

유기잔존물 분석을 활용한 천연 수지 특성 분석

- 의정부 신곡동 유적 출토 목관 부착 유기물을 중심으로 -

윤은영 국립문화재연구소 보존과학연구실 학예연구사

Corresponding Author: dalsan81@korea.kr

국문초록

유기잔존물 분석(organic residues analysis)은 동식물의 종에 따라 물질을 구성하고 있는 주요 성분이 다르다는 특성을 이용하여 유기물 시료의 종류를 밝혀내는 분석 방법이다. 본 연구에서는 의정부 신곡동 유적에서 출토된 조선 시대 회묘 내 목관 부착 유기잔존물과 현대 재료에 대한 과학적 분석을 적용하여 유기잔존물의 주성분을 확인하고 유기물의 용도를 추정하여 과거 생활 모습을 밝힐 수 있는 자료를 확보하고자 하였다. 목관 부착 유기물과 현대 재료는 적외선 분광 분석(FT-IR)과 기체 크로마토그래피-질량 분석(GC-MS)을 수행하였다. 목관 내부에 부착된 유기물의 FT-IR 분석 결과 식물성 천연 수지 물질로 확인되었다. 또한 천연 수지의 특성 인자를 확인하기 위해 GC-MS 분석 결과 디하이드로아비티산(dehydroabietic acid), 피마릭산(pimaric acid) 등 아비탄(abietane)과 피마란(pimarane)의 디터페노이드(diterpenoid) 화합물과 포화·불포화지방산 성분이 함께 검출되었다. 디터페노이드 화합물은 주로 소나무과 수지에서 나타나는 성분이다. 소나무과 수지에서 기인하는 송진은 문헌에 접착제 재료로 사용된 기록이 있으며, 유기물 시료가 목관 이음새 부분에 잔존하고 있었던 점을 고려한다면 목관에 부착되어 있던 유기물은 소나무과 수지로 만들어진 접착 물질로 추정된다. 또한 디터페노이드 화합물과 함께 검출된 지방산은 식물성 기름에서 유래된 성분으로, 문헌의 기록처럼 송진과 기름을 혼합하여 만든 것으로 추정할 수 있다. 본 연구를 통해 고고자료에 남아 있는 유기물이 매장 환경에서도 그 특성이 남아 있는 것을 확인할 수 있었고, 당시 사용되었던 천연 수지의 종류와 용도를 밝힘으로써 과거 생활 모습 복원에 중요한 정보를 확보하였다는 점에서 큰 의미가 있다고 본다.

주제어 유기잔존물, 소나무과 수지, 접착제, 기체 크로마토그래피-질량분석, 적외선 분광 분석

투고일자 2021. 7. 23. ● **심사일자** 2021. 10. 18. ● **게재확정일자** 2021. 10. 31.





1. 서론

유기잔존물 분석(organic residues analysis)은 동식물의 종에 따라 물질을 구성하고 있는 주요 성분이 다르다는 특성을 이용하여 유기물 시료의 종류를 밝혀내는 분석 방법이다(Historic England 2017). 유기잔존물은 일정한 형태가 없어 육안으로 잘 확인되지 않지만 최근 과학적 분석을 통해 다양한 유기잔존물의 종류를 규명함으로써 다양한 고고학적 의문에 해답을 제시하고 있다(Historic England 2017; 유혜선 2003). 또한 유기물이 매장 환경에서 오랜 시간 동안 안정한 상태로 보존되어 있다는 것이 확인되면서 유기잔존물 분석 연구 사례가 축적되고 있다(Evershed et al. 2002; Regert et al. 2003).

유기잔존물은 토기 공극 내에 흡수되어 있거나 조리 또는 보관된 식재료 관련 물질로 표면에 부착되어 있을 뿐만 아니라 고고자료·미술품 등의 윤활제, 광택제, 방수제, 접착제, 유적 토양 등 그 범위가 광대하다. 토기의 내부에 잔존하는 식재료 관련 유기물에 대한 분석은 옛사람의 음식과 식생활 연구에 활용되고 있다(곽승기 외 2019; Alessandra et al. 2016). 또한 다양한 도구 제작이나 생활사에 사용된 접착제의 종류를 규명하거나 등잔에 사용하였던 기름의 종류를 밝힘으로써 과거 생활 모습을 추정해 볼 수 있는 정보를 제공한다. 최근에는 발굴 유적의 고고학적 성격 규명에 중요한 정보를 제공하는 역할도 수행하고 있다. 그 예로 북한산성 행궁지에서 발굴된 건물지 유구의 용도 규명을 위해 토양 시료의 유기잔존물을 분석한 결과 분변성 인자가 검출되어 화장실 유구일 가능성이 크다는 결론을 얻을 수 있었다(우인숙 외 2018). 이처럼 다양한 고고자료에 남아 있는 유기잔존물의 과학적 분석을 통해 과거 생활문화 복원에 필요한 정보가 확보되고 있다.

현재 유기잔존물에 대한 분석은 적외선 분광기(FT-IR), 기체 크로마토그래프-질량 분석기(GC-MS), 열분해 기체 크로마토그래프-질량 분석기(py-GC-MS), 기체 크로마토그래프-안정 동위원소 분석기(GC-C-IRMS) 등을 활용한 유기물의 구조 및 성분 연구가 주를 이루고 있다

(Evershed et al. 2002). 특히 육안으로 확인되는 유기잔존물에 대한 분석 과정을 간단하게 정리하면 <그림 1>과 같다. 고고자료에서 유기물이 확인되면 먼저 현미경 관찰을 거치고 적외선 분광기와 기체 크로마토그래프-질량 분석을 통해 유기물의 종류를 밝힐 수 있다. 각 물질에 따라 특성 성분이 다르기 때문에 유기물이 어디에서 유래된 물질인지 확인할 수 있다. 즉 토기 내부에 어떤 물질이 보관되었는지, 등잔에 사용된 기름이 동물성인지 식물성인지, 도구 제작에 사용된 접착제가 무엇으로 만들어졌는지 밝힐 수 있다(Brettell et al. 2014). 종래에는 표면에 흡수되어 있거나 일정한 형태 없이 부착되어 있는 유기물의 경우 오염물로 인식되어 관심을 받지 못하였다. 하지만 앞으로 유기잔존물에 대한 관심과 더불어 분석 기술의 발달로 다양한 정보가 밝혀질 것으로 기대된다.

이에 본 연구에서는 의정부 신곡동 유적에서 출토된 조선시대 1호 회묘의 목관 내부에 부착된 유기물의 특성을 규명하기 위해 과학적 분석을 수행하였다. 유기물 구조 및 성분 분석에 활용되는 적외선 분광법과 기체 크로마토그래프-질량 분석법을 통해 유기물의 종류를 밝히는 방법을 제시하고 이를 종합하여 유기잔존물의 특성을 고찰하였다.

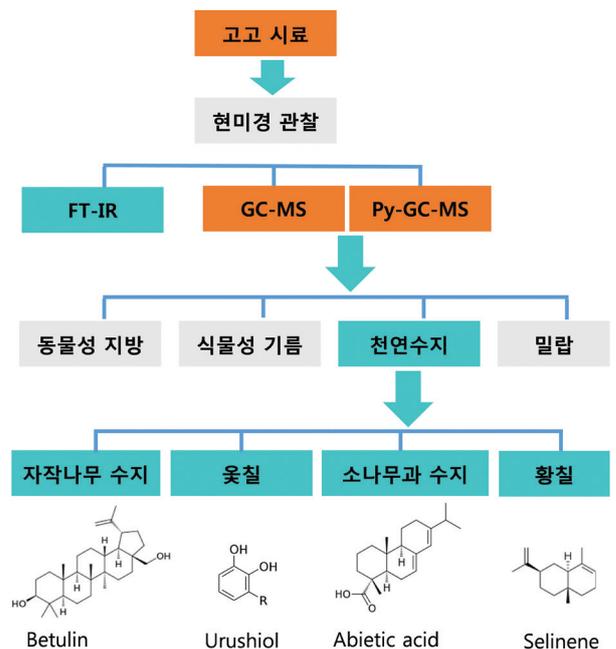


그림 1 유기물 분석 과정 요약

II. 이론적 배경

송진(松津)은 소나무과 나무 줄기에서 나오는 누른빛 또는 갈색을 띤 끈끈한 액체로 나무가 손상을 입었을 때 분비되는 천연 수지(樹脂)이다. 송진을 증류하여 테레빈유를 얻은 후 남은 물질인 로진(rosin)은 광택제, 방수제 등으로 사용된다. 수지의 주요 성분은 수지산(resin acid)으로 물에 잘 녹지 않고 유기 용매에 용해된다(Mills et al. 1994).

한반도 자생 소나무과(pinaceae) 나무에는 소나무속(Pinus), 가문비나무속(Picea), 이깔나무속(Larix), 전나무속(Abies), 솔송나무속(Tsuga) 등 5속 16종이 있는데 한반도에 넓게 분포하는 소나무는 *Pinus densiflora*이다(공우석 2006). 소나무는 전국 각지에 자라는 친숙한 나무로 예부터 선조들은 솔잎, 열매, 목재, 껍질, 송진 등을 가공하여 약재, 생활 기술, 식품, 공예 등 다양한 용도로 사용하였다. 특히 송진의 활용도가 높았던 것으로 보인다.

송진을 채취하는 방법은 조선 후기 서호수가 편찬한 『해동농서(海東農書)』와 명나라 송응석의 『천공개물(天工開物)』을 통해 대략적으로 엿볼 수 있다.

『해동농서』에는 “일명 ‘송고(松膏), 송방(松肪)’이다. 6월에 채취한다. 저절로 흘러나오는 것이 구멍을 뚫거나 불로 달구어 채취한 것보다 낫다”라고 기록되어 있고(서호수 저, 농촌진흥청 역, 2013), 『천공개물』에는 “나무 뿌리에서 작은 구멍을 하나 뚫고, 등에다 불을 켜서 천천히 타들어가게 하면 나무의 송진은 데워진 곳으로 흘러나오게 된다”고 하였다(송응석 저, 최주 역, 1997). 이렇게 채취한 송진은 소나무에서 분비되는 발삼(balsam)으로 송진(松津), 송지(松脂), 송고(松膏), 송방(松肪) 등 다양한 이름으로 불리었으며 접착제, 연료, 한약재, 먹 등을 만드는 재료로 사용되었다.

송진이 접착제로 사용된 경우는 여러 문헌에서 찾아볼 수 있다. 유중림이 간행한 『증보산림경제(增補山林經濟)』에는 기와나 돌을 붙이는 법, 항아리(甁)·술단지(罈) 수리하는 법에 송진이 언급되었다(유중림 저, 농촌진흥청 역, 2004). 『경세유표(經世遺表)』에는 “느릅나무즙(楡汁)이나

달걀·송진(松脂) 따위를 칠해서 단단하고 매끄럽게 하면 늘어나는 폐단이 저절로 없어지리니”라고 사용법을 기록하고 있는데 방수제의 역할을 나타내는 것으로 보인다(정약용, 1817). 또한 『오주서종박물고변(五洲書種博物考辨)』에 따르면 돌을 붙이는 법, 오지그릇 터진 곳을 깎는 법 등에 역청(瀝靑)이 사용되었다(이규경 저, 최주 역, 2008). 이때 역청은 송진과 건성유 등이 혼합된 물질로 설명하고 있다.

송진에 대한 기록은 조선시대 의궤에도 담겨 있다. 은장(銀匠), 소로장(小爐匠), 입사장(入絲匠)의 공예품 제작에 필요한 품목으로 송진이 나오며, 감탕(甘湯)은 갖풀과 송진을 한데 끓여서 만든 접착용 풀을 나타내고 있다.

조선후기 서명응이 집필한 『고사십이집(故事十二集)』에는 상예략(士喪禮略)〈치관(治棺: 관을 만듦)〉 내용 중에 “또 천개(天蓋), 장부 2개를 준비하여 대렴을 기다렸다가 사용한다. 송진(松脂)과 기름과 유랍(油蠟)을 섞어 녹여 관 속에 합봉하는 곳에 붓고, 송연(松烟) 또는 전칠(全漆: 순칠)로 그 바깥을 칠하거나 송진으로 가루를 만들어 고르게 안팎에 편 다음 철물로 지저 나무결 속에 녹여 들어가게 한다”라고 기록되어 있다(서명응 저, 농업진흥청 역, 2011). 이러한 문헌의 내용을 종합해보면 송진을 원료로 접착제를 만들 경우 건성유 등 여러 물질을 혼합하여 제작된 것으로 볼 수 있다.

이 외에도 송진은 송고(松膏), 송화(松花), 송지(松脂), 송절(松節), 황향(黃香), 송방(松肪), 적송피(赤松皮) 등의 약재로 사용되거나 등불을 만드는 재료로 사용된 사례도 확인된다. 『산림경제(山臨經濟)』에는 등촉(燈燭) 만드는 방법에 역청을 넣어 불을 만드는 방법이 나오며 『고사십이집』 내점납촉법(오래 타는 심지 만들기)에는 송진, 역청 사용이 기록되어 있다(홍만선 저, 농업진흥청 역, 2008; 서명응 저, 농업진흥청 역, 2011). 또한 송진은 송향, 역청으로서 신연독화(神煙毒火)라는 무기를 만드는 재료로 사용된 사례도 확인되고 있다(송응석 저, 최주 역, 1997). 이와 같이 송진은 접착제뿐만 아니라 다양한 재료로 일상생활에 사용되었음을 확인할 수 있다.

송진은 소나무과 수지로 볼 수 있으며 소나무과 수지



의 주된 성분인 피마란(pimarane)과 아비에탄(abietane) 화합물은 소나무과 수지의 특성 성분(biomarker)으로 FT-IR과 GC-MS 분석을 통해 확인할 수 있다(그림 2).

접착제로 사용된 천연 수지로는 소나무과 수지 외에도 옷칠, 자작나무 수지 등이 있으며 유물에 남아 있는 유기물의 과학적 분석을 통해 확인된 바 있다(이선명 외 2019; 조남철 외 2010; 변성문 외 2008; 장성운 2016). 옷나무 수지인 옷칠은 고대부터 사용된 천연 수지로 한국, 중국, 일본, 동남아시아에 형성된 칠공예의 주된 도막 재료이자 접착제 재료이다. 옷나무 수지의 주성분은 종류에 따라 구성 성분이 다르다(그림 3). 한국, 중국, 일본에서 생산되는 옷나무(*T. vernicifluum*)의 주성분은 우루시올(urushiol)이며, 대만과 베트남에서 재배되는 옷나무(*T. succedaneum*)는 라콜(laccol), 태국과 미얀마 등지에서 재배되는 옷나무(*G. usitata*)는 티치올(titchiol)이 주성분이다(Mills et al. 1994). 아시아에서 자생하는 주된 3종의 옷나무 수지는 열분해-기체 크로마토그래피-질량 분석기를 활용한 성분 분석을 통해 종류를 구분할 수 있다. 이처럼 천연 수지는 특성 성분이 다르므로 FT-IR, GC-MS, py-GC-MS 등을 활용한 과학적 분석을 통해 구분할 수 있다(Buckley et al. 2004; Han et al. 2019).

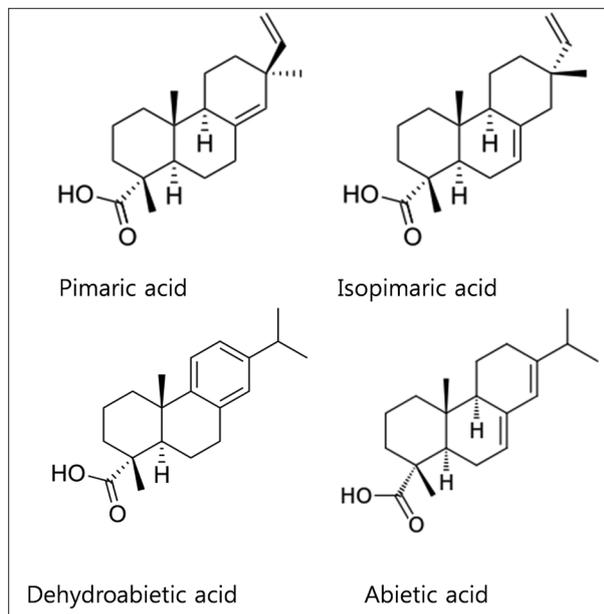


그림 2 소나무 수지 주성분

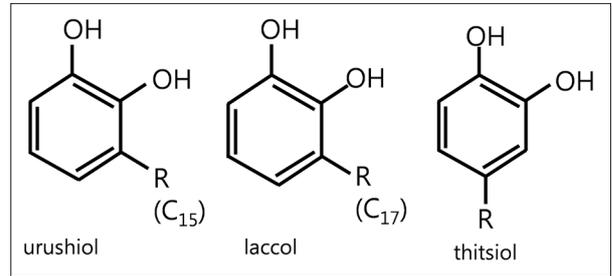


그림 3 옷나무 수지 주성분

III. 분석대상 및 방법

1. 분석 대상

본 연구의 대상은 의정부 신곡동 유적에서 출토된 1호 회묘 내 유기물이다. 의정부 신곡동 유적은 한울문화재연구원이 발굴 조사한 유적으로 신석기시대부터 조선 시대에 이르는 주거지, 분묘 등 다양한 유구가 확인되었다(한울문화재연구원 2018: 21~22). 이 중 조선시대 회묘 1호에서 미라와 함께 복식, 종이 등 다수의 유물이 출토되었다. 1호 회묘는 회곽-목곽-목관의 구조로 이루어진 조선 전기 양식으로 미라와 함께 출토된 복식 유물 양식과 만사의 내용을 통해 16세기 후반에 조성된 것으로 추정하고 있다(한울문화재연구원 2018). 특히 목관은 각 관을 결구하여 제작되었는데 목관 내부 사방관과 지관이 만나는 틈새에 유기물로 추정되는 물질을 2~3cm 두께로 발라 매운 것이 발견되었다(그림 4). 이에 본 연구에서는 바닥면(No.1)과 측면(No.2)에서 관찰되는 유기물을 각각 채취하여 과학적 분석을 통해 유기물의 특성을 조사하고자 하였다. 또한 유기물의 특성을 확인하기 위하여 천연 수지인 옷칠 도막과 소나무 수지를 함께 분석하였다(표 1).

표 1 분석 대상 목록

연번	시료명	채취 위치	비고
1	No.1	목관 내부 바닥	조선시대
2	No.2	목관 내부 측면	
3	옷칠 도막	-	현대 (표준 재료)
4	소나무 수지	-	



그림 4 유기물 시료 채취 위치 및 시료 모습

2. 분석 방법

1) 적외선 분광 분석

목관 내부 틈새에 부착되어 있던 물질의 종류 및 성분을 확인하기 위하여 적외선 분광기(FT-IR, Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific, United States)를 이용하여 분석하였다. 적외선 분광법은 물질을 구성하는 분자 구조에 대한 정보를 간단하고 빠르게 확인하기 위해 사용되며 유기물뿐만 아니라 무기물의 구조 확인에도 활용된다. 분석은 시료 전처리 없이 다이아몬드 크리스탈(Diamond crystal)을 장착하여 전반사감쇠법(ATR, attenuated total reflection)으로 진행하였다. 분석 조건은 분해능은 4cm^{-1} , 스캔 횟수는 32회이며 측정 범위는 $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$ 이다.

2) 기체 크로마토그래피 질량 분석

유기물을 구성하는 전체적인 성분 동정을 위하여 질량 분석기(Agilent 5973 Mass Spectrometer)가 결합된 기체 크로마토그래피(Agilent 6890A Gas Chromatograph)를 이용하여 분석하였다. 시료는 Evershed 등(2002)의 연

구에서 적용한 방법을 개선하여 전지질 추출, TMS 유도체화 과정을 거쳐 GC-MS로 분석하였다(Evershed et al, 2002). 먼저 시료는 무게 측정 후 클로로포름과 메탄올 혼합 용액(2:1, v/v) 2mℓ를 넣고 15분간 초음파를 이용하여 추출하였다. 이때 시료는 모두 분산되어 1회 추출하였다. 추출 용액은 불순물을 제거하기 위해 필터(PTFE, $0.22\mu\text{m}$) 후 질소 가스로 용매를 건조시켰다. 농축된 전지질(total lipid)은 클로로포름과 메탄올 혼합 용액을 넣어 용해시킨 후 3개의 바이알에 나눠 담았다. 전지질의 실릴화 반응(silylation)을 진행하기 위한 TMS 유도체 시약으로는 Trimethylchlorosilane(TMCS) 1%를 함유하는 N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoro acetamide(BSTFA, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 유도체 반응이 끝난 시료는 질소 가스로 남은 용매를 모두 휘발시키고 헥산(hexane)에 녹여 분석용 시료로 제조하였다.

GC-MS를 이용하여 유도체화된 시료의 성분을 분석하였다. GC 분석 시 주입구 온도는 250°C , 이동 기체는 헬륨(He)이며 스플리스(splitless) 모드로 시료를 주입하였다. 분리관은 HP-5MS(길이 30m, 내경 0.32mm , 필름 두께 $0.1\mu\text{m}$)를 이용하였다. 오븐 온도는 50°C 에서 3분간 머무르다 300°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온한 후 300°C 에서 20분간 유지하였다. 분석을 통해 얻어진 데이터 해석은 Willy library와의 매칭을 통해 이루어졌다.

IV. 분석 결과

1. 적외선 분광 분석

목관 내부에서 채취한 시료 2점과 표준 재료의 FT-IR 분석 결과는 <그림 5>와 같다. 시료 1과 2의 적외선 스펙트럼은 작용기 영역과 지문 영역 모두 유사한 패턴으로 나타나고 있으므로 동일 물질로 확인된다. 스펙트럼을 보면 하이드록시기(O-H) 밴드가 3400cm^{-1} 근처에서 나타나며 메틸렌기의 비대칭과 대칭 신축 진동 밴드(CH_2 stretching)가 2917cm^{-1} , 2849cm^{-1} 에서 확인된다. 메틸기의 비대칭과 대칭 신축 진동 밴드(CH_3 stretching)는 2955cm^{-1} ,



2870 cm^{-1} 에서 매우 약하게 나타나며 굽힘 진동 밴드(CH_3 bending)가 1461 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} 에서 함께 확인된다. 또한 카보닐기에 의한 신축 진동 밴드($\text{C}=\text{O}$ stretching)가 1693 cm^{-1} 에서 강하게 나타나며 C-O 신축 진동 밴드는 1243 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} 에서 약하게 나타나고 있다. 이러한 스펙트럼은 천연 수지의 적외선 스펙트럼과 유사한 것으로 추측할 수 있다(Derrick et al, 1999). 이 외에도 카보닐기에 의한 신축 진동 밴드($\text{C}=\text{O}$ stretching)가 1737 cm^{-1} 에서 약하게 나타나며 720 cm^{-1} 에서 긴사슬 탄화수소와 관련된 메틸렌기의 rocking 밴드가 관찰되었다. 이는 천연 수지 외에 에스터(ester) 작용기를 가진 수지 관련 물질이 혼합되어 나타나는 영향으로 추정된다.

목관 내부 유기물의 적외선 스펙트럼에서 작용기 영역은 천연 수지의 적외선 스펙트럼과 유사한 것으로 판단되어 표준 재료인 소나무 수지와 옷칠 도막을 비교하였다(그림 5). 소나무 수지의 적외선 스펙트럼에서는 메틸렌기의 비대칭과 대칭 신축 진동 밴드(CH_2 stretching)가 2917 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} 에서 확인되었다. 메틸기의 비대칭과 대칭 신축 진동 밴드(CH_3 stretching)는 2955 cm^{-1} 에서만 매우 약하게 나타나며 굽힘 진동 밴드(CH_3 bending)가 1459 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} 에서 함께 확인되었다. 또한 카보닐기에 의한 신축 진동 밴드($\text{C}=\text{O}$ stretching)가 1693 cm^{-1} 에서 강하게 나타나며 C-O 신축 진동 밴드는 1273 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} 에서 관찰되고 있어 목관 내부 유기물과 유사한 패턴으로 확인된다. 옷칠 도막은 하이드록시기(O-H) 밴드가 3400 cm^{-1} 근처에서 관찰되며 메틸렌기의 비대칭과 대칭 신축 진동 밴드(CH_2 stretching)는 2927 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} 에서 확인된다. 또한 가림막 밴드(CH_2 rocking)가 720 cm^{-1} 근처에서 관찰된다. 카보닐기 신축 진동 밴드($\text{C}=\text{O}$ stretching)는 1712 cm^{-1} 에서 강하게 나타나며 C-O 신축 진동 밴드는 1440 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} 에서 관찰된다. 이처럼 소나무 수지와 옷칠 도막의 적외선 스펙트럼은 작용 영역과 지문 영역에서 패턴 차이가 있는 것으로 확인되며, 적외선 분광 분석으로도 구별 가능한 것으로 볼 수 있다.

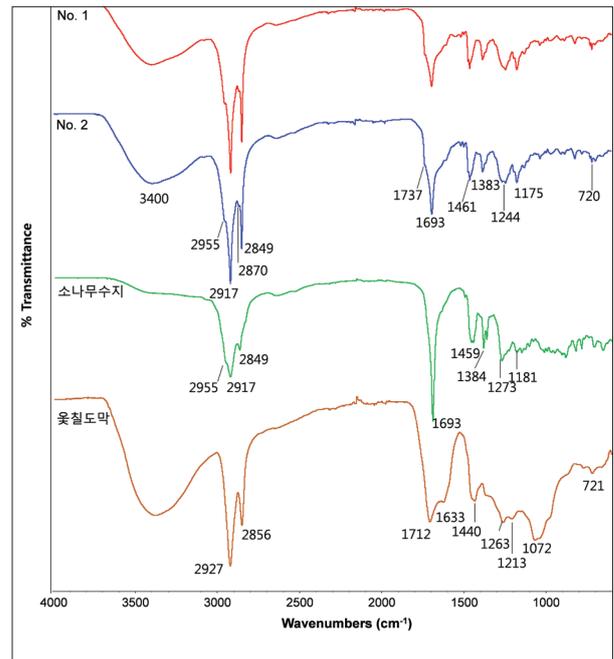


그림 5 분석 시료 및 표준 재료의 적외선 스펙트럼

2. 기체 크로마토그래피 질량 분석

목관 내부에서 채취한 시료 2점의 GC-MS 크로마토그램(chromatograms)은 <그림 6>에서 비교하였다. 또한 FT-IR 분석 결과에서 목관 내부 시료가 소나무 수지와 유사한 점을 고려하여 소나무 수지를 앞의 방법과 동일한 전처리 과정을 거친 후 GC-MS로 분석하였다. 목관 내부 유기물 2점과 소나무 수지에서 확인된 성분을 <표 2>에 정리하였다.

먼저 시료 1(No.1)에서는 디테페노이드(diterpenoids), 모노테페노이드(monoterpenoids), 지방산(fatty acid) 등이 검출되었다. 특히 주성분인 피마릭산(pimaric acid, 40.56분), 디하이드로아비에트산(dehydroabietic acid, 41.94분), 아비에트산(abietic acid, 41.68분)은 피마란(pimarane)과 아비에탄(abietane) 화합물로 디테페노이드(diterpenoid) 수지에 속하는 휘발성 물질이다(그림 7). 이 화합물들은 소나무과(pinaceae) 수지에 가장 풍부하며 소나무 종에 따라 화합물의 조성은 다른 것으로 보고되었다(Mills et al, 1994). 또한 시료에서 검출된 지방산은 포화지방산(tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid)과 불포화지방산(octadecenoic acid)이 함께 확인되

표 2 시료 및 소나무 수지의 GC-MS 분석 결과

순번	머무름 시간 (분)			화합물
	No.1	No.2	소나무 수지	
1	16.20	16.20	16.16	α -terpineol
2	-	-	19.60	2-Methoxy-4-vinylphenol
3	19.93	19.93	-	α -terpineol TMS
4	-	-	20.65	α -longipinene
5	22.14	22.14	22.13	longifolene
6	-	-	26.75	longiborneol
7	32.08	32.08	-	tetradecanoic acid TMS
8	32.11	-	-	2-methoxy-10-oxo-5,11a-dimethyl-6,7,8,9-tetrahydrophenanthrene
9	32.22	32.22	-	Methyl-6-(t-butyl)-4,8-dimethylazulene-2-carboxylate
10	33.83	33.83	33.78	cembrene
11	35.87	35.87	-	hexadecanoic acid TMS
12	-	-	36.05	thunbergol
13	36.18	-	-	simonellite
14	-	36.22	-	trendione
15	38.91	38.91	-	octadecenoic acid TMS
16	-	-	39.08	cryptopinone
17	39.37	39.36	-	octadecanoic acid TMS
18	-	-	39.86	dehydroabietinal
19	40.56	40.56	40.51	pimaric acid TMS
20	40.70	-	-	isomaturinin
21	-	-	40.97	isopimaric acid TMS
22	41.03	41.01	-	2-acetyl-5-hydroxynaphtho[2,3-b]furan-4,9-dione
23	41.16	41.17	-	11-methoxy[<i>a</i>]anthracene
24	41.46	-	-	2t-buthylxanthen-9-one
25	-	41.68	-	simonellite
26	41.94	41.85	41.79	dehydroabietic acid TMS
27	42.33	-	42.41	abietic acid TMS
28	46.39	46.38	-	tetracosane(I.S.)
29	-	-	51.96	matairesinol

었다. 지방산은 지질의 주성분으로 카복실 말단을 가지는 긴 탄화수소로 동물과 식물에서 나타나는 주된 성분이다. 동물의 지방산은 포화지방산의 함량이, 식물에서는 불포화지방산의 함량이 각각 높은 경향을 보인다. 지질은 오랜 시간이 지나도 매장 환경에서 잔존하는데 이는 분자 특성 상 물에 잘 용해되지 않기 때문이다.

시료 2(No.2)에서도 모노테르페노이드, 디테르페노이드, 지방산 등이 검출되었고 시료 1에서 확인한 성분과 거의 동일한 것으로 확인되었다.

소나무 수지의 GC-MS 크로마토그램은 <그림 8>

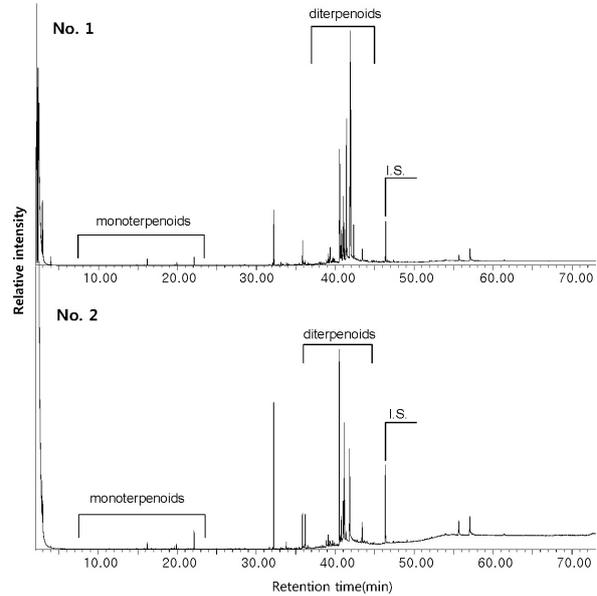


그림 6 시료의 전체 이온 크로마토그램

과 같다. 소나무 수지의 주성분은 롱기폴렌(longifolene, 22.11분), 툰베르골(thunbergol, 36.05분), 쎄브렌(cembrene, 33.78분), 피마릭산(40.51분), 디하이드아비에트산(41.79분) 등 세스퀴테르페노이드(sesquiterpenoid), 피마란과 아비에탄 디테르페노이드와 함께 확인되지 않은 다양한 성분이 검출되었다(표 2). 세스퀴테르페노이드와 디테르페노이드는 모두 이소프렌(isoprene)이 기본 골격인 테르페노이드 화합물로 천연 수지에서 함께 검출되는 성분이다(그림 2, Mills et al. 1994). 시료에서 검출되지 않은 thunbergol 역시 소나무과 수지의 성분 중 하나이다.

이상의 결과에서 목관 내부의 시료에서 검출되는 수지 성분과 표준 재료인 소나무 수지의 수지 성분을 비교한 결과, 완전히 일치하지 않지만 α -terpineol, longifolene, cembrene, pimaric acid, dehydroabietic acid, abietic acid 등의 화합물은 동일하게 확인되는 성분으로 모두 소나무과 수지에서 유래된 특성 성분이다. 성분 차이는 시료의 가수분해, 열화 등의 영향으로 추정되며, 향후 이에 대한 추가 연구가 필요하다.

또한 목관 내부 시료에서 검출된 지방산 성분은 소나무 수지에서 확인되지 않았다. 이러한 결과는 적외선 분광 분석 결과와도 일치한다.

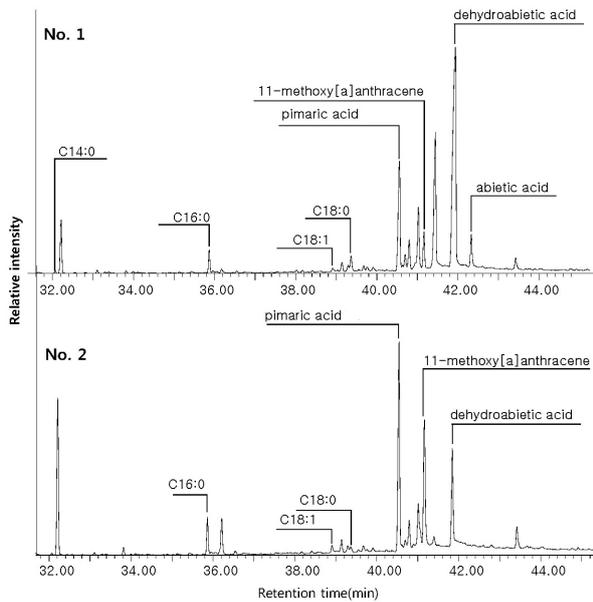


그림 7 시료의 이온 크로마토그램 일부(머무름 시간: 32~44분)

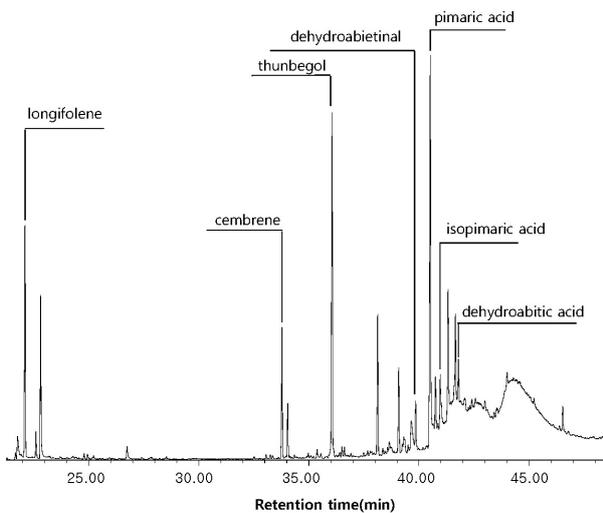


그림 8 소나무(*Pinus densiflora*) 수지의 이온 크로마토그램 일부

V. 결론

본 연구를 통해 조선시대 16세기 후반에 조성된 회묘 내 목관 이음새 부분에 잔존하고 있던 유기물은 소나무과(pinaceae) 수지와 관련된 물질로 밝혀졌다. 소나무

는 한반도 전역에 자라는 친숙한 나무로 예부터 다양한 용도로 사용되었고, 이번 분석을 통해 소나무과 수지가 접착제로 사용한 것을 확인할 수 있었다. 적외선 분광 분석을 통해 유기물의 종류가 천연 수지에서 유래된 물질로 혼합물의 존재 가능성을 추정하였다. 또한 기체 크로마토그래피-질량 분석을 이용하여 유기물의 특성 인자인 디터페노이드 화합물을 검출할 수 있었다. 또한 소나무 수지에서 확인되지 않은 포화지방산과 불포화지방산 성분이 유기물 시료에서 함께 검출된 것은 유지 관련 물질을 소나무 수지에 인위적으로 혼합한 증거로 볼 수 있다. 소나무과에는 다양한 종류의 소나무 종이 있으며 소나무 종에 따라 성분 조성의 차이가 확인된 바 있다. 하지만 소나무과 수지의 주된 성분은 피마란과 아비에탄 화합물이다(Mills et al. 1994). 소나무 종에 따른 화합물의 조성 차이, 제작 과정이나 시간에 따른 성분의 열화 과정은 향후 관련된 연구가 진행되어야 할 것이다.

소나무과 수지는 송진으로 볼 수 있으며 송진으로 만든 접착 물질 제작은 문헌을 통해서도 확인되고 있다. 특히 『고사십이집』에서 송진과 기름으로 만든 물질을 관속 이음새에 넣어 관을 만드는 데 사용되었다는 내용은 본 연구 대상과 유사한 예로 판단된다.

고고자료에 남아 있는 유기잔존물은 기본적으로 적외선 분광 분석과 기체 크로마토그래피-질량 분석기를 활용하여 그 종류와 특성이 규명 가능하다는 점이 본 연구를 통해 확인되었다. 이처럼 유기잔존물에 대한 과학적 분석은 과거 생활문화에 대한 정보를 제공하는 데 큰 역할을 한다. 이번 조사를 통해 고고자료에 잔존하는 유기물이 안정한 상태로 남아 있으며 특성 인자의 검출이 가능하다는 것을 다시 확인할 수 있었다. 앞으로 유물에 남아 있는 유기물에 대한 과학적 조사가 많이 진행되어 생활문화 해석에 관한 정보가 축적되길 기대한다.*

* 이 논문은 국립문화재연구소(RNICH-2105-A53F-1)의 지원을 받아 수행되었으며, 한울문화재연구원 이발간한 『의정부 신곡동 유적 - 의정부 추동근린공원 비공원시설 2블럭 부지 내 유적 발굴조사』 부록에 수록된 「1호 회묘 출토 목관 내부 유기물질 분석」 논고를 바탕으로 재구성하였다. 연구의 기반이 되는 시료 관련 자료를 협조해주신 한울문화재연구원에 감사드린다.

참고문헌

- 공우석, 2006, 「한반도에 자생하는 소나무와 나무의 생물 지리」, 『대한지리학회지』 41, pp.73~93.
- 광승기·신숙정, 2019, 「토기 내 잔존 유기물을 활용한 한반도 선사·고대의 토기 사용과 식생활에 관한 연구」, 『문화재』 52, pp.146~159.
- 변성문·황현성, 2008, 「청백자인각화훼문은구완과 백자은구대접의 금속 테두리 재질 성분 및 제작 방법 연구」, 『박물관보존과학』 9, pp.1~15.
- 서명응 저, 농촌진흥청 역, 2011, 『고사십이집(攷事十二集) II』, 농촌진흥청, p.515.
- 서호수 저, 농촌진흥청 역, 2013, 『해동농서(海東農書) II』, 농촌진흥청, p.183.
- 송홍근·김재광, 1994, 「소나무와 잣나무의 잎과 수지에 함유된 정유 성분」, 『목재공학』 22, pp.59~67.
- 우인숙·윤은영, 2018, 「북한산성 행궁지 내 고고학적 토양의 분변성 잔존물 분석」, 『보존과학회지』 39, pp.73~85.
- 유종림 저, 농촌진흥청 역, 2004, 『증보산림경제(增補山林經濟)』, 농촌진흥청, pp.305~306.
- 유혜선, 2003, 「고고 자료의 잔존 지방 분석 연구」, 경희대학교 대학원 박사학위논문.
- 윤은영, 2018, 「1호 회묘 출토 목관 내부 유기 물질 분석」, 『의정부 신곡동 유적 - 의정부 추동근린공원 비공원시설 2블럭 부지 내 유적 발굴조사』, pp.472~477.
- 이규경 저, 최주 역, 2008, 『오주서종박물고변(五洲書種博物考辨)』, 학연문화사, pp.151, 155, 191.
- 이상수·안병찬·유혜선, 1988, 「부여 능산리 출토 등잔 기름 분석」, 『고고학지』 9, pp.159~190
- 이선명·권오영·박중서·한우림, 2019, 「국보 제326호 청자 '순화4년'명 항아리의 과학적 보존 처리」, 『보존과학회지』 35, pp.453~469.
- 정약용, 『경세유표(經世遺表)』, 제9권, 지관수제(地官修制) 전제별고(田制別考) 결부고변(結負考辨).
- 정약용, 『목민심서(牧民心書)』, 병전(兵典) 6조, 수병(修兵).
- 장성윤, 2016, 「접착제로서의 옷 : 역사성과 현대적 활용」, 『문화재』 49, pp.114~125.
- 조남철·김수철·김우현·신연식, 2010, 「평택 대추리 유적 출토 원삼국시대 대형 웅(甕)에 사용된 접착 재료 연구」, 『보존과학회지』 26, pp.371~376.
- 한울문화재연구원, 2018, 『의정부 신곡동 유적 - 의정부 추동근린공원 비공원시설 2블럭 부지 내 유적 발굴조사』, pp.21~22.
- Alessandra Pecci, RuthSmadar Gabrieli, Fernanda Inserra, Miguel Angel Cau, Sylvie Yona Waksman, 2016, 「Preliminary results of the organic residue analysis of 13th century cooking wares from a household in Frankish Paphos(Cyprus)」, 『Science and Technology of Archaeological Research』 1, pp.99-105.
- Brettell, R.C., Schotsmans, E.M.J., Rogers, P.W., Reifarh, N., Redfern, R.C., Stern, B., Heron, C.P., 2014, 「Choicest unguents: molecular evidence for the use of resinous plant exudates in late Roman mortuary rites in Britain」, 『Journal of Archaeological Science』 53, pp.1-10.
- Buckley, S.A., Clark, K.A., Evershed, R.P., 2004, 「Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies」, 『Nature』 431, pp.294-299.
- Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M., 1999, 『Infrared spectroscopy in conservation science』, The getty conservation institute, pp.100-107.
- Evershed, R.P., Dudd, S.N., Berstan, C.R., Stott, A.W., Mottram, H., Buckley, S.A., Crossman, Z., 2002, 「Chemistry of archaeological animal fats」, 『American Chemical Society』 35, pp.660-668.
- Han, H., Wei, S., Yang, J., Li, W., 2019, 「Characterization of the residues in Han Dynasty bronze lamps by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry」, 『Heritage Science』 7, pp.1-9.



참고문헌

- Historic England, 2017, 『Organic residue analysis and archaeology』, Historic England, pp.1-5.
- Mills, J.S., White, R., 1994, 『The organic chemistry of museum objects』, 2nd, pp.100-102.
- Regert, M., Garnier, N., Decavallas, Olive, C.C., Rolando, C., 2003, 『Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments』, 『Measurement science and technology』14, pp.1620-1630.

Analysis of characteristics of natural resins using organic residue analysis

organic materials attached on wooden coffins from Singok-dong Site, Uijeongbu

YUN Eunyoung Researcher, Research Division of Conservation Science, National Research Institute of Cultural Heritage
Corresponding Author: dalsan81@korea.kr

Abstract

Organic residues analysis is an analysis method that reveals the types of organic material samples by using the characteristic that main components constituting substances are different depending on the species of animals and plants. In this study, scientific analysis of the organic residues attached to wood coffins in the Joseon Dynasty Hoemyo excavated from the site of Singok-dong, Uijeongbu was used to identify the types of remnants and to use them as information to restore the uses of organic materials and the way they lived in the past. As a result of FT-IR analysis of the residue attached to the inside of the wood, it was estimated to be a natural plant resin material. In addition, as a result of analysis by GC-MS to confirm the characteristic factors of natural resins, diterpenoids (abietane) and pimarane (pimarane), such as dehydroabietic acid and pimaric acid (diterpenoid) compounds, and saturated and unsaturated fatty acid components were detected together. Diterpenoid compounds are components mainly found in Pinaceae resins. It is confirmed in the literature that rosin, a representative material of Pinaceae resin, was used as an adhesive material. Considering the situation where an organic material remained at the joint of the wood, the organic material attached to the wood is judged to be an adhesive material made of Pinaceae resin. In addition, the fatty acid component detected together is a component derived from plant oil, and it is presumed to be made by mixing rosin and oil as recorded in previous studies. This study confirms that organic residues remain in the burial environment without losing their characteristics. It is expected that scientific analysis of organic residues will be conducted in the future to accumulate information necessary for the interpretation of past living culture.

Keywords Organic residue, Pinaceae resins, adhesive, GC-MS, FT-IR

Received 2021. 7. 23. • Revised 2021. 10. 18. • Accepted 2021. 10. 31.



