

赤外線(IR)分光法에 의한 古木材 性狀의 深知*1

金 潤 受*2

Application of Infrared Spectroscopical Techniques for Investigation of Archaeological Woods *1

Yoon Soo Kim*2

SUMMARY

Infrared (IR) spectroscopic techniques for the analysis of wood samples and the absorbance spectra of solid woods were presented. KBr pellets were prepared by thoroughly mixing approximately 300 mg of dried KBr and 1 mg of finely milled wood powder extracted with ethanol-cyclohexane previously. This mixture was made into a transparent disc by means of a pellet-making die (10 ton/cm² for 10 min). This IR techniques were applied for the analysis of archaeological wood samples.

The most notable difference in the IR spectra between the recent and the archaeological waterlogged woods is that the absorption band centered at 1,730cm⁻¹ was significantly diminished in the waterlogged ones. Total loss of absorption in 1,730 cm⁻¹ might be mainly due to the result of hemicellulose degradation. Another feature indicated by IR spectral comparison are that the degraded waterlogged wood samples showed 1) the increased intensity of the 1,600, 1,500 and 1,270 cm⁻¹ due to the residual lignin and the increased intensity at 1,470 and 1,425 cm⁻¹ due to the degradation of hemicellulose and 2) to the emergence of single band around 1,050 cm⁻¹ instead of three bands at 1,110, 1,060 and 1,040 cm⁻¹ in recent wood due to the degradation of cellulose crystalline.

It was revealed from the IR examinations that the first change of wood in the waterlogged situation was the lysis of hemicellulose and the second the lysis of cellulose. It was also suggested that IR spectroscopy could serve a fast method for the investigation on the chemical characteristics of archaeological wood samples.

Keywords: IR, archaeological waterlogged woods, chemical characteristics, loss of 1,730 cm⁻¹, emergence at 1,050 cm⁻¹.

1. 緒 論

考古學的 가치가 큰 古木材(archaeological

woods)의 보존처리를 위해서 맨먼저 수행되는 분석은 이 목재가 어떠한 상태에 놓여있는가를 파악하는 것이다. 考古學분야에서 出土木材등

*1. 接受 1988年 7月 26日 Received July 26, 1988

*2. 全南大學校 農科大學 College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea.

의 진단에 흔히 사용되는 방법은 重量減少率 또는 最大含水率의 측정방법으로서, 이들 방법에 따라 목재의 부후상태를 파악하고 있다(Barbour 1984, Hoffmann 등 1986).

물론 화학분석을 통한 목재구성성분의 특성을 파악하기도하나 이 방법은 상당량의 시료를 필요로 할뿐아니라, 방법이 까다롭기 때문에 숙련된 기술요원이 필요하다는 점에서 목재학을 전문으로 하고있는 사람들을 제외하고는 통용되지않고 있는 실정이다(Grattan과 Mathias 1986).

본연구의 목적은 가능한 한 최소한의 시료를 사용하여 出土木材 또는 水浸木材(Water logged Woods)의 상태를 파악하는 방법을 규명하는데 있다. 따라서 이같은 목적을 위해 적외선 분광분석법(Infrared Spectrophotometry 이하 IR로약함)을 사용하였다. 그것은 IR이 유기물질의 定性 및 定量분석에 없어서는 안될 방법 중의 하나일 뿐아니라 UV 및 NMR 등과 달리 고체의 시료를 직접 사용할 수 있다는 장점이 있기 때문이다.

그러나 木材 자체를 시료로 하여 IR 분석을 할 경우 Opaqueness, 그에 따른 光의 산란, 시료와 noise-signal이 낮아서 band의 불명료성등의 문제점이 나타난다. 그럼에도 불구하고 solid wood를 시료로한 IR 분석은 Kolboe와 Ellefsen (1962) 및 Liang 등(1966)에 의해 시도된 이래 펄프화과정중 탈리그닌화의 메카니즘의 규명(Michell 등 1965), 갈색부후목재의 특징의 파악(Takahashi와 Nishimoto 1967) 등을 위해 IR이 사용돼 왔다. 특히 최근 FTIR(fourier transform infrared)의 개발과 더불어 목재 그자체를 시료로한 연구가 활발히 진행되고 있으며(Kuo 등 1988), 또한 갈색부후목재의 초기진단의 방법으로서 IR이 사용될 수있음도 아울러 보고되고 있다(Gibson과 Kraemer 1986).

이에따라 本報에서는 木粉을 사용하여 지금까지 일반적으로 사용되고 있는 IR과 최근 개발된 FTIR을 이용하여 水浸古木材의 性狀을 고찰했던 바 몇가지 흥미로운 결과를 얻었기에 보고하고자 한다.

2. 材料 및 方法

본 연구에 사용된 재료는 ① 신안해저유물선의 선체목인 馬尾松(*Pinus massoniana*), ② 경주 월정리 월정교 교각재인 잣나무(추정: *Abies holophylla*), ③ 구주적송(*Pinus sylvestris*), 독일가문비(*Picea abies*), 유럽너도밤나무(*Fagus sylvatica*) 및 유럽산참나무(*Quercus spp.*)를 사용하였다. 또한 상기 목재로부터 전섬유소(holocellulose), α -cellulose를 제조하였으며 古代이집트 미이라에서 출토된 이집트 천 역시 sample로 사용하였다.

공식된 목재로부터 각 부위별로 소량의 목재를 채취하여 ethanol과 cyclohexane으로 6시간 추출한 뒤 냉동건조시킨다음 분말로 만들었다. 이어 木粉 1mg을 分光機用 KBr 300mg에 넣어 혼합분석한뒤 10ton/cm²의 압력으로 10분간 압축하여 두께 1mm, 직경 1cm의 disc를 만들었다. 얻어진 disc를 Perkin Elmer 282IR을 사용하여 4,000~600cm⁻¹의 파장에서 FTIR의 경우에는 4,000~400cm에서 IR spectra를 측정하였다.

3. 結果 및 考察

침엽수재의 IR spectra는 그림1에 그리고 목재의 대표적인 적외선 흡수 고유 진동수는 표1에 나타난 바와 같다. 정상적인 목재를 시료로

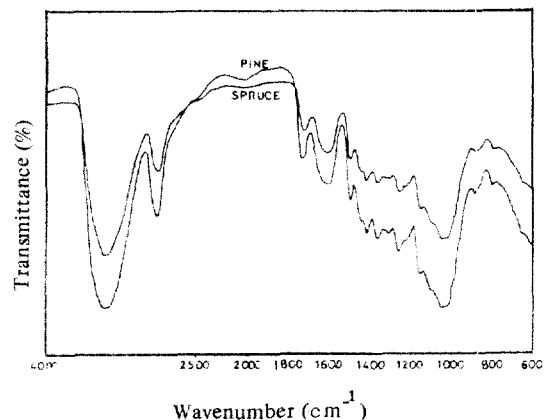


Fig. 1. Infrared (IR) spectra of recent softwoods.

Table 1. Assignments of bands in the infrared spectrum of wood.*

Frequency	Assignment
1 3,300	Bonded O-H stretching
2 2,900	C-H stretching
3 1,730	C=O stretching in xylan
4 1,660	Keto-carbonyl conjugated with benzene ring
5 1,600	Benzene ring stretching in lignin
6 1,505	Benzene ring stretching in lignin
7 1,460	CH ₃ deformation in lignin and CH ₂ bending in xylan
8 1,425	CH ₂ scissor vibration in cellulose
9 1,370	CH ₂ bending in cellulose and hemicellulose
10 1,325	CH ₂ wagging vibration in cellulose
11 1,275	Guaiacyl nuclei in lignin
12 1,230	Syringyl nuclei in lignin and C=O in xylan
13 1,160	C-O-C asymmetric band in cellulose and hemicellulose
14 1,110	O-H association band in cellulose and hemicellulose
15 1,050	C-O stretching in cellulose and hemicellulose
16 895	Cl group frequency in cellulose and hemicellulose
17 870	1,3,4-substituted benzene ring in softwood lignin
18 830	1,3,4,5-substituted benzene ring in hardwood lignin
19 810	1,3,4-substituted benzene ring in softwood lignin
20 680	COH out-of-plane bending in cellulose

* Recited from Kuo et al. (1888).

했을 경우 이것들이 IR spectra에서 나타나는 흡수 band는 3,300, 2,900, 1,730, 1,600, 1,500, 1,460, 1,425, 1,370, 1,320, 1,270, 1,230, 1,160, 1,110, 1,060, 1,030, 890, 800cm⁻¹ 이었다. 이 band중 리그닌에 관련된 波數는 1,600, 1,500, 1,270, 1,230cm⁻¹ 등이며 섬유소 및 hemicellulose에 관련된 것은 1,730, 1,460, 1,425, 1,370, 1,320, 1,160, 1,060, 1,030 및 890cm⁻¹로 귀속된다(Konmert와 Pecina

1985, Kuo등 1988). 이같은 파장은 침엽수재의 樹種에 관계없이 나타나는 공통적인 것이었다.

활엽수재인 유럽 너도밤나무와 참나무의 IR spectra는 그림2에 나타난 바와같다. 침엽수재

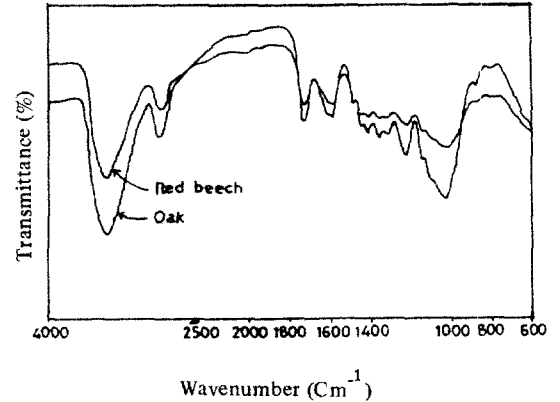


Fig. 2. IR spectra of recent hardwoods.

와 비교했을 때 활엽수재의 IR spectra상의 특징은 lignin에 귀속된 1,500cm⁻¹에서의 intensity가 감소된 반면 1,230cm⁻¹(syringyl 핵)에서는 침엽수재에 비해 현격한 증가를 나타내었으며 침엽수재에서 나타나는 1,270cm⁻¹(guaiacyl 핵)은 나타나지 않았다. 활엽수재는 침엽수재에 비해 상대적으로 리그닌양이 적고(1,500cm⁻¹ band에서의 감소) 리그닌의 구성이 침엽수재와는 달리 syringyl과 guaiacyl의 공중합체로 되었다는 점(1,270 : 1,230cm⁻¹의 차이)에서 이같은 IR spectra의 차이가 나타난 것으로 해석된다(Hergert 1971, Sarkanen등 1967). 또한 1,730cm⁻¹의 현저한 증가로 인해 1,730cm⁻¹ : 1,600cm⁻¹에서의 peak의 차이가 현저하지않는 것은 활엽수재의 hemicellulose양이 침엽수재에 비해 비교적 많은 탓으로 풀이된다.

上記 침 · 활엽수재에서 추출된 전섬유소(holocellulose)는 목재와는 다른 Spectrum을 나타내었던 바 목재에서 나타났던 1,600, 1,500cm⁻¹, 1,275cm⁻¹가 소멸되거나, 있다해도 그 peak의 강도가 매우 낮으며 1,630cm⁻¹에 새롭게 band가 출현하였다(그림3). 이것은 달리 리그닌으로 인해 리그닌에 귀속된 band의 소실로 볼 수 있다. 다만 전섬유소내의 잔류리그닌(보

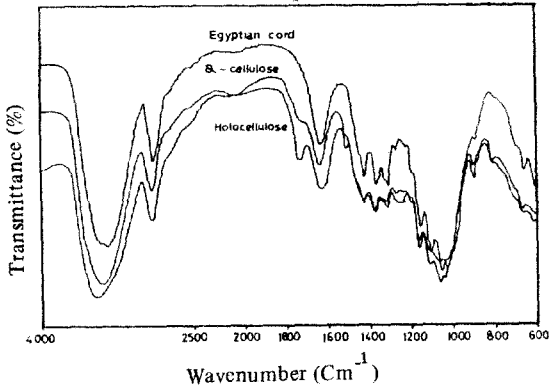


Fig. 3. IR spectra of alpha-cellulose, holocellulose of Norway spruce and Egyptian cord.

통 2~5%)로 인해 리그닌에 귀속되는 band들이 약하게나마 그 존재를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

탈리그닌화로 인해 전섬유소는 목재에 비해 상대적으로 다당류의 귀속 band가 현저하게 증가했다. 특히 1,170, 1,120, 1,060, 1,030cm⁻¹에서 더욱 그러하였다.

α-cellulose 역시 전섬유소와 유사한 spectrum을 나타냈다(그림3). 다만 1,730cm⁻¹에서의 약한 band는 제조한 α-cellulose가 순수한 cellulose로만 구성돼 있지 않고 약간의 hemicellulose가 잔존해 있음을 시사한다 하겠다. 한편 고대 이집트에서 출토된 천은 리그닌에 귀속되는 band는 거의 나타나지 않았으며, hemicellulose에 속하는 band마저 미약하게 나타남으로서, 이천이 화학적으로 순수한 셀룰로스로 구성된 것임을 시사하고 있다(그림3).

한편 水浸古木材의 spectra는 그림4에 나타난 바와 같다. 수침고목재의 IR상의 특징은 1,730cm⁻¹ band의 완전 소멸 내지는 미미한 흔적이 있는 반면, 1,610, 1,460, 1,430, 1,270 및 1,230cm⁻¹에서 peak의 강도가 현저히 증가된다는 점이다. 이것은 수침고목재내의 hemicellulose의 분해(1,730cm⁻¹의 소멸)로 인해 상대적으로 리그닌의 증가에 따라 리그닌에 귀속된 band의 증가 및 hemicellulose의 우선적인 분해에 따라 cellulose가 잔존하게 됨으로써 cellulose에 귀속된 band의 상대적 증가(1,460 및 1,430cm⁻¹)로 해석된다. 수침고목재에서 나타나

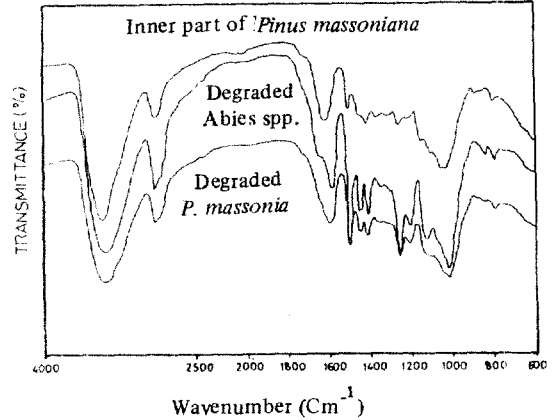


Fig. 4. IR spectra of waterlogged archaeological woods excavated from sea water (*Pinus massoniana*) and from river (*Abies spp.*).

는 또 다른 특징은 부후되지 않은 정상적인 목재(그림1 참조)가 갖는 1,170, 1,110, 1,060 및 1,040cm⁻¹에서의 peak가 사라진 대신 1,050cm⁻¹ 부근에 단지 하나의 shoulder로 나타난다는 점이다. 이것은 부후가 극심한 수침고목재의 최외층부위 시료의 경우 hemicellulose의 손실 뿐만 아니라 cellulose의 非結晶化도 함께 진행됨에 따라 이같은 band의 변화가 일어난 것으로 해석된다(Taniguchi 등 1986). 본 연구에서 나타난 이와같은 특징은 出土古木材를 대상으로 IR spectrum을 측정했던 Kommert와 Pecina(1985) 등의 보고와 일치한다.

그림4에 나타나있는 경주 월정교 apple(degraded *Abies spp.*)에서의 shoulder 및 1,140cm⁻¹의 현저한 peak를 보여주고 있다. 이같은 사실로부터 이곳에서 출토된 목재 역시 신안해저유물선체와 마찬가지로 水浸상태에 오랫동안 놓여있었지만 산안선박재의 그것에 비해 덜 분해되어 있음을 보여주고 있다. 古木材의 경우 그 목재가 놓여진 물리적, 화학적 환경조건이 古木材의 매몰年數보다 목재의 성분에 더 큰 영향을 주는 것으로 알려지고 있다(Bogin 등 1975).

그림4는 또한 신안해저유물선체의 내부에서 채취된 목재의 경우 정상재와 거의 유사한 spectra를 갖고 있으나 1,730cm⁻¹에서 shoulder가 나타나고 있음을 보여주고 있다. IR spectra는

수침고목재라 할지라도 내부에 있는 목재는 약간의 hemicellulose의 분해를 제외하고는 정상재와 그 성분상 큰 차이가 없음을 보여주고 있다.

수침목재에 나타나는 이와같은 IR spectra의 특징은 이들 목재의 화학조성분석결과와 일치하였다(Barbour 1984, Crook 등 1965). 즉 수침고목재중 부후가 극심한 샘플(최외층부위)은 섬유소와 hemicellulose의 급격한 감소를 보인 반면 리그닌은 증가되었으며 주로 연부후균과 해양세균에 의해 분해됨을 보여주었다(Kim 1987). 水浸古木材에서 나타나는 이같은 化學的 변화는 出土古木材에서도 마찬가지로였다 (Fujii 등 1988). 반면 수침고목재의 내부에서 채취된 시료는 극소량의 탄수화물량의 감소를 나타낸 것 이외에는 정상재와 차이를 보이지 않았다.

화학분석결과 水浸古木材는 탄수화물을 우선적으로 공격하는 갈색부후(brown rot decay)와 유사한 것이었다. 그러나 수침목재는 갈색부후목재의 IR spectra와는 약간의 차이를 나타냈다. 즉 Kuo 등(1988)은 FTIR을 사용하여 갈색부후목재를 조사하였던 바 갈색부후가 진행됨에 따라 탄수화물 band인 1,730, 1,425, 1,320, 895 cm^{-1} 감소한 반면 리그닌 band인 1,595, 1,505, 1,460 및 835 cm^{-1} 는 모두 증가하였음을 보고했다. 특히 이들은 895 cm^{-1} 가 갈색부후초기의 진단에 매우 민감한 반응을 보고하였다. 이와는 달리 Gibson과 Kraemer(1986)는 갈색부후초기 진단으로 1,720 cm^{-1} 에서의 band의 변화를 보고하였다.

본 실험결과 Kuo등이 보고한 895 cm^{-1} 에서의 변화와 Gibson과 Kraemer(1986)이 보고한 1,720 cm^{-1} 에서의 band의 변화는 찾아 볼 수 없었다. 이와같은 차이가 Gibson등의 연구에서처럼 부후목재를 시료로 사용하지 않고 부후목재의 운수추출물을 사용한 결과때문인지, 아니면 부후양태의 차이에서 오는 화학조성분의 변화때문인지는 확실하지 않다.

수침목재의 특성을 보다 명확히 알아보고자 FTIR을 사용한 결과는 그림5에 나타난 바와 같다. FTIR-spectra는 종래의 IR과 비교해볼

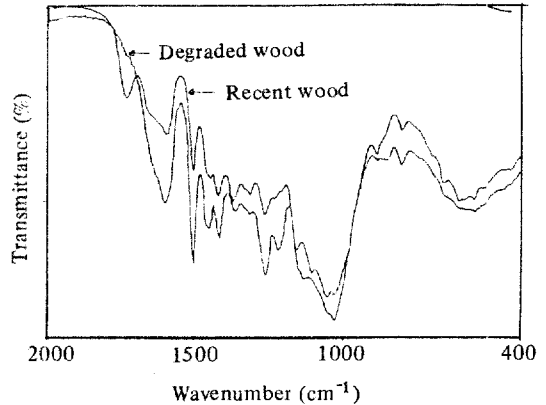


Fig. 5. FTIR of recent wood and heavily degraded archaeological wood of *Pinus massoniana*.

때 peak의 intensity가 극명하게 나타나는 점을 제외한다면 조사대상물질의 성상의 변화의 해석을 어렵게 하는 것을 찾아볼 수 없었다. 다만 FTIR는 1,000~400 cm^{-1} 내에서의 band의 변화가 심하였다. 특히 수침고목재의 경우 860 cm^{-1} 에서 새로운 band의 출현과 667 cm^{-1} 및 617 cm^{-1} 에서의 peak intensity의 저하는 흥미로운 것이었으나, 이것들이 탄수화물계의 분해에 의한 것인지, 리그닌의 변화에 의한 것인지는 더 많은 연구가 필요하다. 특히 多糖類의 分解와 함께 필연적으로 수반되는 리그닌의 화학적변화(Fengel과 Wegener 1984, Hoffmann 등 1982)에 대한 IR상의 연구는 IR기법의 효율적 이용을 위해 더 많은 연구가 필요하리라 본다. 최근 Faix 등(1987)이 FTIR을 사용, 펄프제조에 따른 리그닌의 定性 및 定量分析의 시도는 이런 면에서 관심의 대상이 된다 하겠다.

4. 結 論

수침고목재의 특성을 파악 코자 자외선분광법을 사용하였던 바 古木材는 1,730 cm^{-1} band가 소실 내지는 peak의 intensity의 감소가 나타났으나 lignin에 귀속되는 1,600, 1,500, 1,270 cm^{-1} 에서는 강한 peak를 보여주었으며, 정상재에서 나타나는 1,160, 1,110, 1,060 cm^{-1} band대신 1,050 cm^{-1} 부근에서의 shoulder를 보였다. 화학분석결과 수침목재는 多糖類의 극심

한 분해가 나타났던 바 이같은 특징은 IR spectra에서는 $1,730\text{cm}^{-1}$ 의 소실(hemicellulose의 소실) 및 $1,050\text{cm}^{-1}$ 에서의 새로운 band(cellulose 결정 영역의 분해)의 출현으로 나타났다.

이같은 특징은 FTIR로도 확인할 수 있었다. 이상의 실험 결과 IR은 극미량의 시료(5mg 이하)를 사용하여, 목재의 특성을 파악하는데 매우 효과적임이 나타났으며, 이러한 방법은 sample의 이용이 극히 한정적일 수밖에 없는 고고학분야에서 응용될 수 있음도 또한 보여 주었다.

謝 辭

본연구의 진행을 위해 독일체류의 재정지원을 해준 독일학술교류처(Deutscher Akademische Austausch Dienst DAAD) 및 필자의 체류기간 본연구의 진행을 위해 모든 협조를 아끼지 아니한 München 대학교 목재학연구소 연구원 및 Fengel 교수에 깊은 감사를 드린다. 또한 IR해석에 많은 助言을 해준 Faix 박사(Hamburg 소재 독일 林試 木材化學科) 및 Hoffmann 박사(Bremerhaven 소재 독일 선박박물관)에게도 역시 감사의 뜻을 전하는 바이다.

參考文獻

1. Barbour, J. 1984, The condition and dimensional stabilization of highly deteriorated waterlogged wood, Proc. 2nd. ICOM Waterlogged Wood Working Group Conf. Grenoble 23-37.
2. Borgin, K., N. Parameswaran and W. Liese, 1975, The effect of aging on the ultrastructure of wood, Wood Sci. Technol. 9: 87-98.
3. Crook, F.M., P.F. Nelson and D.W. Sharp, 1965, An examination of ancient Victorian wood, Holzforschung 19: 153-156.
4. Faix, O., R. Patt and O. Beinhoff, 1987, Grundlagen und Anwendung von FTIR-Spektroskopie bei der Herstellung und Analysen von Zellstoffen, Das Papier 41(2): 657-663.
5. Fengel, D. and G. Wegener, 1984, Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
6. Fujii, T., A. Tamai and T. Hiroi, 1988, Cell wall structure of buried wood of Tochinoki (*Aesculus turbinata* Bl.), Mokuzai Gakkaishi 34: 261-265.
7. Gibson, D.G. and R.L. Kraemer, 1985, Early detection of brown rot decay in Douglas-fir and Southern yellow pine by infrared spectrophotometry, Wood Fiber Sci. 17: 522-528.
8. Grattan, D.W. and C. Mathias, 1986, Analysis of waterlogged wood; the value of chemical analysis and other simple methods in evaluating condition, Somerset Levels Paper 12: 6-12.
9. Hergert, H. 1971, Infrared spectra, in K.V. Sarkanen and C.H. Ludwig (eds.) Lignin; occurrences, formation, structure and reactions, Wiley-Intersci., New York, pp.267-297.
10. Hoffmann, P. and N. Parameswaran, 1982, Chemische und ultrastrukturelle Untersuchungen an wassergesättigten Eichenhölzern aus archäologischen Funden, Berliner Beiträge Archäometrie 7: 273-285.
11. Hoffmann, P., R.-D. Peek, J. Puls and E. Schwabe 1986, Das Holz der Archäologen, Holz R.W. 44: 241-247.
12. Kim, Y.S., 1987, Micromorphological and chemical changes of archaeological woods from wrecked ship's timbers, Intern. Res. Group Wood Preservation Document IRG/WP/4136.
13. Kolboe, S. and O. Ellefsen, 1962, Infrared investigations of lignin, a discussion of some recent results, Tappi 45(2): 163-166.
14. Kommert, R. and H. Pecina, 1985, Die Anwendung der Infrarotspektroskopie zur Untersuchung von Holzfundee - Möglichkeiten und Beispiele, Zfa. z. Archäol. 19: 115-126.

15. Kuo, M.I., J.F. McClelland, S. Luo, P.-L. Chien, R.D. Walker and C.-Y. Hse, 1988, Applications of infrared photocoustic spectroscopy for wood samples, *Wood Fiber Sci.* 20: 132-145.
16. Liang, C.Y., K.H. Bassett, E.A. McGinnes and R.H. Marchessault, 1960, An infrared spectra of crystalline polysaccharide VII. Thin wood sections, *Tappi* 48(9): 520-532.
17. Mitchell, A.J., A.J. Watson and H.G. Higgins, 1965, An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*, *Tappi* 48(9): 520-531.
18. Sarkanen, K.V., H.-M. Chang and G.G. Allan, 1967, Species variation in lignins II. Conifer lignins, *Tappi* 50(12): 583-587.
19. Takahashi, M. and K. Nishimoto, 1967, Studies on the mechanism of wood decay (2), Changes in infrared spectra of Buna and Sugiwood, *Wood Res. No.* 42: 1-12.
20. Taniguchi, T., K. Okamura, H. Harade and K. Nakato, 1986, Accessibility and density of cell walls of unearthed buried woods, *Mokuzai Gakkaishi* 32: 738-743.