

## 훈증제 ethylene oxide가 문화재의 색도에 미치는 영향

이길성 · 박병빈\* · 최기영\*\*†

삼성제일모직, \*공주대학교 화학과, \*\*공주대학교 문화재보존과학과

### Influence of Ethylene Oxide Fume upon Chromaticity of Cultural Material

Gil Seung Lee · Byung Bin Park\* · Ki Young Choi\*\*†

Cheil Industries Inc

\*Department of Chemistry, Kongju National University

\*\*Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University

(Received September 20, 2002; Accepted November 20, 2002)

#### ABSTRACT

It is well-known method to use Ethylene Oxide (ETO) as a fumigant to preserve cultural heritage from the attack of some bacteria and insects. In this article, we investigated color change of some cultural material upon treating ETO. The cultural material was selected from Korean paper (*hanji*), ancient books, blue prints, pigments (DA, DB, DC, DD, DE and DF), hemp cloths, and colored pictures (DG, DH, DI, DJ, DK). The  $\Delta E$  value in chromaticity coordinates for each item was obtained upon treatment with ETO at concentration of 200, 250, 380, 500, 710  $g/m^3$  respectively. The  $\Delta E$  value was derived from the equation of  $L^*a^*b^*$  with the data checked 24 hr, 48 hr, and 72 hrs respectively. The Korean papers(*hanji*) showed slightly change in color by  $\Delta E$  0.8. In the case of ancient books, it showed  $\Delta E$  2.91 which was easily distinguishable with the naked eyes. For the almost 73% of blue prints, the value of  $\Delta E$  was as much as more than 4.0 that it is recommended not to use. In the case of pigments, the value of  $\Delta E$  was ranged from 0.15 up to 4.0 so that it should be very careful before use. The hemp cloth dyed with natural indigo showed less than 1.00 in  $\Delta E$ , while various colored hemp cloth showed wide range of  $\Delta E$  from 1.00 to 4.00. Finally, from the fact that the color change was as small as less than 1.00 for the colored pictures, it is thought that treatment with ETO is one of method to be used to this purpose.

**Keywords :** Ethylenoxide, Cultural material, Fumigant, Insect, Conservation

## I. 서 론

각종 문화재는 보존 중에 여러 가지 원인으로 인해 피해가 발생하는데 이는 대부분 인위적 손상<sup>1)</sup>과 자연 환경적인 풍화작용에 의한 손상<sup>1,2)</sup>으로 진행되지만, 유기물 재질의 문화재는 생물에 의한 피해가 심각한 문제로 대두되고 있다. 특히 해충이나 균류와 같은 생물의 다양한 형태의 피해가 발생하며,<sup>1)</sup> 이는 문화재 자체의 재질이 손실되어 결국에는 복구할 수 없는 상태로 진행될 수 있다. 따라서 문화재 보존관리에 있어서 가

해 생물의 방제는 매우 중요하다. 이러한 피해를 막는 방안으로는 해충이나 균류의 서식 또는 접근을 미리 예방하고 훼손이 진행되는 것을 방지하기 위한 처리가 이용되고 있다.<sup>1,3,5)</sup>

각종 생물로부터 문화재의 피해를 방지하기 위해서는 생물 종류에 따른 적절한 방제약제 및 방제방법을 택하는데,<sup>1,4,5)</sup> 이러한 가해 생물로는 크게 미생물과 곤충에 의한 피해로 구분한다.<sup>1,3,6)</sup> 일반적으로 문화재의 보존환경은 미생물의 생육에 있어서 좋은 환경이 아니므로 문화재에 생육하는 미생물은 특수한 생리성질을 가지는 것으로 알려져 있다.

문화재의 손상에 관여하는 미생물은 세균과 사상균<sup>1,6)</sup>으로 크게 대별되며, 문화재가 땅속에 매몰되었을 경우 토양 내의 cellulose 분해 세균에 의하여 목재의 표면부

†Corresponding author : Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University  
Tel: 041-850-8541, Fax: 041-850-8810  
E-mail : kychoi@kongju.ac.kr

터 서서히 분해되는 경우가 있다. 세균에는 호기성세균과 혐기성세균이 있으며 균류의 생존이 불가능한 곳에 서도 세균은 침해한다.<sup>4)</sup> 그리고 균류가 이미 부후시킨 부분을 세균이 이차적으로 분해하는 경우도 있다.<sup>4)</sup> 현재 알려진 균류(약 4320속, 46,300종)중 문화재의 손상에 관여하는 것은 주로 담자균류(약 550속, 15,000종), 접합균류(약 245속, 1,300종), 자낭균류(약 1,700속, 15,000종), 불완전균류(약 1,825속, 15,000종)에 속하는 것이다.<sup>4)</sup>

또한, 일반적인 문화재 가해 곤충은 흰개미목(Isoptera), 딱정벌레(Coleoptera), 좀목(Thysanura), 바퀴벌레목(Blattaria), 벌목(Hymenoptera), 다듬이 벌레목(Psocoptera) 등 6목<sup>5)</sup>이 존재하지만 흰개미목과 딱정벌레목에 의한 피해<sup>1,3,5)</sup>가 다른 목에 비하여 비중이 큰 편이다. 한국에는 흰개미가 1종이 서식하고 있으며 학명은 *Reticulitermes sparatus kyustuensis*<sup>5,6)</sup>으로 목조문화재의 형태 변형을 초래하는 치명적인 목재가해 곤충이다.

국외에서는 이미 오래 전부터 문화재의 생물피해를 방제를 위하여 훈증처리법을 실시하였지만,<sup>1,3,4,7,8)</sup> 우리나라에서는 1982년부터 문화재의 훈증처리가 실행되었다.<sup>4)</sup> 문화재에 대한 훈증 처리는 그 대상이 되는 문화재의 종류에 따라 피복훈증법, 밀폐훈증법, 감압훈증법 등으로 분류할 수 있다.<sup>3,6)</sup> 피복훈증법은 건물내부의 소형문화재나 넓은 장소에 위치하고 있는 문화재 건축물에 적용되고, 밀폐훈증법은 콘크리트 건물과 같이 공기의 누출이 별로 없는 건축물에 적용되며, 감압훈증법은 소형의 문화재에 적용되어 문화재를 진공 챔버에 넣고 감압 조건에서 실시한다.<sup>6)</sup>

훈증처리에 사용되는 약품으로는 일반적으로 혼합가스(MB; methyl bromide 86% + ETO; ethylene oxide 14%)를 사용하며,<sup>6)</sup> MB<sup>7,9-15)</sup>는 해충과 충란 방제 목적으로, ETO<sup>16-18)</sup>는 곰팡이 및 해충 방제를 목적으로 사용한다.

문화재에 피해를 주는 미생물과 곤충의 방제는 이들에 대한 살충·살균력 검증과 동시에 문화재의 재질에 미칠 수 있는 영향이 파악되어야 한다. 따라서 약제는 흡착력이 거의 없어야 하며 속효성인 것이 바람직하다. 현재 일반적으로 사용하고 있는 MB와 ETO의 혼합가스에 의한 훈증법<sup>14,6)</sup>은 훈증대상의 규모에 관계없이 단시간 내에 소기의 목적을 달성할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 훈증 처리에 사용되고 있는 훈증 약품들 중 ETO가 문화재의 재질에 미치는 영향을 관찰하고자 한다. 특히, 지류, 청사진 용지, 단청 안료, 단청이 그려진 목조부재 및 의류에 ETO 훈증

처리 후에 색차 변화를 관찰하여 문화재에 미치는 훈증제의 영향을 파악하고자 한다.

## II. 연구방법

### 1. 실험설계

지류는 전통 한지 3종류와 고서적 2종류를 대상으로 하였다. 전통 한지 중 시료 번호가 PA-01~PA-45인 것은 증성의 전통한지를 의미하며, PB-01~PB-45는 한지에 약품 처리한 것으로 두꺼운 것, PC-01~PC-45는 약품 처리한 것 중 얇은 것으로 각각 구분하였다. 고서적들 중 시료 번호가 PD-01~PD-10인 것은 철판 인쇄본인 고서적으로 PD-01~PD-05는 겉 표지, PD-06~PD-10은 속지에 각각 색차 측정 부위를 표시하였다. PE-01~PE-10의 고서적은 목판 인쇄본으로 PE-01~PE-05는 겉 표지, PE-06~PE-10은 속지에 각각 색차 측정 부위를 표시하였다. 청사진 용지는 시료 번호를 BP-01~BP-45로 하여 각각의 훈증 처리 조건별로 부위를 표시하여 실험에 사용하였다. 의류의 시료 번호 CA-01~CA-36은 쪽물을 들인 삼베이며, CB-A~CB-L은 각각의 색상이 다른 시료를 사용하였다. 안료는 현재 문화재 보수 공사에 사용되고 있는 단청 안료를 사용하였다. 안료중 DA는 광명단(장단)이며, DB는 석간주, DC는 군청, DD는 하엽, DE는 황, 그리고 DF는 지당으로 각각의 안료를 다르게 준비하였다. 각각의 안료는 시료를 4분법에 의해서 대표 시료를 취하였으며, 각 안료들은 입자 크기에 따른 색차의 영향을 고려하여 플라스틱 상자에 넣어 물로 반죽한 후 암소에서 건조하여 균일한 표면이 얻어지게 하였다. 단청이 그려진 목재 부재는 각각의 문양과 단청의 색깔별로 DG-A~DG-E, DH-A~DH-I, DI-A~DI-F, DJ-A~DJ-F, DK-A~DK-L로 표시하였다. DG, DH, DI, DJ는 경북 영천시 영천 향교의 단청 보수 공사시 발생되는 폐 부재를 사용하였으며, DK는 충남 연기군 전의면 비암사의 단청 보수 공사시 발생한 폐 부재를 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 훈증 처리

훈증 처리를 위한 test kit은 투명 아크릴로 가로 90 cm×세로 60 cm×높이 30 cm로 제작하였다. 그리고 test kit의 이음새 부분들은 훈증제의 누출을 방지하기 위하여 테이프를 각 변들을 밀폐시켰다. 훈증 처리는 실온의 후드 안에서 실시하였으며, 훈증 처리 시에는 항상 방독면을 착용하고 실험을 수행하였다. 시료들 중 지류(PA, PB, PC), 청사진 용지(BP), 의류(CA)의 훈증

처리 조건은 각각의 시료들을 test kit에 넣은 후 혼중제를 각각 200, 250, 380, 500, 710 g/m<sup>3</sup>를 단계별로 투약하였으며, 24시간 간격으로 72시간까지 색의 변화와 현미경을 이용한 미세 구조의 변화를 관찰하였다. 또한 지류(PD, PE), 의류(CB), 안료(DA~DF), 단청(DG~DK)은 380 g/m<sup>3</sup>를 투약하여 24시간 간격으로 72시간까지 색의 변화만을 관찰하였다. 혼중제로는 10.0 wt.% ETO가 포함된 ETO/HCFC-22/HCFC-124 혼합가스를 사용하였으며, 가스통으로부터 일정량을 비커에 분취하여 test kit에 투약하였다. 그리고 혼중제를 투약한 후 test kit의 투약구는 테이프를 사용하여 밀봉하였다.

## 2) 색차 측정

시료 번호 PA, PB, PC, BP, CA는 가로 22 cm×세로 22 cm의 크기로 시료를 자른 후, 각각의 시료에 대하여 대각선으로 9개 지점에서의 색차 L\*a\*b 값을 색차계(CR-200, MINOLTA, Japan)를 사용하여 세 번씩 측정한 후 평균값을 사용하였다. 색차 측정은 24시간 간격으로 72시간까지 한 시료에 대하여 9개 지점에서 측정하였다. 기준 판으로는 시료와 동일한 크기를 가지는 가로 22 cm×세로 22 cm의 흰색 아크릴 판을 사용하였으며, 시료와 기준 판에 상, 하의 구분을 하여 항상 동일한 위치에서의 색을 관찰하였다. 또한 투명 아크릴 판으로 시료의 크기와 동일한 크기의 지지대에 지름 4 cm의 구멍을 뚫어 각각의 색차 측정 부위의 변화를 방지하였다. 시료들 중 고서적인 PD와 PE는 각각 걸 표지(PD-01~PD-05, PE-01~PE-05)와 속지(PD-06~PD-10, PE-06~PE-10)에 5부분씩을 표시하여 색차를 측정하였다. 그리고, 단청 안료는 DA~DF로 시료별로 구분하여 색차를 측정하였다. 단청이 그려진 목재 부재는 DG부터 DK까지 각각이 단청 색별로 표시를 하여 색차를 측정하였고, 의류 시료인 CB도 각각의 색 별로 구분하여 색차를 측정하였다.

색차는 CIE(Commission International de L'echarirage) 국제 조명 위원회에서 규정한 가장 표준적이고 넓은 범위로 이용되는 L\*a\*b 색차식<sup>19)</sup>을 사용하였다. 색차계로부터 각각의 혼중 처리 조건에 따라 얻어지는 L, a, b 값들을 이용하여 E, C, H의 변화량을 각각 계산하였다. L<sub>0</sub>, a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub>는 혼중 처리 하기 전의 시료의 색차 측정값이고, L<sub>1</sub>, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>은 혼중 처리 24시간 후의 색차 측정값, L<sub>2</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>은 혼중 처리 48시간 후의 색차 측정값, L<sub>3</sub>, a<sub>3</sub>, b<sub>3</sub>은 혼중 처리 72시간 후의 색차 측정값들이다. 그리고, ΔE는 색차, ΔC는 채도(chroma)차, ΔH는 색상(hue)차를 의미한다. 또한 ΔL의 값이 (+)이면 밝은(light) 쪽으로, (-)이면 어두운(dark) 쪽으로 색

차의 변화가 일어나는 것이며, Δa의 값이 (+)이면 적색 톤(redder)으로 (-)이면 녹색 톤(greener)으로, Δb의 값이 (+)이면 황색 톤(yellower)으로 (-)이면 청색 톤(bluer)으로, ΔC의 값이 (+)이면 선명(bright)하게 (-)이면 탁 (dull)하게 변화가 나타나는 것을 의미한다. ΔE에 대한 인간의 감지 범위는 일반적으로 ΔE 값이 0.0~0.1의 범위를 가지면 눈으로는 색이 다른 것을 식별할 수 없음을 의미하며, 0.2~0.4의 범위는 전문가에 의해 색이 다른 것을 식별할 수 있는 단계이며, 0.4~0.8의 범위는 일반인이 색이 다른 것을 식별할 수 있는 단계이며, 3.0 이상이면 색의 차이가 확실히 구분되는 단계이며, 12 이상이면 별도의 색 계통을 가지는 것으로 표시하고 있다.<sup>20)</sup>

## III. 결과 및 고찰

### 1. 한지

중성 한지와 약품 처리한 한지인 PA, PB, PC 각각의 혼중 처리 조건에서 9개 측정 지점들 중 ΔL, Δa, Δb, ΔC와 ΔH가 몇 개 지점에서 각각 음과 양의 방향으로 변화하는지를 Table 1~3에 정리하였다. Table 1~3에서 (+)는 양의 방향, (-)는 음의 방향으로 변화한 측정 지점의 수이며, NC는 색차 항목의 변화가 없음-혼중 처리하기 전과 동일한 상태-을 의미한다. 중성 한지와 약품 처리한 한지의 경우 전반적으로 색차의 변화는 다음과 같은 경향성을 가지는 것으로 관찰되었다. 첫째, 혼중 처리로 인하여 한지는 밝은 쪽으로 이동을 하고, 이것은 혼중 약제의 양에는 그리 크게 의존하지는 않았다. 둘째, 전반적으로 한지의 혼중 처리에 의해서 Δa는 양의 방향인 적색 톤으로, 그리고 Δb는 음의 방향인 청색 톤으로 변화가 일어난다. 셋째, 한지의 혼중 처리에 의한 ΔC는 전반적으로 음의 방향으로 변화가 일어나 탁하게 변화하는 경향성이 나타났다. 마지막으로 이러한 한지의 색차 변화는 모두 0.8 미만으로 관찰되어 인간의 육안으로 그 변화를 구분하기에는 어려울 것으로 판단되며, 색차계에 의해서도 아주 미세하게 변화하는 것으로 관찰되었다.

ETO를 한지에 대하여 혼중 약제로 사용할 경우 한지의 색차 변화는 육안으로는 거의 감별하기 힘들 정도의 변화로 나타나며, ΔE가 0.8 미만인 색차 범위를 가지는 것으로 나타났다. 한지가 혼중 처리에 의해서 색차가 거의 미미하게 나타나는 주된 원인으로는 주원료인 漚(당나무)의 껍질로부터 만들어지며, 결정영역화가 높은 식물껍질섬유로 안정화 되어<sup>4)</sup>있다는 것을 들 수 있다. 이러한 결정영역화는 셀룰로오스 분자간에 수

**Table 1.** Color change of Korean paper (*hanji*, PA) upon treating ETO

PA		Site number studied (Color changed Site number)															
		Fume Amount (g/m <sup>3</sup> )	Color Change														
			ΔL			Δa			Δb			ΔC			ΔH		
24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr
200	+(-)	7(2)	5(4)	3(6)	9(0)	1(8)	6(0)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	2(7)	3(6)
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	+(-)	8(1)	9(0)	7(2)	9(0)	9(0)	9(0)	1(8)	0(9)	0(8)	1(8)	0(9)	0(8)	6(2)	4(3)	9(0)	
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	1	2	-	
380	+(-)	2(7)	2(6)	2(6)	0(9)	0(9)	0(9)	2(7)	3(4)	3(4)	2(6)	5(3)	5(3)	7(0)	6(3)	8(1)	
	NC	-	1	1	-	-	-	-	2	2	1	1	1	2	-	-	
500	+(-)	7(2)	7(2)	8(1)	1(7)	7(0)	0(8)	7(2)	0(9)	5(4)	7(2)	0(9)	5(4)	8(1)	6(2)	9(0)	
	NC	-	-	-	1	2	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	
710	+(-)	8(1)	6(3)	7(2)	9(0)	9(0)	9(0)	1(8)	1(8)	0(9)	1(8)	1(8)	0(9)	7(2)	3(6)	7(2)	
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

ΔE=color change; ΔC=chroma difference; ΔH=hue difference; ΔL(+)=change to light, ΔL(-)=change to dark; Δa(+)=change to redder, Δa(-)=change to greener; Δb(+)=change to yellower, Δb(-)=change to bluer; ΔC(+)=change to bright, ΔC(-)=change to dull.

**Table 2.** Color change of Korean paper (*hanji*, PB) upon treating ETO

PA		Site number studied (Color changed Site number)															
		Fume Amount (g/m <sup>3</sup> )	Color Change														
			ΔL			Δa			Δb			ΔC			ΔH		
24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr
200	+(-)	1(7)	1(8)	1(8)	1(8)	0(9)	0(9)	6(3)	0(9)	1(8)	7(1)	1(8)	2(7)	9(0)	4(4)	7(2)	
	NC	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	
250	+(-)	6(3)	6(3)	6(3)	9(0)	7(2)	2(7)	4(5)	3(6)	5(4)	4(5)	3(6)	5(4)	6(3)	3(5)	9(0)	
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	
380	+(-)	1(8)	2(8)	5(4)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	7(2)	3(7)	4(5)	
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
500	+(-)	4(3)	7(2)	6(3)	8(0)	9(0)	7(2)	1(7)	0(9)	1(8)	1(8)	0(9)	1(8)	9(0)	1(5)	9(0)	
	NC	2	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	3	-	
710	+(-)	7(2)	8(1)	7(2)	4(4)	7(0)	3(5)	0(8)	0(9)	3(5)	0(8)	0(9)	3(5)	8(0)	6(1)	9(0)	
	NC	-	-	-	1	2	1	1	-	1	1	-	1	1	2	-	

ΔE=color change; ΔC=chroma difference; ΔH=hue difference; ΔL(+)=change to light, ΔL(-)=change to dark; Δa(+)=change to redder, Δa(-)=change to greener; Δb(+)=change to yellower, Δb(-)=change to bluer; ΔC(+)=change to bright, ΔC(-)=change to dull.

소결합을 형성하는 화학적인 요인이 작용하기 때문이다. 식물섬유의 주성분은 셀룰로오스이며, 수천 개의 글루코오스가 연결된 고분자이다. 긴 선상고분자가 집합할 때 이것과 나란히 배열되어 있는 결정영역과 불규칙적인 비결정 영역이 생기며, 셀룰로오스가 물에 잘 녹지 않는 것은 견고한 결정영역의 조직 때문이다.<sup>4)</sup> 따라서 고분자가 길고 결정영역의 비율이 높을수록 섬유는 안정하게 되고, 일반적으로 식물껍질섬유는 목질섬

유와는 달리 결정영역화가 높으며 리그닌의 함량도 적은 편이다.<sup>4)</sup>

**2. 고서적**

고서적을 ETO 훈증 약제에 의하여 처리한 후에 다음과 같은 색차 변화가 발생하는 것으로 관찰되었다. 첫째, 고서적의 겉 표지와 속지는 훈증 처리에 의하여 양의 방향인 밝은 쪽으로 일부 변화하였다. 둘째, 고서

**Table 3.** Color change of Korean paper (*hanji*, PC) upon treating ETO

PA		Site number studied (Color changed Site number)																					
Fume Amount (g/m <sup>3</sup> )		Color Change						ΔL			Δa			Δb			ΔC			ΔH			
		24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	
200	+(-)	3(6)	1(8)	1(8)	9(0)	0(9)	0(9)	2(6)	0(9)	0(9)	1(8)	5(4)	4(5)	9(0)	3(6)	5(4)							
	NC	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	+(-)	8(1)	9(0)	6(2)	9(0)	8(1)	7(2)	5(4)	2(7)	5(4)	2(5)	2(6)	5(4)	8(0)	6(0)	8(1)							
	NC	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2	1	-	1	3	-							
380	+(-)	8(1)	5(3)	7(2)	0(9)	0(9)	0(9)	8(1)	8(1)	8(1)	8(1)	9(0)	9(0)	7(2)	5(4)	8(1)							
	NC	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500	+(-)	7(2)	8(1)	8(1)	9(0)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	1(8)	1(8)	1(8)	1(8)	6(2)	1(6)	9(0)							
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	2	-							
710	+(-)	5(4)	4(5)	4(5)	1(5)	5(3)	8(0)	3(6)	3(6)	3(6)	3(5)	3(6)	3(6)	8(0)	7(2)	6(3)							
	NC	-	-	-	3	1	1	-	-	-	1	-	-	1	-	-							

ΔE=color change; ΔC=chroma difference; ΔH=hue difference; ΔL(+)=change to light, ΔL(-)=change to dark; Δa(+)=change to redder, Δa(-)=change to greener; Δb(+)=change to yellower, Δb(-)=change to bluer; ΔC(+)=change to bright, ΔC(-)=change to dull.

적의 걸 표지와 속지는 모두 훈증 처리에 의하여 적색 톤으로 변화가 일어나며, 여기에 걸 표지는 황색 톤으로의 변화가, 속지는 청색 톤으로의 변화가 각각 부가적으로 병행되어 나타난다. 셋째, 고서적은 훈증 처리에 의하여 속지가 탁하게 변화하지만 걸 표지는 고서적의 종류에 따라 선명하거나 탁한 쪽으로 변화한다. 마지막으로 이러한 고서적에 훈증 처리를 하였을 경우

의 색차 변화는 2.91까지 변화하는 것으로 관찰되어, 색의 차이를 확실하게 구분할 수 있는 단계의 범위(3.0 이상)는 아니지만, 색이 다른 것을 식별할 수 있는 단계의 범위를 가지는 것으로 판단된다.

고서적을 ETO로 처리하였을 때 오랜 보관 기간 동안 종이표면에 착색오염 등이 나타났는데, 그 원인으로 는 과도한 함수율에 의한 사상균 등<sup>9)</sup>에 의한 피해가

**Table 4.** Color change of blue print (BP) upon treating ETO

PA		Site number studied (Color changed Site number)																					
Fume Amount (g/m <sup>3</sup> )		Color Change						ΔL			Δa			Δb			ΔC			ΔH			
		24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	
200	+(-)	9(0)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)							
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	+(-)	9(0)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)							
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
380	+(-)	9(0)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	9(0)	7(2)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)							
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500	+(-)	9(0)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)							
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
710	+(-)	9(0)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	9(0)	9(0)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)	0(9)							
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ΔE=color change; ΔC=chroma difference; ΔH=hue difference; ΔL(+)=change to light, ΔL(-)=change to dark; Δa(+)=change to redder, Δa(-)=change to greener; Δb(+)=change to yellower, Δb(-)=change to bluer; ΔC(+)=change to bright, ΔC(-)=change to dull.

있었음을 유추해 볼 수 있다. 따라서 이러한 피해를 한 번이라도 입은 고서적 등과 같은 지류 문화재는 본질적으로 셀룰로오스의 친수성 때문에 종이의 흡습성은 필연적이며, 그로 인하여 많은 물분자가 섬유 사이에 침입하여 고분자 사이의 수소결합이 해리되어 종이의 조직이 일부 또는 국han적으로 붕괴된다. 이럴 경우 붕괴된 종이의 조직은 혼증제의 영향을 받을 가능성이 한 지보다 크며, 그로 인해서 고서적 등과 같은 지류 문화재는 미미하게 화학적, 또는 물리적으로 변화를 일으켜 미세한 색의 변화를 나타내는 것으로 추정된다.

### 3. 청사진 용지

청사진 용지 각각의 혼증 처리 조건에서 9개 측정 지점들 중  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ 와  $\Delta H$ 가 몇 개 지점에서 각각 음과 양의 방향으로 변화하는지를 Table 4에 정리하였다. 그 결과 청사진 용지의 ETO 혼증 약제에 대한 색차의 변화는 다음과 같은 경향성을 가지는 것으로 관찰되었다. 첫째, 청사진 용지는 혼증 처리에 의하여 혼증 처리 약제의 양과 혼증 처리 시간에 관계없이 모두  $\Delta L$ 이 양의 방향인 밝은 쪽으로 변화한다. 둘째, 청사진 용지는 전반적으로 혼증 약제의 양과 처리 시간에 관계없이 혼증 처리에 의하여 녹색 톤으로의 변화가 일어나며, 여기에 혼증 처리 시간이 24시간일 경우 황색 톤의 변화가, 그리고 72시간일 경우에는 청색 톤으로의 변화가 각각 부가적으로 병행되어 나타난다. 셋째, 청사진 용지는 혼증 처리 약제의 양과 혼증 처리 시간에 관계없이 모두 탁하게 변화한다. 마지막으로 청사진 용지를 혼증 처리를 하였을 경우 혼증 처리 시간과 혼증 약제의 양에 따라 1.67~5.76의  $\Delta E$  범위를 가지지만, 색차 측정값들 중 약 73% 이상의  $\Delta E$ 가 4.00 이상으로 나타났다.

청사진 용지는 ETO를 이용한 혼증 처리에 의하여 색의 차이를 확실하게 구분할 수 있을 정도의 색차 변화가 일어나며, 현미경을 통한 미세 구조 관찰에서도 청사진 용지 표면에 혼증 약제에 의한 표면 변화가 일어나는 것을 알 수 있다. 청사진은 일반적으로 철의 2가의 염과 적혈염(6시아노철(III)산칼륨;  $K_3[Fe(CN)_6]$ ), 또는 철의 3가의 염과 황혈염(6시아노철(II)산칼륨;  $K_4[Fe(CN)_6]$ )과의 반응에 의하여 농청색 안료(베를린靑)가 생기는 것을 이용하고 있다.<sup>23)</sup> ETO는 반응성이 우수하여 청사진에 사용되는 이러한 화합물들과 반응하여 부산물을 생성할 수 있으므로, 청사진 용지의 혼증 처리에 의한 색차 변화의 원인으로 추정할 수 있다. 하지만 이러한 색차 변화의 메카니즘이 아직까지 보고되거나 밝혀져 있지 않음은 본 연구 결과에서 나

타난 청사진 용지의 혼증 처리에 의한 색차 변화의 원인은 검증할 수가 없다. 향후 혼증제인 ETO에 의한 청사진 용지의 색차 변화 메카니즘의 규명이 요구되며, 이러한 메카니즘의 규명이 이루어지기 전에는 ETO를 이용한 청사진 용지의 혼증 처리는 부적절한 것으로 사료된다.

### 4. 단청 안료

단청 안료들 중 DA, DB, DC, DD, DE 및 DF의  $380 \text{ g/m}^3$ 으로 혼증 처리를 하였을 경우 24시간, 48간, 72시간 이후의  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta C$  및  $\Delta H$ 가 관찰되었다.

안료인 DA는 24시간 혼증 처리에 의해서 밝은 쪽과 황색 톤으로 변화되었다가 48시간과 72시간 이후에는 어두운 쪽과 청색 톤으로 변화하였다. 그리고 혼증 처리 시간에 관계없이 혼증 처리에 의해서 DA는 적색 톤과 선명한 방향으로 색차의 변화가 나타난다. 그리고  $\Delta E$ 는 1.93~4.73으로 색의 차이를 확실하게 구분할 수 있을 정도의 색차 변화가 일어나는 것으로 나타났다.

DB는 혼증 처리 24시간, 48시간, 72시간 이후  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ 는 모두 양의 방향으로 변화하였으며,  $\Delta H$ 는 모두 음의 방향으로 변화하였다. 따라서 안료인 DB는 혼증 처리에 의해서 밝은 쪽과 적색 톤, 그리고 황색 톤으로 선명하게 변화가 나타나는 것으로 관찰되었다. 그리고  $\Delta E$ 는 0.64~4.59로 색의 차이를 확실하게 구분할 수 있을 정도의 색차 변화가 일어나는 것으로 나타났다.

DC는 혼증 처리 24시간, 48시간, 72시간 이후  $\Delta L$ 과  $\Delta b$ , 그리고  $\Delta H$ 는 모두 음의 방향으로,  $\Delta a$ 와  $\Delta C$ 는 양의 방향으로 변화하였다. 따라서 DC는 혼증 처리에 의해서 어두운 쪽으로 적색 톤, 그리고 청색 톤으로 선명하게 변화가 나타나는 것으로 관찰되었다. 그리고  $\Delta E$ 는 3.71~4.35로 색의 차이를 확실하게 구분할 수 있을 정도의 색차 변화가 나타났다.

DD는 혼증 처리 24시간 이후  $\Delta L$ 은 변화가 없었으며,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ 는 음의 방향으로,  $\Delta C$ 와  $\Delta H$ 는 양의 방향으로 변화하였다. 48시간 이후에  $\Delta L$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$ 는 음의 방향으로 변화하였고,  $\Delta a$ 만 양의 방향으로 변화하였다. 그리고, 72시간 이후  $\Delta L$ 과  $\Delta C$ 는 음의 방향으로,  $\Delta a$ ,  $\Delta H$ 는 양의 방향으로 변화하였으며,  $\Delta b$ 는 변화가 없었다. 따라서 DD는 혼증 처리에 의해서 어두운 쪽으로 적색 톤, 그리고 청색 톤으로 탁하게 변화가 나타나는 것으로 관찰되었지만,  $\Delta E$ 는 0.06~0.24로 색의 변화가 거의 없었다.

DE의 경우 혼증 처리 24시간, 48시간, 72시간 이후  $\Delta L$ 과  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ , 그리고  $\Delta H$  모두 음의 방향으로 변화하

였지만  $\Delta a$ 는 24시간 이후 음의 방향으로 변화하였다가 48시간과 72시간 이후 양의 방향으로 변화하였다. 따라서 DE는 훈증 처리에 의해서 어두운 쪽과 청색 톤으로 탁하게 변화가 나타나며, 여기에 24시간 이후는 적색 톤의 방향으로 변화하였다가 48시간과 72시간 이후에는 녹색 톤으로의 변화가 수반되어 나타난다. 그리고  $\Delta E$ 는 1.86~2.70으로 색의 차이를 어느 정도 구분할 수 있을 정도의 색차 변화가 나타났다.

DF의 경우 훈증 처리 24시간, 48시간, 72시간 이후  $\Delta L$ 은 모두 양의 방향으로 변화하였다. 하지만  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$ 는 24시간 이후 음의 방향으로 변화하였다가 48시간과 72시간 이후 양의 방향으로 변화하였다. 그리고  $\Delta a$ 는 24시간과 48시간 이후 양의 방향으로 변화하였다가 72시간 이후 음의 방향으로 변화하였다. 따라서 DF는 훈증 처리에 의해서 밝은 쪽으로 변화하고, 24시간 훈증 처리를 하였을 경우 청색 톤으로 탁하게 변화되지만, 48시간과 72시간을 훈증 처리할 경우 황색 톤으로 선명하게 변화가 일어난다. 그리고 훈증 처리 시간이 24시간이나 48시간일 경우는 적색 톤의 변화도 함께 일어나며, 72시간 이후일 경우에는 녹색 톤의 변화가 함께 일어난다. DF의  $\Delta E$ 는 2.19~2.62로 색의 차이를 어느 정도 구분할 수 있을 정도의 색차 변화가 나타났다.

단청 안료들 중 훈증 처리에 의해서 색차의 변화가 가장 심하게 나타나는 것은 DA 광명단(장단), DB 석간주, DC 군청으로 그  $\Delta E$ 는 4.00 이상으로 나타났으며, 그 다음으로  $\Delta E$ 가 큰 것들은 DE 황과 DF 지당이 1.00이상 3.00미만으로 나타났다. 그리고 훈증 처리

에 의한  $\Delta E$ 가 제일 적은 안료로는 DD 하염으로, 그  $\Delta E$ 는 0.25 미만으로 관찰되었다. 단청 안료들에 대한 ETO를 이용한 훈증 처리는 보다 신중하게 고려해 보아야 할 것으로 사료되며, 향후 더 많은 안료들에 대한 색차의 변화 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

## 5. 의류

의류인 CA와 CB의 훈증 처리에 대한 색차 변화사 조사되었다. 쪽물 들인 삼베 CA 각각의 훈증 처리 조건에서 9개 측정 지점들 중  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ 와  $\Delta H$ 가 몇 개 지점에서 각각 음과 양의 방향으로 변화하는지를 Table 5에 정리하였다.

훈증 처리에 따른 쪽물 들인 삼베의 색차 변화는 다음과 같은 경향성을 가지는 것으로 관찰되었다. 첫째, 쪽물 들인 삼베는 훈증 처리에 의하여 훈증 처리 약제의 양과 훈증 처리 시간에 관계없이 전반적으로  $\Delta L$ 이 양의 방향인 밝은 쪽으로 변화하였다. 둘째, 쪽물 들인 삼베는 전반적으로 훈증 약제의 양과 처리 시간에 관계없이 훈증 처리에 의하여 적색 톤으로의 변화가 일어난다. 또한 200 g/m<sup>3</sup>의 훈증제로 72시간 동안 훈증 처리를 하였을 경우와 500 g/m<sup>3</sup>로 훈증 처리를 하였을 경우 청색 톤의 변화가 일어나지만 다른 경우에는 반대로 황색 톤의 변화가 나타난다. 셋째, 쪽물 들인 삼베는 훈증 처리 약제의 양과 훈증 처리 시간에 관계없이 전반적으로 선명한 방향으로 변화한다. 마지막으로 쪽물 들인 삼베는 훈증 처리를 하였을 경우 훈증 처리 시간과 훈증 약제의 양에 따라 1.00 미만의  $\Delta E$  범위를 가지는 것으로 관찰되어 사람의 육안으로 그 변화를 구

Table 5. Color change of hemp cloths (CA) upon treating ETO

PA	Fume Amount (g/m <sup>3</sup> )	Color Change														
		$\Delta L$			$\Delta a$			$\Delta b$			$\Delta C$			$\Delta H$		
		24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr	24 hr	48 hr	72 hr
200	+(-)	7(2)	4(4)	4(5)	9(0)	9(0)	9(0)	6(3)	6(3)	0(9)	9(0)	9(0)	7(2)	1(8)	3(5)	7(2)
	NC	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
250	+(-)	8(1)	8(1)	9(0)	8(1)	7(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	1(8)	0(8)	0(9)
	NC	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
380	+(-)	7(2)	7(1)	7(2)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	9(0)	1(7)	0(9)	3(6)
	NC	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
500	+(-)	3(6)	9(0)	5(4)	7(2)	9(0)	9(0)	0(9)	8(1)	0(9)	5(3)	9(0)	9(0)	4(5)	0(9)	4(5)
	NC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-

$\Delta E$ =color change;  $\Delta C$ =chroma difference;  $\Delta H$ =hue difference;  $\Delta L(+)$ =change to light,  $\Delta L(-)$ =change to dark;  $\Delta a(+)$ =change to redder,  $\Delta a(-)$ =change to greener;  $\Delta b(+)$ =change to yellower,  $\Delta b(-)$ =change to bluer;  $\Delta C(+)$ =change to bright,  $\Delta C(-)$ =change to dull.

분하기는 어려울 것으로 판단된다.

CB의 경우 CB-A는 24시간, 48시간, 72시간 이후  $\Delta L$ ,  $\Delta b$ 는 음의 방향으로,  $\Delta a$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$ 는 양의 방향으로 변화하였다. 따라서 CB-A는 훈증 처리에 의하여 어두운 쪽으로 청색 톤과 적색 톤으로 선명하게 변하는 것을 의미한다. 이때  $\Delta E$ 는 24시간, 48시간, 72시간 이후 각각 0.34, 0.66, 0.41로 미세하게 변화하는 것으로 관찰되었다.

여러 가지 색상을 가지는 의류에 대한 훈증제의 영향은 각각의 색별로 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 그중  $\Delta E$ 가 가장 크게 변화하는 것은 4.00 이상이었으며, 일부 색상들은 1.00 이상으로 조사되어 훈증 처리시 보다 상세한 사전 조사와 신중을 기하는 것이 바람직하다고 사료된다.

### 6. 단청

단청인 DG, DH, DI, DJ, DK에 훈증 처리가 미치는 영향이 조사되었다.

단청들 중 DG는 5 종류의 단청 색상으로 이루어져 있으며  $380 \text{ g/m}^3$ 의 양으로 24시간, 48시간, 72시간 훈증 처리를 하였을 경우 DG-A의  $\Delta E$ 는 각각 0.74, 0.39, 0.22였으며, DG-B의  $\Delta E$ 는 0.30, 0.14, 0.13, DG-C의  $\Delta E$ 는 0.88, 0.54, 0.52, DG-D의  $\Delta E$ 는 0.68, 0.16, 0.16, 그리고 DG-E의  $\Delta E$ 는 0.57, 0.40, 0.20으로 나타났다. 이들 중 한 개의  $\Delta E$  값만이 0.80을 넘었고 나머지들은 아주 미세하게 변화하는 것으로 관찰되었다. 또한 DH의 경우도 9종류의 색상으로 이루어져 있으며  $380 \text{ g/m}^3$ 의 양으로 24시간, 48시간, 72시간 훈증 처리를 하였을 경우 DH-A부터 DH-I까지  $\Delta E$ 는 0.80 미만으로 아주 미세하게 변화하는 것으로 나타났다.

단청 DI는 DI-A, DI-B, DI-C, DI-E, DI-F, 5종류의 단청 색상으로 이루어져 있으며, DI-A, DI-E, DI-F는  $380 \text{ g/m}^3$ 의 양으로 24시간, 48시간, 72시간 훈증 처리를 하였을 경우  $\Delta E$ 가 0.80 미만으로 아주 미세하게 변화하는 것으로 관찰되었다. 하지만 DI-B와 DI-C의  $\Delta E$ 는 훈증 처리 24시간, 48시간, 72시간 이후 각각 1.79, 0.45, 0.29와 1.39, 1.18, 0.48로 색의 변화를 구분할 수 있을 정도로 변화가 나타났다. DI-B는 훈증 처리에 의해서 어두운 쪽으로 녹색과 청색 톤으로 탁하게 변화가 나타나며, DI-C는 어두운 쪽으로 적색과 황색 톤으로 탁하게 변화가 나타난다.

단청 DJ는 DI와 동일한 단청 문양이지만 동일한 훈증 처리 조건에서 각 색상들의  $\Delta E$ 는 모두 0.80 미만으로 관찰되어, 훈증 처리에 의해서 미세하게 변화함을

알 수 있었다.

단청 DK는 10 종류의 색상으로 구성된 문양으로 훈증제  $380 \text{ g/m}^3$ 의 양으로 24시간, 48시간, 72시간 훈증 처리를 하였을 경우 DK-D의 72시간 이후 1.02와 DK-I의 48시간 이후 1.88 두 지점을 제외하고는 모두 각 색상의  $\Delta E$ 가 0.80 미만으로 아주 미세하게 변화하는 것으로 관찰되었다.

ETO  $380 \text{ g/m}^3$ 의 훈증제로 24시간, 48시간, 72시간 동안 단청을 훈증 처리를 하였을 경우 단청의 색차 변화는 미미한 것으로 사료된다.

단청은 안료를 아교 등과 같은 접착제에 혼합하여 칠을 한다. 단청 안료는 훈증제인 ETO에 의해서 색차의 변화가 크게 나타났지만, 단청은 이러한 색차의 변화가 안료보다 적게 조사되었다. 이러한 원인으로 단청 작업시 첨가되는 접착제나 목재와의 연관성이 있을 것으로 유추되지만, 본 연구 결과로부터 결론을 내리기에는 어려울 것으로 사료된다. 향후 단청의 훈증 처리에 의한 색차 변화에 관한 세부적인 연구가 진행되어 보완되어야 할 것으로 사료된다.

## IV. 결 론

지류문화재에 발생하는 해충과 미생물에 의한 피해를 방지하기 위해서 가장 중요한 것은 살충 살균력이 아니라, 가급적 재질에 영향을 주지 않는 약제를 선택하는 것이 일반적이다. 따라서 약제는 흡착력이 거의 없어야 하며 속효성인 것이 바람직하다는 것이 일반적인 견해이다. 현재 많이 사용하고 있는 방법으로는 MB (methyl bromide; 살충제)와 ETO(ethylene oxide; 살균제)의 혼합가스에 의한 훈증법<sup>1,4,6)</sup>을 들 수 있으며, 훈증법은 훈증대상의 규모에 관계없이 단기에 소기의 목적을 달성할 수 있는 장점이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구를 통하여 확인한 결과, 훈증제에 의한 한지의 섬유소 파괴나 변질은 미미한 것으로 추정되며, ETO를 이용한 훈증 처리에 의해서 색상의 변화도 미미하게 나타나는 것으로 추정된다. 하지만 이미 종이 조직이 손상된 고서적은 ETO를 이용한 훈증 처리에 의해서 직접·간접적으로 물리·화학적 영향이 나타나며, 그로 인해서 색의 변화가 색이 다른 것을 식별할 수 있는 단계의 색차 변화가 나타나는 것으로 사료된다. 삼베의 경우 훈증 처리에 의해서 육안으로 그 변화를 구분하기가 어려웠으며 여러 가지 색상으로 이루어진 의류에 훈증 처리를 하였을 경우 각각의 색별로 색차가 다르게 나타나며, 일부 색상은  $\Delta E$ 가 매우 크게 변화되었다. 여러 문양과 여러 가지 색이 포함된



단청은 색상의 변화가 미미한 것으로 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 문화재소재은행 지원사업에 의해 진행되었음을 밝힙니다.

### 참고문헌

1. 김주삼 : 문화재의 보존과 복원. 책세상, 서울, 2001.
2. 澤田正昭 : 文化財保存科學概説, 서경문화사, 서울, 2001.
3. Ambrose, T. and Paine, C. : 실무자를 위한 박물관 경영 핸드북, 학고재, 서울, 2001.
4. 한성희 : 문화재의 미생물 피해와 방제 대책, 문화재 보존과학 연수 자료. 한국문화재청, 1993.
5. 이규식 : 문화재의 곤충피해 방제, 문화재 보존과학 연수 자료. 한국문화재청, 1993.
6. 최광남 : 문화재의 과학적 보존 - 유물보존과 박물관 환경정리. 대원사, 서울, 1991.
7. Bell, C. H. : Fumigation in the 21st century, *Crop Protection*, **19**, 563-569, 2000.
8. Weller, G. L. and Morton, R. : Fumigation with carbonyl sulfide: a model for the interaction of concentration, time and temperature. *Journal of Stored Products Research*, **37**, 383-398, 2001.
9. Csinos, A. S., Sumner, D. R., Johnson, W. C., Johnson, A. W., McPherson, R. M. and Dowler, C. C. : Methyl bromide alternatives in tobacco, tomato and pepper transplant production. *Crop Protection*, **19**, 39-49, 2000.
10. Leesch, J. G., Knapp, G. F. and Mackey, B. E. : Methyl bromide adsorption on activated carbon to control emissions from commodity fumigations. *Journal of Stored Products Research*, **36**, 65-74, 2000.
11. Csinos, A. S., Johnson, W. C., Johnson, A. W., Sumner, D. R., McPherson, R. M. and Gitaitis, R. D. : Alternative fumigants for methyl bromide in tobacco and pepper transplant production. *Crop Protection*, **16**(6), 585-594, 1997.
12. Woodrow, J. E., LeNoir, J. S. and Seiber, J. N. : Soil as a terrestrial sink for methyl bromide fumigant - preliminary results. *Chemosphere*, **35**(11), 2543-2551, 1997.
13. Gan, J. and Yates, S. R. : Recapturing and decomposing methyl bromide in fumigation effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **57**, 249-258, 1998.
14. Kaneda, M., Hojo, H., Teramoto, S. and Maita, K. : Oral Teratogenicity Studies of Methyl Bromide in Rats and Rabbits. *Food and Chemical Toxicology*, **36**, 421-427, 1998.
15. Marcotte, M. : Irradiation as a disinfestation method-update on methyl bromide phase out, regulatory action and emerging opportunities. *Radiat. Phys. Chem.*, **52**(1-6), 85-90, 1998.
16. Fowles, J., Mitchell, J. and McGrath, H. : Assessment of cancer risk from ethylene oxide residues in spices imported into New Zealand. *Food and Chemical Toxicology*, **39**, 1055-1062, 2001.
17. Wester, R. C., Hartway, T., Serranzana, S. and Maibach, H. I. : Human skin In Vitro Percutaneous Absorption of Gaseous Ethylene Oxide from Fabric. *Food and Chemical Toxicology*, **35**, 513-515, 1997.
18. de Serres, F. J. and Brockman, H. E. : Ethylene oxide - introduction of specific-locus mutations in the ad-3 region of heterokaryon 12 of *Neurospora crassa* and implications for genetic risk assessment of human exposure in the workplace. *Mutation Research*, **328**, 31-47, 1995.
19. <http://user.chollian.net/~tr741032/db/Color/data10/data10.htm>.
20. <http://colorlg.com/html/dyb1003t.html>.