

水浸木材 保存學界의 動向

金 益 株

目 次

I. 歷史的 考察	2.2. 保存處理
II. 考古木材의 特性, 化學과 保存에 관한 Symposium	III. 新安船材의 保存處理를 위한 研究課題
2.1. 材質分析	

水浸古木材의 保存을 위한 處理방법의 발달과정과 最近 관련학계(保存科學, 木材科學)에서의 動向에 대한 考察은, 新安船 및 莞島船의 보존처리를 위한 諸 研究에 좋은 資料가 될 것이다. 1988년 美國화학회(ACS)에서는, '歷史的 價値가 있는 모든 木材(any wood of historical significance)'라는 개념규정을 통하여 고고목재의 특성, 호학과 보존에 관한 symposium이 있었다. 本교에 소개되지 않은 60여편의 論文들도 좋은 情報가 될 수 있을 것이다.

I. 歷史的 考察

濕潤木材의 적절한 保存을 위하여서는 발굴후 즉시 大氣中에서의 건조를 방지하는 조치를 취하여야 한다. 水中에서 발굴된 것이며 물에 잠겨진 상태로, 濕潤材는 젖은 천으로 싸고 다시 고무質의 膜으로 포장하여야 한다.(Rathgen 1905).

BC 73년에 아테네에서 목재의 防火處理를 위하여 明礬이 사용되었다는 기록(Gellius 1863)이 있기는 하나, 수침목재의 보존처리에 사용된 명반법에 관한 최초의 논문은 1861년에 Denmark에서 발표되었다. 이 방법은 몇가지 결점에도 불구하고 약간의 수정을 통하여 1960년대에 이르기까지 매우 훌륭한 방법이었다.

그후, 명반만을 사용하였을 때 너무 무거워지고, 부서지기 쉬우며 不自然스럽게 強해진다는 短點을 보완하기 위하여 glycerol을 함께 목재에 주입하는 시도가 있었다.(Rosenburg 1934). 그러나 이 방법은 목재가 지나치게 吸濕性的의 狀態로 된다는 중대한 문제점을 갖고 있었다.

1940년 후반에 들어서 명반과 대체될 수 있는 새로운 高分子物質들이 개발되었으며, 이 시기에 미국과 기타 지역에서 PEG가 처음 소개되기 시작하였다.

PEG의 목재에 대한 抗收縮효과는 1950년대 초 美國에서 발견(Stamm 1956)되었으며, 考古學的 영역에의 적용은 1950년대말 Sweden에서 PEG#4,000을 사용하여 시작되었다(Moren & Centerwell 1960). PEG가 수침목재 건조시의 collapse와 수축을 방지한다는 사실을 인식하게 되어 Wasa호의 보존처리에 적용된 것이다.

그러나 PEG#4,000만으로는 부후정도가 다양하고 그 상태가 매우 복잡한 대형 수침목재內로의 침투가 어려울 것이라는 인식下에 TBA(Tertiary Butyl alcohol)로 前處理하고 PEG#4,000을 사용한 다음 凍結乾燥하는 방법이 개발되었다(Christensen 1979). 이러한 방법이 대형 수침목재 뿐만 아니라 모든 종류의 수침목재 보존처리에 효과적이지만, 비용이 높고 半工業的 규모의 설비가 필요하며 有機溶媒(TBA)의 취급에 위험이 따른다는 문제점을 갖고 있었다.

浸透力의 문제를 개선하기 위하여 Acetone-Rosin법이 개발되었으며(McKerrell 1972), 이후 acetone을 ethanol이나 isopropyl alcohol로 대체하는 방법등이 시도되었다. 그러나 이러한 방법에도 몇가지 문제가 제기된다. 이 대표적인 것은 이러한 Rosin이 酸性이며 장기간 보관시 酸化가 발생할 것이라는 점이다.(Grattan 1987).

Denmark와 Sweden에서 PEG를 사용한 보존처리가 시도되던 同時代에 Swiss에서는 Arigal-C법이 개발되었다.(Muller 1960). Arigal-C은 melamine formaldehyde를 基質로 하는 水溶性 縮合樹脂이다. 이 방법을 사용한 결과 補強, 收縮防止와 表面의 木質感유지 등의 장점을 가졌으나 수지의 침투가 표면에 한정된다는 단점이 있었으며 이와같은 시도가 실패하였을 경우 再處理가 불가능하다는 단점도 있었다.

1960년대 후반에, Swiss에서 Alcohol-Ether-Dammar 樹脂法이 시도되었다(최초의 개발은 Christensen)(Krammer and Muhlethaler 1967/1968). 즉, 목재내의 수분을 Ethanol로 제거한 후 수지의 침투를 용이하게 하기 위하여 diethyl ether를 수지와 함께 사용하는 방법이었으나, ether의 낮은 인화점으로 인한 화재의 위험성과 많은 비용등의 문제점 때문에 극히 제한적인 방법이었다.

凍結乾燥法이 1950년대에 Christensen에 의해 시작되었으나 TBA를 사용하는 것이 단점이었다. 1970년대 초에 이르러 호주와 스위스에서 각각 독자적으로

이러한 문제를 해결할 수 있는 方法이 開發되었다.(Ambrose 1975). 즉, 저농도의 PEG#400으로 前處理한 후 凍結乾燥하는 방법이다. 그러나 이 방법 역시 腐朽狀態가 극심한 목재의 경우 적합하지 못하였으며 성공적으로 처리된 목재라 할지라도 물리적 강도가 낮으며, 흡습성이 높은 문제점을 안고 있었다. 그럼에도 불구하고 PEG-동결건조 방법은, 절차가 비교적 간편하고, 처리가 신속하며 처리후에도 木質感을 잃지 않는다는 장점 때문에 계속해서 연구되고 있다.

최근에 들어서 Sucrose를 사용한 수침목재의 보존처리가 보고되고 있으며 (Parrent 1985, Grosso 1981), 또한 Sucrose와 PEG를 혼합하여 사용하는 방법 등도 시도(Preston and Laurent 1980)되었으나 sucrose/PEG법은 일시적으로 큰 농도경사를 갖음으로써 침투속도를 촉진시킬 수 있으나, 한번 평형에 도달하면 그 속도가 다시 정상으로 되돌아 갈 것이라는 견해들이다.

Mannitol/PEG-동결건조법이 日本에서 시도되어(1982년 영국의 Mary Rose Trust에서 개발)보존처리기간을 단축하고, 목질감을 잃지 않는 등의 장점이 있었다고 한다(今津節生 1988) (Mannitol : $C_6H_{14}O_6$).

또한, 重合度 1~3의 Oligomeric ethylene glycol이 침투속도가 빠를뿐만 아니라, 분자의 크기가 작기 때문에 목재의 微細構造로의 침투도 용이하여 부후정도가 낮은 수침목재의 보존처리에 효과적이라고 보고되고 있다(Hoffmann 1988).

II. 考古木材의 特性, 化學과 保存에 관한 Symposium

(in 196th ACS National Meeting, 1988, Cellulose, Paper and Textile division)

2. 1. 材質分析

各組織의 化學分析資料로 보완되는 光學 및 電子현미경 관찰결과, 수침목재의 부후는 表面에서 内部로, 세포에서 인접세포로 진행하며 2次膜이 극단적으로 膨潤한후 탄수화물의 加水分解에 의해 느슨해지고 마지막에는 리그닌의 골격까지도 붕괴되고 粒子化된다. 특히 複合細胞間層(compound middle lamella)은 저항성이 매우 강하여 조직이 수분으로 완전히 채워질때까지 원래의 형태를 유지한다(Hoffmann).

馬尾松 수침재의 微時形態的·化學的 변화의 조사결과, 세포막의 구조적 변화의 전형적 特徵은 中間層과 2次膜의 分離, 세포막의 erosion troughs와 穿孔이었으며 IR분석에 의하면 부후가 심한 목재에서는 lignin이 분해됨이 나타났다. 결과를 종합하여 볼 때 수침목재는 먼저 hemicellulose가 용해되고 이어서 cellulose가 분해되며 lignin은 가장 耐性이 강한 것을 알 수 있다

(Kim).

건조목재를 加害하는 미생물이 주로 菌類인 반면, 水中이나 濕한 환경에서는 bacteria가 菌과 대체되고, 염기성환경에서 bacteria가 lignin을 분해할수도 있으나 대부분의 경우 다당류성분이 선택적으로 분해된다(Hedges).

AD 1세기에서부터 17세기 까지의 매장연대가 서로 다른 시료들을 화학분석하고 현미경적인 검사를 한 결과, 수침목재에서는 변형조직과 인접세포 사이의 분리가 전형적인 형태로 관찰되었다(Fengel).

考古木材는 세포막 matrix가 파괴되고 cellulose분자가 脫重合됨에 따라 強度가 원형이 손실된다. 화학적 潤제를 사용하여 보존처리 하였을 때 잔존하는 細胞膜高分子들과의 결합 상태는……(Rowe11).

목재구조를 비파괴적으로 관찰할 수 있는 S.A.M.이 개발되었다(Scanning Acoustic Microscope). 즉, acoustic 극초단파를 사용하여 生體조직을 포함하는 유기·무기 물질의 표면과 내부구조의 상태를 관찰하는 것이다. 100~1,000배까지 확대하여 볼 수 있으며, hole의 내부나 불규칙한 면의 음영을 제거하여 입체적인 관찰이 가능하다. 이와 같은 관찰을 film이나 videotape에 수록할 수도 있으며, computer의 입체 program과 연결시켜 조직의 크기 및 형태를 관찰할 수 있다(Rovner).

2. 2. 保存處理

1933년에 발굴되었던 sweden의 Viking선박의 보관 및 보존처리, 현재까지의 상태에 대한 기록과 고찰은 목조선박의 보존처리 관계자들에게 가치있는 기록이 될 것이다(Gustafsson).

凍結乾燥方法은 지금까지의 연구와 처리결과에서 나타나는 몇가지 단점들에도 불구하고 계속해서 연구되어 왔다. 대형 복합구조물의 자연적인 얼음승화 가능성에 대해서는 아직 충분히 연구되어 있지 않으나 南極大陸은 대형 목구조물의 장기적 보관과 동결건조에 적합한 氣像을 갖는 것으로 사료된다(Ambrose).

Cobalt 60에서 방출되는 γ -ray를 수침목재의 보존처리를 위하여 주입시킨 Vinylic monomer나 기타 樹脂를 重合하는데 사용하였다(Tran).

고고목재의 접착은 접착표면이 약하여 接着膜의 硬化時 수축에 저항하는 힘이 약하며, 고고목재는 대개 접착면이 고르지 못하므로 공극을 채워줄 수 있는 접착제의 사용이 필요하다. PEG 처리목재는 접착제의 화학적 반응을 방해할 것이다. 또한 고고목재에는 可逆性인 즉, 물이나 유기용매 또는 熱로써 再溶解나 軟化가 가능한 접착제를 선택하여야 할 것이다(Rice).

Ⅲ. 新安船材의 保存處理를 위한 研究課題

대형 수침고목재의 보존처리에는 현재까지 PEG법이 가장 안전하고 효과적인 방법이기는 하나, PEG처리가 보존의 문제를 영구히 완벽하게 해결해 주는 방법은 아니다. PEG는 보존처리중(용액상태)이나 처리후(건조상태)에 분해(degradation)된다는 문제가 있다. PEG의 degradation이란 PEG분자 사슬이 끊어지는 것을 말하며, PEG의 degradation은 곧 酸化를 의미한다. PEG의 酸化를 촉진시키는 인자들은 熱, 酸素, 水分, 金屬ion, 형광빛 등이나 산화에 의한 degradation은 매우 복잡하여 아직 충분히 알려져 있지 않다.

용액상태에서의 PEG의 분해는 검은 변색으로 나타나며 粘度나 pH의 변화측정으로 확인할 수 있다. 용액의 점도측정은 가장 간편하고 信賴性이 있는 방법이나, 보다 定性的인 분석을 해야할 필요가 있다면 GPC (gel permeation chromatography)로 가능할 것이다. 이와 같은 PEG의 산화를 예방하기 위한 抗氧化劑로는 P-methoxyphenol, phenothiazine, BHA(Butylated hydroxy anisole), BHT(Butylated hydroxy toluene) 또는 propyl gallate등이 가능할 것이다. 항산화제의 첨가율은 0.05 ~ 0.10%가 적당할 것이다.

목재내 PEG의 침투는, 먼저 세포내강으로 침투한 다음 세포막의 미세포내에 들어가 목재고분자와 수소결합상태로 고착된다. 그 결과 목재의 수축이나 함몰이 방지되는 것이다.

以上과 같은 고찰을 통하여 적정종료농도, 적정분자량, PEG산화의 제어, PEG용액 재사용등에 관한 연구를 시행하여야 할 것이다.

引 用 文 獻

1. Allen Brownstein, 1988, The Chemistry of Polyethylene glycol, ICOM committee for Conservation, Ottawa.
2. Ambrose, W.R., 1975, Stabilizing Degraded Swamp Wood by Freezedrying, ICOM committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice.
3. Grattan, D.W, 1987, Treatment of Waterlogged Wood.
4. Grosso, G.H., 1981, Experiments with Sugar in Conserving Waterlogged Wood, ICOM committee for Conservation, Ottawa.
5. Haas, A. and Muller-Beck, H., 1960, A Method for Wood Preservation Using Arigal-C, Studies in Conservation, 5 : 150~158.

6. Hoffmann, P., 1988, On the Stabilization of Waterlogged Oakwood with PEG, - Testing the Oligomers -, *Holzforschung*, Vol. 42. 5.
 7. James M. Parrent, 1985, The Conservation of Waterlogged Wood Using Sucrose, *Studies in Conservation* 30:63 ~ 72.
 8. Jespersen, K., 1979, Conservation of Waterlogged Wood by Use of Testing Butanol · PEG and Freeze-drying, Conservation of waterlogged Wood, International Symposium on the Conservation of large Objects of Waterlogged Wood, Proceedings of the symposium.
 9. Moren, R.E. and Centerwell, K.B.S., 1960, The use of polyglycols in the Stabilizing and Preserving of Wood, Meddladen Fran Lunds Universitets Historika Museum.
 10. Preston, B.N., Laurent, T.C, Comper, W.D. and Checkley, G.T., 1980, Rapid Polymer Transport in concentrated solutions through the formation of ordered structures, *Nature*, vol. 287.
 11. Stamm, A.T., 1956, Dimensional Stabilization of Wood with Carbowaxes, *Forest Products Journal*, 6.
- SYMOSIUM ON ARCHAEOLOGICAL WOOD -
12. Ambrose, W.R., Application of Freeze drying to Archaeological Wood, Australian National University, Prehistory Department.
 13. Fengel, D., A Comparison of Archaeological and Non-Archaeological Woods by Microscopical and Chemical Analysis, Institut fur Holzforschung, L.M. Universitat.
 14. Gustafsson, M., A Swedish Viking Ship, Studio of the Western Sweden Conservation Trust.
 15. Hedges, J.I., The Chemistry of Archaeological Wood, School of Oceanography, University of Washington.
 16. Hoffmann, P., Structure and the Degradation Process for Waterlogged Archaeological Wood, Deutsches Schiffahrtsmuseum.
 17. KIM, Y. S, Microscopical and Chemical Characteristics of Archaeological Waterlogged Wood, Chonnam National Univ. KOREA.
 18. Rice, J. T., The Gluing of Archaeological Wood, School of Forest Resources, University of Georgia.
 19. Rowell, R.M., Potential Treatments of Archaeological Wood Based on Chemical Modification of Cell Wall Polymers, U.S. Dept. of Agriculture, Forest Products Laboratory.

20. Rovner, I and Russ, J.C., Scanning Acoustic Microscopy : Nondestructive, Real-Time Subsurface Imaging of Wood Cell Structure, Dept. of Material Sciences & Engineering, North Carolina State University.
21. Tran, Q.K., Treatment of Archaeological Waterlogged Wood by Impregnation with Radiation - Curing Resins, Laboratoire ORISAR-Nucleart, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble.