

영국사 대웅전 출토 탄화목의 재질 분석*1

손병화*2 · 박원규*3†

Analysis of Charred-Woods Excavated from the Daewoongjeon Hall of Youngguksa Temple*1

Byung Hwa Son*2 · Won-Kyu Park*3†

요 약

보존처리를 위한 사전 조사 일환으로 충북 영동군 영국사 대웅전 하부에서 출토된 탄화 목부재의 재질을 원소 분석(C, O, H, N, S), SEM-EDX, X선 회절 및 IR 분석을 이용하여 조사하였다. 원소분석 결과, 500°C 정도에서 탄화된 것을 알 수 있었다. SEM-EDX분석에서 칼슘 성분이 다량 검출되었다. 이는 토양에서 흡수된 것으로 보인다. X선 회절 및 IR분석에서는 셀룰로오스 결정성이 붕괴되고 목재 성분이 탄화정도에 따라 다른 수준으로 열분해된 것이 확인되었다. 이상의 재질 분석 결과, 수용성 PEG (polyethylene glycol)의 분자량을 달리하는 2단계 보존처리하는 방법이 영국사 대웅전 출토 탄화목의 적절 보존법으로 사료되었다.

ABSTRACT

Elemental analysis, SEM-EDX, X-ray diffraction (XRD) and IR analysis were adopted to examine the quality of charred woods excavated from the underground of the Daewoongjeon Hall of Youngguksa Temple, Youngdong-gun, Chungbuk, Korea. A large amount of calcium was detected in SEM-EDX analysis. The analyses of chemical elements suggested that completely charred wood was carbonized at about 500°C. The XRD results indicated the destruction of cellulose crystalline

* 1 접수 2006년 12월 19일, 채택 2007년 01월 05일

이 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원으로 작성되었음.

* 2 국립창원문화재연구소 Changwon National Research Institute of Cultural Heritage, Changwon 641-729, Korea

* 3 충북대학교 산림과학부 School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

† 주저자(corresponding author) : 박원규(e-mail: treering@cbnu.ac.kr)

region. The IR analysis exhibited that thermal degradation of wood component was different depending upon the carbonization temperature. It can be suggested from the results that PEG with different molecular weights should be used for the conservation of excavated charred woods.

Keywords: charred woods, elemental analysis, SEM-EDX, XRD, IR, carbonization temperature

1. 서 론

충북 영동에 위치한 영국사(寧國寺) 대웅전(충청북도 유형문화재 제 61호)을 해체 수리하는 과정 중 대웅전 건물 아래에서 발견된 탄화 부재의 보존처리가 중요한 문제로 대두되면서 탄화목의 재질 분석이 선행되어야 할 필요성이 있었다.

목재의 탄화는 목재를 구성하고 있는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin) 등 여러 가지 유기화합물이 열분해되어 다른 물질로 변화하는 화학적 반응이다. 목재의 열분해 과정은 100°C에서는 습윤성의 흡착수가 증발되고, 100°C가 넘으면 구조적인 흡착수가 방출되면서 열분해가 서서히 시작된다. 150°C에서는 분해속도가 빨라지며, 180~300°C에서는 헤미셀룰로오스가 급속도로 분해된다. 240~400°C에서는 셀룰로오스, 280~550°C에서는 리그닌이 분해된다. 500~1000°C에서는 3가지 주요 성분의 탄화물로부터 수소가 분리되어 목탄이 된다(신 등, 1983). 목탄은 다이어몬드·흑연 등과 더불어 탄소의 동위체로서 비결정형 탄소의 하나이다. 흑연과 목탄은 탄소 6원자 환 구조(hexagonal aromatic rings structure)를 가지고 있다. 비결정형 탄소는 흑연 결정으로 이루어져 있어 흑연과는 본질적으로 차이가 없고 결정자의 크기와 배향 상태를 달리하며, 탄화 온도가 상승함에 따라 결정자의 크기가 커진다. 이 같은 특징을 적용하여 출토된 탄화 목재 유물의 탄화 온도를 추정할 수 있다(신 등, 1983).

탄화 온도에 따른 셀룰로오스 결정성의 변화는 X선 회절분석으로 나타낼 수 있다. 권과 김(2005)은 목재의 셀룰로오스 결정구조가 250°C까지 변화하지 않은 상태로 남아 있으나 300°C 이상에서는 회절강

도가 배향성을 잃으며 붕괴되었고 340°C 이상에서 제조된 목탄은 대부분 비결정형으로 변화되었음을 관찰하였다. 이들은 540°C까지는 다소간의 셀룰로오스 결정형을 갖고 있지만 740°C에서는 완전히 비결정화됨도 아울러 보고하였다. 탄화 온도별 목탄의 원소 조성은 수중에 관계없이 탄화 온도의 증가와 함께 탄소비율이 증가하는 반면 수소와 산소의 비율은 감소한다. 탄소함량은 낙엽송의 경우 탄화 온도 600°C까지, 상수리나무는 700°C까지 약 85% 정도로 빠르게 증가하지만 그 이상의 온도에서는 큰 차이가 없다(조 등, 2005). 이처럼 탄화 온도에 따라 물리·화학적 성분이 다르므로 유물로 출토되는 탄화목의 물리·화학적 성분의 분석을 통해 어느 정도의 온도에서 탄화되었는지를 추정할 수 있다. 또한 탄화 온도에 따라 탄화목의 보존처리제 흡착성이 달라짐으로 탄화목의 이화학적 분석은 보존처리의 기초 자료로 활용될 수 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에 사용된 재료는 충북 영동군 소재 영국사 대웅전(충청북도 유형문화재 제 61호) 해체 보수 공사 과정중 건물 하부에서 발굴된 탄화목이다(Fig. 1). 연륜연대 측정 결과, 현존 대웅전 건물은 1704년 중건되어 주요 부재의 교체 없이 원형이 현재까지 유지된 약 300년 된 건물임이 밝혀졌다(손 등, 2006a). 대웅전 하부에서 출토된 탄화 건축 부재는 주두(2점)와 장여(1점)으로, 이들 부재의 마지막 나이테 연도가 1674년으로 측정되었다(손 등, 2006a). 따라서 불에 타기 이전의 대웅전은 1674년 직후에

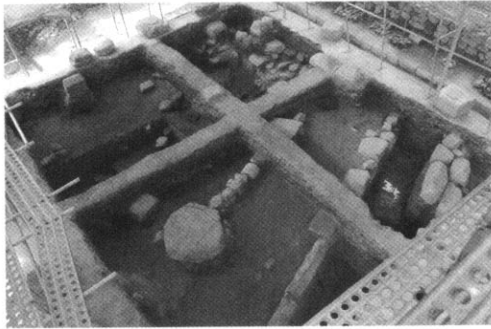


Fig. 1. A view of excavation site at the Dae-wongjeon Hall.



Fig. 2. Charred wood (Jang-yeo) at the time of excavation. This sample was used for the analysis.

건축된 건물이었으며, 건축이 되고 얼마 지나지 않아 불이 나서 1703년 직후에 증건한 것으로 추론되었다. 본 연구에서는 탄화 목부재 중 장여 1점(Fig. 2)을 대상으로 재질 분석을 실시하여 보존처리 방법을 선정하기 위한 기초 자료로 사용하고자 하였다.

2.2. 방법

2.2.1. 함수율 측정

전건법으로 함수율을 측정하였다. 먼저 3개의 시료를 평량병에 넣고 0.001 g 단위까지 측정한 다음 100~105°C의 건조기에서 항량에 도달할 때까지 건조시켜 전건상태로 만들었다. 전건 후 실리카겔이 든 데시케이터에 넣어 실온까지 냉각시킨 후 전건 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다.

2.2.2. 탄화목의 해부학적 관찰 및 무기성분 분석

탄화된 목재의 세포 형태를 관찰하기 위하여 임계점 건조 후 주사전자현미경(SEM-EDX, HITACHI S-2500C)으로 관찰하였다. 탄화 목부재의 완전히 탄화된 바깥 부분과 내부의 덜 탄화된 부분의 무기 성분은 SEM-EDX를 사용하여 분석하였다.

2.2.3. 원소 조성 분석

목탄의 원소 조성은 자동 원소분석기(Elemental

Analysis)를 사용하여, C, H, O, N, S의 함량을 조사하였다.

2.2.4. 셀룰로오스의 결정성 변화

공시 재료의 셀룰로오스 결정성은 X선 회절장치(XRD, X-Ray Diffractometer, PHILIPS社의 X'Pert-MPD)를 사용하여 측정하였다. X선은 CuK α 선을 사용하였으며, 분석 조건은 40 kV, 30 mA이었다.

2.2.5. FT-IR 분석

목탄의 화학적 특징은 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410 DSP)을 이용하여 분석하였다. 덜 탄화된 목재(내부), 완전히 탄화된 목재(외부)를 전전한 소나무재(新材)와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 함수율

함수율은 75.8%, 81.4%, 100.5%(평균 85.9%)로 열화가 많이 진행된 수침 목재의 함수율 보다는 낮았다. Caple & Murray (1994)는 Haddenham 유적에서 출토된 탄화목의 경우 함수율은 215~235%이었다고 보고한 바 있다. 이는 현존 건물인 영국사 대

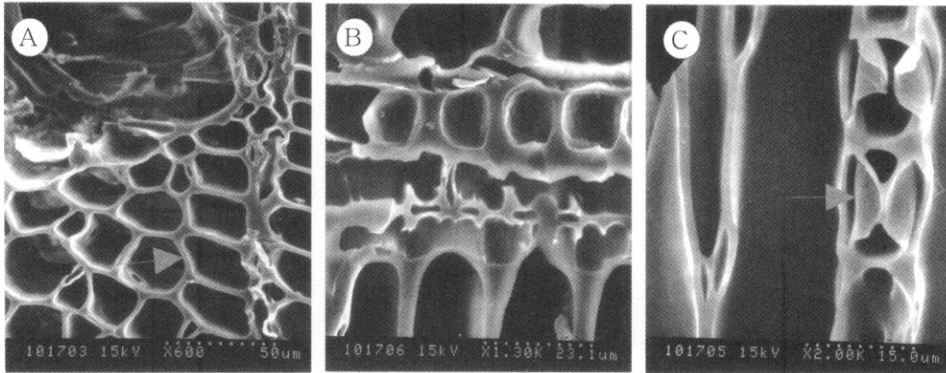


Fig. 3. SEM photographs of charred woods (Ⓐ : cross section, Ⓑ : radial section, Ⓒ : tangential section).

Table 1. Elemental composition of sound and charred woods

Sample	C (%)	O (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Sound wood	48.1	45.3	5.9	0.38	0.063
Charred wood	79.7	12.6	3.4	0.19	0.015

응전 하부가 수침상태가 아니라 함수율이 낮았던 것으로 보인다.

3.2. 탄화목의 해부학적 변화

탄화목의 SEM 관찰 결과 소나무류로 식별되었으며, 가도관 세포벽의 층상 구조가 없어져 얇고 매끄럽게 관찰되었다(Fig. 3). 접선단면의 단열방사조직은 유세포 간의 세포벽층이 분리되어 관찰되었다. 권과 김(2004)은 탄화 온도 300°C까지는 세포간층, 1차벽, 2차벽이 모두 관찰이 되어 목재 세포벽의 흔적을 발견할 수 있지만, 탄화 온도 340°C 이상에서는 세포벽층이 매끄러운 비결정형으로 관찰되었음을 XRD분석으로 보고한 바 있다. 따라서 이번 실험에 사용된 시료의 조직학적 특징으로부터 공시재료는 적어도 300°C 이상에서 탄화된 것으로 1차로 판단되었다. 탄화목은 수지구를 가지고 있고 창상벽공과 거치상비후가 있는 것으로 보아 소나무속중 경송

류로 식별되었다(Fig. 3).

3.3. 탄화목의 원소 조성

탄화된 목재의 원소 조성을 알아보기 위해 원소분석을 실시하였다. 일반적으로 건조 목재의 경우 탄소 50%, 수소 6%, 산소 44% 정도로 구성되어 있으며, 이 같은 조성은 침엽수재나 활엽수재 또는 수종에 따라서 차이가 없다(신 등, 1983). 완전 탄화된 목부재의 탄소 함량은 약 50%에서 80%까지 증가하였으며, 산소 함량은 급격히 감소하였고, 수소, 질소, 황 성분도 감소하였다(Table 1).

완전 탄화 부분에 대한 셀룰로오스 탄화물의 원자비, 즉 H/C와 O/C비는 Fig. 4에 나타내었다. 낙엽송의 탄화 온도별 원자비는 조 등(2005)의 자료를 사용하였다. 낙엽송은 탄화 온도 600°C까지 비교적 빠르게 탄소 함량이 증가하나 그 이상의 온도에서 큰 차이는 나타나지 않는다. 본 연구에서 공시된 출토 탄화목은 낙엽송의 제탄 환경 조건과는 다르지만, 셀룰로오스 원자비를 낙엽송 원자비와 비교했을 때 탄화 온도 약 500°C 범위에 있었다. Haddenham 유적에서 출토된 숲은 300~400°C 범위로 나타났다(Caple and Murray, 1994).

탄화는 인공 탄화로에서의 조건과 화재 시의 조건이 차이가 있지만, 탄화 온도가 증가함에 따라

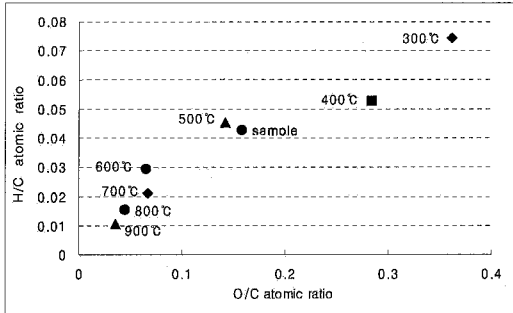


Fig. 4. Atomic ratio of charred woods. (Reference data were obtained from Cho TS *et al.* 2005).

(600°C까지) 목탄의 흡착량이 증가된다는 것을 감안해 보면(조 등, 2005) 본 연구에서 발굴된 탄화목은 500°C 정도에서 탄화된 것으로 추정된다. 노지가 마터에서 발굴되는 탄화목에서 원소비로 추정되는 탄화 온도는 토기와 도자기 제조 기술을 유추하는데 중요한 단서로 제공될 수 있으며(송과 유, 1994), 보존처리 시 PEG (polyethylene glycol) 등 탄화온도에 따른 수용성 약제의 흡착성을 간접적으로 판단할 수 있는 자료로 활용할 수 있었다(손 등, 2006a). 보존처리 방법과 결과는 손 등(2006b)에 보고한 바 있다.

3.4. 셀룰로오스의 결정성 변화

셀룰로오스의 결정성 변화를 알아보기 위해 건전한 목재(소나무), 덜 탄화된 목재(내부), 완전히 탄화된 목재(외부)를 비교하였다. Fig. 5는 건전한 상태의 건전한 소나무의 X-ray 스펙트럼이다. 건전한 소나무와 비교했을 때 완전히 탄화된 목재는 회절 강도가 배향성을 잃으며 목재 셀룰로오스 결정 구조가 거의 붕괴되어 나타났다(Fig. 7). 반면 덜 탄화된 목재 또한 육안적인 관찰로는 목질 부분이 남아 있었지만 분석 결과 셀룰로오스 결정구조는 완전히 탄화된 목재와 마찬가지로 붕괴되어 나타났다(Fig. 6).

3.5. 탄화 목재의 무기성분

Table 2. Inorganic elements in the half-charred wood, analyzed by SEM-EDX

Elements	Weight (%)	Atomic (%)
O	90.87	95.54
Mg	2.32	1.60
Ca	6.81	2.86
Total	100.00	

Table 3. Inorganic elements in the charred wood, analyzed by SEM-EDX

Elements	Weight (%)	Atomic (%)
O	22.25	42.33
Mg	0.60	0.75
Si	1.74	1.89
Ca	65.02	49.37
Fe	10.38	5.66
Total	99.99	

토양의 주성분인 Fe, Si, Mg 등의 성분들이 솟아 어느 정도 침투해 있는지 알아보기 위해 SEM-EDX를 이용하여 완전히 탄화된 부분(외부)과 덜 탄화된 부분(내부)을 비교한 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

완전히 탄화된 목재는 내부의 덜 탄화된 부분보다 Ca의 증가가 두드러졌으며, Fe성분을 함유하고 있었다. 이는 직접적으로 맞닿는 토양에서 흡수된 것으로 보인다. 이러한 무기 성분은 수침 목재의 경우 용출 내지 탈착시키는 탈염 과정을 거쳐 제거되는 것이 일반적이거나 탄화목의 경우 보존처리 시 무기물의 제거는 실시되지 않는다.

3.6. 탄화목재의 화학적 특징

목탄의 작용기 확인 및 구조분석을 위해 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)을 이용하여, 건전한 목재, 덜 탄화된 목재(내부), 완전히 탄화된 목재(외부)를 비교하였다(Fig. 8~10).

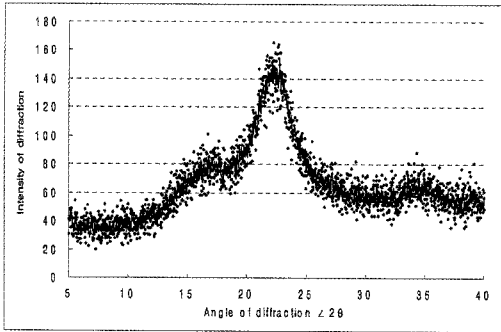


Fig. 5. X-ray diffractogram for sound wood (*Pinus densiflora*) at air-dried condition.

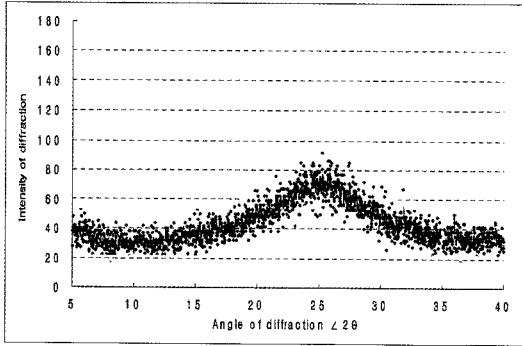


Fig. 6. X-ray diffractogram for half-charred wood elements.

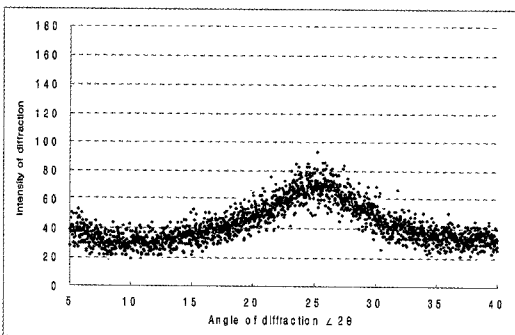


Fig. 7. X-ray diffractogram for charred wood elements.

일반적으로 건전재(침엽수)가 IR Spectra상에 나타내는 흡수 밴드는 3300, 2900, 1730, 1600, 1500, 1460, 1425, 1370, 1320, 1270, 1230, 1160, 1060, 1030 cm^{-1} 등이다(김, 1988; Kuo 등, 1988; 박 등,

1993). 이 흡수 band 중 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스에 관련된 파수는 1730, 1460, 1425, 1370, 1320, 1160, 1030 및 810 cm^{-1} 등이다. 리그닌에 관련된 것은 1600, 1500, 1270, 1230, 810 cm^{-1} 등이다(Kuo 등 1988).

덜 탄화된 목재(Fig. 9)는 1730 cm^{-1} 밴드가 완전히 소멸하였으며, 1620, 1500, 1270 cm^{-1} 밴드에서 피크가 나타났다. 이것은 헤미셀룰로오스의 열분해(1730 cm^{-1})로 인한 것으로 보이며, 리그닌은 일부 열분해 되지 않고 남아 있었다. 1151, 1058 cm^{-1} 밴드는 남아있어 셀룰로오스가 잔류하고 있음을 나타내준다.

완전히 탄화된 목재(Fig. 10)에서는 덜 탄화된 목재와 마찬가지로 1730 cm^{-1} 밴드가 완전히 소멸되어 헤미셀룰로오스가 열분해된 것으로 보인다. 그러나 1600, 1510, 1450, 1420, 1160, 1060 cm^{-1} 밴드의 소멸로 보아 셀룰로오스뿐만 아니라 리그닌도 역시 열분해된 것으로 보인다.

4. 결 론

발굴된 탄화 목부재의 함수율은 85.9%로 비교적 낮았다. 이는 탄화목의 건조에 따른 표면탈수를 방지하기 위하여 신속한 보존처리가 필요함을 제시해주었다. SEM 관찰 결과 접선단면의 단열방사조직이 세포벽 내의 성분들이 열분해로 인해 탄화되어 유세포세포벽이 수축되어 관찰되었다. X-ray 회절 분석 결과에서 셀룰로오스 결정구조가 거의 붕괴되었음을 알 수 있었다. 공시재료의 탄소는 약 80% 정도였으며 H/C와 O/C비로부터 공시재료는 약 500도 정도의 고온에서 화재가 일어났음을 나타내 주었다. SEM-EDX 분석 결과 철, 칼슘 성분이 다량 검출되었는데 이는 토양에서 흡착된 것으로 보인다. IR 분석 결과 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 탄화 정도에 따라 다른 수준의 열분해가 나타났다. 탄화 정도가 다른 부분이 동일한 부재에 존재하기 때문에 보존 처리시 분자량과 농도를 달리한 PEG 처리방법이 필요한 것으로 시사되었다.

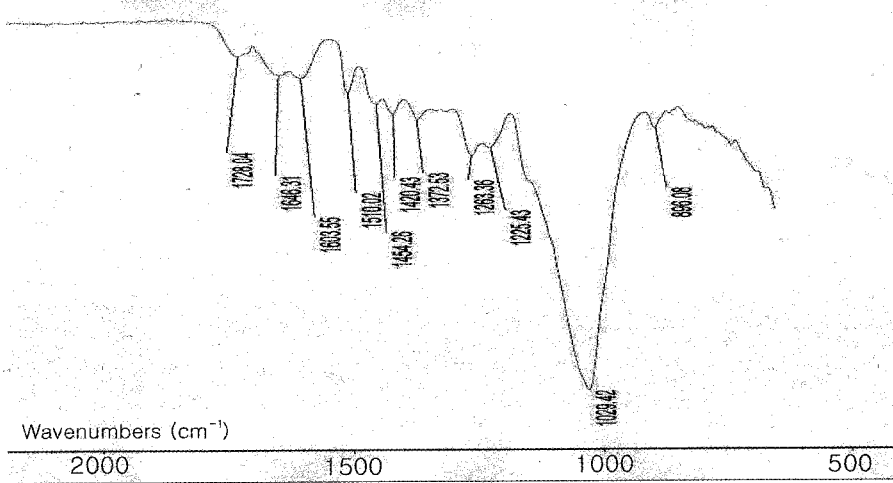


Fig. 8. IR spectrum of sound wood (%T: transmittance).

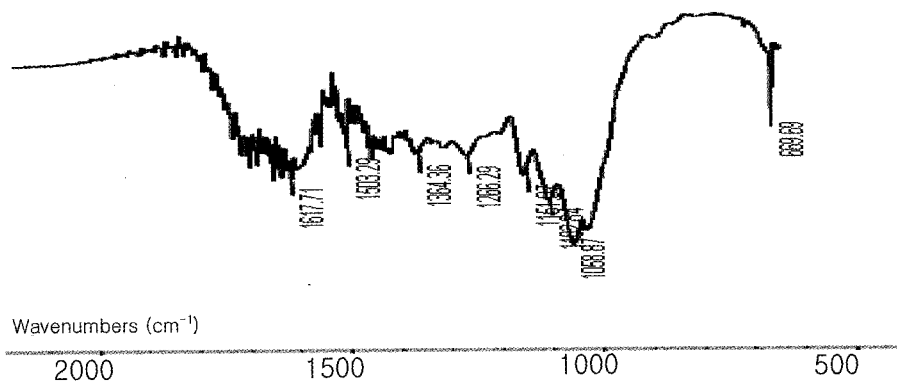


Fig. 9. IR spectrum of half-charred wood (%T: transmittance).

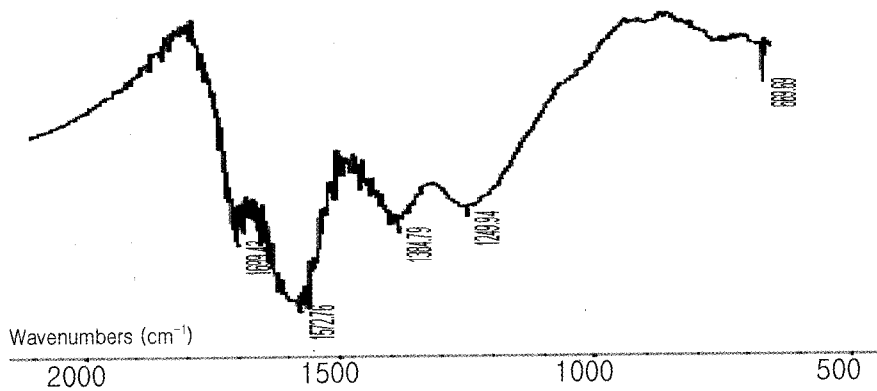


Fig. 10. IR spectrum of charred wood (%T: transmittance).

사 사

본 연구에 사용된 탄화목은 충청북도 영동군청, 충청대학 박물관, (주)칠화건설의 협조로 발굴된 것이다. 관계자 여러분께 감사드린다. 또한 X-ray 회절분석 결과 해석에 도움을 준 강원대 김남훈교수, 기기분석에 협조하여 준 충북대학교와 창원대학교의 공동실험실습관에 감사드린다. 본 연구에 사용된 소재는 한국과학재단지정 충북대학교 목재연료소재 은행에서 분양받은 것이다.

참 고 문 헌

1. 권성민, 김남훈. 2004. 목재의 탄화기구 해석(I). 한국 목재공학회 추계학술발표논문집, pp. 195-198.
2. 권성민, 김남훈. 2005. 목재의 탄화기구 해석(III). 한국 목재공학회 학술발표논문집, pp. 272-275.
3. 김윤수. 1988. 적외선분광법(IR)에 의한 고목재 성상의 탐지. 목재공학 16(4): 3-9.
4. 박상진, 이종윤, 조남석, 조병목. 1993. 목재과학실험서.

광일문화사.

5. 손병화, 박원규, 윤두형. 2006a. 영국사 대응전 목부재의 수종 및 연륜연대 분석. 건축역사연구 46: 23-38.
6. 손병화, 윤두형, 김요정, 박원규. 2006b. 영동 영국사 대응전 출토 탄화목재의 보존처리. 보존과학회지 19: 73-84.
7. 송현갑, 유영선. 1994. 청원 궁평리유적 가마터의 규모 추정 및 총발생열량 분석. 청원궁평리유적 발굴보고서 별책, 충북대 선사문화연구소.
8. 신동소, 이화형, 임기표, 조남석, 조병목. 1983. 임산화학. 향문사, pp. 344-373.
9. 조태수, 안병준, 최돈하. 2005. 탄화온도에 따른 목탄의 물성 및 흡착특성. 2005 한국목재공학회 학술발표논문집, pp. 499-502.
10. Cagle C. and W. Murray. 1994. Characterization of a waterlogged charred wood and development of a conservation treatment. Studies in Conservation 39: 28-38.
11. 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: 13-145.