복식문화연구
The Research Journal of the Costume Culture
제 12 권 제 4 호, (2004. 8), pp.579~590

꼭두서니 추출염료에 대한 TLC와 GC-MS 분석법의 비교 연구

안 춘 순† · S. Kay Obendorf*
인천대학교 패션산업학과, Cornell University*

Comparison of TLC and GC-MS Method in the Analysis of Dye Extracted from Madder Plant

Cheunsoon Ahn† and S. Kay Obendorf*
Dept. of Fashion and Industry, University of Incheon
Dept. of Textiles and Apparel, Cornell University*
(2004. 4. 14. 접수 : 2004. 8. 6. 채택)

Abstract

This research was aimed to investigate and compare the effectiveness of TLC and GC-MS methods in the analysis of chromophoric substances extracted from madder plant. Alizarin and purpurin 0.3% solution were used as comparative standards; madder extraction was prepared by heating the solution of powdered madder at 80℃, pH 1.5, for 90 min. Best elution solvent for TLC in silica gel plate was toluene:ethyl acetate=9:1, which resulted in red and yellow spots from madder extraction each of which showed R_f values 0.32~0.43 and 0.07~0.11. Although the red spot in particular exhibited similar characteristics as standard purpurin in color, shape, and R_f values, the result was inconsistent throughout different TLC trials. GC-MS analysis showed only small amount of alizarin and no purpurin in the madder extraction. Other chromophoric substance such as 2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-, anthralin, and danthron were also detected in small amounts. The result indicated that TLC was less sensitive to detecting and identifying the natural dyestuff which is generally constituted with a number of similar but chemically different chromophoric substances.

Key words: 꼭두서니(madder), 박층 크로마토그라피(TLC), 가스 크로마토그라피 질량분석(GC-MS), 알리자린(alizarin), 색소(chromophore).

Ⅰ. 서 언

대부분의 출토복식 유물은 오랜 기간에 걸친 관속에서의 부패작용과 발굴과정에서의 일광 노출에 의해 심하게 변색 혹은 퇴색되는 경향이 있다. 이로 인해 복식에 사용된 염료의 종류는 물론, 유물의 고유 색상을 판별하기도 매우 어려운데 이는 유물을 보존처리하고 장기간 보관, 전시하는데 큰 어려움을 안겨 준다. 외관상의 변색이나 퇴색은 사용된 염료의 화학구조상의 변질(degradation)에 의한 것으로써 이화학분야의 기기분석방법을 도입하여 유물을 분석하고 그 결과를 대조구 표준시료의 분석결과와 비교함으로써 가능해진다.[1,2]

본 연구는 2003년도 인천대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었음.
† 교신저자 E-mail : cssong@incheon.ac.kr
1) 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.

이화학 분야에서는 미지시료의 기초 성분분석 방법으로서 박층 크로마토그라피법(thin layer chromatography, TLC)이 오래 전부터 사용되었는데, 퇴색된 복식유물의 염료분석을 다룬 일부 선행연구에서 이 방법을 활용하여 유물의 염료를 판정하였다.[3,4] 그러나 미지의 천연염료성분을 분석하고자 할 경우, 염료의 종류가 서로 다르더라도 화학적으로 유사한 구조를 지닐 때가 많으므로, 주로 시료의 TLC 용매에 대한 극성도를 바탕으로 분석이 이루어지는 TLC의 방법으로는 염료판정이 실제적으로 매우 어렵다. 특히, 심하게 퇴색된 출토복식은 염료의 성분이 화학적으로 변질된 상태이므로 TLC법으로 표준염료와 비교하여 염료를 판정한다는 것은 불가능하다. 퇴색된 출토복식의 염료를 판정하기 위해서는 과거에 사용된 천연염재로부터 염료성분을 추출하여 표준염료 성분과 비교하고, 이들 염료의 화학적 변질을 유도하여 변질성분을 분석한 후 그 결과를 출토복식의 추출물질과 비교하여야 하는데[5] 전체 과정에서 분석방법은 동일한 것을 사용하여야 하며 따라서 화학적 변질물을 판정하기에는 감도가 떨어지는 TLC법은 출토복식유물의 연구에 적합하지 않다.

이화학분야에서는 미지시료의 성분분석을 위해 고속 액체 크로마토그라피(High performance liquid chromatography, HPLC)나 가스 크로마토그라피(Gas chromatography, GC)와 같은 고급의 기기분석방법이 도입되면서 성분분리의 감도(sensitivity)를 크게 향상시킬 수 있게 되었고, 아울러 질량분석기를 장착함으로써 분리성분의 확인이 가능해졌다. 출토복식의 연구와 직접적인 관련이 있는 선행연구로서 Grojean et al.[6]은 퇴색된 고대 예술작품의 안료성분을 판정하는데 GC를 사용하였으며 GC의 고감도 분석에 힘입어 안료의 화학적 변질과정을 제안할 수 있었다. 같은 원리로 HPLC나 GC와 같은 분석방법을 퇴색된 출토복식의 분석에 도입할 경우 TLC에서 부족하였던 검출 감도를 보완하고 유물의 고유색이나 사용된 염료를 알아내는데 일보 전진할 수 있을 것으로 본다. 본 논문에서는 이의 일환으로서 TLC와 가스크로마토그라피 질량분석법(GC-MS)을 이용하여 꼭두서니로부터 추출한 염료성분을 분석하고 그 결과를 비교함으로써 TLC의 문제점을 시사하고 차후의 출토복식의 염료분석을 위해 GC-MS의 활용 가능성을 제안하고자 한다.

Ⅱ. 이론적 배경

TLC와 GC는 모두 혼합물 내에 존재하는, 화학적으로 다른 성분을 분리한다는 원리는 같으나 각각 성분분리에 사용되는 매질의 종류가 다르다는 특징을 갖고 있다. 즉, TLC는 얇은 판(plate)에 실리카겔이나 셀룰로오스, 폴리아미드 등의 극미세 분말을 도포하고 그 위에 성분분리를 하고자 하는 미지의 시료를 스포팅(spotting)한 후 플레이트를 TLC 용매에 담가 용매와 스포트 시료, 플레이트 분말 간의 흡착능이나 극성도의 차이에 의해 성분을 분리하는 방법이다.[7] 이 때 미지시료의 스포트(spot)가 플레이트 상에서 이동한 거리를 표준샘플의 스포트가 이동한 거리와 비교하여 성분을 분리·판정한다. GC는 분말화된 분리층을 사용하는 대신 분리층이 가스로 가득한 챔버로서 시료를 알코올, 아세톤 등의 용매에 용해하여 주입하면 챔버 출입 즉시 가스화 되며 가

2) Jan Wouters, "High Performance Liquid Chromatoraphy of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles", *Studies in Conservation* Vol. 30 (1985), pp. 119-120.
3) B. V. Kharbade and O. P. Agrawal, *Op. cit.*, p. 450.
4) H. Schweppe, "Identification of Red Madder and Insect Dyes by Thin-layer Chromatography", In *Historic textile and paper materials II: Conservation and characterization*, ed. S. H. Zeronian and H. L. Needles (Washington, DC: American Chemical Society, 1989), pp. 188-219.
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* (in press).
6) 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 No. 7 (1987), pp. 635-643.
7) Henry H. Bauer, Gary D. Christian, and James E. O'Reilly, *Instrumental Analysis* (Boston: Allyn and Bacon, Inc., 1978), pp. 625-633.

버운 물질부터 순차적으로 분리된다. 특히 장비에 장착된 질량분석기(MS)를 이용하면 물질이 분리되는데 걸린 시간과 그 물질의 질량 스펙트럼을 표준시료의 검출시간, 질량 스펙트럼과 비교하여 성분을 판정한다.[8]

GC는 고감도의 성분분리로 인해 복잡한 구조의 혼합물인 경우 다량의 정보가 얻어지므로 자료 해석이 복잡하며 고도의 화학적 전문지식을 필요로 한다. 뿐만 아니라 시료준비의 조작이 매우 번거로우며 GC 기기의 작동 또한 매우 복잡하고, 여기서 얻어지는 스펙트럼 또한 매우 복잡하여 결과 해석에 어려움이 있기 때문에 출토복식의 염료분석에 적용하기에 어려움이 따른다는 단점이 있다. 반면에 TLC는 매우 오래 전부터 사용되어온 분석방법으로서 간편하게 실시할 수 있다는 점, 복잡하고 고가인 기기가 필요 없다는 점에서 경제적이고, 다수의 시료를 동시에 실험할 수 있다는 장점이 있기 때문에 출토유물의 염료 분석에 활용되어진 것으로 본다. 그러나 성분분리의 측면에서 볼 때 GC는 TLC에 비해 분리감도가 훨씬 뛰어나며 혼합물에 존재하는 미량의 성분까지 분리해 낼 수 있는 성능을 갖고 있기 때문에 특히 퇴색된 출토복식과 같이 염료의 성분이 화학적으로 변질된 경우 효과적으로 사용할 수 있다.

TLC분석에서 중요한 것은 TLC 플레이트를 선정하는 것과 플레이트 위에서 시료 이동을 도와주는 용매를 선택하는 것이다. Masschelein-Kleiner,[9] Kharbade & Agrawal,[10,11] Schweppe[12]은 TLC를 이용해 복식유물의 염료판정을 시도한 대표적인 예들이다. 각 연구자는 TLC의 용매를 다른 것으로 이용하였는데 특히 Kharbade & Agrawal은 다양한 TLC 플레이트와 혼합용매를 조합하여 사용한 결과 실리케겔 플레이트와 벤젠:ethyl formate:포름산 74:24:1 혼합비가 염료에 범용으로 사용할 수 있는 것임을 발표하였다. Schweppe은 반면에 붉은색 천연염료인 꼭두서니와 코치닐을 판정하고, 20여종이 넘는 꼭두서니의 종(specis)을 판정하기 위해 Mikropolyamid F1700 TLC 플레이트를 이용하였으며 용매는 톨루엔:아세트산 9:1의 혼합비를 이용하였다. 본 연구에서는 Kharbade & Agrawal이 사용한 용매 혼합비 중 일부와 Schweppe의 방법을 동시에 도입하여 TLC 분석효과를 조사하였다.

꼭두서니는 꼭두서니과에 속하는 다년생 초목으로서 그 종류가 수십 종(species)이며 대표적인 것은 *Rubia tinctorum* L.이다. 꼭두서니는 뿌리부분에 대부분의 색소가 함유되어 있는데, hydroxyanthraquinone계의 색소가 25종 이상 존재하며[13,14] 그 중 함유비율이 가장 높아 주색소성분으로 작용하고 있는 것은 알리자린(alizarin)이다. 화학적으로 알리자린은 anthraquinone의 1, 2번 탄소에 -OH기가 붙어 있는 1,2-dihydroxyanthraquinone의 구조를 갖고 있으며(Table 2의 Product 5) 황색~붉은색으로 염색된다. 알리자린은 분자량이 240으로서 물에 가장 잘 용해되고 (25℃에서 2.5×10^{-6}mols/ l), 고온의 메탄올에서도 잘 용해되며 그 밖에 벤젠, 에테르, 피리딘, 빙초산 등에 용해된다.[15] 알리자린 외에 퍼퓨린(purpurin)도 꼭두서니에 함유된 것으로 알려져 있는데 Ash, et al.[16]은 퍼퓨린을 알리자린의 보관 중 일부 분자가 공기 중에서 산화되어 만들어지는 불순물로 설명하고 있고, Schweppe[17] 등은 이것을 알리자린보다는 소량이나 꼭두서니의 일부 종(species)에 존재하는 주 색소성분

8) Henry H. Bauer, Gary D. Christian, and James E. O'Reilly, *Op. cit.*, pp. 625-633.
9) L. Masschelein-Kleiner, "Microanalysis of Hydroxyquinones in Red Lakes", *Microchim. Acta*. Vol. 1967/6 (1976), pp. 1090-1085.
10) B. V. Kharbade and O. P. Agrawal, *Op. cit.*, pp. 447-454.
11) B. V. Kharbade and O. P. Agrawal, "Analysis of Natural Dyes in Indian Historic Textiles", *Studies in Conservation* Vol. 33 (1988), pp. 1-8.
12) H. Schweppe, *Op. cit.*, pp. 188-219.
13) H. Schweppe, *Op. cit.*, pp. 188-219.
14) R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones* (London: Butterworths Scientific Publications, 1957), p. 162.
15) J. E. Ash, M. O'Neill, A. Smith, P. Heckelman and J. Kinneary, *The Merck Index* (London: Chapman & Hall, 1997).
16) *Ibid.*
17) H. Schweppe, *Op. cit.*, pp. 188-219.

의 하나로 설명하고 있다. 퍼퓨린은 분자량이 256으로서 anthraquinone골격에 알리자린보다 -OH기가 하나 더 포함된 1,2,4-trihydroxyanthraquinone의 구조를 갖고 있으며(Fig. 1) 끓는 물에 대한 용해도가 알리자린보다 다소 높고 알코올 등 기타 용매에 대한 용해도는 알리자린과 유사하다. Schweppe[18]은 알리자린과 퍼퓨린 외에 꼭두서니로부터 약 23개의 색소물질을 분리하였는데 이들은 모두 hydroxyanthraquinone계 화합물로서 기본의 anthraquinone 골격에 -OH기가 붙어 있는 위치와 수량, methyl 기의 유무와 위치, 수량 등에 의해 다른 색소로 분류된다. Schweppe은 꼭두서니 종에 따라 포함되는 색소가 다르며 이에 따라 약간씩 다른 색을 발한다고 설명한다.

Ⅲ. 실 험

1. 재 료

알리자린(순도 95%)과 퍼퓨린(순도 70%)은 Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)로부터 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 꼭두서니의 건뿌리는 일반 한약재상에서 구입하였으며 맑은 물이 나올 때까지 깨끗이 씻은 후 실험실의 대기 중에서 건조하여 잡물을 제거하고 분쇄기로 분쇄하였다. TLC 플레이트는 실리카겔 TLC 플레이트(Fisher Scientific)를 사용하였다.

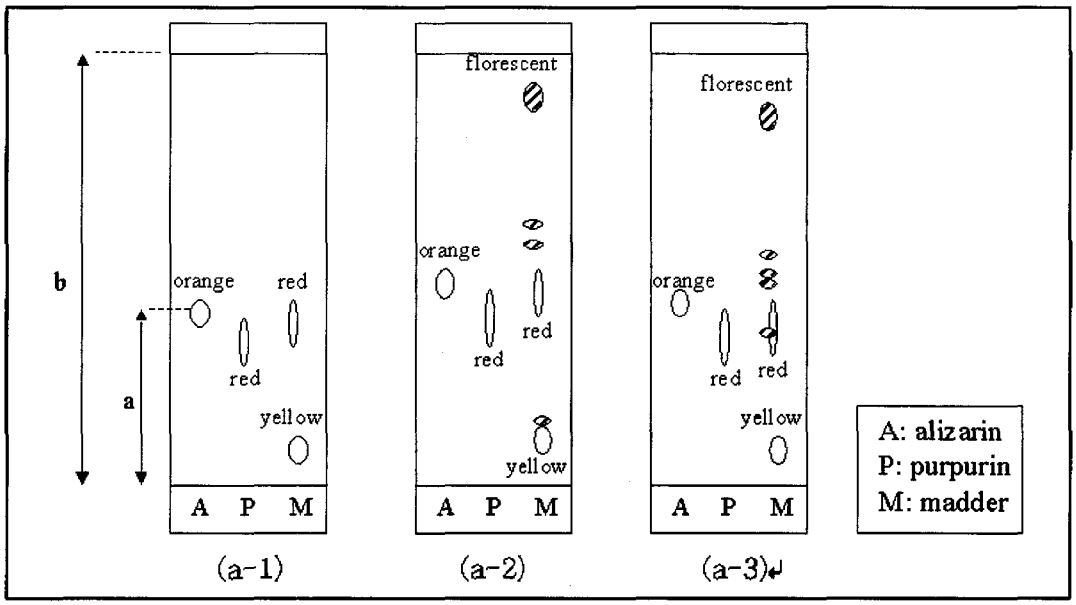
2. 실험방법

1) 표준염액의 제조 및 꼭두서니 염료의 추출

알리자린을 증류수에 용해하여 0.3% 농도의 표준염액을 제조하고 이를 대조구 표준색소로 사용하였다. 꼭두서니 염액은 꼭두서니를 온도 80℃, pH 1.5로 유지하며 90분간 가열추출한 후 유리섬유 필터(Glass Fiber Filter, Fisher Scientific)로 감압여과하여 꼭두서니 추출액을 얻었다.

2) TLC 분석

각각의 TLC 플레이트에는 꼭두서니 추출액과 알리자린, 퍼퓨린 대조구 표준색소를 나란히 스포팅하였다. 꼭두서니 추출액과 알리자린, 퍼퓨린 표준색소로부터 물을 증발시킨 후 메탄올로 잔여물을 취하여 TLC 시료로 사용하였다. 미크로피펫을 이용해 TLC



〈Fig. 1〉 Result of Three Trials of Thin Layer Chromatography in Toluene: Ethyl Acetate=9:1 Solvent.

18) *Ibid.*, pp. 188-219.

플레이트의 한 쪽 끝에 시료를 스포팅하고 혼합용매를 넣은 유리병에 플레이트를 넣어 일정시간 동안 용매증기로 포화시킨 뒤 전개하였다. TLC 혼합용매는 톨루엔, 아세트산, 에틸 아세테이트, 헥산, 메탄올 등을 선행 연구에 따라 여러 조합과 비율로 혼합하여 사용하였다. 전개 결과는 자외선 램프 아래에서 관찰하고 다음 식에 따라 R_f값을 계산하였다[19].

$R_f = a/b$

a: 시료를 묻힌 지점과 전개된 스포트 중심 사이의 거리(cm)

b: 용매가 이동한 총 거리(cm) (Fig. 1 참조)

3) GC-MS 분석

표준색소와 꼭두서니 추출액의 성분을 GC-MS로 분석하였으며 GC-MS 분석을 위한 시료는 다음과 같이 준비하였다. 알리자린 표준색소를 로타리 감압 증발기(Rot-A-Vap, 50℃)로 수분을 완전히 증발시킨 후 플라스크 잔여물을 약 2ml 메탄올(Mallinckrodt Baker, Paris Kentucky)로 용해해 취하고 0.45 ㎛ glass syringe filter(Alltech, Deerfield, IL)로 여과하여 GC-MS를 위한 알리자린 표준시료를 만들었다. 꼭두서니 추출액 7ml를 로타리 감압 증발기로 완전 증발시킨 후 플라스크 잔여물을 약 2ml 메탄올로 용해해 취하고 0.45 ㎛ glass syringe filter로 여과하여 사용하였다.

GC-MS분석은 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℃로 하였다. 성분분리는 Hewlett Packard 190915-433 capillary column(30m × 250 ㎛ i.d., 굵기 0.25 ㎛)을 이용하였는데 column flow를 1.3ml, 분리온도는 50℃에서 시작하여 최대온도는 350℃로 고정하였다 (Fabbri, et al., 2000). 질량분석기의 초기온도는 310℃였으며 스캔범위는 80~250m/z로 하였다. 표준염료와 추출액의 성분은 시료의 질량 스펙트럼과 GC-MSD library database[20]에서 제공하는 표준 질량 스펙트럼을 비교하여 확인하였다.

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. TLC 결과

1) 표준색소의 분석결과

표준 알리자린과 표준 퍼퓨린은 천연의 색소 추출물을 구입한 것으로서 물질의 순도(purity)가 높아 TLC 플레이트 상에서 단일 스포트로 전개될 것으로 예상되었으며 반면에 꼭두서니 추출물은 Schweppe[21] 등에 따라 2개 혹은 그 이상의 스포트로 전개될 것으로 예상되었다. 실험에서 사용한 총 10여 종의 TLC 용매 중 [toluene: acetic acid]의 혼합용매, [hexane: ethyl acetate: methanol]의 혼합용매에서는 표준 알리자린과 퍼퓨린, 꼭두서니 추출물로부터 색소의 전개가 전혀 일어나지 않거나, 표준 색소만 전개가 이루어졌다. 표준색소와 꼭두서니 추출물에서 모두 색소의 분리, 전개가 비교적 잘 이루어진 것은 〈Table 1〉에 나타낸 5종이었으며 그 중 특히 꼭두서니의 분리가 잘 이루어진 것은 [toluene: ethyl acetate= 9:1](a)와 [ethyl acetate: methanol: water= 61:21:18](d) 용매였다. 〈Table 1〉의 결과 표준 알리자린의 R_f는 0.35~0.89로 표준 퍼퓨린의 R_f(0.16~0.77)보다 높게 나타났다. 알리자린의 스포트는 비교적 원형에 가까운 형태였으며 오렌지색을 띈 반면 퍼퓨린 스포트는 길쭉한 타원형으로 자줏빛에 가까운 붉은색을 띄었다 (Fig. 1).

2) 꼭두서니 추출물의 분석결과

꼭두서니 추출물의 결과를 보면 (a)와 (d) 용매에서 2개의 다른 색상을 지닌 스포트로 분리되었으며 [toluene: ethyl acetate: methanol= 85:10:5](b), [ethyl acetate: methanol: water= 76:13:11](c)와 [ethyl acetate: methanol: water= 46:28:26](e) 용매에서는 1개 스포트로 분리되었다. 이와 같은 현상은 반복적인 실험에

19) Henry H. Bauer, Gary D. Christian and James E. O'Reilly, *Op. cit.*, p. 633.

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

21) H. Schweppe, *Op. cit.*, pp. 188-219.

〈Table 1〉 Result of Thin Layer Chromatography with Different Elution Solvents

Elution Solvent (v/v)	R_f Value			
	Alizarin	Purpurin	Madder	
(a) toluene: ethyl acetate = 9:1 (a-1)	0.35	0.29	0.32	0.07
toluene: ethyl acetate = 9:1 (a-2)	0.51	0.40	0.47	0.11
toluene: ethyl acetate = 9:1 (a-3)	0.48	0.43	0.43	0.07
(b) toluene: ethyl acetate: methanol = 85:10:5 (b-1)	0.44	0.26	0.03	
toluene: ethyl acetate: methanol = 85:10:5 (b-2)	0.40	0.16	0.10	
(c) ethyl acetate: methanol: water = 76:13:11	0.89	0.63	0.54	
(d) ethyl acetate: methanol: water = 61:21:18	0.82	0.71	0.62	0.57
(e) ethyl acetate: methanol: water = 46:28:26	0.85	0.77	0.77	

서도 일정하게 나타났으며 이것으로 볼 때 꼭두서니 추출물의 분리성능은 (a)와 (d) 용매가 (b), (c), (e) 용매보다 더 우수한 것으로 확인되었다. 꼭두서니 추출물의 2개 스포트는 붉은색과 노란색을 띄었으며 붉은색 스포트는 길쭉한 타원형으로, 노란색 스포트는 원형에 가까운 형태로 전개되었다(Fig. 1). (a) 용매에서 꼭두서니 스포트는 붉은색이 0.32~0.43, 노란색이 0.07~0.11의 R_f값을 나타내었다.

3) 표준색소와 꼭두서니 추출물의 결과 비교

꼭두서니 추출물의 TLC 결과를 보면 2개의 스포트 중 R_f 값이 큰 것이 대체로 붉은색을 띄고 길쭉한 타원형으로 전개되는 양상이 퍼퓨린의 전개방식과 유사하였다. 붉은 스포트의 R_f 값은 대개 알리자린과 퍼퓨린의 중간값을 나타내었는데, 반면에 (a-3) 용매에서는 꼭두서니와 퍼퓨린의 R_f 값이 0.43으로 같았으며 (e) 용매도 꼭두서니와 퍼퓨린의 R_f 값이 0.77로 같게 나왔다. 붉은 색상, 전개된 형태, (a-3) 용매와 (e) 용매에서의 R_f 값은 꼭두서니로부터 추출된 색소가 퍼퓨린일 가능성이 높은 것으로 판정하였으나 그 외의 결과에서의 R_f 값을 볼 때 표준 알리자린과 퍼퓨린의 중간값이었으므로 정확한 결론을 내리기가 어려웠다.

꼭두서니 추출물에서 분리된 색소 중 붉은 스포트 외에 노란색 스포트는 (a) 용매를 사용한 TLC분석에서 관찰되었는데 이 색소는 R_f 값이 0.07~0.11로 스포팅 지점으로부터 매우 짧은 거리에 전개되었다(Table 1, Fig. 1). 노란색 색소는 표준 알리자린이나 퍼퓨린의 색상과 다른 것은 물론 R_f 값도 상이하였으며, 꼭두서니 식물에 이미 알려진 붉은색의 색소 외에 기타의 다양한 색소물질이 포함되어 있다는 것을 시사하였다. 또한 〈Fig. 1〉에 나타난 것과 같이 (a-2)와 (a-3)의 경우 꼭두서니 추출물로부터 붉은색과 노란색 색소 외에 형광물질이 분리되는 것을 확인하였는데 R_f 값이 서로 다르게 분리된 양상으로 보아 이들은 화학구조가 다른 형광물질일 것으로 사료된다. 그러나 꼭두서니 색소의 분리와 마찬가지로 형광물질의 분리 또한 용매에 따라 일정하게 관찰되지 않았다. 이상과 같은 결과로 미루어 볼 때 TLC 분석은 꼭두서니로부터 색소를 분리해 낼 수는 있으나 용매에 따라 매우 다른 결과가 나올 수 있고, 용매의 선정이 어려우며 무엇보다도 분리된 색소를 판정하기에는 감도가 떨어진다는 것을 알 수 있다. 위의 결과는 심하게 퇴색된 출토복식과 같이 염료의 성분이 이미 화학적으로 변질된 경우에는 TLC 분석으로 표준색소를 이용해 염료를 판정한다는 것이 매우 어렵다는 것을 시사한다.

2. GC-MS의 결과

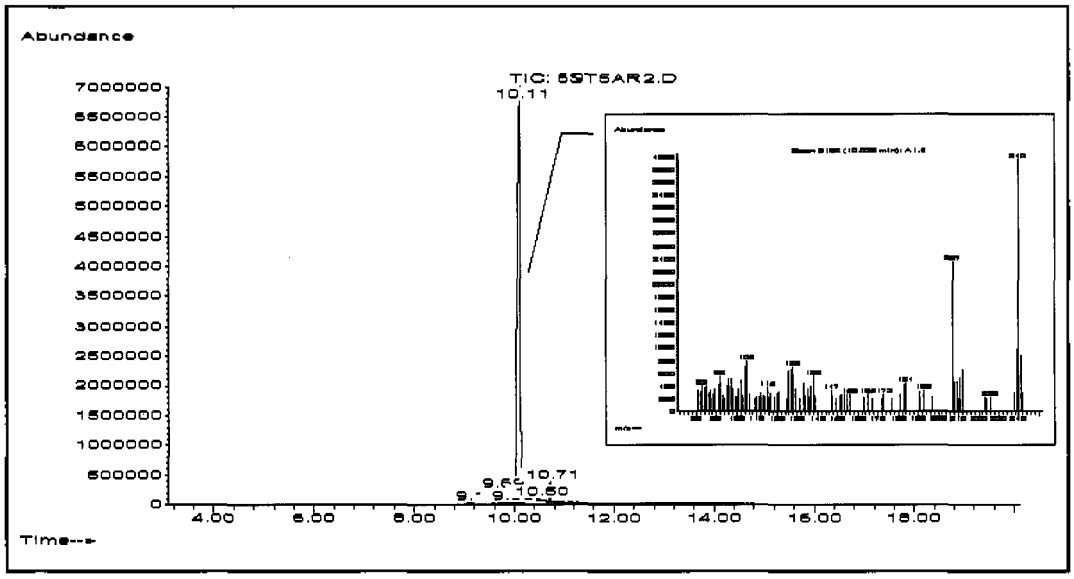
1) 표준색소의 분석결과

표준 알리자린의 GC-MS 크로마토그램과 질량스펙트럼을 〈Fig. 2〉에 나타내었다. 표준 알리자린에서

주된 피크는 r.t. 10.11분 부근에서 나타났는데 이 피크의 질량스펙트럼을 GC-MSD library database[22]와 비교한 결과 알리자린임을 확인하였다. 여러 차례에 걸친 분석 결과 알리자린 표준색소의 크로마토그램은 r.t. 10.11분 상의 알리자린 피크(peak) 외에 r.t. 9.07분과 10.71분 부근에서 작은 피크들이 반복적으로 나타나는 것을 확인하였다. 9.07분 피크의 질량스펙트럼은 9, 10-anthraquinone (C14H8O2=M.W.208)의 이온 fragmentation과 일치하였고,[23,24] 10.71분 피크는 판별이 어려웠으나 그 질량 스펙트럼의 이온 fragmentation 패턴과 GC-MSD library database의 비교에 의해 phthalate류일 것으로 추측되었다. 이들 물질은 용매로 사용한 메탄올이 표준시료와 작용하여 일어난 영향이거나 구입한 표준색소에 포함된 이물질이 검출된 결과로 추측된다. 그 외 9.7분 부근에서도 알리자린과 같은 질량 스펙트럼의 물질이 반복적으로 검출되었는데 이들은 Komiha, et. al.[25]에 따라 알리자린의 isomer(1,4 isomer 혹은 1,5 isomer)로 추측되었다. 표준 퍼퓨린의 GC-MS 분석결과 주된 피크는 r.t. 10.31에서 보였으며 이 피크의 질량스펙트럼을 GC-MSD library database와 비교한 결과 퍼퓨린 피크임을 확인하였다(Fig. 3). 퍼퓨린의 GC 크로마토그램은 알리자린에 비해 많은 작은 피크들을 포함하였는데 이는 구입한 퍼퓨린이 순도 70%로 순도 95%인 알리자린에 비해 비교적 불순물을 많이 포함하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

2) 꼭두서니 추출물의 분석결과

GC-MS 결과 꼭두서니 추출물은 몇 개의 주 피크와 함께 무수히 많은 작은 피크들로 분리되었다(Fig. 4). 〈Table 2〉는 꼭두서니로부터 분리된 성분 중 7개의 주된 피크들을 GC-MSD library database의 질량스펙트럼과 비교하고 그들의 화학구조와 색상특성을 조사한 결과이다. 7개의 피크는 r.t. 10.03분의 알리자



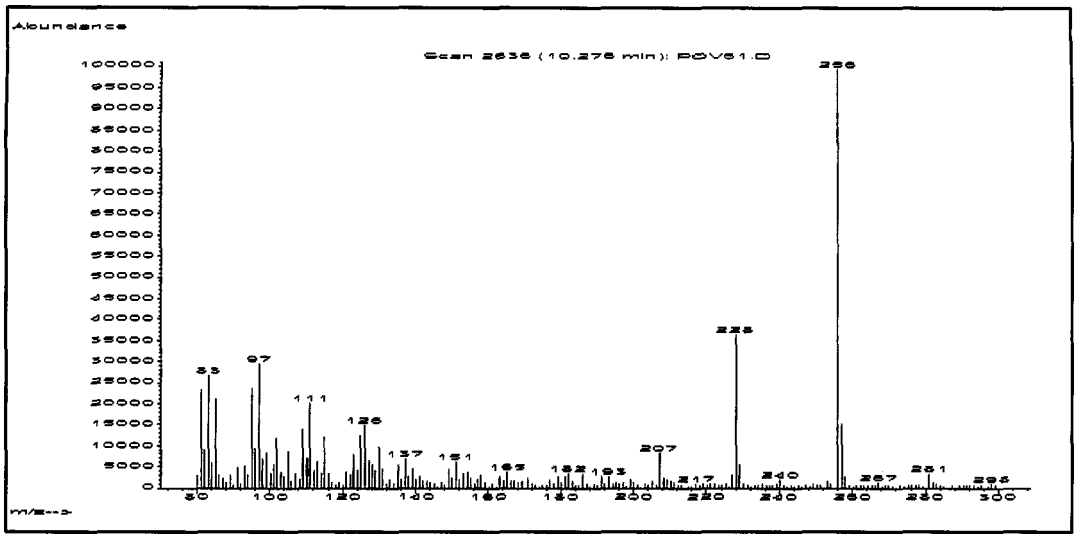
〈Fig. 2〉 GC Chromatogram and Mass Spectrum (inlet) of Alizarin Standard.

22) Agilent Technologies, *Op. cit.*

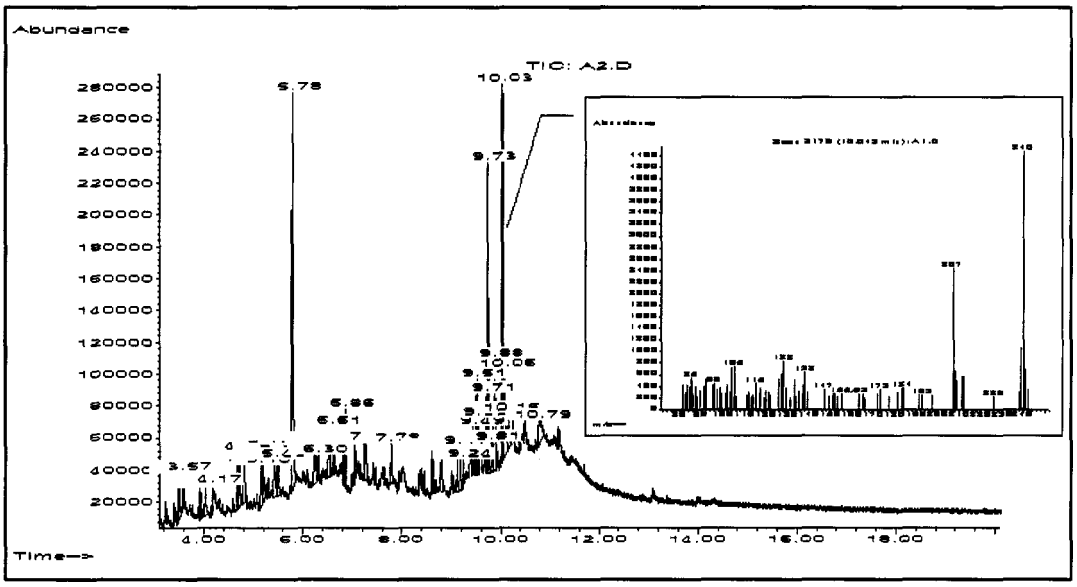
23) *Ibid.*

24) Fred McLafferty and John Choi Tureck, *Interpretation of Mass Spectra* (Mill Valley, CA: University Science Books, 1996).

25) N. Komiha, O. K. Kabbaj, and M. Chraibi, "A Density Functional Study of Alizarin Tow of Its Isomers and Its Transition Metals and Rare-earth Complexes", *J. Mol. Struct.(Theochem)* Vol 594 (2002), pp. 135-145.



〈Fig. 3〉 Mass Spectrum of Purpurin Standard.

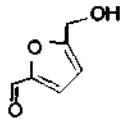
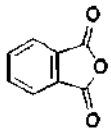
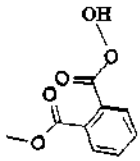
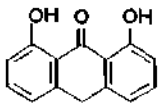
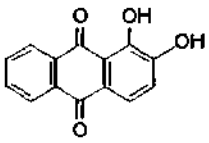
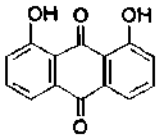
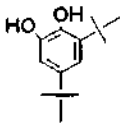


〈Fig. 4〉 GC Chromatogram and Mass Spectrum (inlet) of Madder Extraction.

린 [5] 피크를 포함하여 5.14분의 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- [1], 5.79분의 Phthalic anhydride [2], 7.04분의 Methyl hydrogen phthalate [3], 9.52분의 Anthralin [4], 10.77분의 Danthron [6] 등인데 이들은 r.t 5.14분에서 11.19분에 걸쳐서 광범위하게 검출되었다. 같은 방법으로 서로 다른 8개의 꼭두서니 추출액에 GC-MS 분석을 실시한 결과 위 7개 물질의 검출 여부와 검출량은 8개 시료에서 조금씩 다르게 나타났다. 특이할 만한 사실은 꼭두서니 추출액의 GC-MS 분석의 결과 퍼퓨린이 전혀 검출되지 않은 것인데 이와 같은 현상은 8개의 다른 추출액에서 모두 일정하게 나타났다. Ash et al.[26]은 2-Furancarbox

26) J. E. Ash, M. O'Neill, A. Smith, P. Heckelman and J. Kinneary, *Op. cit.*

〈Table 2〉 Products Detected from Madder Extractions

Product Number	Retention Time	Assigned Product		Color
		Structure	Formula	
[1]	5.14	 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	$C_6H_6O_3$	yellow
[2]	5.79	 Phthalic anhydride	$C_8H_4O_3$	white
[3]	7.04	 Methyl hydrogen phthalate	$C_9H_8O_4$	
[4]	9.52	 Anthralin	$C_{14}H_{10}O_3$	lemon yellow
[5]	10.03	 Alizarin	$C_{14}H_8O_4$	orange
[6]	10.77	 Danthron	$C_{14}H_8O_4$	orange
[7]	11.19	 1,2-Benzenediol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	$C_{14}H_{22}O_2$	

aldehyde, 5-(hydroxymethyl)-과 Anthralin이 노란색 결정이며 알리자린과 함께 Danthron은 오렌지 결정이라고 설명하고 있는데 꼭두서니 추출물로부터 이들 물질이 검출되었다는 것은 Schweppe[27]이 제시한 바와 같이 꼭두서니 추출물이 알리자린이나 퍼퓨린 외에도 매우 다양한 색소성분을 포함한다는 것을 확인해 주었다.

〈Table 3〉은 7개 성분의 검출에 대한 신뢰도 수준(괄호 안)과 면적백분율로 나타낸 각 피크의 상대적인 검출량을 보여준다. 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- [1]와 Phthalic anhydride [2], 알리자린 [5]은 60% 이상의 신뢰도 수준으로 성분의 확인이 이루어졌음을 알 수 있으며 특히 Phthalic anhydride [2]는 100%로 신뢰도를 나타내었다. Alizarin [5]은 처음의 6개 시료에서만 검출되었고 A383과 A3731에서는 검출되지 않았다. 검출량은 A389A 시료가 9.54%로 가장 많았고 A386A는 0.86%로 매우 적은 양이 검출되었다. 7개의 물질 중 가장 많은 양이 검출된 것은 [2]의 Phthalic anhydride인데 이것은 검출량이 10.84~18.85%에 이르렀다. 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- [1]은 5개의 시료에서만 검출되었는데 검출량은 A.389A의 2.32%를 제외하면 대부분이 6~11%로 비교적 높은 검출량을 보였다. 흥미롭게도 알리자린이 검출되지 않은 A3731 시료의 경우 알리자린과 마찬가지로 오렌지색을 띄는 Danthron [6]도 검출되지 않았는데 반해 노란색을 띄는 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- [1] 과 Anthralin [4]은 각각 7.39%와 2.77% 검출되었다. 여기서 노란색을 띄는 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- [1]는 높은 신뢰도 수준을 볼 때 이것이 앞의 TLC분석에서 관찰된 R_f 0.07~0.11 부근의 노란색 스포트와 연관이 있을 것으로 추측되었다.

V. 결 론

이상의 결과로 미루어 볼 때 꼭두서니로부터 추출한 색소에 대한 TLC 분석은 GC-MS에 비해 감도가 떨어지며 색소를 정확하게 판정한다는 것이 매우

〈Table 3〉 Percent Detection of Major Products in Different Madder Extractions (%)

Product[1] \ Extraction	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
*[1]**	7.85 (64.85)[2]	n/d(not detected)	11.62 (65.05)	n/d	6.64 (44.66)	2.32 (14.91)	n/d	7.39 (67.55)
*[2]**	12.11 (100.00)	15.33 (77.54)	17.86 (100.00)	18.85 (100.00)	14.88 (100.00)	15.53 (100.00)	10.84 (67.11)	10.94 (100.00)
[3]	2.63 (21.72)	3.00 (15.16)	6.82 (38.21)	2.00 (10.60)	5.03 (33.82)	4.93 (31.72)	1.88 (11.63)	1.87 (17.06)
[4]	3.36 (27.71)	2.86 (14.19)	4.83 (27.02)	4.21 (22.35)	9.52 (36.95)	3.57 (22.97)	2.64 (16.34)	2.77 (25.36)
*[5]**	0.86 (7.11)	3.84 (19.42)	4.38 (24.52)	2.85 (15.14)	5.72 (38.47)	9.54 (61.45)	n/d	n/d
[6]	n/d	n/d	n/d	n/d	4.50 (30.27)	7.58 (48.82)	n/d	n/d
[7]	3.74 (30.85)	2.95 (14.91)	5.14 (28.77)	5.15 (27.34)	2.96 (19.87)	5.14 (33.07)	1.35 (8.37)	n/d

[1] Products with * have probabilities higher than 60%.

[2] Number in parentheses are probabilities of product assignment.

27) H. Schweppe, *Op. cit.*, pp. 188-219.

어렵다고 사료된다. 또한 알리자린과 퍼퓨린과 같이 화학적으로 매우 유사한 색소를 분리, 확인하고자 할 때에는 TLC의 방법으로는 정확한 물질의 판정이 매우 어렵다는 것도 확인하였다. 시료에 포함된 미량의 물질까지도 검출 가능한 GC는 이에 장착된 질량분석기(MS)의 도움으로 검출된 물질을 높은 신뢰도 수준으로 판정하는 것이 가능하며 아울러 크로마토그램 피크의 면적을 바탕으로 검출된 물질의 상대적인 양을 확인할 수 있다. 이와 같은 GC의 우수한 성분분리 성능과 MS의 물질 확인성능은 대조구 표준물질이 있을 때에만 분리물질의 확인이 가능한 TLC분석과는 달리 연구자가 예상하지 못했던 중요한 성분의 분리와 확인을 가능하게 하여 한 차원 높은 실험결과를 제공해 준다.

심하게 퇴색된 출토복식의 경우 염료의 성분이 화학적으로 변질된 상태이나 그로 인해 생성된 미지 염료의 변질산물(degradation product)을 추측하기 어려우며, 이것이 출토복식에 포함된 양도 극미량일 것으로 추측된다. 따라서 출토복식의 추출물을 분석하기 위한 대조구 표준색소의 선정이 불가능한데 이와 같은 현실은 대조구와의 비교에 주로 의존하는 TLC분석에 있어서 결정적인 문제가 된다. 따라서 출토복식의 염료판정에 한 걸음 더 나아가기 위해서는 GC-MS와 같은 고감도 분석을 이용하여야 할 것으로 보며, 이를 이용해 과거에 사용된 천연염재로부터 염료성분을 추출하여 표준염료 성분과 비교하고, 이들 염료의 화학적 변질을 유도하여 변질성분을 분석한 후 그 결과를 출토복식의 추출물질과 비교하는 것이 효과적일 것으로 사료된다.[28,29] 또한 GC-MS분석은 고도의 화학적 전문지식을 필요로 하므로 분석의 효과를 더욱 높이기 위해서는 이화학 분야와의 학제간 연구를 통해 출토복식의 염료를 분석하는 것이 바람직할 것으로 본다.

참고문헌

안춘순 (2003). "마포 밀창군 묘 출토 복식유물의 섬유와 물질의 추출분석". *복식문화연구* Vol. 11, No. 6.

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 (in press). "Toward the Study of Dyes in Archaeological Textiles: Analysis of Alizarin and Its Degradation Products".

Ash, J. E., O'Neill, M., Smith, A., Heckelman, P. and Kinneary, J. (1997). *The Merck Index*. London: Chapman & Hall.

Bauer, Henry H., Christian, Gary D. and O'Reilly, James E. (1978). *Instrumental Analysis*. Boston: Allyn and Bacon, Inc.

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". *Journal of Anal. Appl. Pyrolysis* Vol. 56.

Grosjean, Daniel, 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.

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.

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

Komiha, N., Kabbaj, O. K. and Chraibi, M. (2002). "A Density Functional Study of Alizarin Tow of Its Isomers and Its Transition Metals and Rare-earth Complexes". *J. Mol. Struct. (Theochem)* Vol. 594.

Masschelein-Kleiner, L. (1967). "Microanalysis of Hydroxyquinones in Red Lakes". *Microchim. Acta* Vol.

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

29) 안춘순, "마포 밀창군 묘 출토복식의 섬유와 물질 추출분석", *복식문화연구* 11권 6호 (2003), pp. 902-912.

1967/6.

McLafferty, Fred and Turecek, John Choi (1996). *Interpretation of Mass Spectra.* Mill Valley, CA: University Science Books.

Schweppe, H. (1989). "Identification of Red Madder and Insect Dyes by Thin-layer Chromatography". In *Historic Textile and Paper Materials II: Conservation and Characterization*, eds. S. H. Zeronian & H. L. Needles. Washington, DC: American Chemical Society.

Thomson, R. H. (1957). *Naturally Occurring Quinones.* London: Butterworths Scientific Publications.

Wouter, Jan. (1985). "High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles." *Studies in Conservation* Vol. 30.