

# 新安 海底 古代船의 科學的 保存處理(VII)

崔光南, 金益株, 鄭兩好

## 目 次

I. 赤外線(IR) 分光法을 利用한 水浸木材의 性狀變化 深知	4. 結 論
1. 序 論	II. 屈折率을 이용한 P.E.G의 濃度 測定
2. 材料 및 方法	1. 實 驗
3. 缺課 및 考察	2. 缺課 및 考察

## I. 赤外線 分光法을 利用한 水浸木材의 性狀變化 深知.

### 1. 緒 論

水浸古木材의 保存處理를 위해서는 먼저 목재가 어떠한 狀態에 있는가를 分析하여야 한다. 수침목재의 상태진단에는 最大含水率, 比重 또는 重量減少率을 측정하는 方法이 一般적으로 사용된다. 또한 목재를 구성하는 成分의 特性을 파악하기 위하여 化學的인 分析을 하기도 하나, 이는 方法이 복잡하고 시간을 소 요하며 무엇보다도 상당량 의 시료를 필요로 하므로 遺物이 小量일 경우에는 상 대적으로 큰 손상을 초래하게 되는 것이다.

따라서 本연구의 목적은 가능한 한 유물에 손상을 가하지 않는 범위에서 이 최소량 의 試料를 利用하여 목재의 狀態를 진단하고자 하는데 있다.

적외선 분광분석법(Infrared Spectrophotometry, 이하 IR로 略함)은 有機物質 의 化學的 構造分析에 효과적 인 方法으로 많은 高分子物質의 定性 및 定量分析 을 위하여 널리 使用되고 있다. 뿐만 아니라 IR은 자외선 흡수분광법(Ultraviolet Spectroscopy : UV), 핵자기 공명흡수법(Nuclear Magnetic resonance spectroscopy : NMR)등의 機器分析에서와는 달리 固體의 시료를 직접 使用할 수 있다는 장점이 있다.

목재자체(Solid wood)를 시료로 하는, 즉 고체시료를 사용한 IR분석을 할 경우, Opacity와 그에 따른 빛의 散亂, 시료의 noise signal이 낮아서 吸收 band가 不明瞭한 점등의 문제점이 발생한다. 그럼에도 불구하고 1950년대 cellulose 化學분야에 IR이 도입된 이후 분자구조 변화의 파악을 통한 木材腐朽 mechanism의 규명(Takahashi & Nishimoto, 1967)등에 IR분석이 사용되어 왔다.

본연구에서는 지금까지 일반적으로 사용되고 있는 IR을 이용하여 水浸木材의 性狀에 대한 고찰을 하였던 바, 그 결과를 소개하고자 한다.

## 2. 材料 및 方法

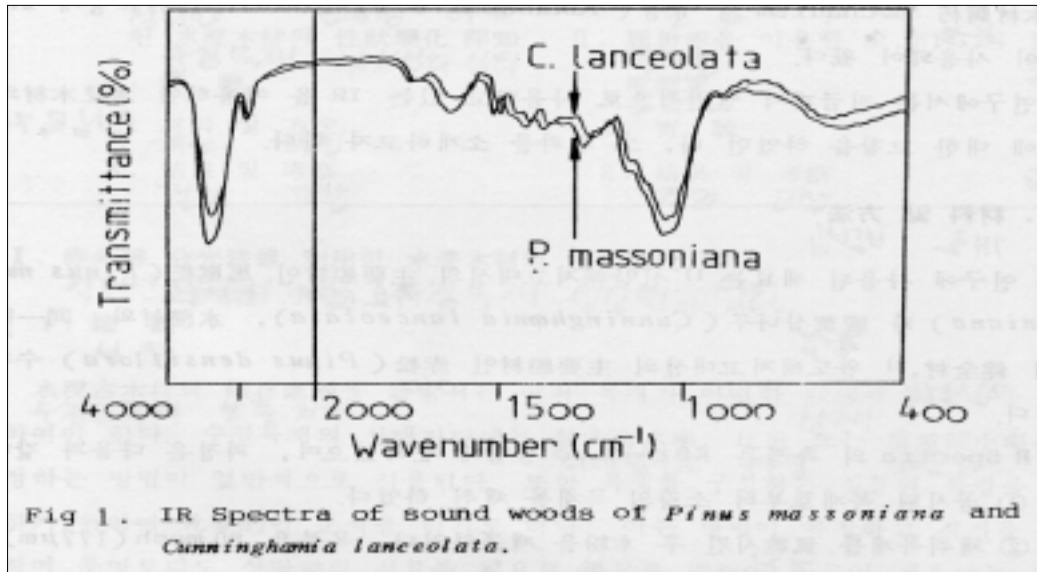
본 연구에 사용된 재료는 1)신안해저고대선의 主要船材인 馬尾松(Pinus massoniana)와 廣葉삼나무(Cunninghamia lanceolata), 水浸材와 同一樹種의 健全材, 2) 완도해저고대선의 主要船材인 赤松(Pinus densiflora)수침재이다.

IR Spectra의 측정은 KBr-disc방법에 준하였으며, 과정은 다음과 같다.

- ① 공시된 목재로부터 소량의 목재를 채취하였다.
- ② 채취목재를 氣乾시킨 후 木粉을 제조하였다. 목분은 80mesh(177 $\mu$ m)를 통과하는 크기만을 精選하였다.
- ③ 0.3~0.5g 정도의 정선목분을 ethanol과 cyclohexane혼합액(용적비 1:2) 200 ml로 6시간 抽出하였다.
- ④ 추출시료를 65 $^{\circ}$ C에서 8~10시간 건조한후 IR분석 전까지 황산으로 채워진 데시케이터에 보관하였다.
- ⑤ 목분 1mg을 데시케이터내에 보관중이던 分光機用 KBr 200mg과 Ball miller로 5분간 혼합하였다.
- ⑥ 혼합물을 200kg / cm<sup>2</sup>의 압력으로 10분간 압축하여 두께 0.3~0.6mm, 직경 1 cm의 disc를 얻었다.
- ⑦ 얻어진 disc를 SAIMADZU IR Spectrophotometer, IR - 435를 사용하여 파장 4,000 ~ 400cm<sup>-1</sup>에서 IR Spectra를 측정하였다.

## 3. 結果 및 考察

신안선재의 대표수종인 마미송과 광엽삼나무 건전재에 대한 IR Spectra는 Fig. 1에, 목재의 대표적인 赤外線吸收 固有振動數는 表1에 제시하였다.



침엽수재(건전재)가 IR Spectra상에 나타내는 흡수밴드는 3,300, 2,900, 1,730, 1,600, 1,500, 1,460, 1,425, 1,370, 1,320, 1,270, 1,230, 1,160, 1,060, 1,030 $\text{cm}^{-1}$ 등 이었다. 이 흡수 band중 cellulose 및 hemicellulose에 관련된 波數는 1,730, 1,460, 1,425, 1,370, 1,320, 1,160, 1,030 및 890 $\text{cm}^{-1}$ 등이며, Lignin에 관련된 것은 1,600, 1,500,\*,1,270, 1,230, 810 $\text{cm}^{-1}$ 등이다(Kuo 등 1988).

참고로, 활엽수재의 IR Spectra상의 특징은, 침엽수재에 비하여 상대적으로 Lignin의 量이적고 (1,500 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 감소), Lignin의 구성이 침엽수재와는 달리 Syringyl과 guaiacyl의 共重合體로 되었다는 점에서 침엽수재와 다르다. 그것은 Lignin에 귀속된 1,500 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 intensity가 감소하는 반면, 1,230 $\text{cm}^{-1}$ 에서는 침엽수재에 비해 현격한 증가를 보이며, 침엽수재에서 나타나는 1,270 $\text{cm}^{-1}$ 은 나타나지 않는다는 점이다.(Kim, Y. S. 1988).

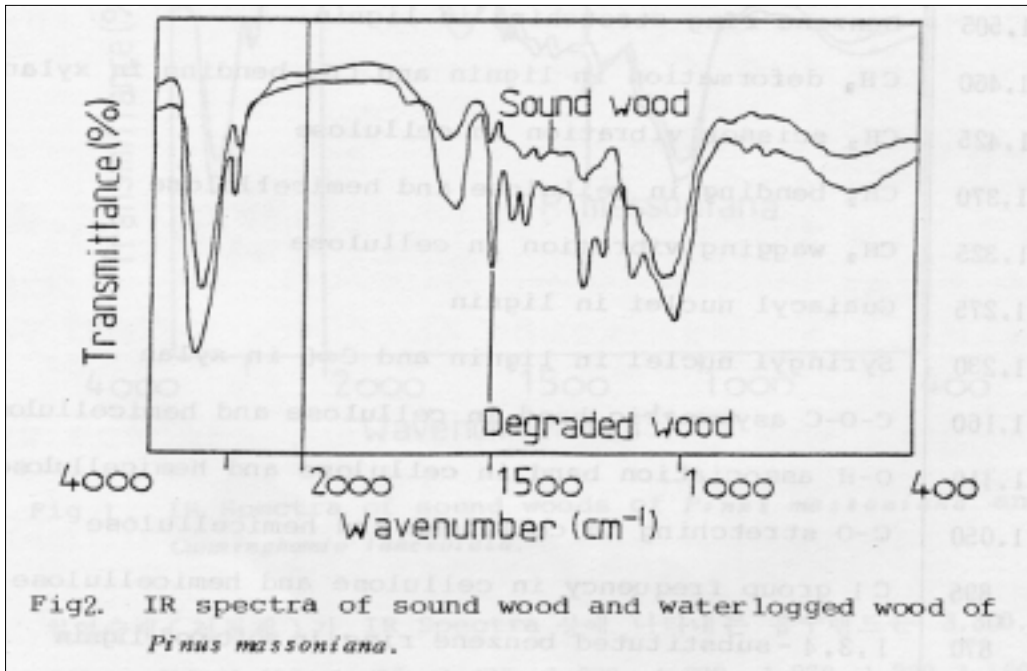
Fig 2는 마미송 水浸木과 健全材의 Spectra를 비교한 것이다.

마미송의 IR상 특징은 1,730 $\text{cm}^{-1}$  band가 완전히 소멸하였으며, 1,610, 1,505, 1,420, 1,270 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak가 강하게 나타났으나 1,460, 1,230 $\text{cm}^{-1}$  band는 크게 변화하지 않았다.

Table 1. Assignment of bands in the infrared spectrum of wood.\*

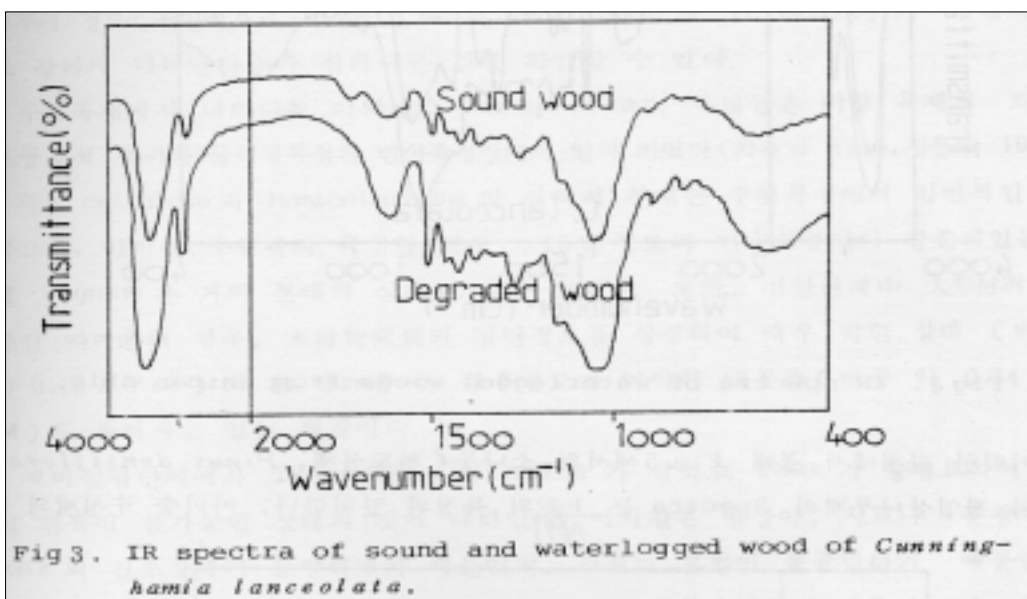
Frequency		Assignment
1	3,300	Bonded O-H stretching
2	2,900	C=O stretching
3	1,730	C=O stretching in xylan
4	1,660	Keto-carbonyl conjugated with benzene ring
5	1,600	Benzene ring stretching in lignin
6	1,505	Benzene ring stretching in lignin
7	1,460	CH <sub>2</sub> deformation in lignin and CH <sub>2</sub> bending in xylan
8	1,425	CH <sub>2</sub> scissor vibration in cellulose
9	1,370	CH <sub>2</sub> bending in cellulose and hemicellulose
10	1,325	CH <sub>2</sub> 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	C1 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. (1988).



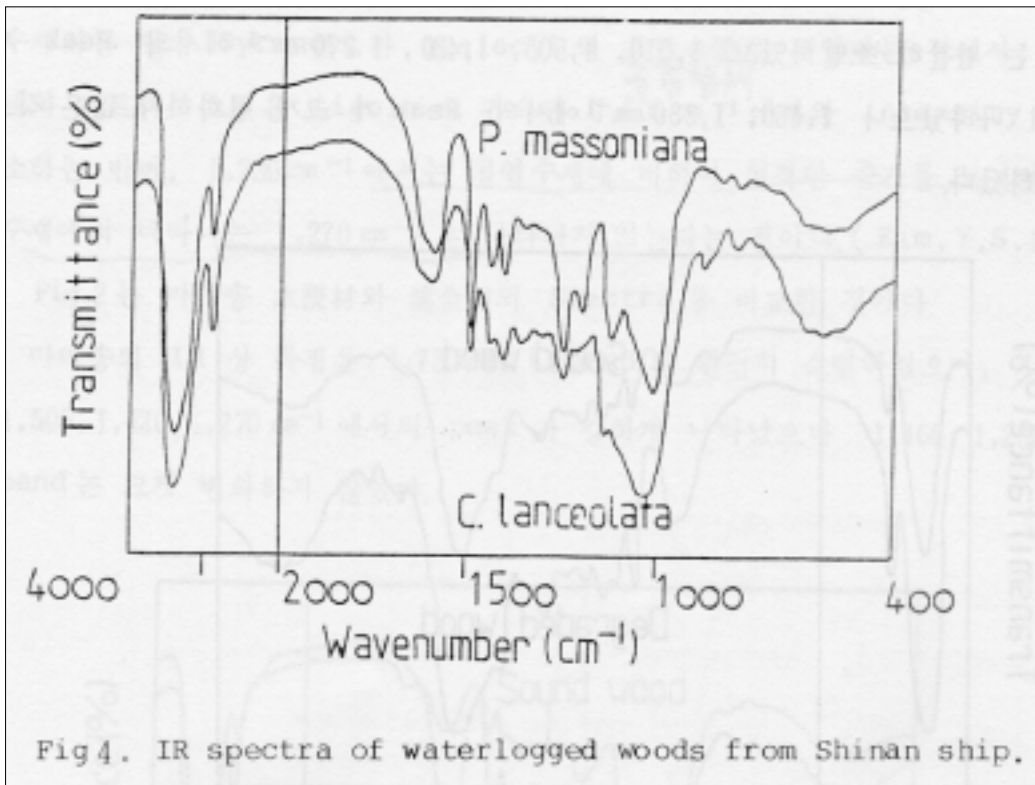
이것은 수침목재내의 hemicellulose의 분해( $1,730\text{cm}^{-1}$ 의 소멸)로 인한 상대적인 Lignin의 증가가 Lignin에 귀속된 band를 증가시켰으며, hemicellulose의 우선적인 분해에 따라 cellulose 또한 상대적으로 증가한 것( $1,460$  및  $1,430\text{cm}^{-1}$ )으로 해석할 수 있다.

Fig. 3은 광엽삼나무재의 IR Spectra로써, 마미송에서와 같이  $1,730\text{cm}^{-1}$  band는 완전히 소멸하였고  $1,610$ ,  $1,505$ ,  $1,420$ ,  $1,270\text{cm}^{-1}$ 에서의 Peak가 강하게 나타났으나  $1,460$ ,  $1,230\text{cm}^{-1}$ 에서의 Peak가 크게 변화하지 않은 것으로 나타났다.

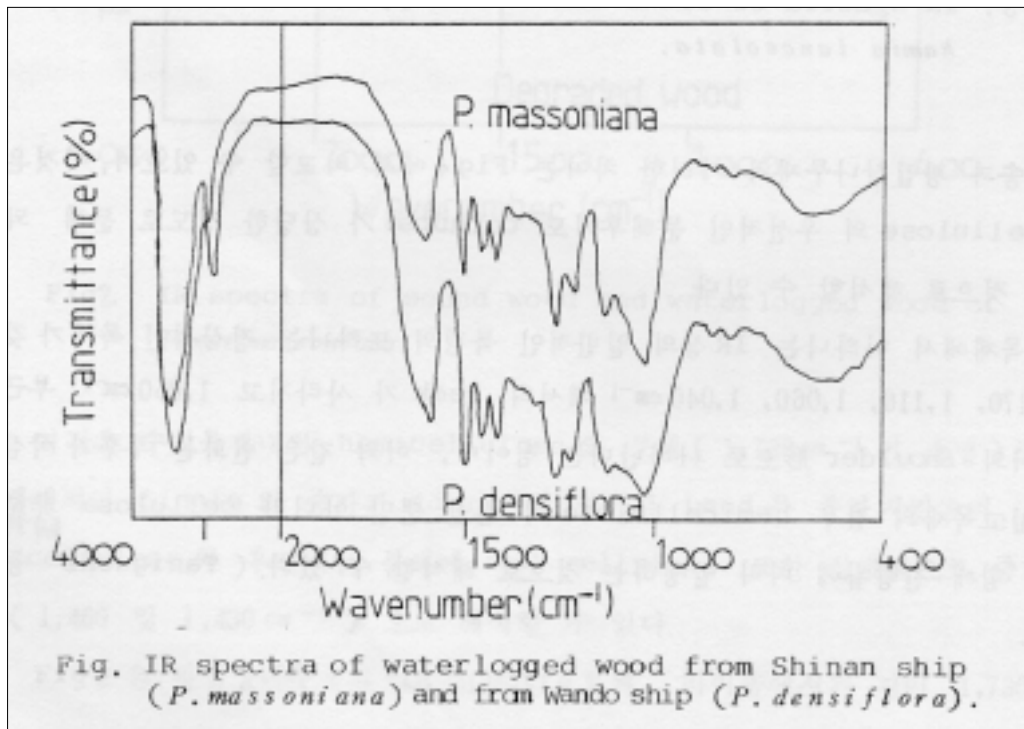


마미송과 공엽삼나무재의 이러한 차이는 Fig. 4에서 비교할 수 있으며, 이것은 hemicellulose의 우선적인 분해후에도 cellulose가 상당한 정도로 분해 되었다는 것으로 해석할 수 있다.

수침목재에서 나타나는 IR상의 일반적인 특징의 또 하나는 정상적인 목재가 갖는 1,170, 1,110, 1,060, 1,040 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 Peak가 사라지고 1,050 $\text{cm}^{-1}$  부근에 하나의 Shoulder 形으로 나타난다는 점이며, 이와 같은 변화는 부후가 극심한 수침고목재의 경우 hemicellulose의 손실뿐만 아니라 cellulose 非結晶化도 함께 진행됨에 따라 발생하는 것으로 해석할 수 있다. (Taniguchi등 1986).



이러한 관점에서 볼 때 Fig. 5에서의 소나무(완도선재, *Pinus densiflora*)재와 광엽삼나무재의 Spectra는 上記의 특징과 일치하나, 마미송 수침재의 경우 1,160  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 Peak가 잔존하여 있어 부후의 진행정도를 파악할 수 있게 한다.



또한 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 완도선재인 赤松은 신안선재인 馬尾松에 비하여 부후의 정도(전반적으로 Lignin에 귀속되는 band의 intensity가 상대적으로 강하게 나타난다)가 심하다는 것을 확인할 수 있다.

수침목재에서 나타나는 이와같은 IR spectra의 특징들은 이들 목재의 화학 조성분석 결과와 물리적 특성의 변화 측정 결과와 일치 하였다(최광남 1983, 김윤수 1987).

즉, cellulose와 hemicellulose의 선택적 분해는 수침목재에서 일반적인 현상으로, 마미송 수침재의 급심한 경우, 15%정도의 탄수화물만이 잔존해 있는 반면 Lignin은 거의 본래의 상태로 남아 있었다. 또한, 신안선재中 大形材의 主種인 마미송의 경우, 木材實質量의 절반정도를 상실하여 매우 약한 상태(비중 약 0.18g / cm<sup>3</sup>)의 數 3cm층이, 부후정도가 미약한 내부층(비중 약 0.34g / cm<sup>3</sup>)을 둘러싸고 있는 형상이다.

예비실험단계에서 IR spectra의 noise가 심하고 Peak가 불명료하여 거의 판독이 불가능한 상태의 것이 나타났다. 이와 같은 현상이, 시료나 분광기용 KBr의 건조상태가 불량하였기 때문인지, 시료의 혼합이 불균일하기 때문인지 또는 목재시료내에 잔존할 가능성이 있는 無機침착물(해저의 이물질 또는 金屬鹽)에 의한 것인지는 분명하지 않다. 그러나, 시료의 혼합비율, disc의 두께를 조정하고 시료, KBr, milling capsule등의 건조상태를 유지시킴으로써 이와같은 문제를 어느정도 극복할 수 있었다.

최근에 FTIR(fourier transform infrared)이 개발되어 solid wood를 시료로 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. FTIR을 사용한 수침목재 정상탐지에 관한 연구에서, 일반 IR에서는 불명료하여 확인할 수 없었던  $1,000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 에서의 band의 변화가 명료하게 나타난다고 하였다(金 1988).

#### 4. 結 論

赤外線分光法을 사용한 水浸古木材의 性狀變化 測定結果, 수침재는  $1,730\text{cm}^{-1}$  band의 소멸 내지는 극단적인 감소가 나타났으며,  $1,600, 1,500, 1,270\text{cm}^{-1}$ 등에서 는 Peak의 intensity가 강함을 보여 주었고 정상재에서 볼 수 있는  $1,160, 1,110, 1,060\text{cm}^{-1}$  band는 소멸하거나 감소하고,  $1,050\text{cm}^{-1}$  부근에서의 shoulder形을 나타 내는 것이 일반적이었다.

이상의 실험결과 시료의 채취에 제한성이 큰 考古木材의 分析에 IR의 적용은 미량(1g이하)의 시료로 효과적 결과를 얻을 수 있음을 보여 주었다.

\* Fig. 1 ~ Fig. 5까지는 記述을 위하여 drawing 하였으므로 정밀한 관찰을 위하여 71%로 축소한 대표적인 原 chart들을 글 맨 뒤에 수록하였다.

IR chart 설명

Fig6. Degraded *P. massoniana*

Fig7. Sound "

Fig8. Degraded *C. lanceolata*

Fig9. Sound "

Fig10. Degraded *P. densiflora*.



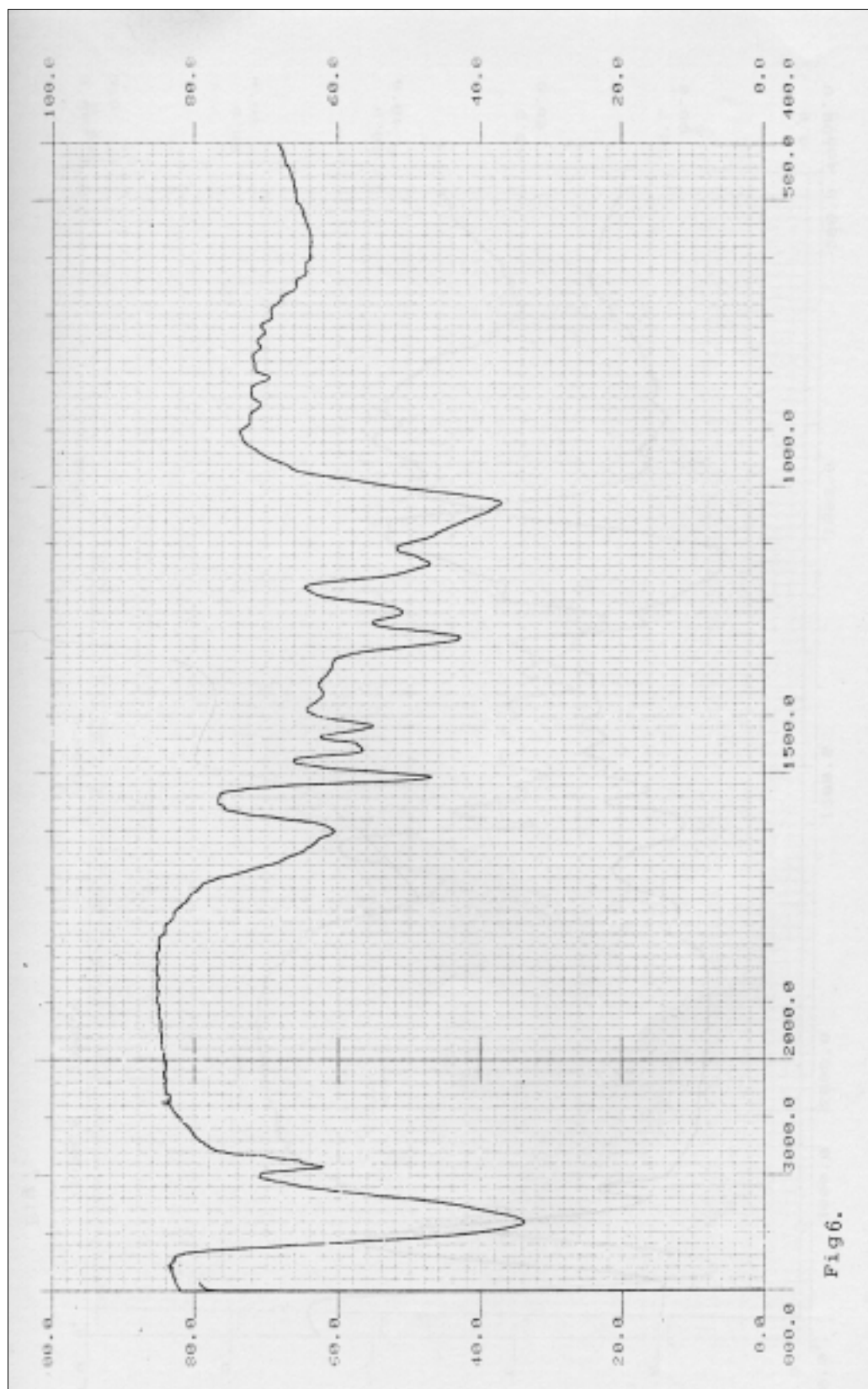


Fig6.

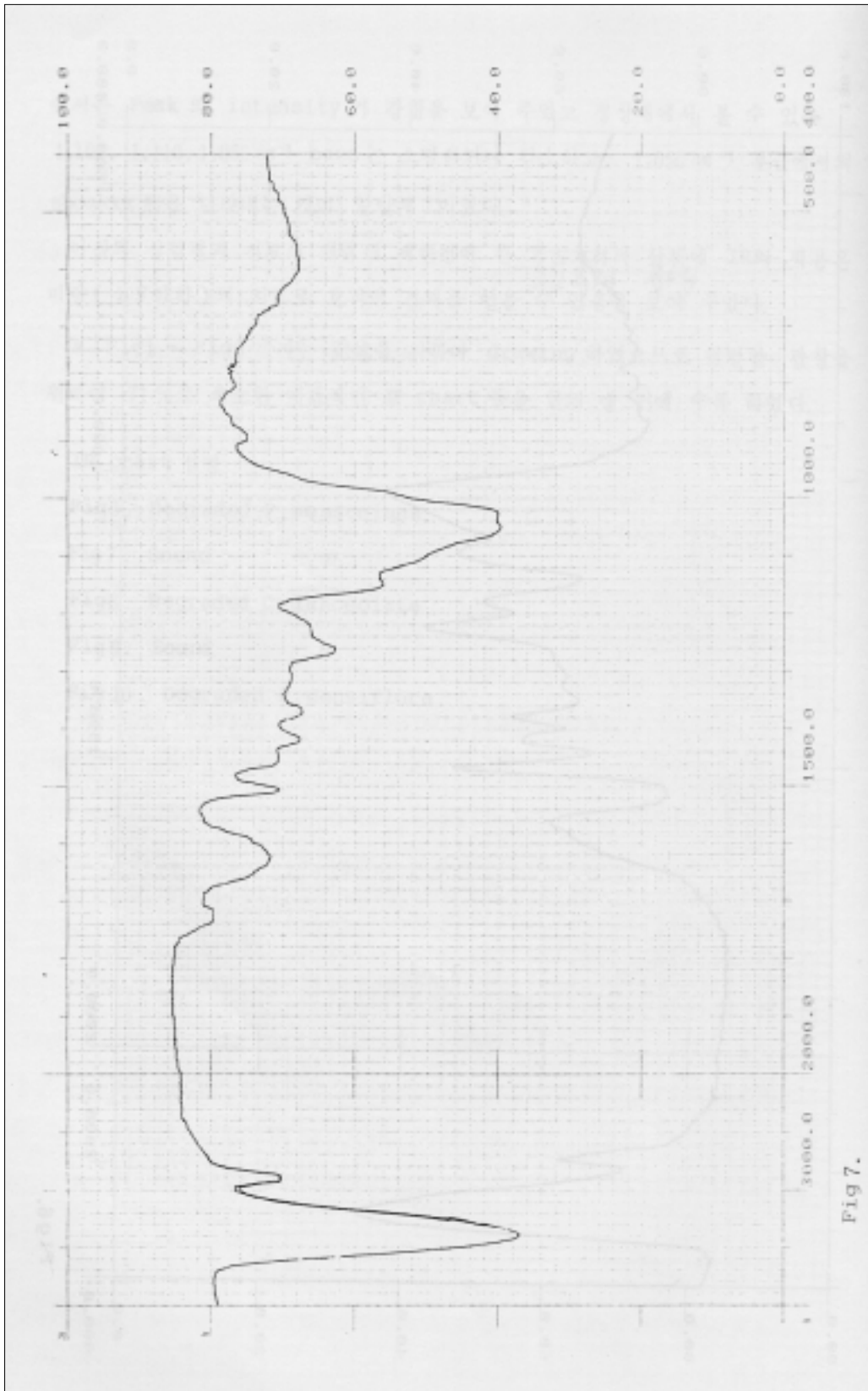


Fig 7.

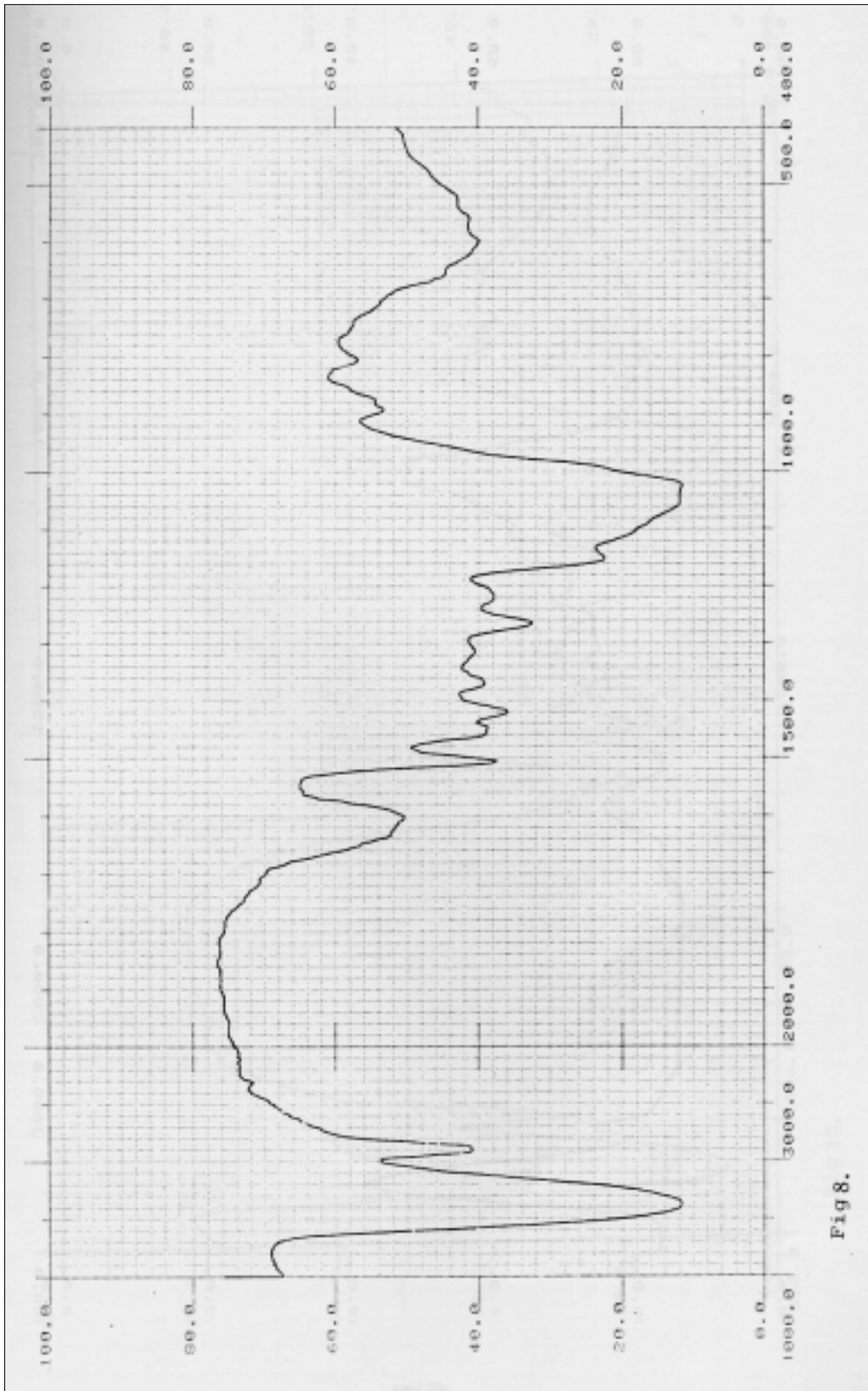


Fig 8.



Fig 9.

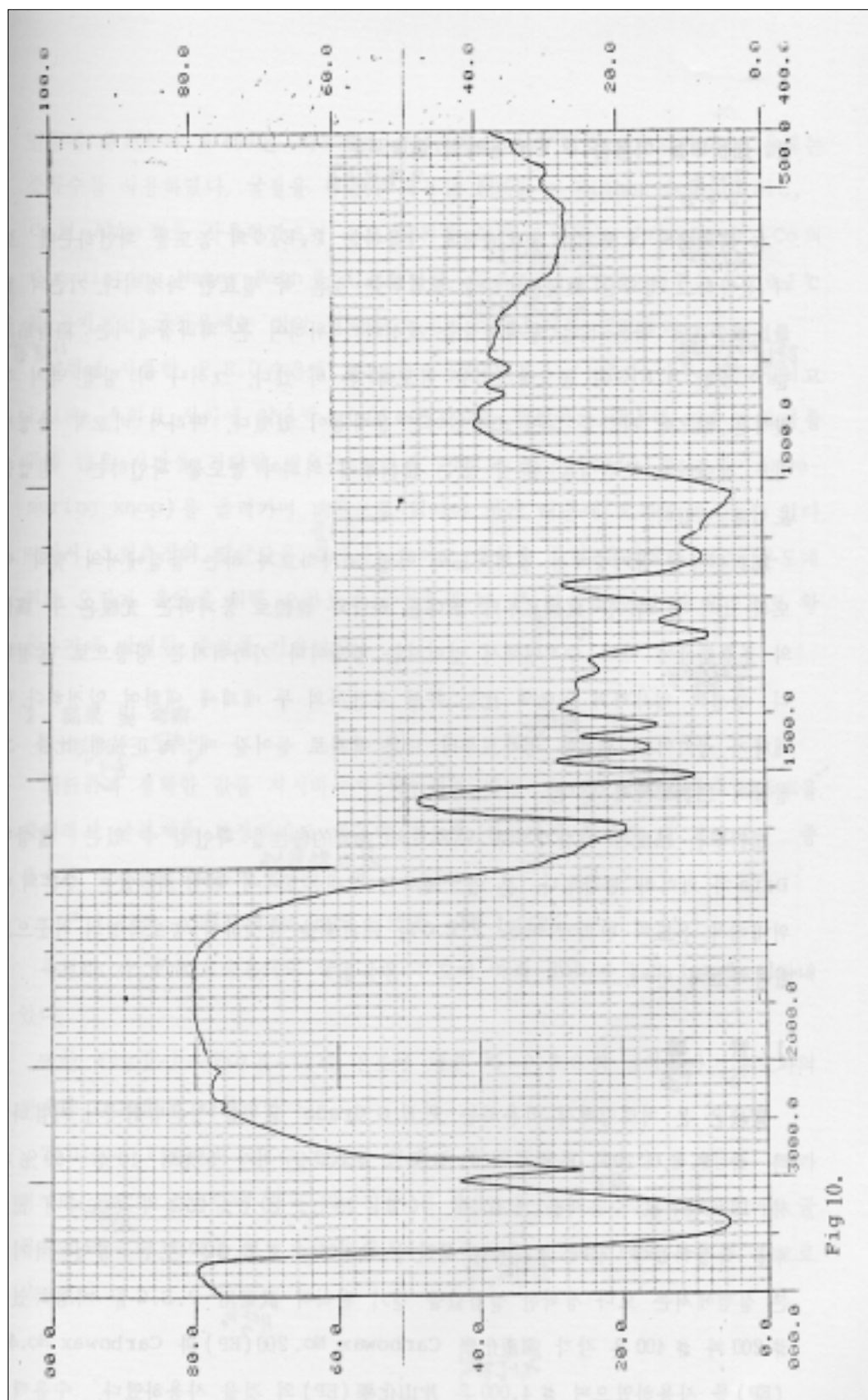


Fig 10.

## II. 屈折率을 이용한 P. E. G용액의 濃度測定

本 處理場의 木浸木材 硬化處理에 사용하는 P. E. G의 농도를 확인하는데 보다 신속하고 정확한 濃度測定法을 도입하는 것은 꼭 필요한 과정이다. 기존의 重量比減少法에 따른 많은 문제점들을 개선하기 위하여 본 처리장에서는 相對 粘度를 이용한 P. E. G의 농도측정법을 시도해 본바 있다. 그러나 이 방법 역시 객관성은 있으나 시간을 많이 소비한다는 문제점이 있었다. 따라서 비교적 측정방법도 간단하고 보관성을 줄 수 있는 屈折率에 의하여 농도를 확인하는 방법을 도입해 보았다.

屈折率이란 공기중에서 빛의 속도와 어떤 조사하고자 하는 물질에서의 빛의 속도의 比이다. 즉 한 媒體로부터 또 다른 하나의 媒體로 통과하는 光線은 두 媒體의 光學特性에 따라 수직면에서 멀어지는 방향이나 가까워지는 방향으로 굴절된다. 광선의 입사각의 正弦의 比는 특정 조건하의 두 매체에 대하여 일정하다. 한 매체가 공기이고 광선이 공기로부터 다른 매체로 들어갈 때 두 正弦의 比를 그 물질의 屈折率이라 한다.

屈折率은 粘度와 마찬가지로 P.E.G의 物理的特性을 확인할 수 있는 훌륭한 Data가 되리라 생각한다. 본 연구에서는 실내온도에서 변할 수 있는 수온의 범위내에서 온도의 변화에 따른 P.E.G의 屈折率을 측정하여 농도측정의 기준으로 활용하고자 한다.

### 1. 實 驗

實驗은 본 처리장에서 이용하는 P.E.G Grade 모두를 상온범위에서 시험하였다. 즉 P.E.G 200, P.E.G 400, P.E.G 4,000을 각각 5%와 10%~60%까지 10% 단위로 수용액을 제조하여 10℃, 15℃, 20℃, 25℃의 온도에서 屈折率을 측정하였다. 실제 水浸木材 처리시 사용하는 P.E.G는 모두 공업용이지만 본 실험에서는 보다 정확한 실험값을 얻기 위하여 試藥用 P.E.G를 사용하였다. #200과 #400은 각각 國產化學 Carbowax No. 200(EP)과 Carbowax No. 400(EP)를 사용하였으며 #4,000은 片山化學(EP)의 것을 사용하였다. 수용액을 만들 때 #200과 #400은 V/V%로 #4,000은 W/V%로 제조하였으며 용매는 증류수를 사용하였다. 굴절을 측정에 이용한 屈折計는 Fisher Scientific, Co의 Abbe形을 사용하였으며 온도 유지를 위한 恒溫槽는 Jeio Tech, Co의 Circulating Water Bath를 이용하였다. 항온조의 온도오차범위는  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 로 유지되어 굴절율에는 거의 영향을 미치지 않았으리라 생각한다.

실험에 사용한 P.E.G 수용액 量은 한방울(약 0.1ml)로서 아주 적은 양이고 Prism A와 B 사이에 얇은막(0.05mm)을 형성하기 때문에 항온의 유지를 위해 많

은 시간을 기다릴 필요는 없었다. 그리고 눈금(Scale)을 손잡이(measuring knob)를 돌려가며 肉眼으로 읽어야 하기 때문에 오차가 생길 수 있다. 따라서 3회 측정의 평균값을 취했다. 그리고 실험중 특히 유의했던 점은 온도에 의한 오차가 육안에 의한 오차보다 굴절율에 더 큰 영향을 미칠 수 있으므로 항온유지에 각별한 주의를 기울였다.

## 2. 結果 및 考察

屈折計가 정확한 값을 지시하는지 확인하는 방법으로 20℃의 증류수 屈折率을 측정해서 굴절계를 보정하기도 하는데 참고로 실험자가 이용한 각 온도에서 증류수의 굴절율은 다음과 같다.

$$nD^{10} 1.3338, nD^{15} 1.3334, nD^{20} 1.3330, nD^{25} 1.3325$$

측정한 각 P.E.G 수용액의 굴절율은 온도에 따라 Table 1, 2, 3, 4에 나타내었다.

또한 Fig II-1 ~ II-12에 온도에 따른 각 P.E.G의 굴절율과 농도와의 관계를 graph로 나타내었다.

Table과 Fig에서 볼 수 있듯이 P.E.G의 屈折率은 濃度가 증가함에 따라 커지며 溫度가 증가함에 따라 작아짐을 볼 수 있다. 그리고 각각 농도에 따라 굴절율이 뚜렷한 차이를 보임으로서 추후 농도측정에 이용하기에도 유용할 것으로 사료된다.

Table 1. The refractive index of aqueous solution of polyethylene glycol at 10 °C

PEG solution (%)	PEG 200 nD <sup>10</sup>	PEG 400 nD <sup>10</sup>	PEG 4,000 nD <sup>10</sup>
5	1.3408	1.3405	1.3410
10	1.3475	1.3495	1.3480
20	1.3618	1.3664	1.3635
30	1.3771	1.3842	1.3794
40	1.3927	1.3954	1.3956
50	1.4066	1.4125	1.4112
60	1.4210	1.4277	1.4257

Table 2. The refractive index of aqueous solution of polyethylene glycol at 15 °C

PEG solution (%)	PEG 200 nD <sup>15</sup>	PEG 400 nD <sup>15</sup>	PEG 4,000 nD <sup>15</sup>
5	1.3405	1.3404	1.3401
10	1.3469	1.3475	1.3490
20	1.3613	1.3628	1.3657
30	1.3764	1.3785	1.3833
40	1.3915	1.3945	1.3943
50	1.4059	1.4102	1.4110
60	1.4197	1.4250	1.4270



Table 3. The refractive index of aqueous solution of polyethylene glycol at 20 °C

PEG solution (%)	PEG 200 nD <sup>20</sup>	PEG 400 nD <sup>20</sup>	PEG 4,000 nD <sup>20</sup>
5	1.3401	1.3401	1.3398
10	1.3462	1.3472	1.3483
20	1.3604	1.3622	1.3650
30	1.3754	1.3780	1.3826
40	1.3900	1.3937	1.3940
50	1.4043	1.4090	1.4104
60	1.4180	1.4235	1.4256

Table 4. The refractive index of aqueous solution of polyethylene glycol at 25 °C

PEG solution (%)	PEG 200 nD <sup>25</sup>	PEG 400 nD <sup>25</sup>	PEG 4,000 nD <sup>25</sup>
5	1.3395	1.3395	1.3393
10	1.3459	1.3464	1.3476
20	1.3597	1.3613	1.3642
30	1.3748	1.3769	1.3819
40	1.3892	1.3922	1.3937
50	1.4033	1.4074	1.4110
60	1.4170	1.4213	1.4247

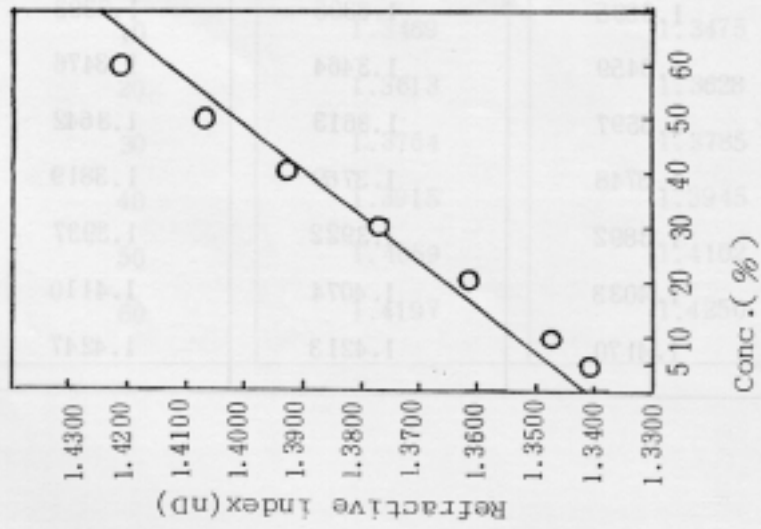


Fig II-1 The refractive index of aqueous solution of PEG 200 at 10 °C (slope = 0.00118)

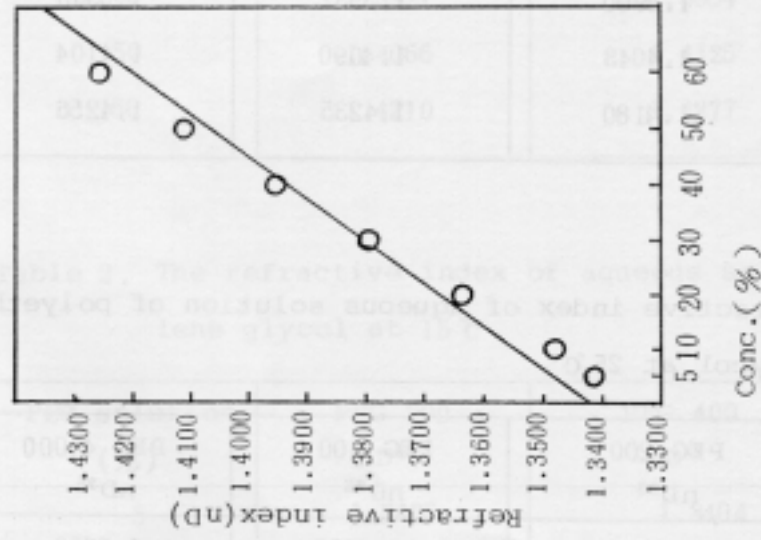


Fig II-2 The refractive index of aqueous solution of PEG 400 at 10 °C (slope = 0.0013)

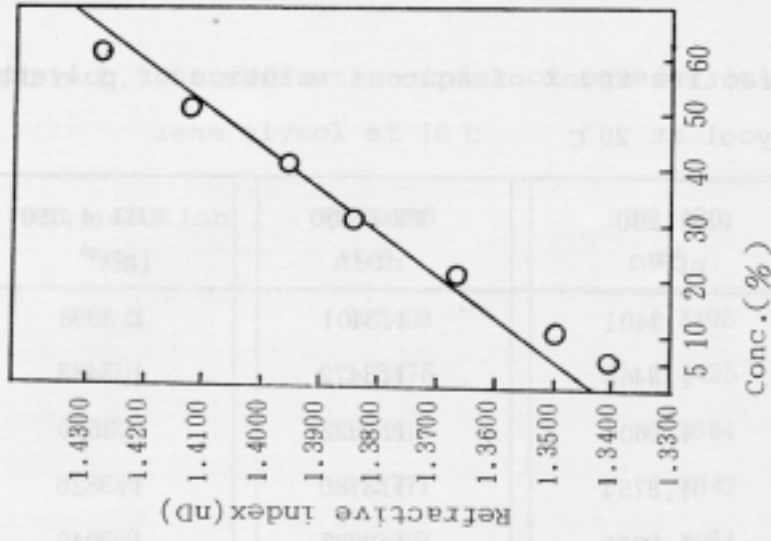


Fig II-3 The refractive index of aqueous solution of PEG 4,000 at 10 °C (slope = 0.0013)

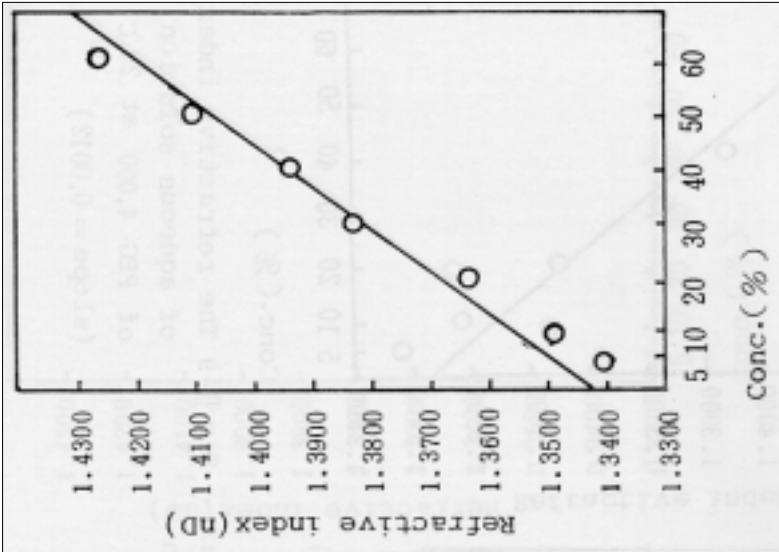


Fig II-4 The refractive index of aqueous solution of PEG 200 at 15°C (slope = 0.0012)

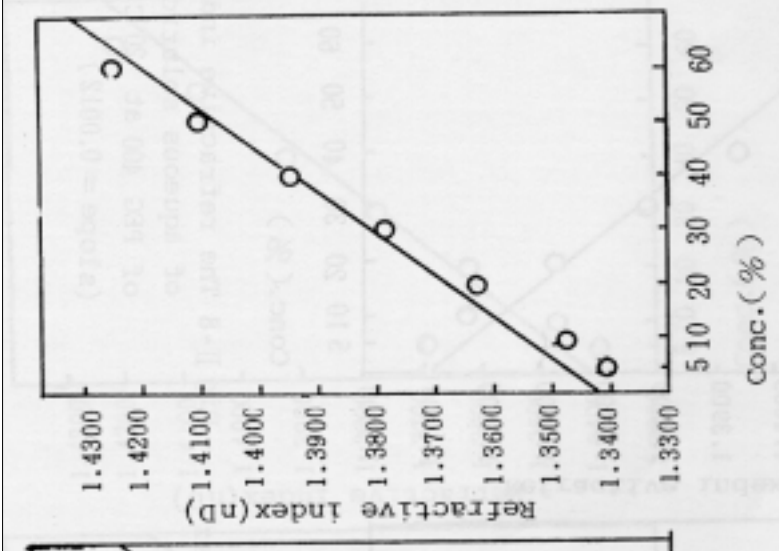


Fig II-5 The refractive index of aqueous solution of PEG 400 at 15°C (slope = 0.0013)

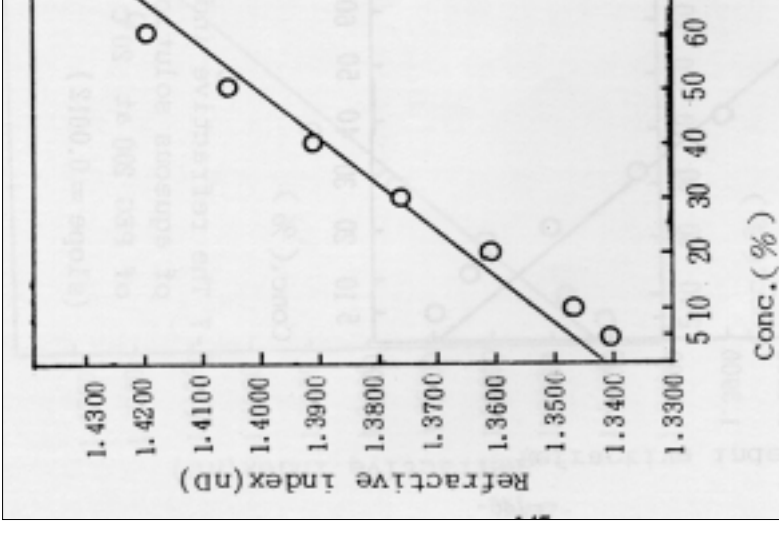


Fig II-6 The refractive index of aqueous solution of PEG 4,000 at 15°C (slope = 0.0013)

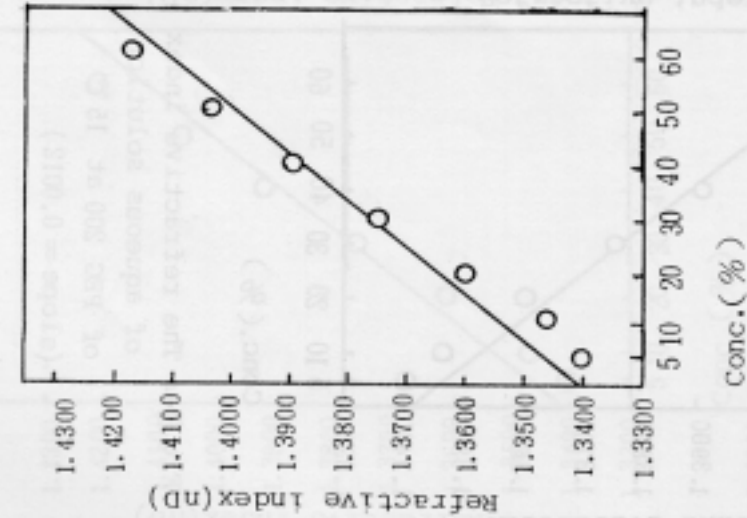


Fig II-7 The refractive index of aqueous solution of PEG 200 at 20 °C (slope = 0.0012)

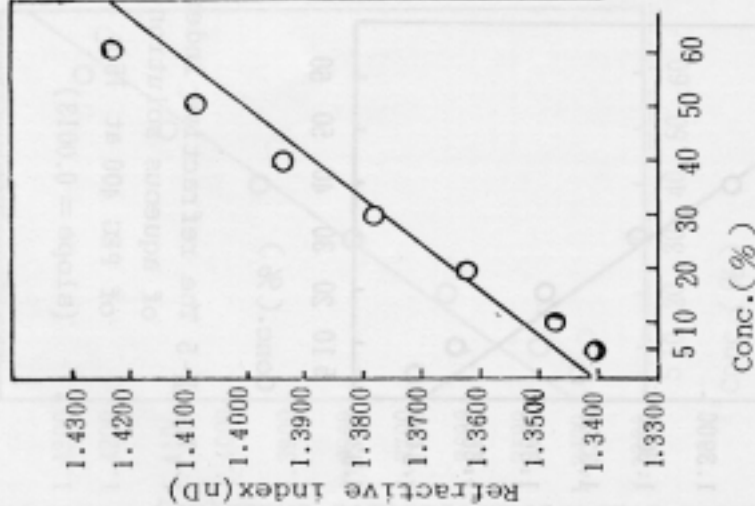


Fig II-8 The refractive index of aqueous solution of PEG 400 at 20 °C (slope = 0.0012)

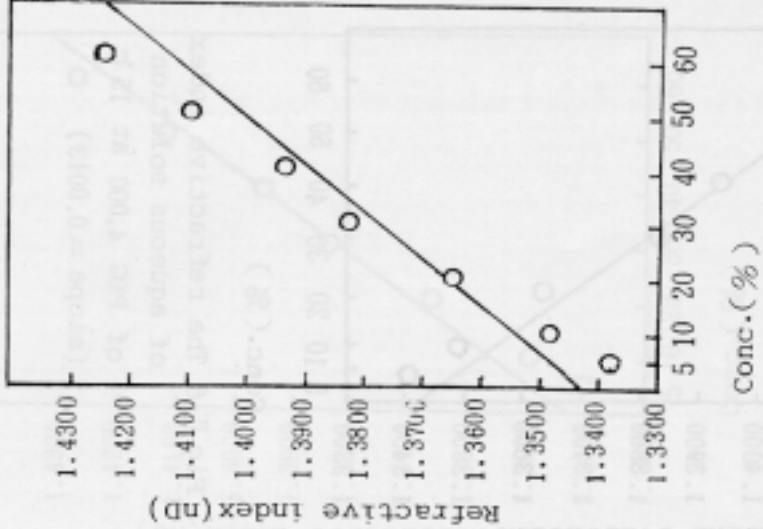


Fig II-9 The refractive index of aqueous solution of PEG 4,000 at 20 °C (slope = 0.0012)

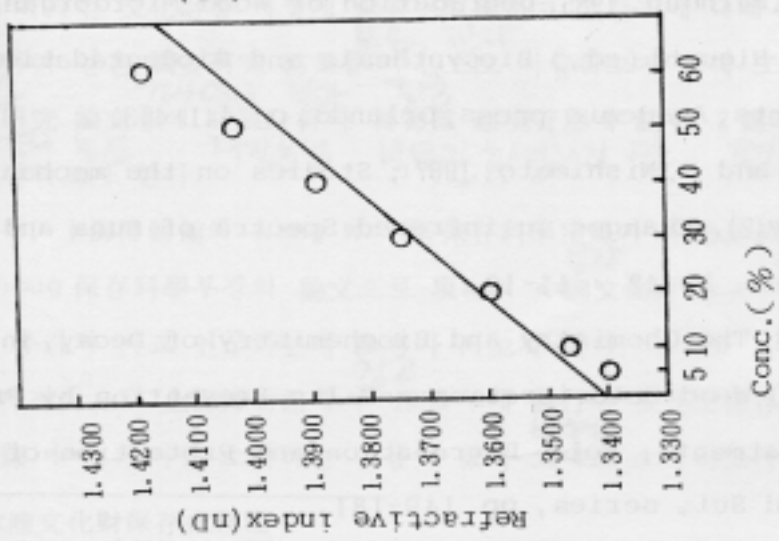


Fig II-10 The refractive index of aqueous solution of PEG 200 at 25°C (slope = 0.0011)

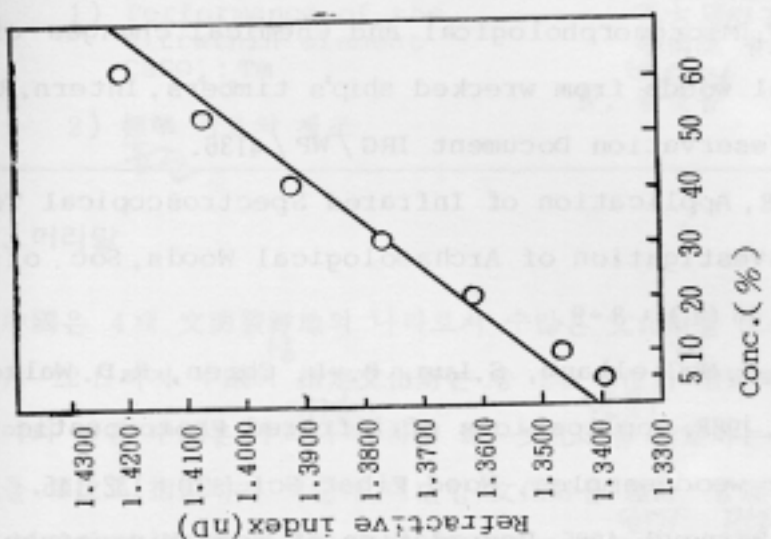


Fig II-11 The refractive index of aqueous solution of PEG 400 at 25°C (slope = 0.0012)

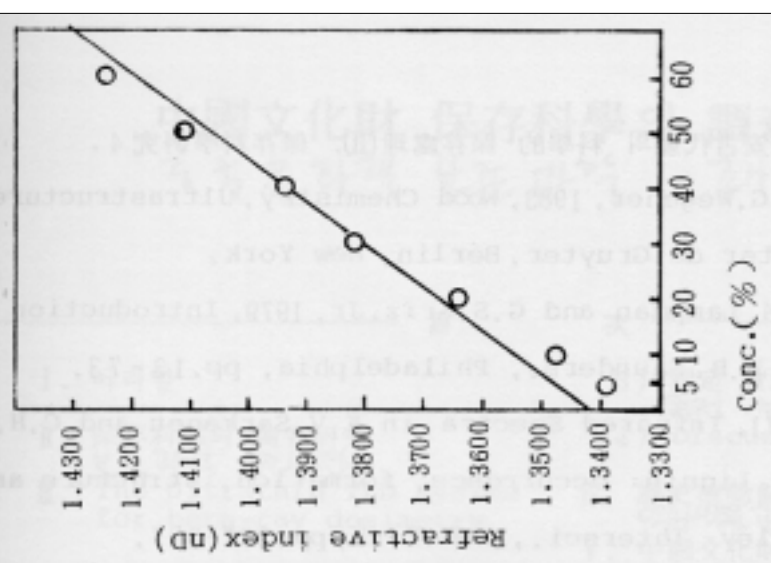


Fig II-12 The refractive index of aqueous solution of PEG 4,000 at 25°C (slope = 0.0013)

## 參 考 文 獻

1. 崔光南, 1983, 新安古代船斗 科學的 保存處理(Ⅱ), 保存科學研究 4.
2. D.fengel and G.Wegener, 1983, Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
3. D. L. Pavia, G.M.Lampman and G.S.Kriz. Jr, 1979, Introduction to Spectroscopy, W. B. Saunders., Philadelphia, pp.13-73.
4. Hergert, H. 1971, Infrared Spectra, in K.V.Sarkanen and C.H. Ludwig(eds.), Lignin : occurrence, formation, structure and reactions, Wiley - Intersci., New York, pp. 267 - 297.
5. Kim. Y.S., 1987, Micromorphological and Chemical changes of archaeological woods from wrecked ship's timber, Intern. Res. Group Wood Preservation Document IRG / WP / 4136
6. Kim, Y.S., 1988, Application of Infrared Spectroscopical Techniques for Investigation of Archaeological Woods, Soc of Wood Sci. & Tech., 16(4) : 3 - 9.
7. Kuo, M. L., 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.
8. K.Ruel and F.Barnoud, 1985, Degradation of Wood Micro organisms, in Takayoshi Higuchi(ed.) Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components, Academic press, orlando, pp. 441 - 463.
9. Takahashi, M. and K. Nishimoto, 1967, Studies on the mechanism of wood decay(2), Changes in infrared Spectra of Buna and Sugi wood, wood Res. No. 42 : 11 - 12.
10. T.K.Kirk, 1973, The Chemistry and Biochemistry of Decay, in D.D. Nicholas(ed.) Wood Deterioration and Its Prevention by Preservatives Treatments. Vol 1. Degradation and Protection of Wood, Syracuse Wood Sci. series, pp. 149 - 181.