

# 열분해/GC/MS에 의한 재현 단청 시편에서 아교의 확인<sup>1)</sup>

박종서<sup>1</sup> | 김미정\* | 김순관\*

국립문화재연구소 복원기술연구실, \*문화재보존과학센터

## Confirming Animal Glue in Dancheong Sample by Pyrolysis/GC/MS

Jong Seo Park<sup>1</sup> | Mi Jeong Kim\* | Soon Kwan Kim\*

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

\*Cultural Heritage Conservation Science Center, Daejeon 34122, Korea

<sup>1</sup>Corresponding Author: jongseo71@korea.kr, +82-42-860-9342

**초록** 아교는 나전, 목가구, 단청 등 문화재에 접착제 및 교착제로 광범위하게 사용돼 온 전통재료이다. 아교의 분석과 확인은 주로 IR에 의한 작용기의 확인을 통해 이루어졌으나 몇 가지 물질이 섞여 있는 경우 밴드의 중복 등에 의해 명확하게 아교를 확인하는데 어려움이 있다. 열분해/GC/MS분석은 소량의 시료로 열분해 산물의 화학성분을 알 수 있어 아교 등 고분자 재료의 성분을 분석하는데 유용하다. 본 연구에서는 단청 시편에서 아교를 이 방법으로 확인하고자 하였다. 우선, 단청 채색에 사용되는 아교, 동유에 대한 열분해/GC/MS 분석을 실시하여 주요하면서 특징적인 열분해산물을 확인하였다. 또한, 뇌록을 칠한 단청시편을 제작하여 열충격 시험과 인공 풍화 시험 후에 분석을 했을 때 약화가 되긴 하였지만 아교의 특징적인 peak의 검출이 가능하였다. 이로부터, 단청과 같이 다양한 재료와 풍화상태로 구성된 문화재에서 아교의 검출이 열분해/GC/MS로 가능함을 확인하였다. 아울러, 단청 시편을 IR로 분석하여 IR과 열분해/GC/MS 분석 간에 아교 검출 능력을 비교하였다.

**중심어:** 아교, 단청, 열분해/GC/MS, 적외선 스펙트럼, 인공 열화

**ABSTRACT** Animal glue is a traditional material used extensively as adhesive and binder in mother-of-pearl, wooden structure, traditional painting, etc. Analysis of animal glue is usually performed with IR(infrared spectroscopy) based on the IR absorption of functional group. But, it has a limitation in confirming animal glue when a sample consists of several materials because of overlapping of the absorption band. Py/GC/MS(pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry) is a useful tool in analyzing the constituent of polymeric materials like animal glue by identifying their pyrolysate with very small amount of sample. In this study, confirmation of animal glue in a Dancheong sample was tried with this method. Characteristic pyrolytic compounds of animal glue and tung oil used in Dancheong were identified. Dancheong sample painted with Noerok as a coloring material, animal glue and tung oil was prepared and it was possible to find characteristic peaks of animal glue after thermal degradation and artificial weathering experiment. From this, we found that animal glue can be detected using py/GC/MS in cultural heritage samples consisting of several materials

1) 이 논문은 2014년 한국문화재보존과학회 제40회 추계학술대회 발표내용을 보완 정리한 것이다.

and in different condition. IR was also tried to analyze Dancheong sample and the results were compared with those of py/GC/MS for the detection of animal glue.

Key Words: animal glue, Dancheong, pyrolysis/GC/MS, infrared spectrum, artificial aging

## 1. 서론

우리나라 목조 건축 문화재는 장엄, 목재 보호, 미적 효과 등을 위해 건물의 내외부를 단청하고 있다. 단청은 적색, 황색, 청색, 녹색, 백색, 흑색 등으로 목조 건축물에 무늬와 그림을 그린 것을 말하며(Jang and Hahn, 2004), 적색, 청색 등의 안료를 아교와 같은 교착제에 개어 건축물의 부재에 바르는 채색 과정을 통해 구현된다. 예로부터 건축물에 단청이 시행되어 왔으며, 시간의 경과에 따라 단청이 풍화하여 박락, 분말화, 균열, 생물에 의한 열화 등이 발생하여 재단청을 실시해 왔다(Cultural Heritage Administration of Korea, 2013a). 이러한 자연적인 풍화 외에 2008년에 발생한 승례문 방화 사건처럼 재해에 의해 단청을 다시 해야 하는 상황도 발생한다. 문화재에서 단청 시공은 문화재 수리 표준시방서에 근거해 진행된다(Cultural Heritage Administration of Korea, 2013b). 여기서 단청용 접착제로는 아교, 어교, 밀풀 등을 사용하며, 승인 받은 경우 합성수지 접착제를 사용할 수 있다고 되어 있다. 하지만, 아교를 교착제로 한 전통적인 단청을 확인하기 위한 적절한 방법이 없는 것이 현실이다. 단청 공사에 대한 적절한 품질검사가 시공 중간 단계와 준공 검사 단계에서 이루어진다면 시방에 적합한 재료 사용여부를 판단할 수 있어 문화재 수리에 신뢰성을 더할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서, 문

화재에서 전통 교착제인 아교를 확인하는 방법에 대한 연구가 필요한 시점이다.

아교는 동물의 뼈, 근육, 가죽 등을 고아 만든 것으로서 주성분은 젤라틴이다. 아교와 함께 단청에 사용되는 재료로는 안료, 동유(tung oil), 테레빈유(turpentine) 등으로(Kim, 2014) 이들 재료가 섞여 있는 시료에서 아교를 검출해야 한다. 아교의 검출은 주로 IR에 의해 작용기를 확인하는 방법으로 이루어지고 있으며, amide A( $3000 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ ), amide I(약  $1630\text{cm}^{-1}$ ), amide II(약  $1540\text{cm}^{-1}$ ), amide III(약  $1240\text{cm}^{-1}$ )에서 기인하는 강한 밴드에 기초하고 있다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014; Muiyounga *et al.*, 2004). 하지만, 단청에서처럼 여러 가지 물질이 섞여 있는 경우에는 다른 물질에서 기인하는 밴드와 겹쳐 있어 아교를 확인하기 어려울 때도 있다.

본 연구에서는 아교와 같은 고분자 물질을 특별한 전처리 없이 분석하는데 유용한 열분해/GC/MS방법을 도입하여 이러한 문제를 해결해 보고자 하였다. 우선, 아교, 동유를 열분해/GC/MS법으로 분석하여 각각의 특징적인 peak를 찾았다. 이를 바탕으로 단청에서 이들 특징적인 peak들이 관찰되는지 확인함으로써 이들 성분의 검출여부를 확인하였다. 아울러, 아교, 동유의 IR 스펙트럼을 각각 측정 후 이들로 구성된 단청에서 아교의 확인이 가능한지 검토하고, 열분해/GC/MS 방법과 비교하였다.

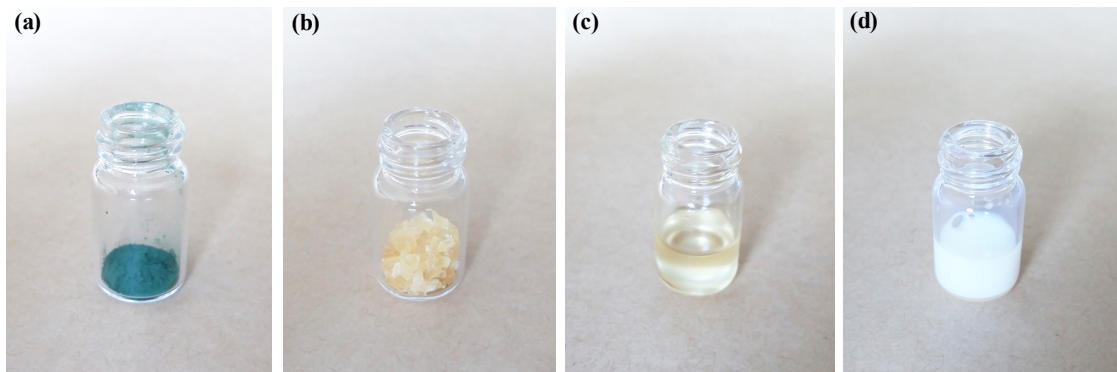


Figure 1. Photos of materials used in this study. (a) Noerok, (b) animal glue, (c) tung oil in turpentine, (d) Polysol506.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

아교는 작은 덩어리 형태의 아교(Nakagawa, Japan)를, 뇌록은 분말형태의 제품(Nakagawa, Japan)을 실험에 사용하였다. 동유(tung oil)는 가공하여 생산된 제품(Tung oil finish, Minwax, U.S.A)을 구매하여 테레빈유(turpentine)에 3:7 비율로 희석하여 사용하였으며, 초산비닐-아크릴에 멸전 공중합수지 접착제는 (주)대양화학의 포리졸506을 사용하였다(Figure 1).

### 2.2. 시편 제작

건조한 목재(옥송) 판( $125 \times 68 \times 6 \text{mm}^3$ )에 다음과 같이 재료를 도포하여 시편을 제작하였다.

- F1시편, W1시편: 아교포수(농도 6.5%, 2회), 아교+뇌록 2회, 동유 1회
- F2시편, W2시편: 아교포수(농도 6.5%, 2회), 수지+뇌록, 아교+뇌록, 동유 1회

여기서 아교의 농도는 6.5%(in water), 수지(초산비닐-아크릴에멸전)의 농도는 20%(in water)였다. 시편 제작 후 다음과 같은 방법으로 풍화를 시켰다. F시편은 열충격시험기(VCS 7018-5, Votsch industyietechnik, Germany)에 채색된 시편을 넣고  $-20^\circ\text{C}$ 에서 3시간,  $20^\circ\text{C}$ 에서 3시간을 한 cycle로 하여 총 20회 반복 풍화시켰다. W시편은 축진내후성시험기(Ci4000 Xenon Weather-Ometer, Atlas)를 이용하여 UV(300~400nm,  $0.35 \text{W/m}^2$ ), 시편온도( $65^\circ\text{C}$ ), 챔

버 온도( $38^\circ\text{C}$ ), 습도(70%), 지속기간(128h\*3회) 조건 하에서 인공풍화를 실시하였다(Figure 2).

### 2.3. 분석 방법

#### 2.3.1. 열분해/GC/MS

열분해장치(pyrolyzer)는 Frontier Lab사의 PY-3030D 모델을, 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)는 Agilent사의 7890A GC/ 5975C MSD 모델을 사용하였다. 일정량의 시료(약 0.5mg)를 취하여 열분해용 컵에 담은 후 미리 가열되어 있는 열분해장치 속에 투입하여  $400^\circ\text{C}$ 에서 1분간 열분해하였다. 시료를 취한 방법은 다음과 같다. 알 아교는 용해하여 0.11mg이 되게 취했으며, 동유는 테레빈유와 혼합상태로 0.19mg을 취하였다. F1시료는 0.76mg을, W1시료는 0.90mg을, F2시료는 0.22mg을, W2시료는 0.34mg을 시편에서 가볍게 긁어서 취하였다. 열분해 산물은 GC/MS를 이용하여 온라인으로 분석하였다. 분석 조건은 다음과 같다. 분석칼럼은 DB-1HT column(100% dimethylpolysiloxane,  $30 \text{m} \times 0.25 \text{mm}$  id,  $0.10 \mu\text{m}$  film thickness)을 사용하였고,  $50^\circ\text{C}$ 에서 3분 유지 후  $300^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온한 후 10분간 유지하여 총 38분 동안 분석하였다. 이동상 기체는 헬륨( $0.5 \text{ml}/\text{분}$ )을 사용하였고 검출은 질량분석기(MSD)를 사용하였으며, 데이터의 획득과 해석은 ChemStation software(Agilent Technologies)를 사용하여 이루어졌다.

#### 2.3.2. FT-IR

IR분석은 Bruker optics사의 IFS 66V/S & Hyperion 3000(Bruker, Germany)을 사용하였다. 포리졸을 제외하고 모두 KBR pellet법을 사용하였는데, 분해능  $4 \text{cm}^{-1}$ ,

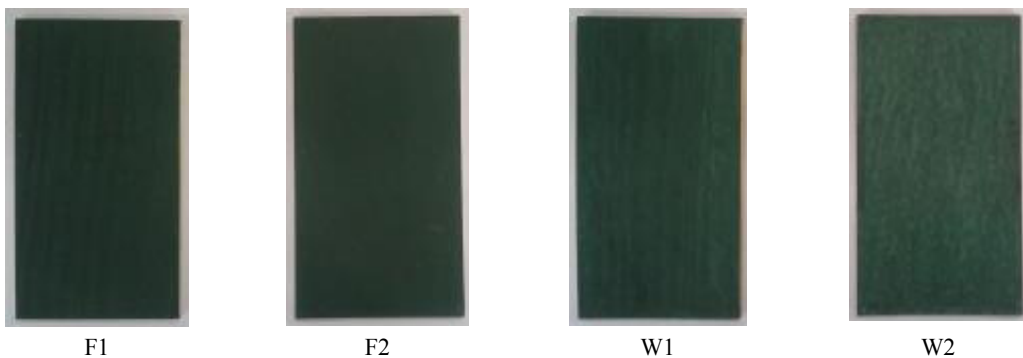


Figure 2. Photos of wood panel sample painted with green pigment(Noerok).

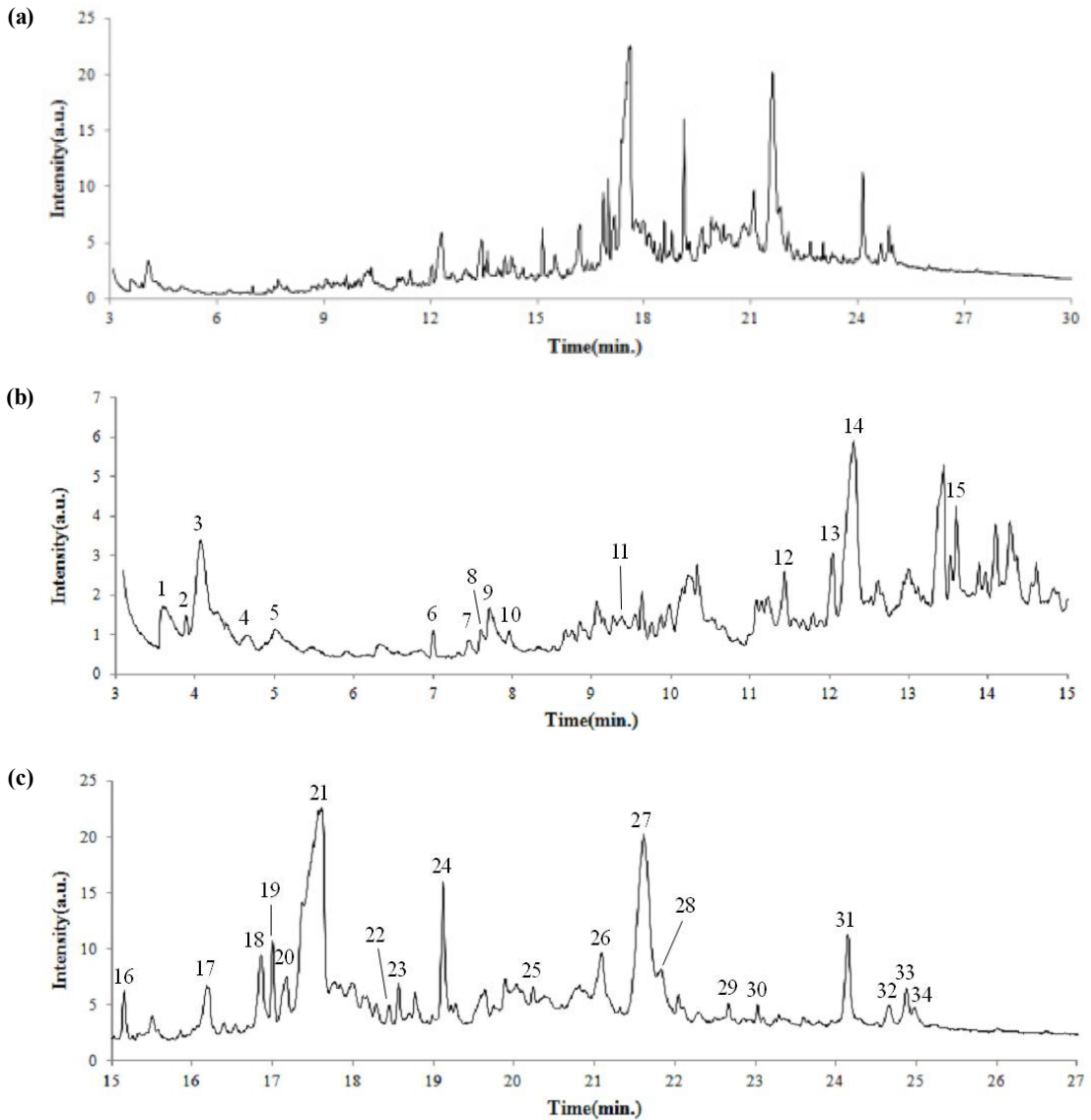
4000~400cm<sup>-1</sup> 범위에서 64회 스캔하여 스펙트럼을 얻었다. 시료량은 약 1mg이었다. 포리졸은 건조된 상태에서 pellet법으로 감도 높은 스펙트럼을 얻기가 어려워 ATR법(attenuated total reflection)을 사용하였다. diamond crystal이 갖춰진 Thermo Fisher Scientific사의 Nicolet iS5 모델을 사용하여 4000~550cm<sup>-1</sup> 범위에서 분해능 4 cm<sup>-1</sup>로 16회 스캔하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 아교, 동유의 열분해/GC/MS 분석

##### 3.1.1. 아교

Figure 3에 아교의 열분해/GC/MS 크로마토그램을, Table 1에 라이브러리 검색으로 각 peak에 대해 찾은 열분해산물을 기존 연구결과를 인용하여 나타냈다(Park, 2015).



**Figure 3.** Pyrolysis/GC/MS chromatogram of animal glue sample. (a) full chromatogram, (b) 1st half of the chromatogram, (c) 2nd half of the chromatogram.

**Table 1.** Compounds identified in the chromatogram of animal glue sample (Identification based on Wiley library matching).

No.	RT(min.)	Compound	Major ions(m/z)
1	3.58	*	41,69
2	3.88	dimethyl disulfide	94,45,79
3	4.08	1H-pyrrole	67,39,40,41
4	4.66	1H-pyrrole, 1-ethyl-	80,95,67,53,39
5	5.01	1H-pyrrole, 2-methyl-	80,81,53,39
6	7.01	dimethyl trisulfide	126,79,45,64,111
7	7.46	phenol	94,66,39
8	7.60	*	83,54,59
9	7.70	*	94,67,83
10	7.97	benzylamine	106,79,52
11	9.39	*	99,56,42
12	11.44	picolinamide	79,122,52
13	12.04	*	98,42,56,123
14	12.30	pyrrole-2-carboxamide	110,94,66
15	13.60	*	152,123,83,55
16	15.17	*	136,107,80,53
17	16.20	ethyl pentyl disulfide	94,164,66
18	16.85	*	70,168,97,125
19	17.00	*	186,93,65,130
20	17.18	*	70,168,97,125
21	17.60	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-	111,83,154,70,41,55
22	18.45	*	94,150,206
23	18.57	*	190,94,134,162
24	19.12	3,9-diazatricyclo[7.3.0.0(3,7)]dodecan-2,8-dione	70,194,41,96
25	20.24	*	117,186,90
26	21.10	*	108,205
27	21.61	*	70,86,210,170,124,41
28	21.83	*	70,208,96
29	22.67	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-	125,244,153,91,70
30	23.03	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-	125,244,70,91,153
31	24.15	*	134,162,94,231
32	24.66	3-benzyl-6-isobutyl-2,5-dioxo-piperazine	95,141,260,169
33	24.88	*	229,200,172
34	24.98	3-benzyl-6-isobutyl-2,5-dioxo-piperazine	91,260,141,169

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

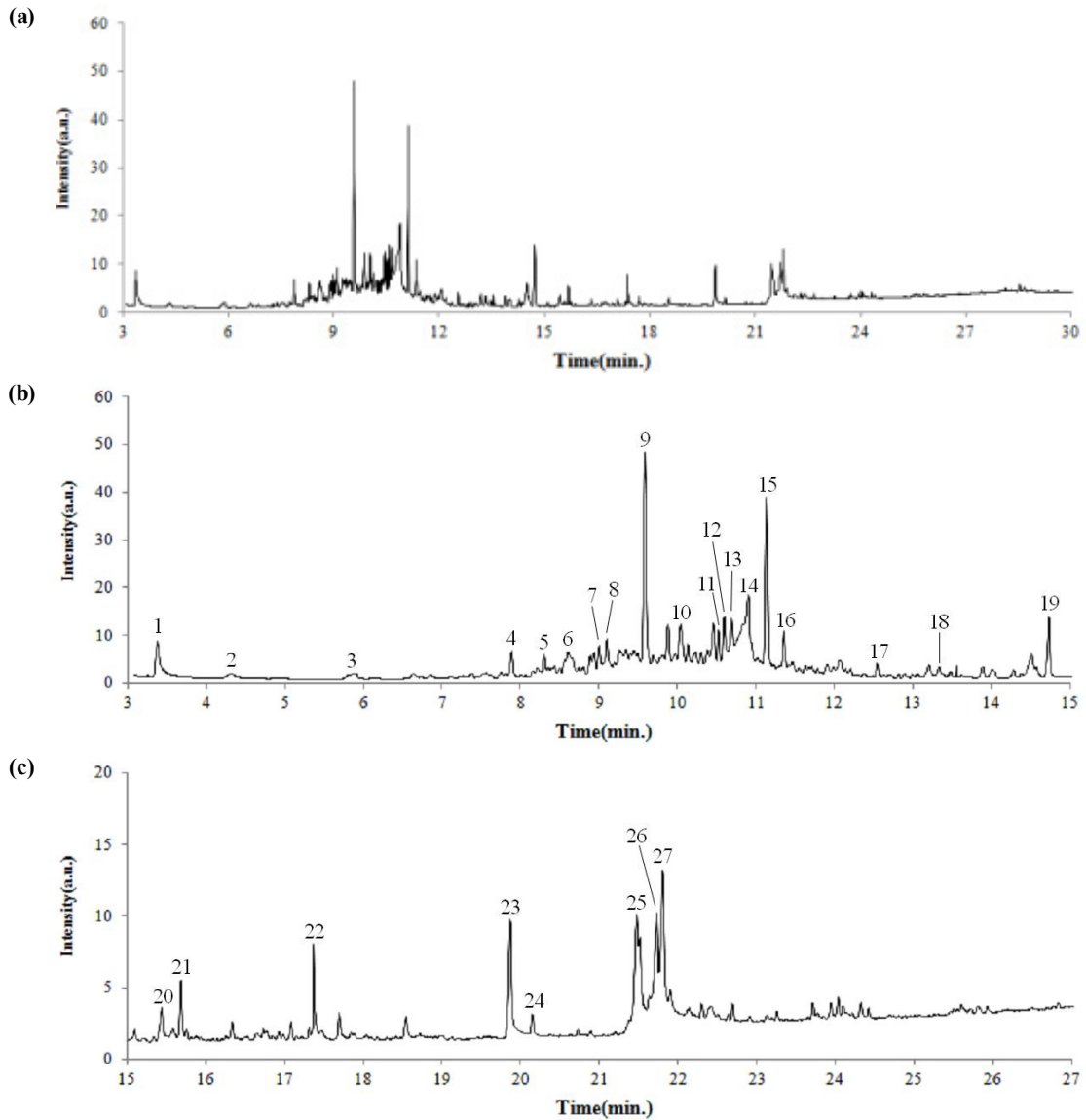
주요 검출 성분은 3(1H-pyrrole), 14(pyrrole-2-carboxamide), 17(ethyl pentyl disulfide), 21(hexahydro-pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione), 24(3,9-diazatricyclo[7.3.0.0(3,7)]dodecan-2,8-dione), 32(3-benzyl-6-isobutyl-2,5-dioxo-piperazine) 등 pyrrole, pyrazine, piperazine류가 주로 검출됨을 알 수 있다. 라이브러리 매칭은 되지 않았으나 27, 31 등도 다량으로 검출되었다. 그 외 성분들도 라이브러리 매칭 결과가 낮아 화합물 규명이 어렵긴 하지만 m/z값이 나타나 있으므로

로 아교를 확인하는데 추가적인 정보로 활용할 수 있다.

### 3.1.2. 동유

Figure 4에 동유의 열분해/GC/MS 크로마토그램을, Table 2에 라이브러리 검색으로 각 peak에 대해 찾은 열분해 산물을 나타냈다.

열분해/GC/MS 분석에서 주로 검출되는 peak은 9(undecane), 14(octanoic acid), 15(dodecane), 19, 22, 23(hexadecanoic



**Figure 4.** Pyrolysis/GC/MS chromatogram of tung oil in turpentine. (a) full chromatogram, (b) 1st half of the chromatogram, (c) 2nd half of the chromatogram.

**Table 2.** Compounds identified in the chromatogram of tung oil in turpentine (Identification based on Wiley library matching).

No.	RT(min.)	Compound	Major ions(m/z)
1	3.38	pentanal	44,58
2	4.30	*	43,56,87
3	5.90	*	60,73,41
4	7.89	decane	57,43,71,85,142
5	8.31	decane, 4-methyl-	43,57,71,113,85
6	8.61	benzene, butyl-	91,92,134
7	9.01	decane, 2-methyl-	43,57,71,85,112
8	9.10	decane, 3-methyl-	57,71,43,85,126
9	9.59	undecane	57,43,71,85,156
10	10.04	*	43,57,71,85
11	10.53	undecane, 4-methyl-	43,71,57,85,126
12	10.60	heptadecane, 8-methyl-	57,43,71,85,126
13	10.69	nonadecane, 9-methyl-	57,43,71,85,140
14	10.84	octanoic acid	60,73,101
15	11.13	dodecane	57,43,71,85,170
16	11.36	heptadecane, 2,6-dimethyl-	57,43,71,85,113
17	12.54	tridecane	57,43,71,85,184
18	13.34	decanoic acid	60,73,129,43,172
19	14.73	*	57,85,111,139
20	15.45	*	43,58
21	15.69	1,2-benzenedicarboxylic acid, diethyl ester	149,177,222
22	17.37	*	43
23	19.86	hexadecanoic acid(=palmitic acid)	73,60,129,256,213
24	20.15	oxybenzone	227,151,77
25	21.47	9-octadecenoic acid, (Z)-&(E)-	55,69,83,97,111,264,282
26	21.73	octadecanoic acid(=stearic acid)	73,129,185,284,241
27	21.78	*	105,91,183,276

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

acid), 25(9-octadecenoic acid), 26(octadecanoic acid), 27임을 볼 수 있다. 한편, 동유는 주성분이 eleostearic acid (82.0%), linoleic acid(8.5%), palmitic acid(5.5%), oleic acid(4.0%)로 알려져 있다(Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016). 주로 검출된 성분이 문헌자료와 다른 것은 분석방법이 동유를 분석하는 조건으로 최적화되지 못해서인 것으로 보인다. 유기산을 많이 포함하고 있는 기름의 분석은 에스터(ester)로의 유도체화 전처리를 한 후 GC나 GC/MS로 분석할 때 잘 정의된 peak이 관찰된다. 하지만, 현재의 분석 조건은 함께 존재하는 아교를 확인하는 데 맞춰져 있어 문헌자료와 약간 다른 결과를 보이고 있다. 하지만, 최적의 조건에서 분석되지 않았다 하더

라도 hexadecanoic acid(palmitic acid), octadecanoic acid (stearic acid)와 같이 동유에 특징적인 지방산이 검출됨을 알 수 있다(Ling *et al.*, 2007).

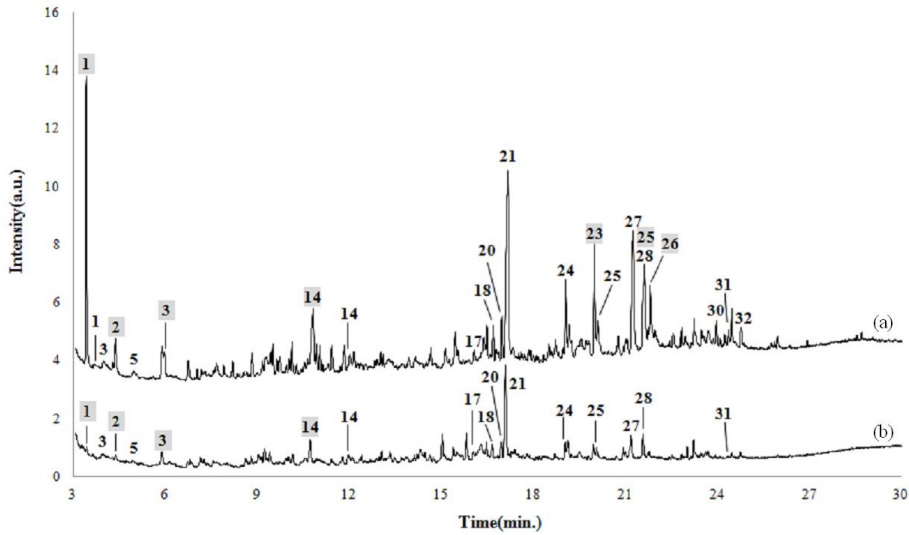
### 3.2. 열분해/GC/MS에 의한 재현 단청 시편에서 아교의 검출

#### 3.2.1. F1, W1 시편

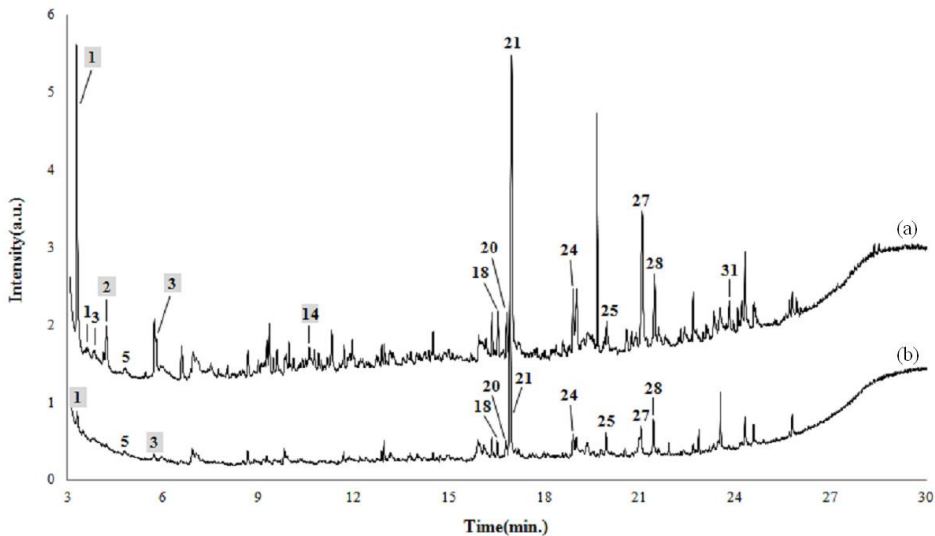
Figure 5에 F1, W1 시료를 열분해/GC/MS 분석한 결과를 나타냈다. 우선, F1시료의 chromatogram을 아교의 표준 chromatogram과 비교했을 때, 아교의 1, 3, 5, 14, 17, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 32번 peak이 검출됨을

알 수 있다. W1 시편에서도 3, 5, 14, 17, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 28, 31번이 아교에서 기인하는 peak으로 확인되었다. 이들 peak의 retention time도 표준 크로마토그램과 비교했을 때 차이가 F1의 경우 0~0.065분(평균 0.026분), W1의 경우 0.030~0.160분(평균 0.071분)으로 크게 차이가 없었다. 이로부터 열충격 시험과 인공열화 시험을 거치

더라도 열분해/GC/MS로 아교를 확인하는 것이 가능함을 알 수 있다. 한편, 열충격 시험 후에도 동유에서 기인하는 1, 2, 3, 14, 23, 25, 26번 peak이 여전히 관찰되었고, 인공 열화 시험 후에는 1, 2, 3, 14번 peak이 관찰되었다. 아교에 비해 열충격 시험과 인공열화 시험 후에 잔존하는 peak이 적은 것을 알 수 있는데, 이는 동유의 휘발성에 기인하는



**Figure 5.** Pyrolysis/GC/MS chromatogram of F1(a), W1(b) sample. The number and that in greybox correspond to those in Table 1 and 2, respectively.



**Figure 6.** Pyrolysis/GC/MS chromatogram of F2(a), W2(b) sample. The number and that in greybox correspond to those in Table 1 and 2, respectively.



것으로 보인다.

### 3.2.2. F2, W2 시편

아교와 함께 포리졸이 교착제로 사용된 F2, W2 시료의 열분해/GC/MS 분석 결과를 Figure 6에 나타냈다. 우선, F2시료의 chromatogram을 아교의 표준 chromatogram과 비교했을 때, 아교의 1, 3, 5, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 28, 31 번이 F2 시료에서 확인되었다. 아교만을 교착제로 사용한 시료에 비해 검출되는 아교 peak이 다소 줄어들기는 했지만 아교가 쓰였음을 확인하는데 충분한 것으로 보인다. W2 시편에서는 아교에서 기인하는 5, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 28번 peak이 확인되었다. 이들 peak의 retention time도 표준 크로마토그램과 비교했을 때 차이가 F2의 경우 0.005~0.160분(평균 0.030분), W2의 경우 0.012~0.136분(평균 0.084분)으로 크지 않았다. 이로부터 아교와 포리졸이 교착제로 사용된 경우에 열충격과 인공열화를 거친 시료에서 아교를 확인하는 것이 가능한 것으로 보인다. 한편, 동유에서 기인하는 peak은 1, 2, 3, 14가 열충격시험 후에

여전히 관찰되었고, 인공열화시험 후에는 1, 3이 관찰되었다. 한편, 포리졸의 peak도 관찰이 가능하였으나, 이 분석 조건에서는 정확하게 분석이 어려운 것으로 보이며, 포리졸의 존재 여부를 확인하기 위해서는 포리졸만을 위한 분석 조건을 설정해서 분석하는 것이 필요해 보인다.

### 3.3. IR에 의한 재현 단청 시편에서 아교의 검출

Figure 7에 뇌록, 아교, 동유, F1시료, W1시료의 IR 스펙트럼을 나타냈다. 뇌록 시료의 경우, 1429, 876, 642, 542 $\text{cm}^{-1}$ 에서 band가 나타나고 있다. 동유는 C-H stretch에 해당하는 2927, 2855 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 band, C=O stretch에 해당하는 1744 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 band가 강하게 나타나 동유의 주 성분인 지방산 에스터의 특성을 보여주고 있다(Institute of Chemistry, University of Tartu, Estonia, 2016). 아울러, 1464 $\text{cm}^{-1}$ 와 1164 $\text{cm}^{-1}$  등에서 band가 나타남을 볼 수 있다. 아교는 amide A에 해당하는 3301 $\text{cm}^{-1}$ , amide I에 해당하는 1659 $\text{cm}^{-1}$ , amide II에 해당하는 1545, 1452 $\text{cm}^{-1}$ , amide

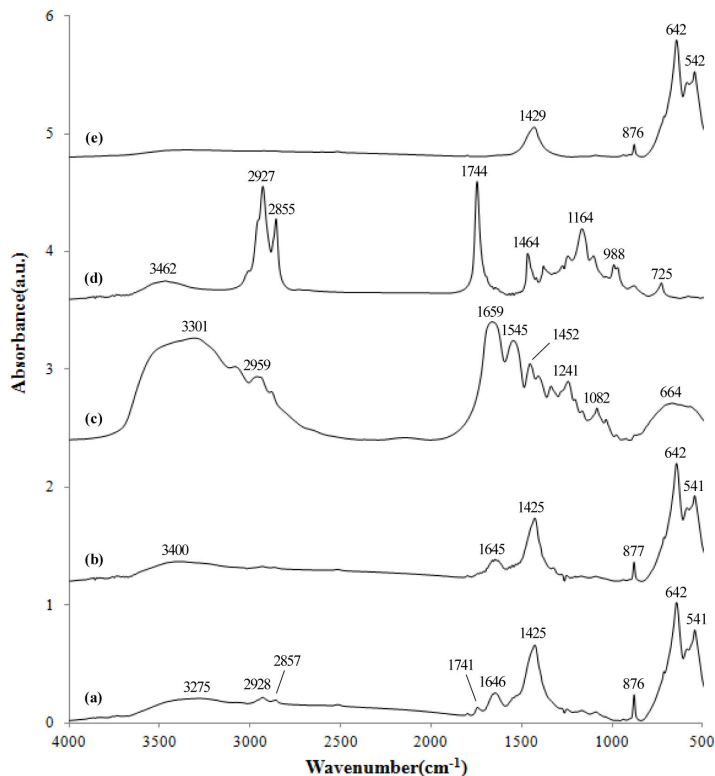


Figure 7. IR spectra of F1(a), W1(b), glue(c), tung oil(d), and Noerok(e). Numbers are peak position in wavenumber.

III에 해당하는  $1241\text{ cm}^{-1}$ 에서 band가 나타나 아교의 특징적인 스펙트럼을 보여 주고 있다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014). F1 시료에서는 이들 재료들의 특성이 반영된 스펙트럼이 관찰되는데,  $3275\text{ cm}^{-1}$ (아교),  $2928, 2857\text{ cm}^{-1}$ (동유),  $1744\text{ cm}^{-1}$ (동유),  $1646\text{ cm}^{-1}$ (아교) 등이 그 것이다. W1 시료에서도 F1 시료와 대체적으로 유사한 band들이 관찰되고 있으나, band의 세기가 상대적으로 줄어들었고, 특히 동유에 해당하는 band는 W1 시료에서 크게 감소한 것으로 나타난다. 이러한 결과는 열분해/GC/MS 분석에서 나타난 경향과 대체로 일치한다.

한편, F1과 W1 시편에서 IR 분석으로 아교를 확인하기 위해서는  $1646\text{ cm}^{-1}$  근처에서 나타나는 band 유무를 살핌으로써 가능할 것으로 생각된다. 하지만, 한 개의 band로

판단을 해야 하는 만큼 다수의 peak이 관찰되는 열분해/GC/MS 분석에 의한 것과는 신뢰성에서 큰 차이를 보인다고 할 수 있다.

Figure 8에 F2와 W2의 IR 스펙트럼을 동유, 아교, 뇌록의 스펙트럼과 함께 보였다. F2 시료에서는  $3363\text{ cm}^{-1}$ (아교),  $2930, 2857\text{ cm}^{-1}$ (동유),  $1742\text{ cm}^{-1}$ (동유),  $1659\text{ cm}^{-1}$ (아교)에서 각 각의 재료에 해당하는 band들이 관찰된다. 여기서  $1742\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 동유에서 뿐만 아니라 포리졸에서도 비롯됨을 포리졸의 IR스펙트럼으로부터 알 수 있다(Figure 9). W2 시료에서도 아교에 해당하는 band들이 관찰되고, 동유에 해당하는 band( $1166, 2857, 2930\text{ cm}^{-1}$ )는 F2 시료에서보다 크게 감소한 것으로 나타난다. 한편, 아교의 존재 여부 추정에는 아교와 포리졸이 섞여 있는 시료에

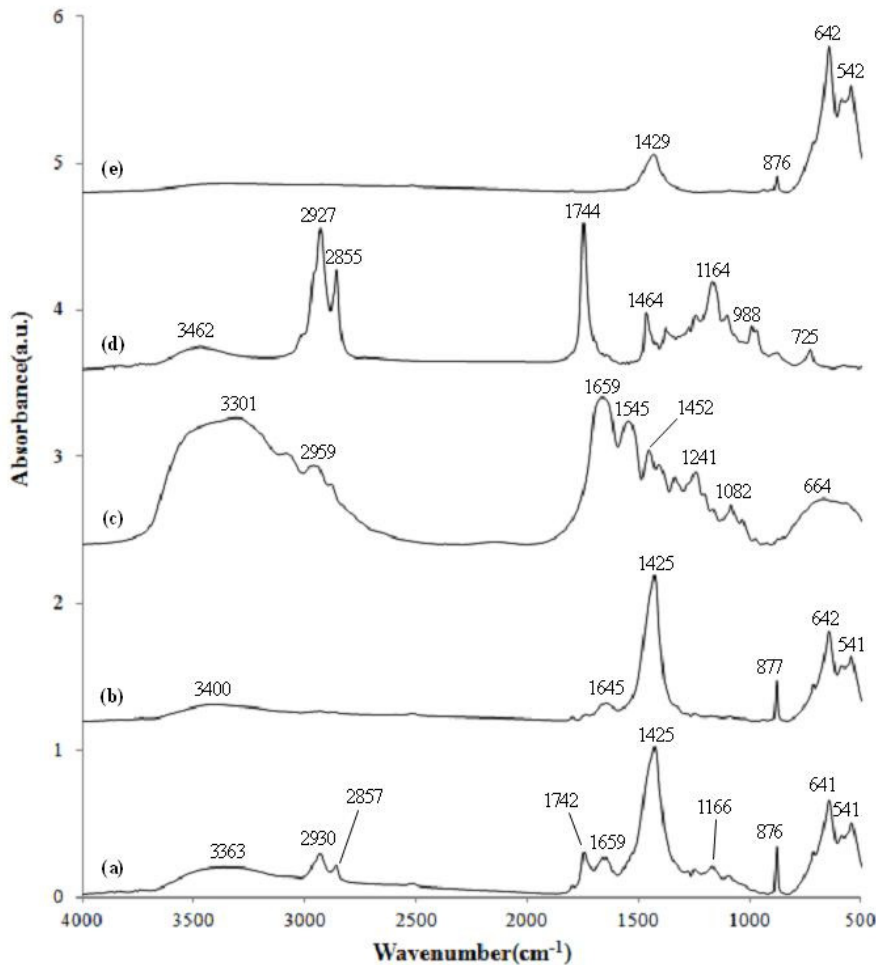
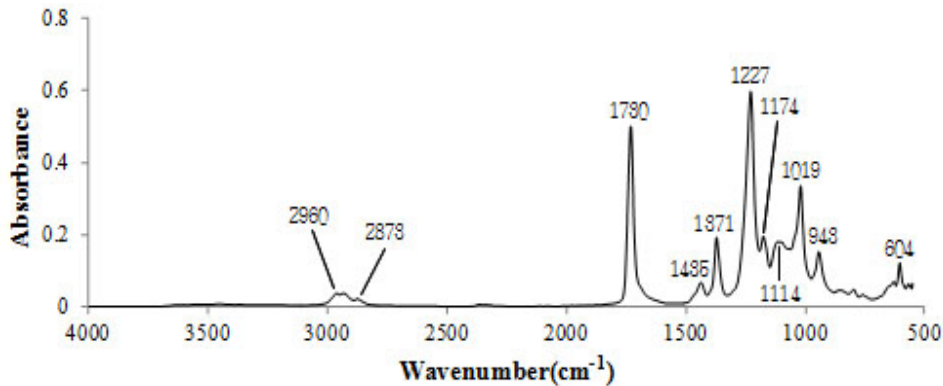


Figure 8. IR spectra of F2(a), W2(b), glue(c), tung oil(d), and Noerok(e). Numbers are peak position in wavenumber.



**Figure 9.** IR spectrum of acryl emulsion(Polysol 506) obtained with ATR mode. Numbers are peak position in wavenumber.

서도  $1659\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 아교 기반 band에 기초하여 가능할 것으로 보이나, 앞에서도 언급했듯이 band 한 개만을 가지고 판단하는 것이어서 다수의 peak이 관찰되는 열분해/GC/MS분석에 비해 신뢰성이 떨어진다고 할 수 있다.

#### 4. 결론

문화재 수리 및 복원에 사용된 아교를 신뢰성 있게 확인하기 위한 방법으로 열분해/GC/MS방법을 검토하였다. 먼저, 아교와 동유 등 문화재 수리에 사용된 재료의 열분해/GC/MS 분석 결과 아교의 경우 pyrrole, pyrazine, piperazine 류 등이 검출되는 등 재료 각각의 특징적인 열분해 산물을 확인할 수 있었다. 아교, 동유, 뇌록으로 구성된 단청 시편을 열충격 시험과 인공열화 시험 실시 후 채색층을 분석했을 때 아교에 해당하는 peak을 다수 관찰할 수 있었다. 이로부터 열분해/GC/MS 분석이 단청 시편에서 아교를 확인하는 신뢰성 있는 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다. 한편, 동일 시편을 IR로 분석했을 때  $1645\text{cm}^{-1}$  근처에서 아교에 해당하는 band가 다른 band와 분리되어 나타나는 것으로부터 IR 분석으로도 아교의 존재 여부를 확인하는 것이 가능할 것으로 보인다. 하지만, 한 개의 band에 기초한 판단이기 때문에 아교와 유사한 물질의 존재 가능성을 말할 수 있을 뿐 아교임을 특정하기는 어렵다. 반면, 열분해/GC/MS 분석은 아교에서 기인한 다수의 peak이 관찰되고 각각의 peak이 머무름시간과 m/z 등 특정성이 훨씬 강화된 정보를 담고 있다는 점에서 아교를 확인하기가 훨씬 용이하다. 따라서, IR분석보다 열분해/GC/MS분석이 단청 시편에서 아교를 확인하는 신뢰성 높은 방법이라고 판단된다.

#### REFERENCES

- Cultural Heritage Administration of Korea, 2013a, Documentation on the Dancheong of important wooden cultural heritage 2013. Korean Studies Information, 6. (in Korean)
- Cultural Heritage Administration of Korea, 2013b, Specifications on rehabilitation of cultural heritage. 297. (in Korean)
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, Minor oil crops - Individual monographs, <http://www.fao.org/docrep/x5043e/x5043E0e.htm#Tung>, accessed February 5 2016.
- Institute of Chemistry, University of Tartu, Estonia, IR Spectra, [http://tera.chem.ut.ee/IR\\_spectra/index.php?option=com\\_content&view=article&id=96&Itemid=64](http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/index.php?option=com_content&view=article&id=96&Itemid=64), February 5 2016.
- Jang, K., Hahn, S., 2004, An historic outline of Korean architecture III Dancheong. Boseongkag, Seoul, 11-32. (in Korean)
- Kim, D.R., 2014, A study of Dancheong technique for conservation of traditional wooden architecture in Korea-with focus on the bottom layer-. Graduate school of Konkuk university, 12-18. (in Korean with English abstract)
- Ling, H., Maiqian, N., Chiavari, G. and Mazzeo, R., 2007, Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis-gas chromatography/

- mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 85, 347-353.
- Muyounga, J., Cole, C. and Duodu, K., 2004, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile Perch (*Lates niloticus*). *Food Chemistry*, 86, 325-332.
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2014, Study on the adhesive properties of lacquer and glue. Korea e-Work Association for the Disabled, 32. (in Korean)
- Park, J., 2015, Analysis of animal glue by pyrolysis/GC/MS. *Analytical Science & Technology*, 28(3), 221-227. (in Korean with English abstract)
-