

고함수율 수침고목재의 동결 건조를 위한 PEG 전처리 농도 및 용매 설정

김수철 · 박원규* · 이용희

국립중앙박물관 보존과학실, 서울시 종로구 세종로 1번지
*충북대학교 산림과학부, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48

Determination of PEG Concentration and Solvent Selection for Freeze-Drying of Highly-Degraded Waterlogged Woods

Soo-Choul Kim, Won-Kyu Park* and Yong-Hee Yi

Conservation Science Laboratory, The National Museum of Korea, Seoul 110-050, KOREA

*School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, KOREA

초록 아주 많이 분해된 고함수율 수침고목재(평택 토탄층 출토 물푸레나무, 약 5,700 BP)의 동결 건조를 위한 PEG (#3350) 전처리 조건을 규명하고자, PEG 농도와 용매 종류에 따른 치수 안정성을 비교하였다. 함침 처리 중 시간별로 조사한 중량 변화율을 보았을 때, 물과 t-부탄올 용매 모두 저농도에서는 PEG가 짧은 시간내에 침투, 확산하며 고농도에서는 저농도에서 보다 중량이 완만히 증가하여 함침 시간이 길게 요구되었다. t-부탄올 용매가 물보다 PEG 침투량을 향상시켰다. 그러나 동결 건조 후 치수 안정성은 저농도 PEG 수용액으로 전처리하는 것이 우수하였다. 고농도 (60%-70%) PEG 처리 (t-부탄올 용매)의 경우는 치수안정성이 떨어졌는데 이는 고농도에서는 PEG가 동결이 완전히 이루어지지 않을 뿐만 아니라 과잉 침투된 PEG가 건조 후 수분을 다시 흡수하였기 때문으로 생각된다. 고농도 (70%) PEG 수용액 처리 후 자연건조한 것은 함몰이 발생하였다. 이상의 결과, 아주 많이 분해된 고함수율 수침고목재의 경우는 t-부탄올 용매가 필요 없이 저농도 PEG 수용액(40%정도)으로 전처리하는 것이 동결 건조에 가장 적합한 것으로 밝혀졌다.

Abstract Dimension stability was examined after PEG pretreatment and post freeze-drying treatment in order to determine the PEG(#3350) concentration and solvent for pre-treatment of freeze-drying of highly-degraded waterlogged ash woods(*Fraxinus* spp.; ca. 5,700 BP) excavated from peat lands at Pyungtack, Kyounggi-do. At the low concentration (<30-40%) of PEG soaking in both water and t-butanol, the weight increases abruptly, but at high concentration (>50%) gradually, consequently, taking longer treatment time. PEG loading was higher in t-butanol solution than in water. However, the best dimensional stability was obtained from freeze-drying after lower PEG solution (40% in water) soaking. Low dimensional stability, found in the samples treated with higher PEG solutions (60%-70% in t-butanol), might come from incomplete freezing and excess PEG absorbing moisture. The

samples air-dried after 70% PEG treatment had collapse defects. In conclusion, the use of low concentration (about 40% in water) PEG solution was the most suitable pretreatment for freeze drying of highly-degraded waterlogged ash woods.

1. 서론

저습지나 토탄층에서 발굴 출토된 수침 고목재의 보존처리는 처리제를 침투, 확산시켜 목재 유물의 수축 변형을 방지하고 재질을 강화함으로써 전시 및 수장 환경에서 안전하게 보관하기 위한 것이다. 보존 처리는 수종이나 분해 상태 또는 처리제 종류, 함침 농도, 함침 기간 그리고 건조 방법 등 여러 처리 조건이 알맞게 설정되어야만 완벽한 결과를 얻을 수 있다.^{1,2}

현재 국내의 수침 고목재 보존 처리 방법으로 수용성 PEG 함침법,^{3,4,5,6} 슈크로스 처리법,^{7,8} PEG-동결 건조법^{9,10} 등이 적용되고 있다. 가장 많이 적용되고 있는 수용성 PEG 함침법은 처리 중 산화에 의한 처리 장비의 부식과 부식물에 의한 유물 손상 그리고 처리 후 유물의 흑화현상과 높은 습도에서의 PEG 흡습성 등의 문제점이 있다.^{3,7} 동결 건조법은 처리 후 유물의 재색이 원래의 색을 유지할 수 있는 장점이 있으나 대형 유물에는 처리가 어렵고 처리 후 표면 건조 결합이 쉽게 발생하는 단점이 있다. 동결 건조시 발생하는 건조 결합은 동결시 목재내 수분의 과도한 팽창과 건조 후 목재세포의 붕괴로 수축이 발생하는데 주로 기인한다.²

동결 건조법의 이러한 단점을 보완하기 위하여 동결 건조 전에 PEG로 처리하여 세포벽의 흡습성을 감소시키고 세포 내강에 PEG를 충전시킴으로써 세포의 붕괴를 방지하는 'PEG전처리-후진공동결 건조(PEG-VFD)법'이 적용되고 있다.^{11,12,13,14} 그런데 효과적인 PEG-VFD 처리법을 위해서는 PEG 전처리시 어떠한 용매를 사용해야 하는가와 PEG 농도를 얼마로 유지하느냐가 중요하다.¹² 과도한 PEG는 오히려 흡습성을 증가시켜 건조 결합을 초래하기 때문이다. PEG 전처리 용매로 흔히 사용하는 t-부탄올의 경우 PEG 침투성을 향상시키나 인체 유해성, 처리위험 등의 문제점을 가지고 있다.

국내에서는 PEG-VFD 처리법을 적용하여 용매에 따른 처리제의 침투·확산과 처리 후 치수

안정화 효과에 대한 결과가 보고된 예는 거의 없다. 다만 수용성 PEG와 솔비톨을 이용한 전처리 후 진공 동결 건조 처리시 처리제별 치수 안정성을 소수의 시료를 대상으로 비교한 연구가 있다.⁹ 그러나 용매 종류별, 처리제 농도별 효과는 구체적으로 조사되지 못했다. 따라서 본 연구는 물과 t-부탄올을 용매로 사용하여 PEG-VFD법을 아주 많이 분해된 고함수율 수침 고목재에 적용하여 용매와 PEG 농도에 따른 치수 안정성을 체계적으로 비교하여 적절한 용매와 PEG 농도를 설정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

경기도 평택 회곡리 토탄층에서 출토된 약 5,700 년 전의 목재로 수종은 물푸레 나무 (*Fraxinus rhynchophylla*)이며, 토탄층 연대는 나무를 시료로 한 방사성 탄소 연대 측정 결과이다.¹⁵ 최대 함수율 800%, 전건비중은 0.11에 불과한 아주 많이 분해가 진행된 수침 고목재이다.¹⁶ 직경이 30 cm인 목재를 섬유방향으로 3 cm 간격으로 disk를 만든 후 Fig. 1처럼 3(R)×3(T)×3(L) cm의 크기로 120 개를 만들어 시편으로 사용하였다.

2.2 방법

2.2.1 처리방법

PEG함침처리는 시편 120 개를 임의로 선별하여 각 처리별(총 12 처리: 무처리 포함)로 10 개씩 선정 후 삼단면에 측정용 핀(직경 0.5 mm)을 꽂아 핀의 간격을 측정하였다. 처리 용기는 사각밀폐 스테인레스 통을 사용하여 45 °C의 함침조에 넣어 처리하였다. Table. 1에서처럼 사용된 용매는 물과 t-부탄올 두 가지이었다. 수용액 시편은 PEG 농도를 2 주 간격으로 10%~80%까지 10%씩 상승시켜 함침처리 하였다. t-부탄올 용매용 시편은 PEG 처리전에 20%, 40%, 60%,

Table 1. Treatment methods

Pre-treatment		Post-treatment	
Solvent	PEG#3350 Concentration(%)	Drying Methods	Treatment Identification
Water(W)	70	Natural Drying(ND)	P70ND(W)
	80		P80ND(W)
	30	Vacuum Freeze Drying(VFD)	P30VFD(W)
	40		P40VFD(W)
	50		P50VFD(W)
	70		P70VFD(W)
t-butanol(T)	20	Vacuum Freeze Drying(VFD)	P20VFD(T)
	30		P30VFD(T)
	40		P40VFD(T)
	50		P50VFD(T)
	60		P60VFD(T)
	70		P70VFD(T)
Untreated		Natural Drying	Control

80%, 100%로 탈수(용매치환) 처리하였다. t-부탄올로 치환되어 탈수 처리된 t-부탄올 용매용 시편은 수용액처리 시편과 같은 방법으로 t-부탄올에 대한 PEG 농도를 10%~70%까지 2주일 간격으로 10%씩 상승시켜 함침처리 하였다. PEG 수용액용 시편은 PEG 농도가 30%, 40%, 50%, 70%, 80% 일 때, 그리고 t-부탄올 용액용 시편은 PEG 농도가 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%일 때마다 각각 10개씩 시편을 꺼내어 함침처리를 종료함으로써 PEG 처리 농도를 달리한 시편을 얻었다.

각 농도별 함침처리가 완료된 시편은 꺼내어 표면의 약제를 닦은 후 고농도 PEG 수용액에 (70%~80%) 함침 처리한 시편은 실내에 방치하여 자연 건조 하였고 나머지 시편들은 급속 냉동고(Deep Freezer, Ilshin)에 넣어 -40 °C로 동결시킨 다음 꺼내어 동결 건조기의 chamber에 넣고 온도센서를 시편표면에 고정시킨 후 건조 하였다. 동결 건조 조건은 chamber온도를 20 °C로 cold trap온도는 -55 °C로 설정하였다(Vacuum Freeze Dryer, Ilshin). 건조 종점은 얼어있던 시편의 온도가 chamber온도(20 °C)와 같을 때 건조를 종료하였다. 건조된 시편은 꺼내어 건조후 중

량과 측정용 핀의 간격을 측정하였다.

2.2.2 중량증가율과 수축률측정

중량 변화율 측정은 함침 처리 중 PEG의 침투, 확산 정도를 측정하기 위해 함침 처리 기간 중 시편의 중량을 24 시간마다 꺼내어 표면의 여액을 제거 한 후 전자 저울로 0.001 g 단위까지 측정하였다. 다음의 식에 넣어 중량 변화율을 계산하였다.

$$\text{중량변화율(\%)} = \frac{\text{처리후 중량} - \text{처리전 중량}}{\text{처리전 중량}} \times 100$$

PEG 함침처리 한 시편의 치수안정화 효과를 비교하기 위해 수축률을 측정하였다. Fig. 1에서 보듯이 시편의 삼단면에 측정용 핀(직경 0.5 mm)을 꽂아 횡단면에는 방사방향과 접선방향 그리고 방사단면과 접선단면에는 폭과 길이방향으로 구분하여 방사방향과 섬유방향, 접선방향과 섬유방향을 구분하여 PEG 함침전과 건조후의 길이를 측정하여 삼단면의 수축률을 측정하였다. 삼단면에서 각 방향별로 수축률을 구한 것은 아

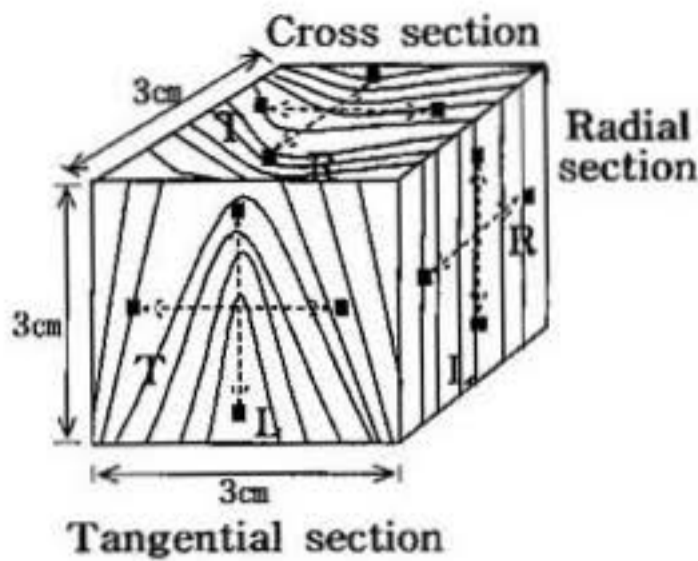


Fig. 1. Sample specimen and the directions of shrinkage measurements. Squared dots represents the pins inserted for measurements.

주 많이 분해된 시료가 단면별로 불균일하게 수축되는 것을 조사하기 위한 것이다. 수축률은 다음 식으로 계산하였다.¹⁷

$$\text{수축률(\%)} = \frac{\text{건조전 길이} - \text{건조후 길이}}{\text{건조전 길이}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 중량 증가율

Fig. 2에서보면 저농도 PEG (10%~30%)로 함침처리는 처리 직후 중량이 급격히 증가한 후 (3% 정도) 약 0.3% 씩 중량의 증감이 반복되었으나 고농도에서는 처리직후 중량이 급격히 증가되지 않았으며 지속적으로 중량이 증가되었다. 이는 함침직후에 PEG 침투, 확산이 급속히 일어난 후 평형 상태를 이루는 반면 고농도일 때는 PEG확산이 천천히 일어남을 의미한다. 또한 PEG농도 60%, 70%, 80%에서의 급격한 초기 중량감소는 PEG 농도상승에 따른 급격한 탈수에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 3의 t10%-t100%단계에서 t-부탄올 용액용 시편은 PEG 함침 처리전에 용매로 탈수 치환되는 과정에서 약 30%의 중량이 감소되었다. 탈수 후 t-부탄올 용액의 PEG함침 처리시에 10%와 20% PEG로 함침 직후에 약 2.5%씩 매일 중량이 증감을 반복하여 t-부탄올 용매의 저농도 PEG 처리시에 처리제 침투가 평형을 이루지 못함을 알 수 있었다. 40% PEG의 함침 직후에 큰 중량

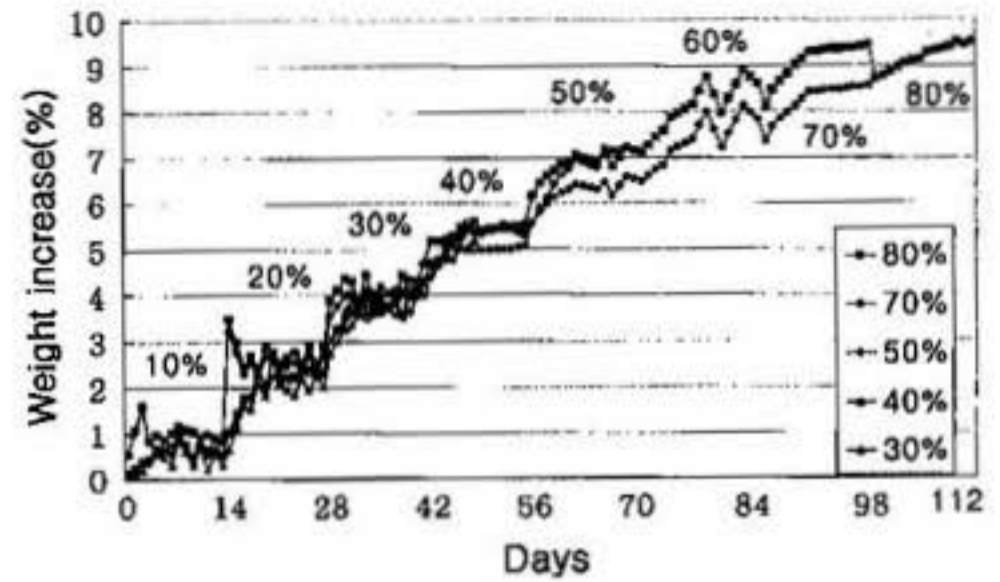


Fig. 2. Weight increases of PEG-solution treated samples. The dots represent daily weight measurements.

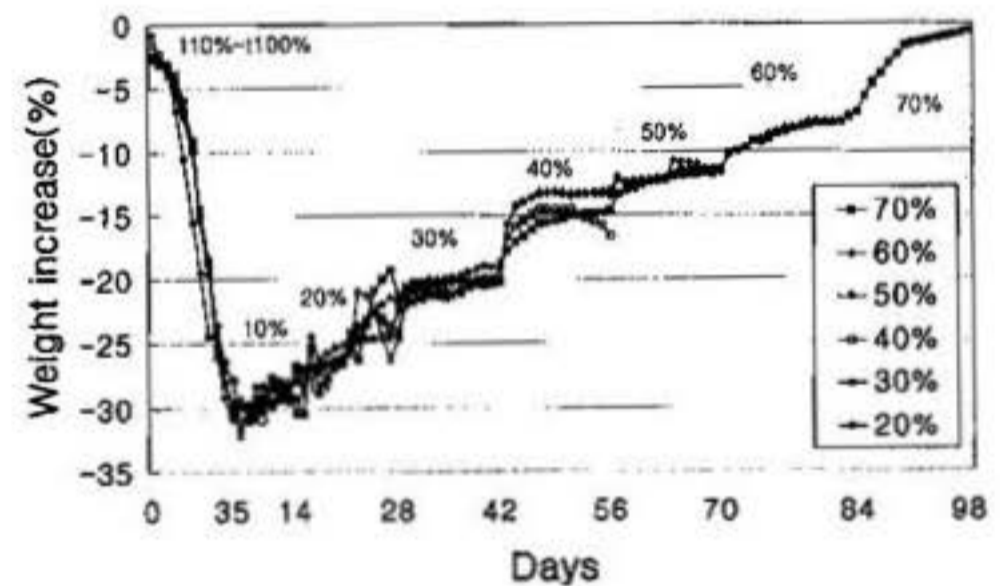


Fig. 3. Weight increases of t-butanol PEG treated samples. The dots represent daily weight measurements.

증가를 나타내었으나 50% 이상에서는 함침 직후의 급격한 중량 증가 없이 지속적인 증가를 Fig. 3에서 보여주었다.

70% PEG 함침 종료 후 PEG수용액 처리시 중량 증가율이 약 9.5%인 반면에 t-부탄올용매 PEG 처리시는 약 30%의 중량증가율을 나타내어 유기용매인 t-부탄올에 녹아있는 PEG가 목재 내부에 수용성 PEG보다 빠른 시간 내에 더 많이 침투, 확산되는 것을 보여준다. 용매가 수용성인 경우 t-부탄올보다 긴 함침 시간이 필요함을 나타내고, 두 용매 모두 저농도에서보다 고농도 함침처리에서 긴 함침시간이 요구됨을 중량증가율 조사에서 알 수 있었다.

3.2. 치수안정성

PEG처리 없이 자연건조한 시편(무처리)의 경우 Fig. 4에서 보듯이 외형은 심하게 찌그러져

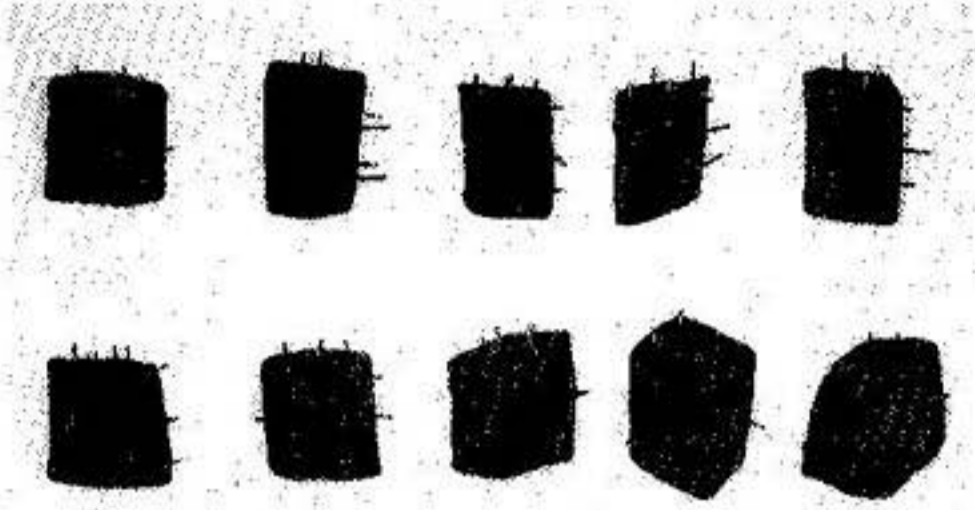


Fig. 4. Untreated samples after natural (air) drying (control samples).

수축하였고, 수축률은 Fig. 5에서처럼 접선방향은 56%, 방사 방향은 36%, 섬유 방향은 15%였다. 우리나라 활엽수(현생)의 기건수축률은 평균적으로 접선 방향이 4.32%~7.35%, 방사방향이 1.31%~3.50%이고 그중 물푸레 나무속의 경우 접선 방향이 6.07%, 방사 방향이 2.24%인 것과 비교하여 보면 시편의 접선 방향과 방사 방향의 수축률이 현생재보다 10 배 정도 큰 것으로 나타났다. 또한 섬유 방향의 수축률에서는 대부분의 수종이 0.1%~0.9%에 이르는 것과 비교하여 시편이 현생재보다 거의 20-30배정도 큰 것으로 나타났다.¹⁸ Fig. 6의 P70ND(W)와 P80ND(W)에서 고농도 (70%와 80%) PEG 수용액 함침처리 후 (동결 건조 없이) 자연 건조 한 시편의 경우 수축률이 삼방향 모두 약 3~4%로 거의 같은 값을 나타냈다. 그러나 건조 후 시편의 외형은 PEG70% 수용액으로 함침처리 한 경우 Fig. 6a에서 보듯이 접선단면과 방사단면이 움푹 들어가는 함몰이 발생되었으며, 80%로 함침처리 한 시편은 Fig. 6b에서처럼 거의 함몰이 발생하지 않았다. 흑화 현상은 P70%와 P80% 처리시편 모두에서 나타났다. 동결 건조를 하지 않는 일반적인 고농도 PEG수용액 함침처리의 적정농도는 70%로 보고되어 있다. 그러나 함수율이 높고 분해가 많이 된 목재의 경우 고농도인 80%에서 외형의 변화가 없는 치수안정성을 나타내었다.

저농도 PEG 수용액 함침처리 후 진공 동결 건조에서는 Fig. 7a에서 보듯이 PEG 40%처리시편의 외형은 변화가 없고 삼단면에서의 수축률은 PEG 30%처리와 50%처리보다 낮아 치수 안정

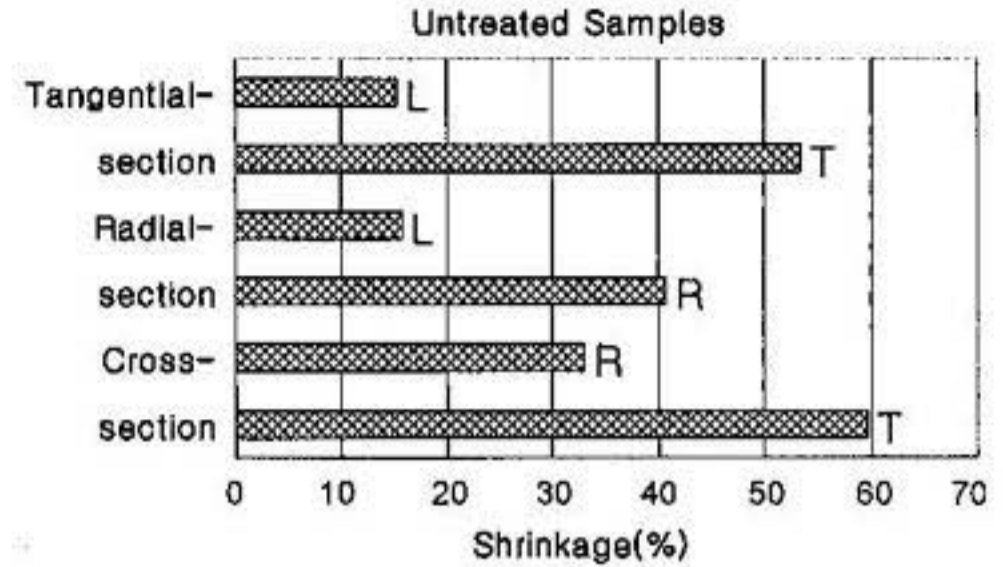


Fig. 5. Shrinkage of control sample (no PEG pretreatment and natural drying). L: longitudinal direction, T: tangential direction, R: radial direction. See Figure 1 for more detail.

성이 가장 우수하였다. Fig. 8에서처럼 PEG 40% 수용액 처리시편의 수축률은 횡단면에서 접선 방향은 0.21%, 방사 방향은 1.47%이며 방사단면에서 섬유 방향은 1.47%, 방사 방향은 1.28% 그리고 접선 단면에서 섬유 방향은 2.2%, 접선 방향은 1.7%로 측정되었다.

t-부탄올 용매의 경우는 Fig. 8에서 비교하여 보면 40% PEG 처리재의 수축률은 횡단면에서 접선 방향은 4%, 방사 방향은 1.28%이며, 방사단면에서 섬유 방향은 3.3%, 방사 방향은 2.25% 그리고 접선 단면에서 섬유 방향은 2.35%, 접선 방향은 3.75%로 측정되었다. PEG40% 수용액 처리 시편보다 수축률이 높게 나타나 치수 안정성이 수용액보다 떨어졌다. 반면에 t-부탄올용매를 사용한 PEG농도 50%, 60%, 70%의 처리시편의 경우 횡단면에서 접선 방향은 3.42%~6.87%, 방사 방향은 1.49%~2.98%, 방사 단면에서 섬유 방향은 2.61%~4.81%, 방사 방향은 3.35%~5.36% 그리고 접선 단면에서 섬유 방향은 -0.1%~0.89%, 접선 방향은 3.94%~5.24% 등으로 수축률이 증가하여 오히려 치수 안정성이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

고농도 PEG로 처리시 치수 안정성이 떨어지는 것은 몇 가지 이유로 설명할 수 있다. 고농도 PEG로 함침 처리된 시편을 동결 건조 할 때는 시편의 표면으로부터 용매가 승화되면서 고농도의 PEG 결정이 시편표면에 형성된다. 이 PEG 결정이 목재내부 승화를 방해하기 때문에 건조

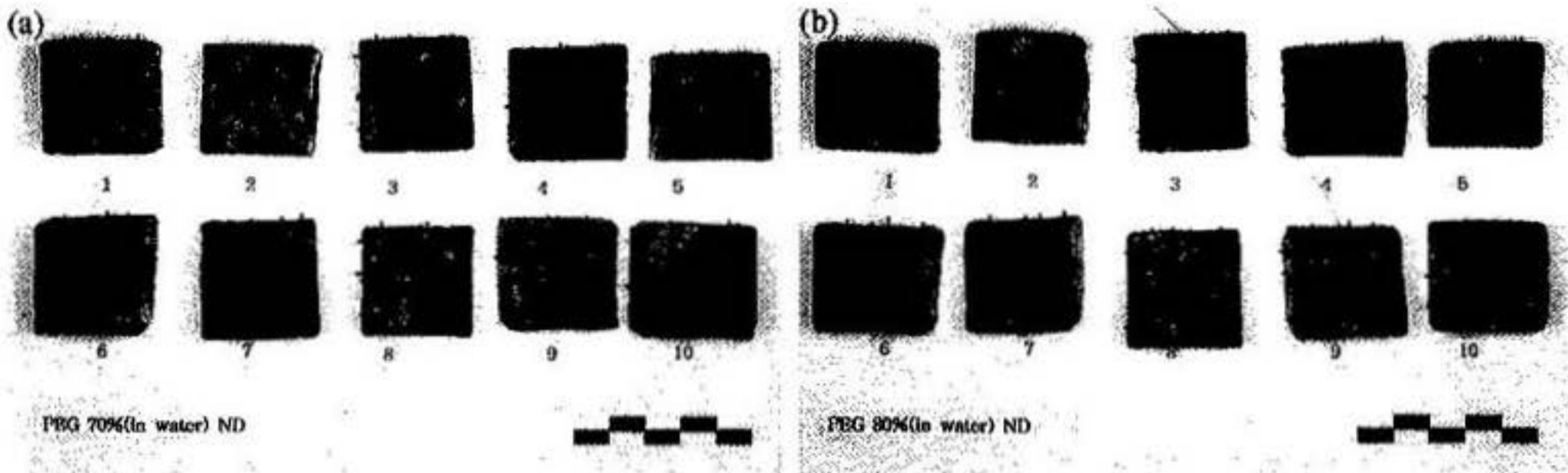


Fig. 6. Naturally dried samples after treated with PEG (a) 70% [P70ND(W)], (b) 80% [P80ND(W)].

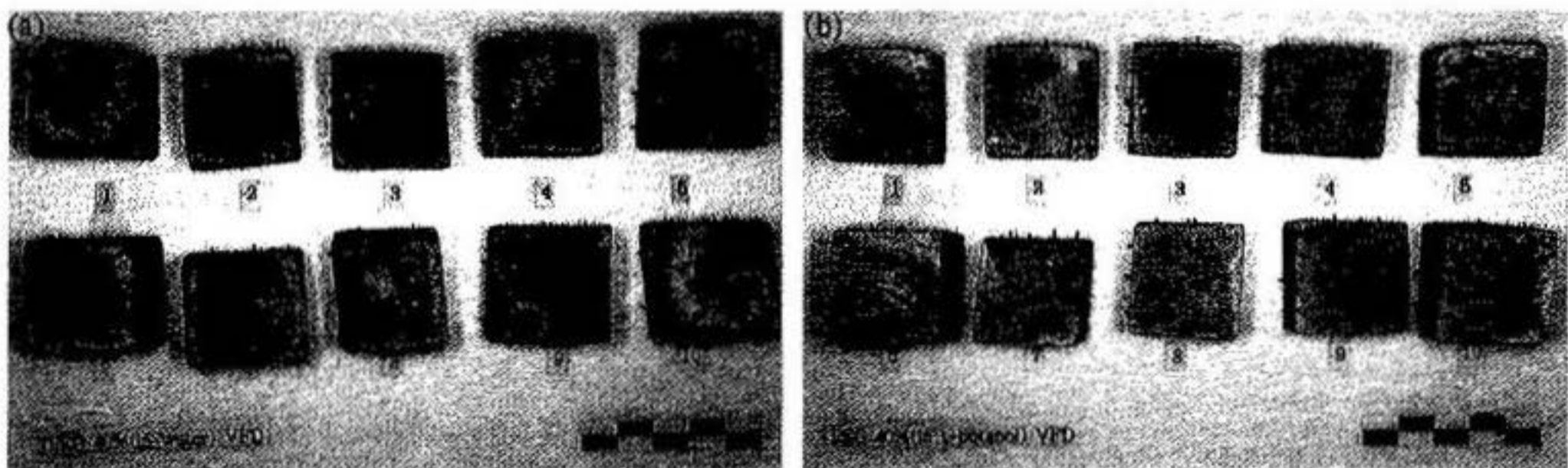


Fig. 7. Freeze dried samples after treated with (a) PEG 40% solution in water [P40VFD(W)] and (b) PEG 40% solution in t-butanol [P40VFD(T)].

속도가 느려지게 되고 시편내부 용매의 승화가 완전히 일어나지 않은 상태에서 건조종점에 이르게 된다. 따라서 목재 시편내부의 얼어있던 PEG 용액이 녹게되므로 수축률이 증가되어 치수안정성이 떨어지는 것으로 생각된다. 또한 고농도의 PEG 처리는 세포벽 침투가 어렵고 세포 내강에 남아있는 과잉의 PEG 때문에 흡습성이 증가되어 할렬, 뒤틀림 등의 건조 결함을 나타내는 것으로 생각된다.^{12,13,14}

4. 결론

아주 많이 분해된 수침 고목재(토탄층 물푸레 나무)를 동결 건조하기 전에 PEG로 함침 처리 시 요구되는 적정 용매와 PEG 농도를 선정하기 위하여 용매는 물과 t-부탄올로 하고 PEG 농도를 10%~80%로 다양하게 처리후 동결 건조한 시편의 치수 안정성을 비교하였다.

t-부탄올을 용매로 하였을 경우 PEG의 침투량과 속도는 수용액에 비하여 높았으나 최종 건조 후 치수 안정성은 수용액의 경우가 더 우수하였다. 또한 고농도(70%~80%) PEG 처리보다는 저농도(40%) PEG로 처리가 치수 안정성이 우수하였다. 이러한 결과는 동결 건조에 적합한 PEG 침투가 40% 수용성 PEG 처리에서 이루어졌다는 것을 의미한다. 본 연구에서 사용한 시료처럼 최대 함수율이 800%에 이르는 아주 많이 분해가 진행된 수침 고목재는 t-부탄올을 용매로 이용하지 않더라도 충분한 PEG 침투가 수용액 처리로도 가능함을 제시하는 것이다.

저농도의 PEG 전처리가 동결 건조에는 적합하지만 과도한 건조 목재 표면에 할렬이 발생할 수 있기 때문에 표면과 내부의 건조 속도 차이를 줄이기 위해 저농도 PEG로 함침한후 고농도 PEG로 짧은 시간 함침 처리하여 목재 표면만을 코팅 후 건조하는 방법도 적용 할 수 있을 것이

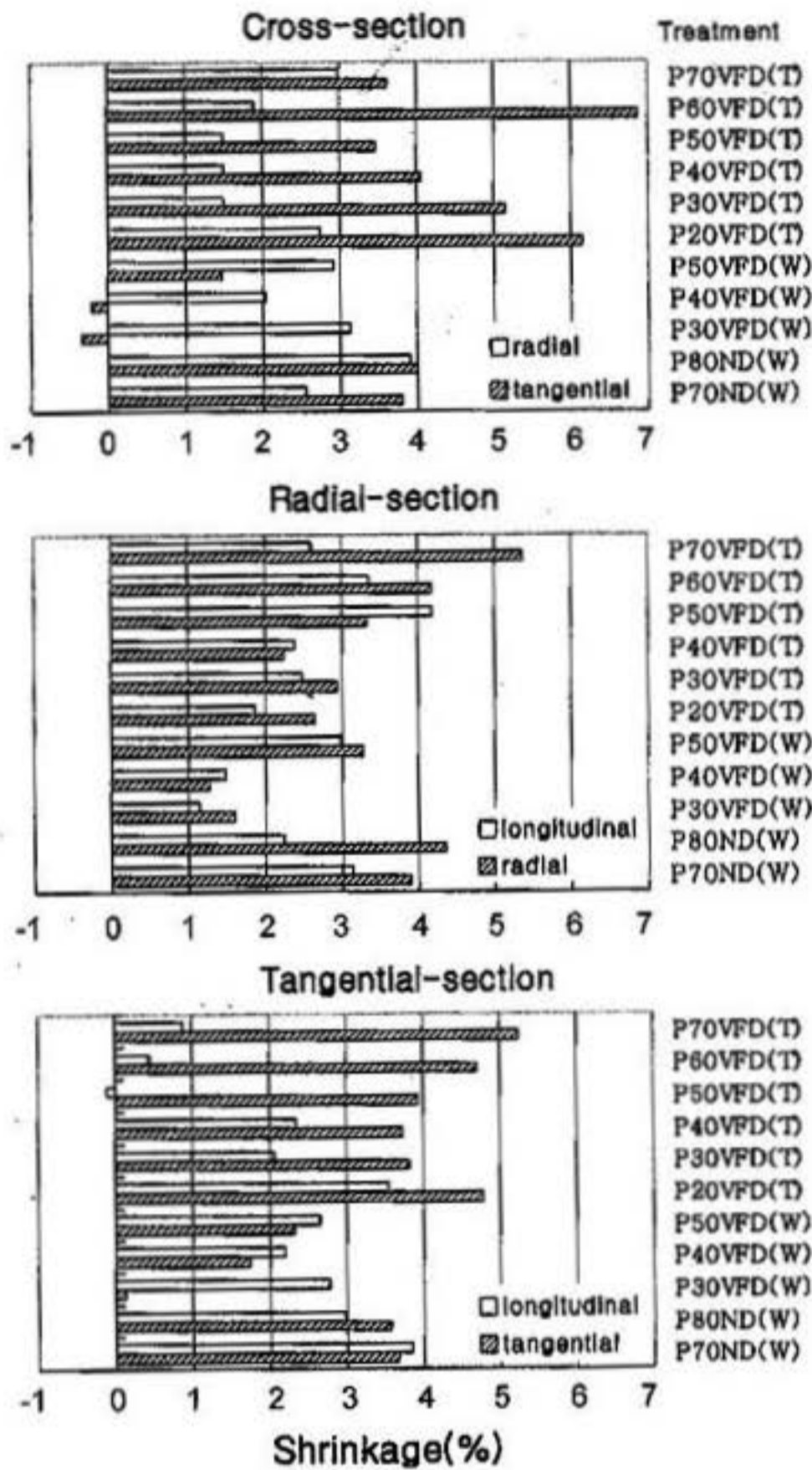


Fig. 8. Shrinkage rates of each treatment in 3 sections. See Figure 1 for measurement directions and Table 1 for treatment IDs, respectively.

다. 한편 동결 건조 PEG전처리 조건 설정에 있어 수침 고목재의 다양한 수종과 분해 상태에 관한 지속적인 연구가 필요하다.

사의

본 연구과제의 일부는 한국과학재단 특정기초 연구(과제번호 2000-2-31700-001-3)의 지원으로 수행되었다. 수침고목재를 제공하여준 충북대 고고미술사학과 이용조교수님과 노병식 연구원께 감사드립니다.

참고문헌

1. 신동소, 안세희, *목재보존학*, 서울대출판사, 1996.
2. R.M. Rowell and R.J. Barbour, *Archaeological Wood*, The American Chemical Society, USA, (1990).
3. 김병호, 정형균, "안압지 출토목선의 보존처리", *보존과학연구*, 5, 109-132 (1986)
4. 최광남, "신안침몰선체의 구조적 특징과 과학적인 보존처리", *보존과학연구*, 5, 140-145 (1986)
5. 김익주, "진도통나무배의 재질특성과 보존처리", *진도벽파리 통나무배 발굴조사 보고서*, 목포해양유물 보존처리소, 1993: pp 121-131.
6. 도춘호, "화학적 방법에 의한 고고학적 및 문화적 가치가 있는 목조물의 보존", *보존과학회지*, 6(2), 149-157 (1997)
7. 강애경, 박상진, "수침출토목재의 PEG4000과 Sucrose 처리에 따른 변화", *보존과학회지*, 5(2), 3-14 (1996)
8. 이효선, 강애경, 박상진, "수침목재의 PEG, 락티를, 슈크로오스 처리에 의한 치수안정화 효과", *보존과학회지*, 8, 28-32 (1999)
9. 김경수, 이용희, "수침목재의 동결 건조 시험보고", *박물관보존과학*, 1, 27-36 (1999)
10. 이용희, "저습지 출토 목재유물의 보존과 현황", *보존과학회지*, 6(2), 126-140 (1997)
11. Kirsten Jespersen, "Conservation of waterlogged wood by use of tertiary butanol, PEG and freeze-drying", *International Symposium on the Conservation of Large Objects of Waterlogged Wood*, Netherlands National Commission for UNESCO, Amsterdam, 1979: pp 69-76
12. C. Cook and D.W. Grattan, "A practical comparative study of treatments for waterlogged wood: part III-Pretreatment solutions for freeze-drying", In *Proceedings of the Second ICOM Waterlogged Working Group Conference*, Grenoble, 1985: pp 219-239.
13. R. Saeterhaug, "Investigations concerning the freeze-drying of waterlogged wood conducted at the University of Trondheim". In *Proceedings of the Second ICOM Waterlogged Working Group Conference*, Grenoble, 1985: pp 195-206.
14. J. Watson, "Research into aspects of freeze-drying hardwoods between 1982 and 1984", In *Pro-*

- ceedings of the Second ICOM Waterlogged Working Group Conference, Grenoble, 1985: pp 213-218.*
15. 이용조, 유적의 발굴성과. *서해안고속도로건설구간 유적발굴조사 보고서(3)*, 단국대학교중앙박물관, 1995; pp 402-403.
 16. 박원규, 구민정, 전재범, 김병로, 한규성, 나무의 수종식별 및 나이테 분석. *서해안고속도로건설구간 유적발굴조사 보고서(3)*, 단국대학교중앙박물관, 1995; pp 305-366.
 17. 박상진, 이종윤, 조남석, 조병묵, *목재과학실험서*, 광일문화사, 1993.
 18. 정희석, *목재건축학*, 선진문화사, 1995.