

몽골 도르릭나르스 유적 토기의 접합에 사용한 물질 분석

윤은영¹ | 강형태
국립중앙박물관 보존과학부

Analysis of adhesive material for joining pottery fragments excavated from Duurlig Nars, Mongolia

Eunyoung Yun¹ | Hyungtae Kang

Conservation Science Department, National Museum of Korea, Seoul, 140-026, Korea

¹Corresponding Author: dalsan81@korea.kr, +82-2-2077-9434

초 록 AD 1세기로 추정되는 몽골 도르릭나르스 흉노 무덤에서 출토된 토기는 파단면을 따라 검은색의 유기물로 접합한 흔적이 남아있었다. 본 연구에서는 부착된 검은색 유기물의 특성을 확인하기 위해 GC-MS를 이용하여 성분 분석 한 결과, 자작나무 껍질 타르의 특성 성분으로 알려진 루페올(Lupeol) 및 베틀린(Betulin) 등을 포함한 Triterpenoid 화합물이 확인되었다. 이를 통해 고대 몽골에서는 자작나무 껍질로 만든 타르를 사용하여 토기를 접합하였음을 알 수 있었다. 따라서 앞으로 고고자료에 잔존하는 유기물에 대하여 체계적인 과학적 조사가 이루어진다면 과거의 생활 모습에 대한 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

중심어: 자작나무 껍질 타르, 접착제, 가스크로마토그래피/질량분석기

ABSTRACT The adhesive material was found for joining pottery fragments from Duurlig Nars, Mongolia estimated in AD 1C. In this study, analysis of natural substance for joining fragments of pottery was performed using gas chromatograph and mass spectrometer. As a result, it was identified triterpenoid substances, such as lupeol and betulin which were known to constituents of birch bark tar. It was suggested that Mongolian used adhesives made by birch bark tar for joining pottery fragments. Therefore if organic materials of ancient objects are systematically researched, it can provide significant evidence related to the way of life of ancient people.

Key Words: Birch bark tar, adhesive material, GC/MS

1. 서 론

고고자료에는 다양한 종류의 유기물이 오랜 시간 동안 분해되지 않고 남아있는 경우가 많다. 그러나 토기, 도자기 등에 부착된 유기물은 보존처리 과정에서 오염물로 간주되어 무분별하게 세척되거나 무시되어 역사의 현장에서

사라지고 있다. 하지만 최근 분석 기기의 발달과 함께 고고자료에 잔존하는 유기물에 대한 관심이 높아지면서 과학적 접근이 시도되고 있다. 고대인이 사용한 도구나 토기 등에서 확인되는 옷칠, 밀랍, 타르, 기름, 염료 등의 유기물은 고고자료의 용도, 제작방법 뿐 아니라 그 당시 생활 모습을 추정할 수 있는 정보를 제공하고 있다(Yun, 2011; Dudd *et*

al., 1999; Lucquin *et al.*, 2007).

특히 고대 접착 재료에 대한 연구는 그동안 많이 연구되어 왔으며 옷, 밀랍, 천연수지, 천연고무, 단백질 접착제 등의 사용이 확인되었다(Mills and White, 2003). 또한 국내에서도 원삼국시대에 깨진 토기의 재사용을 위해 옷을 사용하여 수리한 예를 찾아볼 수 있다(Cho *et al.*, 2010).

이러한 유기물은 분자구조 및 화학적 특성이 다르기 때문에 적외선분광기(FT-IR), 고속 액체 크로마토그래피(HPLC), 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS) 등으로 규명할 수 있다. 특히 질량분석기가 장착된 가스크로마토그래피(GC-MS)는 유기물의 특성 성분을 명확하게 검출하여 그 기원을 확인할 수 있다(Mills and White, 2003).

본 연구에서는 약 1세기 유적으로 추정되는 몽골 도르릭나르스 유적 5호분에서 출토된 토기 파단면에 부착된 검은색 유기물을 가스크로마토그래피 질량분석법(GC-MS)으로 분석하여 각 성분을 확인하였다. 이를 통해 토기에서 확인되는 유기물의 종류 및 용도에 대한 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 분석 시료 및 방법

2.1. 시료

도르릭나르스는 몽골의 수도인 울란바토르에서 동북쪽

으로 약 500km 떨어진 곳에 위치한 대표적인 흉노유적 가운데 하나이다(Figure 1). 몽골어로 ‘도르릭’은 ‘둥근’, 나르스는 ‘소나무’를 뜻한다(National of museum, 2012). 이곳에는 약 300여기의 흉노무덤이 분포하는데 한국-몽골 공동학술조사단이 2006년부터 2009년까지 도르릭나르스 흉노무덤 2호에서 5호의 무덤(4기)에 대한 발굴 조사를 완료하였다. 이 중 AD 1세기로 추정되는 5호 무덤 부장공간에서 좁은 아가리에 평평한 바닥을 가진 호형토기가 출토되었다. 출토 당시 토기는 깨어져 바닥에 흩어져 있었는데, 편들을 모두 수거하여 1점으로 복원하였다(Figure 2(a)). 동체부의 한쪽 부분에는 8~35cm 높이 사이에 파단면을 따라 총길이 약 30cm의 검은 물질이 띠로 이어져 있는 것이 확인되었다(Figure 2(b)). 검은 물질은 흑색의 딱딱한 고형 상태이며(Figure 2(c)), 과학적 분석으로 종류를 규명하고 용도를 확인하고자 하였다.

2.2. 방법

토기 파단면에 부착된 물질을 채취하여 10ml 바이알에 넣고 메탄올과 클로로포름 혼합용액(1:2 v/v, HPLC grade) 1ml를 취하여 초음파로 5분간 추출하였다. 추출용액은 0.45 μ m 필터(millipore)가 장착된 주사기로 1회 필터링하여 진공농축기로 농축하였다. 농축물질을 다시 메탄올과 클로로포름 혼합용액(1:2 v/v, HPLC grade)으로 용

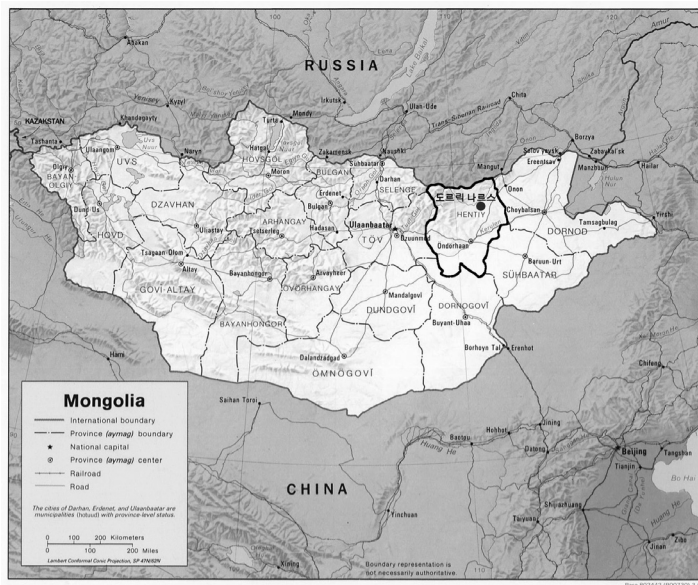


Figure 1. Location of the Duurlig Nars, Mongolia.

해하여 0.1ml 바이알에 담은 후 가스크로마토그래피/질량 분석기(GC-MS, HP6890-HP5973)로 분석하였다. 분리칼럼은 HP-5MS capillary column (5% HP ME Siloxane)을 이용하였으며 길이는 30m, 직경 0.25mm, 필름두께 0.25 μ m이다. 칼럼 온도는 50 $^{\circ}$ C에서 200 $^{\circ}$ C까지 분당 10 $^{\circ}$ C씩 승온한 다음 다시 300 $^{\circ}$ C까지 분당 5 $^{\circ}$ C씩 승온한 후 20분간 유지하였다. 칼럼의 주입온도는 250 $^{\circ}$ C, 검출기 온도는 300 $^{\circ}$ C였다. 이때 사용한 이동가스는 헬륨이며 이동속도는 0.8ml/min으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 주요성분

몽골 토기 파단면에 부착되어 있던 물질을 가스크로마

토그래프/질량분석기(GC/MS)로 분석하여 얻은 전체 이온 크로마토그램은 Figure 3에 나타내었다. 분석 결과 Lupa-1, 20(29)-dien-3-ol(peak 1), Lupeol(peak 2), 2 β -methyl-17-beta-hop-22(29)-ene(peak 3), Ursane-3,16-dione(peak 4), Urs-20-ene-3,16-diol(peak 5) 및 Betulin(peak 6) 등이 확인되었다(Figure 4). 모든 성분을 명확하게 규명하지 못하였지만 시료에서 확인된 것은 대부분 트리테르페노이드류(triterpenoid)의 루판(lupane)계열 화합물로 루페올 및 베틀린에서 파생된 성분이다. 이 성분들은 식물성 천연물질로 유기물의 기원을 나타내는 지시자(biomarker) 역할을 한다. 특히 루페놀, 루페올 및 베틀린(Figure 5)은 자작나무와 자작나무 껍질의 주요 성분으로 알려져 있으며 다양한 고고자료에서 확인된 바 있다(Regert *et al.*, 2003). 특히 자작나무 껍질로 만든 타르는 접착제, 방수제 등 광범위하게 사용되었으며 신석기시대의 토기편에서 발견된 바

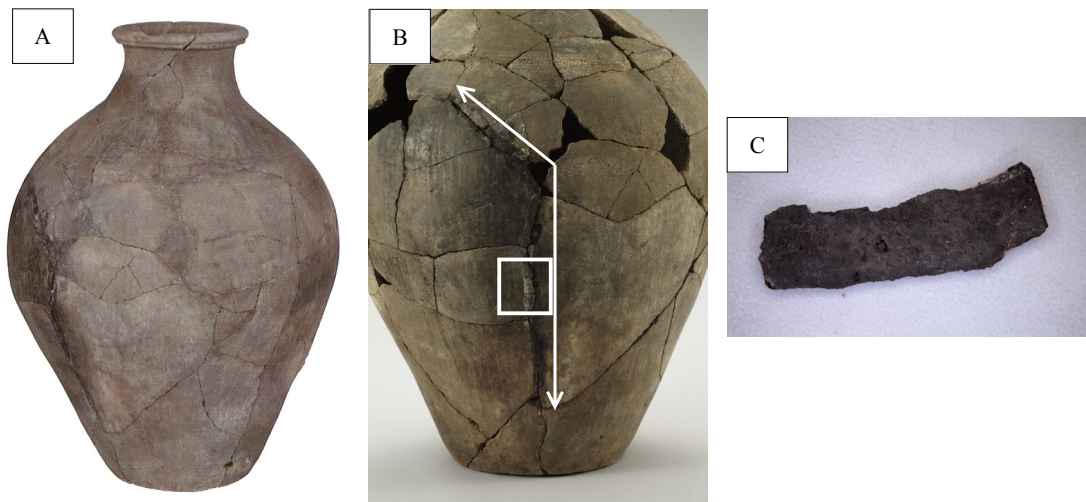


Figure 2 . Restored pottery(A) and adhesive material(B, C) of pottery from Duurlig Nars, Mongolia.

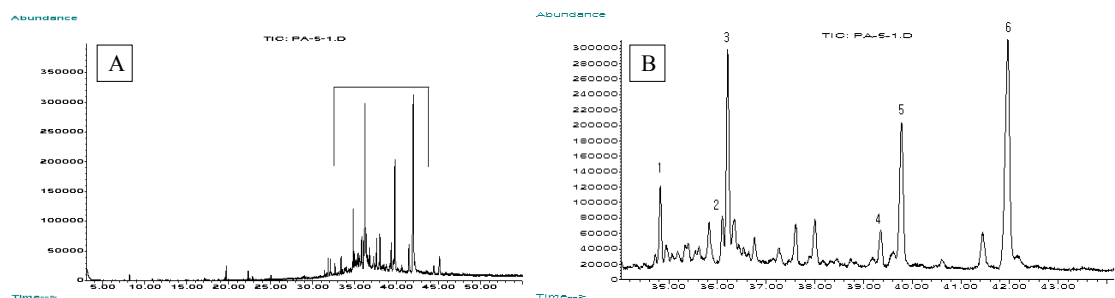


Figure 3. Ion chromatograms of sample.(A)Total ion chromatogram(TIC) of sample. (B)Partial TIC chromatogram of sample. 1:Lupa-1,20(29)-dien-3-ol; 2:Lup-20(29)en-3-ol; 3:2 β -methyl-17-beta-hop-22(29)-ene; 4:Ursane-3,16-dione; 5:Urs-20-ene-3,16-diol; 6:Betulin(Lup-20(29)ene-3,28-diol).

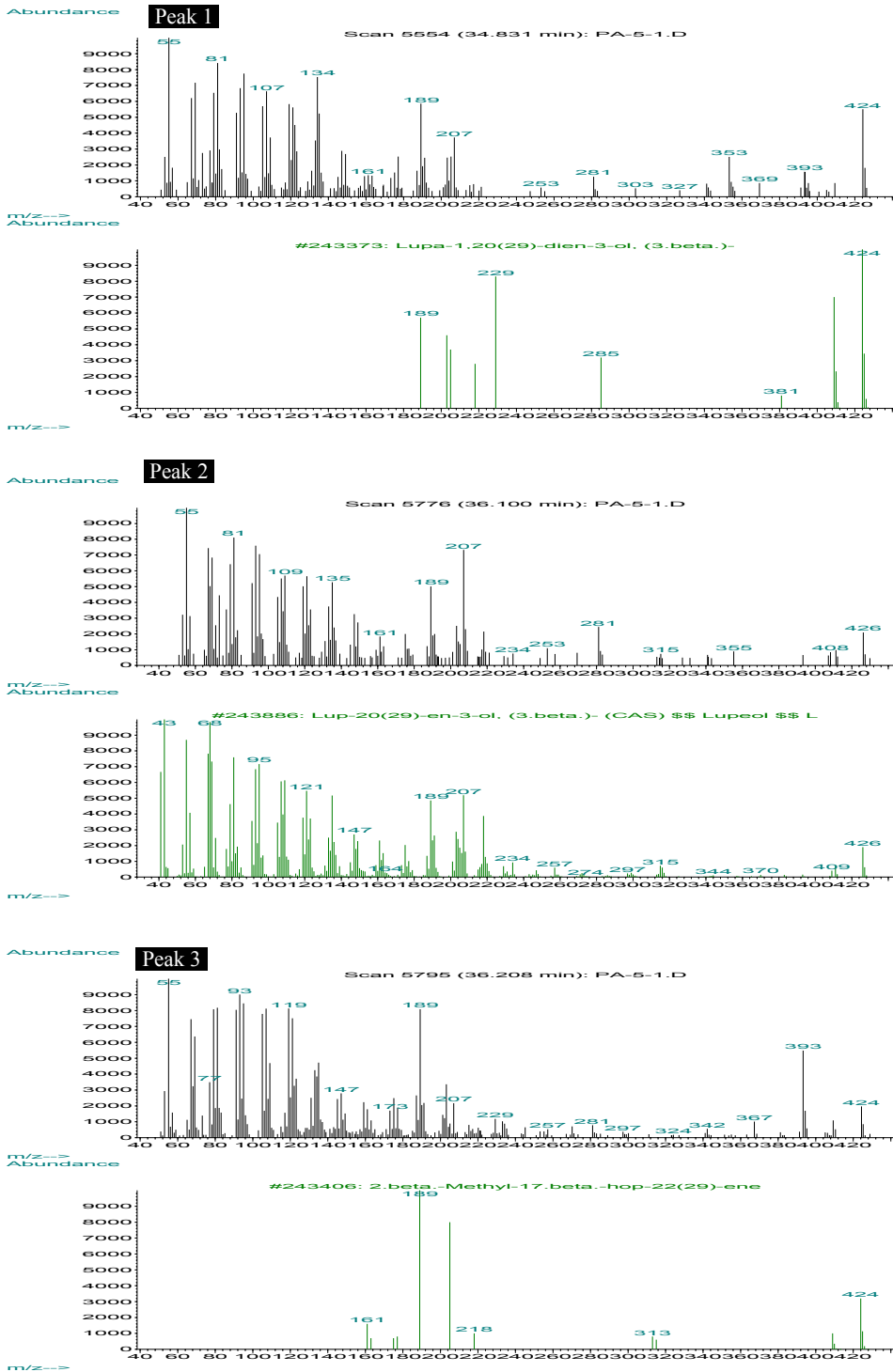


Figure 4. Identified partial mass spectra of Figure 3. peak 1:Lupa-1,20(29)-dien-3-ol(C₃₀H₄₈O); peak 2:Lup-20(29)en-3-ol(C₃₀H₅₀O); peak 3:2β-methyl-17-β-hop-22(29)-ene(C₃₁H₅₂); peak 4:Ursane-3,16-dione(C₃₀H₄₈O₂); peak 5:Urs-20-ene-3,16-diol(C₃₀H₅₀O₂); peak 6:Betulin(C₃₀H₅₀O₂).

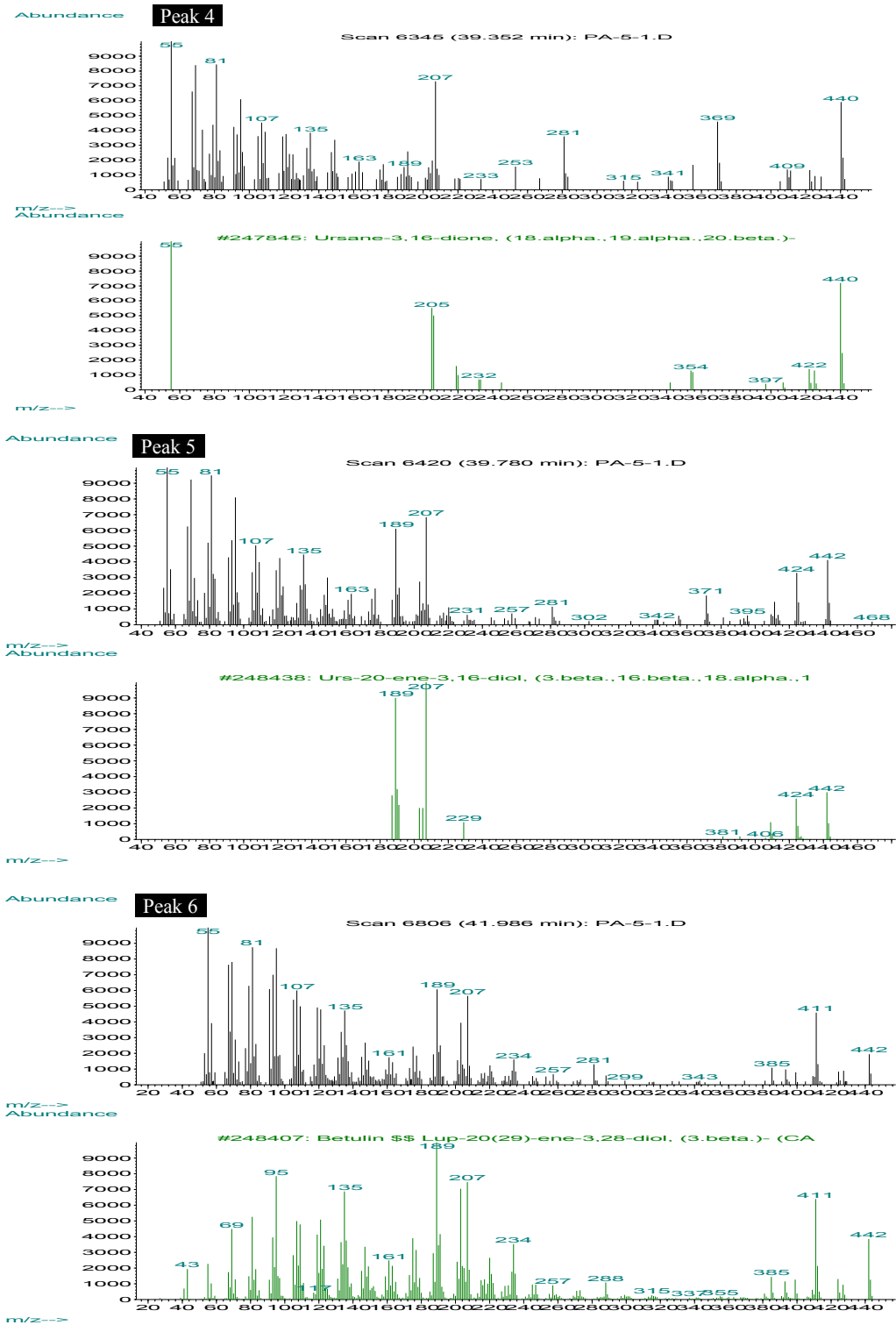


Figure 4. continued.

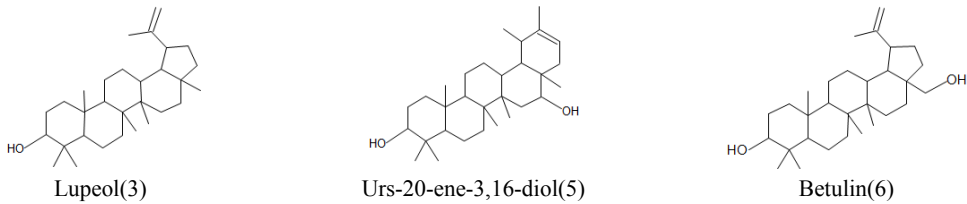


Figure 5. Major molecular structures identified from Figure 3 and Figure 4.

있다(Kotsou *et al.*, 2002).

따라서 몽골 토기의 한쪽 파단면에 부착된 물질은 자작나무 껍질로 만든 타르로 확인되며, 이를 통해 고대 몽골인들은 토기의 수리 복원을 위해 자작나무 껍질로 만든 타르를 접합제로 사용하였으며, 깨진 토기를 수리하여 사용한 것으로 판단된다.

4. 결론

몽골 토기 파단면에 부착된 유기물을 GC/MS를 이용하여 성분 분석 하였다. 그 결과 베틀린(betulin), 루페올(lupeol) 등 트리테르페노이드(triterpenoid)류가 확인되었다. 이 성분들은 자작나무 타르에서 확인되는 성분이다. 따라서 고대 몽골인들은 깨진 토기를 버리기 보다는 수리할 목적으로 접합제인 자작나무 타르를 사용한 것으로 판단된다.

지금까지 고고 자료에 사용된 접착 재료로는 동물 및 식물에서 기원한 밀랍, 옷, 아교, 역청, 왁스, 타르 등이 확인된 바 있으며, 특히 자작나무 껍질로 만든 타르는 과학적 조사를 통해 접착제뿐만 아니라 방수제로 사용된 예가 보고되고 있다. 앞으로 고고자료에 잔존하는 유기물에 관심을 가지고 체계적으로 성분조사가 이루어진다면 유기물의 종류뿐만 아니라 제작 방법이나 사용 방법에 관한 정보를 제공하는데 큰 역할을 할 것으로 본다.

REFERENCES

Cho, N.C., Kim, S.C., Kim, W.H. and Shin Y.S., 2010, A study on the bonding materials used for the Great Jar of

the Proto-Three Kingdoms Period from Daechuri Site, Pyeongtaek, Journal of Conservation, 4, 371-376.

Dudd, S.N. and Evershed, R.P., 1999, Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars, Tetrahedron Letters, 40, 359-362.

Kotsou, D.U., Stern, B., Heron, C. and Kotsakis, K., 2002, Birch-Bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece, Antiquity, 76, 962-967.

Lucquin, A., March, R.J. and Cassen S., 2007, Analysis of adhering organic residues of two coupes-à-socles from the Neolithic funerary site La Hougue Bie in Jersey: evidences of birch bark tar utilisation, Journal of Archaeological Science, 34, 704-710.

Mills, J. and White, R., 2003, The Organic chemistry of museum objects, Butterworth-Heinemann.

National Museum of Korea, 2011, Research report on Korean-Mongolian Joint expedition in Mongolia V-Xiongnu Tombs of Duurlig Nars, Mongolia I, National Museum of Korea. (in Korean with English abstract)

Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Olive, C.C. and Rolando, C., 2003, Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments, Measurement science and technology, 14, 1620-1630.

Yun, E.Y., 2011, Analysis of organic material for pottery from Duurlig Nars, Mongolia, Research report on Korean-Mongolian Joint expedition in Mongolia V-Xiongnu Tombs of Duurlig Nars, Mongolia I, National Museum of Korea, 377-380. (in Korean with English abstract)