

평택 대추리 유적 출토 원삼국시대 대형옹(甕)에 사용된 접착재료 연구

조남철 | 김수철*¹ | 김우현** | 신연식**

공주대학교 문화재보존과학과, *국립중앙박물관 보존과학팀, **중앙문화재연구원

A Study on the Bonding Materials used for the Great Jar of the Proto-Three Kingdoms Period from Daechuri Site, Pyeongtaek

Nam-chul Cho | Soo-chul Kim*¹ | Woo-hyun Kim** | Yeun-sik Shin**

Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University, Gongju, 314-701, Korea

*Conservation Science Team, The National Museum of Korea, Seoul, 140-026, Korea

**JungAng Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-500, Korea

¹Corresponding Author: oldforest@korea.kr, +82-2-2077-9430

초록 평택 대추리 유적에서는 원삼국시대로 추정되는 대형옹이 발굴되었으며, 발굴 시 파손된 편들에서 접합한 흔적들을 선명히 관찰할 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 대형옹편들을 접합할 때 사용한 접착제의 성분을 실체현미경, FT-IR, py-GC/MS를 이용하여 알아보았으며, 같이 붙어 있는 직물의 종류를 투과광현미경으로 조사하였다. 실체현미경으로 단면을 관찰한 결과 옹편과 접합부위 사이에는 접착물질로 보이는 검은색 물질이 균일하게 도포되어 있으며, 아래에는 직물의 단면 모양을 지닌 선들을 확인할 수 있었다. 따라서 검은색 접착물질을 FT-IR과 py-GC/MS를 이용하여 성분을 분석한 결과 옷칠성분임을 알 수 있었다. 마지막으로 투과광현미경을 이용하여 옷칠과 함께 붙어있던 직물의 종류를 알아본 결과 대마(hemp)로 확인되었다. 지금까지 고대 유물을 수리할 때 사용한 재료들에 대하여 자료가 거의 없으므로 확인하기 어려웠으나 이번 연구를 통하여 원삼국시대 이전부터 대형옹을 접합할 때 옷칠을 사용하였음을 알 수 있었다. 그러므로 앞으로 고대로부터 사용되어온 접착제에 대하여 체계적인 성분조사가 이루어진다면 고대 유물에 사용되었던 접착·복원제를 연구하는데 큰 도움이 될 것으로 본다.

중심어: 원삼국시대, 대형옹, 접착제, 직물, 옷칠, 대마

ABSTRACT The great jar estimated in Proto-Three Kingdoms period was found at the site from Pyeongtaek Daechuri and the bonding traces from pieces destroyed when they were excavated are observed. Therefore this study would figure out the components of bonding material used in great jars by optical microscope, FT-IR, py-GC/MS and the kind of textile attaching to great jar by transmitted light microscope. As a result of optical microscope for the cross-section, black material is uniformly applied between a piece of jar and the part of bonding and the textile line are observed. Black bonding material is resulted in korean rhus lacquer by FT-IR and py-GC/MS and the kind of textile is identified as hemp by transmitted light microscope. Materials for repairing archaeological objects are hardly known causing little information, but this study proves that the bonding material had used lacquer for great jars before Proto-Three Kingdoms period. Therefore if ancient bonding materials are systematically analysed in the further studies, it would be significant help for studying bonding and restoration materials of ancient objects.

Key Words: Proto-Three Kingdoms, Great jar, Bonding material, Textile, Korean rhus lacquer, Hemp

1. 서 론

중앙문화재연구원에 의해서 발굴된 평택 대추리 유적은 팽성읍 소재지에서 서쪽으로 약 4km 정도 거리에 위치한 곤지머리 마을에 해당한다. 발굴조사 결과 원삼국시대 이후 구상유구 3기, 수혈유구 21기, 나말여초~조선시대 주거지 2기, 조선시대 이후 투광묘 7기, 시대미상 적심 1기, 석렬유구 1기, 주혈 3기, 불명유구 1기 등 모두 39기가 확인되었으며, 유물은 대형옹, 편병, 등잔, 백자사발, 백자 접시 등이 출토되었다. 본 연구의 주 대상인 대형옹은 원삼국시대로 추정되는 1지점 2호 구상유구에서 출토되었다¹.

대형옹과 같은 무기질 재료는 점토로 형태를 만들고 소성하여 제작한 것으로서 이것이 발굴되면 그 시대의 사회상을 엿볼 수 있는 중요 자료가 된다. 그러나 대형옹과 같은 무기질 문화재의 경우 수리가 언제부터 시작되었는지는 정확하게 알 수 없다. 무기질 재료로 만들어진 도·토기들은 선사시대 이후로 가장 많은 양이 발굴되고 있으므로 이 시대의 사람들도 깨지거나 수리가 필요한 것들에 대해서는 수리해서 사용하였을 것이나, 이러한 흔적들이 남아 있는 유물들은 거의 발견되고 있지 않다.

우리나라에서도 선사시대 이후로 도·토기들이 가장 많은 양이 발굴되어지고 있으나 이를 수리한 예는 거의 찾아보기 어렵다. 그러나 ‘산림 경제’에 기록된 것을 보면 아주 오래전부터 수리가 진행되었을 것으로 추정할 수 있다. ‘산림경제’ 제2책 권지4 잡방(第二冊 卷之四 雜方)을 살펴보면 자기와 기와 붙이는 법이 나오며, 또 다른 문헌으로는 1800년 초에 빙허각 이씨가 쓴 ‘규합총서’로 사기그릇 및 질그릇 등의 접합법이 나오는데 그 내용은 ‘산림경제’와 유사하다고 한다². 또한 보존처리 사례를 통해 보면 정확하게는 알 수 없으나 도·토기 접착제로 아교나 옷칠을 근·현대에 걸쳐 꾸준히 사용하였음을 알 수 있다.

외국에서 무기질 재료를 접착하거나 복원할 때 사용한 재료들을 보게 되면 우선 가장 오래된 접착재료의 하나로 역청이 있다. 역청을 이용하여 수리한 예는 BC 5000년 영국박물관 유물에서 발견되었으며 왁스도 고대 이집트 시대에 토·도자기를 접착 할 때 널리 사용되었다고 한다³. 그 외 젤라틴 형태의 단백질 접착제인 부레풀이나 동물성 아교등과 쌀, 밀가루의 식물성 접착제, 천연고무, 옷칠 등도 아주 오래전부터 널리 이용되었던 접착제들이다.

본 연구의 분석대상인 대형옹의 경우 출토된 유적의 대략적인 시기가 원삼국시대로 보고 있다. 또한 이 대형옹편

Table 1. Analysis condition of py-GC/MS.

Pyrolyzer	
Analysis method	single shot
Temperature	600 °C
GC/MS	
Injector	Split ratio 10:1, 300 °C
Carrier gas	He, 1mL/min
Column	DB5-MS (30m × 250 μm, 0.25 μm)
Oven	80 °C (2min)-10 °C/min 300 °C (10min)
Interface	300 °C
Ion source	EI, 230 °C
Analyzer	Quadrupole, 150 °C
Mass range	50 ~ 800 m/z

은 발굴시 파손된 부위를 접합했던 흔적이 선명하게 남아 있었다. 그러므로 이 시대에 파손된 옹(甕)을 접합하기 위하여 어떠한 재료를 사용하였는지 알아보는 일은 고대에 사용한 접착·복원제를 알 수 있는 좋은 기회가 될 것으로 본다. 본 연구에서는 대형옹편에 붙어있던 접착제가 어떠한 성분인지를 실체현미경 및 FT-IR, py-GC/MS 분석을 통하여 알아보고자 하였다. 또한 투과광 현미경으로 접착부위에 같이 붙어 있던 직물을 분석하여 직물의 종류도 알아 보았다.

2. 분석방법

대형옹편의 경우 접합 부위의 접착제의 성분을 알아보고자 실체현미경, FT-IR, py-GC/MS 분석 등을 실시하였다. 접착부분을 자세하게 관찰하기 위하여 대형옹편에서 일부 분 시료를 채취하여 예폭시 수지로 마운팅하여 표면에 스크래치가 없을 때까지 연마하였다. 연마가 완료된 시료를 실체현미경으로 대형옹편에 남아 있는 접착부분을 관찰하였다. 또한 접착제의 성분은 적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR, Spectrum 100, Perkin Elmer)와 py-GC/MS(Pyrolyzer Gas Chromatograph/Mass Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. py-GC/MS는 한국기초과학지원 연구원에서 분석하였으며, 분석은 열분해기가 장착된 가스 크로마토그래피로 용매추출을 하지 않고 극미량의 고체 시료를 고온에서 열 탈착시켜 분리된 성분을 응축한 후 가스 크로마토그래피를 사용하여 성분을 분석하였다. 분석기는 열분해 분석 장치인 Doble-Shot Pyrolyzer(Py-20220iD, FRONTIER LAB, Japan)와 가스 크로마토그래피(Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, 6890N GC/5975i MS,



Figure 1. Appearance before analysis of a piece of great jar.

Agilent, USA)로 분석하였다. Table 1은 py-GC/MS의 분석 조건을 보여주고 있다. 마지막으로 직물 분석은 투과광현미경(LEITZ, LABORLUX S)을 이용하여 관찰하였다.

3. 분석결과

3.1. 분석 전 조사

대추리 2호 구상유구에서 출토된 대형옹편의 사진을 Figure 1에 나타내었다. 그림을 보면 대형옹편이 매장될 당시 파손된 부분을 접합한 흔적을 관찰할 수 있다. 접합한 부위의 경우 열화가 상당히 진행되었으나 내부에는 검은색 물질이 대형옹편과 밀착되어 붙어 있으며 바깥 부분에는 직물이 함께 섞여 있음을 볼 수 있다. 그러므로 밀착되어져 있는 검은색 물질과 직물의 성분을 실체현미경, FT-IR, py-GC/MS, 투과광현미경 등을 이용하여 알아보았다.

3.2. 단면 관찰

대형옹편 접합 부위에서 일부분 시료를 채취하여 마운팅한 후 표면에 스크래치가 없을 때까지 연마 한 후 실체현미경을 이용하여 관찰하였다. 현미경으로 관찰한 결과 옹편과 접합부위 사이에는 접착물질로 보이는 검은색 물질이 균일하게 도포되어 있으며, 아래에는 직물의 단면 모양을 지닌 선들이 관찰되어지나 대부분 열화되어져 있는 상태이다(Figure 2).

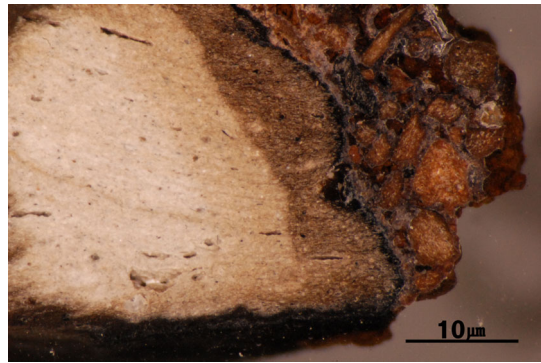


Figure 2. Bonding part of a piece of great jar.

3.3. FT-IR 분석

우리나라의 과학기술서 중 이규경이 1834년에 지은 ‘오주서종박물고변’에 의하면 깨진 자기를 붙이는 방법으로 ‘생옷으로 붙이면 떨어지지 않는다. 달걀 흰자와와 백반가루를 섞어서 붙이면 매우 단단하다. 좋은 옷에 가는 체로 친 밀가루를 조금 섞어 붙인다.’고 기술되어 있다⁴. 즉, 예전부터 무기질로 만들어진 유물들을 접합할 때에는 옷칠을 사용하였음을 보여주는 자료이다.

FT-IR 분석은 대형옹편 접합 부위의 검은색 물질이 옷칠 성분인지 알아보고자, 강원도 원주산(원주옷영농조합)의 생칠과 정제칠을 함께 분석하여 상대 비교하였다. Figure 3은 대형옹편 접합 부위의 검은색 물질과 생칠, 정제칠을 함께 FT-IR 분석하여 나타낸 것이다. 그래프를 보면 시료로서 쓰인 대형옹편의 검은색 물질과 생칠의 spectrum이 거의 유사함을 볼 수 있으며 3종류 모두 3352cm^{-1} 부근에서 페놀성

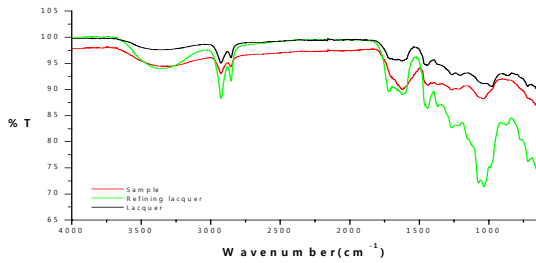


Figure 3. FT-IR spectrum of bonding material.

수산기에 기인하는 넓은 흡수대가 나타나고, 2923cm^{-1} , 2853cm^{-1} 에서 메틸렌기의 C-H 신축 진동에 기인하는 예리한 흡수대가 관찰되었다. $1730\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 근처의 넓은 흡수대는 C=C 신축진동, 방향족의 골격진동, C=O 신축진동 등에 기인하는 것으로 판단된다. 1457cm^{-1} 의 흡수대는 메틸렌기에 기인하는 흡수대이며, 991cm^{-1} 의 흡수대는 공역트리엔(conjugated triene) 구조에 의한 것으로 이량체 이상의 고분자를 의미 한다⁵. 이를 통해 대형용편 접합부위의 검은 색 물질은 생칠임을 알 수 있었다. 즉, 원삼국시대에 제작된 대형용편의 경우 파손부위를 접합할 때 생칠을 이용하여 접합했음을 보여주는 증거이다. 또한 대형용편 접합부위의 접착력을 향상시키기 위하여 옷칠과 직물을 함께 혼합하여 좀더 단단하게 접합한 것을 확인할 수 있었다.

3.4. py-GC/MS 분석

열분해가스크로마토그래피에 의한 생칠 분석은 phenol, 2-propenyl-benzene, 2-methoxy-4-methyl-phenol, 2,6-dimethyl-phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol 등과 같은 옷칠의 방향구조로부터 기인하는 성분과, 1-tridecene, 1-tetradecene, pentadecane과 같은 옷칠의 지방족탄화수소구조로부터 기인하는 성분이 분석되었다^{5,8}.

접합부위에서 채취한 시료3점 모두에서 Methylbenzene, 2-Hydroxy-4methylphenol과 3-Tetradecene, Pentadecane의 성분이 분석되었다(Figure 4와 5). 옷칠의 경화과정을 보면 옷칠의 구성성분 중 가장 많은 함량을 차지하고 있는 우루시올은 한 종류의 화합물이 아닌 2가(價)페놀의 혼합물이며 라카아제에 의하여 산화하여 O-semiquinone 라디칼을 생성하고 이 라디칼은 불균등한 반응을 하여 O-benzoquinone을 생성하게 되며 각각의 이량체는 O-benzoquinone과의 반응에 의해 삼량체를 만들고, 계속적인 반응에 의해 고차중합체를 만들며 옷칠이 경화된다^{6,7}.

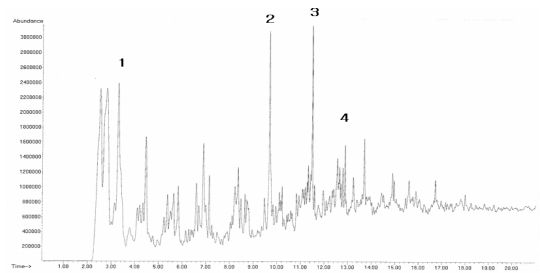


Figure 4. py-GC/MS spectrum of bonding material. 1: Methylbenzene, 2: 2-Hydroxy-4 methylphenol, 3: 3-Tetradecene, 4: pentadecane.

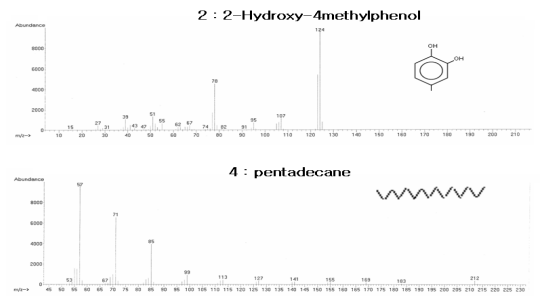


Figure 5. Mass spectrum of 2-hydroxy-4 methylphenol and pentadecane.

따라서 성분분석 결과 중 2-Hydroxy-4-methylphenol(4-Methylcatechol)성분은 옷칠의 구성성분 중 가장 많이 차지하는 우루시올의 성분과 중합에 의한 경화과정에서 생성된 성분임을 확인 할 수 있었다.

3.5. 직물분석

Figure 6에서처럼 섬유측면에서는 어긋남이 보이고 섬유 세포벽을 가로질러 발달하는 교차마킹이 관찰된다(Figure 7). Figure 8과 9에서보듯이 전체적으로 섬유의 단면이 다각형으로 보인다. 이와 같은 섬유조직의 특징을 갖는 마직물에는 대마(삼베)와 저마(모시) 두 종류가 있으며 대마와 저마는 중공의 크기와 모양으로 구분된다. 대마는 섬유단면이 다각형으로 중공에 모가 나지 않는 특징을 가지며 저마의 경우는 대체로 섬유단면이 타원형 형태로 중공이 큰 형태이다^{9,10,11}. 따라서 대형용편의 옷칠과 함께 붙어 있던 직물의 섬유단면이 전체적으로 다각형을 보이므로 마직물 중 대마(hemp)로 식별되었다.



Figure 6. Dislocation of fiber.

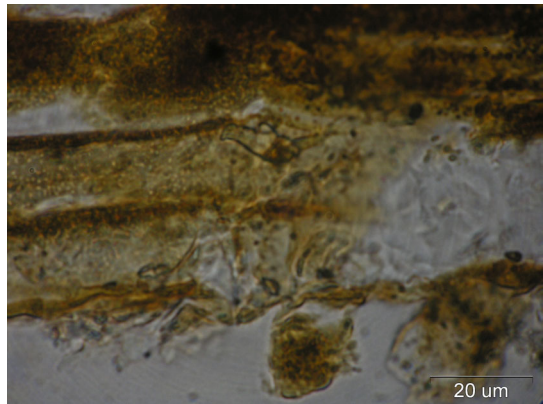


Figure 7. Cross-markings of fiber.

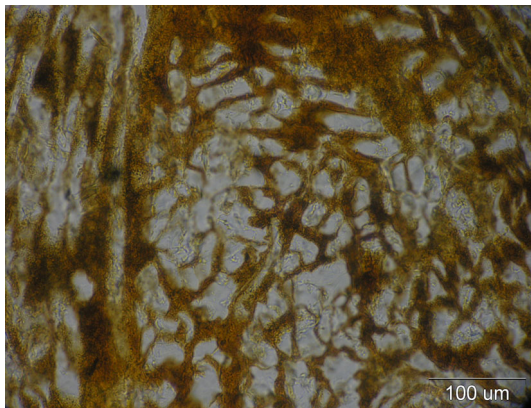


Figure 8. Cross sectional pattern of fiber.

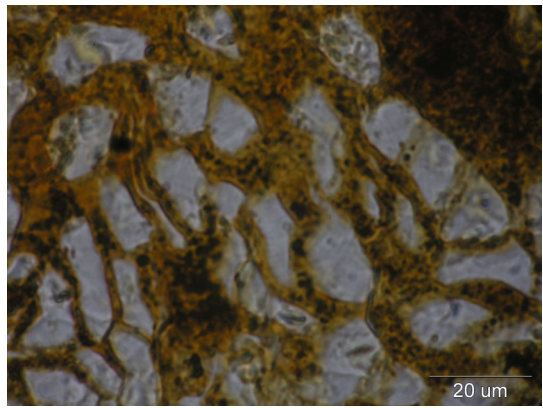


Figure 9. Polygonal pattern of fiber.

4. 결 론

대형옹편 접합부위의 접착제 및 식물에 대한 성분과 종류를 알아보고자 실체현미경, FT-IR, py-GC/MS, 광학(투과광) 현미경으로 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

대형옹편 접합부위의 접착제 및 식물에 대해 조사한 결과 접착 물질은 생칠 성분으로 확인되었으며 식물은 대마(hemp)류로 식별되었다. 지금까지 고대 유물들을 수리할 때 사용한 재료들에 대하여 상세한 자료가 거의 없었으나 본 대형옹편의 경우 시기가 원삼국시대로 추정하고 있으므로 이는 이 시대 이전부터 이러한 용기들을 접합할 때에는 옷칠 성분을 사용하였음을 의미한다. 또한 py-GC/MS 분석은 열분해 온도에 따라 많은 화학적 정보를 얻을 수 있으므로 앞으로 고대 옷칠분석에 이용하게 되면 많은 정보를 얻을 수 있

을 것으로 본다. 그러므로 앞으로 고대로부터 사용되어온 접착제에 대하여 좀 더 자세하고 체계적으로 성분조사가 이루어진다면 고대 유물에 사용되었던 접착·복원제를 연구하는데 큰 도움이 될 것으로 본다.

참고문헌

1. 중앙문화재연구원, "평택 미군기지이전부지내 유적 발굴 조사 약보고서". 중앙문화재연구원 연구보고서, (2007).
2. 양필승, 문선영, "도자기 복원재료". *문화재보존연구*, 2, p30-57, (2005).
3. Nigel Williams, "Porcelain repair and restoration a handbook". The British Museum Press, (1983).
4. 이규경, 최주(역), "오주서종박물고변". 학연문화사, (2008).
5. 김수철, "고대칠기 분석 및 보존처리". 충북대학교 박사학

- 위논문, (2007).
6. 見城敏子, "古代漆の分析の關の前處理". *保存科學*, **25**, p49-53, (1986).
 7. 김현중, 이병후, "천연도료의 개발동향 - 옷칠, 황칠, 카슈 천연도료를 중심으로-". *공업화학전망*, **5**, p35-43, (2002).
 8. Niimura, N, Miyakoshi, T. and Ijjima, Y, "Characterization of synthesized lacquer analogue films by two stage pyrolysis- Gas Chromatography/Mass Spectrometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy". *Analytical Sciences*, **17**, p155-158, (2001).
 9. 국립민속박물관, "천연섬유와 모피 식별 아틀라스". 유물 보존총서 II, (2005).
 10. 김성연, "피복재료학". 교문사, 서울, (1998).
 11. 박윤미, 정복남, "대가야 직물의 특징과 제작기법". *복식*, **57(1)**, 163-175, (2007).
-