

## 전통 칠 유래 성분의 확인

신정화·안윤경<sup>†</sup>

한국기초과학지원연구원 서울센터

### Identification of the Derivated Species from Traditional Coating Films

Shin, Jeoung Hwa · Ahn, Yun Gyong<sup>†</sup>

Korea Basic Science Institute, Seoul, Korea

#### ABSTRACT

Identification of coating film species from ancient coating materials is needed to maintain their surfaces without loss of their original beauty for a long time and understand the historical background of manufacturing techniques. A pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) was applied to identify the origine of films in ancient coating materials. The pyrolysis products, which reflect the source from which they originate were detected distinctively at 500°C. This is a rapid technique that does not require large amounts of sample or any sample preparation. Sesquiterpenes are a class of terpenes that consist of three isoprene units were identified as cadienes, selinenes, cubebenes from the raw material of dendropanax morbifera. On the other hand, alkanes(tetra~heptadecanes), alkenes (tri~heptadecenes), allkyphenols, catechols and fatty acids were detected from the raw material of the lacquer film. Based on these results, the origine of historic coatings artifacts was identified using py-GC/MS by comparison with their pyrolysis products.

Key words: coating film, Py-GC/MS, dendropanax morbifera, lacquer, historic artifacts

#### I. 서론

칠은 나무의 수액을 채취해 여러 종류의 공예품 표면에 도료로 입혀 전통적으로 사용되어 왔으며 수액은 공기 속에서 산소와 접촉하여 그 산화작용으로 액체가 고체로 되면서 단단해지며, 아시아 지역에서 생산이 많은 옷나무가 일반적으로 사용되어 왔다. 옷칠(Lacquer)은 내구성이 좋아 장기간 사용할 수 있으며, 방부성, 방수성, 열

및 전기 전열성 등 다방면으로 뛰어난 장점을 가지고 있어서 수천년 된 공예품이 표면의 손실 없이 본래의 아름다움을 유지할 수 있는 비결이었다(Hu 1980; Kumanotani 1995).

우리나라에서 출토된 가장 오래된 칠은 BC 3세기로 추정되는 충청남도 아산 남성리 석관묘에서의 옷칠 흔적이며, 이것은 중국 한(漢)에 의해 낙랑이 세워지기 이전이므로 중국의 칠과는 다른 독자적인 칠문화가 존재하였음을 알 수 있게 하

접수일: 2013년 6월 14일 심사일: 2013년 6월 24일 게재확정일: 2013년 6월 24일

<sup>†</sup>Corresponding Author: Ahn, Yun Gyong Tel: 82-2-920-0786

e-mail: ygahn@kbsi.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 증거가 되었고, 광주 신창동에서 출토된 옷칠된 검초(劍鞘)와 파문원형칠기(巴文圓形漆器), 칠기고배(漆器高配) 등의 유물로 미루어볼 때 우리나라에서는 적어도 청동기시대 후반이나 초기 철기시대에 옷칠을 사용하고 있었음을 추정해 볼 수 있다(Choi et al. 2011). 황칠나무(*Dendropanax morbifera* Leu.)는 유일하게 우리나라에서 생산되는 자원으로 알려져 있으며 난대림이 펼쳐진 해남 완도 등 서남해안과 제주도 서귀포지역에서 서식하는 것으로 조사되고 있다(Kim et al. 2006). 옷칠처럼 나무의 표면에 흙집을 내고 받아들인 수액을 정제해 도료로 사용할 수 있으며 채취한 황칠액은 장식물이 가진 본연의 재질을 살려주면서 화려한 황금빛을 내는 빛깔의 우수성과 함께 내열성, 내구성, 내습성을 가진 도료로 알려져 있다(Jo & Kim 2001). 이 밖에 천연 도료의 원료인 황칠나무는 항암 활성 뿐 아니라 항산화 활성도 나타내어 신기능성 의약품, 식품 첨가물, 음료 첨가물 및 건강보조식품 등으로도 유용하게 사용할 수 있는 것으로 최근에 관심이 고조되고 있다(Hyun et al. 2013). 옷칠과 황칠 등 전통의 천연 도료는 최근 유해화학물질의 강력한 법 규제 실시, 주택 및 건축마감재의 고급화, 건강 및 환경보호라는 관점에서 도료업계에서도 주목받고 있으며 무공해, 무독성, 환경 친화적 도료를 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있다(Kim & Lee 2002).

전통 칠 물질에 대한 분석 연구는 형식이나 기법에 관한 실시는 되어 왔으나(Lee 2009), 과학적인 방법을 통한 분석 연구는 많이 이루어지고 있지 않은 편이다. 광학현미경, 편광현미경, SEM-EDS를 이용하여 단면의 구조와 바탕 표면층의 구성 물질의 분석이 시도되어 왔다(Lee & Kim 2004; Kim et al. 2010). 그러나 이러한 분석방법으로는 정확한 성분에 대한 분석이 어렵고 구성 성분에 대한 분석을 위한 질량분석기(Mass spectrometry)의 활용은 용이한 방법으로 인식되고 있으나 칠 공예 시료의 전처리의 어려움 때문에 쉽게 분석 결과를 얻지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 열분해-기체크로마토그래프/질량분석기(Pyrolysis-gas chromatography/Mass spectrometry; Py-GC/MS)를 활용하여 특별한 시료 전처리 없이도 전통 칠

유래 물질을 규명하기 위한 구성 성분을 확인할 수 있는 분석 방법을 제시하였다. 이와 같은 방법을 통해서 보다 많은 전통 칠 재료 성분들을 규명해 갈 수 있을 것으로 본다.

## II. 연구방법

### 1. 시료 및 실험방법

시료는 칠 공예품 조각편을 이용하였고 2~3 mm 크기로 절단하여 분석기의 시료 용기에 담기도록 하였다. 1 mg 이하로 담긴 고체시료는 stainless steel stick을 이용해서 sample cup을 고정해서 pyrolyzer sampler에 장착하였다. sample은 pyrolysis furnace안으로 주입이 되고 500°C에서 열분해된 기체상태의 복합성분은 이동상 가스와 함께 크로마토그래피 컬럼을 통해 분리되고, 분리된 성분은 질량스펙트럼을 통해 어떠한 물질인지 확인하였다. Py-GC/MS의 구성과 간단한 절차를 Fig. 1에 도식화하였다. 대표물질로 사용할 수 있는 황칠 및 옷칠 원액의 성분을 분석하였고 구성 성분의 비교를 통하여 시료의 유래 칠 물질을 밝힐 수 있었다.

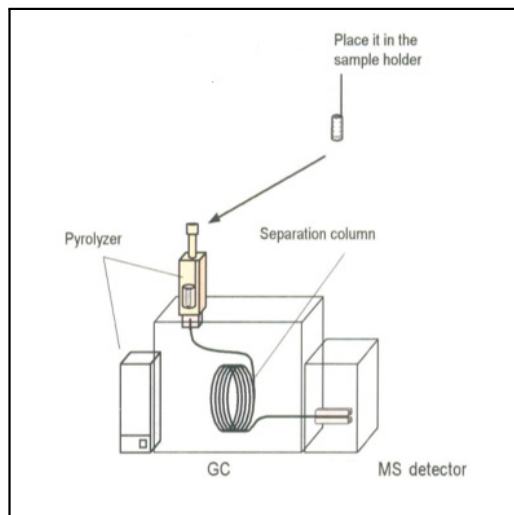


Fig. 1. Configuration and analytical procedure of Py-GC/MS

Table 1. Condition of GC/MS

		Conditions		
GC	• Column :	DB-5MS stationary phase fused -silica capillary column (30m length×0.25 mm I.D×0.25µm film thickness)		
	• Carrier gas :	He (99.9999%) at 1ml/min		
	• Injection port temp. :	300 °C		
	• Injection mode :	split (50:1)		
	• Oven temp. programing :	Initial 60 °C(10min)	Rate 10 °C/min	Final 320 °C (15min)
MS	• Transfer temp. :	300°C		
	• Ionization mode :	Electron impact (EI)		
	• Electron energy :	70 eV		
	• Ion source temp. :	230 °C		
	• Analyzer :	Quadrupole		
	• Mass range :	m/z 50 ~ 800		
	• Data acquisition	Chemstation (Wiley7Nist08)		

## 2. 기기분석

GC/MS 분석장비는 Agilent사 6890N Gas Chromatography와 Agilent사 5975Ni Mass Selective Detector를 사용하였고 분리용 컬럼은 DB-5MS ~fused silica capillary column을 이용하였다. Pyrolyzer는 Frontier Laboratories의 Double-shot Pyrolyzer로 Py-2020id 모델이 사용되었다. Pyrolysis 온도는 500°C이었으며 각 분석 조건을 Table 1에 기술하였다.

## III. 결과 및 고찰

칠 도료 성분의 분석에 있어서 어려움은 이들 물질이 불용성으로써 시료 전처리에 있어서 소요 시간이 길며 다량의 시료량이 필요하고 고분자 물질을 처리하기가 용이하지 않은 점에 있었으며 고체 상태 자체로 분석할 수 있는 Carbon-13 NMR(Lambert et al. 1991), 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)와 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)가 활용된 선행연구들이 있었다(Niimura et al. 1991). 이러한 시료의 특성을 가진 물질을 분석하기에 용이한 Py-GC/MS를 이용하여 우리나라

라의 대표적인 천연 도료 원료인 황칠과 옷칠 원료를 분석하여 Fig. 2와 같은 Total ion chromatogram을 얻었다. Fig. 2로부터 황칠의 원료 성분과 옷칠의 원료 성분이 주성분에 있어서 구분됨을 알 수 있었다. Fig. 2의 (A)에서처럼 황칠의 주요 성분은 컬럼 상에서 10 ~ 20분대의 머무름 시간(Retention Time, RT)을 갖는 화합물로서 큐베넨, 셀레닌, 카디넨 등 쌍환성 정유 성분으로써의 주요 방향족 에센셜 오일류가 검출됨을 알 수 있었다. 이는 0.5 g의 황칠나무 시료를 동결 건조 후 5 mL의 펜탄으로 추출한 선행연구의 결과와도 유사한 성분들을 확인할 수 있었다(Ahn et al. 2003). 최근에는 황칠 나무가 다양한 질환에 대해 치료 효과가 있는 것으로 밝혀지고 있어 다양한 연구가 되고 있기 때문에 신속한 분석방법의 요구가 높아지고 있어서 본 분석방법의 활용도가 커질 것으로 예상된다(Chung et al. 2009).

이와는 대조적으로 옷칠 성분을 같은 분석조건으로 분석한 결과 Fig. 2의 (B)에서와 같이 2 ~ 15분대의 머무름 시간(RT)을 갖는 성분으로 알켄류(6-Tridecene, 1-Tetradecene, 1-Pentadecene, 3-Hexadecene, 8-Heptadecene, 1-Heptadecene)와 알칸류(Tetradecane, pentadecane, Hexadecane, Heptadecane), 알킬페놀(4-methyl phenol, octyl phenol), catechol류(1,2-

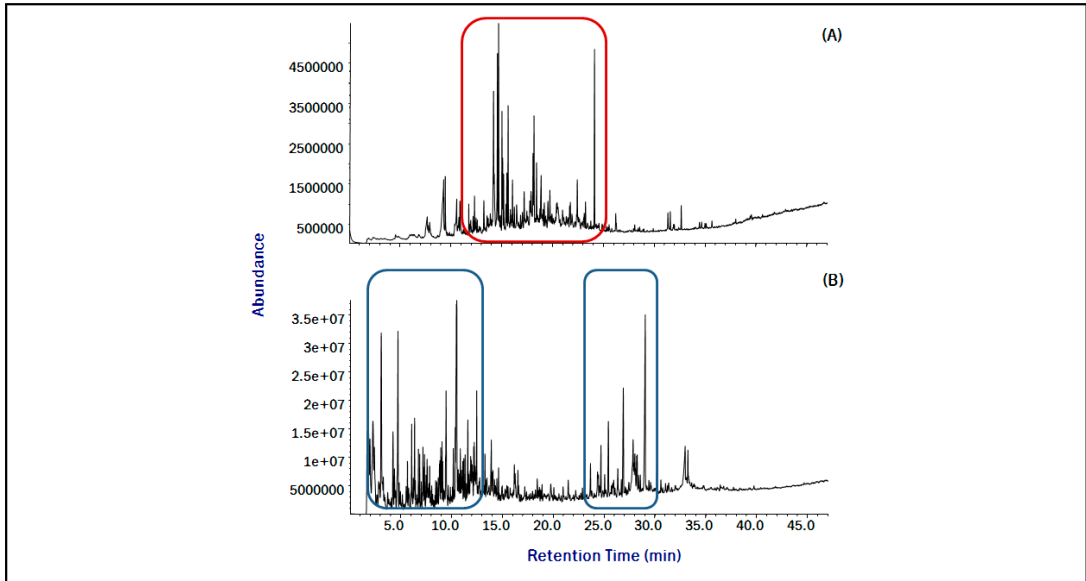


Fig. 2. Total ion chromatogram of dendropanax morbifera(A) and lacquer(B)

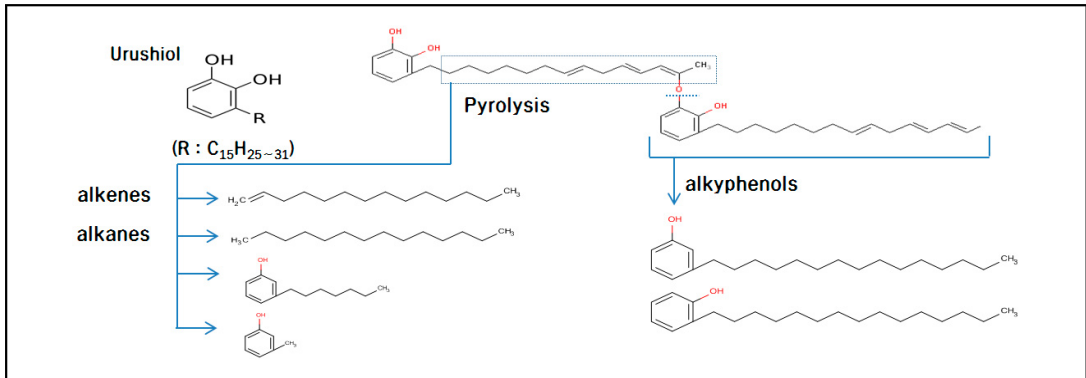


Fig. 3. Pathway of pyrolysis byproducts from urushiol

Benzenediol, 3-(Heptadec-8'-enyl)benzene-1,2-diol 가 주요하게 검출되었고 20 ~ 30분대에서는 지방산류 (Linoleic acid, Palmitic acid, Oleic Acid, Octadecanoic acid)등이 주요하게 검출되었다. 황칠과 옷칠의 원료에서 검출된 성분을 CAS No(Chemical Abstract Service Number)와 함께 Table 2에 비교하였다.

옷칠의 경우 건조된 형태는 우루시올 분자가 중합반응 (polymerization)에 의해 고분자가 되어 형성된 film으로써 우루시올(Urushiol)의 화학구조는 벤젠환에 2개의 수산기를 갖는 카테콜(catechol) 화합물에 탄소수 15개인 긴 포화 또는 불포화 알

킬그룹이 곁가지(R)로 결합된 형태로 되어 있다. 따라서 이러한 polymer 형태는 높은 분자량과 휘발성의 결여로 일반적인 GC 방법으로 분석이 될 수 없으나 분석적 열분해법(Analytical Pyrolysis)에 의해 500℃ 이상으로 높여 주면 고분자 물질의 열적 분해로 개개의 분해산물이 크로마토그래피 상에서 분리가 되고 이를 질량스펙트럼으로 확인할 수 가 있어서 고분자의 구조분석과 분해 특성을 파악하는데 도움이 된다. 옷칠에서 검출된 주요 성분은 우루시올 고분자가 열분해되어 유리되어진 물질로써 분해 경로는 Fig. 3과 같았

Table 2. Major detected compounds of lacquer and dendropanax morbifera

RT (min)	Lacquer		Dendropanax morbifera	
	Compound	CAS	Compound	CAS
2.3	Annulene	000071-43-2		
5.9	Phenylmethanal	000100-52-7		
6.9	Allylbenzene	000300-57-2		
7.5	Acetophenone	000098-86-2		
7.7	p-Cresol	000106-44-5	Heptanoic acid	000111-14-8
7.8	o-Methoxyphenol	000090-05-1		
9.3			Caprylic acid	000124-07-2
9.4	2-methoxy-4-methyl-Phenol	000093-51-6		
9.5	1,2-Benzenediol	000120-80-9	Ethyl caprylate	000106-32-1
10.6			Nonanoicacid	000112-05-0
10.9			Nonanoicacid,ethylester	000123-29-5
11.8	2,6-dimethoxy-Phenol	000091-10-1	.alpha.-Cubebene	017699-14-8
12.3	1,9-Tetradecadiene	112929-06-3		
12.4	(E)-5-Tetradecene,	041446-66-6		
12.5	1-Tetradecene	001120-36-1		
12.6	Isotetradecane	000629-59-4		
13.1	1-Pentadecyne	000765-13-9		
13.6	(E)-2-methoxy-5-(1-propenyl)- Phenol	019784-98-6		
14.2	1-Tetradecanol	000112-72-1	.beta.-Selinene	017066-67-0
14.3	1-Tridecene	002437-56-1		
14.4	4-(1,1-dimethylethyl)-benzenethiol	002396-68-1		
14.5	1-Pentadecene	013360-61-7		
14.6	pentadecane	000629-62-9		
14.7			.alpha.-selinene	000473-13-2
15.0	1,2,2-trymethyl-1-(P-tolyl)-cyclopentane	016982-00-6	.gamma.-Cadinene	039029-41-9
15.1			.delta.-Cadinene	000483-76-1
15.2			1S,cis-calamenene	000483-77-2
15.4			cadina-1,4-diene	-
15.5			.alpha.-Muurolene	031983-22-9
15.6			.alpha.-Calacorene	-
18.1			t-Muurolol	019912-62-0
18.4			1,6-dimethyl-4-(1- methylethyl)-naphthalene	000483-78-3
18.9	Methoxyeugenol	006627-88-9	Butyl9-oxonanoate	002649-93-6
19.5			Patchoulane	025491-20-7
22.3	Pentadecanoicacid	001002-84-2		
22.8	4-(aminomethyl)-2-methoxy- Phenol	001196-92-5		
24.5	Hexadecanoic acid	000057-10-3		
26.2			Drometrizole	002440-22-4
27.8	Oleic acid	000112-80-1		
28.1	Stearic acid	000057-11-4		

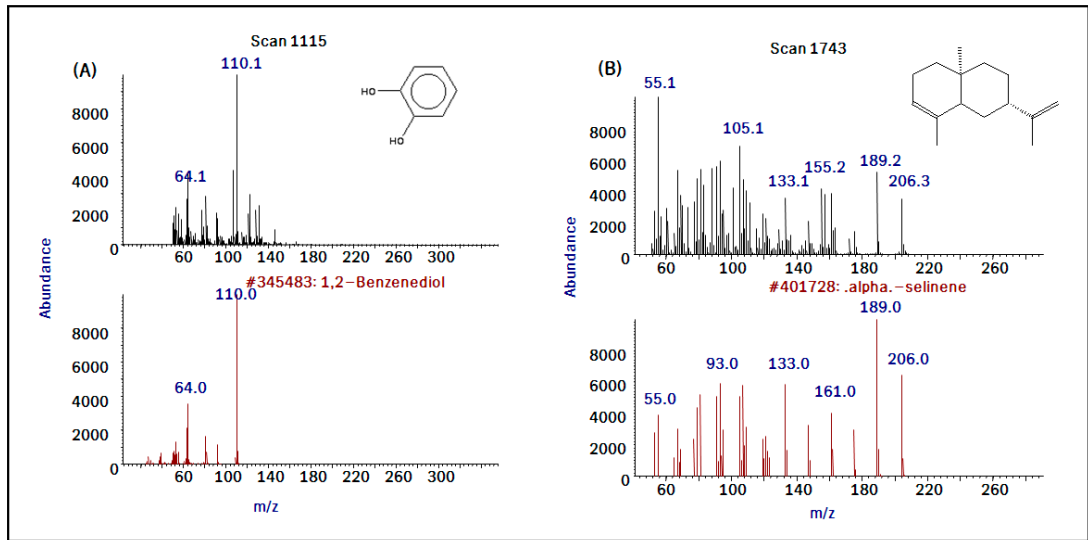


Fig. 4. Mass spectra of detected 1,2-Benzenediol and  $\alpha$ -selinene in the samples originated from lacquer(A) and dendropanax morbifera(B)

다. 이는 기존의 선행연구를 통해서 볼 때 예측 가능한 화합물로 보여진다(Niimura & Miyakoshi 2003). 이러한 황칠 및 옷칠 원료 주요 성분을 토대로 미지의 전통 공예 시료 성분을 분석하여 칠 도료 원료 성분이 황칠인지 옷칠인지를 확인할 수 있었다. Fig. 4는 시료로부터 검출된 카테콜류의 1,2-Benzenediol과 알파 셀레닌으로써 A 시료의 경우는 옷칠 유래 물질로 B 시료의 경우는 황칠 유래 물질로 확인할 수 있었다.

#### IV. 결론 및 제언

본 연구에서는 천연 도료물질의 확인을 위해서 열분해-기체크로마토그래프/질량분석기(Py-GC/MS)를 활용, 기존의 유기용매 추출에 의한 복잡한 전처리과정 없이 시료를 일정한 온도에서 열분해시켜 나오는 성분을 확인하고 이를 통해 도료 원료를 확인할 수 있는 방법을 제시하였다. 우리나라 전통적으로 사용되어온 황칠과 옷칠을 Py-GC/MS로 분석 후 나오는 주요 성분들을 비교 검토하였고 실제 칠 공예품의 성분 분석을 통하여 칠 성분의 유래를 확인하였다. 황칠 유래 성분의 경우에는 쌍환성 정유성분인 셀레닌, 큐베벤, 카디넨

등이 주로 검출되었고, 옷칠 유래의 경우에는 우루시올이 열분해된 알칸, 알켄, 알킬페놀, 카테콜류가 검출됨을 볼 수 있었다. 이러한 성분조사 방법은 다른 전통 도료물질의 확인에 있어서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 본다.

#### References

Ahn JC, Kim SH, Kim MY, Kim OT, Kim KS, Hwang B(2003) Seasonal Variations in Yields of Hwangchil Lacquer and Major Sesquiterpene Compounds from Selected Superior Individuals of Dendropanax morbifera Ldv. J Plant Biology 46(1), 38-40  
 Choi SC, Kim SD, Yi YH, Ko SR, Ham SW(2011) Studies on analysis of Joseon lacquer layer. J Conserv Sci 27(4), 371-380  
 Chung IM, Kim MY, Park SD, Park WH, Moon HI(2009) In vitro evaluation of the antiplasmodial activity of Dendropanax morbifera against chloroquine-sensitive strains of Plasmodium falciparum. Phytother Res 23(11), 1634-1637  
 Hu J(1980) Conservation and restoration of cultural property: Conservation of far eastern objects. Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Property 89-112  
 Hyun TK, Kim MO, Lee HK, Kim YJ, Kim EK, Kim JS(2013) Evaluation of anti-oxidant and

- anti-cancer properties of *Dendropanax morbifera* Léveillé. *Food Chemistry* 141(3), 1947-1955
- Jo JS, Kim JI(2001) Durability and properties of coating film on lumbers coated with Hwangchil. *Furniture* 12(1), 11-20
- Kim HJ, Lee BH(2002) Development trends of natural coatings -Rhus lacquer, *Dendropanax* lacquer and Cashew Nutshell Liquid (CNSL) lacquer. *Prospectives Industrial Chem* 5(5), 35-43
- Kim SC, Lee KH, Kang HT, Shin SP, Han MS(2010) Lacquer Manufacturing Method for the Wooden Coffins of King Muryeong's Tomb based on the Scientific Analysis. *Korean J society of conservation science for cultural properties* 26(3), 247-258
- Kim SH, Jang YS, Han JG, Chung HG, Lee SW, Cho KJ(2006) Genetic variation and population structure of *Dendropanax morbifera* Lev. *Araliaceae* in Korea. *Silvae Genetica* 55(1), 7-13
- Kumanotani J(1995) Urushi oriental lacquer - a natural aesthetic durable and future-promising coating. *Prog Org Coat* 26, 163-195
- Lambert JB, Frye JS, Carriveau GW(1991) The structure of oriental lacquer by solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Archaeometry* 33, 87-93
- Lee BH, Kim HJ(2004) Curing behaviors of Korean *Dendropanax* Lacquer determined by chemical and physical measures. *J Appl Polymer Sci* 92, 625-630
- Lee KW(2009) The study regarding formative characteristics of a Chosun Dynasty Lacquer ware inlaid with mother of pearl pattern. *Korean Soc Basic Design Art* 10(2), 311-318
- Niimura N, Miyakoshi T(2003) Characterization of Natural Resin Films and Identification of Ancient Coating. *Jpn J Mass Spectrom Soc* 51(4), 439-457
- Niimura N, Miyakoshi T, Onodera J, Higuchi T(1996) Characterization of *Rhus vernicifera* and *Rhus succedanea* lacquer films and their pyrolysis mechanisms studied using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J Anal Appl Pyrolysis* 37, 199-209