

수침목제유물 보존처리에 관한 연구 -EDTA 처리에 관하여-

양석진
국립창원문화재연구소

A study on the conservation treatment of waterlogged wood cultural properties for the subject of EDTA treatment

Seok-jin Yang

Changwon National Research institute of Cultural Properties

ABSTRACT

XRF, EDX, IR analysis was conducted to figure the effect of Fe to blacken the waterlogged wood. The results showed that investigated soil contained more Fe than normal soil by XRF analysis and wood ash contained more sulfur and Fe than any other element by EDX analysis. C-H and C-O peaks were significantly reduced at the surface of wood where is blackened part of waterlogged wood by IR analysis. The optimum condition to remove Fe from waterlogged wood by EDTA was investigated. To do this, removed concentration of Fe was measured at various concentration of EDTA-2Na. The optimum pH of EDTA-2Na was figured to be 4.1 to 4.3 and as the concentration of EDTA was increasing, extracted concentration of Fe was also increased.

In the case of 0.4 wt% of EDTA-2Na, 700ppm of Fe was eliminated and was stabilized after 48 hours time lapse.

In the case of EDTA-3Na, the optimum pH was 7 to 8, and 10 ppm of Fe was eliminated at 0.4 wt% of EDTA-3Na.

In the case of EDTA-4Na, the optimum pH was 10 to 11, and 120 ppm of Fe was eliminated at 0.4 wt% of EDTA-4Na

I. 서 론

목재는 인간의 문명사와 함께 해 왔으나 미생물에 의해 분해되고 곤충에 의해 식해되는 특성상 금속 또는 도자기와는 달리 원형 그대로 전해 내려오는 것이 많지 않다. 따라서 매우 건조된 장소에 놓여 있었거나, 수침상태에 있었던 목재들이 발굴되거나 출토될 뿐이다. 고고학적 가치가 있다는 목재는 통상 세가지 조건, 즉 수침상태, 탄화상태 및 극도의 건조 조건에서 발견된 것들이다.

출토 당시 목제유물은 대부분 토양의 영향으로 표면 상태를 육안으로 알아볼 수 없을 정도로 겉게 변색되어 있다. 발굴된 목제의 표면색은 수종과 열화상태에 따라 발굴시 생생한 신재와 같은 색에서 분간할 수 없을 정도의 흑갈색으로 변화하게 되는데 대기 중에서 더욱 급격히 흑갈색화 하는 것도 있고 장기간에 걸쳐 서서히 갈변하는 것도 있다. 그러나 발굴조사 당시 신재와 같이 밝고 아름다운 표피의 색이 부착된 흙과 이물질을 제거하는 작업과정에서 연두 빛에서 갈변이 시작되어 갈색에서 흑갈색으로 변색하는 경우도 있다. 따라서 선명하게 적혀있던 묵서가 나무 표면 자체의 흑갈색화로 인해 확인할 수 없게 되기도 하고, 나무의 상태를 거의 알 수 없게 되는 예가 일반적이다.

일반적으로 변색의 조건으로는 광에 의한 영향보다는 공기 중의 산소와 수분에 의해서 일어난다. 이 흑갈변화는 일반적으로 발굴된 목제유물의 표면으로부터 일정한 거리이내에서 일어난다.

목제유물에 함유된 타닌산제일철이 공기 중의 산소와 접촉하여 산화되면 타닌산제이철로 변화하여 흑색으로 변화되는 것이다. 이것은 토양 내에 함유된 금속류 특히 Fe의 영향에 의한 것이라 할 수 있다.

발굴한 목제를 건조시킨 후 명도와 철함유량에 상관성이 있다고 보고되어 있다. 이러한 흑갈변화의 경우 Fe 이온의 영향을 받는다. 특히 목간의 경우 흑갈색화가 일어나게 되면 묵서를 알아볼 수 없기 때문에 필히 이러한 철 이온을 제거해야만 한다. 또한 습하고 불안정한 환경조건에서 장기간 매장되어 있었기 때문에 출토된 목제유물 대부분은 수분의 과포화와 재질의 취약성이라는 특성을 지니고 있다. 목재는 흡습성 물질로서 수분에 대한 친화력이 매우 높다.

목제유물은 오랜 기간동안 토양속에서 과다한 수분과 함께 있었기 때문에 토양내의 많은 성분들의 영향을 받았을 것으로 생각되며, 특히 토양성분중 Fe, Mn, Si, Cu 등의 천이금속 및 알칼리 토금속류가 이온의 형태나 금속 그 자체로 흡착되어있을 가능성이 크다. 이는 목재가 오랜 기간 토양속에서 셀룰로오스 등의 주 골격의 손실로 인해 금속류들이 흡착하기 쉬운 다공성 물질로 변해 있기 때문이다.

특히 목재 내에 함유하고 있는 타닌산은 가수분해 하여 다가의 페놀산을 생성하는 물질의 총칭이며, 일정한 화합물은 아니다.

대부분 무색 무정형의 물질이며, 물에 용해하기 쉽고 수용액은 산성을 나타내며 Fe(III)염에 의하여 흑색의 침전을 생성한다. 이러한 흑색침전은 목재의 색을 검게 만들고 목간 등의 묵서가 쓰여 있는 유물의 글자판독에 어려움을 준다.

이러한 Fe(III)염을 제거하여 원래의 목재 색으로 되돌리기 위해 ethylene diamine tetra acetic acid(EDTA)를 사용, 퀼레이트형태의 화합물로서 제거하는 연구를 시행하였다.

II. 본 론

1. 실험

1.1 시료 및 시약

2005년도 창녕 송현동에서 구유형 녹나무관이 출토되었고, 그 외 많은 양의 목제유물이 출토되고 있다. 그중 출처를 알 수 없고 유물로서의 가치가 없는 출토 목재편들을 실험의 시료로 사용하였다.

시료로 사용된 것은 녹나무속(*cinnamomum*)으로 횡단면에서 보면 도관이 나이테의 춘재부와 추재부에 걸쳐 고르게 분포하는 전형적인 산광재이며 지름의 이행은 완만하다. 도관은 대부분 고립도관이지만 2~3개씩 방사복합을 이루는 경우도 있다. 축방향유 조직은 주로 2~4층의 주위상이지만 때로는 익상을 나타내기도 한다. 방사조직은 1~3열로서 횡단면상에 가느다란 선처럼 보인다. 직경이 작아지고 세포벽이 두꺼워져서 연륜의 경계선을 뚜렷하게 한다.

방사단면에서 보면 도관요소에 단일천공이 관찰되며, 도관 상호간 벽공은 고호상이다. 도관요소와 방사유세포간의 벽공은 가늘고 긴 벽공이 사다리 모양으로 연속 배열한 형태인 계단상벽공(scalariform pitting)이다. 방사조직은 이성Ⅲ형으로 가운데는 평복세로, 상하가장자리에는 직립세로가 관찰된다.

접선단면에서 보면 대부분 2~3열의 복열방사조직이고, 높이는 10세포가 이하로서 낮으며, 고르게 흘어져 있는 산재 유조직이다. 방사조직의 주로 가장자리 부분에 녹나무 속의 특징이라고 할 수 있는 유세포를 관찰할 수 있다.

1.2 분석

목재내부의 금속과 퀼레이트 화합물을 이루기 위해 ethylene diamine tetra acetic acid disodium Salt hydrate(M · W:372.2, 덕산화학, 시약용)ethylene diamine tetra acetic acid trisodium Salt hydrate(M · W:358.19, Daejung chemicals & metals co.

ltd, 1급 시약) ethylene diamine tetra acetic acid tetrasodium Salt(M · W:416.2, 동양화공주식회사, chemical pure)를 사용하였다. 실재 수침 고목재 내부금속과 EDTA의 퀼레이트 화합물을 조성하기 전 EDTA와 금속의 퀼레이트 치화합물에 의한 용해정도를 알아보기 위해 Iron powder (Fe=55.847, 덕산화학, practical grade)를 사용하여 수용액에 용해된 농도를 분석하였다.

1.3 분석

용액의 pH는 pH meter (Model: Metrohm 713, Swiss)를 사용하여 측정하였으며, 용출된 금속이온의 농도는 원자흡광분광광도계(AAS: Atomic Absorption Spectrophotometer, Model: Shimadzu AA-6710F, 일본)를 사용하여 측정하였다.

목재의 회분분석은 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Jeol JSM 5610)을 사용하여 분석하였으며, 토양내의 무기물 향량을 조사하기 위해 (XRF: X-ray Fluorescence Spectroscopy, PAN alytical PW2400, 네델란드)을 사용하여 분석하였다. 목재의 화학적 특성을 알아보기 위해서는(IR : infrared spectroscopy)을 사용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 토양의 무기물 분석

토양내의 무기물조성 및 함량을 알아보기 위해 목재가 출토된 창녕 송현동 고분내의 토양을 채취하여, 120°C에서 15시간 건조 후 전기로에서 1000°C로 1시간 하소한 후 200mesh로 거른 시료를 XRF를 사용하여 분석하였다.

2.2. 목재의 회분분석

목재시료를 120°C에서 15시간 건조 후 TG-DTA를 실시하여 얻은 결과로 약430°C에서 회화 하여 SEM-EDX를 사용하여 회분내의 무기물을 분석하였다.

2.3 목재의 IR분석

목재의 검은색 부분과 밝은색 부분, 그 중간부분의 화학적인 특성을 조사하기 위해 각각의 시료를 IR분석하였다.

2.4. 염산에 의한 용출

목재 시료내부에 함유되어 있을 것으로 생각되는 금속류들의 양을 측정하기 위해

시료 10g을 100ml의 6N-HCl에 120rmp의 속도로 24시간 용해하여 Fe 함유량을 분석하였다.

2.5. EDTA에 의한 용출

EDTA(ethylene diamine tetra acetic acid)의 종류와 농도차에 따른 금속 치물형성 특성을 비교하기 위해 EDTA-nNa($n=2\sim 4$)를 각각 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, wt% 용액 1L를 사용하여 Iron powder 1g을 침적시킨 후 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 24시간, 48시간, 72시간 반응 후 시료를 채취하여 농도를 분석하였다.

실제 출토 고목재 시료 10g을 EDTA-nNa($n=2\sim 4$)으로 각각 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, wt%로 만든 수용액 1L를 사용하여, 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 24시간, 48시간, 72시간 반응 후 시료를 채취하여 농도를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. EDTA와 금속과의 치화합물의 분석

Iron powder를 사용하여 EDTA-2Na의 퀼레이트 화합물 형성정도를 실험적으로 알아보기 위해 EDTA-2NA 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%, 0.4wt%수용액에 Iron powder 1g을 첨가하여 상온에서 교반하여 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 24시간, 48시간, 72시간 반응 후 시료를 채취하여 AA를 사용하여 분석한 농도를 Fig.1에 나타내었다.

초기 pH는 0.05wt%가 4.540 0.1wt%가 4.316 0.2wt%가 4.165 0.4wt%가 4.104로 나타났다. Fig. 1에서 나타나듯이 초기 2시간은 급격한 반응을 보인 후 24시간 이후 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 약산성의 분위기에서 iron powder가 EDTA와 퀼레이트 화합물을 이루지 않고 Fe^{3+} 나 Fe^{2+} 의 형태로 용액 속에 존재할 가능성도 배제할 수 없다고 생각된다.

Fig. 2.에서는 EDTA-3Na 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%, 0.4wt% 수용액과 Iron powder 1g에 대한 퀼레이트 화합물 형성농도를 나타내었다. 초기 pH는 8.165 8.125 7.719 7.696으로 중성이다. EDTA-3Na는 수용액 상태에서 중성으로 Iron powder의 용해를 원활히 하지 못하지 않았나 생각된다. Fe가 고체상태로 존재하여 EDTA-2Na에서처럼 H^+ 의 영향이 적어 Fe의 용해가 원활하지 못하고 $[Y^{4-}]$ 의 영향도 적어서 Fe와 퀼레이트를 형성하기 어렵기 때문에 낮은 수치가 측정되었을

것으로 생각된다.

Fig. 3은 EDTA-4Na와 iron powder와의 칼레이트 화합물 형성농도를 나타내고 있다. EDTA-4Na의 경우 H^+ 의 영향은 거의 받지 않지만 많은 양의 $[Y^{4-}]$ 영향으로 EDTA-3Na의 경우보다는 높게 나타난 것으로 생각된다. 초기 pH는 0.05wt%가 9.92, 0.1wt%는 10.035, 0.2wt%는 10.092, 0.4wt%는 10.135로 나타났다. EDTA-4Na의 경우 $[Fe^{3+}(OH^-)EDTA^{4-}]$ 의 형태로 존재하게 될 것이다.

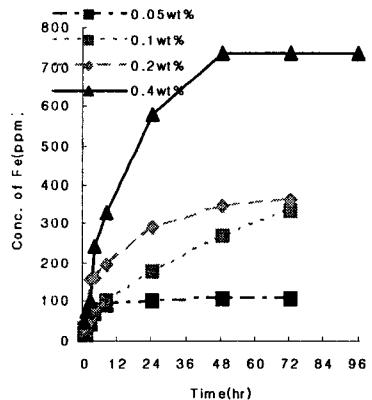


Fig. 1. Conc. of Fe versus time at various amounts of EDTA-2Na (Reaction condition : room temp', Iron powder 1.0g).

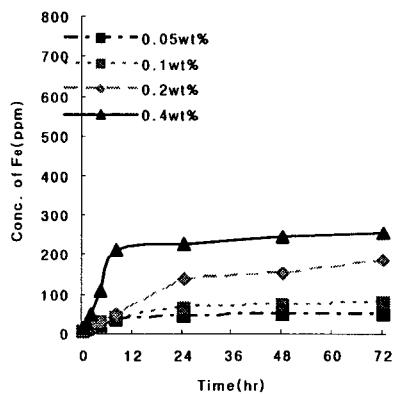


Fig. 2. Conc. of Fe versus time at various amounts of EDTA-3Na
(Reaction condition : room temp', Iron powder 1.0g).

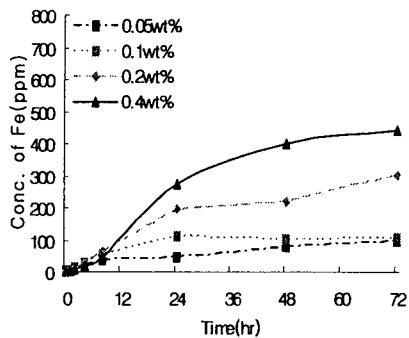


Fig. 3 Conc. of Fe versus time at various amounts of EDTA-4Na (Reaction condition : room temp', Iron powder 10g)

2. 수침고목제의 금속과 EDTA의 촉화합물 분석

2.1. 토양의 XRF분석결과

Table 1은 토양의 원소 중 많은 원소 순으로 나열한 클라크수이다. 이중 산소를 제외하면, Si, Al, Fe등의 순으로 나타나고 있다. 창녕 송현동 고분내의 토양을 XRF분석한 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 클라크수와 동일하게 Si, Al, Fe등의 순으로 나타나고 있다. 그중 Fe의 함량이 보통의 토양보다 높은 수치를 나타내고 있다. 이러한 토양에 목재가 장기간 묻혀있다면, 이들의 영향을 충분히 받았을 것으로 생각된다.

Table 1. Composition of earth by XRF

	Compound Name	Conc. (%)	Absolute Error (%)
1	Na ₂ O	0.575	0.03
2	MgO	1.116	0.02
3	Al ₂ O ₃	18.64	0.2
4	SiO ₂	67.841	0.4
5	P ₂ O ₅	0.194	0.01
6	SO ₃	0.135	0.009
7	K ₂ O	2.136	0.03
8	CaO	0.317	0.01
9	TiO ₂	0.896	0.02
10	Mn	<<	
11	Fe ₂ O ₃	8.097	0.04

2.2. 출토목재의 회분분석결과

토양내의 원소인 Fe의 영향을 받았을 것으로 생각되는 창녕 송현동 출토 목재를 회화 시킨후 SEM-EDX를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 2에서 나타내었다.

목재의 회분의 결과 또한 토양의 분석과 마찬가지로 Si, Al, Fe 순으로 나타났지만 토양의 분석 결과보다 Fe의 함량은 높은 수치를 나타내었다.

장기간 매장된 목재는 토양의 영향으로 많은 무기물을 함유하고 있으나, 특히 Fe의 함유량이 높게 나타나고 Fe은 목재에 많은 영향을 주었을 것으로 생각된다.

Table 2. The result of EDX of wood excavated from ChangNyeong

Element	Weight%	Atomic%
Mg	5.50	9.45
Al	4.47	6.92
Si	7.32	10.89
S	10.93	14.25
Ca	16.16	16.85
Mn	2.46	1.87
Fe	53.15	39.77
Totals	100.00	

2.3. 출토목재의 IR분석결과

Fig. 4와 Fig. 5, Fig. 6은 밝은 부분에서 검은색 부분 순으로 화학적 특성을 조사하기 위해 IR을 사용하여 분석한 결과이다.

분석결과는 검은색을 띠고 있는 부분, 즉 외부로 갈수록 C-O와 C-H를 나타내는 피크의 감소가 나타난다. 이것은 셀룰로오스 의 감소로 볼 수 있는데 외부에서 일정한 정도의 두께에서 많은 열화가 진행되어 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 열화는 Fe을 선택적으로 흡착하기 좋은 여건을 구성한 것으로 생각된다.

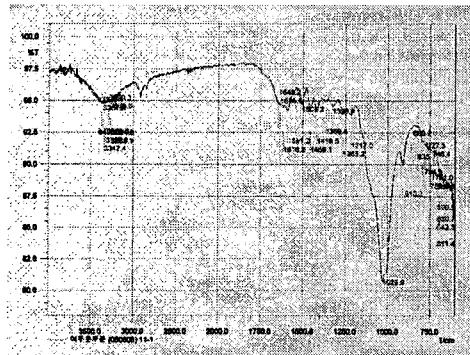


Fig 4. IR spectrum of wood excavated from ChangNyeong.

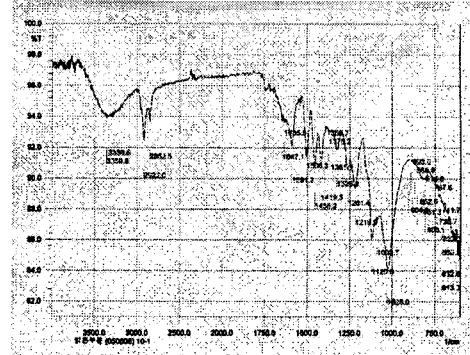


Fig. 5. IR spectrum of wood excavated from ChangNyeong.

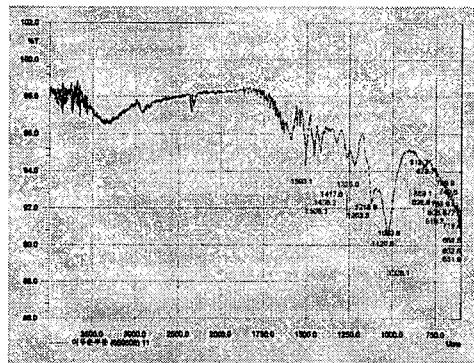


Fig 6. IR spectrum of wood excavated from ChangNyeong.

2.4. 염산에 의한 용출결과

출토수침고목제 10g을 6N HCl 1L에 120rpm 으로 24시간 반응 후 AA를 이용하여 농도를 측정한 결과 HCl 1L에 Fe이 약 70ppm에 가까운 농도가 확인되었다. 이는 토양의 영향과 더불어 매장당시 주위 철제유물의 영향을 받았을 것으로 생각된다.

2.5. EDTA에 의한 용출결과

출토 수침고목재 10g에 대한 EDTA-2Na의 퀄레이트 화합물 형성정도를 나타내고 있다. 실재 목재에 함유된 Fe의 농도는 6N HCl으로 용출한 결과 70ppm의 농도를 나타내었다. Fig. 7의 경우 최대치기 60ppm에 가까이 나타내고 있고 48시간 이후 일정한 양을 보이는 것은 목재내부에 까지 EDTA의 영향이 미치지 못하는 것이 아닌가

하는 생각이 든다.

Fig. 9은 실재목제내부의 Fe와 EDTA-4Na와의 침화합물 농도를 나타내었다. Iron powder와 EDTA-4Na와의 결과와 유사한 형태를 나타내고 있으며, H^+ 영향이 적어 목재내부의 Fe가 용해되지 못한 것으로 생각된다. 또한 pH가 증가함에 따라 $Fe(OH)_3$ 의 생성이 가속화되어 농도가 떨어진 것으로 생각된다.

존재하는 Fe-EDTA는 pH에 따라 침물의 화학종이 변하는데 산성 영역에서는 7배 위로 $[Fe^{3+}(H_2O)EDTA]$ 형태로 존재하지만 알칼리 영역에서는 $[Fe^{3+}(OH)EDTA^{4-}]$ 의 형태로 존재하게 된다. 즉 산성영역(EDTA-2Na)에서는 $[Fe^{3+}(H_2O)EDTA^{4-}]$ 의 형태로 용액 속에 존재하는 Fe^{3+} 가 EDTA와의 결합이 용이하다고 할 수 있으며, pH가 높은 알칼리 영역(EDTA-4Na)의 경우 $[Fe^{3+}(OH)EDTA^{4-}]$ 뿐만 아니라 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 존재할 것으로 생각된다.

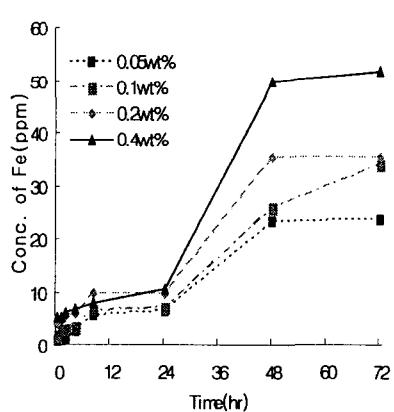


Fig. 7. Amount of Fe versus time at various amounts of EDTA-2Na
(Waterlogged Wood excavated from ChangNyeong).

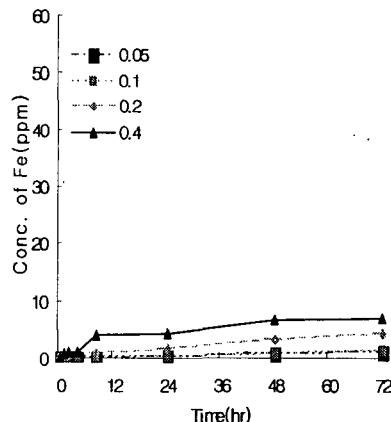


Fig. 8. Amount of Fe versus time at various amounts of EDTA-3Na (Waterlogged Wood excavated from ChangNyeong)

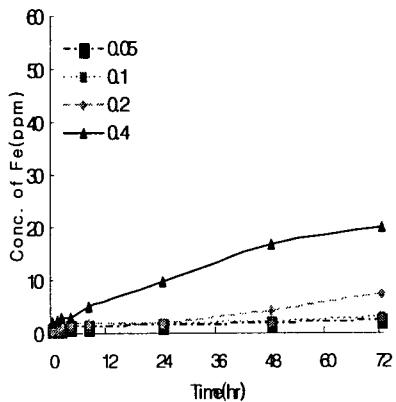


Fig. 9. Amount of Fe versus time at various amounts of EDTA-4Na
(Waterlogged Wood excavated from ChangNyeong).

IV. 결 론

본 연구를 통하여 목재유물의 흑화현상에 Fe가 상당한 영향을 미치고 있다는 것을 알게 되었고, 흑화현상을 되돌리기 위해 EDTA-2Na 가 가장 적합한 것으로 나타났으며, 연구 결과는 다음과 같다.

연구 결과는 다음과 같다.

1. 토양의 XRF분석결과 Si, Al, Fe 순으로 높은 함유량을 나타내었으며, Fe의 경우 보통의 토양보다 높은 함유량을 나타내었다.
2. 출토목재의 회분을 SEM-EDX로 분석한 결과 Si, Al, Fe의 순으로 높은 함유량을 나타내었으며, Fe의 함유량은 토양의 분석결과보다 목재내에서 더 높은 함유량을 나타내었다.
3. 목재의 IR분석결과 C-O 결합과 O-H결합이 외부로 갈수록 현저히 감소하는 경향을 보이고 있다.
4. 6N HCl을 사용하여 목재내의 Fe를 용출한 결과 70 ppm의 함유량을 나타내었다.

5. Fe powder 와 EDTA를 사용하여 Fe의 침화합물 형성 결과는 EDTA-2Na의 경우 초기pH가 농도가 상승함에 따라 pH 약 4인 산성으로, 3Na는 pH 약 7의 중성, 4Na의 경우 pH 약 10의 알칼리를 나타내었고, 침화합물 형성 결과는 같은 종의 EDTA내에서는 종류와 상관없이 농도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있었다. EDTA의 종류 별로는 $2\text{Na} > 4\text{Na} > 3\text{Na}$ 의 순으로 나타났다.

6. 수침고목재와 EDTA를 사용하여 Fe의 침화합물 형성 결과는 Fe powder를 사용한 결과와 마찬가지로 $2\text{Na} > 4\text{Na} > 3\text{Na}$ 순으로 높은 제거율을 보였으며, 2Na 0.4wt%의 경우 약 60ppm의 수준으로 Fe를 제거 가능함을 보였다.

본 연구를 통하여 목제유물의 흑화현상에 Fe가 상당한 영향을 미치고 있다는 것을 알게 되었고, 흑화현상을 되돌리기 위해 EDTA-2Na 가 가장 적합한 것으로 나타났으며, 실제 수침고목재 10g 을 사용한 경우 약 60 ppm의 수준으로 제거 가능함을 알게 되었다. 반응은 48시간이후 농도가 일정함을 보이고 있으므로 48시간이후 제 처리하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 김익주, Characteristics and PEG-treatment of ancient wrecked woods excavated in Korea, 전남대학교 박사학위논문, 2004.
2. 최광남, 신안해저 목제유물의 과학적 보존처리, 문화재 14호, 문화재관리국, pp48~59, 1981.
3. 나미선, 초분류 문화재의 보존처리를 위한 연구, 용인대학교 석사학위논문, 2003.
4. 이용희, 저습지출토 목제유물의 보존처리, Journal of the Korean Society of Conservation Properties vol 6, pp126~140, 1997.
5. 김윤수 외, 수침고목재의 확학조성, 목재공학18(2), pp3~7, 1990.
6. 김익주, 해양에서 분해된 수침고목재의 확학적 미시형태적 변화, 전남대학교 석사학위논문, 1990.
7. 최광남 외, 신안해저 고대선의 과학적 보존처리(VI), 문화재관리국, 1986.
8. 진상기 외, Fe-EDTA 침물을 이용한 황화수소 제거의 최적 반응조건, J of Korean Ind, & Eng, Chemistry, vol.7, pp177~185, 1996.
9. 최광남, 폴리에칠렌 글리콜에 의한 신안해저 침몰선의 보존처리, 보존과학연구6, 문화재관리국, 1985.

10. 김윤수, 적외선분광법에 의한 고목재의 성상의 탐지, 목재공학16(4), 1998.
11. 양석진, 한국의 고대목간, 예맥출판사, pp422~426, 2004.
12. 양석진, 함안성산산성 출토 목제유물의 보존처리에 관한연구, 제21회 보존과학회 학술대회 발표 논문집, 한국문화재보존과학학회, pp114~130, 2005.
13. 양석진, 함안성산산성 출토 목제유물의 보존처리, 보존과학연구25, 국립문화재연구소, pp155~170, 2004.
14. Vernon L. Snoeyink and David Jenkins, Water Chemistry, John Wiley & Sons Inc. 1980.
15. E martell and Robert M. Smith, Critical stability contents vol.1(amino acid), Plenum press, New York and London, pp204~211, 1974.
16. Barbara L Stark, Waterlogged wood preservation with polyethylene glycol, studies in conservation Vol. 1, 1976.
17. 장영훈, 셀룰라아제에 의한 지류문화재 보존에 있어서 금속이온효과, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 2003.
18. Setuo Imazu, Scientific and Conservation of waterlogged wood excavated at the Shijo site, Nara, Japan, Bulletin of the Archaeological Institute of Kashihara Vol 1, 1999.
19. Kolthoff 외, Quantitative chemical analysis, 4th ed, The Macmillan Company, 1989.
20. 日本分析化學會, 入門 分析化學 시리즈 定量分析, 日本分析化學會, PP96~103, 1994.
21. 원휘준 외, EDTA 농도, pH 및 온도가 코발트 오염토양의 제염효과에 미치는 영향, Applied Chemistry vol.2, pp845~848, 1998.
22. 조익준 외, EDTA 첨착 황성탄소섬유를 이용한 중금속 제거에 관한 연구, J, Korea Society of environment Administration, Vol.4 No 2, pp 55~61, 1998.
23. 차기원 외, 음이온 교환수지에서의 희토류-EDTA 용리액에 의한 희토류 원소의 분리, Analytical Science & Technology, Vol.10 No 1, pp53~59, 1997.