

# 水浸古木材의 化學組成\*1

金潤受\*2 · 房柱完\*2 · 金益柱\*3 · 崔光南\*3

## Chemical Composition of Archaeological Woods Submerged in the Seawater\*1

Yoon Soo Kim\*2 · Joo Wan Bang\*2 · IK Joo Kim\*3 · Kwang Nam Choi\*3

### SUMMARY

The chemical Composition of Chinese red pine (*Pinus massoniana*) submerged in the Yellow Sea for more than 700 years has been examined. When compared to the recent wood, the marked chemical changes in the waterlogged wood is the higher amount of lignin with lesser amount of holocellulose and abnormally high ash content. In the heavily degraded samples, the degradation of cellulose is more severe than that of hemicellulose. However, hemicellulose is much more attacked than the cellulose at the initial stage of deterioration in the sea water. Chemical analysis suggests that the cellulolytic marine microorganisms, whether they are fungi or bacteria, can be regarded as the primary agents for the destruction of the archaeological woods submerged in the sea water.

Keywords: archaeological waterlogged wood, chemical composition, sugar composition, inorganic contents, *Pinus massoniana*.

### 1. 서 론

토양속에 또는 海水中에 장기간 매몰되어있다 발굴된 古木材(archaeological wood)는 정상재 또는 最近材(recent wood)와는 달리 무생물 또는 생물요인(biological agents)에 의해 그 구성성분이 변화된다. 특히 수백년 동안 海水중에 매몰된 木材의 경우 바닷물의 化學的 작용과 海洋미생물에 의해 목재의 구성성분의 변화가 발생된다.

본 연구는 1983년 전라남도 신안군 앞바다에서 인양된 宋代무역선인 “新安船”이 7백여년동안 海水중에서 어떠한 변화를 받았는가를 체크하고 또 한 인양된 선체목의 보존처리의 기초자료를 얻고

자 실시하였다. 이 연구의 일환으로 本報에서는 우선 “신안선”의 선체목의 주구성목재인 中國赤松(馬尾松 : *Pinus massoniana*)과 중국전나무(廣葉삼나무 : *Cunninghamia lanceolata*)<sup>2)</sup>의 化學적 특성을 분석 보고한다.

### 2. 재료 및 방법

木浦 海洋遺物 保存處理所로부터 제공받은 馬尾松을 本 研究의 試料材로 삼았다. 馬尾松은 방사방향으로 3cm씩 간격으로 절단하여 시편을 작성하였다. 중량감소율을 측정한 각 시편들은 건조과정중 나타날 수 있는 성분상의 변화를 최소

\*1. 接受 1990年 2月 20日 Received February 20, 1990

\*2. 全南大學校 農科大學 College of Agriculture, Chonnam National Univ., Kwangu 500-757, Korea

\*3. 木浦 海洋遺物 保存處理所 Preservation Center for Marine Artefacts at Mokpo, 530-380, Korea

화하기 위하여 동결건조한 후 20-40mesh의 木粉을 만들어 화학분석의 시료로 사용하였다.

시료의 추출성분량 분석은 溫水, 1% NaOH 및 ethanol-hexane을 사용하여 실시하였다. 전섬유소는 Wise方法에 따라 아염소산나트륨을 사용하여 정량하였으며 酸不溶性 리그닌은 Klason리그닌 정량방법에 따랐다. 灰分의 조성은 白金도가니에서 灰化시킨 灰分을 시료로하여 에너지분산 X線 분석기(EDXA)로 분석하였다.

糖의 組成은 3弗化초산(TFA)으로 가수분해시킨 후, 자동당분석기(Biotronik LC 2000)를 사용하여 실시하였다.<sup>4)</sup>

마쇄리그닌은 Björkman(1956)<sup>1)</sup>의 방법을 약간 변형하여 실시하였다. 즉 아세톤으로 추출된 목분을 액체질소하에서 1시간동안 고속으로 ball-milling한 후 dioxan으로 추출하였다. 이렇게하여 얻어진 리그닌을 hexafluoropropanol을 사용하여 적외선 분광분석기(PU 8000)를 사용하여 리그닌의 특성을 분석하였다.<sup>20)</sup> 또한 탈지목분 1mg과 分光機用 KBr 300mg을 사용하여 disc를 만든 다음 Perkin Elmer 282 IR-Spectrophotometer를 사용하여 적외선 분광분석 스펙트럼을 얻었다.<sup>21)</sup>

古木材와의 비교를 위한 正常材는 독일 뮌헨대 木材學研究所에 소장된 재감과 Bremerhaven 소재 독일선박박물관의 Hoffmann박사가 제공한 *Pinus massoniana*를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

水浸古木材(Waterlogged archaeological wood)와 最近의 馬尾松의 화학조성은 表1에 나타난 바와 같다. 최외층의 수침고목재는 전섬유소가 현저히 감소된 반면 리그닌량은 약간 증가된 상태로 나타났다. 多糖類는 리그닌과는 달리 비교적 쉽게 生分解되는 것으로 알려지고 있으며, 수침고목재에 있어서는 더욱 그러한 것으로 보고되고 있다.<sup>3,5,7,10,18,19)</sup> 다당류의 심한 분해로 인해 전섬유소와 리그닌의 비율은 0.4 : 1로 나타났다. 이것은 最近材의 2.7 : 1과는 대비되는 것으로서, 이같은 비율의 저하 하나만을 놓고볼 때는 다당류가 우선적으로 분해되는 갈색부후재(brown-rot decay)와 같은 양상이었다.

최외층의 시편과는 달리 內側부위의 시편은 전섬유소량의 미소한 감소를 제외하고는 최근의 목재와 차이가 없었다. 내측부위의 미시형태적 변화는 현미경관찰에서도 거의 없는 것으로 나타났다.<sup>13)</sup>

최외층 수침고목재의 추출물은 온수와 1%알칼리 추출물량은 최근재에 비해 증가된 것으로 나타나, 저분자 다당류가 상당부분 분해됐음을 보여 주었다. 반면 유기용매 추출물량은 감소되어 나타났는데, 이는 樹脂成分이 분해됐음을 시사한다. 그러나 水浸古木材에 있어서 수지성분의 분해가 海洋미생물의 작용에 의한 것인지, 또는 海水의 화학적 용해에 기인하는 것인지는 확연히 구분할 수 없었다.

분석된 모든 시편들은 다른 古木材에서 보여주듯 회분함량이 매우 높았다.<sup>7,10,12)</sup> 劣化된 수침마

Table 1. General chemical composition of waterlogged arachaeological and recentwood of *Pinus massoniana*

	Waterlogged wood (%)		Recent wood (%)
	Outermost part	Inner part	
Extractives			
Hot water	7.80	3.00	2.8
Ethanol-cyclohexane	0.70	2.3	3.0
1% NaOH	18.73	12.58	12.67
Holocellulose	29.47	70.42	73.17
Lignin	64.18	28.19	26.85
Ash	7.6-11.7	1.58	0.2-0.5

미송의 무기성분은 최근의 그것보다 20배 이상이나 더 많았다. 最近의 마미송의 회분의 주성분은 그림1에 나타난 바와 같이 K, Ca 및 Mg등이었다. 반면 수침된 마미송은 유황과 철분의 함량이 높게 나타났다. 철분이 많이 나타난 이유는 船材에 있는 철이음새의 용해 때문으로 생각되나, 유황성분이 많이 나타난 이유는 확인치 않다.

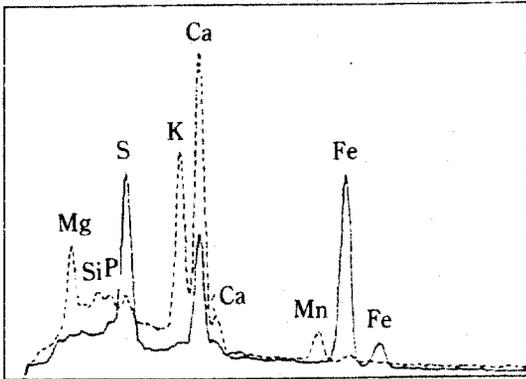


Fig. 1. EDXA diagram of the ash of waterlogged *Pinus massoniana*(solid line: degraded samples, dotted line: recent wood)

목재의 화학조성의 합계는 100%가 되어야하나, 본 연구에서 조사된 시편의 경우 그렇지 않았다. 이것은 古木材샘플의 분석에 어려움이 있음을 시사한 것이라 하겠다.

水浸馬尾松의 糖의 구성은 표2에 나타난 바와 같다. 가수분해 결과 糖은 36%였다. 분석된 glucose가 모두 섬유소로부터 나온 것이라 가정한다면, 劣化된 시편의 cellulose와 hemicellulose의 量은 21.7%와 13.8%이다. 最近材의 cellulose와 hemicellulose를 100%로하여 그 분해율을 계산하면 劣

化試片의 cellulose의 분해율은 52%인 반면 hemicellulose의 분해율은 40%로 나타났다. 이것은 고도로 劣化된 수침목재에 있어서는 cellulose가 hemicellulose보다 그 분해가 훨씬 심하다는 것을 말해준다. 그러나 内側부위 시편의 경우, cellulose분해율은 단지 4%만을 나타낸 반면 hemicellulose분해율은 17%였다. 이것은 해양에서의 木材의 初期劣化단계에서는 hemicellulose가 cellulose보다 더 많이 분해됨을 보여준 것이라 하겠다. Ijima등(1988)<sup>11)</sup>은 出土木材의 경우 cellulose가 hemicellulose보다 더 심하게 분해됨을 발견했다. 그러나 일반적으로 古木材의 경우 hemicellulose의 분해가 cellulose의 그것보다 더 큰것으로 알려져 있다.<sup>5, 10, 19)</sup>

본 연구에서 나타나듯 水浸古木材의 表層部位는 cellulose가 hemicellulose보다 더 빨리 분해되고, 内側部位는 hemicellulose가 더 많이 분해되는 이유는 확인치 않다. 다만 최근 Ijima등(1988)<sup>11)</sup>은 古木材에 있어 cellulose의 선택적 분해는 미생물에 의한 것인 반면, hemicellulose의 분해는 非생물요인으로써 화학적 분해<sup>14)</sup>로 해석하고 있다. 古木材에 있어서 多糖類의 분해속도가 糖의 종류에 따라 다른 것은 고목재가 어떠한 상태아래서 海洋 또는 地中에 매몰되어 있는가와는 관련된 것으로 사료된다.

UV spectra상에 나타난 리그닌은 水浸古木材와 最近材간에 큰 차이점이 없음을 보여 주었다. 즉 두 샘플 모두 다 198nm에서 최고치를 보여 주었으며 230nm에서 현저한 shoulder를 나타냈다(그림 2). 수침목재에서 추출한 리그닌의 경우 정상재

Table 2. Sugar analyses of waterlogged archaeological and recent wood of *Pinus massoniana*

Sugars	Waterlogged wood (%)		Recent wood (%)
	Outermost part	Inner part	
Glucose	21.7	43.9	45.7
Mannose	8.4	12.0	13.7
Xylose	3.9	4.6	6.4
Galactose	0.9	1.6	1.7
Arabinose	0.6	0.8	1.1
Rhamnose	—	—	0.1
Total	35.5	62.9	68.7

에서 나타나는 277nm에서의 peak대신 275nm에서 그 값이 나타났다. 이같은 변화가 시편의 리그닌의 구조적 변화에 기인한 것인지, 또는 추출과정중 발생 가능한 다당류에 의한 오염에 의한 것<sup>6)</sup>인지는 본 연구에서는 확인할 수 없었다. Borgin등(1975)<sup>2)</sup>은 古木材에서 리그닌의 구조적 변화를 보고한 바 있다.<sup>9, 11)</sup>

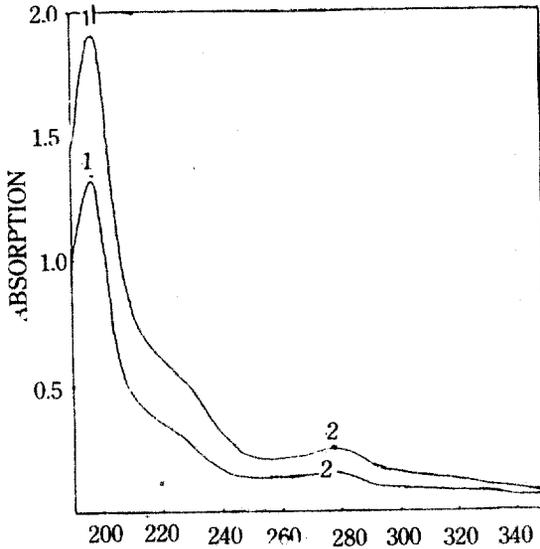


Fig. 2. UV spectra of lignins. Above:lignin from recent wood; below:lignin from degraded wood.

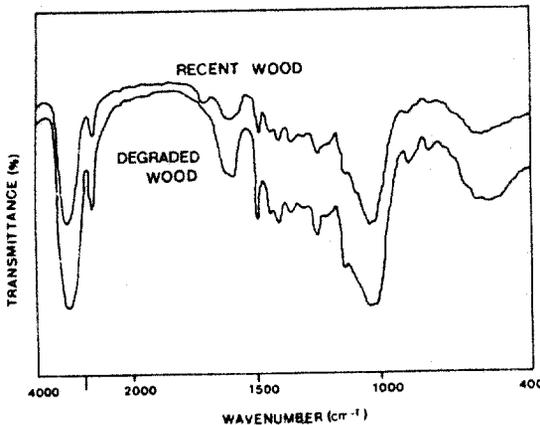


Fig. 3. Comparison of IR spectra of degraded archaeological and recent wood taken from *Cunninghamia lanceolata*.

最近材와 水浸古木材의 성상을 파악하기 위한 시도의 일환으로 廣葉삼나무를 시료로하여 IR spectra를 비교한 결과, 수침고목재의 경우 hemicellulose의 분해로 인한  $1,730\text{cm}^{-1}$  band의 소멸 및 리그닌에 의한  $1,600, 1,510, 1,270\text{cm}^{-1}$ 의 흡수정도의 증가, 그리고 cellulose의 분해로 인해 정상재에 나타나는  $1,110, 1,060, 1,040\text{cm}^{-1}$ 의 3개 band대신  $1,050\text{cm}^{-1}$ 부근에서 하나의 shoulder로 나타났다. 이같은 결과는 新安材의 일부인 마미송의 IR spectra<sup>21)</sup> 및 他古木材의 경우<sup>15)</sup>와 동일한 것이었다. 즉 多糖類인 hemicellulose와 cellulose의 분해와 그에 따른 리그닌의 증가에 의한 결과로 해석된다.<sup>8, 16, 17, 19)</sup> IR spectra의 결과는 化學分析의 결과와 일치된 것이었다. IR spectra상에서  $1,720\text{cm}^{-1}$  band가 나타나지 않는 것으로 보아 본 연구에 사용된 木材의 경우 비록 多糖類의 분해가 있다 할지라도 전형적인 갈색부후와는 거리가 있는 것으로 사료된다. 분해형태에 관한 미시형태적 관찰결과는 이같은 사실을 뒷받침해주고 있다(미발표자료).

#### 4. 결 론

新安船의 主構成材인 馬尾松의 化學분석을 실시한 결과 전섬유소량은 감소된 반면 리그닌량은 증가되어 나타났으며 온수 및 알칼리추출물량이 증가되었으나, 유기용매추출물량은 감소되어 나타났다. 수침고목재의 灰分量은 最近재에 비해 현저히 많았다. UV분석결과 수침고목재와 最近재의 리그닌간에는 구조상 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이같은 化學적 변화의 특징은 IR spectra에서도 확인할 수 있었다.

#### 謝 辭

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 및 독일학술 교류처(DAAD)의 지원으로 이루어졌다. 본 연구 수행에 협조해준 München대 목재학연구소 Fe-nge!교수에 깊은 감사를 드린다.

## 참 고 문 헌

1. Björkman, A., 1956. Studies on finely divided wood Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. Svensk Papperstid. 59:477-485.
2. Borgin, K., O. Faix, and W. Schweers., 1975. The effect of aging on lignins of wood. Wood Sci. Technol. 9:207-211.
3. Crooks, E. M., P. F. Nelson, and D. W. Sharp, 1965. An examination of ancient Victorian wood. Holzforschung 19:153-156.
4. Fengel, D., and G. Wegener., 1979. Hydrolysis of polysaccharides with trifluoroacetic acid and its application to rapid wood and pulp analysis of cellulose. Adv. Chem. Ser. No. 181, pp 145-158.
5. Fujii, T., A. Tamai, and T. Hiroi. 1988. Cell wall structure of buried wood of Tochinoki (*Aesculus turbinata* Bl.). Mokuzai Gakkaishi 34:261-265.
6. Goldschmit, O., 1971. Ultraviolet spectra, in K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig(eds.) Lignin; occurrence, formation, structure and reactions, Wiley-Intersci., New York. pp. 267-297.
7. Grattan, D. W., and C. Mathias. 1986. Analysis of waterlogged wood. Somerset Levels Papers 12: 6-12.
8. 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.
9. Hoffmann, P., and N. Parameswaran. 1982. Chemische and ultrastrukturelle Untersuchungen an wassergesättigten Eichenhölzern aus archäologischen Funden. Berliner Beitr. Archäometrie 7: 273-285.
10. Hoffmann, P., R. D. Peck, J. Puls, and E. Schwab. 1986. Das Holz der Archäologen. Holz Roh-Werkst. 44:244-247.
11. Ijima, K., N. Kasuya, L. T. B. Tuyet, J. Nakano, and H. Sakaguchi. 1988. Chemical characterization of ancient buried wood. Holzforschung 42: 5-10.
12. Jagels, R., B. Seifert, J. E. Shottafer, J. L. Wolfhagen, and J. D. Carlisle. 1988. Analysis of wet-site archeological wood samples. For. Prod. J. 38 (5):33-38.
13. Kim, Y. S., 1987. Micromorphological and chemical changes of archaeological wood from wrecked ship's timbers, IRG/WP/4136.
14. Kohara, J., and H. Okamoto. 1956. Studies of Japanese old timbers XX. Chemical analysis of unearthed wood. Mokuzai Gakkaishi 2:105-200.
15. Kommert, R., and H. Pecina. 1985. Die Anwendung der Infrarotspektroskopie zur Untersuchung von Holzfinden-Möglichkeiten und Beispiele. Z. Archäol. 19:115-126
16. Kuo, M. I., J. E. 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.
17. Sarkanen, K. V., H. -M. Chanf, and G. G. Allan. 1967. Species variation in lignins II. Conifer lignins. Tappi 50(2):583-587.
18. Seifert, B., and R. Jagels. 1984. Conservation of Ronson Ship's bow. Proc. 2nd. ICOM Waterlogged Wood Working Group Conf., Grenoble. 269-297.
19. Taniguchi, T., K. Okamura, H. Harada, and K. Nakato. 1986. Accessibility and density of cell walls of unearthed buried woods. Mokuzai Gakkaishi 32:738-743.
20. Wegener, G., M. Pryzklenk, and D. Fengel. 1983. Hexafluoropropanol as valuable solvent for lignin in UV and IR spectroscopy. Holzforschung 37:303-307.
21. 金潤受. 1988. 赤外線(IR) 分光法에 의한 古木材 性狀의 探知. 목재공학. 16(4):3-9
22. 朴相珍. 1984. 新安沈沒古船 木材의 樹種(I). 一船體構成木質遺物一. 韓林誌. 67:31-41