

## 저습지 출토 목재유물의 보존과 현황

이 용 희

국립중앙박물관 보존과학실, 서울시 종로구 세종로 1번지

## Conservation of Waterlogged Wooden Finds Excavated in Wet-Site

Yong Hee Yi

*Conservation Laboratory, National Museum of Korea, One Sejong-ro, Chongro-ku, Seoul, Korea.*

**초 록:** 과거에는 유적에서 수침목재유물이 발굴되면 적당한 보존처리 방법을 찾지못해 그대로 방치하여 유물을 심하게 손상시키는 경우도 있었다. 1975년 경주 안압지에서 발굴된 목선이 PEG 함침법으로 보존처리된 이후, 대부분의 수침목재유물은 보다 다양하고 과학적인 방법에 의하여 보존처리되고 있다. 우리나라에서 주로 이용되고 있는 수침목재의 보존처리법은 PEG 함침법과 알코올-에테르-수지법, 진공 동결건조법 등이며 근래 유럽과 일본에서 실용화된 슈크로오스와 당-알콜류를 이용한 함침강화법, 고급 알코올 등에 대한 적용방법 연구가 진행되고 있다. 수침목재 보존처리에 있어서 가장 중요한 과제는 우리나라 풍토와 환경조건에 적합하고 물성이 우수한 함침재료와 그 적용방법을 개발하는 것이다. 또 효율적인 보존처리가 이루어질 수 있도록 하기 위해서는 처리대상 유물의 재질적 특성, 함침재료의 물성, 함침과 건조 조건 간의 상호 유기적인 관계를 정확히 파악하는 것이 중요하며 이를 위해 다각적 측면에서의 실험연구가 필요하다.

**ABSTRACT :** There were some cases in the past that waterlogged wooden finds were neglected and damaged severely because adequate methods of conservation processing could not be found. However, since a wooden ship unearthed in Anapji of Kyongju was processed by poly(ethylene glycol) (PEG) impregnation method in 1975, most of waterlogged wooden finds have been processed by diverse scientific methods.

Most commonly-used conservation processing methods of waterlogged wooden finds in Korea are PEG impregnation method, alcohol-ether-resin method and vacuum freeze-drying method. New methods developed recently in Europe and Japan such as sucrose method, sugar-alcohol method and higher alcohol method are also being studied here.

The most important task in conservation processing of waterlogged wood is to find good impregnation materials suitable to Korean climate and environments and develop their application methods. For efficient conservation processing, it is important to know the natures of finds and impregnation materials and relation between impregnation and drying condition. To achieve it, many experiments and studies are needed.

## 1. 서론

목재는 다공질의 천연유기체로서 가공이 쉽고 일정한 변형이 가능하며 주변으로부터 쉽게 구할 수 있다는 이점 때문에 고래로부터 오늘에 이르기까지 인간의 주거공간을 꾸미는 건축물의 재료나 일상 생활용품, 예술 조각품 등을 만드는 소재로 널리 이용되어 왔다. 인간생활에 있어서 목재이용의 역사는 매우 깊어서 현존하는 건조물이나 목공예품들 뿐만 아니라 고대유적으로부터 발굴 출토되는 목재유물들을 통하여서도 그 흔적을 쉽게 찾아볼 수 있다.

고대유적에서 발견되는 목재유물들의 종류는 목기, 칠기와 같은 그릇류, 농기구, 목관, 건축부재, 선박, 목교재에 이르기까지 일일이 그 종류를 헤아릴 수 없을 정도로 다종 다양하며 이것들은 모두 고대의 생활상을 복원함에 있어서 없어서는 안될 중요한 자료가 되고 있다.

우리나라의 자연환경에서 토양속에 매장된 목재유물이 잔존할 수 있는 것은 항상 다습한 상태가 유지되는 저습지에 유적이 위치한 경우가 대부분이며 낮은 구릉지대에 조성된 고분과 같이 평시에는 건조한 상태에 있다가 우기에만 물에 침수되는 유적에서 목재유물이 발견되는 예가 드물다. 그것은 건·습상태가 연속적으로 반복되는 환경에서는 목재의 부후가 심하게 진행되어 유물이 온전하게 보존되기 어렵기 때문이다.

저습지의 토양속에 장기간 매장되어 있던 목재는 셀룰로오스나 리그닌 등의 목재조직을 구성하는 주요성분들이 미생물들에 의하여 분해, 유실되고 대신 물이 과포화된 상태로 변하게 되며 이것을 통상 수침부후목재라 칭한다. 이들 수침목재유물은 발굴 당시 유물의 형상이 잘 남아 있던 것이라 할지라도 대기중에 노출되어 건조가 진행되면 곧 그 원형을 알아볼 수 없을 정도까지 수축 변형하게 된다. 때문에 수장고나 전시실의 대기환경에서도 목재유물의 원형이 유지 보존될 수 있도록 하기 위해서는 당연히 이화학적 방법에 의한 보존처리가 필요하다.

## 2. 수침목재유물의 발굴출토 현황

우리나라에서는 1975년 경주 안압지로부터 저습지에 대한 본격적인 발굴조사가 시작되었다고 할 수 있다. 이곳에서는 통일신라시대의 목선을 비롯하여 칠기, 목기등 다수의 수침목재유물들이 출토되었다. 다음해인 1976년부터 1984년까지는 전남 신안해저에서 중국 원대의 대형목선(첨저선)과 함께 다량의 목재유물들이 발굴 인양됨에 따라 수침목재유물의 보존에 관한 관심이 높아지는 계기가 마련되었다. 경주 안압지 목선의 발굴 이후 우리나라의 주요 수침목재유물 발굴현황을 개략적으로 정리해 보면 다음과 같다 (Table 1).

### 3. 수침목재의 부후와 재질변화

목재는 유기체인 까닭에 각종 미생물에 의해 부패 열화되는 것은 필연적인 것이며 환경조건이나 목재의 수종, 부후에 관여하는 미생물의 종류에 따라 부후의 정도와 형태에 있어서 상당한 차이를 보인다. 목재의 부후에 관련된 미생물의 종류는 대단히 많지만 고고학적 유물과

같이 목재가 토양속에 매장된 환경으로 국한시켜 본다면 목재를 침해하는 미생물의 종류는 고습 또는 저산소 조건에서 생육이 가능한 종으로 한정될 수 있다.

#### 3. 1. 목재의 부후

##### 3. 1. 1. 세균류(Bacteria)에 의한 부후

Table 1. The Principal Waterlogged Wooden Finds.

Excavation Year	Location	Major Wooden Finds	Approximate Year
1975	경북 경주 안압지	목선(길이 5.45 m, 너비 0.85 m, 높이 0.35 m), 권태칠기, 목제빗, 목제납근	통일신라
1976 ~ 1984	전남 신안(혜저)	대형목선(침저선: 길이 28.4 m 너비 6.6 m 높이 2.5 m), 목기, 칠기, 목간(지치삼년명), 선원들의 생활용구	중국 원대(고려 : 14세기 경)
1984	전남 완도(혜저)	목선(평저선), 함지박, 어구	고려시대 (11세기경)
1986	경북 경주 월정교지	교각의 기초 구조물, 석교 하부의 하상 보호를 위한 격자형 목재틀	통일신라
1987	경남 의창 다호리	통나무목관(길이 237 cm, 직경 83 cm: 상수리나무), 방형과 원형의 칠기두, 유개통형칠기, 부채자루, 칠구, 칠필관, 선병형칠기, 칠초동검, 철부자루	원삼국시대
1987 ~ 1988	전북 익산 미륵사지	먹줄통, 칠기, 소로, 문장식, 비너-장, 목제빗	통일신라~고려
1987 ~ 1992	경북 경주 월성해자	목기, 목간(목서명), 철부자루, 다듬이 방망이, 절구공이, 목제빗	통일신라
1990 ~ 1992	경기도 하남시 이성산성	목간, 칠기, 목각인형, 목제가면, 가래, 문빗장	삼국~통일신라
1992	전남 진도군 고군면 벽파리의 간척지 수로	통나무배(길이 14.3 m 폭 2.28 m)	고려시대 (13 ~ 14세기)
1993	충남 부여 궁남지	목각새, 수레바퀴	삼국시대
1992 ~ 1995	경남 함안 성산산성	목간(목서명), 목제빗, 방망이, 목제도구	통일신라
1992 ~ 1997	광주시 신창동	목검, 칠검초, 발화구, 약기, 목제팽이	원삼국시대
1994	대구시 칠곡 택지지구	우물틀, 두레박, 초제류	삼국시대(5세기말)
1994	대전시 서구 월평동	목곽시설(길이:520 cm 폭:520 cm 깊이:120 cm), 목기	삼국시대
1996	부여 능산리사지의 수로	목교의 하부 구조물	삼국시대

토양속에는 셀룰로오스 분해능력이 있는 세균이 서식하고 있으며 이러한 세균에 의한 목재의 열화는 제한적이지만 다른 부후균이나 미생물에 의한 목재의 열화에 영향을 미친다. 목재를 침식하는 세균들은 그램음성(Gram-negative)의 단세포 박테리아(single-cell bacteria)가 주류이지만 세균과 균류(絲狀菌)의 중간 성질을 갖는 방선균도 종종 발견된다. 박테리아는 분해형과 비분해형으로 나누어지며 전자는 다시 벽공만을 분해하는 종류와 목재세포벽을 적극적으로 공격하는 것의 2종류로 분류된다. 박테리아에 의한 목재세포의 파괴형태는 지금까지 많이 알려져 있지 않았으나 최근의 연구로 이들이 목재의 lignocellulose 구조를 분해할 수 있는 능력이 있다는 것이 명백히 밝혀졌다. 박테리아에 의해 벽공이 파괴된 목재는 투수성이 크게 증가하게 되며, 세포벽을 침식하는 박테리아는 목재세포벽 내에 복잡한 미로상 또는 다이아몬드형의 공동을 만듦으로 목재의 물리적 강도를 현저히 저하시킨다.

### 3.1.2. 목재부후균(진핵균류)에 의한 부후

목재의 부후에 관여하는 균은 대부분 진균류에 속하며 이중에서도 90% 이상이 담자균류에 속한다. 진균류에 의한 목재의 부후는 갈색부후(brown rot), 백색부후(white rot), 연부후(soft rot)의 3가지 형으로 분류하는데 이 구분은 부후가 진행된 목재의 외관으로부터 명명된 것이며 균류의 분류체계와는 반드시 일치하지 않는다.

#### 3.1.2.1. 갈색부후

담자균류에 속하는 갈색부후균은 다당류의 광범위한 해중합(解중合)을 초래하며 부패가 진행되는 단계에서 목재세포벽의 셀룰로오스와

헤미셀룰로오스(hemicellulose)를 고갈시킨다. 리그닌에도 제한적으로 작용하는데, 리그닌 분자는 어느정도 저분자화 되어 가용성이 높아지지만 완전하게 분해되는 것은 적다. 따라서 갈색부후균의 침해를 입은 목재는 리그닌 함량이 높아지고 재색이 갈색으로 변화하게 된다. 또 부패가 진행되는 초기에 심하고 급한 물리적 강도 저하를 가져오며 부패된 목재를 건조하면 작은 입방체의 조각들로 부서진다. 자연계에서는 침엽수재에서 많이 발생되고, 땅에 접한 부분이나 습한 환경에 놓여 있는 목재에서 피해가 자주 나타난다.

#### 3.1.2.2. 백색부후

백색부후균은 백색부후균은 목재 세포벽의 모든 구성물질들을 침식할 수 있는 능력이 있고 이들은 목재로부터 리그닌을 소모시키는 명확한 원인이 된다. 백색부후균 중에 어떤종류는 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스를 광범위하게 분해함이 없이 리그닌만을 선택적으로 공격하는 것도 있지만 대부분의 백색부후균은 세포벽의 모든 구성물질들을 동시에 분해한다. 부후재의 외관이 색이 바랜다든지 하얗게 변화하기 때문에 백색부후(White rot)라고 칭하며 갈색부후균과는 대조적으로 자연계에서는 활엽수재에 많이 발생한다.

#### 3.1.2.3. 연부후균

연부후균은 대개 자낭균과 불완전균에 속하지만 접합균 중에서도 Rhizopus, Mucor 와 같이 목재의 중량감소를 일으키는 균도 일부 존재한다. 갈색부후균과 같이 주로 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 분해하며, 목재세포의 2차벽 내층을 선택적으로 공격하여 독특한 chain 형태의 공동(끝이 원뿔모양인 공동)을

섬유방향으로 형성한다. 고탄수율의 목재에서 주로 발생되나 목재침해력은 담자균이 생육하기에 부적당한 고탄수율 목재를 제외하고는 일반적으로 담자균보다 약하다. 연부후균의 피해를 입은 목재는 표면이 연해지고 종횡으로 균열이 일어나며, 담자균에 의한 부후와는 달리 주로 표면에서만 나타난다.

3.1.2.4. 곰팡이에 의한 부후

곰팡이류는 대부분 호기성이기 때문에 목재의 표면에서만 생육할 뿐 내부까지는 침입하지 않는다. 따라서 변색을 일으키고 저분자량의 탄수화물을 분해하는 정도여서 목재의 강도에 큰 영향을 미치지 않는다.

3.1.3. 목재부후의 메카니즘

목재의 부후메카니즘을 구성성분들의 분해 단계로 본다면 다음과 같은 양상을 취하게 된다. 목재가 습한 토양속에 매장된 상태에서 가장 먼저 토양과 목재 양자간의 수분이동이 있게 되고 곧이어 목재내에 존재하는 기존 수용성 물질들이 물을 매개체로 하여 용해될 것이다. 그 다음으로 pectin 과 pentosan 같이 가수분해되기 쉬운 물질들이 분해되고 이어서 보다 안정된 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 천연고분자체가 미생물들에 의해 분해되기 시작

된다. 마지막으로 리그닌이 남게 되는데 이것 역시 혐기성 환경에서 미생물에 의해 서서히 분해가 진행된다.

3.2. 수침목재의 조성성분

수침목재는 건전한 목재의 비하여 셀룰로오스성분은 크게 감소되나 알카리추출물과 회분 등은 증가된다. 리그닌의 양은 크게 변화되지 않지만 목재가 매장되었던 환경조건에 따라 다소 차이가 있고 리그닌의 함량비는 상대적으로 증가한다. 또 셀룰로오스성분의 감소량이 많을수록 함수율은 높아지고 동일 매장환경에서 출토된 목재의 경우 활엽수가 침엽수에 비하여 셀룰로오스성분의 감소비율이 큰 편이다.

4. 발굴현장에서의 조치

4.1. 건조 방지를 위한 조치

저습지의 발굴조사 과정에서 수침목재유물이 발견되면 최우선하여 목재가 건조되지 않도록 조치하여야 한다. 대형 목재유물의 경우 정수된 물이 담겨져 있는 수조내에 수침상태로 보관하는 것이 가장 보편적이고 안전한 방법이지만 크기가 작은 유물이라면 나일론 필름, 에스칼필름 등으로 만들어진 밀봉용 봉투에 넣어 밀폐포장하여 두는 방법도 이용할 수 있을 것

Table 2. The Chemical Composition of Waterlogged Wood and Sound Wood.<sup>9</sup>

	회 분		온수추출		알콜·벤젠추출		알카리추출		리 그 닌		전셀룰로오스	
	활엽수	침엽수	활엽수	침엽수	활엽수	침엽수	활엽수	침엽수	활엽수	침엽수	활엽수	침엽수
수침 목재 (%)	5.2~	2.3~	2.8~	1.7~	4.3~	0.6~	25.0~	20.9~	66.3~	58.1~	2.6~	14.6~
	8.1	3.5	3.6	2.9	11.2	4.5	39.8	38.6	78.0	74.5	7.7	15.0
건전재 (%)	0.1~	0.3~	3.3~	1.3~	0.6~	3.1~	14.9~	13.2~	20.5~	28.0~	50.4~	49.0~
	0.6	0.8	8.0	3.0	1.0	5.0	24.3	22.7	22.8	34.8	62.0	56.6

이다. 진공밀폐포장법은 보관을 위한 공간이 부족하거나 발굴 후 곧 다른 장소로 유물을 이송하여야할 경우 또 마땅한 임시 보관용 수조가 마련되어 있지 않은 상황에서 효과적으로 이용할 수 있는 방법이다.

그밖에 PEG(poly(ethylene glycol))를 노출된 목재유물표면에 도포하고 습포와 비닐필름으로 밀폐포장하는 방법이 있다. 그러나 흡습성이 높은 저분자량의 PEG 200 ~ PEG 600를 도포하여 목재의 습윤상태를 유지하는 방법은 목재의 건조를 완벽하게 방지할 수 없기 때문에 발굴조사 작업이 진행중이거나 그밖의 사유로 인하여 부득이 노출된 목재유물을 수습할 수 없는 경우에만 한시적으로 적용할 수 있는 방법이다.

#### 4.2. 방부처리

저습지로부터 출토된 목재유물을 수조에 넣어 장기간 수침상태로 보관하여야 할 필요가 있을 때는 목재의 부패방지를 위해 적절한 방부처리를 하여야 한다.

수침목재유물의 방부처리에는 일반적으로 붕산, 붕사(boric acid와 borax를 7:3의 비율로 혼합사용)수용액이 가장 많이 쓰이며 독성이 낮은 티몰이나 benzalkonium chloride 등도 이용 가능하다. 또 옷칠이나 채색이 없는 목제품이라면 저농도의(15%) 에탄올 용액에 침적하여 두는 것도 하나의 방법이다. 그밖에 포르말데히드나 페놀, 펜타크로로페놀 나트륨, 산화크롬, 증크롬산 나트륨, 폴리루화 칼륨 등도 방부효과가 우수한 약제들이지만 독성이 강하고 목재를 변색시킬 수 있기 때문에 사용상 제약이 따른다. 후속처리에서 슈크로오스나 당알콜(sugar-alcohol)류를 이용하여 함침처리를 할 경우라면 Kathon CG, Kathon WT

등의 isothiazolone 계 방부제와 benzoic acid가 효과적이다.

#### 4.3. 탈색처리

중금속 이온을 다량 함유하여 색상이 검게 변한 목재유물의 경우 필요에 따라 탈색처리를 행한다. 탈색처리는 보통 EDTA · 2Na 수용액(2%)에 목재유물을 침적시켜 중금속이온을 추출하거나 환원력이 강한 L-ascorbic acid 수용액(1 ~ 2%)에 침적하는 방법이 이용된다. 다만 이 경우 pH가 저하되므로 오랜시간 동안 침적하지 않아야 하며 처리후 목재유물을 물로 충분히 세척하여 주어야 한다.

### 5. 수침목재유물의 보존처리

저습지의 유적에서 발굴된 수침목재가 대기 중에서 자연건조되면서 수축 변형되는 것은 목재가 함유한 과포화상태의 수분이 증발하는 과정에서 일어난다. 먼저 목재표면으로부터 수분이 증발되면 이에 따라 목재 표면과 목재 내부의 함수상태가 불균형하게 되고 내부의 수분은 표면쪽으로 확산된다. 이처럼 목재 내부의 수분이 표면쪽으로 이동할 때 수분과 목재조직간에 표면장력이(72dyn/cm) 작용하고 이를 견디지 못할 정도로 재질이 약화된 수침목재는 수축 변형을 일으키게 되는 것이다.

수침목재유물의 항구적 보존처리는 목재가 함유한 수분을 다른 안정한 물질로 치환시켜 유물의 형상이 유지되도록 하거나 목재유물에 변형을 일으키지 않는 방법으로 수분을 제거하는 것이다.

#### 5.1. Poly(ethylene glycol)을 이용한 보존처리법

### 5. 1. 1. PEG 4000 함침법

PEG 함침법은 고분자 고형화 물질인 PEG 4000으로 수침목재가 함유한 수분을 치환하여 목재유물의 수축 변형을 방지하는 방법으로서 현재 세계각국에서 널리 이용되는 수침목재유물의 보존처리법이다.

PEG는 에틸렌 옥사이드의 중합물  $[(CH_2CH_2O)_n]$ 로서 그 중합도에 따라 액상 ( $n = 5 \sim 15$ ), 고형상 ( $n = 23 \sim 200$ )으로 성상을 달리하며 중합도가 낮을수록 분자량이 작아지는 반면 상대적으로 흡습성이 증대된다. 분자량 200~600의 것은 투명하고 점조한 액체로서 열에 안정하고 많은 화학약품에 대하여 불활성이다. 수침목재의 보존처리에는 많이 이용되는 PEG 4000은 실온에서 고체상이며 물과 다양한 종류의 유기용매에 완전히 용해한다.

PEG 함침법은 1950년대말 Sweden에서 고학적 수침목재의 보존처리에 최초로 적용되었으며 우리나라에서는 1975년 4월 경주 안압지에서 출토된 목선의 보존처리에 처음으로 PEG가 이용되었다. 경주 안압지에서 출토된 목선은 길이 5.45 m, 최대폭 0.85 m, 높이 0.35 m의 크기로 좌, 우측 선부사이에 선저부를 붙여서 만든 반구조선이며 선수와 선미쪽에 비너장 형태로 각각 나무빗장을 가로로 끼워 좌, 우측 선부와 선저부를 연결 고정시킨 구조이다.

안압지 목선은 1975년 4월 발굴 출토된 후 국립경주박물관 지하 수장고에 보관중에 있다가 1976년 12월에 3개 부분으로 분리되어 PEG 4000 10%용액에 침적되었으며(당시 목선보존처리에 대한 책임연구자였던 김유선박사에 의해 시행됨) 1977년 1월에 국립문화재연구소 보존과학연구실에서 인계되었다. 1980년 9월에는 경주 황룡사지 발굴현장에 목선의 보

존처리를 위한 길이 7.2 m, 폭 1.15 m, 깊이 1.6 m의 항온수조가 제작 설치됨에 따라 경주 박물관 지하 수장고로부터 황룡사지로 옮겨져 70%농도까지 함침처리 되었다. 1982년 9월경 PEG 용액으로부터 꺼내어진 안압지 목선은 1983년 11월까지 약 1년 2개월간의 자연건조 과정을 거쳐 원래의 상태대로 조립 복원되었다.

PEG 함침법은 앞서 언급한 경주 안압지 목선외에 신안해저 인양 목선, 완도선 등 대형 수침목재유물의 보존처리에 적용되었다.

### 5. 1. 2. 이단계(2-Stage) PEG 함침법

동일재 내에서 부후정도가 균일하지 않은 수침목재를 PEG 4000으로 함침처리하는 경우 기대한 만큼의 치수안정화효과를 얻을 수 없는 경우가 많다. 이것은 고분자량의 PEG가 부후가 심하지 않은 목재조직으로 침투 확산될 수 없기 때문이다. 1980년대 중반에 독일에서는 PEG 고분자를 이용하는 함침처리법의 이와같은 단점을 개선할 수 있는 방법이 개발되었다. 그것은 수침목재유물을 함침 초기에는 저분자량의 PEG 200이나 PEG 400용액에, 그 다음단계에서는 고분자량의 PEG 4000용액에 단계적으로 함침처리하는 것이다. 분자량이 서로 다른 2종의 PEG를 이용하는 이단계 PEG 함침법은 심부후층은 물론 보존상태가 비교적 양호한 약부후층까지 치수안정화시킬 수 있어 목심이 남아있는 대형 수침목재유물에 적합한 보존처리방법이지만 저분자량의 PEG가 사용되는 관계로 처리후 목재의 흡습성이 높아지는 것이 흠이다.

이단계 PEG 함침법은 1985년경 독일인 보존과학자 P. Hoffmann씨에 의해 신안해저 인양 목선의 보존처리방법으로 제안되었고 경주 월정교지와 경남 의창 다호리에서 출토된

목관등 대형 수침목재유물의 보존처리에 적용되었다.

### 5.1.3. PEG 함침처리의 문제점

PEG를 이용한 수침목재유물의 보존처리에서 나타나는 문제점으로는 PEG 함침처리 중 목재의 변형, 흑화현상과 흡습성, 그리고 PEG의 산화를 들 수 있다.

#### 5.1.3.1. PEG 함침처리 중 목재의 변형

수침목재의 부식정도나 수중에 따라서는 고분자량의 PEG 4000 함침처리 과정에서 변형이 발생하는 경우가 있다. 특히 보존상태가 비교적 양호한 목심이 남아 있는 목재나 상수리나무, 밤나무, 굴참나무와 같은 활엽수재에서는 이러한 현상이 나타날 확률이 높다.

PEG 4000 수용액 속에서 목재가 수축 변형되는 것은 고분자 PEG가 목재세포막의 미세구조를 통과하지 못한 상태에서 주변의 목재조직으로부터 수분을 흡수하여 버리기 때문인 것으로 생각된다. 이와같은 현상은 함침용액의 농도를 너무 급하게 상승시킨 경우에 더욱 심화되며 목재수종이나 부후상태에 따라 차이가 있지만, 40% 이상의 농도영역에서 많이 발생되는 것으로 알려져 있다.

PEG 함침처리 중에 목재유물이 수축 변형되지 않도록 하기 위해서는 저분자량의 PEG로 전처리를 하는 것이 효과적이며(2-Stage PEG 함침처리), 함침기간을 충분히 설정하고 용액의 농도경사를 완만하게 조절할 필요가 있다. 그밖에 함침용액에 계면활성제를 첨가하여 PEG의 침투 확산장애를 개선하고 함침속도를 빠르게 하는 방법도 생각할 수 있을 것이다.

#### 5.1.3.2. 흑화현상과 흡습성

PEG로 함침처리한 목재유물은 표면이 흑화되어 목재고유의 색, 질감을 유지하기 어렵고 고습환경에서는 PEG의 흡습성 때문에 목재표면으로부터 PEG가 재용출되는 현상이 발생한다. PEG 함침처리로 흑화된 목재유물은 건조가 완료된 후 표면을 에탄올 혹은 트리클로로에틸렌 등의 유기용매로 세척하면 어느정도 목재고유의 색·질감을 되찾을 수 있지만 흡습성 문제는 PEG 자체의 물성을 변화시키지 않는 한 개선책이 없다. 따라서 목재유물이 보관 전시된 장소의 습도를 적절히 조절하여 PEG가 재용출되지 않도록 하는 것이 최선의 방법이다.

#### 5.1.3.3. PEG의 산화와 금속의 부식

가열 가온상태에서 PEG 함침처리를 장기간 계속하면 PEG가 산화 분해하여 유기산이 생성되고 이 유기산은 목재에 부착된 금속장식이나 함침조의 열순환파이프 등을 부식시키게 된다. 이 경우 PEG 용액에 butylated hydroxy toluene, butylated hydroxy anisole 등의 항산화제를 첨가하면 열안정성이 향상되고 PEG의 산화를 방지할 수 있을 것이나 지속적인 효과는 기대하기 어렵다.

#### 5.1.4. PEG 함침조건의 설정

수침목재유물을 PEG로 함침처리하기 위하여서는 PEG 용액의 적정 함침종료농도와 단계농도별 함침기간을 설정하여야 한다. 함침종료농도는 처리대상목재의 부후상태가 고려된 동일조건을 목재를 이용한 함침실험을 통하여 시험재의 치수 안정화 정도에 따라 결정되어질 수 있을 것이다.

단계 농도별 함침기간은 통상 목재유물의 크기에 비례하게 되는 것이지만 처리대상 유물의 용적에 대한 표면적 비율, 부후정도, 목재의 수



Table 3. Vapor pressure and melting points of H<sub>2</sub>O/t-butanol.<sup>9</sup>

H <sub>2</sub> O/t-butanol	Vapor Pressure	mp(°C)	H <sub>2</sub> O/t-butanol	Vapor Pressure	mp(°C)
0/100	40	25.5	60/40	4~5	-8.2~-8.5
20/80	6~7	-5~-6	70/30	4~5	-8.5
30/70	5~6	-5	80/20	3.5~4.5	-8
40/60	5~6	-5	100/0	4.6	0
50/50	5~6	-6.5			

중적 특성, 용액의 온도와 농도 등도 감안하여야 할 것이다. 일반적으로 소형 목재유물의 경우 함침에 따른 중량변화를 측정하여 농도상승 시점을 결정하게 되는데 이는 PEG의 비중(PEG 400, PEG 4000의 비중: 1.128)이 물보다 커서 함침이 개시된 시점으로부터 목재의 중량이 조금씩 증가되다가 PEG의 침투가 완료되면 중량의 변화되지 않는 원리를 이용한 것이다. 그러나 대형 목재유물의 경우 이와같은 방법의 적용이 어렵기 때문에 목재의 조직일부를 채취한 후 PEG를 침출시켜 PEG의 함량을 계산하는 방식이 많이 이용된다. 또 목재내의 수분이 PEG라는 화합물로 활발히 치환되고 있을 때는 용액의 농도가 낮아지게 되므로 함침용액의 농도를 정기적으로 측정하면 PEG의 함침상

황을 파악할 수 있을 것이다(Fig. 1).

## 5.2. 진공 동결 건조법(Vacuum Freeze Drying Method)

### 5.2.1. t-부탄올과 PEG를 이용한 진공 동결 건조

t-부탄올과 PEG를 이용한 진공동결건조법은 1979년 덴마크의 B. B. Christensen이 바이킹의 선박재의 보존처리를 위하여 개발한 수침목재유물의 보존처리법이다. 처리공정은 수침목재의 함유수분을 융점 25℃의 t-부탄올로 치환하고 다시 t-부탄올에 PEG 4000을 용해시킨 수지용액으로 함침처리한 후 진공동결 건조를 하는 것이다. 이 보존처리법은 목재가

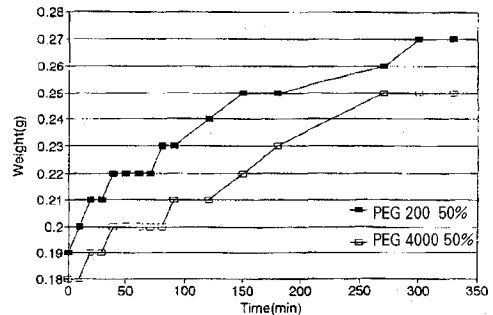
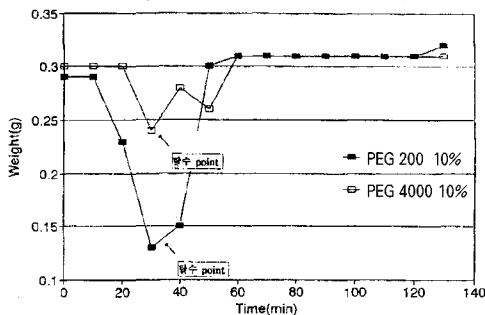


Fig 1. Weight change of waterlogged pine in solution of PEG.

함유한 수분과 t-부탄올이 고진공상태에서 액화과정을 거치지 않고 곧바로 승화 제거되기 때문에 건조과정에서의 목재의 수축 변형을 방지할 수 있다.

t-부탄올은 mp 25.3 °C에서의 증기압이 40 mmHg(물 4.6 mmHg)로 물에 비하여 상당히 높기 때문에 건조시간을 단축시킬 수 있다. 또 함침재로 사용된 PEG는 건조후 목재조직 내부에 잔류하여 약화된 재질을 강화시키고, 과도한 건조로 목재표면에 균열이 발생하는 것을 방지하게 된다.

t-부탄올과 PEG를 이용하는 진공동결건조에서 온도와 진공도를 설정하고, 건조효율을 높이기 위해서는 목재가 함유한 수분과 t-부탄올, PEG의 공용혼합물의 융점을 파악하는 것이 중요하며 이는 건조과정에서 용해가 일어나지 않도록 하기 위해서도 필요하다.

목재의 함유수분이 t-부탄올로 완전히 치환되었다면 공용점은 명확해질 것이나 실제로 액체의 침투기구는 대단히 복잡하고 불규칙하기 때문에 함유수분이 어느정도 t-부탄올로 치환되었는지를 정확히 알기가 어렵다. 따라서 t-부탄올과 물이 임의의 비율로 함유되어 있는 상황을 모두 고려하여 건조조건이 설정되어야 할 것이다.

t-부탄올과 물의 혼합용액의 경우 물의 농도가 8~95% 범위에 있다면, 공용점은 -10~-2 °C로 되고, 예비동결온도는 쉽게 설정할 수 있다. 실제로는 동결시 결정의 크기를 최대한 작게 하기 위하여 -40 °C에서 예비동결하게 되며 이와같은 조건에서는 PEG 4000의 융점(55 °C)을 고려하더라도 동결에 장애가 수반되지 않는다. 건조과정에서 물과 t-부탄올의 혼합물이 용해되는 것을 막기 위해서는 건조실의 압력은 1/100 mmHg 이하로 유지하고 건조선반의 온

도를 -10~-30 °C범위에서 조절하여 건조의 전과정을 통해 피건조물의 온도가 -10 °C이상으로 상승되지 않도록 하여야 한다.

t-부탄올과 PEG를 이용한 진공동결건조법은 함침재의 농도 조절을 통하여 건조 후 목재의 물성조작 가능하고 별도의 탈색처리를 필요로 하지 않는 장점이 있지만 인화성이 있는 t-부탄올을 용매로 사용하므로 취급에 주의가 필요하다.

우리나라에서는 1981년 이후 신안해저에서 인양된 지치삼년명목간(AD 1323)과 목찰, 소형 목제품, 칠기를 포함 목서명 목간이나 목재 도구등의 소형 수침목재유물들이 t-부탄올과 PEG를 이용한 진공동결건조법으로 보존처리되었다.

### 5.2.2. PEG-진공 동결 건조법

PEG-진공 동결 건조법은 저분자량의 PEG 200과 고분자량의 PEG 4000 용액에 목재유물을 함침처리한 후 진공동결건조하는 방법이다. 전처리의 함침재로 사용된 저분자량의 PEG는 목재의 미세조직과 세포막으로 확산되어 치수안정화에 기여하고 고분자량의 PEG는 목재의 세포강과 도판등의 큰 공극내에 침착 고화되어 목재조직을 구조적으로 지탱하게 된다.

또한 저분자량의 PEG는 과도건조에 의한 목재의 수축 변형을 완화시키고 수분의 동결시점에서는 PEG의 부피가 수축되면서 세포강 내부 수분의 동결팽창으로 목재조직에 가하여지는 충격의 강도를 줄여주는 작용을 한다. PEG-진공 동결 건조법은 처리절차가 비교적 간단하고 처리기간이 짧으며 처리후 목재가 고유의 질감을 잃지 않는 장점이 있다.

### 5.2.3. 만니톨 - PEG 진공 동결 건조법

만니톨-PEG 진공동결건조법은 1982년 영국의 Mary Rose Trust에서 개발된 만니톨-진공동결건조법의 결점을 일부 보완한 것이다. 영국에서 개발된 초기의 방법은 만니톨로 전처리된 수침목재를 곧바로 진공동결건조 하는 것이었다. 그러나 이 방식은 건조과정에서 목재 표면에 미세한 균열을 발생되고 백색의 만니톨 분말층을 형성되는 등의 단점이 있었다.

만니톨-PEG 진공동결건조법은 수침목재를 상온의 만니톨 20% 수용액과 PEG 4000 40% 수용액에 단계적으로 함침처리한 후 진공동결건조 하는 것으로 수침목재의 외각 표면에 PEG 4000 층을 형성시켜 건조과정에서 목재 표면에 균열이 발생되거나 만니톨 결정이 석출되지 않도록 하는 방법이다. 만니톨-PEG 진공동결건조법은 처리공정이 비교적 간단하고, PEG 함침처리 농도가 낮아 흡습성이 크게 문제가 되지 않는다.

만니톨은 6개의 당알콜류로 해조류나 식물의 분비액인 만나의 주성분으로 흡습성이 낮은 저분자 물질로서 상온에서 백색의 침상 또는 사방상 결정이다. 묽은 산이나 묽은 알카리에 의하여 침식되지 않고 공기중 산소에 의하여 산화되지 않는 안정한 물질로 물에 비교적 잘 용해된다(물에 대한 용해도-상온 13/100g, 40

℃: 35/100g).

### 5.3. 알코올-에테르-수지법

알코올-에테르-수지법은 유기용매를 이용하여 천연 또는 합성수지로 목재유물을 함침강화하는 것으로 1960년대에 덴마크 국립박물관의 B. B. Christensen이 고안한 보존처리법이다. 이 방법은 물에 비하여 표면장력이 적은 에틸 에테르를 용매로 사용하기 때문에 처리기간이 단축되고 건조과정에서 수분의 표면증발과 내부확산에 따른 수축 변형을 최소한으로 줄일 수 있다(물의 표면장력, 72dyne/cm, 에틸 에테르의 표면 장력, 17dyne/cm). 처리공정은 목재의 함유수분을 물과 에틸 에테르에 모두 가용되는 에탄올로 탈수시킨 후, 에탄올을 다시 에틸 에테르로 치환하고 이것을 용매로 Dammar, Rosin, Beeswax, Castor oil 등을 용해시킨 수지혼합용액에 목재를 함침처리하는 것이다(함침처리 후 100~300 mmHg 조건으로 진공건조).

알코올-에테르-수지법은 비수용성의 Dammar와 Beeswax 등이 함침강화제로 이용되므로 PEG의 경우처럼 수지가 물에 다시 용해될 염려는 없지만 50% 이상의 고농도처리가 어렵기 때문에 약화된 목재의 재질을 충분

Table 4. The Shrinkage of Waterlogged Wood on Vacuum Freeze Drying (Sawtooth oak).

Sample No.	Water content, %	접선방향 수축율		방사방향 수축율		용적 수축율	
		자연건조	진공동결건조	자연건조	진공동결건조	자연건조	진공동결건조
1	420	47.4	5.83	18.9	1.35	66.3	7.18
2	390	40.3	5.39	11.7	1.25	52.0	6.64
3	385	39.8	1.93	10.3	1.31	50.1	3.24

< 건조조건 : 진공도 0.001 mmHg, cold trap -55 ℃, 건조실 선반 -30 ℃~-5 ℃로 제어 >

히 강화시킬 수 없는 단점이 있다. 또 용매로 사용되는 에틸 에테르는 끓는점 35℃의 인화성이 강한 물질이어서 함침처리 중 화재나 폭발방지를 위해 폐쇄계통의 안전설비를 갖추어야 하며 에테르 대신 비점 140℃의 자이렌(표면장력, 28dyn e/cm)을 사용하는 경우에도 유기용제 사용에 따른 위험은 피할 수 없다.

#### 5.4. 고급 알코올법

고급 알코올처리법은 1992년에 일본에서 개발된 보존처리법으로 메탄올을 용매로 하는 고급 알콜(세틸 알코올 분자량:242.4, 스테아릴 알코올 분자량: 270.5)을 수침목재의 함침강화처리에 이용한다. 세틸 알코올과 스테아릴 알코올은 고분자량의 PEG 4000에 비하여 분자량이 월등히 작아 함침처리에 소요되는 기간을 단축시킬 수 있다. 고급 알코올은 물에 거의 녹지 않는 난수용성 물질이기 때문에 다습한 환경에서도 보존 관리가 용이하고 물이나 고급 알콜 어느것에도 가용되는 메탄올을 용매로 이용할 수 있으므로 2차적인 용제치환이 불필요하다.

#### 5.5. 슈크로오스 함침법

20세기초부터 2차세계대전 이전까지 목재의 강화와 방부처리에 공업적으로 이용해왔던 슈

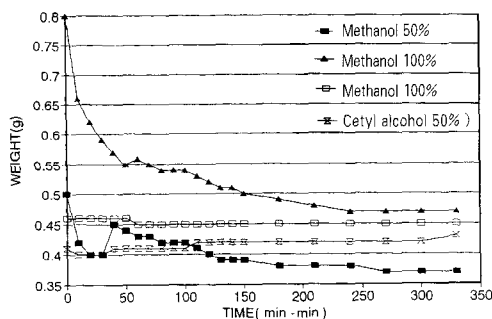


Fig 2. Weight change of waterlogged pine in solution of cetyl alcohol/methyl alcohol.

크로오스 함침강화법을 수침목재의 보존에 응용하려는 최초의 시도는 1970년대 이탈리아의 Franguelli에 의해 시작되었고 이후 1980년대에 들어서서 슈크로오스함침법에 관한 연구가 구미를 중심으로 활발히 진행되면서 고고학적 수침목재에 대한 적용이 본격적으로 검토되었다.

슈크로오스는 저분자 물질이어서 목재조직내 침투 확산이 빠르고 물에 대한 용해도가 높아 실온에서도 함침처리가 가능하지만 고농도에서는 상당히 많은 시간이 소요된다. 또 저농도(<50%)의 슈크로오스 수용액은 미생물에 의하여 쉽게 부패 변질되므로 함침용액에 Kathon-CG(isothiazolone계 방부제),<sup>15</sup> 벤조산등의 방부제를 첨가하여야 한다.

슈크로오스 함침법은 처리후 목재의 색상이 천연에 가까워 별도의 표면처리를 필요로 하지 않고 분자량이 비슷한 PEG 200 - PEG 400이 함침재로 이용된 경우와는 달리 처리후 목재의 흡습성이 크게 문제가 되지 않는다. 그러나 상대습도 80~85% 이상의 다습한 환경에서는 슈크로오스의 흡습성이 급격히 증가하여 PEG과 동일하게 재용출되는 경우가 있으며 이때 곤충의 침해를 받을 가능성이 높다.

슈크로오스를 이용한 수침목재의 보존처리법은 PEG 함침법에 비해 많은 장점을 지니고 있지만 고습도의 보존환경에서는 목재유물이 생물학적 피해를 입을 가능성이 높고, 60℃ 전후로 가온된 슈크로오스 포화용액을 이용하여 고농도로 함침처리한 경우에도 심하게 노화된 수침목재에 대해서는 충분한 치수안정화 효과를 얻지 못하는 경우가 있다.

#### 5.6. 당-알코올 함침법 (Sugar-Alcohol Method)

당-알코올 함침법은 PEG 나 슈크로오스를 이용하는 수침목재 보존처리법의 문제점을 해결하고 이를 대체하기 위해 연구개발된 보존처리법이다. 당-알코올류는 자연계에서 산출되는 천연당과 달리 고압접촉환원법에 의해서 공업적으로 합성된 화학합성품으로 천연당에는 없는 몇가지 장점을 지니고 있고 식품첨가물이나 의약품, 공업원료 등으로 활용되고 있다. 당-알코올류에는 만니톨과 락티톨, 소르비톨 등 여러 가지의 종류가 있으며 현재 수침목재의 보존처리에는 lactitol monohydrate가 주로 이용되고 있다.

lactitol monohydrate는 저분자 물질로 목재조직내 침투 확산이 용이하며 PEG나 슈크로오스 보다 흡습성이 낮아 다습한 환경에서도 채용출되지 않는다. 또한 화학적 안정성이 높아 장기간의 가온처리를 하여도 용액이 변질되

지 않으며 건조 후 고화된 상태에서는 미생물에 의하여 쉽게 침식되지 않은 것으로 알려져 있다.

락티톨은 온도조건에 따라 mono-, di-, trihydrate의 3가지의 형으로 결정화될 수 있으며 수침목재의 보존에 가장 적합한 형태는 lactitol monohydrate이다. 만약 lactitol이 trihydrate의 형으로 결정화되면 목재표면에 흰색분말이 발생되고 나아가서 분자의 부피가 커짐에 따라 목재표면에 압력을 가하여 취약한 목재의 경우 표면에 할열이 발생되게 된다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서는 락티톨함침 처리 후 건조온도를 40~50℃로 유지시켜 lactitol monohydrate결정이 생성되도록 유도하고 심하게 열화된 목재의 경우 저농도처리를 피하여야 한다.

Table 5. Biocides used in Sugar-Conservation.<sup>15</sup>

Biocides	Concentration	Solvent
boric acid + borax (7:3)	2.5-5%	water
thymol	1%	ethanol
formaldehyde	0.3%	"
sodium-pentachloro-phenolate	1%	"
sodium benzoate	1%	"
Kathon CG/isothiazolone	0.1%-0.8% (15-60ppm)	"
Kathon WT/isothiazolone	0.1%-0.8%	"
propyl-hydroxibenzoate + methylhydroxibenzoate	0.2%+0.2%	ethanol
benzoic acid	0.3%	water
Zn-fluorosilicate, fluorosilicat	0.5-2.5%, 2.5%	water, ethanol
quaternary ammonium salt + tributyl tin oxide/ 5 : 1	0.2%	"
copper sulphate	0.1%	water

## 6. 결론

근래들어 저습지 유적의 발굴조사가 활발히 진행됨에 따라 이곳에서 출토되는 수침목재유물의 양이 증가하고 있으며 이들 수침목재유물의 보존처리에 대한 관심도 그 어느때 보다 높아지고 있다. 우리나라에서는 1975년 경주 안압지에서 발굴된 목선의 보존처리에 최초로 PEG 함침법이 적용된 이후 많은 수침목재유물들이 보다 다양하고 과학적인 방법들에 의해 보존처리되고 있다.

현재 수침목재유물에 적용하고 있는 보존처리법을 처리형태에 따라 분류하여 보면 크게 3가지 종류로 나눌 수 있다. 첫째는 PEG 함침법과 같이 수침목재유물의 함유수분을 고형화 물질로 치환하여 목재의 수축 변형을 방지하는 보존처리법이 있고, 2번째는 표면장력이 물보다 적은 유기용매를 이용하는 방법으로 알코올-에테르-수지법이 이에 해당된다. 3번째는 함유수분을 냉동동결한 후 고진공 하에서 승화시켜 제거하는 진공동결건조법이 있다.

수침목재유물을 보존처리하는 과정에서 우리가 겪게되는 어려움은 일정규격의 시험편을 이

용하여 시행된 실험의 결과가 실제 유물처리에 있어서 일치되지 않는 경우일 것이다. 수침목재의 보존처리에서는 시편 단위의 실험이나 특정한 유물에 대하여 매우 좋은 성과를 거둔 보존처리방법이라 할지라도 항상 동일한 결과를 기대할 수 없다. 이것은 유기체인 목재의 재질적 특성에 기인한 것으로 장기간의 매장상태에서 목재에 가하여진 여러가지 외적 요인들의 작용에 의하여 복잡성을 더한다. 때문에 효율적인 보존처리가 이루어질 수 있도록 하기 위해서는 치밀한 사전조사를 통하여 처리대상 목재의 부후정도와 수종적 특성, 함침처리에 이용되는 재료의 성질과 칩투 확산기구, 함침 및 건조조건 상호 간의 유기적 관계를 정확히 파악하는 것이 중요하다.

현재 수침목재보존처리에 있어서 중요한 과제 중의 하나는 단기간의 간단한 조작으로 높은 치수안정성과 충분한 강도를 얻을 수 있는 함침재료를 개발하는 것이다. 향후 수침목재유물의 보존처리에 이용될 수 있는 함침재료는 물리·화학적으로 안정한 저분자 물질로서 수용성, 고용해도, 저흡습성 등의 조건을 갖추어야 하며 미생물이나 곤충에 의해 쉽게 침식되지 않고, 인체에 대한 독성이 없는 재료이어야 할 것이다.

Table 6. Characteristics of Lactitol Hydrates.<sup>17</sup>

	Anhydrous	Monohydrate	Dihydrate	Trihydrate
Optimal condition of crystallization	Dry condition	20-70 °C	0-35 °C	0-30 °C
Melting point	121-124 °C	102-105 °C	72.5-74 °C	52-56 °C
Molecular weight	344	362	380	398
Crystal water	0%	5%	9%	14%

## 참고문헌

1. R. A. Blanchette, T. Nilsson, G. Daniel and A. Abad, in *Archaeological Wood: Properties, Chemistry and Preservation*. Edited by R. M. Rowell and R. J. Barbour, Adv. Chem. Ser. 225, American Chemical Society, Washington, DC, 1990; pp 141-174.
2. 신동소, 안세희, *목재보존학*, 서울대학교 출판부, 서울, 1996, pp 44-60.
3. 김익주, *보존과학연구*, 7, 299 (1986).
4. M. Sawada, *계측과 제어*, 28, 662 (1989).
5. 김병호, 정형균, *보존과학연구*, 5, 109 (1984)
6. P. Hoffmann, 정양호 역, *보존과학연구*, 11, 263 (1990).
7. 김익주, *보존과학연구*, 10, 167 (1989).
8. 최광남, *보존과학연구*, 6, 214 (1985).
9. M. Sawada, *Proceedings of The 2nd ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference*, 1984; pp 117-124.
10. D. W. Grattan and R. W. Clark, in *Conservation of Marine Archaeological Objects*, IIC, 1987; Vol 9, pp 164-206.
11. W. R. Ambrose, in *Archaeological Wood: Properties, Chemistry and Preservation*, Edited by R. M. Rowell and R. J. Barbour, Adv. Chem. Ser. 225, American Chemical Society, Washington, DC, 1990; pp 235-261.
12. S. Imazu, *고문화재의 과학*, 33, 52 (1988).
13. F. Okada, M. Sawada, T. Koezuka, and H. Yoshida, *고문화재의 과학*, 37, 12 (1992).
14. P. Hoffmann, in *Proceeding of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, 1990; pp 317-328.
15. A. Morgos, in *ICOMCS Wet Organic Archaeological Materials Conference*, 1993.
16. S. Imazu, *고고학과 자연과학*, 28, 77 (1993).
17. S. Imazu and A. Morgos, in *Proceeding of the 6th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, 1996.