

수침목재유물보존처리 폐액의 재활용에 관한 연구

양석진[†] · 김종화 · 송주영 · 이 수

[†]국립가야문화재연구소, 창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2012년 2월 23일 접수 ; 2012년 3월 24일 수정 ; 2012년 3월 26일 채택)

A study on the Recovery of waste fluids of the conservation treatment of waterlogged wooden artifacts

Seok-Jin Yang[†] · Jong-Hwa Kim · Ju-Yeong Song · Soo Lee

[†]GaYa National Research Institute of Cultural Heritage,
8-4 Yongho-dong, Changwon, 641-729, Korea
Department of Chemical Engineering, Changwon National University
Changwon, 641-773, Korea

(Received February 23, 2012 ; Revised March 24, 2012 ; Accepted March 26, 2012)

요 약 : 수침목재유물은 해저, 호저, 저습지등에서 발견되며 물속에서 외부로 아무런 조치 없이 나오게 되면 수축과 변형을 일으키게 된다. 따라서 보존처리는 목재내부의 물을 화학약품과 치환하고 강도와 치수의 안정화를 이루는 것이다. 이중 EDTA와 PEG는 수침목재유물 보존처리에 가장 많이 사용되는 약품중 하나이다. EDTA는 발굴출토된 목재의 흑화현상의 원인인 타닌산제2철에서 Fe-EDTA의 형태로 흑화현상을 제거한다. 보존처리 후 발생하는 폐 EDTA 용액으로부터 HCl을 첨가하여 Fe-EDTA에서 Fe³⁺를 분리해 내고 강산성에서 EDTA가 석출되는 원리를 이용하여 EDTA의 침전물을 획득하여 재활용하였다. PEG는 수침목재유물의 강화처리에 사용되며 목재 내에서 추출되는 착색유기물에 의해 용액의 색이 검은색으로 변화하게 되며, 폐 PEG 용액을 H₂O₂를 이용한 산화작용으로 용액 내에 존재하는 착색유기물을 분해하고 색을 되돌려 재활용하였다.

Abstract : Archaeological waterlogged woods found under the sea, in lakes, or in swamp environments are generally weak and fragile. If waterlogged wood materials were taken out of the water and left without modification, they would collapse and lose their original dimensions completely. Conservation is performed to replace the water with chemical agents and to give dimensional stabilization and durability. EDTA and PEG are the most commonly used in the preservation of wood. pH control-precipitation method is used for recovery of EDTA from waste fluid of archeological waterlogged wood conservation treatment. The black substance is eliminated from wood as Fe-EDTA complex are formed and EDTA is separated and precipitated from Fe-EDTA complexes at pH 2.68 or less. The result of analysis of the precipitated products and the commercial EDTA by FT-IR and FE-SEM showed that precipitated product by pH adjusted was not a type of Fe-EDTA complex, but pure EDTA. Waste fluid produced in PEG

[†]주저자 (E-mail : jaco4202@daum.net)

treatment shows the black color and has an offensive odor by organic matter extracted from wood. Color of waste fluid is decolorized with oxidation reaction by peroxy hydrate. In FT-IR and SEM-EDX of PEG after freeze-drying process, no significant change of functional groups induced from oxidation is observed, and any metal ion does not exist in the solid PEG specimen. The molecular weight of PEG is measured using GPC and viscometry. Properties of PEG before and after preservation treatment, and after oxidation with H_2O_2 were not changed. Consequently, the peroxidation with H_2O_2 is a reasonable and simple method to decolor the used PEG solution.

KeyWords : recovery, PEG, EDTA, waste fluids, conservation treatment.

1. 서 론

일반적으로 목재는 인간의 생활과 밀접한 관계를 유지하며 역사와 함께 해왔다. 목재는 Cellulose, Hemicellulose, Lignin으로 이루어져 있으며 고고목재는 과거 인간 문명에 사용된 죽은 목재로 정의할 수 있다.¹⁾ 매장된 고고목재는 매장환경으로부터 직접적인 영향을 받으며 결국 매장환경과 평형상태에 도달하게 된다. 고고목재의 상태는 목재의 수종, 매장환경, 시간 등에 영향을 받으며, 통상 세 가지 조건, 즉 수침상태, 탄화상태 및 극도의 건조 조건에 따라 고고학적 가치가 달라진다.¹⁾ 고고목재는 함유율에 따라 건조고목재와 수침고목재로 분류한다. 일반적으로 고고목재는 역사적 가치가 있는 모든 목재를 의미하며 수침 고목재는 바다나 호수 또는 늪지에서 발굴된 고고목재로 정의되며,²⁾ 목재과학에서는 목재가 물속에 오랫동안 침적되어 세포강이 거의 물로 차고 세포막이 물보다 무겁게 되어 목재가 물속에 가라앉은 상태를 포화재 또는 수침목재라 정의한다.³⁾ 우리나라의 발굴조사에서 주로 출토되는 수침목재 유물은 습하고 불안정한 조건에서 장기간 매장되어 있었기 때문에 목재유물의 Cellulose, Hemicellulose, Lignin 같은 목재의 구성성분들이 분해되어 유실되고, 많은 양의 수분을 함유한 수침목재 상태로 존재하게 되므로 일단 외기에 노출되어 건조가 진행되면 형태를 알아볼 수 없을 정도로 수축 변형되어 버리고 만다.⁴⁾ 수침고목재는 오랜기간 땅속에서 매장되어 매장환경 중 토양속의 금속류에 영향을 받으며 그 금속중 Fe는 목재 내부의 탄닌과 결합하여 탄닌산제 1철로 존재하였다가 발굴 출토되면서 공기 중 산소와 반응하여 탄닌산 제2철이 되어

후색을 띄게 되며 이를 제거하기 위해 고농도의 EDTA용액을 사용한다.⁵⁾ 이러한 처리는 목재의 색을 되돌리는 중요한 보존처리의 한 공정으로 필수적이며, 지금까지는 발생한 EDTA 폐액은 폐기되어 왔다. 목재유물의 보존처리는 목재 내에 함유된 물과 화학약품을 치환하여 그 형태를 안전하게 유지하는데 있다. 목재의 보존처리 방법에는 명반법, PEG함침법, 당알코올법, *t*-Butanol과 PEG를 이용한 동결건조법, silicon 수지를 이용한 방법 등 여러가지 방법이 있다. 그 중 PEG는 일반적인 함침법에 단독으로 사용되거나 *t*-Butanol에 용해하여 동결건조 조건 강화제로 널리 사용되고 있다. PEG는 ethylene oxide의 중합체로 다양한 분자량으로 제조 가능하고 수용성이고 독성이 없으며 처리가 간단하고 안정성에 있어서 매우 효과가 커서 수침 목재의 유물 보존처리에 많이 사용되는 약품이다. PEG를 이용한 보존처리 후 발생하는 폐액은 색이 검게 변색되고 악취가 심하게 발생하기 때문에 재활용함에 있어 처리유물에 착색을 일으킬 수 있으며, 처리 중 용액의 변색으로 인한 유물상태를 확인할 수 없고, 생분해성이 적기 때문에 폐기에 많은 비용이 발생하는 등 여러가지 문제점으로 재활용되지 못하고 폐기되어 왔다.⁶⁾ 이에 본 연구에서는 보존처리 후 발생하는 폐 EDTA 용액으로부터 HCl을 첨가하여 Fe-EDTA에서 Fe^{3+} 를 분리해 내고 강산성에서 EDTA가 석출되는 원리를 이용하여 EDTA의 침전물을 획득하여 재활용하고, 폐 PEG 용액을 H_2O_2 를 이용한 산화작용으로 용액 내에 존재하는 착색유기물을 분해하고 색을 되돌리며 재활용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 침전에 의한 EDTA 회수

EDTA의 재활용을 위해서 pH 조절에 의한 단순한 조작이지만 가장 전통적인 방법으로 침전석출법을 실시하였으며, 이론적인 용해도에 근거하여 침전석출법을 시행하였다.

FeCl₃·6H₂O (JUNSEI, Osaka, Japan) 을 이용하여 Fe³⁺ 의 농도를 50 ppm 으로 조절한 수용액을 시료용액으로 하였다. 시료용액에 EDTA-4Na (Samchun pure chemicals Co., LTD.) 6 g (3.15×10⁻³ M)을 넣고 교반하여 Fe-EDTA 착물을 형성하고 반응 후 HCl 9.7 N 용액을 첨가하여 pH를 조정하였으며, pH 측정은 pH meter(Orion us/4-star)를 사용하였다.

특히, pH 조정 후의 침전획득물은 나트륨착체의 형성과 Fe-EDTA 형태의 착체형성의 가능성을 확인하였다. HCl을 첨가하여 폐 EDTA 용액의 분위기를 강산성으로 조절하여 EDTA와 Fe를 분리하고 침전물을 획득하였다.

2.2. 침전 획득물의 성분분석

침전 획득물의 관능기를 조사하고 시판 중인 EDTA(Samchun Pure Chemical Co., LTD.)와 비교하기 위해 적외선분광분석기 (FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectrophotometer with Imaging System, FT/IR-6300) 를 이용하여 분석하였으며, 침전획득물과 시판품의 EDTA의 조성과 함량을 비교하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Fe-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope, MIRA II LMH) 을 이용하여 분석하였다.

2.3. H₂O₂ 산화반응에 의한 폐 PEG 용액의 탈색

시료는 함안 성산산성 출토(2008년 출토) 목재유물 보존처리에 사용된 폐 PEG#4000의 60wt% 수용액 200ml에 H₂O₂를 각각 2, 5, 10, 13, 15%를 주입하여 PEG 용액 내의 착색물질을 산화시켜 48시간 이후 변색정도를 관찰하였다. 예비실험으로 폐 PEG#4000의 60wt% 수용액 200ml에 ascorbic acid를 첨가하는 방법과 Zn/Cu 극세사를 이용한 환원반응에⁷⁾ HCl을 첨가하여 처리한 PEG의 색상변화를 관찰하였다. 그 중 탈색효과가 가장 좋은 폐 PEG#4000 60wt% 수용액에 H₂O₂를 15% 첨가한 용액과

실제 PEG#4000의 60wt% 수용액, 그리고 폐 PEG#4000의 60wt% 수용액을 희석하여 자외/가시선 분광광도계 (UV-vis :UV/Vis Spectrophotometer, GB/UV 540)로 분석하여 비교하였다.

2.4. 산화반응 후 PEG의 관능기와 조성 확인

Pure PEG#4000, 폐 PEG#4000의 60wt% 수용액에 H₂O₂ 15% 첨가용액 그리고 폐 PEG#4000의 60wt% 수용액을 각각 동결건조하여 얻은 PEG를 FT-IR을 이용하여 분석하였다. 또한 조성과 함량을 확인하기 위해 FE-SEM을 이용하여 분석하였다.

2.5. PEG 용액의 분자량 비교

Pure PEG, 폐 PEG 용액, H₂O₂로 처리한 후의 PEG 용액으로부터 냉동건조한 PEG를 THF에 용해하여 GPC(Gel Permeation Chromatography, Waters 2414, USA)를 이용하여 용액의 평균 분자량을 조사하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전석출에 의한 EDTA 회수

시료를 교반하면서 HCl을 첨가하여 pH를 조절하였으며 pH 2.68 부근에서 EDTA가 석출되는 것을 확인하였다. 이후 Filter paper를 이용하여 용액과 석출획득물을 분리하고 석출된 물질을 증류수로 세척하여 80℃ Dry oven에서 24시간 동안 건조하였다. 이후 FE-SEM으로 성상과 성분을 분석하였으며 시판중인 제품 중 Na이 없는 순수한 EDTA와 비교 분석하였다. Fig. 1 ~ 4의 SEM과 EDX의 분석에서 알 수 있듯이 pure EDTA는 재석출된 물질과 유사한 상태를 나타내었으며 EDX결과에는 EDTA를 구성하는 C, N, O이외에 다른 원소는 확인되지 않았다. 또한 Fe이 분석되지 않아 Fe-EDTA의 착체를 형성하지 않은 상태로 확인되었으며, Na도 존재하지 않는 순수한 EDTA형태로 석출되었다.

이 재결정된 물질이 EDTA의 킬레이트제로서 역할이 가능한지 알아보기 위해 IR 분석을 실시하여 상용제품과 비교 분석하였다.

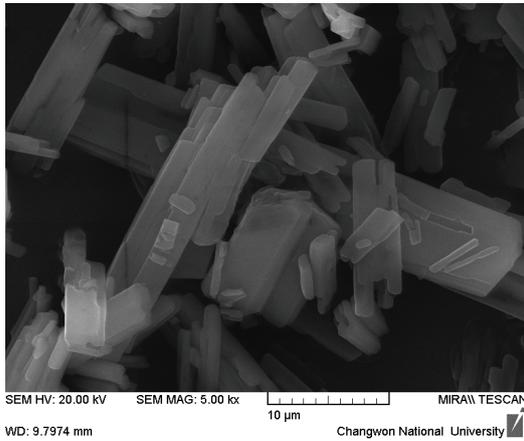


Fig. 1. Image of commercial EDTA by SEM.

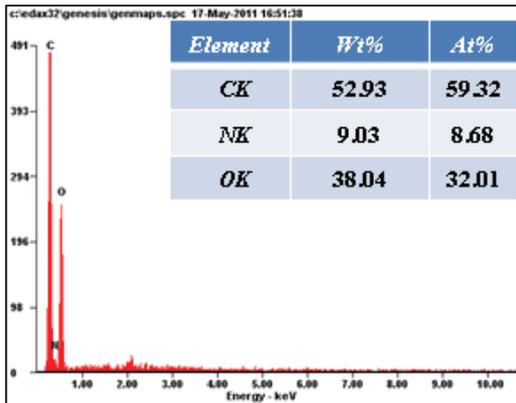


Fig. 2. EDX results of commercial EDTA.

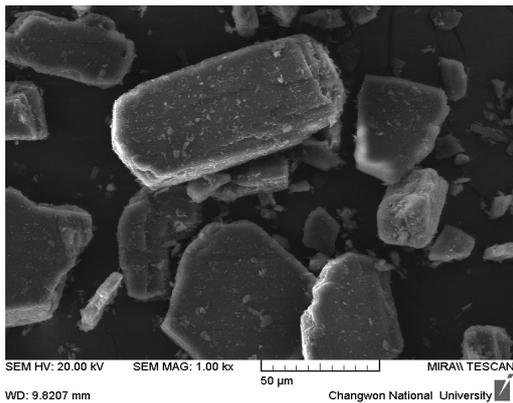


Fig. 3. Image of recrystallized EDTA by SEM.

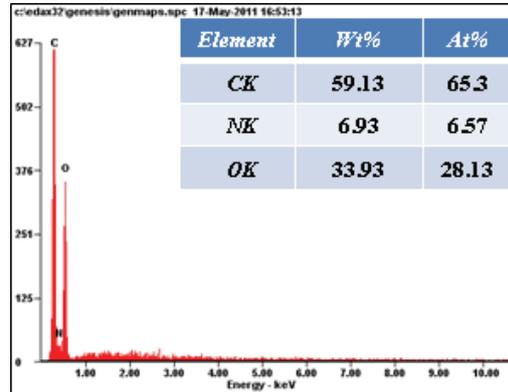


Fig. 4. EDX results of recrystallized EDTA.

Fig. 5 ~ 6의 IR 결과를 살펴보면, 3400 cm^{-1} 에서 OH stretch가 확인되었고 $1730 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O stretch가 있는 것으로 COOH가 존재함을 알 수 있고, $1460 \sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-N stretch가 확인되었다. 석출된 물질은 EDTA와 93.74%로 동일하였으며, 시판 중인 EDTA의 경우도 96.3%로 동일하였다. 이것으로 볼 때 EDTA의 관능기가 확인되어 킬레이트의 역할을 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

지금까지의 결과로, 재석출된 물질은 EDTA로 확인되었으며, 재석출된 물질을 1N NaOH 용액에 용해하여 HCl로 pH 3~4로 조절 후 EDTA 용액으로서 사용가능한지 확인한 결과 Fe-EDTA 착물형성 및 재석출에서 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 pH를 조절하는 방법으로도 EDTA를 회수할 수 있는 것으로 확인되었다.

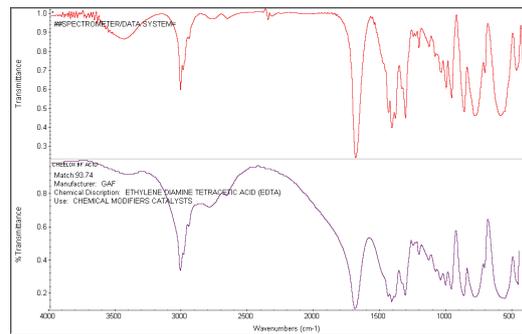


Fig. 5. IR spectrum data of recrystallized EDTA.

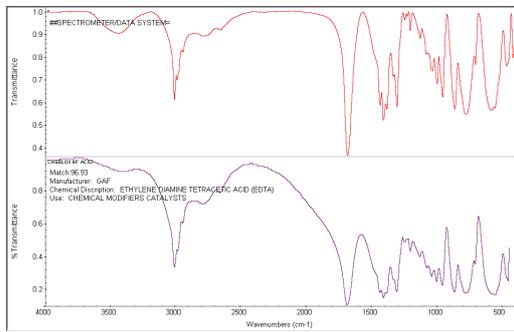


Fig. 6. IR spectrum data of commercial EDTA.

3.2. 산화반응에 의한 PEG의 탈색처리

예비 실험으로 행해진 ascorbic acid를 사용한 경우, 환원반응에 의한 PEG 용액의 색상 변화는 크지 않았다. UV/Vis 분광광도계를 이용하여 Zn/Cu 극세사에 의한 redox반응으로⁸⁾ PEG용액을 처리한 경우, 전체적으로 색의 변화를 찾을 수 없었으며, UV/Vis 결과에서도 변화가 없음을 확인하였다.

폐 PEG 용액을 탈색한 결과 H₂O₂의 첨가량에 따라 색의 변화가 확실히 달라지는 것을 확인하였다. 그러나 H₂O₂의 첨가량이 15%는 넘어서는 경우에는 더 이상 탈색이 진행되지 않았다.

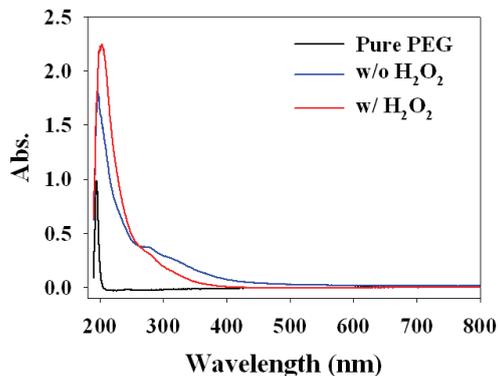


Fig. 7. UV/vis spectra of PEG solution treated with H₂O₂.

UV/Vis 결과에서는 착색유기물의 하이드록시 그룹이 Fig. 7과 같이 산화되어 카르보닐 화합물로 케톤이나 알데하이드 등이 UV에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이가 일어나서 220 nm에서 늘어나

고 300 nm대 전후 $n \rightarrow \pi^*$ 흡수대인 OH가 줄어들고 있다고 설명할 수 있다. 목재 내에서 추출되어 나올 수 있는 물질 중 검은색을 띄며 하이드록시그룹을 가지고 있는 유기물은 리그닌으로 추정할 수 있었다.

3.4. 산화반응 후 PEG의 관능기와 조성분석

FT-IR을 이용한 분석에서는 Fig. 8의 (a), (b), (c)에서 나타내었듯이 순수한 PEG와 폐 PEG의 고체시료, H₂O₂ 처리 후 PEG의 고체시료에서 동일하게 2900 cm⁻¹대의 C-H 피크와 1100 cm⁻¹대의 C=O 피크가 나타나는 것을 확인하였으며, 3개의 시료의 특성 피크가 동일함을 나타내어 폐 PEG 용액이나, 처리 후 PEG 용액에서 PEG의 관능기를 확인할 수 있었다. 또한 성분과 조성을 알아보기 위해 실시한 SEM-EDX 분석 결과는 Fig. 9에서 알 수 있듯이 무기물의 성분이 존재하지 않음을 확인하였고, 회분을 분석하기 위해 동결건조된 폐 PEG, H₂O₂ 처리 후 동결건조한 PEG를 각각 700°C에서 30분 배소한 결과, 회분을 얻을 수 없었다. EDX의 결과와 마찬가지로 용액 중에 무기물이 없는 것으로 확인되었다.

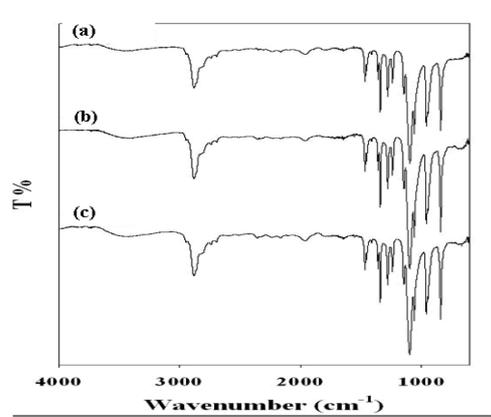


Fig. 8. FT-IR spectra of PEG (a) pure PEG, (b) waste fluid of PEG and drying (c) PEG treated with 15% H₂O₂ and drying.

3.6. GPC를 이용한 PEG 용액의 분자량 비교

GPC를 이용하여 측정된 분자량 분포를 측정 한 결과 약3000으로 분자량의 차이는 거의 없었다. GPC 결과에서도 폐 PEG 용액은 탈색처

리만 가능하면, 재활용이 용이할 것으로 판단되었다.

결과적으로 PEG용액 자체의 재활용은 H₂O₂에 의한 산화 반응으로 용액 내에 있는 착색유기물의 분해하여 탈색함으로써 재활용 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 폐 PEG 용액을 용액으로 재활용하는 것보다 동결건조하여 파우더의 형태로 보관하여 재활용하는 것이 바람직할 것으로 판단되어 동결건조를 실시하여 건조 후에 얻어진 PEG를 FT-IR과 SEM-EDX를 이용하여 분석하였다.

그 결과 재활용 PEG용액과 PEG용액의 물성 차이는 없었으며 H₂O₂에 의한 산화 후 동결건조한 PEG와 시판중인 PEG의 경우도 비교하여 차이가 없었다.

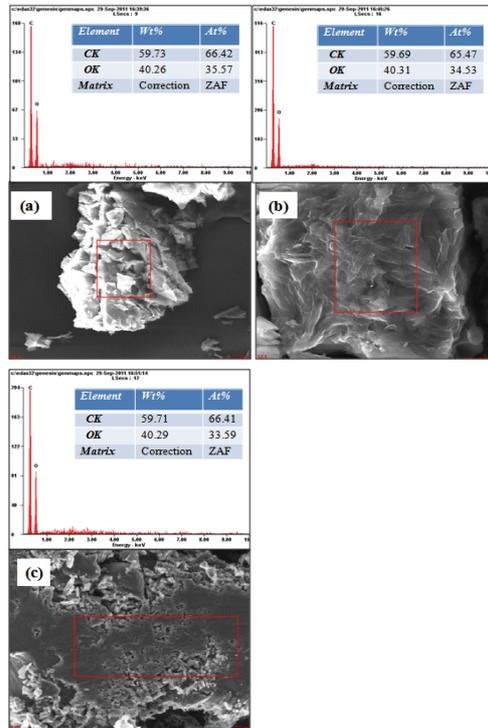


Fig. 9. SEM-EDX results of (a) pure PEG, (b) PEG before treatment and (c) PEG after treatment by 15% H₂O₂.

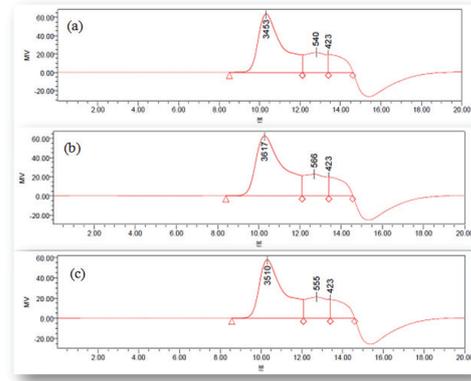


Fig. 10. Molecular weight distribution of (a) pure PEG, (b) PEG before treatment and (c) PEG after treatment by 15% H₂O₂.

4. 결론

보존처리 후 발생폐액인 EDTA와 PEG용액을 다양한 방법으로 재활용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. EDTA 용액은 강산성에서 석출되는 것을 확인하였으며, EDX분석결과 석출된 물질은 Na염의 형태나 Fe착물형태가 아닌 순수한 EDTA의 조성을 나타내었다. 또한 IR 분석 결과 EDTA의 관능기가 확인되었으며, 시판중인 EDTA와 비교한 결과 동일한 물질인 것으로 확인되었다. 석출된 EDTA는 1N NaOH에 용해 가능하였고, HCl을 첨가하여 pH를 조절한다면 재활용 가능할 것으로 판단된다.
2. 폐 PEG용액과 순수한 PEG, H₂O₂를 사용하여 탈색한 PEG의 UV/Vis 조사결과에서는 폐 PEG보다 H₂O₂ 산화공정을 거친 것이 흡광도가 낮아 변색의 원인인 착색유기물의 하이드록시그룹이 산화되어 카르보닐 화합물로 케톤이나 알데하이드 등이 UV에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이가 일어나서 220 nm에서 늘어나고 리그닌 파트가 변화하는 것으로 해석할 수 있다. 300 nm대 전후에서는 $n \rightarrow \pi^*$ 흡수대인 OH가 감소하는 것으로 확인하였다.

3. 고체상태로의 재활용 가능성을 알아보기 위해 PEG를 동결건조하여 FT-IR과 SEM-EDX분석을 실시하였다. 그 결과 유물보존처리과정이나 H₂O₂에 의한 산화공정에서도 PEG의 물성에는 변화가 없었으며, 고체시료 내에는 무기물 성분이 없는 것으로 확인되었다.
4. 보존처리 전후의 분자량 변화를 GPC와 점도를 측정하여 확인하였다. GPC의 결과로부터 분자량 3000대에서 거의 유사한 결과를 얻어 보존처리 전 PEG, 폐 PEG, H₂O₂에 의한 산화처리 후의 PEG의 분자량에는 거의 변화가 없는 것으로 확인되었다.
5. PEG 용액은 보존처리시 물성의 변화가 거의 없음을 밝혀졌으며, 변색의 원인물질은 목재 내에서 용출되어 나오는 유기물로 확인되었다. 이러한 변색의 원인물질은 H₂O₂에 의한 산화반응으로 제거 가능하며, 이러한 산화반응역시 PEG의 물성에는 변화를 미치지 않는 것으로 나타났다. 따라서 폐 PEG 용액은 H₂O₂에 의한 산화로 탈색하여 재활용 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 창원대학교 연구비(2009년~2011년)에 의하여 진행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. I. Hedges, The chemistry of archaeological wood, in: R. M. Rowell, R. J. Barbour (Eds.), *Archaeological wood. Properties; Chemistry, and Preservation*, Advances in Chemistry Series 225, Am. Chem. Soc, Washington DC, **3**, 87, 111 (1990).
2. I. J. Kim, "Characteristics and PEG-treatment of ancient wrecked woods excavated in Korea", Doctor's thesis of graduate school of Chonnam National university, (2004).
3. Y. H. Yi, "Conservation of waterlogged wooden finds excavated in wet-site", *Journal of the Korean Society of Conservation science for cultural Properties*, **6**, 126 (1997).
4. Y. S. Kim, J. W. Bang, I. J. Kim, and K. N. Choi, "Chemical composition of archaeological woods submerged in the seawater", *J. Korean Wood Sci. & Tech.*, **18**(2), 3 (1990).
5. Y. S. Jin, "A study on the investigation and removal the cause of blacken effect of waterlogged archaeological woods", *MUNHWAJE*, **40**, 414 (2007).
6. S. C. Kim, W. K. Park, and Y. H. Yi, "Dimensional Change of PEG-Freeze Dried Waterlogged Woods Exposed at Various Humidity Conditions", *Journal of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Properties*, **16**, 110 (2004).
7. J. Y. Song, J. H. Kim, "A study on the sterilization of sea water using redox reaction", *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, **20**(1), 29 (2011).
8. C. S. Kim, "Effective Method for Lead Extraction from Pb-Contaminated Soil with EDTA", *Journal of Korean society of Soil and Groundwater Environment*, **4**(1), 3 (1999).
9. S. H. Lee, "A study on the treatment effect of metal working fluid and water by Cu-Zn alloy metal fiber", Doctor's thesis of graduate school of Changwon National university, (2010).
10. H.-S. Lee, S.-M. Hong, and K.-S. Lee, "EDTA-Enhanced Electro kinetic Removal of Cu and Zn from Contaminated Sandy Soil", *Journal of Korean Geo-Environment Society*, **3**(1), 37 (2002).
11. H.-J. Won, "The Influence of the EDTA Concentration, pH and Temperature on the Decontamination Effect of Soil Contaminated with Cobalt", *Applied Chemistry*, **2**(2), 845 (1998).
12. H. C. Choi, K. Y. Lee, S. I. Choi, and T. J. Lee, "Remediation of Diesel-

- Contaminated Soil by Fenton and Ozone Oxidation Process", *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(2), 34 (2010).
13. S. C. Kim, W. K. Park, and Y. H. Yi, "Dimensional Change of PEG-Freeze Dried Waterlogged Woods Exposed at Various Humidity Conditions", *Journal of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Properties*, **16**, 110 (2004).
 14. S. J. Yang, "A study on the conservation treatment of waterlogged wood cultural properties for the subject of EDTA treatment", Master's thesis of graduate school of Changwon National University, (2005).