

# 종이의 보존을 위한 이산화황 가스(SO<sub>2</sub>)의 영향 평가

임보아<sup>†</sup> · 김명남 · 이선명

접수일(2012년 11월 17일), 수정일(2012년 12월 13일), 채택일(2012년 12월 14일)

## Evaluation of the Effects of Sulfur Dioxide(SO<sub>2</sub>) on Conservation of Paper

BoA Lim<sup>†</sup>, Myoungnam Kim and Sunmyung Lee

Received November 17, 2012; Received in revised form December 13, 2012; Accepted December 14, 2012

### ABSTRACT

The effects of sulfur dioxide on paper were investigated since these sulfur compounds could cause damages on cellulose and organic materials in papers. For the reason, exposure ageing tests were performed on traditional Korean paper (Hanji) and two different types of modern paper (acid-free and acid paper) to determine the damage with regard to the optical as well as physicochemical properties according to the varying SO<sub>2</sub> concentration. As a result, optical properties were not changed while physical and chemical properties were remarkably changed with the exposure period. In the case of pH, SO<sub>2</sub> had little impact on the pH of the Hanji and acid-free paper while the pH of acid paper was remarkably decreased. The decrease of the folding endurance of the Hanji was relatively smaller than those of the acid-free and acid paper. The results prove Hanji was more resistant to SO<sub>2</sub> than the modern paper in terms of optical, physical and chemical properties. In addition, it was also suggested that SO<sub>2</sub> concentration should be kept below 0.01 ppm for the preservation of paper objects.

**Keywords** : Sulfur Dioxide, deterioration, whiteness, pH, folding endurance

### 1. 서론

현대의 도시화, 산업화로 인해 분진, 황산화물, 질소산화물 등의 다양한 대기오염 물질이 발생, 증가하

고 있다. 이러한 대기오염 물질 중 이산화황 가스(SO<sub>2</sub>)는 아황산가스라고 불리는 무색의 자극성 기체로 석탄, 석유의 연소 시 발생하며 산성비, 건물부식 등을 일으키고 대기 중 입자상 물질의 전구물질로 작용한

• 국립문화재연구소 보존과학연구실 (Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Munjiro 132, Yuseong-gu, Daejeon, 305-380, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail; freesia-a@hanmail.net

다. 인체와 접촉할 경우에는 눈에 심한 자극을 주며 흡입 시 호흡기 피해를 야기하는 유독한 물질이다. 산업 안전 보건법에서의 이산화황 가스 단시간 노출기준(STEL)은 5 ppm(15분/1회), 시간가중 평균 노출기준(TWA)은 2 ppm(8시간/1일)으로 규제하고 있다. 국내 일반 대기 중 이산화황 가스 평균 농도(1시간 기준)는 0.006 ppm으로 대기환경기준(환경부)인 0.02 ppm 이하의 농도를 보이고 있으나 일부 공단지역에서 일시적으로 기준을 초과하는 경우가 발생하기도 한다.

대기 중의 이산화황 가스는 황 함유 기준제도, 청정 연료 사용 의무화 제도 등의 정부 정책의 결과로 '89년 이후로 꾸준히 감소하고 있는 추세이다.<sup>1)</sup> '99년도에 체결한 이산화황 가스 등의 대기오염 물질 배출량 규제를 내용으로 하는 예테보리 의정서 수정안 합의 등의 노력으로 배출권 거래제도의 회원국들은 배출허용량 감축('05년 대비 이산화황 가스 59% 감축) 노력이 불가피할 것으로 보인다. 이로서 연료 사용량이 증가함에도 불구하고 대기 중 이산화황 가스 농도는 점차 감소할 것으로 예상된다. 그러나 연료 사용량이 많아지는 겨울철에는 서울, 서부해안지역 및 북부내륙지역에서 이산화황 가스 농도가 점차 증가하고, 특히 교통 근접 지역에서 높은 것으로 보고되었다.<sup>2)</sup> 이러한 이산화황 가스 발생 지역에서는 높은 농도의 이산화황 가스가 실내에 유입되어 실내에 잔류할 수 있으며 이로 인해 다양한 실내 문제를 발생시킬 수 있다.

이산화황은 수분과 함께 황산으로 작용하여 다방면에 걸쳐 전시물의 훼손을 발생시킨다. 전시환경에 존재하는 황산화물은 종이, 면, 린넨의 셀룰로오스에 손상을 입힐 수 있으며,<sup>3,4)</sup> 수분, 산 물질과 반응하여 종이의 경화와 변색을 발생시키기도 한다.<sup>5)</sup> 이러한 영향으로 미국 도서관 관련 전문가들은 도서 및 기록물의 장기 보존을 위해 오존, 이산화황 가스 등의 영향을 강

조하였으며 국내에서는 법원기록물 관리 규칙에서 영구기록물관리기관의 보존환경 유지기준을 0.05 ppm 이하로 규정하여 관리하고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 기록물 관리 환경에서의 유지, 관리가 어렵고 이산화황 가스로 인한 종이의 영향에 대한 연구가 미비한 실정이다. 지류 문화재 및 기록물 등 종이류의 보존 및 영구 보관을 위해서는 이산화황 가스에 의한 종이의 영향에 대한 과학적 자료의 확보가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 과거의 전통한지부터 근현대에 사용되고 있는 대표적인 종이를 선정하여 이산화황 가스 농도에 따른 노출 평가를 실시하였으며, 가스 노출에 따른 광학적, 물리적, 화학적 성질 변화 특성을 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 실험에서는 실험 대상 재료로 과거에서부터 현재까지 사용되고 있는 대표적인 종이인 한지(평량별 2종)와 양지(중성지, 산성지)를 선정하였다. 한지는 국내 문경한지공방에서 분양받았고 양지는 시판되고 있는 H사의 복사용지와 산성지로는 벽지 원지를 사용하였다. 한지의 제조인자와 종이의 제반특성은 Table 1, Table 2와 같다.

**Table 1. The factors in Hanji sample preparation**

|                   |                                |
|-------------------|--------------------------------|
| Materials         | Domestic paper mulberry        |
| Digestion         | Ash from buckwheat and soybean |
| Dispersing agent  | Sunset hibiscus                |
| Forming method    | Webaltteugi                    |
| Drying method     | Heating plate                  |
| Converting method | Dochim                         |

**Table 2. The characteristics of the samples for this experiment**

| Property        | Name             | Marking | Grammage, g/m <sup>2</sup> | Thickness, mm | Making type    |
|-----------------|------------------|---------|----------------------------|---------------|----------------|
| Acid-free paper | Hanji (Mungyong) | H30     | 36.4                       | 0.12          | Handmade paper |
|                 |                  | H60     | 62.8                       | 0.17          |                |
|                 | Copy paper       | CP      | 75.3                       | 0.11          |                |
| Acidic paper    | Wallpaper        | AP      | 81.9                       | 0.10          | Machine paper  |

**Table 3. Operation conditions of SO<sub>2</sub> gas corrosion tester**

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| SO <sub>2</sub> gas concentrations, ppm | 0.01, 0.12, 1, 10, 100, 1000, 5000 |
| Temperature, °C                         | 20                                 |
| Relative humidity, %                    | 50                                 |
| Number of ventilation, /h               | 1                                  |
| Chamber size, L                         | 217                                |

**2.2 실험조건**

대상 시험 종이를 이산화황 가스에 노출시키기 위해 가스부식시험기(GS-UV, SUGA, JP)를 사용하였다. 가스부식시험기 내부에 각각의 종이가 겹치지 않도록 설치한 후 챔버 내부를 온도 20°C, 상대습도 50%, 환기 횟수 1회/시간의 조건을 형성하였다(Table 3). 이산화황 가스는 0.01 ppm에서 5000 ppm까지의 7가지 농도로 24시간 동안 노출시킨 후 Air purging을 실시하였다.

**2.3 평가방법**

앞선 종이의 이산화황 가스 노출 시험을 통해 가스에 노출된 종이의 성질 변화를 평가하기 위해 광학적 성질, 화학적 성질, 물리적 평가 항목을 선정하여 상태 변화를 조사하였다. 종이의 평가를 위한 시험 전에는 KS M ISO 187에 의거하여 조습처리 절차를 거쳤다.

**2.3.1 광학적 성질**

KS M ISO 2470에 따라 백색도측정기(ELREPHO, Lorentzen & Wettre, CH)를 사용하여 백색도와 색도를 조사하였다.

**2.3.2 화학적 성질**

KS M ISO 6588-1과 T 529 om-09(TAPPI)에 따라 수소이온농도(pH)를 측정하였으며 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 분석은 KS M ISO 9198을 참조하여 2 g(±0.001 g)의 종이를 50 mL의 증류수로 추출하고 Ion Chromatography (ICS-3000, Dionex)를 사용하여 분석하였으며 분석 조건은 Table 4와 같다.

**2.3.3 물리적 성질**

내절강도는 KS M ISO 5626에 따라 M.I.T 방식의 내

**Table 4. Conditions of Ion Chromatography for analysis on sulfate ion(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

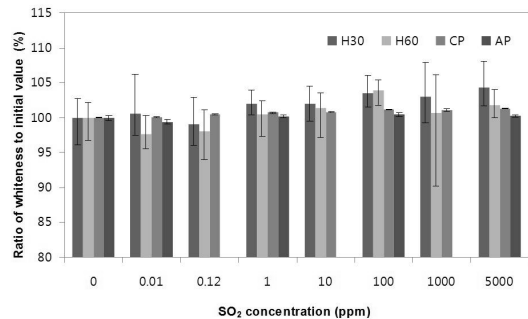
|             |                                  |
|-------------|----------------------------------|
| Sample Loop | 1000 μL                          |
| Eluent      | KOH 50 mM                        |
| Eluent Flow | 0.5 mL/min                       |
| Column      | IonPac AS15, 5 μm, 3 mm × 150 mm |
| Detector    | Conductivity detector, DIONEX    |
| Suppressor  | CRD 200-2 mm                     |

절강도측정기(M.I.T Tester, CK Trading Company, KR)를 사용하여 측정하였다. 내절강도 측정에 사용된 시편은 1.5 cm×15 cm의 크기로 재단하였으며 각도는 135°, 속도는 175 cpm의 조건에서 1 Kgf의 중력을 가하여 10회 반복 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 광학적 성질**

0.01 ppm~5000 ppm의 이산화황 가스에 노출시킨 종이 시편을 대상으로 광학적 성질을 측정된 결과, 5000 ppm의 고농도 이산화황 가스에 종이를 노출시키더라도 최대 색차는 1.32 이하로 측정되었다. 이산화황 가스에 의한 백색도의 영향은 가스에 노출되지 않은 원지의 백색도와 각 농도별 노출 후의 백색도 비율로 표현하였다(Fig. 1). 그 결과, 한지의 경우에는 최대 4.3%의 증가율을 보였고 가스에 노출된 모든 종이의 백색도가 증가하는 추세를 보였으나 그 증가폭은 Δ0.24~Δ1.9로 차이가 매우 작아 이산화황 가스에 의한 백색도의 변화는 거의 없는 것을 확인할 수



**Fig. 1. Ratio of whiteness to initial value according to SO<sub>2</sub> gas concentrations.**

있었다. 이러한 백색도의 증가는 열화 초기의 일시적인 현상으로 리그닌 등의 착색물질이 열화 초기에 분해되어 탈색에 의한 결과로 추정된다.

### 3.2 화학적 성질

이산화황 가스에 노출시킨 종이시편을 증류수에 추출시킨 후의 pH는 중성지>한지(H60)>한지(H30)>산성지의 순서로 나타났다. 중성지의 수소이온 농도지수는 pH 9.0에서 pH 9.72의 범위로 알칼리성이었으며 한지는 평균 pH 6.4, 산성지는 pH 5.6의 산성이었다. 한지의 pH는 0.12 ppm(H30)과 10 ppm(H60)의 농도의 가스에 노출된 후부터 감소하였다. 가스 노출 전과 최고 농도 노출후의 pH 감소율은 5.3%~7.7%이었다 (Fig. 2 (a)). 산성지와 중성지는 이산화황 가스 최저농도인 0.01 ppm에 노출된 후 부터 pH의 감소가 관찰되었다(Fig. 2 (b)). 이산화황 가스에 의한 종이의 산성화는 산성지가 가장 예민한 변화를 나타내는 것으로 확인되었다. 즉, 산성지는 산에 노출되었을 때 가장 큰 영향을 받으며 한지는 산에 노출되어도 복사용지와 산성지에 비해서 내구성이 큰 것으로 나타났다. 표면 pH 값을 냉수추출법에 의한 pH값과 비교하면 복사용지는 평균 1.9, 산성지는 1.0 낮게 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 이로서 이산화황 가스에 노출된 지류시편은 표면에서부터 영향을 받으며 지류의 섬유질 전체에 영향을 받기까지의 완충 능력이 있는 것으로 나타났다. 이는 pH 측정에 사용된 수분에 용출된  $SO_4^{2-}$ 가 종이의 수산

화기와 만나 중화되지만 섬유질 내에 축적된  $SO_2$ 의 농도가 증가하면 산성도가 증가하는 것에 의한 결과로 판단된다.

이산화황 가스는 산소와 반응하여 삼산화황을 생성시키고, 삼산화황이 물과 반응하면 황산이 생성된다.<sup>4)</sup> 본 연구에서 이산화황 가스 노출 실험은 50%의 상대습도 하에서 수행되었으므로 산소와 물을 공급하여 실험이 진행되었다. 따라서 이산화황 가스 노출 실험 과정에서 이산화황 가스는 산소와 결합하여 삼산화황이 생성되고 노출된 종이 섬유 내의 수분과 결합하여 황산이온 상태로 존재하게 된다. Fig. 3에서는 이산화황 가스를 노출시킨 종이 섬유 내에 흡착된 황산이온 농도를 나타내었다. 산성지는 제조과정에서 사용하는 황산알루미늄( $Al_4(SO_4)_3$ )에 의해 이산화황 가스에 노출되지 않아도 황산이온이 검출된다. 따라서 가스에 노출된 영향을 파악하기 위해 가스에 노출시키지 않은 산성지의 황산이온 농도를 제외하고 가스 노출 영향만을 고려하여 비교하였다. 산성지는 저농도 부터 이산화황 가스의 영향을 받는 것으로 나타났으며 본 연구의 최저농도인 0.01 ppm부터 종이 섬유 내에 황산이온이 흡착되는 것으로 확인되었다. 이때의 농도는 57 g/g-paper로 최대 310 g/g-paper의 흡착 이온량이 검출되었다. 한지와 산성지는 0.1 ppm 이상의 농도에서 황산이온이 검출되었고, 특히 1 ppm에서 흡착량이 급증하였다. 평량이 다른 한지의 경우 저농도에 노출될 때는 비슷한 양이 흡착되나 1 ppm 이상의 농도에서는 평량이 큰 한

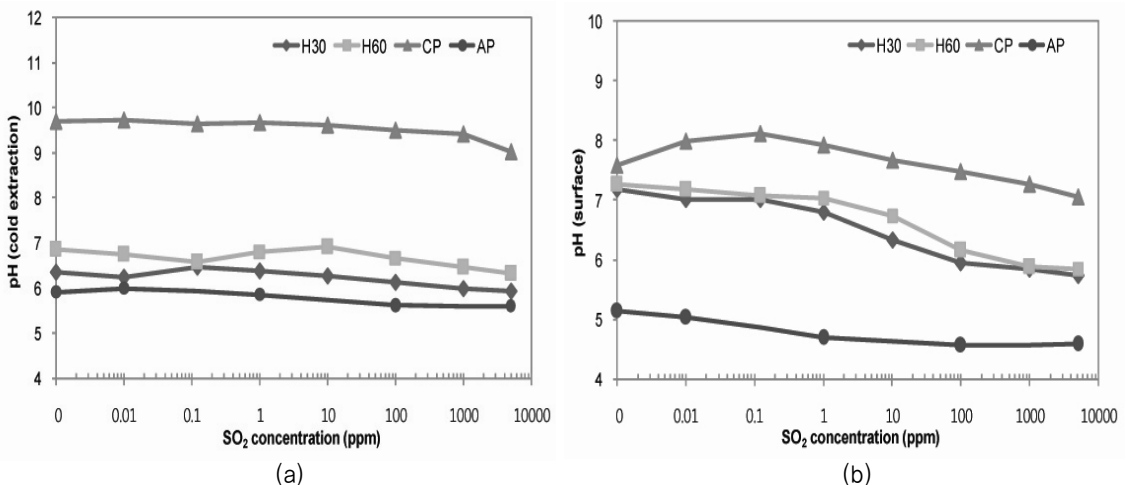


Fig. 2. pH of papers according to  $SO_2$  gas concentrations, (a) Cold extraction, (b) Surface.

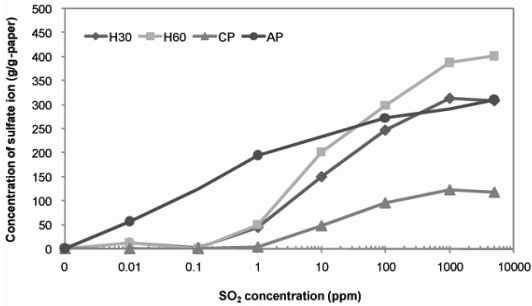


Fig. 3. Concentration of sulfate ion on papers according to SO<sub>2</sub> gas concentrations.

지가 황산이온 흡착량이 더 많은 것으로 나타났다. 또한 산성지는 0.01 ppm에서 10 ppm의 이산화황 가스에 노출되면 한지보다 높은 초기 흡착량을 보였으나 10 ppm 이상의 농도에서는 한지의 흡착량이 산성지보다 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 평량과 섬유 조성 형태에 따라 이산화황 가스를 흡착할 수 있는 조직 내 공간 및 수분함유량 차이에 의해 흡착량이 변화하는 특징을 보였다.

### 3.3 물리적 성질

이산화황 가스에 노출시킨 양지와 한지의 내절강도를 비교하면 한지의 내절강도(log<sub>10</sub> 2.8)는 양지(복사용지-log<sub>10</sub> 1.5, 산성지-log<sub>10</sub> 1.6)보다 46.8%(H30 기준) 높은 값을 확인할 수 있었다. 한지가 양지보다 평량이 낮으나 높은 강도를 갖는 것은 평량의 차이보다는 제조방법과 섬유장과의 관련성이 더 크다고 할 수 있다. 인피섬유의 절단장이 증가할수록 강도 특성이 대체적으로 향상되는 경향이 나타나는데,<sup>9)</sup> 한지가 양지에 비해 큰 절단장을 갖고 있는 특성에 의한 것으로 판단된다. 또한 한지(H30) 내절강도의 표준편차는 평균 23.7%로 18.5%의 중성지와 13.0%의 산성지에 비해 값의 편차가 큰 것으로 나타났다.

산성지의 내절강도는 이산화황 가스 농도가 가중될수록 감소하였다(Fig. 4). 한지 60은 5000 ppm의 고농도에 노출되면 내절강도가 급격히 감소하였고 한지 30은 이산화황 가스 1000 ppm에서부터 내절강도 감소율이 증가하였다. 한지 60은 전체적으로 한지 30보다 내절강도 감소율이 작으나 5000 ppm에서 급격한 감소를 보였다. 5000 ppm의 이산화황 가스에 노출되면 모든 종이는 초기 원지의 강도에 비해 21.0% 이상의 강도 상

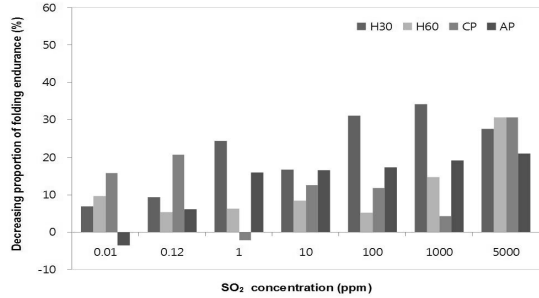


Fig. 4. Decreasing proportion of folding endurance according to SO<sub>2</sub> gas concentrations.

실이 발생하였으며, 특히 중성지와 한지 60의 내절강도는 최대 30.7%의 큰 감소율을 갖는 것으로 조사되었다.

산성 조건의 셀룰로오스 열화 반응에서는 산이 촉매로 작용하여 가수분해가 촉진된다. 앞서 분석된 황산이온의 결과에서 노출 농도가 증가할수록 흡착되는 황산이온량이 증가함을 확인하였는데, 내절강도의 감소는 증가한 황산이온이 촉매 작용을 함으로서 셀룰로오스의 가수분해 반응을 촉진시킨 결과로 볼 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 이산화황 가스 농도에 따른 종이의 광학적, 화학적, 물리적 변화를 조사하였으며 그 결론은 다음과 같다.

1. 고농도 이산화황 가스 노출에도 색차는 매우 작은 변화를 보였으며 일부 농도에서의 백색도는 증가하였으나 증가폭이 매우 작아 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있었다.
2. 산성지는 본 연구의 최저 농도인 0.01 ppm의 가스에 노출된 후 부터 pH의 감소가 관찰되었으며 10 ppm의 농도에서는 모든 종이에서 pH가 변화하였다. 특히 산성지가 가장 예민한 pH 변화를 보였으나 이에 비해 한지는 pH 변화가 적어서 이산화황 가스에 내구성이 있는 것으로 확인되었다.
3. 산성지는 10 ppm 이하의 이산화황 가스에 노출되면 한지보다 높은 흡착량을 보였으나 10 ppm 이상의 농도에서는 한지의 흡착량이 큰 것을 확인할 수 있

었다. 또한 제조과정이 동일하지만 평량이 다른 경우 1 ppm 이상의 농도에서는 평량이 큰 한지의 흡착량이 더 많은 것으로 나타났다.

4. 종이에 노출되는 이산화황 가스의 농도가 가중될수록 내절강도가 점차 감소하는 것으로 나타났으며 강도 감소율은 최대 10.7%로 나타났다.

이산화황 가스는 종이 표면에서부터 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었으며 한지는 양지에 비해 이산화황 가스에 대한 내구성이 좋은 것으로 평가되었다. 이산화황 가스는 평가 항목마다 반응 농도가 달랐으나 광학적 평가 항목 보다 물리적, 화학적 평가 항목에서 두드러진 변화를 보였다. 특히 화학적 평가 항목인 황산이온 분석 결과와 pH는 저농도에서 뚜렷한 변화가 관찰되었으므로 이산화황 가스에 의한 종이의 영향은 화학적 평가가 우선시 되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구의 결과를 종합적으로 고려해보면 종이 보관 시 이산화황 가스의 영향을 최소화하기 위해서는 이산화황 가스의 농도를 0.01 ppm 이하로 유지해야 한다는 것을 유추할 수 있다.

## 사 사

이 연구는 2011년도 문화재청 국립문화재연구소 문화유산 융복합연구(R&D) 사업의 지원을 받아 이루어졌으며 행정적 및 재정적 지원에 깊이 감사한다.

## 인용문헌

1. Ministry of Environment, Annual Report of Ambient Air Quality in Korea 2010, Gwacheon, Korea, pp. 17-39 (2010).
2. Ministry of Environment, The Report of Metropolitan Air Quality 2012, 85, Gwacheon, Korea, pp. 75-83 (2012).
3. Pavlogeorgatos, G., Environmental parameters in museum, Building and Environment, 38: 1457-1462 (2003).
4. Thomson, G., The Museum Environment, 2, ELSEVIER, Oxford, pp. 136-148 (1986).
5. Lee, S. E. and Roh, H. S., Environmental Measurements of Gallery and Storage Rooms of The New National Museum of Korea, Conservation Science in Museum, 7:75-87 (2006).
6. Wessel, C. J., Environmental factors affecting the permanence of library materials, The Library Quarterly, 40(1):39-84 (1970).
7. Carter, H. A., The Chemistry of Paper Preservation Part 2. The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching, Journal of Chemical Education, 73(11):1068-1073 (1996).
8. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 학술세미나 발표자료집, pp.45-58 (2011).
9. Lim, G. H. and Choi, T. H., The Effects of the Cutting Length of Paper Mulberry Bast Fiber on Pulping and Hanji Properties(I) - White bast of Korea grown paper mulberry -, Journal of Korea TAPPI, 40(2):57-64 (2008).