

# 수침고목재의 흑화 원인과 제거방법에 관하여

양 석 진

(국립가야문화재연구소 보존과학실)

## I. 머리말

## II. 수침목재와 흑화현상의 화학적 특성

## III. 흑화원인의 제거이론

## IV. EDTA를 이용한 수침고목재의 흑화 현상 제거

1. 시료 및 시약
2. 분석 및 실험방법
3. 실험결과

## V. 맺음말

## 국문 초록

우리나라 저습지에서 출토되는 목재유물은 대부분 흑갈색을 띠고 있다. 이와 같은 현상은 매장 환경의 주체인 토양성분에 기인한다고 할 수 있다. 예를 들면 광주 동림동 저습지 유적과 창녕 송현동 고분군 내의 토양성분을 비교·분석한 결과 두 유적 모두 Si, Al, Fe 등의 함유량이 높게 나타난 바가 있다. 또한 신안선과 광주 동림동 및 창녕 송현동 고분 출토 목재의 무기물 분석에서도 모두 토양의 주성분인 Si보다 Fe의 함유량이 상대적으로 높은 수치를 나타냈으며, 성분과 함유량에 있어서도 유사함을 보였다. 출토지가 다름에도 불구하고 Fe 함량에서 유사한 결과를 나타내는 것은 일반적으로 매장환경의 영향을 크게 받는다는 근거자료가 될 수 있는 것이다. 그 중 Fe은 목재의 열화로 생성된 타닌과 반응하여 타닌산 제I 철이 되고, 산소와 결합하여 타닌산 제II 철이 되므로 흑색을 띠게 된다. 이러한 목재 흑화의 주원인이라고 할 수 있는 Fe은 EDTA를 사용하여 킬레이트 화합물을 형성함으로써 제거가 가능하다. EDTA를 통해 흑화된 목재에서 Fe을 제거하는 실험을 한 결과 EDTA-2Na가 가장 효율적이었으며, 72시간 동안 반응 후 용액을 제거하고 다시 EDTA와 반응시켜 Fe을 제거하는 방법이 가장 효과적으로 흑화현상을 제거할 수 있었다.

주제어 : 수침목재유물, 흑화현상, EDTA, 매장환경, 킬레이트

## I. 머리말

나무는 인류가 가장 먼저 사용한 도구재료 중의 하나로 인류의 역사와 함께 해 왔다. 간단한 도구를 이용하여 여러 형태로 쉽게 가공하여 사용할 수 있는 나무의 편리성은 과거에 나무가 문명의 주춧돌이 될 수 있었던 가장 큰 이유이기도 하다.

반면 유기물이라는 특성으로 인해 미생물에 의해 분해되거나 곤충에 의해 파괴되고, 불에 쉽게 타는 등 오랜 세월동안 그 형태를 유지하며 전해 내려오는 것이 많지 않다. 따라서 발굴조사를 통해 비교적 명확히 형태가 확인되는 경우는 수침상태에 있었던 목재유물들이 대부분이다.

현재 우리나라에서 출토되는 목재유물은 기후조건과 토양의 상태를 고려해 볼 때, 극도의 건조상태보다는 저습지 등의 수침상태가 대부분이다. 우리나라에서 출토된 목재유물로는新安선(新安船), 완도선(莞島船) 등 목선(木船)과 광주 신창동유적(光州 新昌洞遺蹟) 출토 농기구, 칠기류, 임당 저습지 유구 내 출토 목재유물 그리고 함안 성산산성(咸安 城山山城) 출토 목간이 있다.

수침목재는 호기성세균(好氣性細菌, aerobic bacteria)<sup>1)</sup>에서 벗어나 비교적 손상이 적은 혐기성세균(嫌氣性細菌, anaerobes)<sup>2)</sup>의 환경이 조성되어 호기성세균의 환경보다 안정된 형태를 유지할 수 있기 때문에 발굴을 통해서 우리가 유물을 접할 수 있는 것이다. 많은 경우 자낭균의 침해를 받게 되고, 출토된 수침 목재유물은 조직을 구성하고 있는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 등이 유실되어 있는 상태이다. 따라서 파괴된 목재 조직에 채워져 있는 물이 전체적인 형태를 유지해주고 있는 상태이며, 외관상 견고해 보일지라도 일단 외부 공기에 노출되면, 수분이 증발하기 시작하면서 조직의 수축과 변형을 초래하게 된다. 또한 출토 당시 목재유물의 대부분은 육안으로 그 색과 표면의 상태를 판단할 수 없을 만큼 검게 변색되어 있다.

1) 혐기성세균에 대응되는 용어로 산소성세균이라고도 한다. 호기성세균은 공기 중의 유리 산소를 이용하여 영양소를 산화·분해하고, 이 때 발생하는 에너지를 생활에 쓴다. 이와 같은 에너지 획득 과정을 산소호흡이라고 하는데, 이 과정에서 산소를 쓸 수 있는 것은 시토크롬계 효소를 가지고 있기 때문이다. 호흡에 쓰이는 영양소로는 탄수화물·지방·단백질이 있으며, 분해산물로 이산화탄소와 물이 생성된다. 단백질이 쓰일 경우에는 이 외에도 암모니아가 생성된다.

2) 산소(酸素)가 없는 곳에서 자라고 공기(空氣)를 쉰면 죽는 세균(細菌). 산소를 싫어하는 정도에 따라 통성 및 편성 부산소성균으로 구분한다. 전자는 산소의 존재와는 상관없이 생활할 수 있는 세균으로 대부분이 이에 속한다. 후자는 산소가 없는 곳에서만 생활할 수 있는 세균으로 파상풍균·가스괴저균·칼로스트리튬균 등이 있다.

어떤 세균은 호흡기 질로서 탄수화물을 이용하지 않고, 아미노산을 분해하여 에너지를 얻는 것도 있다. 발육 초기에는 특히 이산화탄소를 필요로 하는데, 약 10%의 이산화탄소를 함유하고 있는 환경에서 발육이 잘 된다. 그람양성의 간상균은 저항성이 강한아포를 형성한다. 아포는 저항력이 강하기 때문에 3~4시간을 가열해도 견디는 것도 있다. 부산소성균은 생화학적으로 크게 당분해성과 단백질분해성으로 구분할 수 있다. 전자는 대량의 휘발성 유기물을 생성하고, 후자는 아미노산에 강하게 작용하여 지방산을 생성한다.

발굴된 목재의 표면색은 열화상태, 수종, 매장환경 등 여러 요인에 의해 흑갈색으로 변화되는데 대기 중에서 급격히 흑화되는 것도 있고, 장기간의 노출에 의해 서서히 변화되는 것도 있다. 특히 목간과 같이 유물의 표면에 글씨가 있는 경우, 묵흔을 판별할 수 없고 나무의 상태 또한 알 수 없게 되는 것이 일반적이다. 또한 단단한 조직을 가진 목재유물의 흑갈색화는 탄화된 것으로도 오인될 수 있다.

따라서 이 글에서는 수침목재의 화학적인 특성과 토양의 분석을 통해 토양 및 수침목재 내의 무기물 관계에서 흑화현상의 원인을 살펴보고, 흑화현상의 원인물질을 효과적으로 제거하여 목재의 질감과 색을 재현시킴으로써 목재유물의 제작기법과 사용흔적을 효과적으로 조사할 수 있는 기초적인 여건을 마련하고자 한다.

## II. 수침목재와 흑화현상의 화학적 특성

수침고목재의 화학적 성질은 부위에 따라 달라지며, 수침고목재의 부후(腐朽)<sup>3)</sup>가 대체로 표면 부위에 국한되어 있기 때문에, 표면과 내부의 화학적 조성은 판이하게 다르다. <표 1>에서와 같이 신안선의 경우 표면 부위는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 등 다당류가 심하게 감소되는 반면, 목재 내부에서는 최근재와 큰 차이를 보이지 않았다. <사진 1>은 창녕 송현동 고분 출토 목재의 단면 사진이며, 부후가 발생한 부분과 내부의 색이 판이하게 다르다는 것을 알 수 있다. 이러한 흑화는 일반적으로 부후가 일어난 부분, 즉 표면으로부터 일정한 깊이에서 발생한다. 이처럼 목재의 흑화는 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해를 기반으로 발생한다는 것을 알 수 있다. 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해는 목재 골격의 붕괴이기 때문에, 재질이 취약해지는 원인이 됨과 동시에 목재표면을 다공성 물질로 만들어 주위의 이물질들을 쉽게 흡착할 수 있는 조직이 된다. 그러므로 흡습성이 강한 목재는 수분과 친화력이 매우 높아 수분의 과포화로 이어지게 된다.

표 1. 신안선 목재의 화학 조성(김익주 1992)

화학 조성	목재 표면	목재 내부	신 재
1% 알칼리 추출물	18.73	12.58	12.67
홀로 셀룰로오스	29.47	70.42	73.17
리그닌	64.18	28.19	26.85
재	7.6~11.7	1.58	0.2~0.5

3) 물질이 세균 따위의 작용으로 나쁘게 변함. '썩음'으로 순화



사진 1. 창녕 송현동 고분군 출토 목재(양석진 2005)

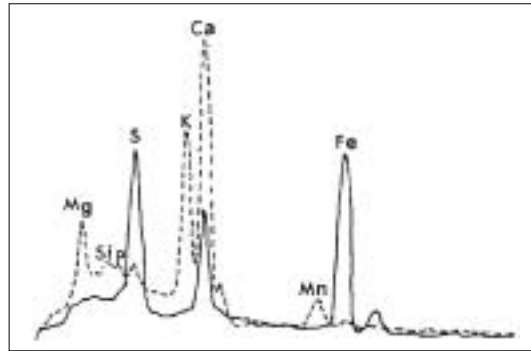


그림 1. 신안선 마미송의 EDXA 분석(김익주 1990)  
(실선 : 신안선, 점선 : 마미송의 최근재)

〈그림 1〉은 신안선과 같은 수중인 마미송<sup>4)</sup>의 최근재를 회화(灰化)<sup>5)</sup>하여 유기물을 제거한 후 EDXA(Energy Dispersive X-ray Analysis)<sup>6)</sup>로 무기물을 분석한 결과이다. 점선은 최근재의 조성으로 K, Mg, Ca 등과 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 양이 많은 반면, 실선으로 나타낸 수침고목재에는 Fe, S 등의 원소가 다량으로 함유되어 있다. 또한 〈그림 2〉는 참나무속 최근재의 SEM-EDX의 결과인데, 〈그림 1〉의 마미송 최근재와 유사한 모습으로 Ca, K, Mg 등이 주성분으로 확인되었다.

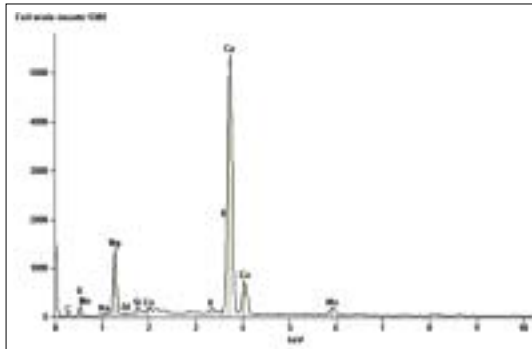


그림 2. 참나무속 최근재 SEM-EDX 분석(차미영 2006)

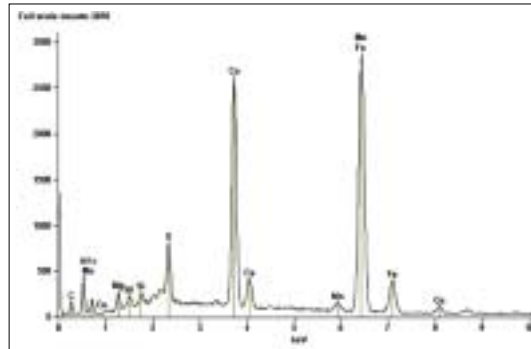


그림 3. 광주 동림동 저습지 출토 목재 SEM-EDX분석  
(차미영 2006)

4) 중국남부에 주요한 침엽수재로 신안선, 진도 통나부배에 일부 사용되었다.  
5) 시료특히 유기 불질을 완전히 태워서 재로 만드는 조작. 시료분석에서 많이 쓴다.  
6) 재료의 표면에 전자현미경의 타겟에서 발생된 전자(incident beam)가 충돌하게 되면 재료는 표면에서 그 재료의 특성을 갖는 여러 종류의 전자, 이온 및 특성 X선 등이 방출된다. 이때 이 중에서 EDX 장치는 방출된 특성X선만을 따로 detecting하여 빔의 에너지대 별로 화면에 표시하게 된다. 이 특성 X선의 에너지의 세기는 물질이 갖는 고유한 값이며, 이 에너지의 값은 사전에 입력되어진 물질마다의 특정 값과 대조하여 컴퓨터가 스스로 최적으로 일치하는 물질을 유추해내는 것이다.

〈그림 1〉의 신안선 EDXA분석 그래프에서 실선으로 나타난 부분과 〈그림 3〉의 광주 동림동 저습지 출토 목재 분석 그래프를 비교해보면 그 형태와 결과가 매우 유사하다는 것을 알 수 있다. 최근재에서 찾아볼 수 없었던 Fe과 S의 함유를 비롯해 주성분이었던 Ca와 K의 함유량이 현저히 낮아졌다. 출토지와 매장환경이 다름에도 불구하고 이렇듯 유사한 결과를 보이는 것은 토양에 매몰된 매장환경의 일반적인 결과라고 할 수 있겠다.

여기에서 주목할 것은 Fe과 S의 함유량 변화이다. 최근재에서는 소량이었거나 거의 찾아 볼 수 없었던 Fe와 S는 매장환경이나 목재의 열화과정에서 새롭게 생성되었거나 유입된 것으로 판단된다.

**표 2. 지각에 있는 원소의 평균존재량을 나타낸 클라크 수**

클라크 수	원자 번호	원소 기호	함유량(%)
1	8	O	49.5
2	14	Si	25.8
3	13	Al	7.56
4	26	Fe	4.70
5	20	Ca	3.39
6	11	Na	2.63
7	19	K	2.40
8	12	Mg	1.93
합 계(%)	97.91%		

일반적인 매장환경에서 가장 큰 부분은 토양이 차지하고 있는데, 토양의 구성성분은 〈표 2〉에서 처럼 클라크 수(Clarke number)<sup>7)</sup>로 나타낼 수 있다. 이 중 산소를 제외하면 Si, Al, Fe 등의 순으로 나타나고 있다. 이러한 클라크 수는 일반적인 토양의 분석결과와 유사하다. 토양의 원소 중 산소를 제외한 많은 원소들이 금속류이며, 〈표 2〉와 같이 토양 구성성분은 일반적으로 O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K가 전체의 97.91%를 나타내고 있다. 이 중 Fe는 4.7%로 4번째로 많은 원소이며, 표에서 제시되지 않은 미량원소로 Ti, P, Mn, S, Cl 등이 1% 미만으로 분포되어 있다(조성진 외 2000).

7) 클라크 수는 지각에 있는 원소의 평균존재량. 5,159개 암석의 화학분석값을 이용, 지각 상층 약 16km의 부분은 화성암 95%, 현판암 4%, 사암 0.75%, 석회암 0.25%로 이루어졌다고 가정해 계산한 지각의 평균화학적조성이다.

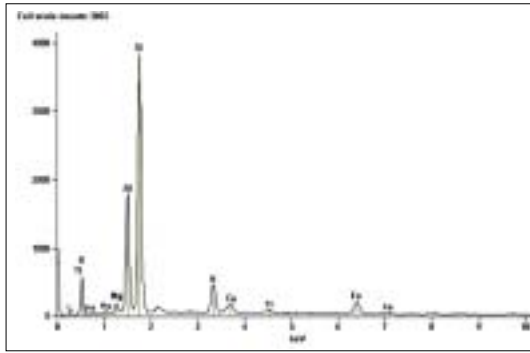


그림 4. 광주 동림동 저습지 토양 SEM-EDX 분석  
(차미영 2006)

이성산성 저수지의 토양샘플에 대한 SEM-EDX 분석에서는 토양의 주성분인 Si, Al, Fe, K의 함량이 높고 Mg의 함량은 낮았다.(박성희 2006) 또한 <그림 4>의 광주 동림동 저습지 토양 성분의 SEM-EDX 분석에서도 Si, Al, K의 함량이 높았으며, 이러한 토양에 목재가 장기간 묻혀있다면 토양 내 무기물의 영향을 충분히 받았을 것으로 생각된다.

앞에서 살펴본 수침고목재를 회화시킨 후 그 무기물을 분석한 <그림 1, 3>에서는 Fe의 함유량이 가장 높게 나타났다. 일반적인 토양의 조건에서 가장 많이 함유된 Si의 영향이 커야 함에도 불구하고 Fe의 함유량이 높게 나타났다는 것은 목재가 열화과정에서 골격이 없어지고 다공성의 물질이 되면서 토양속의 무기물 성분들을 흡착하기에 좋은 여건을 형성한 것으로 생각되며, 그 외에도 Fe의 선택적 흡착이 가능한 요인이 되었을 것으로 판단된다. Fe의 선택적 흡착이 가능하게 된 요건으로는 목재가 열화되어 생성된 타닌<sup>8)</sup>으로 볼 수 있다.

출토되는 목재유물은 장기간 습한 환경의 토양 속에 있었기 때문에, 목재 변재의 분해가 타닌을 생성하고(차재경 2000), 이러한 타닌은 수분과 접촉하면서 일부 가수분해하여 수용성 페놀<sup>9)</sup>을 생성한다. 수용성 페놀류는 대체적으로 Fe(III)에 의해 청색~녹색 반응을 일으킨다.(신동소 외 1883) 그러므로 발굴된 목재의 명도는 철 함유량과 상관성이 있으며, 산소의 접촉이 활발하지 않은

8) 식물에 분포되어 있으며, 주로 가죽 부두질, 섬유 연색, 잉크 제조 및 여러 의학적 용도로 사용된다. 타닌 용액은 산성을 띠며 떫은 맛이 난다. 차에서 나는 맛·색깔·수렴작용은 이 타닌 성분 때문이다. 타닌은 보통 식물의 뿌리·수피·껍질·잎·열매에 들어 있는데, 특히 참나무류의 수피와 옻나무·미로발단에 많이 들어 있고, 나무에 벌레가 침입하여 병적으로 성장한 이상조직인 흑에도 들어 있다. 주로 가죽 제조와 연색에 사용되며 그 외에 맥주나 포도주의 정제, 유정 시추시의 진성도를 줄이는 성분, 보일러에 불때가 끼지 못하도록 하는 데도 사용된다. 지혈작용과 수렴작용이 있어 편도선염·인후염·치질·피부발진 등을 치료하는 데도 사용되어 왔고, 설사와 장출혈을 멈추는 데도 복용하며, 금속·알칼로이드·배당체 등이 가지고 있는 독성분과 결합하여 불용성 침전물을 만들기 때문에 해독제로 사용되었다. 타닌이 물에 녹으면 철의 염과 결합해 진한 청색이나 진한 녹색을 띠는 용액이 되는데 이와 같은 성질을 이용하여 잉크를 제조한다. 타닌은 화학적으로 가수분해될 수 있는 것과 축합된 것의 2가지로 분류된다. 가수분해될 수 있는 타닌은 물 속에서 분해되어 물에 녹는 갈산·프로토키테릭산·당 등을 생산한다. 가수분해될 수 있는 타닌 중에서 가장 잘 알려진 것은 갈로타닌 또는 타닌산으로, 이것은 터키산이나 중국산 오배자나무 잎이나 유기 용매로 추출하여 얻는다. 페루의 토착식물인 카이사르피니아스피노사(Caesalpinia spinosa)에서 생기는 꼬투리인 타라에는 흑에서 나는 타닌과 비슷한 갈로타닌이 포함되어 있어 정제된 타닌이나 갈산을 만드는 데 중요한 원료가 된다. 유럽반나무(Castanea sativa)와 쿠에르쿠스 프리누스(Quercus prinus)에서 가죽 제조에 중요하게 사용되며 가수분해될 수 있는 타닌이 생산된다. 축합된 타닌은 플라바펜이라는 불용성 침전물을 만들며, 케브라초, 멧그로브, 와들의 목재나 수피에서 나는 추출물 등이 있다.

9) 페놀류의 대표적인 화합물인 벤젠의 수소원자 1개와 히드록시기가 치환한 화합물, 즉 히드록시벤젠을 가리킨다.

매장상태에서는 무색이었던 일부의 타닌산 제Ⅰ철이 산소와 접촉하면서 전부 타닌산 제Ⅱ철이 되어 흑색을 띠게 되는 것이라 할 수 있다.

또한 철 결합물이 습재와 접할 때, 목재의 색이 청색~흑색으로 변색되는데, 이는 철과 목재 내 추출물(타닌류와 폴리페놀류) 간의 화학반응의 결과로 나타나는 변색이다.(김윤수 2004) 축합형 타닌은 분자량이 매우 크고 복잡한 페놀성 물질의 혼합물로 가수분해 등의 간단한 조작에 의하여 쉽게 분해되지 않기 때문에, 그 구조가 아직 밝혀져 있지 않다.(신동소 외 1983) 타닌은 제이철염과 결합하여 청색 또는 녹색을 띠기 때문에 잉크제조 원료로도 사용된다.

종합해 볼 때 목재 내에 존재하는 타닌이 Fe과 화합물을 이루어 타닌산 제Ⅰ철로 존재하고 있을 가능성이 매우 높다. 신안선 목재와 광주 동림동 저습지 및 창녕 송현동 고분 출토 목재는 분석결과가 매우 유사하며, 이러한 결과는 토양과 목재의 특수성이 아니라 매장 목재유물의 일반적인 성질이라 할 수 있을 것이다.

### Ⅲ. 흑화원인의 제거이론

앞에서 언급한 바와 같이 목재 흑화는 매장환경 및 수종 등 특수한 상황 속에서 이루어 진다기 보다는 일반적인 현상으로 이해하는 것이 바람직할 듯하다. 따라서 어떤 환경이든 목재가 토양 속에 오랜 기간 매장되어 있었다면 흑화 현상은 필연적으로 발생한다고 할 수 있다. 이러한 흑화현상은 목재의 분해가 생성해 낸 다공성의 조직과 타닌의 생성, 그리고 토양 내에 존재하는 많은 무기물 중 Fe 성분에 기인한다고 할 수 있다. 그렇다면 이러한 흑화현상의 제거는 생성된 타닌을 제거하거나 타닌과 결합되어 있는 Fe의 제거로 가능할 것이다.

Fe 등 대부분의 금속이온은 분자 또는 음이온 화학종이 주는 전자쌍을 받아 배위결합<sup>10)</sup>하여 착화합물 또는 배위화합물을 만든다. 리간드(ligand)로 작용하는 화학종은 반드시 전자쌍을 제공할 수 있는 중성분자 또는 음이온으로 보통 전기음성도가 큰 N, O, S 및 할로젠화 이온과 같은 원자들을 포함한다. 이러한 리간드로 작용할 수 있는 몇 가지 음이온이나 분자 가운데, EDTA는 여섯 쌍의 전자쌍을 가지고 있으며, 각 전자쌍은 한 개의 배위결합을 하여 금속과 고리구조의 안정된 킬레이트(chelate) 착화합물을 형성한다. 이러한 킬레이트 화합물의 종류는 매우 다양하지만, 그 중 EDTA가 착화합물을 형성하는 정도가 가장 좋다.

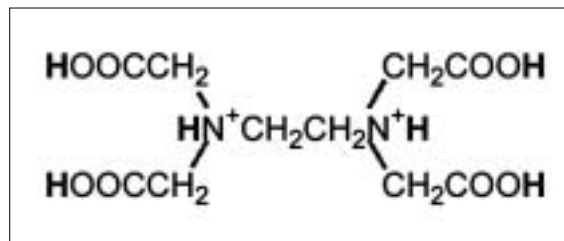
Fe의 제거는 Fe과 EDTA의 킬레이트 화합물을 만들어 손쉽게 제거 가능할 수 있다. 수침고목재 이외에도 무기물인 도자기, 유리, 석재, 그리고 유기물의 금속 부식 및 얼룩을 제거하기 위해

10) 원자 간의 결합에서, 한쪽 원자에서만 제공되는 두 개의 원자가 전자(原子價電子)로만 이루어지는 결합.



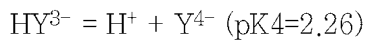
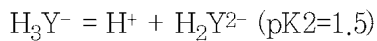
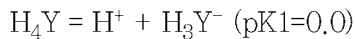
EDTA-2Na, EDTA-3Na, EDTA-4Na가 사용되고 있다(Smith 2003; Rodgers 2004). 수침고목재의 경우에는 목재의 본래 색을 되돌리기 위해 1% 또는 2% EDTA-2Na를 사용하며(이용희 1997; 양석진 외 2004), 수침고목재를 EDTA 처리할 경우 붕산, 붕사(7:3)와 EDTA를 함께 사용하기도 한다(이용희 외 2000; 국립부여문화재연구소 2001; 장은혜 2004).

EDTA는 화학식이  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ 으로 에틸렌디아민 테트라 아세트산(Ethylene Diamine Tetra Acetic acid)이라고도 하고, 무색의 결정성 분말로 녹는점은  $240^{\circ}C$ 이다. 물에 대한 용해도는  $22^{\circ}C$ 의 물 100ml에 0.2g이 녹으며, 에탄올, 에테르 등에는 녹지 않는다. 거의 모든 금속이온과 안정된 수용성 킬레이트를 만든다. EDTA 분자구조식은 다음과 같다.



EDTA는 다음과 같이 6단계로 이온화한다.

여기서 Y는 EDTA에 존재하는 4개의 아세트산에서  $H^+$ 를 제외한 나머지를 나타낸다.



EDTA 용액 중 EDTA 전체 농도는 아래와 같은 7가지 화합물 농도의 합으로 표시된다.

$$[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] = C_{EDTA}$$

처음 4개의 값은 카르복실 양성자들에 대한 것이고 마지막 2개는 암모늄 양성자들에 대한 것이다. 중성 산의 화학식이  $H_4Y$ 인 사 양성자산이다. 용액 중 위의 5가지 화합물의 농도는 용액의 pH에 따라 결정되는데, pH 10에서는  $HY^{3-}$  와  $Y^{4-}$  가 64.5%와 35.5%를 차지하며, 나머지 화합물은 거의 무시될 정도이다. EDTA 이온  $Y^{4-}$  는 알칼리금속을 제외한 거의 모든 금속이온( $M^{n+}$ )과 1:1의 몰(mole)비로 반응하여 안정한 착화합물을 만든다.

금속-EDTA 착물의 생성상수  $K_f$ 는 다음 반응에 대한 평형상수로 정의할 수 있다.



표 3. 금속-EDTA 킬레이트 형성 상수

Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$
$Na^+$	1.66	$Mn^{3+}$	25.3(25°C)
$K^+$	0.8	$Fe^{3+}$	25.1
$Mg^{2+}$	8.79	$Co^{3+}$	41.4(25°C)
$Ca^{2+}$	10.69	$Cu^{2+}$	18.80
$Mn^{2+}$	13.87	$Ti^{3+}$	21.3(25°C)
$Fe^{2+}$	14.32	$Zn^{2+}$	16.50
$Co^{2+}$	16.31	$Cd^{2+}$	16.46
$Ni^{2+}$	18.62	$Al^{3+}$	16.3

〈표 3〉은 금속-EDTA 착물의 생성상수  $K_f$ 를 나타낸 것이다.  $K_f$ 는 EDTA 화학종 중  $Y^{4-}$ 와 금속 이온과의 반응에 대해 정의한 것이다.  $K_f$ 는 양전하가 더 큰 금속이온일수록 더 큰 경향을 나타낸다.

표에서 알 수 있듯이  $\log K_f$ 의 값이 클수록 수용액 속에서 EDTA와 킬레이트를 형성 정도가 크다.  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ 의  $\log K_f$ 값이 크게 나타나지만, 토양 내에 1% 미만이고 목재 내부에 존재한다 하더라도 거의 소량임을 감안할 때 EDTA는  $Fe^{3+}$ 와 킬레이트를 형성할 가능성이 매우 높다.

## IV. EDTA를 이용한 수침고목재의 흑화현상 제거

### 1. 시료 및 시약

2005년 창녕 송현동 고분군 7호분에서 주형(舟形) 녹나무관과 함께 다량의 목재유분이 출토되었다. 그중 일부의 목재편(수종: 녹나무)들을 실험의 시료로 사용하였다. 이들 목재의 연대는 5C 말에서 6C 초로 추정된다.

목재 내부의 금속을 킬레이트 화합물로 반응시켜 용해하기 위해 ethylene diamine tetra acetic acid의 나트륨염을 사용하였는데 Na의 수가 2에서 4인 것을 이용하여 실험에 적용하였다. 사용된 EDTA염은 disodium Salt hydrate(M·W : 372.2, 덕산화학, 시약용), trisodium salt hydrate(M·W : 358.19, 대정화학, 시약용) 및 tetrasodium salt(M·W : 416.2, 동양화공, 시약용)이다.

## 2. 분석 및 실험방법

토양 내의 무기물 조성과 함량을 알아보기 위해 목재가 출토된 창녕 송현동 고분군 7호분 내의 토양을 채취하고, 120°C에서 15시간 동안 건조시킨 후 전기로에서 1,000°C로 1시간 동안 회화(灰化)하여 유기물을 제거하였다. 200 메시(mesh)로 거른 것을 시료로 하여 X선형광분석기(XRF<sup>1)</sup>: X-ray Fluorescence Spectroscopy, PAN alytical PW2400, Netherlands)로 분석하였다. 목재의 회분분석은 시료를 120°C에서 15시간 동안 건조시킨 후, TG-DTA(Thermo Gravimetry - Differential Thermal Analysis, TA 5000/SAT 2960, Japan)로 약 500°C에서 회화하여 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Jeol JSM 5610, Japan)로 실시하였다. 목재 시료 내부에 함유되어 있을 것으로 생각되는 금속류의 양을 측정하기 위해 시료 1g을 100ml의 6N-HCl에 120rpm의 속도로 24시간 동안 용해하여 Fe 함유량을 분석하였다.

EDTA 나트륨염의 종류와 농도에 따른 금속 착화합물의 형성 특성을 비교하기 위해 EDTA-nNa(n=2~4)를 각각 0.05~0.4wt% 용액으로 조제하였다. 이 수용액 1L를 사용하여 출토된 목재 시료 10g을 침적시킨 후 30분~72시간의 범위에서 반응시키며 72시간 동안 일정한 간격으로 시료를 채취하였으며, 용출된 금속이온의 농도는 원자흡광분광광도계(AAS: Atomic Absorption Spectrophotometer, Shimadzu AA-6710F, Japan)를 사용하여 측정하였다. 용액의 pH는 pH meter(Model: Metrohm 713, Swiss)로 측정하였다.

## 3. 실험결과

창녕 송현동 7호분 내부의 토양을 XRF로 분석한 결과, <표 4>와 같이 Si, Al, Fe 순으로 클라크 수와 유사한 일반적인 토양의 성분이었다. 이러한 결과는 이성산성 저수지 토양과 <그림 5>의 광주 동림동 저습지 토양성분의 분석결과와 유사하다. 목재를 회화시킨 후 SEM-EDX로 분석한 결과

1) X선 형광분석기라 하며, 시료로부터 발산되는 2차 X선을 검출하여 물질의 정성, 정량 분석을 수행하는 장비이다.

표 4. 창녕 송현동 고분군 7호분 토양 XRF 분석

	원 소	함유량(%)
1	Na <sub>2</sub> O	0.575
2	MgO	1.116
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.64
4	SiO <sub>2</sub>	67.841
5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.194
6	SO <sub>3</sub>	0.135
7	K <sub>2</sub> O	2.136
8	CaO	0.317
9	TiO <sub>2</sub>	0.896
10	Mn	N.D.*
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.097

\* N.D.: not detected

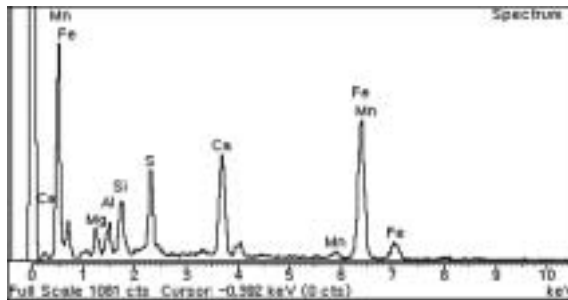


그림 5. 창녕 송현동 고분군 출토 목재 SEM-EDX분석

표 5. 창녕 송현동 고분군 출토 목재 EDX 결과

원 소	중 량 (%)	원 자 (%)
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	

〈그림 5〉 및 〈표 5〉와 같이 Fe, Ca, S, Si 순으로 목재 내의 무기물 함유량 중 Fe이 50wt%가 넘는 수치를 나타내었다.

〈표 5〉는 〈그림 5〉의 그래프를 수치화한 것으로, 결과는 토양 성분 중 가장 높은 함유량을 지닌 Si의 수치보다 상대적으로 월등히 높은 수치이다. EDX 분석결과 역시 〈그림 1〉, 〈그림 3〉과 유사한 결과를 나타내었다. 목재 흑화현상의 원인 물질인 Fe을 EDTA와 반응시켜 킬레이트 화합물 형태로 제거한 실험 결과 중 〈그림 6〉은 출토된 목재 10g에 대한 EDTA-2Na의 킬레이트 화합물 형성정도를 나타내고 있다. 실제 목재에 함유된 Fe의 농도는 6N HCl으로 용출한 결과 70ppm으로 나타났다. EDTA-2Na 0.4wt%의 경우 최대치가 60ppm에 가깝고, 48시간 이후 일정한 양을 나타내는 이유는 목재의 내부까지 EDTA의 영향이 미치지 못하기 때문으로 생각된다. 〈그림 7〉은 EDTA-3Na의 용출 결과이다. pH는 7~8로 중성이며, EDTA와 Fe의 화합물 중 산성에서 존재하는  $[Fe^{3+}(H_2O)EDTA^{4-}]$ 나 알칼리 영역에서 존재하는  $[Fe^{3+}(OH)EDTA^{4-}]$ 형태로 형성이 용이하지 못하고, Fe의 이온화 역시 적극적이지 못하여 가장 낮은 분석결과를 나타낸 것으로 생각된다. 〈그림 8〉은 목재 내부의 Fe과 EDTA-4Na와의 착화합물 농도를 나타낸 것이다. H<sup>+</sup> 영향이 적어 목재 내부의 Fe가 용해되지 못했으며, pH가 증가함에 따라  $Fe(OH)_3$ 의 생성이 가속화되면서 농도가 떨어진 것으로 생각된다.

용액 속에 존재하는 Fe-EDTA는 pH에 의해

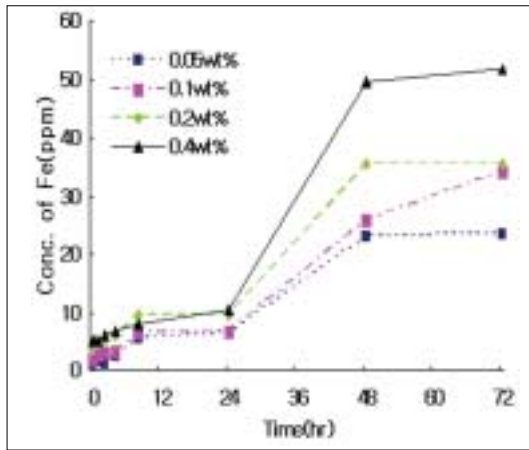


그림 6. EDTA-2Na와 Fe의 킬레이트 농도

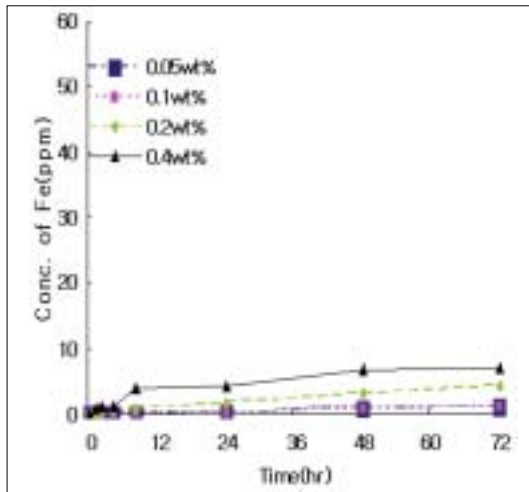


그림 7. EDTA-3Na와 Fe의 킬레이트 농도

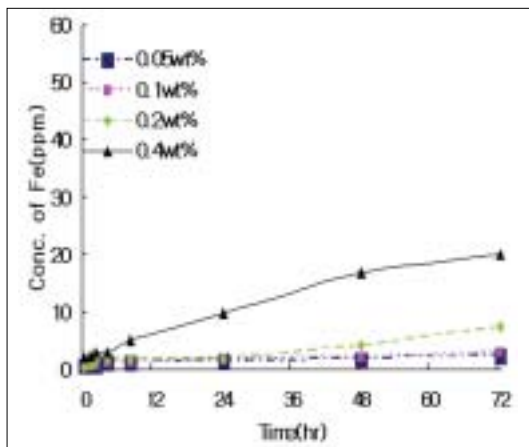


그림 8. EDTA-4Na와 Fe의 킬레이트 농도

착화합물의 화학종이 변하는데 산성 영역에서는 7배위로  $[Fe^{3+}(H_2O)EDTA^{4-}]$  형태가 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 EDTA와 쉽게 결합할 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.

목재유분의 흑화현상에는 매장환경, 즉 토양의 영향이 큰 것으로 나타났다. 광주 동림동 유적과 창녕 송현동 고분군 7호분 내부 토양을 비교한 결과, 그 구성이 일반적인 경우와 큰 차이가 없으며, 그 중 Fe이 수침목재의 흑화에 상당한 영향을 미치고 있다는 것을 알게 되었다. 이와 같은 결과는 목재의 열화에 따른 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 감소로 외부에서 일정한 정도의 두께로 많은 열화가 진행되었다는 것을 알 수 있다. 목재의 열화는 타닌을 생성하고 타닌과 Fe의 화합물이 흑화를 유발하게 된다.

수침고목재에 흡착된 Fe의 전량분석을 위해서 목재 1g을 6N HCl 100ml에 120rpm으로 교반시키어 24시간 동안 반응시킨 후 AAS를 이용하여 농도를 측정한 결과, HCl 100ml에 Fe의 농도가 약 70ppm으로 확인되었다.

목재 흑화의 원인물질인 Fe를 제거하기 위해 EDTA를 사용하였다. EDTA 수용액은 2Na염의 수용액에서 농도가 상승함에 따라 pH 약 4인 산성으로, 3Na염은 pH 약 7의 중성, 4Na염의 경우 pH 10 전후의 약알칼리성을 나타내었다.

EDTA수용액을 사용하여 목재 중의 Fe을 제거한 결과 농도가 높을수록, 종류별로는

2Na>4Na>3Na 순으로 높은 제거율을 보였다. 실험의 조건에서 EDTA-2Na을 0.4wt%의 농도로 조제한 수용액으로 72시간 반응시켰을 때, 목재 내에 존재하는 Fe의 약 90% 정도의 제거율을 나타내었다.

## V. 맺음말

이번 연구는 수침목재의 화학적 특성, 주변의 토양에 함유된 무기물과의 관계를 통해 흑화 현상의 원인을 살펴보았다. 출토지와 매장환경이 다름에도 불구하고 목재 내의 무기물 분석 결과가 유사함을 보이는 것은 매장환경의 일반적인 결과라고 할 수 있겠다.

특히 주목할 것은 Fe과 S의 함유량의 변화이다. 최근재에서는 소량이었거나 거의 찾아 볼 수 없었던 Fe와 S는 매장환경이나 목재의 열화과정에서 새롭게 생성되었거나 유입된 것으로 판단되며, 흑화의 원인물질인 Fe의 유입으로 인해 흑화현상이 발현된다고 볼 수 있다. 실험결과 흑화현상을 되돌리기 위해 EDTA-2Na가 가장 적합한 것으로 나타났으며, 실제 수침고목재 10g을 사용한 경우 목재 내에 존재하는 Fe의 함유량 중 약 90% 수준으로 제거가 가능함을 알게 되었다. 또한 48시간 이후 용액 중 Fe의 농도가 일정해지기 때문에 48시간 이후 EDTA용액을 제거한 후 다시 EDTA 용액과 반응시켜 Fe을 제거하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

이번 연구를 통해 흑화 현상의 원인물질인 Fe를 효과적으로 제거하여 목재의 질감과 색을 되찾고, 제작기법 및 사용흔적을 본격적으로 연구할 수 있는 기초적인 여건과 효과적인 보존처리를 할 수 있는 토대를 마련했다고 할 수 있다.

## 참고문헌

- 김익주, 1990, 「해양에서 열화된 수침고목재의 화학적, 미시형태적 변화」, 전남대학교 석사학위 논문
- \_\_\_\_\_, 2004, 「Characteristics and PEG-treatment of Ancient Wrecked Wood Excavated in Korea」, 전남대학교 대학원 박사학위논문
- 김운수, 1998, 「적외선분광법에 의한 고목재의 성상의 탐지」 『목재공학』, Vol.16, No.4
- 김운수·김규혁·김영숙, 2004, 『목재보존과학』, 전남대학교출판부
- 박성희, 2006, 「고고현장에서의 목재유물 안정화 -이성산성 출토 목재를 대상으로-」, 한양대학교 대학원 석사학위논문
- 신동소·이화형·조남석·임기표·조병목, 1983, 『임산화학』, 향문사
- 이용희·김수철·박영만·김경수, 2000, 「수침고목재의 보존을 위한 PEG, Sucrose, Lactitol 처리 및 습도조절에 따른 치수변화 실험」 『박물관보존과학』 2, pp.20~32.
- 양석진, 2004, 『한국의 고대목간』, 서울 예맥출판사, pp.422~426.
- 양석진·안복준, 2004, 「함안 성산산성 출토 목재유물의 보존처리」 『보존과학연구』 Vol.25, 국립문화재연구소, pp.155~170.
- \_\_\_\_\_, 2005, 「함안 성산산성 출토 목재유물의 보존처리에 관한연구」 『제21회 보존과학회 학술대회 발표 논문집』, 한국문화재보존과학회, pp.114~130.
- \_\_\_\_\_, 2005, 「수침목재유물 보존처리에 관한연구」, 창원대학교 대학원 석사학위논문
- 원휘준, 1998, 「EDTA 농도, pH 및 온도가 코발트 오염토양의 제염효과에 미치는 영향」 『응용화학회지』 Vol.2, pp.845~848.
- 장영훈, 2003, 「셀룰라아제에 의한 지류문화재 보존에 있어서 금속이온효과」 『한국공업화학회지』, Vol.14(2), pp.219~223.
- 장은혜, 2004, 「원각사지 출토 목재 두레박 보존처리」 『문화재 보존연구』 Vol.1, 서울역사박물관, pp.120~128.
- 조성진·김문주·김성조·김재정·김현구·김형욱·박천서·양창술·엄문의·육창수·박수길, 2000, 『토양학』, 향문사
- 조익준, 1998, 「EDTA 점착 황성탄소섬유를 이용한 중금속 제거에 관한 연구」 『환경관리학회지』, Vol.4(2), pp.55~61.

- 진상기, 1996, 「Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 제거의 최적 반응조건」 『한국공업화학회지』 Vol.7, pp.177~185.
- 차기원, 1997, 「음이온 교환수지에서의 히토류-EDTA 용리액에 의한 히토류 원소의 분리」 『Analytical Science & Technology』 Vol.10, No.1, pp.53~59.
- 차미영, 2006, 「세척과정에 따른 수침고목재의 구조 및 화학적 특성 변화에 대한 연구」, 전남대학교 대학원 석사학위논문
- 차재경, 2000, 『목재역학』, 선진문화사
- 최광남, 1985, 「폴리에틸렌 글리콜에 의한 신안해저 침물선의 보존처리」 『보존과학연구』 Vol.6, 문화재관리국
- Stark, B.L. 1976, Waterlogged wood preservation with polyethylene glycol, studies in conservation, v.21 no.3, pp.154~158.
- E Martell and R. M. Smith, 1974, Critical stability contents vol.1(amino acid), Plenum press, New York and London, pp.204~211.
- Imazu S. 1999, Scientific and conservation of waterlogged wood excavated at the Shijo site Nara Japan, Bulletin of the Archaeological Institute of Kashihara Vol.1
- Smith C.W. 2003, Archeological conservation using polymers, Texas A & M University Anthropology series No.6, p.141.
- Kolthoff, 1989, Quantitative Chemical Analysis 4th ed., The Macmillan Company
- Snoeyink V.L. and D. Jenkins 1980, 『Water Chemistry』, John Wiley & Sons Inc
- 日本分析化学會, 1994, 『入門 分析化学 シリーズ 定量分析』, 日本分析化学會, pp.96~103.



## Abstract

### **A study on the Investigation and Removal the Cause of Blacken Effect of Waterlogged archaeological woods**

Yang Seok-jin

(Gaya national research institute of cultural heritage)

This study analyzed the foreign substances in waterlogged archaeological woods and compounds in soil where waterlogged archaeological wood was buried, in order to examine the relationship between burial environment and foreign substances in waterlogged archaeological wood.

The XRF(X-ray Fluorescence Spectroscopy) and EDX(Energy Dispersive X-ray) analysis were conducted to examine the effect of iron(Fe) to blacken the waterlogged wood. The XRF results showed that investigated soil contained Si, Al, and Fe. Wood ash contained more sulfur and Fe than any other elements in the EDX analysis. Cellulose and hemicellulose were significantly reduced at the surface of wood, which is the blackened part of waterlogged wood. Foreign substances changed the surface color. These problems could be solved by removal of foreign substances in waterlogged archaeological wood using EDTA(Ethylene Diamine Tetra Acetic acid). The optimum condition to remove Fe from waterlogged wood by EDTA was investigated. To do this, the concentration of Fe removed was measured with various concentration of EDTA-2Na. The optimum pH of EDTA-2Na was figured to be 4.1 to 4.3. As the concentration of EDTA increased, the extracted concentration of Fe also increased. In the case of 0.4 wt% of EDTA-2Na, about 60ppm of Fe was eliminated and was stabilized after 48 hours. In the case of EDTA-3Na, the optimum pH was 7 to 8, and about 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 about 20 ppm of Fe was eliminated at 0.4 wt% of EDTA-4Na. In conclusion, the iron(Fe) in waterlogged archaeological wood was removed by EDTA treatment and it increased the whiteness of the surface.

Keywords : waterlogged archaeological wood, EDTA, blacken effect, burial environment, removal Fe