

保存處理 中인 水浸古木材의 PEG浸透狀態

金益柱*

目 次

I. 緒 言	1. 含水率
II. 材料 및 方法	2. PEG浸透率
1. 材料	3. 水浸木材內의 PEG分布
2. 方法	IV. 結言
III. 結果 및 考察	V. 參考文獻

I. 緒 言

大形 水浸古木材의 保存處理에 多段階 PEG水溶液 처리법의 적용이 一般化되어 있다는 것은 周知의 사실이며, 新案船 및 莞島船材의 처리도 이같은 방법에 의해 進行중에 있다.

그럼에도 불구하고 수침목재의 安定化에 대한 체계적인 연구가 아직 많이 발표되어 있지 않은 상태이므로, 이에 관한 最適의 條件을 設定하기 위해 지속적인 실험적 調査·研究가 필요하다.

Grattan(1988)⁽⁶⁾은 劣化된 細胞膜 內의 孔隙을 채우기 위해 필요한 PEG量을 계산하는 program을 개발 하였다. 그것은 즉, 건진한 목재의 纖維飽化含水率과 劣化된 木材細胞膜 公극의 부피를 算出하여 PEG所要量을 계산한다는 기본적 Idea下에서 수행된 것이다.

그러나 이와같은 흥미로운 理論的 接近도 연전히 實驗的 檢證의 단계를 남겨두고 있다. PEG水溶液에 의한 수침목재 보존처리 媒介變數 또는 制限因子는 사용된 PEG의 분자량, 목재내에 실제 침투된 PEG량, 그리고 침투에 소요되는 기간 등이며, 이들은 處理對象木材의 劣化程度 뿐만아니라 목재의 種에 따라서도 서로다른 화학적·구조적 기본특성에 의해 영향을 받는 것이다.

木材構造學的으로 볼 때 闊葉樹材와 針葉樹材의 차이는 明瞭한 것으로서 構成要素의 다양성, 기본 細胞單位의 크기, 細胞間 物質移動 通路의 크기 등에 있어서 활엽수는 침엽수류에 비해 복잡하고 물질의 침투가 용이하지 못하다. 西洋船舶의 주재료는 Oak類이며, 東洋船舶의 경우는 Pine類가 그것이며, 이들은 크게보아 활엽수와 침엽수로 나뉘는 것이다.

上記와 같은 木材學的 所見에도 불구하고, 지금까지 일본 및 유럽 등지의 先發 保存學界 및 研究所에서는 대형 수침목재의 PEG수용액에 의한 보존처리에 高分子量(PEG #3,000이상), 高濃度(90% 또는 그이상)로서의 처리를 주장하고 있는 실정이다.

* 木浦海洋遺物 保存處理所

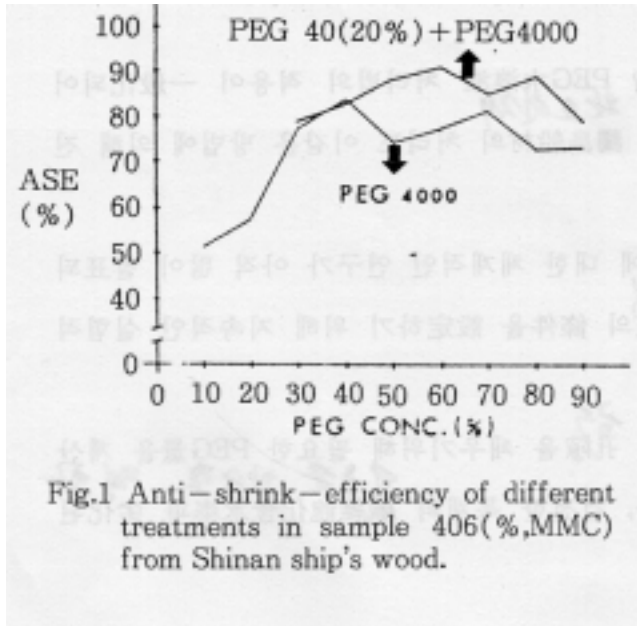


Fig.1 Anti-shrink-efficiency of different treatments in sample 406 (%MMC) from Shinan ship's wood.

그러나 獨逸船舶博物館의 Hoffmann(1990)⁽⁷⁾과 목포해양유물보존처리소(1991)⁽⁸⁾의 共同研究에서 나타난 바 (Fig. 1)와 같이 비록 실험적 시도에 의한 결과이나, 저분자량(PEG #400) 처리후 PEG #4,000 수용액 40~50%의 처리로도, 활엽수재(European Oak)의 경우 50~70%로 처리한 것과 같은 효과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

本 研究는 1986년 6월에 시작하여 1991년 11월 현재까지 PEG수용액 처리(PEG #4,000, 55%)중인 新案船材中 中央龍骨材에서 채취한 목재시료를 사용하여 목재내부에 침투된 PEG량과 목재조직내 PEG의 分布 등을 조사하여 PEG처리 終了濃度

및 處理期間에 대한 정보를 산출하고자 하였다.

그것은 또한 PEG의 목재내 浸透速度 및 大形水浸木材 內部的 分解度の 차이와 같은 부수적 정보의 추론을 가능케 하는 것이다.

이와같은 목적을 위하여 龍骨部材의 木心(wood core)을 채취하여 깊이별 PEG를 定量하고, 주사형 전자현미경을 사용하여 조직내 PEG의 분포를 관찰 하였다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

본 연구에 사용된 재료는 緒言에서 언급한 바와 같으며, 처리조건으로서 PEG용액의 온도는 40±3℃로 加溫시켜 주고 있는 상태이다.

試料의 채취에는 生長錐(increment borer)를 사용 하였으며 재료의 표면에서 直각(放射方向)으로 두께 3.5mm, 길이 150~160mm의 wood core를 채취 하였다(Fig. 2와 Fig. 3 참조).

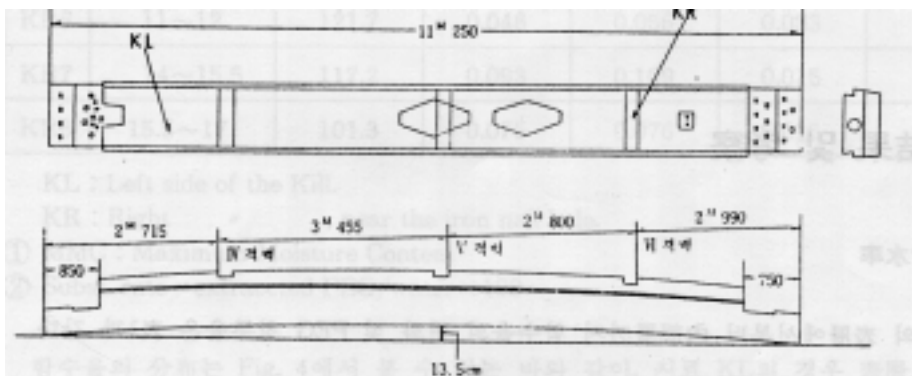


Fig. 2 본 연구의 시료채취 대상목재인 中央龍骨의 實測圖 (→ KL과 KR은 시료의 채취부위)

2. 方法

가) PEG浸透率

increment borer로 채취한 시료 (ϕ :3.5mm, 길이 : 약 150~160mm)를 材料의 表面層에서부터 내부까지 10~15mm의 길이로 切取하여 이를 각각 chloroform을 사용,⁽⁹⁾ 실온에서 48시간 沈積하여 PEG를 再溶解시킨후 分別蒸溜하여 定量하였다.

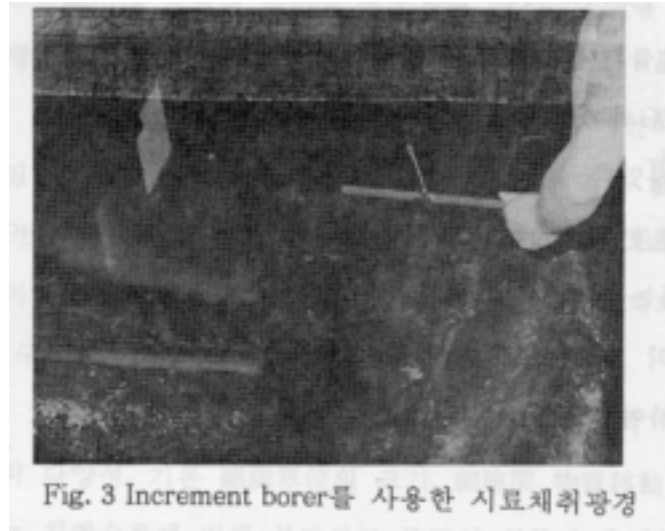


Fig. 3 Increment borer를 사용한 시료채취광경

나) 含水率

1)의 脫PEG 木片들을 각각, 증류수에 충분히 잠기게 沈積시킨 후, 55~60℃의 恒溫水槽에서 4~5시간 重湯하여 水分을 再吸收하게 하였다. 水分을 충분히 흡수한 목편의 重量과 1)의 脫PEG木片의 重量을 사용하여 각각의 最大含水率을 계산 하였다.

다) 水浸木材 内の PEG分布

10~15mm크기로 절취한 PEG처리된 Wood Core로부터 다시 3~5mm의 시료를 취하여, 횡단면을 microtome으로 平滑하게 가공한 후, Philips 515 SEM으로 관찰 하였다.

III. 結果 및 考察

1. 含水率

材料의 表層에서부터 内部層까지 含水율의 변화 및 PEG 침투율은 表1과 같다.

Table. 1 Maximum moisture content and substitution rate between water and PEG according to the depth from surface.

sample No	depth(cm)	MMC ① (%)	wood(g) substance	water(g)	extracted PEG(g)	subst. ② rate (%)
KL1	surface~1cm	311.8	0.017	0.053	0.035	66.0
KL2	2~3	313.5	0.037	0.116	0.040	34.5
KL3	3~4.5	165.9	0.041	0.068	0.019	27.9
KL4	4.5~6	135.7	0.042	0.057	0.016	28.1
KL5	6~7	118.5	0.065	0.077	0.023	29.9
KL6	9.5~11	128.1	0.064	0.082	0.015	18.3
KL7	14~15	108.6	0.058	0.063	0.020	31.8
KR1	surface~1.5	272.4	0.029	0.079	0.043	54.5
KR2	1.5~2.5	173.8	0.042	0.073	0.052	71.2
KR3	3.5~4.5	110.4	0.048	0.053	0.029	54.7
KR4	6.5~8	116.4	0.061	0.071	0.037	52.1
KR5	8.5~9.5	91.7	0.063	0.055	0.008	14.6
KR6	11~12	121.7	0.046	0.056	0.033	58.9
KR7	14~15.5	117.2	0.093	0.109	0.015	13.8
KR8	15.5~17	101.3	0.075	0.076	0.015	19.7

KL : Left side of the Kill.

KR : Right " , near the iron nail hole.

① MMC : Maximum Moisture Content

② Subst. rate = extracted PEG/water × 100

함수율의 分布는 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 시료 KL의 경우 表層으로부터 3cm 정도의 깊이까지는 300% 정도의 높은 값을 나타낸 후, 그 이하의 내부층은 급격한 감소를 보이고 있다.

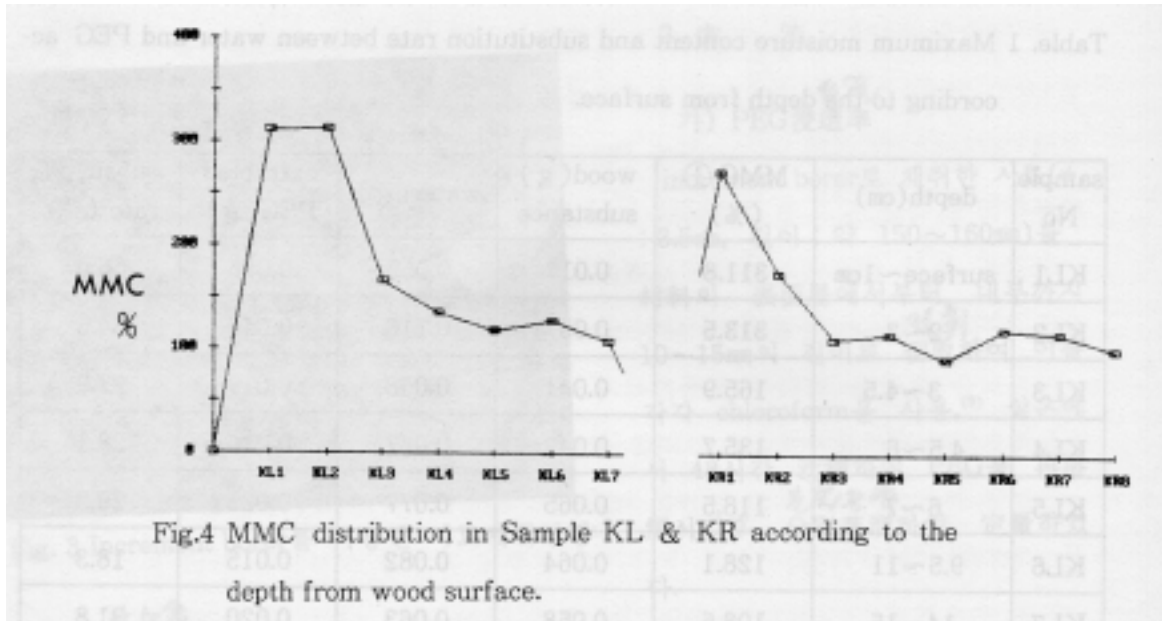


Fig.4 MMC distribution in Sample KL & KR according to the depth from wood surface.

이는 龍骨部材와 같은 超大型水浸木材의 경우, 그 전체적인 體積(1,125x70x50=길이x폭x 두께)에 비하여서는 심한 劣化層이 비교적 表面에 국한되어 있음을 나타내는 것이다.

목재는 내부가 수분으로 완전히 飽和되었을 때의 含水율이 그 목재의 最大含水率이며 다음과 같은 式으로 구한다.⁽³⁾

$$\text{Maximum Moisture Content} = 28 + \frac{1.50 - r_0}{1.50 \cdot r_0} \times 100$$

r_0 = 金乾比重

馬尾松 健全材의 전건비중은 0.37~0.45⁽⁵⁾이므로 이의 최대含水율 즉, 劣化에 의해 木質이 損失되지 않은 상태에서의 목재가 최대로 收水할 수 있는 含水水率은 231~184%가 되는 것이다.

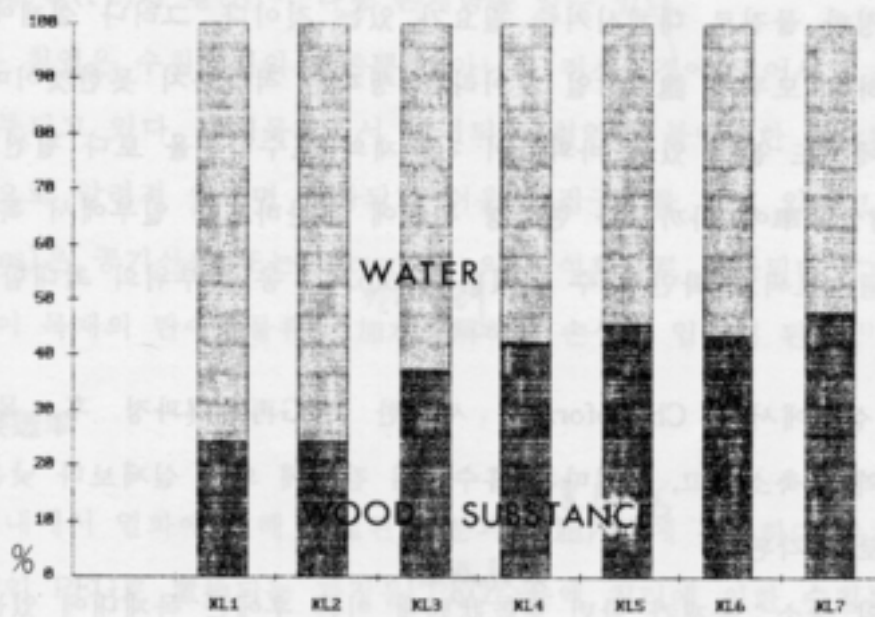


Fig. 5 Weight % of water and wood substance in each Samples (KL series).

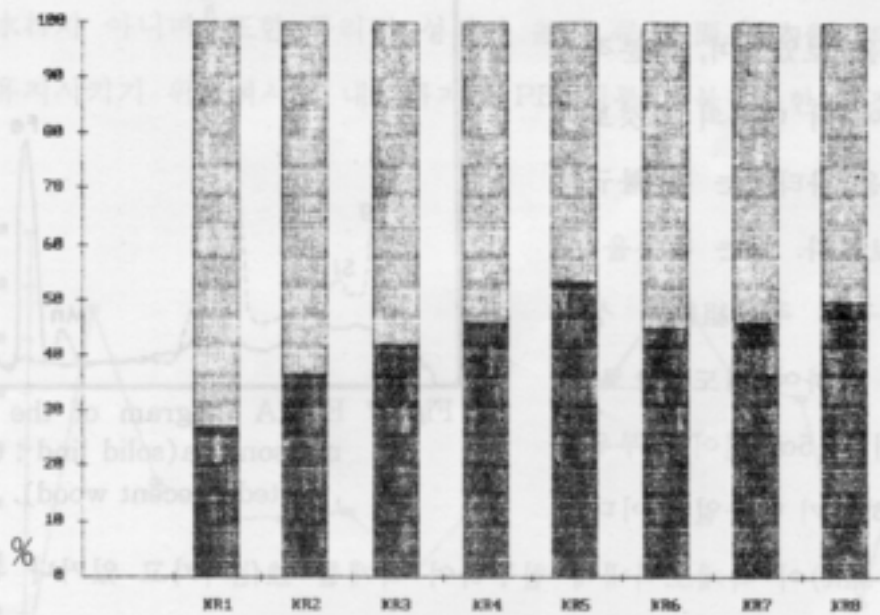


Fig. 6 Weight % of water and wood substance in each Samples (KR series).

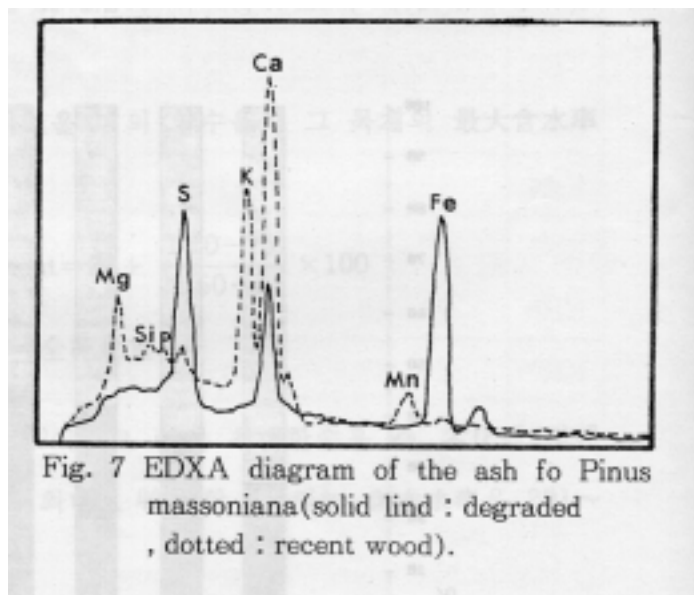
Fig. 5와 6은 시료에서의 부위별 목재 實質과 水分의 중량을 百分率로 표시한 것으로서, 본 연구에서의 재료를 飽水材로 보았을때는 약 200% 이상의 최대흡수율을 나타내었을때에 만 목재실질의 손실, 즉 수침목재의 열화가 발생하는 것이며, 이를 PEG라는 안정한 물질로 대체시켜줄 필요가 있는 것이다. 그러나 실제에 있어서는 수침목재라 하여 모두가 飽水材일 것이라는 생각은 적절하지 못한것이며, 이는 본실험의 表 1에서도 볼수 있는 바와같이 건전재의 포수흡수율 보다 훨씬 낮은 값을고 거의 生材含水率에 가까우나 현미경 관찰에 의한 바로는 일부에서 목재세포막의 분해가 관찰됨으로써도 확인할 수 있었다.(photo. C ; 동일 부위의 최대흡수율이 135%이다.)

한편 본 실험에서의 Chloroform을 사용한 PEG再溶解과정 후, 목재의 收着(sorption)영역이 축소되고, 이에따른 흡수량의 감소에 의해 실제보다 낮은 흡수율이 산출된 것으로 생각된다.

[수착영역의 축소 : 목재가 한 번 全乾狀態에 이른 후에는 목재내에 있는 親水性인 水酸基(-OH)의 일부가 ether結合을 하여 吸溫性を 상실하기 때문에 이러한 결과 水分子와 결합할 수 있는 수산기의 약 20%가 비흡습성이 된다]⁽⁴⁾

試料 KR의 경우에는 표면에서부터 1~2cm 깊이까지에서만 비교적 높은 흡수율을 보였으며, 부분적으로는 중간층이 더 내부의 그것보다 낮은 흡수율을 나타내는 등 불규칙한 감소를 보였다. 이는 철못을 사용하였던 못구멍 주변組織의 상태를 파악하기 위하여 의도적으로 못구멍에서부터 약 5cm 떨어진 부위의 시료를 채취하였기 때문일 것이다.

鐵鹽(iron salt)의 목재조직내에 침투하여 목재를 強化시키고 있거나 완전히 철염으로 바뀌어진 경우도 있는데, 본 실험에서의 시료 KR의 흡수율분포 상태를 볼 때 언급한 바와같은 상황이 발생한 것으로 추측된다. Fig. 7은 신안선재中 용골부재와 同種인 馬尾松을 시료로한 EDXA diagram이다.⁽²⁾ 그림에서 볼수 있는 바와 같이 건전재에 비해 철(Fe)과 황(S)이 다량 존재함을 알수 있다.



이와같은 철염은 수침목재의 보존뿐만 아니라 전시환경에 있

어서도 심각한 문제인 것으로 대두되고 있다. 수침목재에서 발견되는 철염은 불안정한 黃化物(sulphide)의 형성인 것으로 알려져있으며 산화되기 쉬운 벌집구조를 하고 있다고 한다. 황화철(iron pyrites)은 공기산화 또는 bacteria에 의해 석회물로 전환되며, 그 부산물인 황산(H₂SO₄)이 목재의 탄산화물류를 加水分解하여 손상을 입히게 된다.⁽¹⁾

2. PEG浸透率

목재조직내에서 열화에 의해 유실된 부분관 細胞內剛에 침투하여 존재하는 수분이 安定物質인 PEG로 置換되는 과정을 PEG수용액 처리에 의한 수침목재보존의 기본적인 mechanism이라는 관점에서 표.1의 치환율을 산출하였으며 Fig. 8과 같다.

보존처리의 기본개념을 극단적으로 적용한다면, 표1에서 볼수 있는 것처럼 KL시료는 表面下 약 4cm, KR시료의 경우는 약 3cm깊이 까지만 열화에 의한 목질의 손실을 보충하여야 할 필요가 발생한다. 그러나 실제에 있어서는 前述한 바와같이 전체적으로 飽水材가 아니며, 또한 물리적 성질의 差가 큰 表面과 内部와의 強度傾斜를 완만하게 유지시키기 위하여 서도 내부까지의 PEG침투가 불필요한 과정은 아니라고 사료된다.

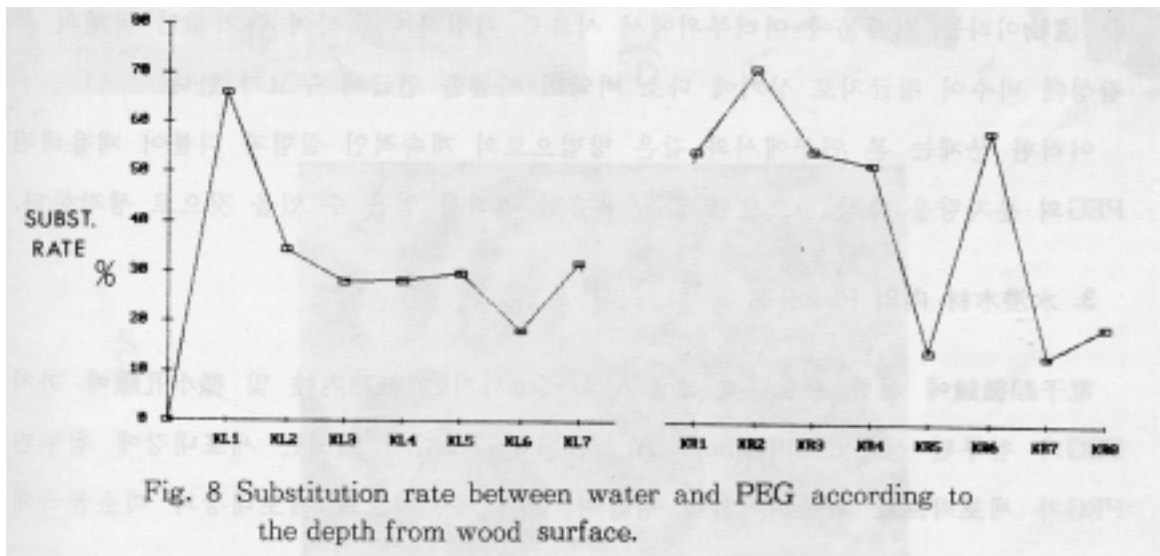


Fig. 8 Substitution rate between water and PEG according to the depth from wood surface.

PEG分子的의 목재조직內 浸透經路를 보면, 일차적으로 목재세포의 內腔(cell lumen)을 통로로 하여 침투한후 2차적으로 세포間 수평·수직방향의 膜孔이나 穿孔 또는 劣化에 의해 이들(막공, 천공)이 넓혀진 곳이나 목질의 손실에 따라 새로이 생성된 micropore에 도달 하는 것이다. 한편 목재내에 침투한 PEG분자는 처리를 종료하여 건조한 후에도 완전히 건조한 상태 즉, 순PEG상태로 존재하지는 않는다. 그것은 PEG분자가 목재고분자와 화학적으로 결합하여 일정량의 수분을 함유한 채로 남아 있을 것이라는 것이다.

따라서 적정 PEG함량의 설정에는 이와같은 두가지(세포내강을 경로로하기 때문에 여기에 침투되는 PEG의 量, 화학결합(OH bonding)變數를 고려하여야 할 것이다.

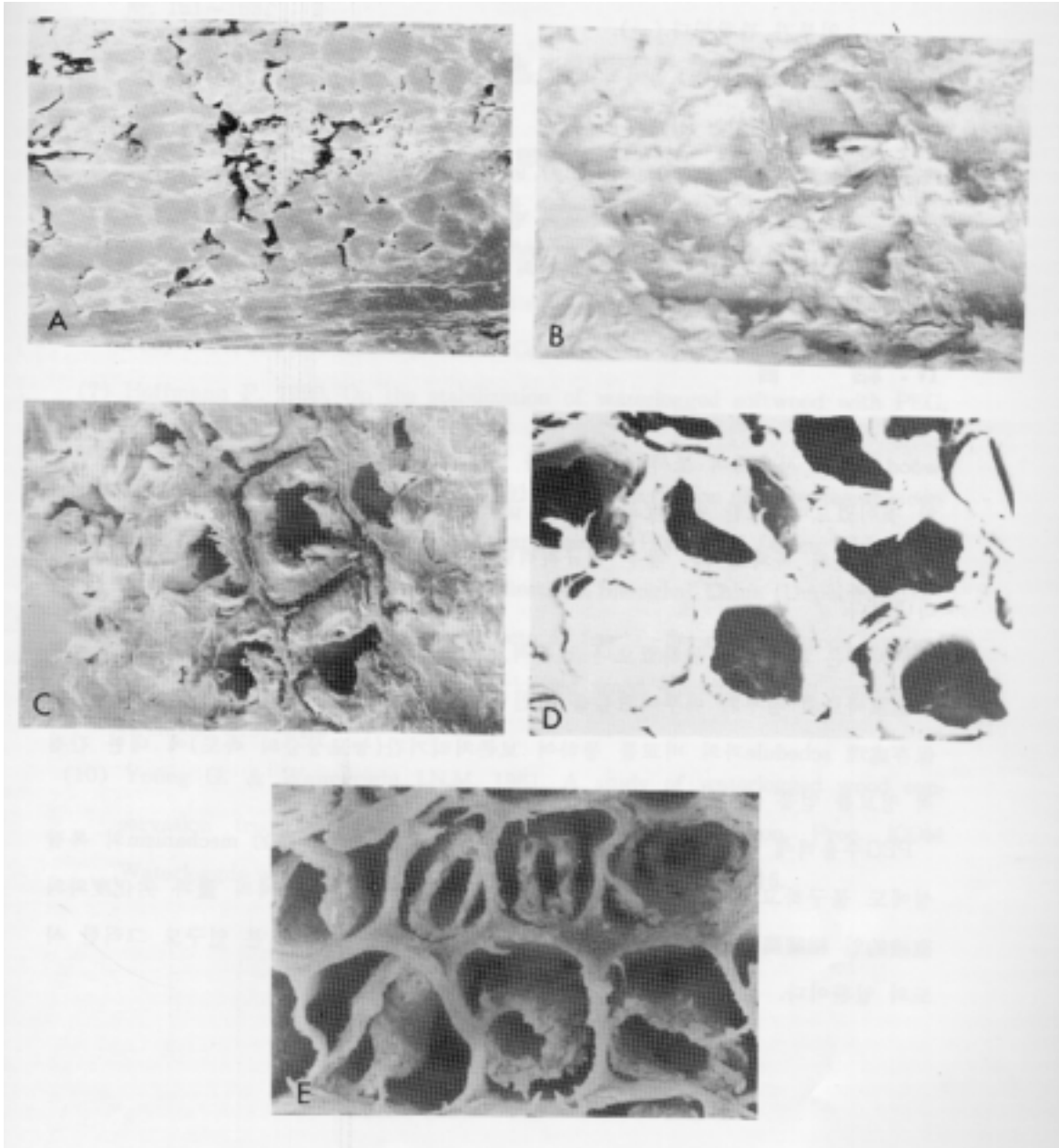
Young(1981)(10)등은 분자량이 3,000이상되는 PEG는 자체의 분자크기 때문에 목재세포막의 ultrastructure로는 침투하지 못하고 단지 세포내강만을 팽윤상태로 유지시키는 역할을 할 것이라고 하였다. 수침고목재의 PEG수용액에 의한 보존처리의 목표는 유실된 세포막의 공극에 PEG가 침착되는 것임을 상기할 때 이같은(Young)의 관점에서는 본 실험에서의 시료 전체에서 PEG가 검출되며, 현미경 관찰결과 세포막에의 PEG침투가 나타나므로 보존처리의 기본목표점에 도달하였다고 보여진다. 다만 이 같은 PEG의 분자량을 확인하지 못하였으며, 대상재료가 考古學的 가치가 큰 遺物이라는 점 때문에 여러부위에서 시료를 채취하지 못하여 유기체인 목재의 복잡성에 비추어 평균치로 상기에 다소 비약이 따름을 언급해 두 고자 한다.

이러한 문제는 본 연구에서와 같은 방법으로는 계속적인 실험과 더불어 채용해된 PEG의

분자량을 측정 함으로써 많은 유용한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

3. 水浸木材 内の PEG分布

電子顯微鏡에 의한 관찰결과 表面下 4~5cm까지는 細胞內腔 및 微小孔隙에 까지 PEG가 침투된 상태였으며(Photo. A, B), 4.5~7cm까지 에서는 세포내강에 침투된 PEG가 세포막으로 확산되어가는 양상과 함께 부분적으로 세포내강과 미소공극에 PEG로 완전히 채워져 있는 상태도 관찰할 수 있었다.(Photo. c)



한편 KL시료의 경우 表面下 6cm이상 에서는 육안 및 實體현미경으로 관찰하여 본바 거의 피해상태를 관찰할 수 없었으며, 현미경 관찰을 위한 절편제작시 軟化處理가 필요할 만큼 단단한 상태였음을 밝혀두고자 한다.

寫眞說明(by SEM)

Photo A.(x 203, KL2) ; 목재조직 전체에 PEG가 충전되어 있는 상태.

Photo B.(x 1,200, KL1) ; 전체적으로 고르게 PEG가 침투되어 있으나 micropore의 일부가 관찰된다.(→).

Photo C.(x 1,150, KL3) ; 일차적으로 cell lumen을 통해 침투한 PEG가 세포막으로 전이되어가는 상태.

Photo D.(x 1,250) ; PEG#4,000(only), 90%로 처리완료(1987년 8월)한 수침목재(두께 20cm)의 표면下 6~8cm의 일부분.

Photo E.(x 1,500) ; 신안선재 미처리재의 열화된 세포막.

IV. 結論

wood core를 사용하여 조사하여본 결과 대형수침목재의 경우는 그 열화층이 표면적인 것이었으며, 또한 劣化度の 傾斜가 급격하다는 점을 발견할 수 있었다. 한편, 못구멍 주변의 목재조직은 매우 불규칙적인 劣化樣相과 이에다른 PEG침투상태를 나타내었다.

분자량은 확인하지 못하였으나 전체적으로 PEG가 목재의 内部層에까지 도달하여 細胞膜에로의 침투가 이루어졌음을 확인할 수 있었던 바, 이같은 사실과 本所에서의 保存處理 schedule과의 비교를 통하여 보존처리기간(농도상승의 속도)에 대한 간접적 정보를 얻을 수 있었다.

PEG수용액에 의한 수침고목재 보존처리의 木材構造的·化學的 mechanism의 복잡성에도 불구하고 많은 수침목재 분야의 전문가들이 보존처리제의 量과 劣化度와의 直接的인 相關關係를 設定하기 위한 研究를 계속하고 있으며, 본 연구도 그러한 시도의 일환이다.

V. 參考文獻

- (1) 金鏞漢, 1987, 古船舶의 保存과 復元, 保存科學研究, 文化財管理局 文化財研究所, 151~153.
- (2) 金潤受, 房柱完, 金益柱, 崔光南, 1990, 水浸古木材의 化學組成, 木材工學, 韓國木材工學會, 5.
- (3) 李華衍 外, 1989, 木材物理 및 力學, 鄉文社, 55~56.
- (4) 鄭希錫, 1982, 木材乾燥學, 先進文化社, 39~40.
- (5) 日本材料科學會 木質材料部門(委), 1982, 木材工學辭典, 工學出版(株), 2.
- (6) Grattan D. W. 1988, Treatment of waterlogged wood. In : Wet site archaeology, Pudy B. A., ed., The telford press Inc. Coldwell New Jersey, 237~254.
- (7) Hoffmann P. 1990, On the stabilization of waterlogged softwood with PEG, Holzforschung. Vol. 44, No. 2
- (8) Lee, C.H., Kim, I. J. & Kim, Y.H., 1991, The Conservation of a fourteenth-century Shipwreck, In International Symposium on History of Sailing Ship's and Exhibition of Sailing-ship models Collections, Shanghai, China (Unpublished).
- (9) Watson J. 1984, Research into aspects of freeze-drying hardwoods between 1982~1984,

Proc. 2nd ICOM waterlogged wood working group conference. Grenoble, 213~218.

- (10) Young G. & Wainwright I.N.M. 1981, A study of waterlogged wood conservation treatments at the cellular level of organization, Proc. ICOM Waterlogged wood working group conference. Ottawa, 107~116.