

마포 밀창군 묘 출토 복식유물의 섬유외 물질의 추출분석

안 춘 순

인천대학교 패션산업학과 부교수

Analysis of the Extracted Non-fibrous Matters from the Exhumed Textiles of Milchang-gun Burial of Mapo

Cheunsoon Ahn

Associate Professor, Dept. of Fashion and Industry, University of Incheon

(2003. 9. 1. 접수: 2003. 11. 15. 채택)

Abstract

The purpose of this research was two-folds; first, to investigate the type of soil contaminated in the Hunsang excavated from the Milchang-gun burial of Mapo for the purpose of proposing the adequate washing method, second, to utilize the chemical degradation result obtained from the previous research to identify the natural dye source used in the Hunsang textile. The application of KS K0251 test showed that the soil was more oleophilic than hydrophilic thus indicating that wet cleaning was more adequate than dry cleaning for the removal of Hunsang soil. The GC-MS result of the Hunsang extraction showed dimethyl phthalate and 2,4-di-tert-butylphenol as its degradation product and these coincided with the degradation products from the alizarin standard data of previous research. The comparison of the two suggested that it is likely that Hunsang was dyed with madder which has alizarin as its major chromophore.

Key words: dye identification (염료판정), exhumed textile (출토복식), extraction (추출), non-fibrous matters (섬유외 성분).

I. 서 언

출토복식은 관속에 장기간 묻혀 있는 동안 부패되어 형태를 잃거나 발굴작업 중 쉽게 손상되기 때문에 타 문화재에 비해 유적지 발굴시 회수율이 낮고 회수된 유물들도 보존처리과정 중 추가적인 손상이 우려된다. 출토복식을 박물관 환경에 장기간 보존하여 문화적, 학술적 자료로 활용하기 위해서는

각 유물의 손상 정도에 따라 적합한 보존처리가 필수적으로 수행되어야 하며 이를 위해서는 유물에 대해 섬유의 종류나 오염의 성질, 사용된 염료의 특성 등에 대한 과학적인 분석이 선행되어야 한다. 이러한 접근은 최소한의 보존처리 과정을 실시하여 최대한의 처리효과를 얻으므로써 출토 유물에 추가적인 손상을 방지하는데 필수적으로 필요하다. 이와 같은 취지 하에서 본 연구는 2002년도 서울 마포에서 발굴된 밀창군의 묘 출토복식 중 훈상 유물에 대하여

본 연구는 2001년도 인천대학교 학술연구비 조성에 의하여 수행되었음.

† 교신저자 E-mail : cssong@incheon.ac.kr

첫째, KS K 0251법을 응용하여 클로로포름과 물을 이용한 섬유외 물질의 추출을 실시하여 지용성 오염과 친수성 오염의 함유비율을 정량적으로 조사하여 이를 바탕으로 효율적인 세탁방법을 제시하고 둘째, 혼상 걸감으로부터 염료성분을 추출한 후 추출물을 GC-MS로 분석하고 그 결과를 연구자의 선행연구에서 밝혀진 alizarin 표준색소와 꼭두서니 추출염료의 모의 변질실험의 결과와 비교하여 유물에 사용된 염료의 판정 가능성을 살펴보는 데 그 목적을 둔다.

II. 이론적 배경

1. 오염의 분석

출토유물에 실시하는 각종 분석 중 섬유의 종류는 현미경분석이나 간단한 용해실험을 통해 비교적 쉽게 감별할 수 있다. 반면, 오염의 종류나 성질에 대해서는 이화학적 분석을 통해서만 가능한데, 대개의 경우 출토복식은 화학적으로 여러 가지 구조를 갖는 물질들이 복합적으로 오염되어 있으며 이것들이 오랜 매장기간 동안 토양 등의 생화학적 부패작용에 의해 변질되었기 때문에 개개의 오염 종류를 판정한다는 것은 실제로 불가능하다. 그러나, 오염의 성질을 판정하고자 하는 궁극적인 목적이 각 출토복식에 적합한 세탁방법을 선정하여 보다 효율적인 보존처리를 하는데 있다면 출토복식의 오염의 성질을 물에 용해되는 친수성 오염과 용제에 의해 용해되는 지용성 오염의 두 가지 측면에서 분석할 수 있다.

KS K 0251법¹⁾은 속스래 추출기로 시험편의 비섬유질을 클로로포름, 알코올, 물로 순차적으로 추출하고, 효소액, 0.1N 염산용액으로 다시 추출하여 시료의 각 단계별 오븐건조 무게를 토대로 시험편에 포함된 비섬유질을 계통적으로 정량분석하는 방법이다. 이 때 클로로포름을 이용한 섬유외 물질 추출은 기존에 사용되고 있는 복식유물의 건식세탁방법과

유사한 효과를 지니며 섬유외 성분 중 지용성 물질의 용매역할을 한다. 반면, 물을 이용한 섬유외 물질의 추출은 습식세탁방법과 유사한 효과를 지니며 친수성 물질의 용매역할을 하므로 출토유물에 두 가지 추출법을 시행할 경우 섬유에 포함된 지용성 오염과 친수성 오염의 양은 정량적으로 파악할 수 있다.

2. 염료의 분석

각종 보존처리 과정에 대한 출토복식의 염색견뢰도를 파악하기 위해서는 우선 유물에 사용된 염료의 종류와 그 특성을 알아야 하는데 대개의 복식유물은 관속에서의 부패작용과 더불어 발굴과정에서 갑작스럽게 접하게 되는 일광 노출에 의해 심하게 변색 혹은 퇴색되는 경향이 있기 때문에 염료의 종류는 물론, 유물 고유의 색상을 판별하기도 매우 어렵다. 현재 우리나라에서 발굴되고 있는 출토복식은 대부분이 합성염료가 사용되기 이전 것들로서 여러 종류의 식물성 염재를 사용한 천연 염직물들이다. 천연 염료는 매염제를 사용한다고 하더라도 일반적으로 합성염료에 비해 염색견뢰도가 떨어지므로 실사 고유색을 다소 지니고 있던 출토복식의 경우에도 보존처리 과정 중 겪게 되는 세탁이나 건조, 거품 등의 처리 중 유물의 고유색을 상실하는 경우가 많다.

외관상의 변색이나 퇴색은 사용된 염료의 화학구조상의 변질(degradation)에 의한 것으로써 이와 같은 현상은 이화학분야에서 활용되고 있는 고도의 기기 분석방법을 도입하고 유물의 분석결과를 직질한 대조구 표준시료의 분석결과와 비교함으로써 가능해진다.^{2,3)} 그런데 출토유물에 잔존해 있는 염료 혹은 색소는 장기간에 걸친 매장과 발굴에 따른 급격한 환경변화에 의해 화학적으로 산화 변질된 것은 물론 탄닌 등 토양 유기산으로 인해 누렇게 착색⁴⁾될 수도 있기 때문에 상대적으로 'fresh'하여 아직 화학적으로 변질되지 않은 표준색소와의 대등한 비교가 어렵다.

- 1) 한국원사직물시험연구소, *섬유시험방법* (한국원사직물시험연구소), p. 29.
- 2) B.V. Kharbade and O.P. Agrawal, "Identification of Natural Red Dyes in Old Indian Textiles: Evaluation of Thin-layer Chromatographic Systems," *Journal of Chromatography* Vol. 347 (1985), p. 450.
- 3) Jan Wouters, "High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles," *Studies in Conservation* Vol. 30 (1985), pp. 119-120.
- 4) Penelope Walton and George Taylor, "The Characterisation of Dyes in Textiles from Archaeological Excavations," *Chromatography and Analysis* Vol. June (1991), p. 5.

따라서 사용된 염료를 판정하기 위해서는 과거에 사용되었던 천연염료들 각각에 대해 그것이 산화변질 되었을 때 일어날 수 있는 화학적 변화와 변화의 생성물(degradation product)을 조사하여 이를 출토유물의 추출물과 비교하여야 한다.⁵⁾ 그러나, 고유의 색상이 남아 있지 않은 출토유물의 경우 단일의 표준염료를 선정하기 어려우며 과거에 사용되었던 수십종의 천연염제 모두를 대상으로 실험을 해야만 하기 때문에 막대한 시간이 소요됨은 물론 염료별로 면밀한 실험을 하기도 어려워진다.⁶⁾ 따라서 심하게 퇴색된 출토유물의 염료 판정은 이에 앞서 각 천연염료를 출토유물과 유사한 모의환경에 노출시킨 후 인위적으로 산화변질을 유도하여 염료별로 화학적 변질에 대한 데이터베이스를 구축하는 것이 필요하다.

위와 유사한 접근법을 이용하여 연구자는 선행연구에서 꼭두서니의 주색소성분인 alizarin 표준색소와 꼭두서니 뿌리로부터 추출한 염료를 H₂O₂와 혼합한 후 자외선(360nm)을 8주간 조사하여 염료의 화학적 변질을 유도하고 그 변화경로와 변화의 산물을 가스 크로마토그래피 질량분석(이하 GC-MS로 칭함)으로 조사한 바 있다.⁷⁾ 이와 같은 실험조건은 토양의 미생물들이 생리활동의 결과로 peroxidase류의 효소를 생성하고 이것이 alizarin과 같은 anthraquinone계 염료를 분해한다는 이론⁸⁾에 기초를 둔 것으로서, 직접적으로 효소를 사용하는 대신 효소로부터 배출되는 peroxidase와 유사한 조건의 H₂O₂를 사용하고 자

외선으로 화학반응을 유도하여^{9,10)} 염료의 분해를 인위적으로 일으키는 것이다. 연구의 결과 phthalic anhydride와 dimethyl phthalate, 2,4-di-tert-butylphenol이 변화 산물로서 생산되고 아울러 소량의 benzoic acid도 검출됨을 확인하였으며(그림 1), 이들 변화산물의 양이 증가함에 따라 alizarin의 양은 감소한다는 사실도 밝혀졌다.¹¹⁾

출토유물의 염료판정을 위해서는 위와 같은 접근법을 이용해 수많은 천연염제를 분석하고 그 결과를 누적하여야 하겠으나 천연염제의 GC-MS 분석은 물론 출토유물로부터 염료성분을 추출하는 것도 많은 시행착오를 거쳐야 하는 방대한 작업이므로 본 연구에서는 그 기초 단계로서 마포 밀창군 훈상의 유물에 대해 이미 밝혀진 꼭두서니의 GC-MS 결과를 도입하여 출토복식의 염료판정의 가능성 여부를 타진해 보았다.

밀창군은 선조의 7남인 인성군의 후손으로서 생존 연대는 1677~1746년이며 밀창군의 묘는 2002년도에 상암동 월드컵 경기장과 아파트 건설을 위해 분묘를 이장하며 발굴되었다. 발굴 당시 관 속의 상태는 비교적 양호하였으며 발굴시기가 겨울이었으므로 당시 출토물은 거의 동결상태로 보존되어 있었다.^{12,13)} 관속에서는 시신에게 입혀진 수의 외에 수벌의 보공의가 출토되었는데 그 중 주름진 양상이나 치마의 찻수가 훈상으로 확실시 되는 복식이 발견되었다.¹⁴⁾ 훈상은 조선시대 왕이나 왕비 및 왕손의 제

5) Cheunsoon Ahn and S. Kay Obendorf, "Toward the Study of Dyes in Archaeological Textiles: Analysis of Alizarin and its Degradation Products," *Textile Research Journal* (2003, in review).

6) B.V. Kharbade and O.P. Agrawal, "Analysis of Natural Dyes in Indian Historic Textiles," *Studies in Conservation* Vol. 33 (1988), pp. 1-4

7) Cheunsoon Ahn and S. Kay Obendorf, *Op. cit.*

8) Anna Jarosz-Wilkolazka, Janina Kochmanska-Rdest, Elzbieta Malarczyk, Wladyslaw Wardas, and Andrez Leonowicz, "Fungi and Their Ability to Decolorize Azo and Anthraquinonic Dyes," *Enzyme Microb. Technol.* Vol. 30 (2002), p. 566.

9) Gian M. Colonna, Tullio Caronna, and Bruno Marcandalli, "Oxidative Degradation of Dyes by Ultraviolet Radiation in the Presence of Hydrogen Peroxide," *Dyes and Pigments* Vol. 41 (1999), pp. 211-220.

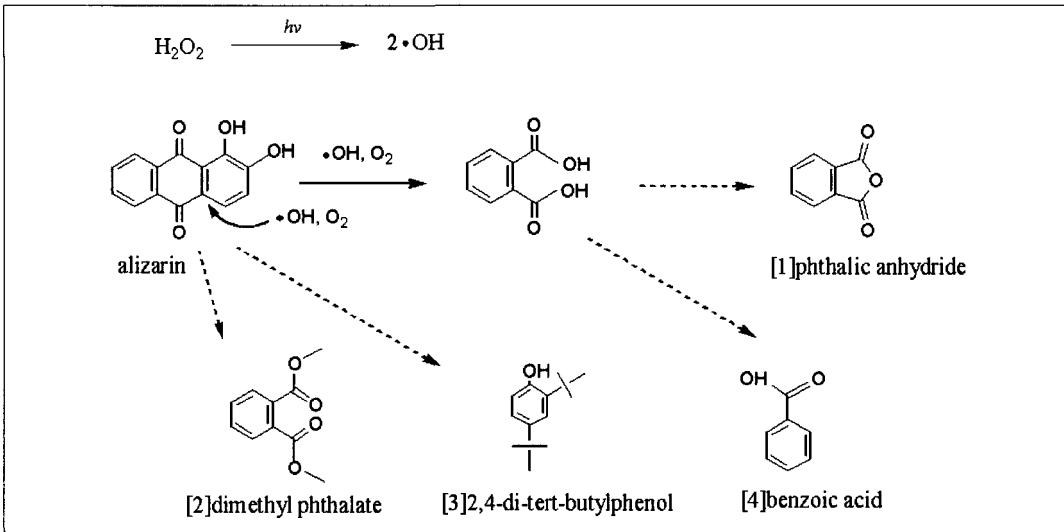
10) Guangming Liu, Taixing Wu, and Jincai Zhao, "Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 8. Irreversible Degradation of Alizarin Red under Visible Light Radiation in Air-Equilibrated Aqueous TiO₂ Dispersions," *Environ. Sci. Technol.* Vol. 33 (1999), pp. 2081-2087.

11) Cheunsoon Ahn & S. Kay Obendorf, *Op. cit.*

12) 박성실, 개인면담.

13) 채옥자, "출토복식유물에 대한 훈증처리의 효과와 보존에 미치는 영향" (단국대학교 전통의상학과 대학원 석사학위논문, 2003), p. 30.

14) 박성실, 개인면담.



〈그림 1〉 쪽두서니의 주색소 성분인 alizarin의 변질경로와 GC-MS 분석으로 확인된 변질 생성물[1]~[4]¹⁵⁾.

레복 중 일부로서 현의혼상이라 하여 검은 저고리와 같이 입는 붉은 치마를 말하며 주로 7폭 치마로서 전폭에 걸쳐 가는 주름이 수없이 심어져 있다.¹⁶⁾ 밀창군 묘에서 발굴된 치마는 그 형태와 묘주의 신분으로 미루어 혼상이 분명하며 현재 유물은 검붉은 끼가 도는 진한 밤색을 띠고 있다.

III. 연구방법

1. 시료 및 재료

1) 시료

밀창군 묘 혼상 결감의 변과 조끼허리의 시점 부분으로부터 각각 약 2cm×10cm 크기의 시료를 채취하였다. 조끼허리는 흰색이지만 오염으로 인해 약간 누렇게 바래 있었다. 두 시료는 모두 견섬유로 이루어져 있었으며 혼상 결감은 사조직, 조끼허리는 평직으로 짜여져 있었다.

2) 재료

클로로포름과 염산(36.5~38.0%)은 EM Science,

메탄올(HPLC급)은 Mallinkrodt Baker의 것을 사용하였다. GC-MS 분석을 위한 시료는 유리섬유가 강화된 0.45 μm syringe filter (Alltech, Deerfield, IL)를 사용하여 여과하였다.

2. 실험방법

1) 섬유외 성분의 추출

시료를 110℃의 오븐에서 1시간 이상 건조시켜 무게를 측정하였다. 이 시료를 속스레 추출기에서 클로로포름을 용매로 2시간 추출하고 용매추출 후의 오븐건조 무게를 측정하였다. 시료를 다시 증류수로 8시간 추출하고 증류수 추출 후의 오븐건조 무게를 측정한 후 아래 식에 의해 클로로포름과 물 추출에 의한 비섬유질의 양을 산출하였다.¹⁷⁾

$$\text{클로로포름 추출분 (\%)} = \frac{O-S}{O} \times 100$$

$$\text{물 추출분 (\%)} = \frac{S-W}{O} \times 100$$

여기서 O : 처음 시료의 오븐 건조 무게

15) Cheunsoon Ahn & S. Kay Obendorf, *Op. cit.*

16) 고복남, *한국전통복식사연구* (서울: 일호각, 1986), pp. 204.

17) 한국원사직물시험연구소, *섬유제품시험법* (한국원사직물시험연구소), p. 29.

S : 클로로포름 추출 후의 시료의 오븐 건조 무게
 W : 물 추출 후의 시료의 오븐 건조 무게

2) 염료 판정을 위한 추출

염료판정은 붉은색으로 추정되는 혼상 걸감만 실시하였다. 직물시료로부터 색소물질을 추출하는 방법은 기본적으로 Kharbade & Agrawal¹⁸⁾의 방법에 준하였다. 소량(약 0.01g)의 혼상시료와 10% HCl 5ml를 넣은 시험관을 끓는 물에서 5~10분간 증탕한 후 용액을 완전히 가열증발시키고 잔류물을 소량의 메탄올로 취해 syringe filter로 여과한 것을 GC-MS 시료로 이용하였다.

3) GS-MS 분석

Hewlett-Packard 6890 Plus Series Gas Chromatograph에 Agilent Technologies 5973N Mass Selective Detector system (GC-MSD)이 장착된 기기를 이용하였으며 분석조건은 다음과 같다. Front inlet은 splitless mode로 하고 초기온도는 250°C로 하였다. 성분분리는 Hewlett Packard 190915-433 capillary column (30m × 250µm i.d., 굵기 0.25µm)을 이용하였는데 column flow를 1.3ml, 분리온도는 50~350°C로 하였다. 질량분석기의 초기온도는 310°C였으며 스캔범위는 80~250m/z로 하였다. 표준염료와 추출액의 물질 성분은 시료의 GC-MS 분석의 결과 얻은 주요 peak의 질량 스펙트럼과 GC-MSD library database¹⁹⁾에서 제공하는 표준 질량 스펙트럼을 비교하여 확인하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 오염 추출물 분석

클로로포름과 증류수 추출 후 미섬유질의 정량분석 결과는 <표 1>과 같다. 혼상 걸감과 조끼허리 모두 증류수 단계가 클로로포름 단계보다 더 많은 섬유 물질이 추출되었다. 본 연구에서 도입한 두 단

계 추출만을 고려할 때 조끼허리의 경우는 증류수가 클로로포름 단계보다 7배 이상, 걸감의 경우는 2배 이상의 섬유 물질이 추출되었으며 이로써 혼상 유물에는 수용성 오염이 지용성 오염보다 많은 양이 포함되어 있었던 것으로 판단되었다. 또한, 클로로포름과 증류수 추출에 의한 총 섬유 성분은 혼상 걸감은 2.78%, 어깨대는 17.78%로서 걸감보다 조끼허리로부터 더 많은 섬유 성분이 추출되었는데, 이는 평직으로 조밀하게 짜여진 조끼허리가 사조직으로 짜여진 걸감보다 오염의 가능성이 더 많은 것을 나타내는 것으로 추측된다. 클로로포름과 증류수 추출분의 비교를 통해 혼상 유물은 용제를 이용한 건식세탁보다는 물을 이용한 습식세탁이 효과적일 것으로 사료되며 특히 조끼허리의 흰 견직물 부위는 물세탁으로 상당량의 오염을 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 색소 추출물 분석

혼상 걸감 시료에 대한 가스 크로마토그램 결과면적백분율(area %)이 가장 두드러진 몇 개의 peak가 확인되었다(그림 2). 그 중 면적백분율, 즉 검출량이 가장 높은 것은 retention time(r.t.) 6.36분에서 검출된 물질의 피크였는데 이 물질은 GC-MS 분석으로부터 얻은 질량 스펙트럼의 이온 분열양상이 dimethyl phthalate의 그것과 유사하였으며²⁰⁾ 이 스펙트럼을 GC-MSD library database²¹⁾에서 제공하는 표준 스펙트럼과 비교한 결과 dimethyl phthalate임을 확인할 수 있었다(표 2). 이 물질의 검출량은 검출된 모든 피크의 면적 중 24.12%를 차지하였다. 마찬가지로 방법으로 r.t. 6.64분에서 검출된 물질의 피크는 2,4-di-tert-butylphenol을 나타냄을 확인하였는데 이 물질과 위의 dimethyl phthalate는 선행연구²²⁾에서 alizarin 표준색소와 꼭두서니에 화학적 변질을 유도하여 얻은 변질 생성물과 동일하다. 그 외 r.t. 8.51분과 9.23분에 검출된 물질은 GC-MS 분석의 질량 스펙트럼과 lib-

18) B.V. Kharbade and O.P. Agrawal, *Op. cit.*, p. 450.

19) Agilent Technologies, National Institute of Standards and Technology 98 Mass Spectral Libraries, NIST 98, Rev. D.02.00 (2000).

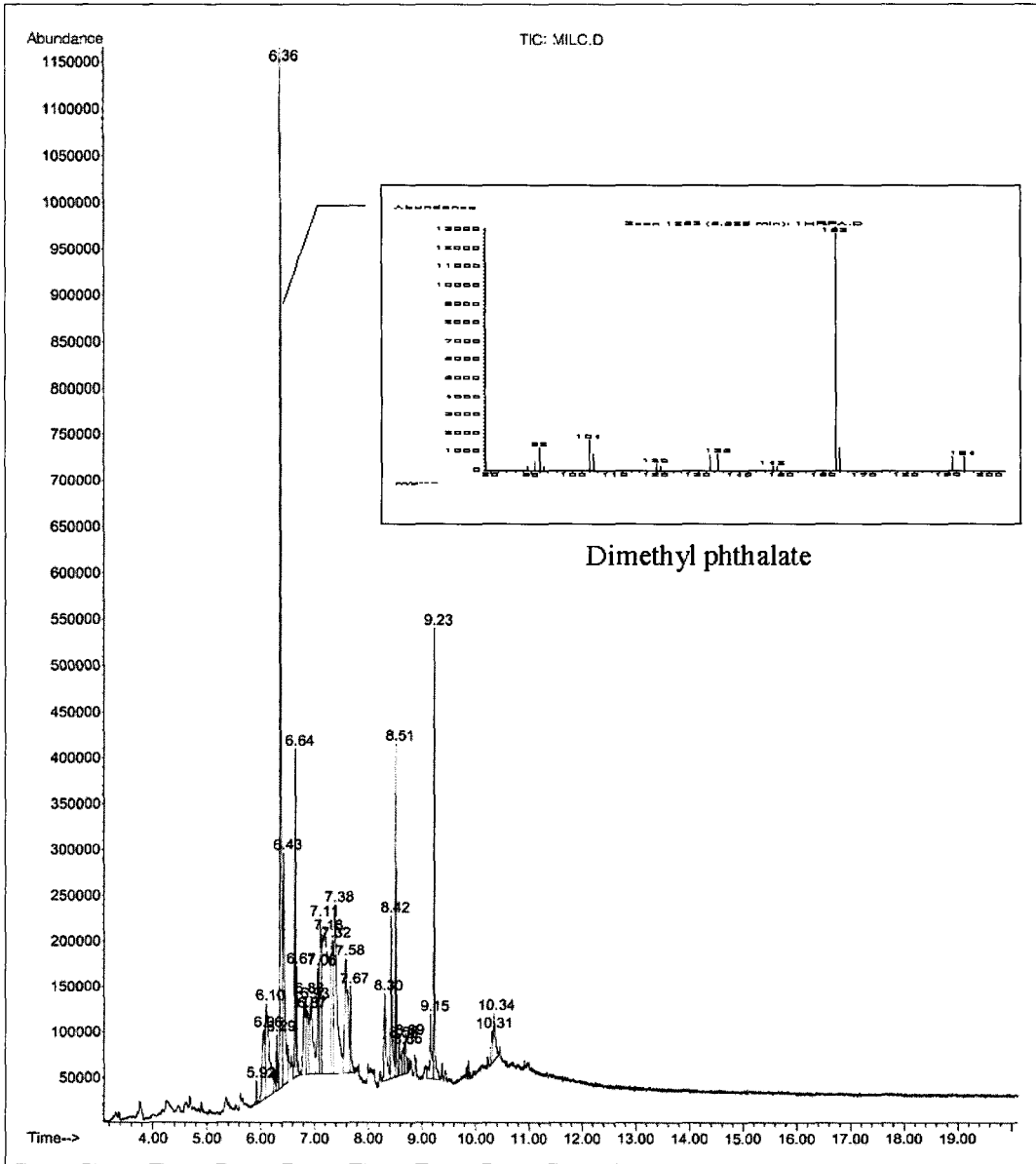
20) Fred McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra* (University Science Books).

21) Agilent Technologies, *Op. cit.*

22) Cheunsoon Ahn & S. Kay Obendorf, *Op. cit.*

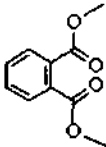
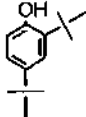
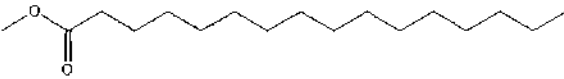
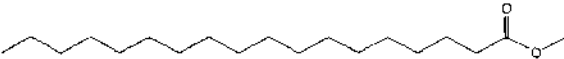
〈표 1〉 섬유외 성분의 단계별 추출량

시료	추출용제	클로로포름		증류수		합계	
		질량(g)	%	질량(g)	%	질량(g)	%
훈상 걸감		1×10^{-4}	0.93	2×10^{-4}	1.85	3×10^{-4}	2.78
훈상 조끼려리		1×10^{-4}	2.22	7×10^{-4}	15.56	8×10^{-4}	17.78



〈그림 2〉 훈상 걸감의 GC 크로마토그램과 Dimethyl Phthalate의 질량스펙트럼 결과.

〈표 2〉 혼상 추출물에 대한 GC-MS 데이터베이스의 성분 판정

Retention time	Assigned Product		Area (%)
	Structure	Formula	
6.36	 Dimethyl phthalate	$C_{10}H_{10}O_4$	24.12
6.64	 2,4-di-tert-butylphenol	$C_{14}H_{22}O$	3.54
8.51	 Hexadecanoic acid, methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$	3.18
9.23	 Octadecanoic acid methyl ester	$C_{19}H_{38}O_2$	4.70

rary database의 표준 질량 스펙트럼과의 비교 결과 각각 hexadecanoic acid, methyl ester와 octadecanoic acid methyl ester로 확인되었다. 그러나 이 두 물질과 꼭두서니 염료와의 직접적인 연관성을 찾기는 어려우며 색소추출 과정 중 혼상 조각으로부터 추출된 오염 물질이거나 추출물이 실험과정 중 사용한 매탄올과 작용하여 추가적으로 생성된 물질일 것으로 추측된다.

출토유물의 염료판정을 목적으로 하지는 않았지

만 Grosjean et al.²³⁾은 alizarin이 오존에 의해 화학적으로 변질되는 양상을 실험적으로 조사한 결과 phthalic acid나 phthalic anhydride와 같은 phthalate류, 그리고 소량의 benzoic acid가 생성됨을 GC-MS로 확인하였다. Liu et al.²⁴⁾도 TiO_2 촉매 하에서 alizarin의 가시광선에 의한 광변화를 GC-MS로 관찰한 결과 phthalic acid가 생성됨을 관찰하였다. 이와 유사하게 Fabbri et al.²⁵⁾은 붉은색 계열이며 화학적으로 모두 anthraquinone계 색소인 alizarin과 quinizarin, purpurin

- 23) Daniel Grojean, Paul M. Whitmore, C. Pamela De Moor, Glen R. Cass, and James R. Druzik, "Fading of Alizarin and Related Artists' Pigments by Atmospheric Ozone: Reaction Products and Mechanisms," *Environmental Science & Technology* Vol. 21(1987), pp. 635-643.
- 24) Guangming Liu, Taixing Wu, and Jincai Zhao, *Op. cit.* pp. 2081-2087.
- 25) D. Fabbri, G. Chiavari, and H. Ling, "Analysis of Anthraquinoid and Indigoid Dyes Used in Ancient Artistic Works by Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation in the Presence of Tetramethylammonium Hydroxide," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* Vol. 56 (2000), pp. 167-178.

등을 염색물 상에서 구분하기 위해 고온상의 가수분해와 메틸화(thermally assisted hydrolysis and methylation)를 이용한 GC-MS로 분석한 결과 위의 세 염료가 모두 dimethyl phthalate와 benzoic acid methyl ester로 변질됨을 보고하였다. 위의 연구에서 검출된 alizarin의 변화산물은 모두 연구자의 선행연구²⁶⁾의 결과와 일치하며 밀창균 묘의 혼상 추출물과도 일치한다.

반면, Grojean et al.은 alizarin 외 다른 천연염료들이 오존에 의해 퇴색하는 양상을 조사하였는데 울금의 주색소성분인 curcumin은 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde와 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid로,²⁷⁾ 인디고의 주색소성분인 indigotin은 isatin과 isatoic anhydride로²⁸⁾ 변질된다고 보고하고 있다. Grojean et al.의 결과는 화학적으로 같은 계열의 염료는 같은 변화 생성물로 변질되는 반면, 화학적으로 다른 계열의 염료들은 변화의 생성물이 서로 다르다는 것을 시사한다. 따라서, 쪽두서니와 같이 anthraquinone계에 속하는 천연염료들은 연구자의 선행연구의 결과와 위 문헌들에서 밝혀진 바와 같은 phthalate류나 benzoic acid류 등으로 변질된 것으로 예상되며, 이것으로서 화학적으로 변질된 염료의 분석을 토대로 anthraquinone계 염료로 염색한 출토유물과 타 계열 염료로 염색한 출토유물과의 구별이 가능할 것^{29,30)}으로 유추할 수 있다.

쪽두서니 외에 붉은색을 나타내는 천연염재에는 대표적으로 홍화, 소방목, 코치닐, 커미즈(kermes) 등이 있으며 이들의 화학적 구조는 <표 3>과 같다. 이 중 조선시대에 사용된 것들은 홍화, 소목, 쪽두서니로 모두 홍(紅)색의 계열로 불린 것으로 알려져 있다.³¹⁾ 홍색은 조선시대에 그것을 금제하는 엄격한 국법에도 불구하고 매우 널리 사용되었는데 염색재료에 따라 다양한 이름으로 불렸으며 특히 쪽두서니를 이용한 홍색은 천홍(茜紅)으로 불렸다고 한다.³²⁾ 여기서 코치닐과 커미즈는 주색소성분이 쪽두서니와 같은 anthraquinone계인 염료이나 조선시대에 많이 사용되었던 홍화와 소목은 flavonoid류로서 쪽두서니와는 화학적으로 다른 색소계열에 속한다(표 3).³³⁻³⁶⁾ 따라서 홍화와 소목은 화학적 변질 산물이 쪽두서니와 다를 것으로 예상되며 이로써 심하게 퇴색된 출토유물의 색소 추출분석에 있어서 적어도 홍화나 소목으로 염색된 유물은 쪽두서니로 염색된 유물과 구별될 것으로 예상된다. 추론의 결과 혼상에서 추출한 색소성분은 쪽두서니의 색소인 alizarin 표준색소와 마찬가지로 dimethyl phthalate와 2,4-di-tert-butylphenol 등으로 변질된 것으로 보아 쪽두서니와 같은 anthraquinone계 염료일 것으로 판단되며, anthraquinone계 염료 중 조선시대에 사용된 것은 쪽두서니이므로 혼상에 사용된 천연염재는 쪽두서니일 가능성이 높다고 본다.

26) Cheunsoon Ahn & S. Kay Obendorf, *Op. cit.*

27) Daniel Grosjean, Paul M. Whitmore, C. Pamela De Moor, Glen R. Cass, and James R. Druzik, "Ozone Fading of Organic Colorants: Products and Mechanism of the Reaction of Ozone with Curcumin," *Environmental Science & Technology* Vol. 22 (1981), pp. 1357-1361.

28) Daniel Grosjean, Paul M. Whitmore, C. Pamela De Moor, Glen R. Cass, and James R. Druzik, "Ozone Fading of Natural Organic Colorants: Mechanisms and Products of the Reaction of Ozone with Indigoes," *Environmental Science & Technology* Vol. 22 (1982), pp. 292-298.

29) Daniel Grosjean, Paul M. Whitmore, C. Pamela De Moor, Glen R. Cass, and James R. Druzik, *Op. cit.*

30) *Ibid.*

31) 박명희, "본초강목에 나타난 염료식물의 염색성 연구" (성신여자대학교 산업대학원 석사학위논문, 1988), p. 12.

32) 김민희, "전통복식에 나타난 홍색과 홍화에 의한 전통염색법에 관한 연구" (영남대학교 대학원 석사학위논문, 1989), p. 13.

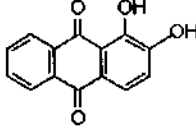
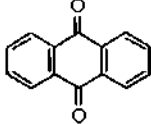
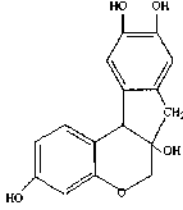
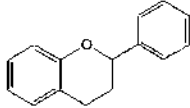
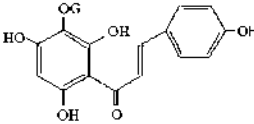
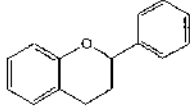
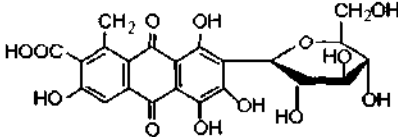
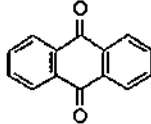
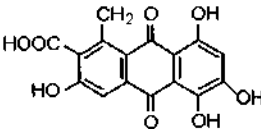
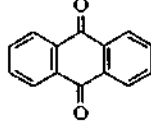
33) 성균관대학교 천연염료연구실, 천연염색의 이론과 실제, 천연염색 공개강좌 (1999 7월 2일-10일), pp. 5-6.

34) R. H. Thomson, *Naturally occurring quinones* (London: Butterworths Scientific Publications, 1957), p. 162.

35) Mars, Incorporated. Chocolate Information Center, Flavonoids explained; available from World Wide Web @http://www.chocolateinfo.com/sr/sr_article_13.jsp.

36) 조경래, 천연염료의 분류, 화학구조에 의한 분류; available from World Wide, Web@<http://lotus.pwu.ac.kr/~rose/chemistry.htm>.

〈표 3〉 붉은 색 계열 천연염제의 화학구조.

염색식물	색소명	색소의 화학구조	색소 계열
꼭두서니	Alizarin		 Anthraquinone
소복	Brazilin		 Flavonoid
홍화	Carthamin		 Flavonoid
코치닐	Carminic acid		 Anthraquinone
커미즈	Kermesic acid		 Anthraquinone

V. 결 론

본 연구는 2002년도 서울 마포에서 발굴된 밀장군의 묘 출토복식 중 훈상 유물에 대하여 KS K0251법을 응용한 섬유외 물질 추출을 실시해 적절한 세탁방법을 제시하고, 선행연구에서 밝혀진 꼭두서니의 화학적 변질 경로와 변화산물에 대한 분석법을 붉은색으로 추정되는 훈상의 염료 관정에 응용하는데 그 목적을 두었다. 본 연구의 결과 훈상의 조끼허리는 증류수 추출이 물로로포름 추출보다 7배 이상

의 섬유외 성분이 추출되고 걸감으로부터도 증류수 추출로 2배 이상의 섬유외 성분이 추출되었으므로 훈상 유물은 용제를 이용한 건식세탁보다는 물을 이용한 습식세탁이 효과적일 것으로 사료되며 특히 조끼허리의 흰 건직물 부위는 물세탁으로 상당량의 오염을 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 오염 제거를 보다 효과적으로 하고 동시에 유물의 손상을 최대한 방지하기 위해서는 세탁 온도나 세제의 사용 여부 등 구체적으로 어떤 습식세탁 방법을 적용하는 것이 좋은지에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것

으로 본다.

훈상 결합유물에 대한 가스 크로마토그래피 분석 결과 demethyl phthalate가 가장 높은 검출량을 보였는데 이 물질은 선행연구에서 alizarin 표준색소와 꼭두서니의 화학적 변질을 유도하여 얻은 변질 생성물과 동일하며 타 문헌에서 밝혀진 오존에 의한 alizarin의 변질 생성물과도 일치한다. 그러므로 훈상으로부터 추출된 dimethyl phthalate는 꼭두서니의 변질 생성물일 것으로 추측되며 이에 따라 훈상 결합에 사용된 염료는 꼭두서니일 가능성이 높은 것으로 판단된다. 하지만 앞서 언급한 바와 같이 퇴색이 심하여 고유색의 판별이 불가능한 출토유물에 있어서 사용된 염료를 판정한다는 것은 매우 어려우며 일단 당시에 사용되었던 모든 염료들에 대한 화학적 변질 산물의 데이터베이스를 구축하는 것이 필수적이다. 그런 측면에서 꼭두서니만을 대상으로 표준색소의 분석과 유물의 추출분석의 결과를 비교한 본 논문은 색소판정의 관점에서 매우 한계가 많이 있다고 하겠다. 그러나 본 연구는 데이터베이스 구축의 이전단계로서 현재까지 진행된 꼭두서니의 분석결과를 활용하여 출토 복식유물의 색소판정의 가능성을 타진한 것으로서 향후 보다 방대한 데이터베이스가 구축된 후 이를 효율적으로 활용하는데 자침이 될 것으로 본다. 차후의 과제는 이와 같은 데이터 베이스 구축을 위한 학계 공동의 노력이라고 하겠다.

참고문헌

- 고복자 (1986). *한국전통복식사연구*. 서울: 일조각.
- 김민희 (1989). "전통복식에 나타난 홍색과 홍화에 의한 전통염색법에 관한 연구." 영남대학교 대학원 석사학위논문.
- 박명희 (1988). "본초강목에 나타난 염료식물의 염색성 연구." 성신여자대학교 산업대학원 석사학위논문.
- 박성실. 개인면담.
- 성균관대학교 천연염료연구실 (1999). 천연염색의 이론과 실제. 천연염색 공개강좌 1999년 7월 2일 -10일.
- 안춘순, 조한국 (1998). "파주 금릉리 출토복식의 섬유 성분 연구." *한국의류학회지* 22권 6호.
- 조경래 (1991). *염색이론과 실험*. 서울: 형설출판사.
- 채옥자 (2003). "출토복식유물에 대한 훈증처리의 효과와 보존에 미치는 영향." 단국대학교 전통의상학과 대학원 석사학위논문.
- 한국원사직물시험연구소. *섬유시험방법*. 서울: 한국원사직물시험연구소.
- 조경래. 천연염료의 분류, 화학구조에 의한 분류; available from World Wide Web @<http://lotus.pwu.ac.kr/~rosch/chemistry.htm>.
- Agilent Technologies (2000). *National Institute of Standards and Technology 98 Mass Spectral Libraries*. NIST 98, Rev. D.02.00.
- Ahn, Cheunsoon, and Obendorf, S. Kay (2003, in review). "Toward the Study of Dyes in Archaeological Textiles: Analysis of Alizarin and its Degradation Products." *Textile Research Journal*.
- Colonna, Gian M., Caronna, Tullio, and Marcandalli, Bruno (1999). "Oxidative Degradation of Dyes by Ultraviolet Radiation in the Presence of Hydrogen Peroxide." *Dyes and Pigments* Vol. 41.
- Fabbri, D., Chiavari, G., and Ling, H. (2000). "Analysis of Anthraquinoid and Indigoid Dyes Used in Ancient Artistic Works by Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation in the Presence of Tetramethylammonium Hydroxide." *J. Anal. Appl. Pyrolysis* Vol. 56.
- Grosjean, Danicl, Whitmore, Paul M., De Moor, C. Pamela, Cass, Glen R., and Druzik, James R. (1987). "Fading of Alizarin and Related Artists' Pigments by Atmospheric Ozone: Reaction Products and Mechanisms." *Environmental Science & Technology* Vol. 21 No. 7.
- Grosjean, Daniel, Whitmore, Paul M., De Moor, C. Pamela, Cass, Glen R., and Druzik, James, R. (19881). "Ozone Fading of Organic Colorants: Products and Mechanism of the Reaction of Ozone with Curcumin." *Environmental Science & Technology* Vol. 22.
- Grosjean, Daniel, Whitmore, Paul M., De Moor, C. Pamela, Cass, Glen R., and Druzik, James R. (19882). "Ozone Fading of Natural Organic Colo-

- rants: Mechanisms and products of the reaction of ozone with indigoes." *Environmental Science & Technology* Vol. 22.
- Jarosz-Wilkolazka, Anna, Kochmanska-Rdest, Janina, Malarczyk, Elzbieta, Wardas, Wladyslaw, and Leonowicz, Andrez (2002). "Fungi and Their Ability to Decolourize Azo and Anthraquinonic Dyes." *Enzyme and Microbial Technology* Vol. 30.
- Kharbade, B.V., and Agrawal, O.P. (1985). "Identification of Natural Red Dyes in Old Indian Textiles: Evaluation of Thin-layer Chromatographic Systems." *Journal of Chromatography* Vol. 347.
- Liu, Guangming, Wu, Taixing, and Zhao, Jincal (1999). "Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 8. Irreversible Degradation of Alizarin Red under Visible Light Radiation in Air-Equilibrated Aqueous TiO₂ Dispersions." *Environmental Science & Technology* Vol. 33.
- McLafferty, Fred. *Interpretation of Mass Spectra*. University Science Books.
- Thomson, R. H. (1957). *Naturally occurring quinones*. London: Butterworths Scientific Publications.
- Walton, Penelope, and Taylor, George (1991). "The Characterisation of Dyes in Textiles from Archaeological Excavations." *Chromatography and Analysis* Vol. June.
- Wouters, Jan (1985). "High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles." *Studies in Conservation* Vol. 30.
- Mars, Incorporated. Chocolate Information Center, Flavonoids explained; available from World Wide Web @http://www.chocolateinfo.com/sr/sr_article_13.jsp.