

해양출수 고선박 열화물의 과학적 분석:

철과 황에 의한 열화물을 중심으로

A Scientific Analytical on the Ancient Shipwrecks Degradation Products Excavated from Underwater: Focused on Sulfur and Iron Degradation Products

Ji-Seon SONG^{1,†} · Yong-Hee YOON¹ · Chang-Hyun PARK¹

¹Conservation & Collection Management Division, National Research Institute of Maritime Heritage (NRI-MH), Mokpo 58699, Korea

초록 : 본 연구에서는 국립해양유물연구소에서 출수된 고선박 중 철제 못을 사용한 신안선과 진도선, 철제유물이 실려있던 영흥도선, 더불어 열화물이 관찰되지 않은 십이동파도선과 완도선을 대상으로 시료를 채취하여 수침목재 내 철(Fe)로 인해 생성된 열화물의 특성을 분석하여 수침고목재 열화물에 대한 기초자료를 만들고자 하였다. 분석 결과, 해양에서 출수된 목재는 황(S)이 일반적으로 축적되어 있음을 확인할 수 있었으며, 목제 못을 사용한 십이동파도선이나 완도선에 비해 신안선, 진도선, 영흥도선의 철, 황과 같은 무기물 함량이 확연히 높은 것을 확인하였다. 이는 철의 존재 여부가 열화물의 축적량에 영향을 주며, 철이 목재의 열화 요인임을 알 수 있었다. 또한 세포벽 내부에 결정형의 화합물이 관찰되었으며, 수지구와 도관, 방사조직에서 철과 황 등의 함량이 더 높게 나타난다. 이는 탈염·강화처리 중 유동적인 온수나 PEG (polyethylene glycol)를 통해 수지구와 도관, 방사조직 등으로 열화 인자가 이동하고 있음을 추정할 수 있었다.

1. 서론

해양에서 출수된 수침목재는 갯벌 속에서 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌과 같은 주성분이 분해되고 공극이 수분으로 채워진 상태이다(NRIMCH, 2013). 때문에 외부에 노출 시 공극 내의 수분이 건조되면 수축 등 변형이 일어나므로 공극 내의 수분을 보존처리 약제로 치환하여 수축을 최소화하고 형태를 유지하는 것이 보존처리의 목적이다(Lee *et al.*, 2011). 하지만 보존처리 과정이나 완료 이후 철제 못을 사용한 선박에서 분말 형태의 열화물이 관찰되었다. 이후 열화물의 존재를 인지하게 되어, 연구를 진행하게 되었다.

이러한 열화물은 매장환경과 발굴 이후 고습환경에서 유입된 요인들에 의해 생성된다. 수침목재가 보존되고 있는 매장환경은 혐기성으로 일부 미생물들이 증식하며, 그 중 황환원 박테리아(sulfate-reducing bacteria, SRB)는 퇴적토에서 많이 분포하고 있고 특히 해양성 퇴적물에 집중적으로 분포하고 있다(Hwang *et al.*, 2008). 황환원 박테리아는 황산염(sulfate, SO_4^{2-})을 전자수용체로 사용하고 당류, 아미노산, 용존 유기물들을 전자공여체로 사용하여 호흡한다(Menert *et al.*, 2004). 그리고 황화수소(H_2S)를 생성해 목재에 축적한다(Fors *et al.*, 2014; Monachon *et al.*, 2020; Pecoraro *et al.*, 2023). 또한, 철제유물이 같이 매장되었다면 가용성 철(III)은 황화수소와 상호작용하여 황화철(iron sulfide)을 생성해 목재에 축적된다(Wetherall *et al.*, 2008). 황환원 박테리아는 혐기성으로 분류되었지만, 호기성 환경에서는 활성 휴면 상태를 유지하다가 조건이 혐기성으로 전환될 때 성장을 재개해 산소가 많이 존재하는 환경에서도 견딜 수 있는 것이 밝혀져, 내기성(aerotolerant)으로 분류되기도 한다(Fanny *et al.*, 2015; Jean *et al.*, 1996).

고습한 환경에 노출된 철은 황 이온과 황화수소 등과 반응하여 황화제일철(FeS)을 생성하고[Table 1, (1)], 황화철은 상대

습도가 높은 환경에서 다시 산화되면서 황산제일철(FeSO_4)과 황산(H_2SO_4)을 생성하여 열화를 발생시킨다[Table 1, (2)~(4)]. 이렇듯 고습한 환경의 철과 황의 결합으로 열화물이 생성되고 열화가 발생하게 된다[Table 1, (1), Kim, 1987; (2), Thiel *et al.*, 2019; (3), Santos *et al.*, 2016; (4), Kılıç *et al.*, 2023].

이러한 열화물은 철에 의한 유기물의 산화 및 산 가수분해와 결정화에 의한 목재 세포구조 손상 등을 유발한다(Pelé-Meziani *et al.*, 2023; Wetherall *et al.*, 2008). 철 이온은 여러 화학반응을 통해 결정화되면서 목재에 악영향을 끼친다(Almkvist and Persson, 2006). 철(II) 이온은 펜톤(fenton)반응에 의해 셀룰로오스의 분해와 산화를 유발시키며, 황화물의 산화로 황산이 발생되어 목재에 균열이 생기고 쉽게 부서지게 된다(Almkvist and person, 2006; Fors and Sandström, 2006; Pelé-Meziani *et al.*, 2023; Sandström *et al.*, 2002). 열화물 중 황산화합물은 황색, 주황색, 백색을 띠며, 상대습도가 일정하지 않으면 체적팽창으로 인해 세포 및 목재 표면을 손상시킨다(Pecoraro *et al.*, 2023). 또한, 수침고목재의 강화처리제인 PEG(polyethylene glycol)의 해중합을 초래하며, 폼산 또는 옥살산과 같은 저분자량 산을 생성할 수 있다(Almkvist and Persson, 2011).

이러한 열화현상은 우리나라에만 국한된 것이 아니라 스웨덴의 바사(Vasa)호, 영국의 메리로즈(Mary Rose)호, 서호주의 바타비아(Batavia)호 등 외국 선박에서도 관찰되고 있다(NRIMCH, 2022).

위와 같은 선박들을 분석한 연구에서는 고습한 환경에서 열화물이 생성되고, 그 열화물이 목재의 셀룰로오스를 산화시켜 선체를 손상시킨다고 말하고 있다(Almkvist and Persson, 2006, 2008, 2011; Fors *et al.*, 2006, 2014; Kim, 1987). 이러한 열화물에 대한 손상을 막고자 현재까지 킬레이트제(Sandstrom *et al.*, 2004), 박테리아(Monachon *et al.*, 2019), 나노입자(Taglieri *et al.*, 2020) 등 다양한 방법의 연구가 진행되고 있다.

황화철은 오직 상대습도 60%를 초과하지 않는(RH 50% 또는 그 이하 수준이 좀 더 이상적) 25℃ 정도의 환경에서만 안정될 수 있으며, 어떠한 화학적인 처리를 하더라도 환경적인 조절을 하지 못하면 안정되기 어렵다(Howie, 1978). 따라서 열화물을 안전하게 제거할 수 있는 적절한 방안이 개발되지 않은 상황에서는 환경조절만이 열화 확산 문제를 극복할 수 있다(Kim, 1987).

이처럼 철 화합물로 인한 수침목재의 열화현상은 국내·외에서 소개된 바 있다. 국내에서는 수침목재에 대한 화학조성(Kim *et al.*, 1990, 2020; Seo *et al.*, 2020), 미생물(Cha *et al.*, 2022; Lim *et al.*, 2022, 2023), 수중 및 연대추정(Nam *et al.*, 2021; Yoon *et al.*, 2011), 보존처리(Oh *et al.*, 2022; Park *et al.*, 2021) 등의 연구가 진행되고 있으나, 국내 고선박별 수침목재 내·외부의 성분 분석 등 열화물을 조사한 사례는 거의 신안선에 국한되어 있었다. 따라서 본 연구에서는 국립해양유물연구소에서 출수된 신안선, 진도선, 영흥도선, 십이동파도선과 완도선 5척을 대상으로 분석을 진행하였다(Table 2). 신안선과 진도선은 중국 선박으로 철제 못의 사용으로 목재 내에 철 이온이 존재하며, PEG 강화처리가 완료된 상태이다. 영흥도선은 우리나라 통일신라시대의 선박으로, 적재된 철제 유물에 의한 철 부식물이 목재 내에 침투되어 있으며, 현재 탈염처리 중이다. 십이동파도선과 완도선은 우리나라 고려시대의 선박으로, 철제 못을 사용하지 않고 목제 못을 사용해 만들어져 철 이온으로 인한 열화물이 관찰되지 않으므로 비교군으로 사용하였으며 현재 PEG 강화처리가 완료된 상태이다. 위 5척의 고선박에서 시료를 채취하여, 목재 내·외부의 상태와 축적된 열화물을 비교·분석하여 수침목재 열화물에 대한 기초자료를 만들고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석 위치

국립해양유물연구소에서 출수된 고선박 중 철제 못을 사용했으며 열화현상이 이미 관찰되고 있는 신안선, 진도선, 실려 있던 철제 유물의 영향으로 철 부식물로 뒤덮인 영흥도선, 철제 못을 사용하지 않고 목제 못을 사용한 완도선과 십이동파도선의 선체 표면(외부)과 내부에서 시료를 채취하였다. 단, 신안선의 경우 표면에서 열화가 관찰되지 않는 부위의 내부에서 열화정도를 확인하고 표면에 열화가 관찰되는 부위와 비교해보기 위하여, 표면에서 열화물이 관찰되는 부분(열화 부위, SAD)과 표면에 열화물이 관찰되지 않는 부분(약열화 부위, SAN)으로 구분하여 시료를 채취하였다(Tables 3 and 4).

신안선, 완도선, 십이동파도선의 시료 채취는 복원 후 남은 편 중 디스크로 잘라 표면과 내부에서 $1 \times 1 \times 1$ cm 크기로 채취하였으며, 영흥도선과 진도선 시료는 생장추(Haglof, Sweden)와 코어형 비트를 결합한 전기드릴을 이용해 코어(직경 6 mm, 길이 8 cm 이내)를 채취하는 코어링법으로 채취하였다.

2.2. 분석 방법

2.2.1. 분석 방법

성분분석을 실시하기 위해 채취한 시료는 Agate Mortar를 사용하여 100 μm 이하로 분말화하였으며, 각 선박을 부분별로 분류하여 분석을 진행하였다.

주요성분을 분석하기 위하여 파장분산형 X-선 형광분석기(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry: WD-XRF, XRF-1800, SHIMADZU, Japan)를 부경대 공동실험실습실에 의뢰하였다. 분석조건은 가속전압 40 kV, 전류 70 mA로 분석하였다. 분석 전 전처리기를 통해 시편을 유리비드화 하였으며, 분석된 결과는 준정량 분석으로서 계측하여 나타내었다.

원소 함량분석은 유도결합플라즈마시스템을 이용하여 분석하였다. 한국기초과학지원연구원에 의뢰하여 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer: ICP-AES, Optima 8300, PerkinElmer, USA)에 의한 성분 분석을 실시하였다. 시료 전처리로는 산분해법을 적용하였으며, 전처리 시 소량의 플루오린화수소(HF)를 사용하여 규소(Si)는 측정이 불가하였다. 분석조건은 R.F. Frequency 40.68 MHz, 27.12 MHz, R.F. Power 1,300 W로 측정하였다.

또한 X선 회절분석(X-ray Diffraction: XRD, EMPYREAN, Malvern Panalytical, Netherlands)을 실시해 화합물 상태를 분석하였다. 2 theta는 3~90 deg, scan speed는 1 sec/step, step size는 0.03 deg, 전압은 40 kV, 전류는 30 mA이다. 분석 시 Target은 Copper를 사용하였다. 계측 후 분석데이터는 X'Pert HighScore 프로그램을 사용해 각 피크를 동정하였다.

2.2.2. 현미경 관찰

시료의 세포조직관찰 및 세포조직 내 무기 원소들의 분포 상태를 확인하기 위해 진행하였다. 채취한 시료의 전처리에는 에폭시 수지에 마운팅하여 220 mesh에서 4,000 mesh까지 순차적으로 연마한 뒤 3 μm 와 1 μm (DP-Spray, Struers, Denmark)로 미세연마를 실시하였다. 미세연마가 완료된 시료는 광학현미경(Optical Microscope, Axioptan 2, Carl Zeiss, Germany)을 사용하여 세포조직을 관찰하였다. 분석시료는 금(Au) 코팅하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM, JSM-IT800, JEOL, Japan)으로 세부 세포조직을 관찰하였으며, 세포조직의 화학적 조성은 에너지분산형분광(Energy Dispersive Spectrometer: EDS, ULTIM MAX 100, OXFORD, UK)분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결과

3.1.1. 분석 조건

신안선, 영흥도선, 진도선, 십이동파도선, 완도선 5척의 목재 시편을 대상으로 시료 내 주요성분의 조성비와 정량값을 확인하고 화합물 형태를 알아보기 위해 XRF, ICP-AES, XRD 분석을 진행하였다. 조성비와 정량값의 경우, 3개의 시료를 분석하여 평균값으로 나타내었으며, 결과는 다음과 같다.

3.1.1.1. X선 형광분석(XRF)

성분 조성비를 분석한 결과, 철 이온의 영향을 받은 신안선, 영흥도선, 진도선의 철과 황 성분비는 80% 이상을 차지하고 있는 것에 비해, 열화물이 관찰되지 않는 십이동파도선과 완도선의 철과 황 성분비는 약 35%~61%에 그치고 있다. 철과 황 외에도 칼슘(Ca), 규소(Si), 알루미늄(Al) 등 토양성 성분들이 검출되었다(Table 5, Fig. 1).

열화물이 관찰된 고선박 대부분 철은 내부보다 외부의 비율이 높고, 황은 외부보다 내부의 비율이 높았다. 그 중 특히 진도선의 경우 철 성분비가 내부에 비해 외부가 약 17% 이상 높게 나타났다. 그리고 신안선은 열화부위(SAD)와 약열화부위(SAN) 모두 내·외부 성분비 차이가 크지 않았다.

열화물이 관찰되지 않는 십이동파도선과 완도선에서도 황이 나타나는 것으로 보아, 기존의 연구에서 밝혀진 것처럼 황환원 박테리아의 대사작용으로 생성된 황화수소에 의해 매장환경에서 황이 축적된다는 것을 확인할 수 있었다(Fors *et al.*, 2014; Monachon *et al.*, 2020; Pecoraro *et al.*, 2023).

3.1.1.2. 유도결합 플라즈마 원자방출분광분석(ICP)

원소 함량분석 결과 전체적으로 철과 황이 주로 검출되었고, 그 외에도 칼슘, 알루미늄, 마그네슘, 망간, 나트륨 등 토양성

성분들이 확인되었다(Table 6, Fig. 2). 철과 황을 제외한 나머지 원소들은 Table과 Figure에서 Others로 나타내었다.

철과 황의 함량(Fe + S)은 열화물이 관찰되거나 열화인자가 존재하는 신안선, 영흥도선, 진도선의 경우에는 30,820~529,744 ppm으로 나타났고, 열화물이 관찰되지 않은 십이동파도선, 완도선의 경우 4,014~14,657 ppm으로 검출되어 열화물 관찰 여부에 따라 큰 차이를 보이고 있다(Table 6). Fe / S는 철과 황의 양을 서로 비교하였으며, 황과 비교해 철이 많을수록 수치가 높게 나타난다. 철의 영향을 받은 신안선, 영흥도선, 진도선은 외부 시편에서 황보다 철의 양이 많아 비율이 일정하지 않으나, 내부 시편에서 철과 황의 양이 비슷하여 1~2 사이로 일정한 비율을 보이고 있다. 대체로 외부의 철 함량이 높으므로 외부의 Fe / S가 더 높다. 그러나 철의 영향이 없는 십이동파도선과 완도선은 대부분 1 이하에 그치는 것을 볼 수 있다(Table 6, Fig. 2).

신안선 열화 부위의 무기물 함량은 외부가 내부에 비해 약 1.2배 많은 반면, 약열화 부위는 외부가 내부에 비해 약 3.4배 많으므로 확연한 차이를 보인다. 열화 부위는 내·외부 모두 많은 양의 Fe와 S가 검출되었으나, 약열화 부위 외부는 내부보다 Fe가 약 2.9배, S가 약 3.8배로 검출되어 열화 상황에 따른 내·외부 차이가 관찰되었다(Table 7).

영흥도선은 외부의 무기물 함량이 내부에 비해 2배 이상 축적된 것을 확인하였고, 기타 무기물량(others)이 약 22배 높은 것은 아직 탈염처리 중인 선박이기 때문이다. 철에 비해 내부와 외부의 황이 약 1.3배(15,844 ppm 차이)로 큰 차이가 없는 상태였다(Table 7).

진도선의 외부 철 함량은 모든 시료 중 가장 높은 317,637 ppm이며 내부의 약 10.6배이다. 철과 황 함량이 내부의 약 8배로, 내부와 외부의 함량 차이가 신안선과 영흥도선에 비해 크다(Table 7).

목재 못으로 제작된 십이동파도선, 완도선에서는 황의 함량이 2,241~6,665 ppm으로 열화물이 관찰된 신안선, 영흥도선, 진도선에 비해 적은 양이 검출되었으나, 모든 선체에서 황환원 박테리아로 인한 황의 축적을 확인하였다(Table 6, Fig. 2).

3.1.1.3. X선 회절분석(XRD)

신안선에서는 황화철(iron sulfide), 황산철 수화물(iron sulfate hydrate), 탄산철(iron carbonate), 산화철(iron oxide)이 관찰되었다. 또한, 신안선의 내외부와 상관없이 황(sulfur)이 확인되었으며, 그 중 열화부의 외부 시편에서는 황산칼슘(calcium sulfate hydrate)이 관찰되었다. 이외에도 산화 규소(silicon oxide)와 같은 여러 무기화합물이 내외부에서 확인되었다(Table 8).

영흥도선이나 진도선의 경우, 산화철(iron oxide), 산화철 수화물(iron oxide hydrate), 황화철(iron sulfide)이 관찰된다. 특히, 진도선은 외부에서 철화합물이 관찰되었으나, 내부에서는 황(sulfur)만 관찰되는 것으로 보아, 내부까지 철화합물이 침투하기 어려웠음을 추정할 수 있다(Table 8).

십이동파도선이나 완도선은 PEG 4000이 관찰되는 것으로 보아, 보존처리 이후 PEG가 분해되지 않았음을 알 수 있었다. 완도선에서 황(sulfur)이 관찰되고 있으나 철이 미량이므로 철 화합물은 관찰되지 않았다(Table 8).

3.1.2. 현미경 관찰

열화 요인인 철과 황의 분포양상을 선체 표면에 가까운 부분과 내부간의 육안상 차이를 살펴보기 위해 광학현미경으로 관찰하였으며, 세포 내의 철과 황의 분포양상은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 기본적으로 광학현미경으로 관찰한 부분을 위주로 주사전자현미경 관찰과 EDS 분석을 실시하였으며, Mapping을 통해 무기물의 분포를 확인하였다(Tables 9 and 10). 주요 원소들의 색상은 Table 11과 같다.

광학현미경으로 관찰한 결과, 십이동파도선과 완도선의 목재 조직은 PEG 처리로 인해 어두운 색상을 띠고 있으나 대부분 목재의 원래 재색인데 비해 신안선과 영흥도선, 진도선의 세포조직은 흑색과 철이 녹슬었을 때의 색상과 비슷한 적갈색이 주로 나타났다. 이는 외부뿐 아니라 내부에서도 유사한 상태였다. 이를 바탕으로 EDS 분석을 통해 Mapping을 실시하였다(Table 9). 광학현미경으로 관찰된 흑색, 적갈색으로 변색된 부분은 철과 황이 다량 확인되어, 철과 황의 화합물로 인한 색상변화임을 확인할 수 있었다. 또한 열화 정도와 상관없이 외부의 표층을 중심으로 주로 철과 황이 분포하였으며, 내부까지 철과 황이 존재했다. 다만 신안선의 경우 약열화 부위의 내부 시편은 다른 시편에 비해 비교적 적게 검출되었다. 또한 진도선의 내부 시편은 철과 황이 거의 확인되지 않았다.

십이동파도선과 완도선의 세포조직은 EDS 분석 결과 세포 내강에서 황이 검출되었으며, 광학현미경에서 관찰된 최외부의 흑색은 철과 황 등 다른 무기 성분이 검출되지 않아 표면이 탄화된 상태임을 확인했다.

목재의 세포조직별 철과 황의 분포 등을 주사전자현미경을 이용하여 세부적으로 관찰하였다(Table 10). 활엽수의 도관에

서는 도관벽을 따라 철화합물이 존재하며, 미세하지만 황과 칼슘이 같이 검출되었다. 도관 이외에도 주변의 목섬유와 방사조직 내 세포 내강에서 다량의 철과 황, 미량의 칼슘이 Mapping을 통해 관찰되었다. 방사단면에서는 방사조직 등 세포 내강에서 철이 관찰되었으며, 황은 주로 결정형태로 세포벽에서 확인되었다. 특히 방사조직을 분석한 결과를 바탕으로 철과 황이 주로 검출되어 이들이 방사조직과 목섬유를 통해 확산되는 것으로 추정된다. 침엽수의 경우 방사조직에서 활엽수와 유사하게 철과 황의 비율이 높으며, 결정이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 수지구 내부와 에피멜리얼 세포는 철과 황이 주로 검출되었으며, 주변의 가도관 내부에서도 확인되었다. 열화물이 존재하는 시료의 경우 도관 및 수지구, 방사조직이 주변 조직에 비해 철과 황의 함량이 높은 것으로 보아, 주요 이동통로임을 확인했다.

또한, 목재 조직을 관찰하는 과정에서 세포 내강에 고착된 여러 화합물의 결정들이 관찰되었다(Table 12). 산화철(Fe_2O_3), 황화철(FeS), 황산철(FeSO_4)와 같은 화합물 결정들이 확인되었으며, 특히 황의 단일성분 결정도 확인되었다. 철화합물에 대한 결정은 신안선, 진도선, 영흥도선에서 확인하였으며, 십이동파도선과 완도선은 다른 선박에 비해 철의 함량이 상당히 적기 때문에 철과 황의 결합물보다는 미량의 황화칼슘(CaS)과 황산칼슘(CaSO_4)으로 추정되는 결정이 세포벽에서 간혹 확인되었다.

3.2. 고찰

현재까지 출수된 고선박 중 신안선, 영흥도선, 진도선, 십이동파도선, 완도선 5척을 대상으로 목재 내·외부의 상태를 조사하고 열화물을 살펴보았다.

모든 선박에서 함량의 차이는 있으나 황과 철은 모든 시료 내에서 확인되었다. 열화물이 존재하는 신안선, 진도선에서 특히 황과 철의 함량이 높았다. 황의 경우에는 매장환경과 연관지을 수 있다. 혐기성 환경에서 매장되어 출수되는 고선박의 경우, 혐기성환경에서 활동하는 대표적인 황환원 박테리아의 활동을 통해 매장기간 동안 내부에 황의 축적이 가능해진다. 또한 십이동파도선과 완도선에 비해 신안선, 진도선, 영흥도선에서 황과 철의 축적량이 높은 이유는 철의 영향으로 철산화 박테리아(iron-oxidizing bacteria, IOB)와 황환원 박테리아가 시너지 효과(synergy effect)를 일으켰을 가능성이 추측된다. 철 용출에 따른 철산화 박테리아의 증식활동이 활발해지고, 그로 인해 산소농도가 감소해 혐기성 환경이 조성된다. 혐기성 환경에서 황환원 박테리아의 활동이 활발해져 시너지효과가 발생하게 된다(Scotto *et al.*, 1985). 또한 두 박테리아가 혼합 배양되면 독립적으로 배양한 경우보다 증식활동이 활발해지고(Sung *et al.*, 2008), 더 많은 부식생성물을 발생시킨다(Xu *et al.*, 2007). 이는 철이 철과 황의 축적량에 영향을 주며, 열화 요인의 중요 요소 중 하나임을 추측해볼 수 있다. 또한 영흥도선은 신안선과 진도선과는 다른 호기성 환경에서 출수 되었음에도 황이 상당히 축적될 수 있었던 것은 철의 함량이 많아 더 많은 철산화 박테리아의 영향을 받았을 것이라 추측하였다. 십이동파도선, 완도선의 철과 황의 함량은 열화물이 관찰된 선박에 비해 확연히 적는데, 이는 철이 황환원 박테리아가 활발히 활동하여 황을 축적할 수 있는 환경을 만들어주기 때문이라 추정된다.

열화물이 관찰된 선박은 철과 황의 성분비는 비슷한 비율을 보이거나 함량에 차이를 보이는 것을 확인하였으며, 표면일수록 철과 황의 함량이 더 많았다. 단면을 관찰해보면 진도선 내부 시편을 제외하고 모든 시료가 철과 황이 검출된 흑색, 적갈색으로 변색되었으며, 열화물 관련 결정들이 관찰되었다. 십이동파도선과 완도선에서 관찰된 최외부의 흑색은 철과 황 등 다른 무기 성분이 검출되지 않아 표면이 탄화된 상태임을 확인했다. 이는 선체 제작과정에서 목재 부재의 휨을 조정하기 위해서나(NRIMCH, 2010), 방충 및 부식 방지 목적으로 표면을 태워 탄화처리(Cultural Properties Administration, 1985)한 것으로 추정된다.

신안선은 표면의 열화물 관찰 여부에 따라 열화와 약열화 부위로 나뉘 분석하였다. 표면에서 열화가 관찰되지 않는 약열화 부위에서도 표면 열화가 관찰되는 열화부위와 마찬가지로 철과 황의 함량이 높고 내부에 비해 외부가 높게 나왔다. 또한 내·외부에서 황화철 황산철과 같은 열화물이 생성된 상태였으므로 특히 내부에서도 열화가 진행된 것을 확인할 수 있었다. 영흥도선은 표면에 철 부식물이 고착되어 외부의 철 함량이 높게 검출되었다. 다른 선박과 비교하여 철과 황의 내부 축적량이 높게 나타났고, 이는 철재유물의 영향으로 철이 내부까지 침투한 것을 확인할 수 있었다. 진도선은 영흥도선과 유사하게 외부의 철 함량이 높고 내부와 외부의 차이가 크다. 활엽수인 녹나무로 만들어진 진도선은 다른 선박과 달리 타일로시스와 같은 목재 조직 차이로 인해 철이 내부까지 침투하지 못한 것으로 추정된다(Lee, 1997). 열화물이 관찰되지 않은 십이동파도선과 완도선은 철과 황의 비율과 함량이 적었다. 단면에 목재의 재색이 그대로 나타났으며, 철이 거의 검출되지 않아 철 화합물이 생성되지 않았다. 다만, 황이 존재하므로 칼슘과 결합한 결정이 관찰되었다.

수지구와 도관, 방사조직에서 철과 황이 더 높게 관찰된다. 이는 탈염·강화처리 중 유동적인 온수나 PEG를 통해 수지구

와 도관, 방사조직 등으로 열화 인자들이 이동하는 것을 확인하였다. 특히 고선박의 보존처리 과정 중 강화처리 기간에는 수침되어 있어 PEG를 따라 철과 황의 이동이 용이할 것으로 생각된다. 따라서 철의 제거 없이 보존처리를 진행한다면 과정 중 강화처리에서 오히려 열화 요인인 철의 확산을 통해 열화 범위가 넓어질 수 있다는 것이 유추되므로 처리 전 철의 제거가 필요하다는 것을 확인하였다.

선체에 축적된 황화수소(H_2S)가 철(Fe)과 만나 황화철(FeS)이 되고, 고습한 환경에서 황산철($FeSO_4$)과 황산(H_2SO_4)을 생성해 목재에 열화를 발생시킨다. 이런 매커니즘을 통해 철과 황이 다량 관찰될 경우, 열화가 진행되고 있다고 볼 수 있다. 신안선 약열화 부분의 내부도 약 60,000 ppm이고, 수종의 조직학적 특징으로 열화물의 침투가 어려운 진도선의 내부도 약 40,000 ppm이라는 것은 40,000 ppm 이상이라면 열화가 진행되었다는 것을 알 수 있다. 다만 이제 시작된 기초연구로 아직 데이터가 적으나 꾸준한 연구를 통해 결과물이 축적되어 철과 황의 열화가 발생할 수 있는 기준점이 정해진다면 선제적인 예방 보존처리도 가능할 것으로 보인다. 또한 십이동파도선과 완도선의 경우, 철이 황의 양보다 적은 것으로 보아 재처리 시 철이 황의 양보다 상대적으로 적어질 때까지 제거하는 것이 화학적으로 안정할 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구는 해양출수 고선박 중 철제 못이 사용되었으며 열화물이 관찰되는 신안선과 진도선, 실려있던 철제유물의 영향으로 철 부식물이 목재 내부까지 침투한 영흥도선, 철 화합물의 영향이 거의 없는 십이동파도선과 완도선, 이렇게 5척의 선박에서 수침목재 시료를 채취하여 목재 내부의 상태를 조사하고 열화물을 관찰하였다.

그 결과 해양에서 출수된 목재는 황이 축적되어 있음을 확인할 수 있었으며, 열화요인이 존재하는 신안선, 진도선, 영흥도선이 십이동파도선과 완도선에 비해 무기물 함량이 높다는 점에서 철의 존재 여부에 따라 열화물이 생성되고, 철이 목재의 열화 요인임을 알 수 있었다. 다만 황환원 박테리아와 철산화 박테리아의 혼합 작용이 황 함량 증가의 주요 요인이 될 수 있는지는 이와 관련된 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

또한 수지구와, 도관, 방사조직에서 철과 황이 더 높게 검출되었고, 세포벽 내부에서 결정형의 화합물을 확인하였다. 이는 탈염 및 강화처리 중 유동적인 온수나 PEG를 통해 열화 인자가 이동하는 것으로 추정되며, 보존처리 전 철의 제거가 필요하다는 알게 되었다.

철 화합물로 인한 수침목재의 열화현상은 국내·외에서 소개된 바 있지만, 국내 고선박별 수침목재 내·외부의 성분 분석 등 열화물을 조사한 사례는 거의 신안선에 국한되어 있었다. 하여 여러 선박의 열화물을 분석한 연구데이터를 수침목재 열화물에 대한 기초자료로 활용하여 열화 진행 가이드라인을 구축하고 재처리 방안을 마련하는 데 도움이 되고자 한다.