

산지별 호박(amber)의 IR 및 py/GC/MS 특성 분석

박종서* · 임유진

국립문화재연구소 복원기술연구소
(2011. 7. 6. 접수, 2011. 7. 29. 승인)

Analysis of ambers with different origin by IR and py/GC/MS

Jongseo Park* and Yujin Lim

Research Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage,
132 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received July 6, 2011; Accepted July 29, 2011)

요약: 호박유물의 적절한 보존방안 마련에 필요한 호박의 화학적 분광학적 특성을 Infrared (IR) 분석과 pyrolysis/GC/MS (py/GC/MS) 분석을 통해 조사하였다. 호박 시료는 Baltic, Chiapas, Colombian, Dominican, Fushun, Madagascar 호박 등 6개의 산지에서 총 14종을 확보하였다. 시료의 비파괴적 조사를 위해 IR 분석을 실시하였고, 고분자 구성 성분 조사를 위해 py/GC/MS를 300 °C 열분해 온도에서 온라인 trimethylsilylation을 통하여 분석하였다. IR 분석에서는 대체적으로 산지에 관계없이 유사한 스펙트럼을 보였으나, 지문영역에서는 Baltic 호박의 경우 Baltic shoulder에 해당하는 1250 cm⁻¹ ~ 1150 cm⁻¹에서 흡수가 나타나는 등 각각의 산지별로 구분이 가능한 차별화된 IR 스펙트럼이 관찰되었다. py/GC/MS 분석에서는 succinic acid, pimaric acid 등 호박의 구성성분으로 알려진 물질들이 검출되었고, Baltic, Chiapas, Fushun 호박의 경우 산지 구분이 가능한 특정성분이 검출되었다. 이러한 결과는 발견 및 발굴 유물에서 호박을 확인하거나, 산지 및 제작기술 추정 등 고고과학적인 해석의 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: Ambers have been used as a gemstone and a religious object since the ancient times and found in several archaeological sites in Korea. To prepare an enhanced conservation measures, we surveyed the chemical and spectroscopic properties of the ambers according to the provenance. Total 14 amber samples were collected from 6 different provenances including Baltic, Chiapas, Colombian, Dominican, Fushun and Madagascar amber. Infrared (IR) spectroscopic analysis was conducted for the non-destructive examination of the amber samples. They were also analyzed with pyrolysis/GC/MS (py/GC/MS) at the pyrolysis temperature of 300 °C with the on-line derivatization to trimethylsilyl ester. Baltic shoulder corresponding to the absorption at 1250 cm⁻¹ ~ 1150 cm⁻¹ appeared in the IR spectrum of Baltic amber. IR spectra of the other ambers also showed somewhat distinctive characteristic peaks. In py/GC/MS analysis peaks assignable to succinic acid, dehydroabietic acid and pimaric acid were detected, which are known to be the components of the amber. In the meanwhile, the presence of compounds appearing in certain amber will be applied to differentiate the

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-9342 Fax : +82-(0)42-861-5168

E-mail : jongseo71@korea.kr

provenances of amber relics if their fragments are available for the analysis. These results are expected to help the confirmation of archaeological amber relics and archaeometric interpretation of provenances and manufacturing techniques.

Key words : amber, py/GC/MS, IR, provenance

1. 서 론

호박은 화석화된 수지로서 아름다운 색 때문에 아주 오래전부터 보석으로 사용되었다. 주로 장식이나 종교적 의식의 찬양을 위해 사용되어 매장문화재 형태로 발굴되거나 불복장 등의 유물형태로 발견되고 있다. 호박의 조성은 수지를 생산하는 식물에 따라 달라질 수 있는데, communic acid, communol, biformene 과 같이 labdane 계열에 속하는 물질들의 radical polymerization에 의해 형성 된다.¹ 호박은 노랑-오렌지-갈색 계열이 대체적인 색깔이지만, 백색, 연노랑, 붉은색, 녹색, 청색, 검정색 호박 또한 발견되고 있다. 현재 여러 지역에서 생산되고 있으며, 산지에 따라 Baltic, Cretaceous, Dominican, Mexican, Burmese, Canadian 호박 등으로 구분할 수 있다. 호박은 전 세계적으로 거래가 이루어져 왔는데, 고대공예품에 사용된 호박의 타입을 규명함으로써 호박의 지리적 출처를 결정할 수 있고, 고대 무역로에 대한 정보를 획득할 수 있다. 우리나라에서 호박 생산지는 보고되지 않고 있으나, 삼국시대 이전의 유적지에서 호박유물이 발견되고 있는 것으로 미루어 호박이 외국에서 오래전부터 수입된 것으로 파악이 되고 있다. 하지만, 호박의 산지에 대한 정보가 없기 때문에 수입경로 또한 추적이 불가능한 상황이다.















외국의 경우 호박의 특성 분석을 통한 산지 구별에 대한 다양한 시도가 있어 왔다. K. B. Anderson 등은 *in situ* methylation이 적용된 Pyrolysis/GC/MS(py/GC/MS) 분석을 통해 호박의 구성성분을 분석하였으며 그 결과를 이용해 호박의 class 구분이 일부 가능함을 보였다.² M. Guiliano 등은 ATR-FTIR (attenuated total reflection-Fourier transform infrared) 스펙트럼으로 호박과 미성숙한 코펠을 구별할 수 있고, 고고학적인 호박이 Baltic인지 다른 지역의 것인지도 구분할 수 있으며, 호박 제품에서 위조품을 색출할 수 있다고 하였다. 또한, 호박구슬을 만드는 과정에서 열이 가해질 경우 IR이 달라질 수 있다고 보고하였다.³ E. Peñalver 등은 FTIR 분광법을 이용하여 북스페인에서 발견된

구석기시대 유물의 산지를 규명하였다. Baltic 호박과는 IR스펙트럼에서 확실하게 차이가 있었으며, 이베리아반도의 고고유물의 산지가 지리학적 증거와 분광학적 증거로 볼 때 현지라는 것을 증명하였다.⁴ M. Villanueva-García 등은 관찰된 IR 스펙트럼과 이론적인 스펙트럼을 비교하였으며, Dominican, Mexican, Colombian, Baltic 등 산지별 FTIR 스펙트럼을 비교하여 산지구분에 활용하고자 하였다.¹ I. Angelini 등은 FTIR과 DRIFT (diffuse-reflectance infrared Fourier transform) 데이터로 구성된 유럽호박 데이터베이스를 구축하였으며, 몇 가지 호박유물에 대해 이 데이터베이스를 적용하여 산지를 추정할 수 있었다. 특히, DRIFT 데이터가 고고 유물의 특성을 파악하는데 더 유용하다고 하였다.⁵ A. Matuszewska 등은 에탄올 추출물의 TLC (thin layer chromatography) 분석을 통해 천연 수지의 산지와 연대를 비교하는 보조적인 도구로 활용하고자 하였다.⁶ N. Ueda 등은 표준호박에 대한 시료를 축적해 감으로써 산지추정이 가능할 것이라 판단하였다. 하지만, 열화가 산지추정의 커다란 장애가 될 것이라는 점도 지적하였다.⁷ E. S. Teodor 등은 호박구슬을 FTIR과 FT Raman으로 측정하고, PCA 분석(principal components analysis)을 함으로써 호박구슬이 루마니아산인지 발트 해에서 왔는지 추정하였다.⁸ L. Carlsen 등은 py/GC/MS와 IR 분석을 9개 지역 호박시료에 대해 수행한 후 PCA와 같은 통계 분석을 실시하여 산지구분을 시도했는데, py/GC/MS 분석이 더 구별력이 큼을 보고하였다.⁹ G. C. Galletti 등도 py/GC/MS와 FTIR을 이용하여 호박을 분석하고 호박시료의 지리적 출처를 설정하고자 하였다.¹⁰ M. Feist 등은 15개 호박시료와 3개의 코펠 시료에 대해 열분석과 py/GC/MS 분석을 실시하고, abietic acid, succinic acid, terpenes, sesquiterpenes 등을 서로 비교하여 출처, 연대 등에 대한 지문을 얻으려는 시도를 하였다.¹¹ 하지만, 현재까지 아시아산 호박에 대한 화학적, 분광학적 분석 예는 거의 없으며, 유럽, 멕시코 등 타 지역산 호박과의 비교분석과 관련한 연구결과 또한 찾아보기 힘들다.

본 연구에서는 우리나라에서 발견되는 호박유물의 산지 추정에 필요한 기초 자료를 확보하기 위하여 Baltic 호박 등 호박원석 6종에 대하여 IR과 py/GC/

MS 분석을 실시하였다. Baltic, Colombian, Dominican 호박과 같이 흔하게 거래되는 호박 외에 Chiapas 호박, Madagascar 호박처럼 생산량이 적은 호박과 Fushun 호

Table 1. Amber samples used in this study

No.	Provenance	Photo	No.	Provenance	Photo
1	Baltic (BA)		8	Colombian	
2	Baltic		9	Dominican (DO)	
3	Baltic		10	Dominican	
4	Baltic		11	Dominican	
5	Baltic		12	Dominican	
6	Chiapas (CH)		13	Fushun (FU)	
7	Colombian (CO)		14	Madagascar (MA)	

박과 같이 아시아에서 생산되는 호박을 그 대상으로 하였다. IR 분석 데이터를 기초로 산지별 분류 스킴을 작성하였으며, py/GC/MS 분석에서는 산지 간 공통 검출 성분과 산지별로 특이하게 검출되는 성분들을 파악하여 추후 발견될 수 있는 호박유물의 산지 구분에 활용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

호박원석은 국내 호박 판매업자와 인터넷 호박판매업자를 통해서 구매하였다. 호박산지에 대한 신뢰성을 높이기 위하여 동일산지에 대하여 중복구입을 추진하였다. 구입한 시료는 Baltic 호박 등 6개 산지, 14종이었으며, 구체적인 내역은 Table 1과 같다. 분석에 사용한 시료는 풍화의 영향을 배제하기 위하여 원석을 파쇄한 후 그 내부를 사용하였다. 유도체화 시약인 TMAH (Tetramethylammonium hydroxide solution, 25 wt.% in water)와 HMDS (Hexamethyldisilazane, ReagentPlus®, 99.99%)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 구입한 대로 사용하였다.

2.2. 장비

IR은 Bruker optics사의 IFS 66V/S & Hyperion 3000 (Bruker, Germany)을, pyrolyzer는 Frontier Lab사의 PY-2020iD 모델을, GC/MS는 Agilent 사의 6890GC/5973MSD 모델을 사용하였다.

2.3. 분석절차

시료는 특별한 전처리 없이 사용하였다. IR분석은 ATR 법을 사용하였으며, 분해능 4 cm^{-1} , $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 64회 스캔을 하여 얻었다. py/GC/MS 분석은 약 2 mg의 시료를 quartz tube에 담고 약 10 μL 의 유도체화 시약을 적가한 후 미리 가열되어 있는 열분해장치 속에 삽입하여 수행하였다. 열분해는 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 수행하였고, GC/MS 분석조건은 다음과 같다.

- Column : ZB-5HT column (5% phenyl-95% dimethylpolysiloxane, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm id}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness)
- Chromatographic condition: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ isothermal for 1 min, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ and isothermal for 5 min (a total of 33 min)
- Carrier gas : He at $1.0\text{ mL}/\text{min}$

- MS transfer line temp.: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, MS ion source temp. : $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, MS quadrupole temp. : $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

3. 결과 및 고찰

3.1. IR 분석

Fig. 1에 새로 노출시킨 산지별 호박의 IR스펙트럼을 나타내었다. 각각의 시료에 대해 측정 위치를 달리 하여 3회 측정하여 스펙트럼의 재현성을 확인하였다. 다수의 동일 산지 호박시료에 대해서는 스펙트럼의 유사성을 확인한 후 산지별로 대표적인 스펙트럼을 선정하였다. Baltic 호박의 경우 기존의 연구 자료를¹² 참고하여 피크를 지정하였고, 그 외 산지 호박의 경우에는 Baltic 호박의 지정결과를 토대로 하여 피크 지정을 하였다(Table 2). 2866 cm^{-1} 와 2926 cm^{-1} 에서 강하게 나타나는 피크는 C-H stretch에 해당하는 것으로서 호박을 구성하는 탄소사슬에서 기인한다. 1374 cm^{-1} 와 1448 cm^{-1} 에서 나타나는 비교적 강한 피크도 C-H 결합의 bending 모드에 해당한다. 1729 cm^{-1} 에서 나타나는 강한 피크는 C=O stretch에 해당하는 것으로서 호박의 구성 성분에 aldehyde나 ester, carboxylic acid가 포함되어 있음을 의미한다. 지금까지 알려진 호박의 구성성분 중에 이러한 작용기를 포함하고 있는 것으로는 communiac acid, abietic acid, pimaric acid, succinic acid 등이 있다. 1156 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 C-O stretching에 해당하는 것으로 고분자 구성물질의 결합 중에 ether, ester, alcohol 등이 있음을 말해 준다. 이 피크를 포함한 $1100\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 shoulder는 Baltic 호박에서 주로 나타나는 것으로 알려져 있고, 따라서 Baltic shoulder라고

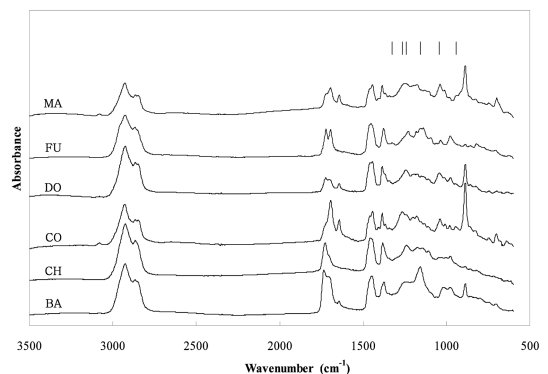


Fig. 1. IR spectra of freshly exposed amber with 6 different origins. The wavenumber of vertical lines : 1325 , 1263 , 1241 , 1155 , 1042 and 940 cm^{-1} (from left to right).

Table 2. Assignment of IR band to chemical group

BA	CH	CO	DO	FU	MA	Band assignments
3234(±10.01)		3239-3078	3346(±35.49)		3694-3079	O-H stretching
2926(±1.71)	2925	2928(±0.04)	2926(±1.23)	2926	2926	C-H stretching
1729(±11.27)	1726	1692(±0.89)	1723(±2.10)	1721,1693	1694	C=O stretching
1635(±15.26)		1643(±0.33)	1700-1642		1643	C=C stretching
1448(±1.33)	1455	1443(±0.88)	1447(±3.47)	1452	1442	CH ₂ bending
1374(±0.75)	1382	1385(±0.32)	1383(±1.85)	1376	1384	CH ₃ bending
1156(±0.67)	1240	1263-1176	1239-1173	1228-1137	1238-1177	C-O stretching
887(±0.43)	887	886(±0.37)	890(±5.44)	886	887	=C-H bending

명명되고 있다. 여러 가지 호박 중에서 Baltic 호박을 확인하는데 사용되고 있다.³ 1635 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 C=C stretch에 해당하는 것으로서 이중결합이 있음을 의미하며 887 cm⁻¹에서 나타나는 예리한 피크 또한 C=CH₂ out of plane bending으로서 이중결합에 기인한다. 이 두 개의 피크는 호박의 상대적 연령과 관련이 있는데, 수목의 수지상 추출물이 화학화가 되면서 그 세기가 줄어드는 것으로 알려져 있다.¹³ 978 cm⁻¹와 1018 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 여러 가지로 지정되었는데, C-H bending (cyclohexane), C-O bond, =C-H out of plane deformation 등이다.

호박은 삼출물이 생산되는 수목의 종류가 달라 생산지역에 따라 조금씩 구성성분이 달라질 수 있는데, 이러한 사실을 이용하여 IR을 이용해서 호박의 산지를 구분하려는 여러 시도가 있어 왔다. 본 연구에서도 우리가 획득한 호박에 대해 IR을 이용하여 산지를 구분하고자 하였다. 우선, Baltic shoulder가 있을 경우 Baltic 호박으로 판정하는 것이 가능하다. Shoulder가 없을 경우 1042 cm⁻¹에서 나타나는 C-O stretch의 존재 유무에 따라 두 개의 그룹으로 나누어진다. Dominican, Colombian, Madagascar, Fushun 호박에서는 1042 cm⁻¹에서 C-O stretch가 나타나지만, Chiapas와 Baltic 호박에서는 이 피크가 없거나 매우 약하다. 따라서, 1042 cm⁻¹에서 피크가 없지만 1241 cm⁻¹에서 피크가 관찰되면 Chiapas 호박으로 판정이 가능하다. Fushun 호박은 1325 cm⁻¹ 피크와 1693, 1721 cm⁻¹에서 나타나는 쌍봉이 존재한다는 점에서 1042 cm⁻¹ 피크를 가지는 다른 호박들과 구분된다. Madagascar 호박도 940 cm⁻¹ 피크 근처에 나타나는 shoulder가 다른 호박들과 구분되는 특징이다. Dominican은 1241 cm⁻¹에서 피크가 나타나 1263 cm⁻¹에서 피크가 관찰되는 Colombian과 구분이 될 수 있다. 아울러 1693 cm⁻¹에서 나타나는 강한 C=O 피크도 Colombian이 Dominican

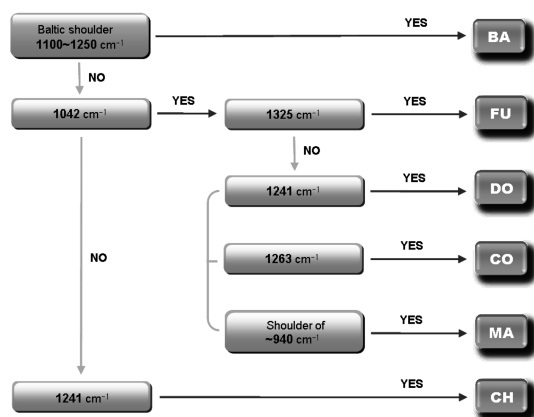


Fig. 2. An identification scheme which may be applied to discern among the various provenances of ambers based on IR data.

과 구분되는 특징이라 할 수 있겠다. 3079, 1643, 886 cm⁻¹에서 나타나는 예리한 피크는 모두 C=C 이중결합과 관련이 있는 것으로서 산지에 따라 강하게 나타나기도 하고 아주 미약하게 나타나기도 한다. 이 결합은 호박의 연대와 관련이 있는 것으로 오래된 호박에서 약하게 나타나는 경향이 있다¹. 따라서 이 피크의 유무로 산지를 추정하는 것은 어렵다고 판단되었다. 이와 같은 구분 경로를 도식으로 나타내면 Fig. 2와 같다.

3.2. py/GC/MS 분석

3.2.1. 조건 설정

호박의 산지별 구성성분 차이를 보기 위하여 py/GC/MS분석을 실시하였다. 앞서도 언급하였듯이 호박의 주요 구성성분으로 communic acid, abietic acid, pimaric acid, succinic acid 등과 같은 카르복실산이 있기 때문에 열분해를 통해 이들이 생성되었을 때 실험

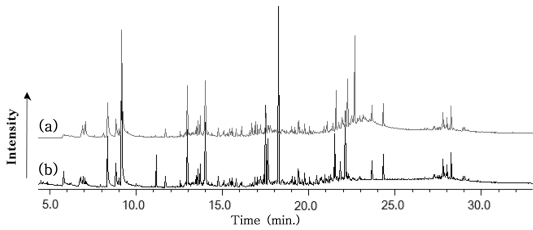


Fig. 3. Total ion chromatograms of Baltic amber pyrolyzed in the presence of (a) TMAH and (b) HMDS.

에서 사용한 GC/MS 분석 조건에서 검출이 곤란하다.¹⁴ 따라서 유도체화 과정이 필요한데 현재 열분해와 동시에 유도체화가 가능한 온라인 TMS화(trimethylsilylation)나 메틸화가 가장 보편적으로 사용되고 있다. 호박 시료에 대한 적절한 유도체화 시약을 정하기 위하여 HMDS와 TMAH를 시료와 함께 300 °C 열분해 조건에서 열분해하여 GC/MS 데이터를 얻었다(Fig. 3). 그림에서 보는 것과 같이 특정 머무름 시간(12.5 ~ 17.5 min, 18.5 ~ 21.0 min, 23.5 ~ 30.0 min)에서 유도체화 시약과는 관계없이 공통적으로 관찰되는 피크가 존재한다. 여기에 해당하는 피크들로 1-methyl-4-(1-methylpropyl)benzene, 일부 알킬화된 naphthalene류, 일부 알킬화된 phenanthrene류 등과 같이 benzene ring을 포함하면서 -COOH나 -OH와 같은 극성 작용기를 포함하지 않은 물질들이다. 아울러, 호박의 주요 구성성분이면서 열화정도를 파악하는데 중요한 물질인 abietic acid와 dehydroabietic acid의 TMS 및 methylation 형태도 검출되었다. 그런데, 유도체화가 완벽하게 진행되지 않는 경우 정량분석에 있어 오차를 유발할 가능성이 있기 때문에 충분한 유도체화 조건이 필요하다. 유도체화 정도를 판단하기 위하여 산 형태의 질량 스펙트럼에 해당하는 $m/z = 285$ (dehydroabietic acid)와 $m/z = 302$ (abietic acid)의 선택 이온크로마토그램을 추출해 보았다. HMDS의 경우 TMS유도체화 되지 않은 abietic acid나 dehydroabietic acid 피크가 존재하지 않았으나, THAH의 경우 methylation되지 않은 이들 물질들의 피크가 각각 23분과 22분대에 나타나 상당히 긴 꼬리를 형성하면서 검출되었다. 더욱이, TMAH는 염기로서의 성질이 강해 이중결합을 포함하고 있는 물질의 이성질체 가능성도 제기되고 있다.¹⁵ 따라서, 본 실험에서는 HMDS를 유도체화 시약으로 선정하여 후속 실험을 진행하였다.

다음으로 적절한 온도 조건을 찾기 위하여 열분해 온도를 달리하여 크로마토그램을 얻었다. 300, 400, 500, 600 °C에서 얻은 크로마토그램을 Fig. 4에 나타

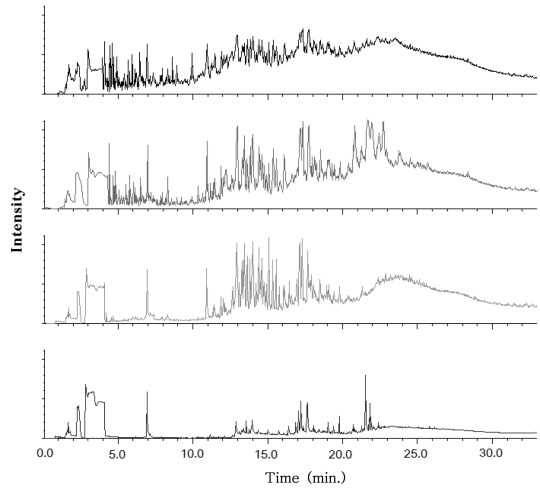


Fig. 4. Total ion chromatograms of Baltic amber pyrolyzed at the temperature of 300, 400, 500 and 600 °C (bottom to top), respectively.

내었다. 400 °C 이상에서는 열분해가 강하게 일어나 바탕값이 들뜨는 현상이 관찰되어 피크를 지정하는데 곤란하였다. 또한 호박을 구성하는 고분자가 매우 작은 단위로 쪼개져 특징적인 물질을 검출하는데 부적합한 것으로 판단되었다. 따라서, 비교적 잘 정의된 피크들이 관찰되는 300 °C를 열분해 조건으로 채택하였다. 아울러, 동일 시료를 동일조건에서 3회 측정했을 때 피크의 위치와 세기가 대체적으로 일치하는 것으로 보아 재현성이 확보된 것으로 판단되었다. 다음의 산지별 열분해 실험 결과는 시료를 HMDS 존재 하에 300 °C에서 열분해하여 GC/MS로 분석하여 얻은 것이다.

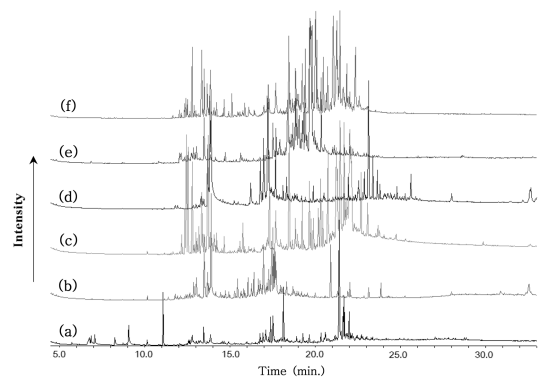


Fig. 5. py/GC/MS chromatograms of 6 ambers with different origin. (a) Baltic, (b) Chiapas, (c) Colombian, (d) Dominican, (e) Fushun and (f) Madagascar amber.

Table 3. Identified compounds in the total ion chromatogram of the amber samples pyrolyzed in the presence of HMDS (Identification based on library matching)

RT (min)	Compound	Main ions	BA	CH	CO	DO	FU	MA
5.79	Camphene	93,121,79,136	○					
6.85	1-methyl-4-(1-methylethyl)benzene	119,91,134	○	○	○	○	○	○
8.32	D-Fenchyl alcohol	81,41,67	○					
8.82	1,7,7-trimethyl-(1S)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	95,81,41,108	○				○	
9.05	Isoborneol	95,41	○					
9.35	Naphthalene	128		○			○	
9.54	Borneol	95,110,41	○					
10.14	Benzoic acid, trimethylsilyl ester	179,105,135,77	○	○	○	○	○	○
11.07	Butanedioic acid, bis(trimethylsilyl) ester	147,73,247	○					
11.64	.alpha.-cubene	161,119,204			○			○
11.77	1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	159,174	○	○		○	○	
12.03	*	95,177,192	○	○			○	
12.03	1,3-dimethyl-8-(1-methylethyl)-tricyclo(4.4.0.0(2,7))dec-3-ene	161,119,105,204			○			○
12.16	zingiberene	119,93,41,204			○			○
12.35	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	93,119,41			○			○
12.40	2,4,5,6,7,8-hexahydro-1,4,9,9-tetramethyl-3H-3a,7-methanoazulene	204,189,105,119			○			○
12.53	*	177,163,192	○	○		○	○	
12.85	.beta.-sesquiphellandrene	69,93,161			○			○
12.90	Aromadendrene	41,91,161,204			○			○
13.01	4-butyl-indan-5-ol	147,190	○	○		○	○	
13.08	trans-.beta.-farnesene	69,93,133,161			○			○
13.35	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene	132,119,202			○			○
13.46	1,2,3,4-tetrahydro-1,6,8-trimethyl naphthalene	169,174	○	○		○	○	
13.50	Cedrene	119,93,204			○			○
13.66	.beta.-bisabolene	69,93,161			○			○
13.68	*	191,121,95,206	○	○	○	○		○
13.71	1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl) cyclohexane	93,69,204,161			○			○
13.83	Decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methanoazulene	204,133,161,189				○		○
13.86	1,1,4,6,7-pentamethyl-2,3-dihydroindene	173,188	○	○		○	○	
14.05	cis-.alpha.-bisabolene	93,119,204			○			○
14.15	1,2,3,4-tetrahydro-2,2,5,7-tetramethylnaphthalene	132,188		○			○	
14.28	Nerolidol	69,93,161			○			○
14.45	1,6,7-trimethylnaphthalene	170,155	○	○		○	○	
14.94	2,2,3-trimethylnaphthalen-1(2H)-one	186,171	○	○		○	○	
15.44	*	175,105,260		○				
15.77	.alpha.-bisabolol	109,119,204			○			○
16.05	*	217		○				
16.40	*	245,205,260		○				
16.76	1,1,3,5-tetramethyl-3-neopentyl-2,3-dihydroindene	173	○	○			○	
16.93	*	191,95,207,222	○	○	○	○	○	○
16.96	*	107,260		○				
16.98	*	191,95,207,222	○	○	○	○		○
17.23	Valerenol	91,189,220	○	○	○	○		○
17.27	*	173	○	○	○	○	○	
17.38	*	173,73,81,136	○					
17.39	*	245,260		○				

Table 3. Continued

RT (min)	Compound	Main ions	BA	CH	CO	DO	FU	MA
17.45 *		217,245,260		○		○		
17.60 *		95,107,175,191		○		○		
17.70 *		259,274					○	
18.14 *		173,73,81,95,136	○					
18.32	1,1,7,12-tetramethyl-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthrene	227,242	○	○	○	○	○	
18.46	Decahydro-1,1,4a-trimethylene-5-(3-methyl-2,4-pentadienyl)naphthalene	257,272			○			○
18.84 *		259,277,274					○	
18.91	1,4a.beta.-dimethyl-7-isopropyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a.alpha.-octahydrophenanthrene	241,159,256	○				○	
19.20	1,1,7,8,12-pentamethyl-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthrene	145,241,256		○		○	○	
19.23	Biformene	257,272			○			○
19.28	4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-4b,8-dimethyl-2-isopropylphenanthrene	241,159,185,256	○				○	
19.41 *		259,163,274					○	
19.55 *		217,272		○				
19.65	Dehydroabietane	255,173,259,270	○				○	
19.66	Decahydro-1,1,4a-trimethyl-6-methylene-5-(3-methyl-2,4-pentadienyl)naphthalene	257,272			○			○
19.69	1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)phenanthrene	255,159,173,270	○				○	
19.75 *		243,258			○			○
19.88 *		81,137,286		○	○	○		○
20.00 *		277,292,145		○				
20.33 *		137,257,275			○			○
20.34 *		73,121,244,347	○		○			○
20.35 *		237,252,195					○	
20.73 *		255,270			○			○
20.90 *		191,363		○	○			
21.13	1-methyl-7-(1-methylethyl)phenanthrene	219,234	○				○	
21.40 *		241,73,256,359,374	○		○		○	○
21.45 *		257,241,359,374	○		○		○	○
21.46 *		256,241,359,374	○		○			○
21.63 *		241,73,256,359,374	○		○			○
21.70 *		243,73,258,361,376	○		○			○
21.85 *		257,300						○
21.95 *		288,273,255		○		○		
21.99	Pimaric acid, TMS ester	121,73,359,257,241	○		○			○
22.02	Abieta-8,11,13-triene-12-ol	286,271,189,175					○	
22.04 *		191,363,378		○	○	○		○
22.09	Isopimaric acid, TMS ester	73,256,241,359, 374	○					
22.17 *		256,359,374	○		○			
22.47	Dehydroabietic acid, TMS ester	73,239,357,372	○				○	
23.08 *		217,304		○		○		
23.85 *		289,304		○		○		

*Cannot be identified or has a low quality of library matching (quality < 80).

3.2.2. 산지별 특성

14개의 호박시료에 대해 위에서 설정한 분석조건에서 py/GC/MS 크로마토그램을 얻었다. Dominican 호박을 제외한 다수의 동일산지 호박시료에서 크로마토그램간의 유사성이 확인 되었다. Fig. 5는 각 산지별 호박의 대표적인 py/GC/MS 크로마토그램을 겹쳐놓은 것이다. 각각의 산지별 호박은 서로 다른 크로마토그램을 보여주고 있어 이를 통해 산지를 구분하는 것이 가능한 것으로 판단된다. Table 3은 각 크로마토그램의 피크를 library 검색을 통해 지정한 것이다. Library 검색에서 matching quality가 낮거나 quality가 높더라도 육안으로 스펙트럼을 비교하였을 때 상이하다고 판단되는 피크들에 대해서는 주요한 프래그먼트 이온들을 표시하였다. 지정이 가능한 피크들은 주로 fenchyl alcohol, borneol과 같은 알콜류, naphthalene, 벤젠류, phenanthrene류, benzoic acid, butanedioic acid, pimaric acid, dehydroabietic acid와 같은 산류, camphene, cubene, cyclodecene, cycloheptene, methanoazulene과 같은 알켄류 등이다. 특히, 1-methyl-4-(1-methylethyl) benzene과 benzoic acid는 모든 산지에서 관찰되고 있다.

우선, 가장 많은 양이 생산되는 Baltic 호박의 경우 fenchyl alcohol, borneol와 같은 알콜류와 butanedioic acid, pimaric acid, isopimaric acid, dehydroabietic acid와 같은 카르복실산이 검출되었다. Butanedioic acid (succinic acid)는 Baltic 호박에서 특징적으로 관찰되는 물질로 이 호박을 succinite로 부르는 이유이기도 하다. 또한 pimaric acid, isopimaric acid, dehydroabietic acid, abietic acid 등은 diterpenoid 수지를 구성하는 대표적인 물질이다. 그 외에 naphthalene류, phenanthrene류, anthracene류와 같은 여러 개의 고리를 가지는 물질들도 검출되었다. Camphene, D-fenchyl alcohol, isoborneol, borneol, butanedioic acid, isopimaric acid는 Baltic 호박에서만 검출되고 있어 Baltic 호박을 확인하는데 활용될 수 있을 것으로 보인다. 17.38분과 18.14분대에 나타나는 피크도 Baltic 호박에서만 관찰되고 있다. Chiapas 호박의 경우 naphthalene류, indene류, phenanthrene류 등이 검출되었으며, 산으로는 benzoic acid가, 알콜류로는 4-butyl-indan-5-ol이 검출되었다. 대체적으로 library matching이 안된 피크들이 많아 흔하게 접하는 물질과는 약간 다른 열분해 산물이 나타나는 것으로 보인다. Abietic acid에 해당하는 이온($m/z = 256, 359, 374$), dehydroabietic acid에 해당하는 이온($m/z = 239, 357, 372$), succinic acid에 해당

하는 이온($m/z = 73, 147, 247$)은 검출되지 않아 Baltic 호박과는 구성성분이 상이한 것으로 판단된다. 15.439분, 16.045분, 16.399분, 16.963분, 17.392분, 19.553분, 19.998분에서 나타나는 피크들은 Chiapas 호박만의 특징이다. Colombian 호박에서는 cubene, cyclodecene, zingiberene, cycloheptene, methanoazulene, sesquiphellandrene, aromadendrene, farnesene, cedrene, bisabolene과 같은 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 탄화수소가 주로 검출되었다. $m/z = 256, 359, 374$ 에 해당하는 피크이 검출되어 abietic acid 유사 물질이 존재하는 것으로 추정되며, dehydroabietic acid와 succinic acid에 해당하는 피크는 검출되지 않았다. Dominican 호박의 경우 시료 간에 크로마토그램이 약간 차이가 있었는데, 9번과 10번 호박이 유사하고 11번과 12번이 유사한 크로마토그램을 보였다. 공통적으로 naphthalene류, indene류, 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 탄화수소가 주로 검출되었고, valerenol과 같은 alcohol류도 검출되었다. 하지만, abietic acid에 해당하는 피크($m/z = 256, 359, 374$), dehydroabietic acid에 해당하는 피크($m/z = 239, 357, 372$), succinic acid에 해당하는 피크($m/z = 73, 147, 247$)은 검출되지 않았다. Fushun 호박에서는 naphthalene류와 phenanthrene류가 주로 검출되었다. 또한, dehydroabietane, abieta-8,11,13-triene-12-ol, dehydroabietic acid와 같은 abietane계 diterpenoid도 검출되었다. 대체적으로 검출되는 피크가 Baltic 호박과 유사하지만, abietic acid와 succinic acid가 검출되지 않는 점, 17.70분, 18.84분, 19.41분, 20.35분에서 나타나는 피크와 22.02분에서 나타나는 abieta-8,11,13-triene-12-ol은 Fushun 호박에서만 검출된다는 점에서 Baltic 호박을 포함한 다른 호박들과 구별이 되었다. Madagascar 호박에서는 cubene, cyclodecene, zingiberene, cycloheptene, methanoazulene, sesquiphellandrene, aromadendrene, farnesene, cedrene, bisabolene과 같은 탄화수소가 검출되었다. 표에서도 볼 수 있는 것처럼 Colombian 호박과 매우 유사하게 피크들이 검출되고 있으며, 이는 IR 스펙트럼의 유사성과도 일치한다. 다만, 13.84분에서 나타나는 methanoazulene과 21.95분에 나타나는 피크가 Madagascar 호박과 Colombian 호박을 구별하는 요소가 되고 있다.

4. 결 론

산지가 다른 6종의 호박을 수집하였고, ATR IR과 py/GC/MS로 특성을 분석하였다. IR분석을 통해 6개

산지 호박 모두에서 C-H, C=O, C-O, =CH₂, -CH₂, -CH₃에 해당하는 흡수 피크가 공통적으로 관찰되어 호박을 확인하는데 IR이 유용함을 알 수 있었고, 산지별로 약간씩 구분되는 흡수를 바탕으로 산지 분류 스킴을 작성할 수 있었다. HMDS로 유도체화를 시켜 py/GC/MS분석을 실시했을 때 6개 산지 호박에서 서로 다른 py/GC/MS 크로마토그램을 나타냈고, 산지별 특징적인 성분도 검출되었다. 따라서, py/GC/MS 결과를 바탕으로 산지구분이 가능한 표지를 설정하는 것이 가능할 것으로 보인다. 하지만, 이 결과를 실제 풍화가 많이 진행된 유물에 적용하기 위해서는 열화에 따른 IR과 py/GC/MS결과를 얻어 열화전후의 특성변화를 조사하는 것이 필요할 것이다.

감사의 글

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 문화유산 기본연구 중 문화재 과학적 복원 연구의 일환으로 진행되었다.

참고문헌

1. M. Villanueva-García, A. Martínez-Richa and J. Robles, *ARKIVOC*, 449-458 (2005).
2. K. B. Anderson and W. Bray, *Archaeometry*, **48**(4), 633-640 (2006).
3. M. Guiliano, L. Asia, G. Onoratini and G. Mille, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 1407-1411 (2007).
4. E. Peñalver, E. Álvarez-Fernández, P. Arias, X. Delclòs and R. Ontañón, *J. Archaeological Sci.*, **34**, 843-849 (2007).
5. I. Angelini and P. Bellintani, *Archaeometry*, **47**(2), 441-454 (2005).
6. A. Matuszewska and A. John, *Acta Chromatographica*, 82-91 (2004).
7. N. Ueda: *Proceedings of The 32th Autumn International Conference of the Korean Society of Conservation Science of Cultural Heritage*, 199-202 (2010).
8. E. S. Teodor, E. D. Teodor, M. Virgolici, M. M. Manea, G. Truica and S. C. Litescu, *J. Archaeological Sci.*, **37**, 2386-2396 (2010).
9. L. Carlsen, A. Feldthus, T. Klarskov and A. Shedrinsky, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **43**, 71-81 (1997).
10. G. C. Galletti and R. Mazzeo, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **7**, 646-650 (1993).
11. M. Feist, I. Lamprecht and F. Müller, *Thermochemica Acta*, **458**, 162-170 (2007).
12. Y. Shashoua, 'Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections', The National Museum of Denmark, 2002.
13. Y. Shashoua, M.-B. L. D. Berthelsen and O. F. Nielsen, *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 1221-1227 (2006).
14. K. L. Sobeih, M. Baron and J. Gonzalez-Rodriguez, *J. Chromatography A*, **1186**, 51-66 (2008).
15. J. M. Challinor, *J. Anal. Applied Pyrol.*, **37**, 185-199 (1996).