

심설(沈僣)묘 출토유물에서 발현되는 VOCs 및 냄새물질의 특성 평가

서용수 | 이영은*¹

부경대학교 환경연구소, *경기도박물관 보존과학실

Assessments of the VOCs and Smells Compounds Emitted from Properties Exhumed at Sim Seol Tomb

Yong Soo Seo | Young Eun Lee*¹

Institute of Environmental Research, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea
*Gyeonggi Provincial Museum, Yongin, 446-905, Korea

¹Corresponding Author: honeymoosf@hanmail.net, +82-31-288-5358

초록 본 연구에서는 (沈僣, 1570-1630)묘에서 출토된 유물로부터 발현되는 89종의 휘발성유기화합물 및 냄새물질을 열탈착기와 가스크로마토그래피-질량분석기로써 동정 및 정량분석 하였다. 주요물질로는 alpha-pinene 4,113ppbv, beta-pinene 2,510ppbv, limonene 2,424ppbv로 나타났으며, 그 외 tran-p-menth-2-ene, acetone, isolongifolene, isoborneol 순으로 검출되었다. 가장 높은 농도의 화합물 군은 terpenes 60.5%, 다음으로는 alcohols이 25.8%를 차지하고 있었다. 예상악취강도 역시 terpenes가 35.1%로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 aldehydes 33.4%, alcohols 8.8%로 나타났다. 방향 및 방충, 향균 효과가 있는 것으로 알려진 terpenes는 내관으로 사용된 적송관(*Pinus densiflora*)으로부터 비롯된 것이며, aldehydes와 alcohols는 관 내부에 안치된 시신과 적송관 모두에서 비롯되는 것으로 평가되었다. 묘의 발굴 혹은 부장유물에서 발현되는 가스의 분석은 발굴과 보존처리 과정에 참여하는 작업자를 유해가스로부터 보호하는 안전대책을 수립하고, 회곽묘 내부의 미라와 부장유물의 보존효과 규명 및 효과적인 보존처리 방안수립에 대한 과학적인 기초자료를 제시할 수 있다.

중심어: 휘발성유기화합물, 악취, 회곽묘, 향균, 질량분석기

ABSTRACT In this study, the 89 components of the gases emitted from grave goods at Sim Seol(1570-1630) tomb identified and quantitatively analyzed using a thermal desorption system integrated with gas chromatography-mass spectrometer. The concentration of major components show the levels of alpha-pinene 4,113ppbv, beta-pinene 2,510ppbv and limonene 2,424ppbv, that of the others orderly show p-menth-2-ene, acetone, isolongifolene and isoborneol. The functional groups of high concentration level cover 65% of terpenes and 25.8% of alcohols. The expected odor intensity orderly show 35.1% of terpenes, 33.4% of aldehydes and 8.8% of alcohols. Terpenes have generally effect of a perfume, antifungal and antimicrobial activity, and could come out of the pine(*Pinus densiflora*) coffin, aldehydes and alcohols could be come out of both the Sim Seol mirra and *Pinus densiflora* for a long time. The analyses of gases emitted from a excavated properties or a tomb are assessed that it can pc001 provide a scientific basis on a counterplan against harmful gases, a method of conservation treatments and a evaluation of effectiveness in conservation of cultural properties in a tomb.

Key Word: VOCs, Odor, Tomb, Antimicrobial, GC-MS

1. 서 론

일반적으로 조선시대 회곽묘는 구조적 특성으로 인해 외부와의 공기유통이 어려우며¹, 이로 인해 관 내부에서는 미라와 함께 부장유물이 비교적 양호하게 보존된 상태로 발견되기도 한다². 또한 수백 년 동안의 보존과정에서 관 내부의 부패된 시신과 부장유물들은 심각한 수준의 자극적인 냄새가 나게 되며, 인체에 유해한 물질이 존재할 가능성이 매우 높다.

실제로 회곽묘에서 출토된 복식유물을 수습하고 세척하는 보존처리과정에서 연구자들은 장갑과 방독면, 방진복 등의 보호 장비를 착용하고 작업을 진행하고 있으나, 구토, 설사, 현기증, 눈이 충혈 되거나 목이 따끔거리는 등의 통증을 호소하기도 한다. 이러한 원인은 시신의 부패과정에서 생성된 다양한 화학물들이 관 내부 및 출토유물로부터 유출되어 나오면서 직접적으로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다³. 그러나 미라 유물에서 발견되는 휘발성유기화합물과 냄새물질들에 대한 연구는 거의 찾아 볼 수 없는 실정이다.

묘에서 출토되는 유물의 발굴은 대부분 묘의 이장과정에서 시급하게 이루어지는 경우가 대부분으로 참여인력은 발굴과 보존처리 전공자로 제한되며, 대부분 유물의 확인과 발굴 및 보존에 중점을 두고 진행된다. 또한 분석에 있어서 묘의 발굴과정에서 관의 뚜껑을 열자마자 목적성분의 가스가 소실될 뿐 만 아니라 복잡한 시료채취과정과 다양한 종류의 검출기가 이용되어야 하는 어려움이 있다. 그리고 시료 채취 후 운반 및 보관 과정에서 외부의 빛과 공기에 의하여 희석 및 오염될 우려가 높다.

결과적으로 이러한 발굴과정과 분석 방법에서의 문제점 때문에 현실적으로 발굴묘에서 배출되는 가스의 종류와 특성 등에 대한 연구는 차순인 것이 일반적이다. 그러나 이러한 발굴묘에서 비롯된 유물에서 배출되는 가스 혹은 발굴묘 가스에 대한 연구는 부장유물의 보존과 관계된 단서를 제공해 줄 수 있는 매우 중요한 요소이며, 발굴자 및 보존 연구자들의 건강에도 중요한 사항임에는 분명한 사실이기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다.

발굴묘 및 발굴 유물로부터 배출되는 가스의 분석을 위해서는 위해서는 일반적으로 US-EPA TO17⁴에서 제시하는 방법을 이용하는 것이 효과적이다. 이 분석법은 휘발성 유기물질 및 냄새물질을 직접 흡착 튜브에 농축하고, 이를 열탈착하여 가스크로마토그래피에 주입하는 방법이다. 또한 열탈착 주입방법과 다 종의 미지성분을 동시에 검출할

수 있는 질량분석기(MS)를 연동시켜 이용하는 방법은 극미량의 물질에 대하여도 검출효과가 우수한 것으로 알려져 있다⁴. 그리고 최근 Seo and Lee (2009)⁵는 다 성분의 VOCs 및 냄새물질을 동시에 흡착-채취 가능한 Triple-bed 튜브를 개발한 바 있어, 이는 출토 유물로부터 발견되는 휘발성가스의 시료채취에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구는 Triple-bed 흡착튜브와 자동열탈착기 및 GC-MS로써 심지원묘가 묘역 발굴대상 중 하나인 심설(沈愰, 1570-1630)묘⁶에서 출토된 유물에서 발견되는 다양한 휘발성유기물질과 냄새원인물질의 화학성분을 동시에 동정하고자 하였다. 또한 이러한 동정결과로부터 배출가스 물질을 그룹별로 정리하고, 주요 VOCs 및 냄새원인물질을 확인하였다. 냄새원인물질을 확인하기 위하여 최소감지농도값을 검출된 농도로 나누어 예상악취강도(expected odor intensity) 및 기여율(expected odor attribution)^{7,8}을 추정하였다.

이러한 연구는 묘의 발굴과정 및 출토유물의 수습 시 발굴자 및 보존처리자의 안전성을 확보하는 효과적인 대책과 보존처리과정 시 출토유물에 잔존하고 있는 고유한 냄새를 효과적으로 제거하기 위한 방법 수립, 그리고 배출가스와 부장유물의 보존특성과의 관계를 규명하는데 있어서도 중요한 정보가 될 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료

경기도박물관에서는 2008년 4월 21일부터 6월5일까지 경기도 파주시 광탄면 일대의 심지원 묘 및 신도비 유적 발굴을 통해 심지원(沈之源, 1593-1662)을 포함하여 심종침(沈宗忱, 1553-1614)과 심설(沈愰, 1570-1630) 등 청송심씨 일가 3대에 걸친 묘역에 대하여 상세한 조사를 진행하였다.

경기도박물관의 조사결과에 따르면 심설(1570-1630) 묘는 경기도 파주시 광탄면 일대의 청송심씨 묘역의 하나로 가로 148cm, 세로 288cm, 높이 174cm의 회곽을 두르고 그 안에 단관의 목관이 있는 이중구조의 회곽묘로 되어 있었으며, 관 내부에서는 미라와 함께 복식유물 30여점 등 다수의 부장유물이 함께 출토된 것으로 보고하고 있다. 또한 이 묘에서는 발굴조사가 이루어진 청송심씨 일가 묘중 유일하게 시신이 온전한 미라형태로 발견되었으며 내부



Figure 1. Pictures of the samples in this study.

복식유물들도 비교적 열화가 심하지 않은 편이었고, 출토된 복식에서는 특유의 냄새가 가장 심했던 것으로 보고하고 있다⁶.

본 연구의 분석시료는 심설묘에서 출토된 유물 중 절취를 통한 시료 채취가 가능하며, 냄새 발현이 심한 유물을 중심으로 선정하였다. 분석 특성상 시료를 채취하면 복원이 불가능하므로, 형태가 보존되어 있는 유물은 선택 대상에서 제외하였다. 선정된 시료는 한지(Hanji), 지요(地褸, Jiyo), 현(玄, Hyun)으로 모두 3점이다(Figure 1). 머리카락을 싸고 있는 한지는 시신 머리 윗부분에서 발견된 것으로 ‘頭髮’이라는 글씨가 선명하게 보인다. 내관 바닥의 자리 밑에 있던 지요(地褸)는 견직물로 열화가 매우 심하여 형태 복원이 거의 불가능한 상태였다. 현(玄)은 짙은 청색을 띠는 견직물로 축축하게 젖은 상태였으며 관 위에 놓여 있었다. 이 시료들은 발굴 직후 검은색 폴리에틸렌 봉투에 담아 박물관으로 옮겨 냉장 보관된 것으로, 직접적인 시료 채취 및 분석은 2008년 6월 20일에 실시되었다.

2.2. 가스시료의 채취방법

유물 시료로부터 휘발성유기화합물과 냄새물질을 조사하기 위하여, 먼저 시료를 잘게 잘라 250mL 기밀 갈색병(screw cap bottle, Spelco, USA)에 시료 약 1g을 넣었다. 유물 시료를 담은 갈색병을 드라이오븐 50℃에서 2시간 보관하여, 휘발물질이 효과적으로 발현될 수 있도록 하였다. 이후 갈색병 내부의 빈 공간에 발현된 가스물질을 Triple-bed 흡착튜브⁷에 100mL/min로 농축하였으며, 구체적인 흡착과정에

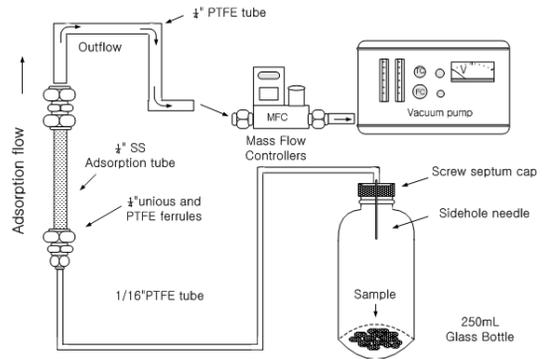


Figure 2. Flow diagram for tube adsorption of gas emitted from a sample.

대한 flow diagram은 Figure 2에 나타내었다. 시료의 채취과정은 Figure 2에 보는 바와 같이 갈색병 내부 가스를 진공펌프로써 흡착튜브에 통과 되도록하여 흡착 채취하였다. 목적 성분이 흡착튜브에 흡착되고 난 뒤의 가스는 MFC (mass flow controller)와 진공펌퍼를 통해 최종 배출 된다. 흡착 과정에서 가스 흐름이 있는 구간은 비교적 오염물질의 부착 혹은 반응에 의한 소실의 영향이 적은 PTFE 재질을 사용하였다.

2.3. 자동열탈착기와 GC-MS

본 조사연구에서 유물에서 배출된 가스시료를 흡착-채취한 후 가스크로마토그래피로의 주입은 자동열탈착기(ATD400, Perkin Elmer, USA)를 사용하였으며, 다 종의 미지성분의 가스를 분리 검출하기 위하여 GC-MS (QP-2010A, Shimadzu,

Table 1. Operating conditions of automatic thermal desorber and GC-MS.

Parameters		Conditions
ATD400 (Perkinelmer, UK)	Primary tube type	Triple-bed ⁷
	Cold trap type	Tenax-TA 20 mg
	1st Desorption	350°C-4min
	2nd Cryo temp.	-30°C
	2nd Desorption	350°C-1min
	Desorb flow	50.2 mL/min
	Inlet split	No
Outlet split	11.5 mL/min	
Oven temp.		35°C-10min
		8°C/min-120°C-10min
		12°C/min 80°C-7min
		15°C/min-230°C-10min
GC-MS (Shimadzu, Japan)	Column	AT1-60m× 0.32mm×1.0µm
	Interface temp.	230°C
	Mass range	20~350 m/z
	Column pressure	15.9psi
	MS Det. temp.	250°C
	Carrier gas	He (99.9999%)
	Mass filter type	Quadrupole

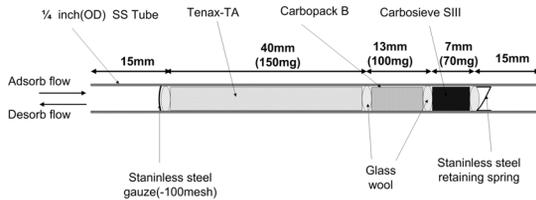


Figure 3. Triple-bed adsorbents tube⁷ used in this experiments.

Japan)를 이용하였다. 본 연구에서 사용된 자동열탈착장치와 GC-MS의 세부 분석조건을 Table 1에 나타내었다.

자동열탈착기는 흡착-채취한 1차 튜브(primary tube)와 2차 트랩(cold trap)이 각각 순서적으로 열탈착 할 수 있는 2-stage로 구성되어 있다. 2차 트랩은 유물 시료 가스를 흡착-채취한 1차 튜브에서 탈착된 가스 중 불순물 일부를 제거하고 비교적 목적성분만을 저온 농축하는 역할을 한다.

목적성분의 GC 주입은 먼저 1차 튜브 가열(heating rate 30°C/sec)과 운반가스로써 1차 튜브에 존재하는 목적성분을 2차 트랩 (-30°C)으로 이동시키고 동시에 저온 농축시킨다. 그리고 2차 트랩에 저온 농축된 목적성분은 다시 350°C에서 열탈착시켜 운반가스와 함께 컬럼으로 도입된다.

1차 튜브는 Figure 3에 나타낸 바와 같이 Triple-bed 흡착튜브⁷를 이용하였으며, 2차 트랩(cold trap)은 2.8mm 내경의 glass tube에 Tenax-TA 60/80 mesh를 20mm 충진된

Table 2. Standard material used in this study.

Standard(item)	Conc. level	Maker
Sulfur(4)	10 ppmv	Rigas
Amines(1)	5000ppmv	Rigas
TO14(41)	1 ppmv	Restek
Aldehyde(6)	10 ppmv	Rigas
Carbonyl(5)	2-5 ppmv	Entech
Liquid std.(9)	alcohols, etc.	Merck

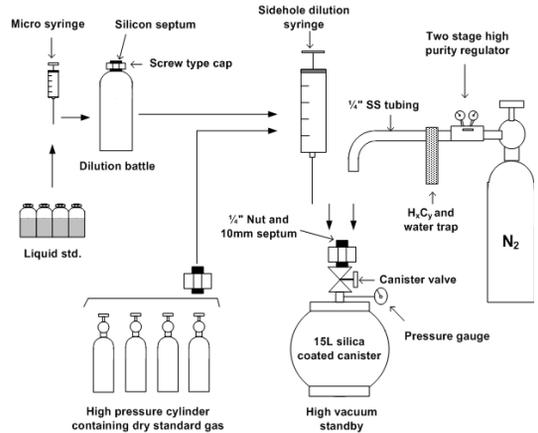


Figure 4. Configuration of materials filling with dry calibration gas into the 15L canister.

것을 사용하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 미량 다종의 성분을 동시에 정성 및 정량하는데 있어서 효과적일 수 있도록, 불순물 1ppmv 이하의 헬륨(순도 99.9999%)을 운반가스로 하고, mass range 20~350m/z 조건에서 분석이 수행되었다. 이러한 분석조건은 MS에서 저분자량, 저비점의 물질분자의 각 fragmented ion을 보다 정확히 검출할 수 있도록 하고, 운반가스에서 불순물로서 대부분 차지하고 있는 수분, 질소와 산소, 아르곤, 이산화탄소의 영향을 적게 하여 미량 성분 분석에 효과적일도록 한 것이다.

2.4. 표준물질과 정성 및 정량 분석

본 연구에서 정성 및 정량분석에 이용된 표준물질은 sulfur(4종), amines(1종), TO14 표준(41종), aldehyde(6종), carbonyl(5종), Liquid std.(9종)이다(Table 2). 복합표준물질의 제조 장비는 크게 초고순도 질소, 마이크로실린지, 가스희석용주사기, 15L Silica coated canister (SilcoCanTM, Restek Co., USA)로 구성된다(Figure. 4). 먼저 1차 가스표준물질은 액체표준을 마이크로실린지로 수 uL를 취한 다음

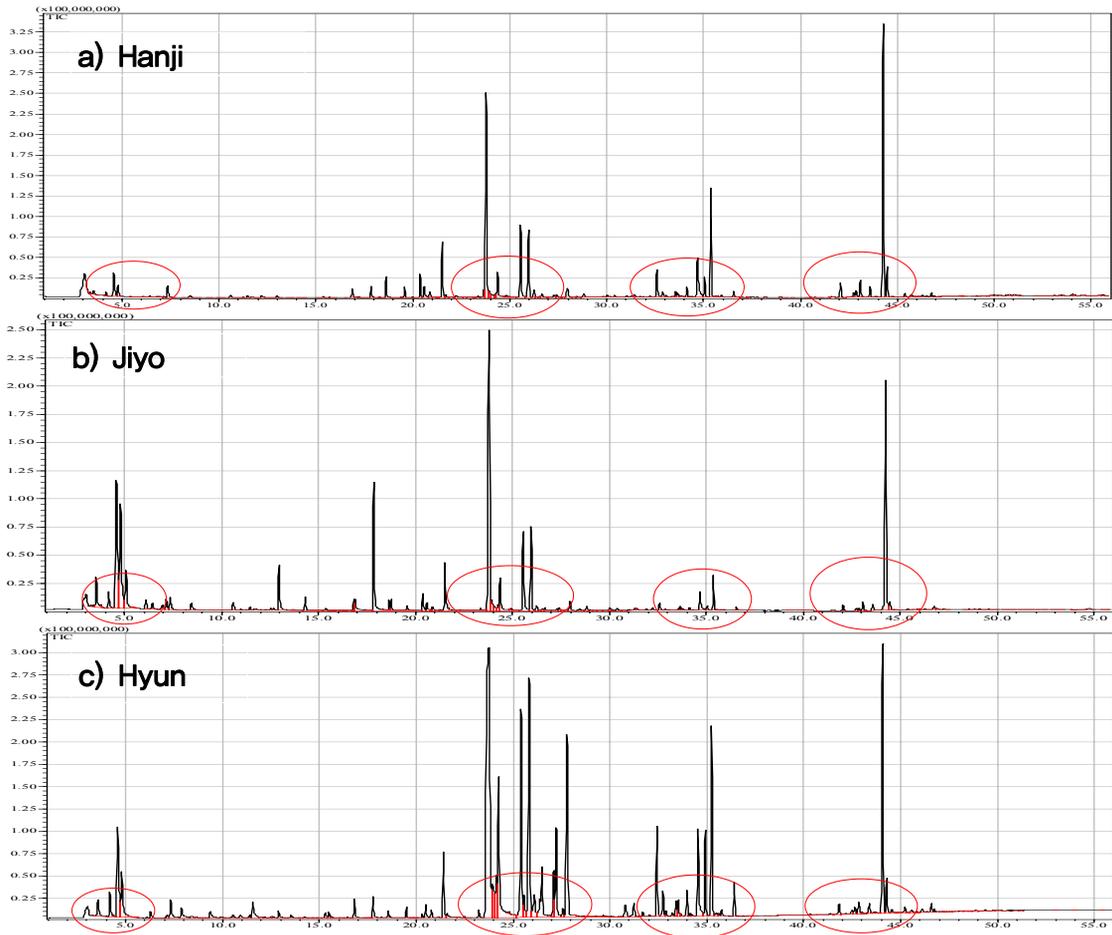


Figure 5. Total ion chromatograph of the gases emitted from three difference samples.

250mL 실리콘 septum과 screw type cap으로 기밀할 수 있는 유리병에 주사하여 제조한다. 그리고 복합표준물질은 bomb형태의 표준과 1차 가스표준물질을 가스희석용 주사기를 이용하여 고진공 상태의 15L 캐니스터에 각각 주입한 다음 초고순도 질소로써 총 3기압이 되게 하여 제조하였다.

정성분석은 표준물질과의 머무름 시간의 비교, MS 표준 library(Nist 21, Nist 107, Wiley 229)의 스펙트럼과 시료의 검출 스펙트럼과 유사성(similarity)을 비교하여 수행되었다.

정량분석은 정성분석 결과로부터 각 물질이 나타내는 스펙트럼에서 피크의 겹침에 있을 경우에도 가능한 정량에 방해되지 않도록 목적이온 추출(target ion extract)방법을 이용하였다. 정량분석에 있어서 표준물질을 확보할 수 없는 물질은 Song 등(2004)⁸이 정량했던 방법과 같이 끓는 점과 분자량 및 극성 등이 유사한 물질로부터 total ion의

감응도가 동일하다는 가정 하에 정량을 수행하였다.

일반적으로 가스상 표준은 가격이 비싸고, 해당물질이 불안정한 물질인 경우에는 그 유효기간이 6개월 이내이기 때문에 유지관리에 많은 비용이 소요된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법의 하나로써 Song 등(2004)⁸이 정량했던 방법은 발굴유물에서 발견되는 가스 처럼 다종의 VOCs 및 악취물질을 동시에 정성 및 정량하여 그 특성을 평가하고자 할 경우 이러한 방법이 유효한 것으로 판단된다.

3. 분석결과 및 고찰

3.1. 정성 및 정량분석 결과

내관 내부에 존재했던 머리카락을 싸고 있던 한지(Hanji),

Table 3. The qualitative results of gas by ATD with GC-MS.

peak No.	Compounds	RT	Area×10 ⁴	peak No.	Compounds	RT	Area×10 ⁴
<i>Alcohols (23)</i>							
1	Methanol	3.57	10,720	43	2-Nonene, 3-methyl	24.80	807
2	Ethylalcohol	4.18	14,156	47	Cyclotetrasiloxane, octamethyl	26.08	10,286
4	Isopropylalcohol	4.80	33,970	55	alpha-Pineneoxide	31.70	2,463
5	Prooanol	6.28	4,496	70	trans Sabinene hydrate	35.77	2,813
8	sec-Butanol	7.88	6,694	71	Thymol methyl ether	36.42	14,248
11	Isobutylalcohol	9.37	4,523	76	Trimethyl-1,5-heptadiene	43.00	708
17	n-Butanol	11.55	10,992	<i>Ketones (6)</i>			
23	2-Pentanol	13.52	1,610	3	Acetone	4.58	66,818
26	Isopentanol	15.48	2,935	7	Methyl ethyl ketone	7.30	13,540
30	Triethyleneglycol	18.20	193	20	Methyl n-propyl ketone	12.47	246
56	Z-thujenol	32.05	1,059	25	Methyl Isobutyl Ketone	15.32	2,876
57	Fenchylalcohol	32.42	46,227	27	Methyl amyl ketone	15.62	657
58	p-menth-2-en-1-ol	32.73	13,630	14	Methylisophylketone	10.92	1,513
59	3-Caranol	32.90	2,557	<i>Terpenes (33)</i>			
60	4-Isopropylcyclohexanol	33.22	1,824	38	Tricyclene	23.23	3,645
63	Verbenol	33.65	1,164	39	alpha-Pinene	23.78	94,614
64	beta-Terpineol	33.98	10,928	40	Cyclofenchene	23.93	28,906
66	Isoborneol	34.53	49,705	41	alpha-Fenchene	24.15	9,425
67	4-Terpineol	34.92	34,955	42	Camphene	24.27	43,456
68	alpha-Terpineol	35.25	66,726	44	beta-Pinene	25.43	93,080
69	Piperitol	35.50	1,617	45	beta-Myrcene	25.57	9,694
89	2,4-Diphenylphenol	49.95	493	46	trans-p-Menth-2-ene	25.85	107,343
87	longiborneol	48.90	450	48	alpha-Fellandrene	26.50	24,840
<i>Aldehydes (5)</i>				49	alpha-Terpinene	27.10	23,564
6	Butyraldehyde	7.15	934	50	p-Cimene	27.22	51,507
13	3-Methylbutanal	10.53	1,748	51	p-Menth-1-ene	27.57	3,372
15	2-Methylbutanal	11.18	170	52	Limonene	27.80	94,312
22	n-Valeraldehyde	12.90	4,078	53	Fenchone	30.80	8,871
29	n-Hexanaldehyde	17.77	8,909	54	alpha-terpinolene	31.23	7,979
<i>Hydrocarbons + Aromatics (22)</i>				61	gamma-Terpinene	33.40	7,628
10	Unknown	8.60	302	62	Camphor	33.52	8,436
12	Cyclopentane, methyl	9.95	486	65	Isocamphopinone	34.13	1,369
9	Hexane, 2,4-dimethyl	8.40	1,068	72	alpha-Longipinene	41.83	5,286
16	Benzene	11.40	1,140	73	Cycloisositivene	42.50	2,268
18	Cyclohexane	11.93	93	74	alpha-Copaene	42.65	3,436
19	2-Propanol, 1-methoxy	12.23	415	75	Longicyclene	42.85	6,193
21	2-Butanol, 3-methyl	12.57	822	77	Sative	43.38	4,449
24	Heptane	14.25	329	78	Isolongifolene	44.08	75,731
28	Toluene	16.80	8,220	79	alpha-Caryophyllene	44.28	15,404
31	Aceticacid, butylester	18.55	3,391	80	beta-Farnesene	44.55	14,636
32	Cyclotrisiloxane, hexamethyl	19.50	4,204	81	alpha-Humulene	45.22	2,340
33	Isopropylpropylether	20.30	1,622	82	gamma-Cadinene	45.55	1,433
34	Ethylbenzene	20.48	5,430	83	alpha-amorphene	46.13	1,675
35	m,p-Xylene	20.78	3,699	84	beta-Caryophyllene	46.60	4,176
36	Styrene	21.40	29,286	85	Epizonarene	46.75	1,077
37	o-Xylene	21.60	563	86	gamma-Elementene	48.15	48
				88	alpha-Copaene	49.3	59

내관 내부의 바닥 자리 밑에 있던 지요(地褸, Jiyo), 그리고 내관 뚜껑의 위쪽에 놓여 있었던 현(玄, Hyun)으로부터 발견되는 가스성분을 각각 자동열탈착기와 GC-MS로써 분

석한 TIC(total ion chromatograph)를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 3종의 시료에서 검출되는 주요 휘발가스의 피크패턴을 비교한 결과 매우 유사한

특성을 나타내었다. 특히 머무름 시간 5분, 25분, 45분 가까이 나타난 피크는 높이는 다르지만 동일한 패턴을 띠고 있으며, MS 스펙트럼의 비교 결과 동일한 물질로 확인되었다. 분석된 3종의 유물시료가 각각 다른 재질임에도 불구하고 발현되는 가스의 종류가 동일한 이유로는 내관에 존재하던 주요 가스가 오랜 기간 머무르면서 전 공간에서 균일하게 분포되고, 안정화되어 나타나는 현상으로 추정된다. 따라서 3점의 시료에서 발현되는 가스 성분은 매우 유사한 특성을 갖는 것으로 밝혀짐에 따라 휘발가스의 피크 높이가 비교적 큰 시료인 현을 대표시료로 하여 정밀한 가스 분석을 시도하였다.

과주 심지원묘 및 신도비유적 발굴조사 보고서(2008)⁶에 따르면심설묘는 외관이 회곽묘로 이루어져 있으며, 두꺼운 회곽이 외부 공기를 차단하여 내관의 관목 부후균의 생육을 억제시켜 목관이 비교적 양호하게 보존되어 많은 수의 복식까지 출토되었고, 관재는 소나무류(적송류, *Pinus densiflora*)인 것으로 보고하고 있다. 그리고, 발굴 당시 회곽묘 내부에 존재했던 유기성 가스를 발생 가능하게 하는 유물은 시신, 소나무관, 복식유물, 한지, 요, 현으로 검토되었으며, 그 외의 무기성 물질로 구성된 명기(明器)가 대부분인 것으로 조사된바 있다⁶. 따라서 3종의 발굴유물에서 발현되는 가스는 묘 내부에서 유기성 물질의 대부분을 차지하고 있었던 소나무(관재), 시신 그 외 복식 등의 유기성 유물에서 비롯된 것으로 판단할 수 있다.

이러한 결과들로 판단해 볼 때 3종의 발굴 유물에서 발현되는 가스의 종류가 매우 유사한 패턴을 보이는 것은 회곽묘 내부에서 정체된 공기, 목관과 시신 등이 오랫동안의 균일화 안정화되면서 나타난 유기물질이 3종 발굴유물 모두에 침적되어 있었기 때문에 나타난 현상으로 판단된다.

Table 3와 Figure 6은 자동열탈착장비와 GC-MS를 통하여 대표시료 현에서 발현되는 VOCs 및 냄새물질을 정성 분석한 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 테르펜류(terpenes) 33종, 알코올류(alcohols) 23종, 포화탄소화합물과 방향족화합물류(HC+aromatics) 22종, 케톤류(ketones) 6종, 알데하이드류(aldehydes) 5종으로 나타났다.

테르펜류가 33종으로 다양한 물질로 검출되는 것은 관재가 소나무(적송류)이고, 외부 공기가 차단된 상태에서 배출된 소나무 oil에 의한 것으로 추정되었다. 또한 발현 가스들 중 주요성분인 alpha-pinene, beta-pinene, limonene 비롯한 p-menth-2-ene, isolongifolene, alpha-terpineol 등은 모두 테르펜류에 속하는 물질로서 일반적으로 침엽수

에서 발현되는 성분인 것으로 알려져 있으며, 특히 소나무에서 발현되는 것으로 알려져 있다^{9,10}. 따라서 테르펜류는 관재인 소나무에서 발현된 가스가 관 내부 혹은 주위에 존재하는 유물에 오랜 동안 지속적으로 침적되어 나타나는 현상으로 판단된다.

심설묘 발굴유물 현(玄, Hyun)에서는 다양한 종류의 알코올류가 검출되었다. Velmurugan 등 (2009)⁹, Lee 등(2008)¹⁰, Statheropoulou 등(2005, 2009)^{11,12} 연구결과에 의하면 triethyleneglycol, z-thujenol, fenchylalcohol, p-menth-2-en-1-ol, 3-caranol, 4-isopropylcyclohexanol, verbenol, beta-terpineol, isoborneol, 4-terpineol, alpha-terpineol, piperitol, 2,4-diphenylphenol, longiborneol은 화학 구조상 테르펜류와 함께 관재에서 검출될 수 있는 물질이며, methanol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, sec-Butanol, Isobutylalcohol, n-Butanol, 2-Pentanol은 목재 뿐만 아니라 생체의 부패에 의해서도 발생 가능한 것으로 보고하고 있다.

그 외의 포화탄소화합물과 방향족화합물류(HC+aromatics), 케톤류, 알데하이드류는 목재와 시신 모두에서 발생 가능한 것으로 조사되었으며, 회곽묘 내부에서 오랫동안 복합한 메커니즘에 의하여 나타난 결과로 판단되었다.

3.2. 발현가스의 농도와 특성

현(玄, Hyun)으로부터 비롯되는 VOCs 및 악취물질을 테르펜류(terpenes), 알코올(alcohols), 알데하이드(aldehydes), 케톤(ketones), 포화탄소화합물과 방향족화합물(HC+aromatics) 5가지 그룹으로 구분하고 각각의 농도 및 예상악취강도 분포 특성을 확인하였다(Figure 7). 농도에 있어서 terpenes 60.5%, alcohol 25.8%, aldehydes 0.8%, ketones 8.7%, HC+aromatics 4.0%의 분포를 나타내었다. 그리고 출토된

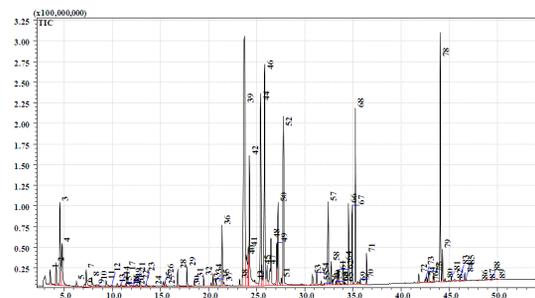


Figure 6. TIC charts of the gas emitted from Hyun.

현에서 발견되는 가스의 예상악취기여율의 분포는 terpenes 35.1%로 가장 높았으며, 다음으로 aldehydes 33.4%, ketones 21.2%로 나타났다. 결과적으로 대표적인 부자유물인 현에서 발견되는 가스는 농도 뿐 만 아니라 냄새의 강도에서도 크게 영향을 미치고 있는 물질류로 주로 관재로부터 기인되는 terpenes인 것으로 나타났다.

Table 4는 현의 직물조각으로부터 배출되는 주요 휘발 유기가스 중 농도가 높은 상위 20종의 물질을 나타낸 것이며, 가장 높은 농도로 검출되는 물질은 alpha-pinene, 다음

Table 4. Top 20 components in concentrations of VOCs emitted gas from Hyun.

No	Compounds	Retention time (min)	Concentration (ppbv)
1	alpha-Pinene	23.78	4,113
2	beta-Pinene	25.43	2,511
3	Limonene	27.80	2,424
4	p-Menth-2-ene	25.85	1,765
5	Acetone	4.58	1,702
6	Isolongifolene	44.08	1,522
7	Isoborneol	34.53	940
8	alpha-Terpineol	35.25	924
9	Isopropyl alcohol	4.80	894
10	Ethyl alcohol	4.18	871
11	Fenchyl alcohol	32.42	802
12	Methanol	3.57	733
13	p-Cimene	27.22	559
14	Methyl ethyl ketone	7.30	492
15	Camphene	24.27	472
16	4-Terpineol	34.92	380
17	Styrene	21.40	318
18	Cyclofenchene	23.93	314
19	alpha-Fellandrene	26.50	270
20	alpha-Terpinene	27.10	256

으로 beta-pinene, limonene 순으로 확인되었으며, 농도는 각각 4,113ppbv, 2,510ppbv, 2,424ppbv로 나타났다. 그 외 나머지 물질의 농도는 p-Menth-2-ene, acetone, isolongifolene, isoborneol, alpha-terpineol, isopropyl alcohol, ethyl alcohol 순으로 나타났다. 발굴유물 현으로 배출되는 가스중 농도가 높은 상위 20중에 대한 물질농도의 합이 22.3ppmv 수준으로 발현가스 전체농도 25.7ppmv 중 86.6%를 차지하였다.

이러한 물질 농도는 시료 1g이 250mL의 공간에 50℃에서 발현된 가스의 농도이다. 따라서 많은 량의 유물을 보존실 내에 방치하는 경우 보존 처리자에게 위생상 문제가 될 수 있다. 이러한 판단의 근거는 한국의 다중이용시설 및 실내공기질 관리기준 TVOC(total volatile organic compounds) 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (약 0.131ppmv)보다 수백 배 높은 농도로 실내에 있는 사람에게 위해가 될 가능성이 높기 때문이다.

테르펜 성분들의 특성은 방향의 효과도 탁월하지만, 방충의 효과도 있는 것으로 알려져 있다^{9,10} 이러한 방충의 효과는 적송(*Pinus densiflora*) 관재에 포함되어 있는 테르펜 오일류에 의한 것으로 판단되며, 시신의 부패를 방지할 뿐만 아니라 오일피막을 형성하여 소나무관 자체의 부패도 방지하고, 같이 묻혀진 유물들도 오랫동안 보존될 수 있는 요소로 작용할 수 있음을 추정할 수 있다.

심설(1570-1630)묘 이전을 위한 발굴사업에서 당시 관내 존재하던 복식유물의 수습에 대한 보고서⁶에 의하면 28건의 유물이 수습되었으며, 머리카락을 감싼 한지의 경우 두발이라는 먹색의 글씨가 정확하게 보이는 수준이었으며, 습의의 크기와 색을 정확히 확인할 수 있을 정도로 비교적 양호한 보존형태를 보인 것으로 보고하고 있다. 결과적으

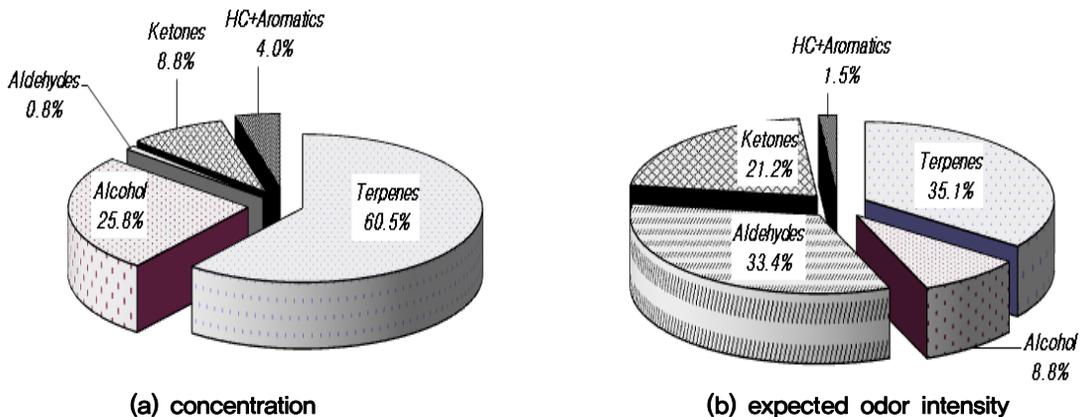


Figure 7. The distributions of concentration and expected odor intensity.

Table 5. Major 10 components in odor-intensity on the emission gas from Hyun.

No	Compounds	Concentration (ppbv)	TLV (ppbv)	Expected Odor Intensity(-)	Expected Odor Attribution(%)
1	n-Hexanaldehyde	96.7	0.28	345	21.49
2	3-Methylbutanal	33.8	0.1*	338	21.01
3	alpha-Pinene	4,113	18	229	14.21
4	n-Valeraldehyde	44.3	0.41	108	6.72
5	beta-Pinene	2,511	33	76.1	4.73
6	Limonene	2,424	38	63.8	3.97
7	Butyraldehyde	37.7	0.67	56.3	3.50
8	p-Menth-2-ene	1,765	33*	53.5	3.33
9	Isolongifolene	1,522	33*	46.1	2.87
10	Isoborneol	940	33*	28.5	1.77
sum					83.6

TLV : threshold limit value¹². * Presumed TLV from the same family or group, beta-Pinene

로 심설묘에서 회곽묘 자체가 외부 공기를 차단하여 유물 보존의 효과를 크게한 부분도 있으나, 내관에서 소나무에서 비롯된 테르펜 오일향에 의한 방충 그리고 오일 피막의 형성에 의하여 보존성이 더 높아지는 것으로 판단된다.

3.3. 냄새물질에 대한 평가

악취의 주요한 원인물질을 규명하기 위하여 최소감지농도값(TLV, threshold limit value)¹³을 이용한 예상악취강도 및 예상악취기여율^{7,8}을 산출하였다. 예상악취강도 추정 은 측정된 각 악취물질의 농도를 각 악취물질의 최소감지농도값(TLV, threshold limit value)으로 나눈 값을 예상악취강도로 정의하였으며, 측정된 항목만이 악취를 유발하는 모든 물질임을 가정하여 평가하였으며, 각 물질의 예상악취강도를 모두 합한 값을 총괄악취강도로 하였다. 예상악취기여율 추정은 각 물질의 예상악취강도를 총괄악취강도로 나눈 값의 백분율로 하였다.

Table 5는 현으로부터 발견된 가스 중 예상악취강도가 높은 10종의 물질을 선별한 결과이며, 상위 10종의 물질이 예상악취기여율 평가 결과 83.6%를 차지하였다. 각 세부 물질별 주요 냄새물질로는 n-hexanaldehyde가 가장 높은 냄새 강도를 나타내는 것으로 평가되었으며, 다음으로는 3-methylbutanal, alpha-pinene, n-valeraldehyde, beta-pinene, 그리고 limonene 순이었다. Table 5에 나타난 예상악취강도는 이론적으로 냄새가 없는 공기로서 해당 강도 비율만큼 희석하여야 냄새를 인지할 수 있는 최소 수준의 농도가 됨을 의미한다.

주요냄새물질로 확인된 n-hexanaldehyde의 경우 기름

의 산패취 혹은 사과향, 땅콩향을 내는 것으로 알려져 있기 때문에 오랫동안의 시신에서 비롯될 수 있는 가능성이 있으며, 검출된 농도는 98ppbv으로 최소감지농도값(TLV, threshold limit value)이 0.28ppbv로 낮아 미량에서도 예상악취강도 345를 나타내었다. alpha-pinene과 beta-pinene은 소나무향, 상쾌한 향을 내는 것으로 알려져 있으며, limonene는 강한 오렌지향을 내는 물질로 알려져 있다. 테르펜류인 alpha-pinene과 beta-pinene 그리고 limonene은 n-hexanaldehyde에 비하여 농도가 수십 배 높은 4,113ppbv, 2,511ppbv, 2,424ppbv이나 최소감지농도값이 알데하이드류에 비하여 비교적 낮기 때문에 예상악취강도가 각각 108, 761, 63.8로 n-hexanaldehyde에 비하여 낮게 나타났다.

그리고 n-valeraldehyde와 3-methylbutanal, n-butyraldehyde는 배추 썩은 냄새와 유사한 냄새를 풍기는 것으로 알려져 있으며, 최소감지농도값이 0.1ppbv, 0.1ppbv, 0.67ppbv로 낮아 각각 44.3ppbv, 33.8ppbv, 37.7ppbv의 미량에서도 338, 108, 56.3의 예상악취강도를 유발하는 물질로 평가되었다. n-valeraldehyde와 3-methylbutanal, n-butyraldehyde, n-hexanaldehyde는 정확히 추정할 수 없으나 Statheropoulo사 등(2005, 2009)^{11,12}의 생체 부패에 의한 발생가스에서도 검출된 물질임을 고려해볼 때 오랫동안의 관내 시신에서 나올 수 있는 악취물질임을 추정할 수 있다.

그 외 trans-p-menth-2-ene, isolongifolene, isoborneol도 냄새유발물질이고 강한 냄새를 유발할 것으로 판단되어 지나 최소감지농도값에 대한 자료가 없어 평가에 어려움이 있었다. 이러한 문제로 해당물질들을 동일 그룹의 물질인 beta-Pinene과 동일한 최소감지농도값을 가진다는 가정하여 계산한 결과, 각각 53.5, 46.1, 28.5의 예상악취강도

를 나타내어, 주요냄새유발물질 상위 10종에 속하는 결과를 보였다.

isolongifolene은 일반적으로 동양에서 주로 향신료로 사용되고 있는 향고래의 내장에서 나오는 용연향(龍涎香)과 유사한 냄새로 알려져 있으며¹⁴, 방향 뿐 아니라 방충에도 널리 이용되고¹⁵, 당귀와 같은 식물성 약재성분¹⁶에도 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 또한 isolongifolene은 longifolene의 향과 유사하며 점토성분(clay minerals)이 존재할 경우 반응 촉매작용으로 longifolene에 의하여 생성되는 것으로 알려져 있으며¹⁵, 이는 땅속에 매장되어 있는 동안 주위의 점토물질 혹은 회곽을 구성하고 있는 석회의 영향도 있었을 것으로 추정된다.

결과적으로 심설관의 부장유물로부터 비롯되는 냄새는 기름 산패취, 사과향, 땅콩향, 소나무향, 오렌지향, 배추썩은냄새, 용연향(龍涎香)과 그 외의 많은 발현 물질 등에서 복합적으로 나타나는 것으로 판단된다.

4. 결론

조선시대 회곽묘로 구성된 심설(1570-1630)묘에서 출토된 세 점의 유물에 대하여 휘발성가스와 냄새원인물질에 대한 분석을 수행한 결과, 89종의 VOCs 및 냄새원인물질이 동정되었다. 검출되는 주요 VOCs 물질 중 가장 농도가 높은 물질은 alpha-pinene, beta-pinene, limonene, p-menth-2-ene, acetone, isolongifolene, isoborneol 순으로 나타났으며, 대부분 소나무 관재로부터 비롯된 테르펜류가 주를 차지하고 있었다. 알코올류 또한 화학구조를 고려해 볼 때 소나무 관재로부터 비롯된 성분들이 대부분을 차지하고 있었다.

이러한 유물로부터 발현된 가스의 주요물질은 회곽묘 내부의 적송 목관과 시신에 의한 것으로, 오랫동안 외부의 공기와 차단된 상태로 부장유물에 침적되어 거의 균일화된 형태로 나타났으며, 대표 시료현(玄)에서 비롯되는 가스는 terpenes 60.5%, alcohols 20.5%, aldehydes와 ketones 9.6%로 이들 물질이 대부분을 구성하고 있었다.

현(玄)으로부터 배출된 가스에서 물질별 예상악취강도를 확인한 결과 n-hexanal 345, 3-methylbutanal 338, alpha-pinene 229, n-valeraldehyde 108, beta-pinene 76.1 순으로 나타났으며, 물질그룹별 예상악취기여율은 terpenes 35.1%, aldehydes 33.4%로 대부분을 차지하고 있었다.

유물 시료로부터 배출되는 가스중 농도와 냄새측면에서 대부분을 차지하는 terpenes는 대부분 오랫동안의 적송

관에서 그리고 알데하이드와 알코올은 오랜 동안의 시신과 적송관 모두에서 비롯될 수 있는 것으로 평가되었다.

심설관의 부장유물로부터 비롯되는 냄새의 질은 기름 산패취, 사과향, 땅콩향, 소나무향, 오렌지향, 배추 썩은 냄새, 용연향(龍涎香)과 그 외의 많은 발현 물질에서 비롯되는 냄새들이 복합적으로 작용하여, 구토 등을 유발할 수 있는 것으로 판단된다.

현(玄)으로부터 배출되는 가스는 지금까지 평가된 농도와 냄새의 강도로써 판단해 볼 때, 발굴 유물을 보존 작업실 내에 방치하는 경우 실내오염으로 유물 보존 처리자들에게 위생상 문제가 크게 될 수 있음을 짐작할 수 있다. 또한 해당 물질들 중에는 방충의 효과가 있는 가스상 물질이 함유된 것을 고려할 때, 보존 작업자들에게 구토와 설사, 눈의 충혈 혹은 따끔거림의 통증을 호소할 가능성이 높다고 판단된다.

이러한 추정 결론에 대한 또 하나의 근거는 발굴유물 현(玄, Hyun) 1g으로부터 250mL 공간에 발생된 유기가스의 물질 농도는 25.7ppmv 수준으로, 한국의 다중이용시설 및 실내공기질 관리기준 TVOC 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (약 130.7ppbv)보다 수백 배 높은 농도이며, 악취 또한 측정된 항목에 한하여 평가된 총괄예상악취강도가 1,607로 강한 혐오감을 느낄 수 있는 수준이기 때문이다. 본 연구에서 언급된 부분은 단지 유기성가스에 대한 부분이며, 분석되지 못한 또 다른 분자량이 더 작은 물질이나 무기 가스류에 대한 분석평가가 이루어지지 않은 점을 감안할 때 위해성은 더 높을 것으로 판단된다.

심설묘의 발굴유물의 보존적 관점에서 평가해 보면, 묘 내부 외관의 회곽이 외부 공기를 차단하여 유물 보존의 효과가증가한 측면도 있으나, 내관에서 소나무에서 비롯된 테르펜 오일향에 의한 방충 및 살충 효과 그리고 오일 피막에 의하여 보존성이 더 높아지는 것으로 판단된다.

따라서 묘의 발굴과정 혹은 부장유물에서 배출되는 가스의 분석 및 특성 평가는 발굴자와 보존처리자의 유해가스로부터 안전대책수립, 효과적인 보존처리 및 오랫동안의 보존효과에 대한 과학적인 근거를 제시하는데 있어서 주요한 역할을 할 수 있기 때문에 앞으로 연구자들의 관심이 필요하다.

참고문헌

1. 도성재, 김원련, 박용희, "국내에서 출토된 미라의 회곽에 대한 물리적 화학적 특성 연구". *坡平尹氏 母子 미라 중합*

- 연구 논문집 1, 고려대학교 박물관, p234-237, (2003).
2. 金右臨, "서울경기지역의 朝鮮時代 士大夫 墓制 研究". 고려대학교 박사학위논문, p159-183, (2007).
 3. 황적준, 김한겸, "파평윤씨 모자 미라의 독물학적 검사". 坡平尹氏 母子 米라 종합 연구 논문집 1, 고려대학교 박물관, p153-157, (2003).
 4. US EPA Method TO17A, "Determination of VOCs in ambient air using active sampling into sorbent tubes", 2nd Ed., (1999).
 5. Seo, Y. S., Lee, J. K., "Simultaneous Analyses for Trace Multi-Odoriferous and Volatile Organic Compounds in Gas Using a Triple-bed Adsorbent Tube". *The Korean J. of Chemical Engineering*, **48**, p244-252, (2009).
 6. 경기도박물관청송심씨대종회, "파주 심지원묘 및 신도비 유적 발굴조사 보고서". (2008).
 7. Seo, Y. S., Hong, S. H., Kim, K. H., Lee, J. K., Kim, I. K., "Biological Treatment of Odors from Fodder Manufacturing Processes Using a Biotrickling Filter". *J. of Chemical Engineering of Japan*, **41**, p612-617, (2008).
 8. Song, B. J., Jung, J. E., Jung, S. R., Ji, G. W., "A Study of Odorous Compounds in the Foodwaste Treatment Processing", *J. Korea Society of Waste Management*, **21**, p107-116, (2004).
 9. Velmurugan, N., Han, S. S., Lee, Y. S., "Antifungal Activity of Neutralized Wood Vinegar with Water Extracts of *Pinus densiflora* and *Quercus serrata* Saw Dusts". *International J. of Environmental Research*, **3**, p167-176, (2009).
 10. Lee, J. H., Yang, H. Y., Lee, H. S., Hong, S. K., "Chemical Composition and Antimicrobial activity of Essential Oil from Cones of *Pinus koraiensis*". *J. of Microbiology and Biotechnology*, **18**, 497-502, (2008).
 11. Statheropoulou, M., Spiliopoulou, C., Agapiou, A., "A study of volatile organic compounds evolved from the decaying human body". *Forensic Science International*, **153**, p147-155, (2005).
 12. Statheropoulou, M., Agapiou, A., Zorba, E., Mikedi K., Karma S., Pallis G.C., Eliopoulos C., Spiliopoulou, C., "Combined chemical and optical methods for monitoring the early decay stages of surrogate human models". *Forensic Science International*, **210**, p154-163, (2011).
 13. Nagata, Y., Takeuchi, N., "Measurement of odor threshold by triangle odor bag method". *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, **17**, p77-89, (1990).
 14. Bo Jensen web site, "A small guide to Nature's fragrances-pine". www.bojensen.net, (2011).
 15. Singh, B., Patial, J., Sharma, P., Agarwal, S.G., Qazi, G.N., Maity, S.V., "Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene". *J. of Molecular Catalysis, Chemistry*, **266**, p215-220, (2007).
 16. Choi, S. H., Kim, H. J., "Volatile Flavor Components of *Angelica gigas* Nakai by the Storage Conditions". *Korean J. of Food Science and Technology*, **32**, p513-518, (2000).