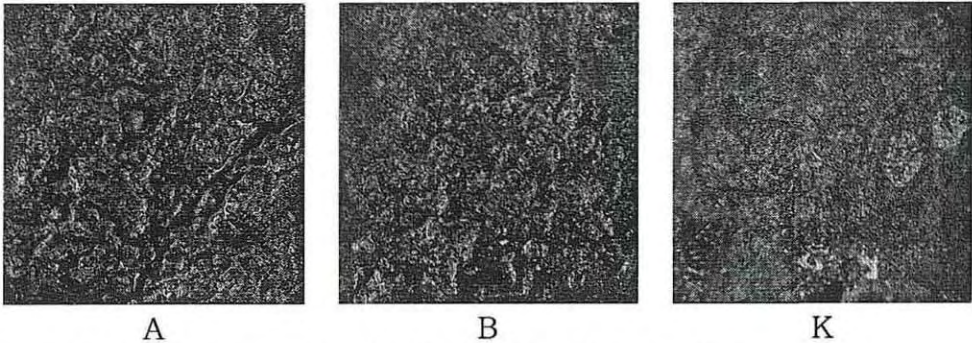


그림. 51 건조된 L-30과 반응한 살생물제의 건조 상태.

건조된 BS 1001에 살생물제를 적용 한 결과, 육안 상 관찰에는 부정적인 영향을 미치지 않았지만 <그림 52>, 실제 현미경의 촬영으로 암석 표면에 살생물제 잔여물인 백색의 물질들이 공극에 끼어 있는 것을 확인할 수 있었다<표 15>. 또한 색상은 전반적으로 어두워진 것으로 나타났다 <표 16>.

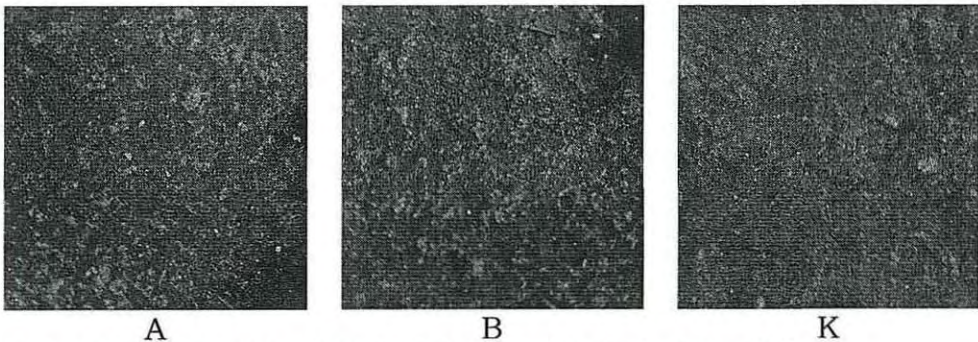
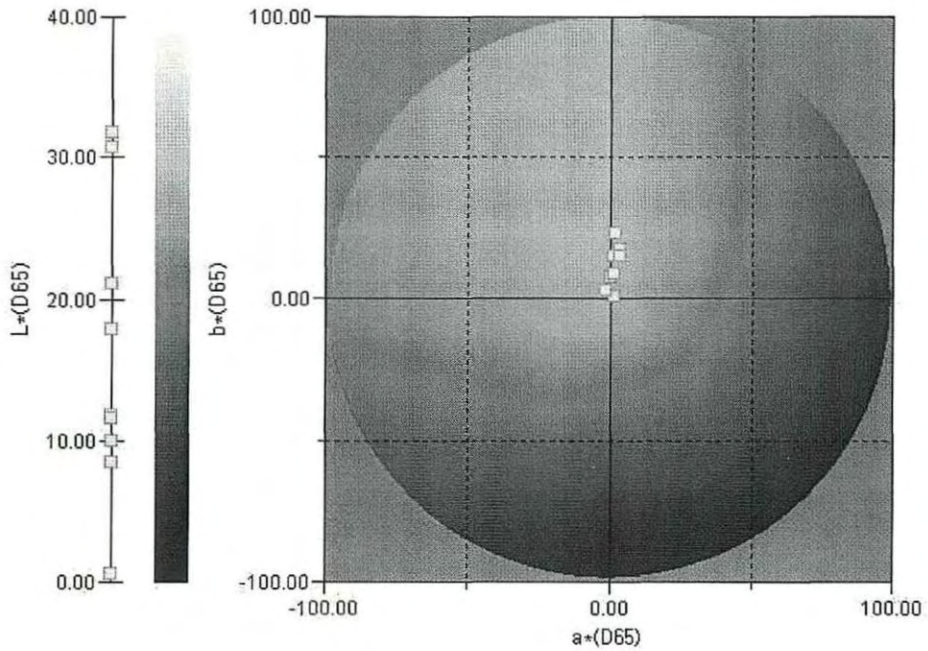


그림. 52 건조된 BS 1001과 반응한 살생물제의 건조 상태.

표 16. 건조된 살생물제와 적용한 보존처리제의 암석 표면 색상변화 관찰.



| | | L* | a* | b* |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 대조군 | | 27.98 | 1.57 | 20.07 |
| OH100 | AC322 | 21.13 | 1.47 | 15.35 |
| | B.C | 11.53 | 1.36 | 9.09 |
| KSE 300E | AC322 | 31.76 | 4.00 | 14.93 |
| | B.C | 15.16 | 2.46 | 6.06 |
| L-30 | AC322 | 8.45 | 0.47 | 7.70 |
| | B.C | 9.97 | 0.12 | 7.61 |
| | K201 | 11.80 | -1.42 | 3.21 |
| BS1001 | AC322 | 17.92 | 1.83 | 23.16 |
| | B.C | 9.56 | 1.78 | 0.80 |
| | K201 | 30.72 | 3.47 | 17.47 |

다. 살생물제와 보존처리제의 동시반응

살생물제와 OH 100의 동시반응에서는 우선 암석표면의 서식 생물이 제거된 것을 육안으로 확인 할 수 있으며<그림 53>, 살생물제 B.C의 경우에도 얇은 막 같은 층이 형성되지 않았다. 하지만 암석표면에 작은 백색 알갱이들이 생성되는 것을 알 수 있었다. 살생물제의 염성분이 강화제에 의해 용해되었다가 건조되면서 암석 표면으로 표출된다고 볼 수 있을 것이다.

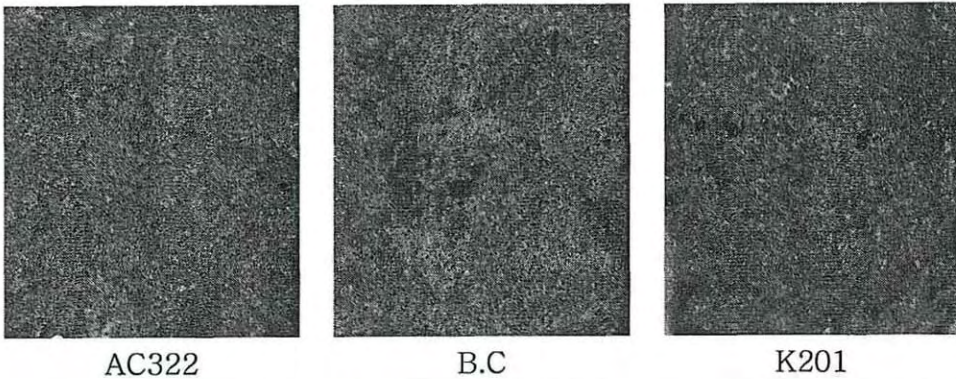


그림 53. 살생물제와 보존처리제 BS OH100의 동시반응 후 건조 상태.

살생물제 K201의 경우 실체현미경을 통하여 살펴본 바, 암석 표면에서 백색의 물질들이 암석 표면 공극 내에 자리 잡고 있는 것이 확인되었다<표 17>. 하지만 암석 표면에 피복되어 불규칙한 모양으로 겹이 형성된 것을 보아 살생물제 K201로 인해 겹이 분리되는 양상도 생각할 수 있을 것이다.

암석 표면의 색상 변화에서는 대조군과 미세한 차이지만 어두워진 것을 확인 할 수 있고, 암석의 색이 황색과 적색으로 가까워지는 경향이 나타났다<표 18>.

KSE 300E와 살생물제에 관해서는 OH 100의 실험보다 더 심각한 현상이 나타나는 것을 <그림 54>을 보면 알 수 있다. 살생물제 AC322와 반응한 KSE 300E는 소량이지만 백색의 알갱이가 형성된 것이 보여지고, 살생물제 B.C의 경우는 암석 표면에 전반적으로 백색 알갱이가 분포되어 있었다. 가장 심각한 현상은 살생물제 K201의 경우이다. 적용 직 후부터 강화제와 살생물제가 반응을 보이더니 시간이 경과된 후에는 균집으로 알갱이가 아닌 덩어리로 백색물질들이 형성되는 것을 알 수 있었다.

이런 경우 강화제의 효능은 거의 손실되었다고 볼 수 있다.

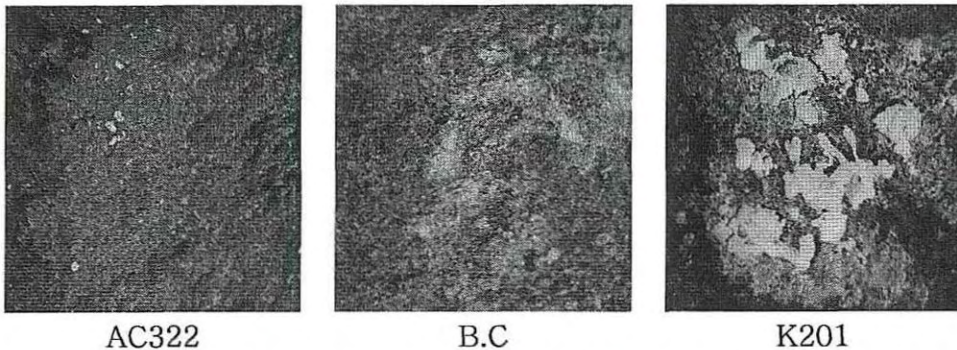


그림 54. 살생물제와 보존처리제 KSE 300E의 동시반응 후 건조 상태.

살생물제 K201와 동시 반응시킨 사진을 보면 백색의 덩어리들이 균집의 형태로 분포되어 있는데 이 부분을 실체현미경으로 관찰하여보니 <표 17>과 같은 상태를 알 수 있었다. 암석 표면의 공극 내에 살생물제의 잔여물인 흰색 알갱이들이 공극내에 자리잡혀 있는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 동시반응 처리 후 암석 표면의 색상은 모두 L*의 값은 낮아지면서 어두워지고, 황색과 적색에 가까워지는 경향을 보였다<표 18>.

표 17. 살생물제와 보존처리제의 동시반응 암석 표면의 실제현미경 관찰

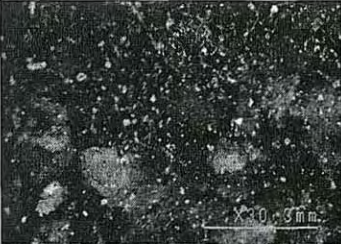
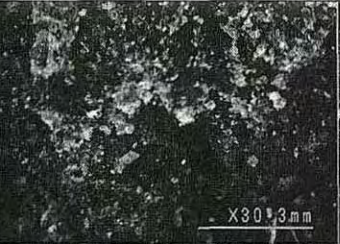

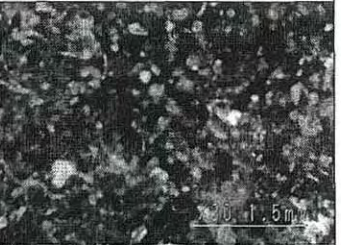
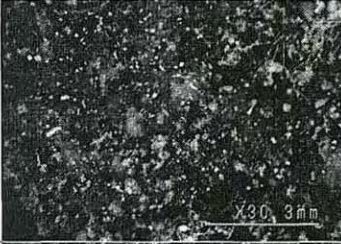

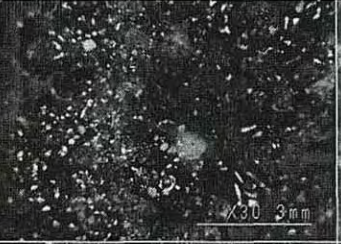


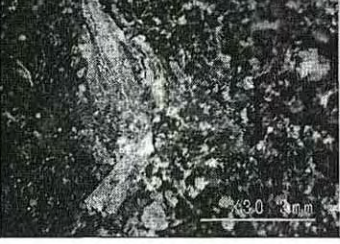
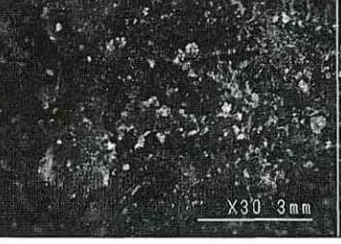

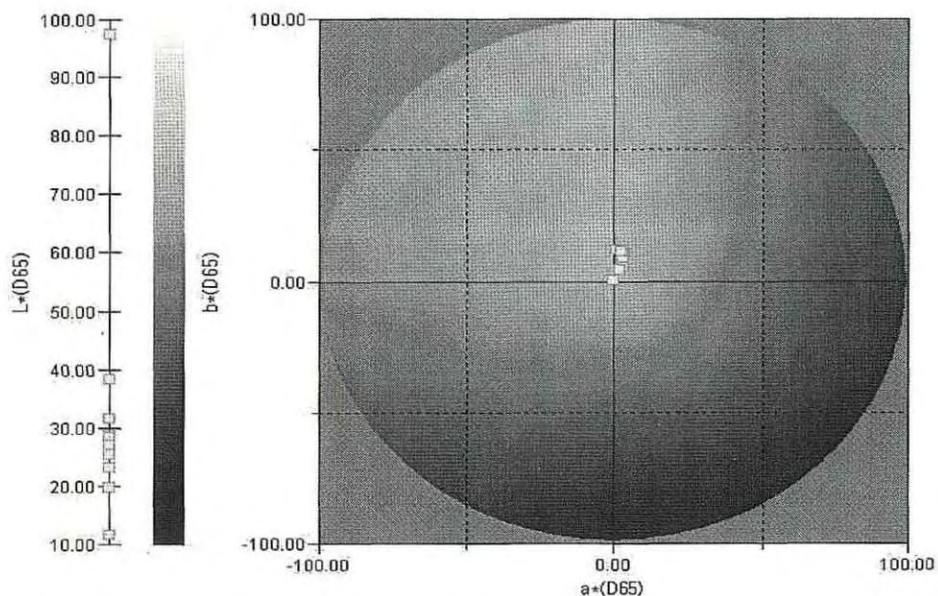
| 동시 | SILRES BS OH100 | KSE 300E | L-30 | BS 1001 |
|-------|--|---|--|--|
| AC322 |  |  |  |  |
| B.C. |  |  |  |  |
| K201 |  |  |  |  |

표 18. 살생물제와 보존처리제의 동시반응의 암석 표면 색상 관찰.



| | | L* | a* | b* |
|-------|----------|-------|------|-------|
| 대조군 | | 27.98 | 1.57 | 20.07 |
| AC322 | OH100 | 22.50 | 2.98 | 15.80 |
| | KSE 300E | 23.08 | 2.69 | 9.72 |
| | L-30 | 11.53 | 2.72 | 5.92 |
| | BS1001 | 27.03 | 0.98 | 11.82 |
| B.C | OH100 | 27.11 | 3.20 | 10.38 |
| | KSE 300E | 38.24 | 2.31 | 6.49 |
| | L-30 | 19.64 | 1.95 | 4.32 |
| | BS1001 | 27.08 | 2.97 | 8.96 |
| K201 | OH100 | 28.21 | 2.11 | 10.41 |
| | KSE 300E | 28.61 | 2.81 | 9.14 |
| | L-30 | 28.27 | 2.47 | 9.28 |
| | BS1001 | 31.64 | 2.46 | 11.39 |

살생물제와 L-30의 동시반응에서는 암석 표면에 L-30이 완전히 건조되지 않은 모습을 육안으로도 관찰 할 수 있으며<그림 55>, 실체현미경을 통해서도 공극 내에 살생물제의 백색 잔여물이 존재하면서 L-30이 건조되지 않은 모습을 보여주었다<표 17>. 앞선 보존처리제들간의 실험에서 알 수 있듯이 살생물제가 L-30의 건조를 늦추는 경향이 있다고 생각되어 진다.

살생물제와 L-30의 동시반응으로 인해 암석의 표면이 어두워진 것을 확인할 수 있었다<표 18>.

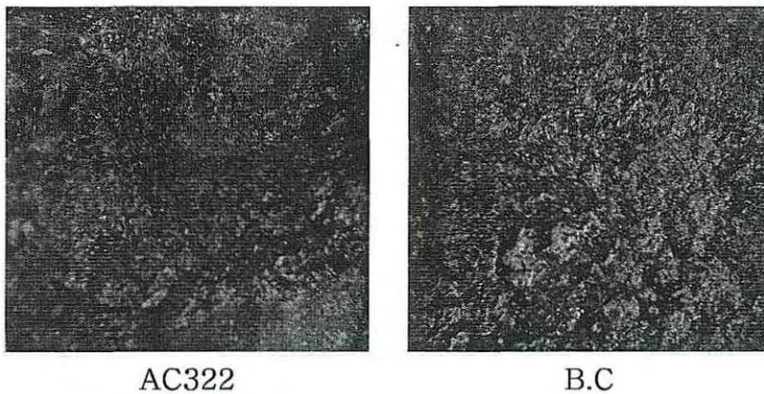


그림 55. 살생물제와 보존처리제 L-30의 동시반응 후 건조된 상태.

발수제인 BS1001은 살생물제와 동시반응 시켰을 때, 살생물제 AC322, B.C, K201 모두 암석 표면에 백색 이물질이 생성되는 것을 육안으로도 관찰 할 수 있었다<그림 56>. 실체현미경 관찰 하에서도 이 같은 현상이 보여진다<표 17>.

암석의 색상변화는 명도에는 큰 차이가 생기지 않았지만 대조군의 암석보다 적색과 황색에 가까워 지는 것을 알 수 있었다<표 18>.

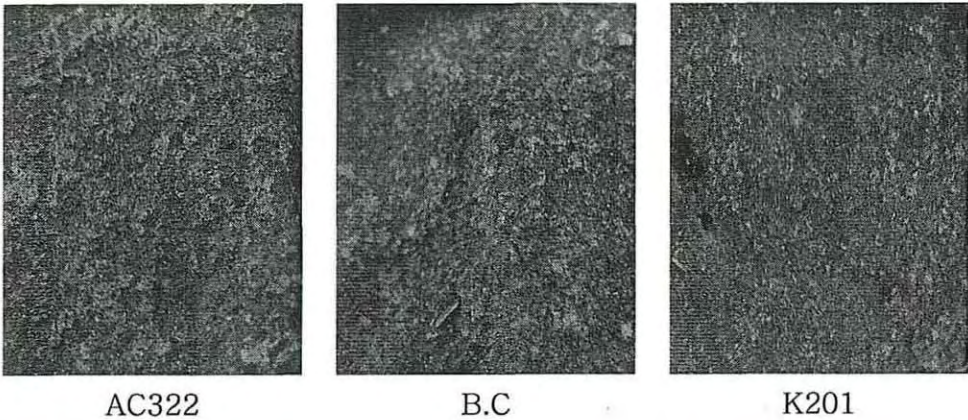


그림 56. 살생물제와 보존처리제 BS 1001의 동시반응 후 건조된 상태.

V. 결론

석조문화재 보존처리 시 다양한 목적을 가지고 그에 알맞은 보존처리제를 사용하게 된다. 이때 사용하는 보존처리제는 살생물제, 강화제, 접착제, 발수제 등이 있고 이들은 석조물의 훼손 상태에 따라 적용순서와 적용법이 달라진다. 본 연구에서는 한 대상 석조물에 적용하는 다양한 보존처리제들 중 수용성염으로 이루어진 살생물제가 암석에 적용되면 그 염들로 인하여 대상 암석과 그 후에 적용될 보존처리제들간의 또 다른 메커니즘을 발생 할 수 있을 것이라고 판단하여 살생물제와 강화제, 접착제, 발수제를 통하여 그 상호반응을 알아보았다. 실험 결과를 통하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 살생물제를 암석에 적용한 후, 성분물질을 분석한 결과, 살생물제 AC 322는 Na^+ , NH_4^+ 와 Cl^- , 살생물제 Benzalkonium chloride는 NH_4^+ 와 Cl^- 이 그리고 살생물제 CT-2는 Na^+ , NH_4^+ 와 Cl^- 을 소량 함유하고 있었으며, K201은 Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 등 다중 염들이 검출되었다. 이러한 염들은 암석표면에 백색의 결정을 남기게 되고, 이 백색물질은 다시 공기 중의 수분이나 빗물에 의해 용해된다. 암석의 표면이나 내부로 흡수된 염들은 빈 공간을 차지함으로써 보존처리제들이 암석 내부로 침투하는 것을 방해하여 결과적으로 처리제들의 효능을 저해시킨다고 할 수 있다.

2. 살생물제와 보존처리제를 동시에 적용한 결과, 살생물제의 염과 보존처리제의 복잡한 반응이 일어나게 되었다. 살생물제 AC322, K201은 보존처리제가 건조되는 것을 저지하는 경향이 보였고, 살생물제 CT-2, B.C는 보존처리제의 건조 속도를 지연시키는 결과를 보였다. 이 때 건조된 처리제들은 단단하지 못하였다.

또한 KSE 300E와 B.C의 적용에서는 주사전자현미경하에서 관찰 시 많은 기공이 형성되는 것을 알 수 있었으며, BS OH100과 반응한 B.C와 CT-2 그리고 Swiss clean의 경우 소량 적용하였을 때 생성된 겔은 기존의 강화제 단독 겔형성과 비슷한 단단함을 보였고 균열도 적은 것으로 판단되었다.

발수제와 접착제의 적용에서도 발수제 BS1001의 경우 백색의 살생물제 염성분이 나타나는 것을 확인하였으며, 접착제 L-30의 경우 건조되는 것을 지연시키는 결과를 보였다.

3. 건조된 살생물제에 보존처리제를 적용 한 결과, 에틸실리케이트가 살생물제 AC322와 K201의 반응으로 인해 겔이 형성되지 못하는 결과를 얻었다. 상층에는 겔만이 형성된 투명한 층과 하층엔 살생물제가 섞인 층으로 분리가 되어 결과적으로 균열이 심하게 되는 양상을 확인하고, 살생물제로 인해 강화효능이 떨어진다고 판단되었다. 살생물제 B.C와 CT-2는 균열의 발생이 적었지만, 건조속도와 건조후의 단단함의 정도가 많이 떨어져 약해진 석조문화재의 경우 강화제의 역할을 하지 못할 것이다.

4. 보존처리제를 선 처리 한 후 살생물제를 적용 시킨 결과, BS OH100의 경우 건조되어 생성된 겔을 용해시켜 공극을 발생시켰다. 또한 살생물제 AC322는 건조된 보존처리제 표면위에 백색물질을 퇴적시켰고, 살생물제 B.C는 투명한 막을 형성시켰다. 또한 살생물제 CT-2는 연한갈색을 띄는 경향을 보였다. 이런 결과를 보아 살생물제를 처리 한 후 반드시 잔여 살생물제를 제거해서 이런 반응이 계속 진행되는 것을 방지하여야 한다.

5. 암석에 적용한 실험에서는 조건을 달리한 모든 실험에서 살생물제의 순서에 상관없이 암석 표면에 미생물을 제어하는 효능이 밝혀진 바 있었으며, 암석에 미치는 영향으로는 모든 실험 모두, 암석 표면에 소량의 살생물제 백색 물질이 생성되어 있는 것을 확인하였다. 특히 KSE 300E와 동시에 반응한 살생물제 B.C와 K201의 경우 반응 직 후 암석 표면에 백색물질이 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 실체현미경으로 살펴본 결과 공극내에 백색 물질들이 끼어 있는 것을 볼 수 있었다. 이것은 살생물제로 인해 암석에 강화제의 겔 형성을 저지하였을 뿐만 아니라 공극내에 침투하여 부피의 팽창효과를 가져올 수 있다는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 살생물제가 단순히 미적 또는 기능적인 역할을 위한

연구에만 집중하지 않고, 살생물제로 인해 차후 보존처리를 하였을 경우 그 보존처리제와 암석에 미치는 영향에 대하여 알아보고자 하였다. 이를 위하여 보존처리과정에서 생기는 변수를 고려하여 조건을 달리하며 실험을 진행해보았으며, 이 방법 그대로 암석에 적용하여 나타나는 암석에 나타나는 현상을 알아보았다.

다양한 조건의 실험에서 살생물제에 함유된 수용성 염들로 인해 보존처리제가 그 역할을 수행하는데에 부정적인 영향을 미친다는 공통점을 도출하게 되었다.

현장에서 실시되는 보존처리과정에서는 또 다른 변수가 생길 경우가 존재하지만, 각 보존처리제가 가지고 있는 고유 성분으로 인해 서로 비슷한 결과가 생길 것이라고 판단된다.

본 실험을 통하여 살생물제를 처리 후, 암석 표면에 잔류되지 않기 위한 세척을 반드시 진행하여야 할 것이며, 살생물제와 보존처리제의 선택 시 처리제를 독립적으로 선정하는 것이 아니라 보존처리제들과의 상호 작용을 고려하여 선정해야 할 것이다.

참 고 문 헌

【 보고서 】

- 국립문화재연구소, 석조문화재 보존관리연구, 2005.
- 국립문화재연구소, 감은사지서삼층석탑, 2005.
- 국립문화재연구소, 경천사십층석탑, 2005.
- 국립문화재연구소, 석조문화재 생물침해와 처리방안, 2006.
- 도진영 외, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재 연구, 국립문화재연구소, 2006.
- 도진영 외, 「반구대암각화 암석의 물성」, 『반구대암각화 보존대책 연구』, 석조문화재보존과학연구회, 울산광역시, 2003.
- 이상진, 「접착복원재료 및 기술의 안정성 평가 기법 개발」, 『복원기술 및 재료 안정성 평가』, 국립문화재연구소, 2006.
- 문화재청, 석조문화재 보존 관리연구, 2001.12.

【 단행본 】

- 최광남, 『문화재의 과학적 보존』, 기전연구사, 1992.
- 澤田正昭, 『文化財保存科學概說』, 서경문화사, 2000.
- 히라오 요시미즈, 『문화재를 연구하는 과학의 눈』, 학연문화사, 2001.
- 김사덕, 「석조문화재 보존」, 『문화재과학의 과학적 보존』, 1993.

【 학술지 】

- 김사덕, 「석조문화재 보존관리」, 『보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 1997.
- 엄두성, 「석조문화재에폭시수지개발 시험연구」, 『보존과학연구 20집』, 1995.
- 엄두성, 「석조문화재 발수경화제 시험연구(I)」, 『보존과학20집』, 국립문화재연구소, 1999.
- 도진영, 「서악리삼층석탑에 형성된 표면오염물의 특징과 그 제거방안 연구」, 『慶州文化研究』, 第 7輯, 2005. 6.
- 도진영, 「네브라 사암의 강화처리에 미치는 염의 영향」, 보존과학회지, vol 18, 2006.
- 도진영 외, 「석조문화재 살생물제와 에틸실리케이트 강화제의 상호작용에 대한 연구」, 『보존과학회지』 vol. 21, 2007
- 도진영 외, 「석조문화재 보존처리제의 상호반응성 연구」, 『동아시아 문화유산 보존 국제심포지엄 발표요지집』, 국립문화재연구소, 2007.
- 류제라 외, 「함안 방어산 마애삼존불 보존처리」 『문화재과학기술』, 2003. 2.
- 민경희 외, 「석조문화재의 생물학적손상과 보존방안」, 『보존과학연구』 24집, 2003. 8.
- 양희경 외 「익산미륵사지의 생물침해방지를 위한 보존처리제 적용실험 -K201 생물처리제를 중심으로- 」, 『보존과학연구』 24집, 2003.
- 이상진 외 「세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구」, 『보존과학회지』 21집, 한국문화재보존과학회, 2007.
- 정용재, 「석조문화재 생물피해 제거방안 연구」, 『한일 공동연구 발표보고서 - 석조문화재의 과학적 보존과 환경』, 2005.

【 학위논문 】

- 김다람, 「탈크 함량에 따른 석조문화재 보존처리용 에폭시수지(L-30)의 내구성 연구」, 경주대학교 대학원 문화재학과 석사학위논문, 2008. 6.
- 장희진, 「석조문화재 훼손 곰팡이의 분리 및 특성 연구」, 숙명여자대학교 대학원 석사학위논문, 2001. 6.
- 권정순, 「철기문화재에 사용되는 접착재료의 접착특성 연구」, 경주대학교 대학원 석사학위논문, 2007. 2.
- 김진형, 「Laser를 이용한 石造文化財 汚染物の 除去에 關한 研究 - 경천사십층석탑에 발생된 오염물 중심으로-」, 경주대학교 대학원 석사학위논문, 2003. 7.

【 국외 】

- Grasser, G., Adam, S., Untersuchungen zur Entwicklung der mikroskopischen Gefuege von Kieselaeureester-Gelen in Porenraeumen mit und ohne Salz-, Feuchtestoereffekte, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 127-133, 1994.
- Richardson, B. A., 1973, Control of biological growths, *Stone Industries* 8 : 1-6
- Richardson, B. A., 1976, Control of moss, Lichen and algae on stone, In *Conservation of Stone 1: Proceeding of international Symposiu*, Bologna, June, 19-21, 1975, ed. R. Rossi-Manaresi, 225-31, Bologna: Centro per la Conservazione delle sculture all'aperto.
- Richardson, B. A., 1988, Control of microbial growth on stone and concrete, In *Biodeterioration 7: Selected Papers Presented at the Seventh International Biodeterioration Symposium*,

Cambridge, U.K., 6-11 September 1987, ed. D. R. Houghton, R. N. Smith, and H. O. W. Eggins, 101-6, New York: Elsevier Applied Science.

- Malagodi M. 외, Effects of combined application of biocides and protectives on marble, Venice 19-24 June 2000, p225-233.

【 KS 규격 】

- KS A 0067, 「L,A,B 표색계 및 L,U,V 표색계에 의한 물체색의 표시 방법」, 2006.

【 기타 】

- <http://www.sil-tech.com/product>.

A Study on the Mutual Reaction between the Biocides and Preservatives Used in Stone Cultural Properties

Kyung, Hae-sun

Department of Cultural Properties
The Graduate School
Gyeongju University

(Supervised by Professor Do, Jinyoung)

(Abstract)

Various preservation materials have been used to conserve stone-built cultural properties for different purposes. The preservatives that have been used so far include biocides, reinforcing agents, adhesives, and water repellents. The order and method of the application of these preservatives vary depending on how much the properties have been damaged.

In this study, the mutual reactivity of biocides and preservatives was examined using the four biocides that eliminate the living things from the surface of stone cultural properties, as well as the two reinforcing agents, one water repellent, and one adhesive that are used in preserving stone cultural properties. Based on the product's tissue, weight, and gel-forming time, the sole reaction of biocides, their simultaneous reaction with preservatives, and the reaction between vaporized biocides and preservatives and between vaporized preservatives and biocides were studied. The color variances and the state of the rock surface were also examined under a stereoscopic microscope after applying all the aforementioned conditions to the rock.

In the examination of the sole reaction of biocides, a number of salts, including Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , and SO_4^{2-} , were detected from four biocide types. These salts remained on the rock surface in the form of white crystals, and

their white substances were dissolved again by the moisture in the air or by rainwater. The salts that were left on the rock surface or that were absorbed tended to occupy the empty space there to prevent the preservatives from penetrating the rock. As a result, it was found that the salts undermined the efficiency of the preservatives in conservation treatment.

In the inspection of the reactions of biocides and preservatives, it was found that the application of biocide caused a delay in the drying speed of the preservatives. At this time, the dried preservatives were not solid enough. Moreover, they caused many pores to be formed when seen under a scanning electron microscope. In the case of the application of the water repellent and adhesives, it was also found that white biocide salts had been created. As for the application of a small amount of the biocides B.C., CT-2, and Swiss Clean in reaction to two reinforcing agents, the gel that was formed was solid just as the conventional reinforcing agent caused only gel formation. It was also found to have a relatively small amount of cracks.

In the case of the application of the aforementioned conditions to the rock, it was found that the biocides were effective in controlling microorganisms on the rock surface regardless of their sequences in all the conditional experiments, and white residual biocides were also created on the rock surface in all the experiments. These results indicate that biocides played a role in preventing the reinforcing agent from forming a gel on the rock, and that they expanded the volume of the rock by penetrating its crevices. In the color variances that were created using a colorimeter, it was also found that the color of the treated rock surface was darker than that of the control group.

This study aimed to examine the effect of the use of biocides on preservatives and rock, breaking away from a conventional focus on their simple aesthetic or functional role. Through the experiments under various conditions, it was also found that the water-soluble salts contained by the biocides had a negative effect on the process of the preservatives. Consequently, it was found that it is necessary to clean the rock surface away from the residual biocides after treatment, and to select a biocide and preservative after considering their interactions with other preservatives.