

## The application of a chemical assessment of archaeological animal bone by Fourier transform infrared spectroscopy and x-ray diffraction

Soyeong Kang<sup>★</sup>, Eun Min Cho, Sue Hoon Kim, Yun-Ji Kim, Jeongwon Lee

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

(Received November 14, 2014; Revised December 8, 2014; Accepted December 10, 2014)

### FTIR과 XRD를 이용한 출토 동물뼈의 화학적 평가 적용

강소영<sup>★</sup> · 조은민 · 김수훈 · 김윤지 · 이정원

국립문화재연구소 보존과학연구실

(2014. 11. 14. 접수, 2014. 12. 8. 수정, 2014. 12. 10. 승인)

**Abstract:** For the application of chemical assessment standards by the extent of diagenetic alteration, we investigated three archaeological animal bones and a modern animal bone using Fourier transform infrared-attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopy and x-ray diffraction (XRD) analysis. The calculating results of crystallinity index (CI), carbonate-to-phosphate (C/P) and carbonate-to-carbonate (C/C) using FTIR-ATR spectra showed differences CI and C/P according to the preservative condition of animal bones. By comparison of the crystallinity contents using XRD patterns, the states of animal bones were distinguished to the range of 30°-35°. As results of FTIR-ATR and XRD analysis, it is suggested that Mongolian large mammals bone presents the best preservative condition, and cattle bone from Naju site, and Haman site followed. In addition, those were correlated with the results of histological index. The results suggested that the chemical assessment standards may contribute to application of predictions of the states of animal bones discovered from Korea.

**요약:** 동물뼈의 속성작용 정도에 따른 화학적 평가 기준을 적용하기 위하여 고고유적지에서 출토된 3종의 동물뼈와 현대 동물뼈 1종을 대상으로 FTIR-ATR과 XRD 분석을 실시하였다. FTIR-ATR 분석을 통해 결정화지수(CI)와 탄산염과 인산염의 비(C/P), 탄산염과 탄산염의 비(C/C)를 비교한 결과 동물뼈의 보존 상태에 따라 CI와 C/P 값이 차이를 보였다. XRD 분석을 통해 결정화 정도를 비교한 결과 30°-35° 범위에서 동물뼈의 보존 상태를 구분할 수 있었다. FTIR-ATR과 XRD 분석 결과, 몽골 대형포유류뼈의 보존 상태가 가장 양호하였고 나주 소뼈, 함안 소뼈의 순서로 보존 상태가 좋지 않았다. 이는 뼈 단면의 조직학 분석 결과와도 일치한다. 이를 통해 화학적 평가 기준은 우리나라에서 출토되는 동물뼈의 보존 상태를 파악하는데 적용이 가능할 것으로 판단된다.

**Key words:** diagenesis, hydroxyapatite, crystallinity index, C/P, C/C

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-9268 Fax : +82-(0)42-861-4928

E-mail : soyeong.kang@korea.kr

## 1. 서 론

뼈는 생체 분자(bioorganic molecules)와 무기물 분자(inorganic molecules)의 결합으로 이루어진 복합체이다. 뼈 조직을 구성하고 있는 주요 물질 중 콜라겐(collagen) 단백질과 핵산(nucleic acid)은 유기물 성분이며, 수산화인회석(hydroxyapatite)은 무기물 성분이다. 생물이 죽은 후 뼈의 조직은 온도, 습도, 토양의 조성, 산성도(pH), 산화환원 조건 등 물리·화학적 작용과 박테리아, 곰팡이, 곤충 등 생물학적 작용에 의해 생체 분자와 무기물 분자가 용탈, 치환, 분해되는 일련의 복잡한 과정을 거치게 되는데 이를 뼈의 속성작용(diagenesis)이라고 한다.<sup>1-3</sup>

뼈의 콜라겐을 구성하는 탄소와 질소, 수산화인회석의 칼슘에 치환된 스트론튬(Sr) 등의 안정동위원소 분석은 과거 인류의 식생활 양상, 이동경로를 규명하는데 중요한 자료로 활용될 수 있다.<sup>4,6</sup> 또한 고DNA(ancient DNA) 분석은 과거 인류의 기원, 피장자의 유전학적 특징 등을 규명하는데 매우 유용한 정보를 제공한다.<sup>7</sup> 뼈의 속성작용에 의한 변화는 뼈의 조직을 구성하는 콜라겐, 고DNA의 보존 상태를 좌우한다. 따라서 뼈의 속성작용 정도를 파악하는 과정은 뼈를 분석하고 이해하기 위해 기본적으로 매우 중요한 과정이며, 생물화학적 분석 가능성, 정확성 및 질적 수준에 큰 영향을 미칠 수 있다.

속성작용 정도는 조직학 지수(histological index; HI), 단백질 함량(protein contents), 공극률(porosity)등의 기준으로 판단할 수 있다.<sup>1,8</sup> 이를 분석하기 위한 방법으로 레이저 절삭 유도 결합 플라즈마-질량 분석 측정법(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; LA-ICP-MS)과 핵자기 공명법(nuclear magnetic resonance; NMR), 수은압입법(mercury intrusion porosimetry), X선 회절분석(x-ray diffraction; XRD), 적외선 분광분석(Fourier transform infrared spectrometry; FTIR)등이

적용된 바 있다.<sup>8-11</sup>

특히 FTIR 분석은 고고학적 시료의 특징을 파악하기 위하여 적용되었으며 특히 뼈에 남아있는 콜라겐이나 수산화인회석의 변화 양상을 평가하는데 활용된다.<sup>12</sup> FTIR 분석을 통한 뼈의 보존 상태 평가 연구는 Weiner와 Bar-Yosef<sup>13</sup>에 의해 최초로 적용되었으며 수산화인회석의 속성작용 정도를 평가하거나<sup>14-15</sup> 뼈에 남아있는 콜라겐의 특징<sup>16-17</sup>이나 생체 조직 내에 증폭 가능한 DNA의 잔존 여부<sup>18</sup>를 파악할 수 있다. 최근에는 감쇠전반사에 의한 적외선 분광분석(Fourier transform infrared-attenuated total reflection; FTIR-ATR)법을 화석이나 뼈 등 고고학적 시료에 적용하는 연구가 늘고 있는데 이 분석법은 기존에 활용된 KBr 펠렛법에 비해 시료의 손실이 적고, 비파괴 분석이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>8,19-21</sup>

국내에서는 뼈의 보존 상태를 파악하기 위해 실제 현미경이나 주사전자현미경을 통해 인골 단면 조직의 상태를 평가하거나<sup>22-25</sup> 안골과 주변 토양에 남아있는 미생물의 비교를 통한 열화 정도를 파악하는 연구<sup>26-27</sup>가 진행되었다. 그러나 화학적 관점에서 뼈의 속성작용 정도를 평가하는 연구는 진행된 사례가 없다. 따라서 본 연구는 국내외에서 출토된 동물뼈의 보존 상태와 속성작용 정도에 따른 화학적 특징을 FTIR-ATR과 XRD 분석을 통해 규명한 것으로서 기존에 활용된 조직학 분석 결과와 화학적 분석 결과와의 상호 연관관계를 비교하였다. 이를 통해 국내 유적지에서 출토된 뼈의 보존 상태를 종합적으로 판단하기 위한 방법으로 FTIR-ATR과 XRD 분석이 실제 효과적으로 적용 가능한 여부에 대하여 탐색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 분석 대상

함안 소뼈 시료는 2008년 6월 9일부터 11월 28일까



Fig. 1. Archaeological animal bone samples. (A) cattle bone from Haman site, (B) cattle bone from Naju site, (C) large mammals bone from Ukhaa-khudag site.

지 진행된 함안 성산산성 13차 조사 시 동성벽 남쪽 입수구 주변에서 출토되었다. 출토 시 머리뼈를 제외한 나머지 부분이 남아있었고 뒷다리와 앞다리가 모아져 있었다(Fig. 1A).<sup>28</sup> 나주 소뼈 시료는 2011년 9월 15일부터 12월 20일까지 진행된 나주 북암리유적 6차 조사 시 7호분 서쪽주구에서 출토되었다. 함안 소뼈 시료와 마찬가지로 머리뼈가 출토되지 않았으며 뒷다리와 앞다리가 한데 모아져 있었다(Fig. 1B).<sup>29</sup> 분석을 위한 동물뼈 시료 채취는 발굴 현장에서 상온에 노출된 상태로 진행되었으며, 다리뼈 가운데 육안 상으로 형태가 온전히 남아있는 부분을 선별하여 채취하였다. 몽골 대형포유류 시료는 2008년 6월과 10월부터 11월까지 몽골 울스고비 아이막(Umnugobi aimag) 척트체치 솀(Tsogttsetsii soum) 오하호닥(Uhkaa-khudag) 유적의 57호 무덤에서 출토된 뼈로 몽골 과학아카데미 고고학연구소로부터 제공받았으며, 소 또는 말로 추정되거나 정확한 종 동정은 불가능하였다(Fig. 1C). 대조군으로 이용한 현대 말뼈는 제주산 말뼈를 청정해(<http://www.jejucjh.com/>)에서 구입하였다.

## 2.2. 시료 채취 및 전처리

분석을 위한 동물뼈 시료는 치과용 핸드피스를 이용하여 2 × 5 cm 크기로 절단하였다. 표면의 토양과 오염물질을 제거하기 위해서 동물뼈 조각의 안쪽, 바깥쪽 길 표면을 약 1 mm 정도 연마하였으며 동결분쇄기(Freezer Mill 6700, SPEX sampleprep)를 이용하여 분말 상태로 제조한 후 실험 전까지 -20 °C에서 보관하였다.

Table 1. Sample list of animal bones

| Sample no. | Site                             | Country  | Period         | Species       | Element |
|------------|----------------------------------|----------|----------------|---------------|---------|
| KMA004     | Jeju                             | Korea    | Modern age     | horse         | foreleg |
| KAA044     | Seongsan mountain fortress, Hama | Korea    | Joseon Dynasty | cattle        | humerus |
| KAA052     | Bokam-ri, Naju                   | Korea    | United Silla   | cattle        | femur   |
| MAA004     | Ukhaa-khudag, Umnugobi aimag     | Mongolia | Mongol empire  | large mammals | ?       |

Table 2. Histological index (HI) of archaeological bone assigned to the degree of diagenetic change<sup>1</sup>

| HI | Approximate % of intact bone | Description   |
|----|------------------------------|---|
| 0  | <5                           | No original features identifiable, other than Haversian canals  |
| 1  | <15                          | Small areas of well preserved bone present, or some lamellar structure preserved by pattern of destructive foci |
| 2  | <33                          | Clear lamellate structure preserved between destructive foci  |
| 3  | >67                          | Clear preservation of some osteocyte lacunae  |
| 4  | >85                          | Only minor amounts of destructive foci, otherwise generally well preserved                                      |
| 5  | >95                          | Very well preserved, virtually indistinguishable from fresh bone  |

## 2.3. 조직학적 분석

동물뼈 조직의 보존 상태를 파악하기 위하여 조직학 분석을 실시하였다. 분석 시료 중앙의 수직 단면을 약 5-7 mm 정도 절단하여 에폭시수지로 고착시켰으며, 표면을 연마한 후 실체현미경(Axiotech 100HD, Carl Zeiss)으로 × 10 배율로 관찰하였다.

## 2.4. 적외선 분광분석

분석에 사용된 시료는 마노막자로 곱게 분쇄하여 다이아몬드 크리스탈 위에 로딩한 후 ATR로 분석하였다. FTIR-ATR 분석은 적외선 분광분석기(Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific)를 이용하였으며, 결정화도 분석을 위하여 OMNIC™ 소프트웨어를 사용하였다. 분석 범위(range)는 4000-520 cm<sup>-1</sup>, 분리능은 4 cm<sup>-1</sup>, 스캔 횟수(scans)는 16 회이며, 분석은 각 시료별로 4 회 반복하였다.

## 2.5. X선 회절분석

결정화도 분석을 위하여 XRD(Empyrean, PANalytical)를 이용, 고분해능 Pixel 3D(256Ch.) detector를 이용하여 X선 회절분석을 하였다. 분석에 사용된 X선은 Cu-K $\alpha$ 이며 전압 45 kV, 전류 40 mA, 5°-120° 2 $\theta$ 구간에서 0.5°/sec의 조건으로 Spinner stage에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 동물뼈의 조직 분석을 통한 보존 상태 파악

동물뼈 조직의 보존 상태는 Hedges 등<sup>1</sup>이 제시한

HI 평가 기준을 근거로 판단하였다. HI 평가 기준은 골원(osteon)의 보존 상태에 따라 6 단계(0~5)로 적용하였으며 숫자가 높을수록 뼈의 보존 상태가 좋은 것을 의미한다(Table 2).

현대 말뼈는 하버시안관(Haversian canal)과 골세포(osteocyte), 골층판(lamellae) 등 골단위(osteon)가 분명하게 남아있으므로 HI 5로 판별하였다. 나주 소뼈는 하버시안관은 남아있으나 골세포와 골소관(canaliculi)

이 보이지 않으며, 골층판이 남아있지 않았다. 또한 각각의 골단위가 분리된 것처럼 보이는 양상이 나타났으며 일부는 하버시안관이 있었던 흔적도 확인할 수 없으므로 HI 1로 판별하였다. 함안 소뼈는 4종의 동물뼈 중 조직 보존 상태가 가장 좋지 않은 시료로 조직 표면에 미생물이나 토양 성분에 의한 훼손이 진행되었으며 하버시안관이 있었던 흔적만 보이고 골단위 구분이 불가능하므로 HI 0으로 판별하였다. 몽골

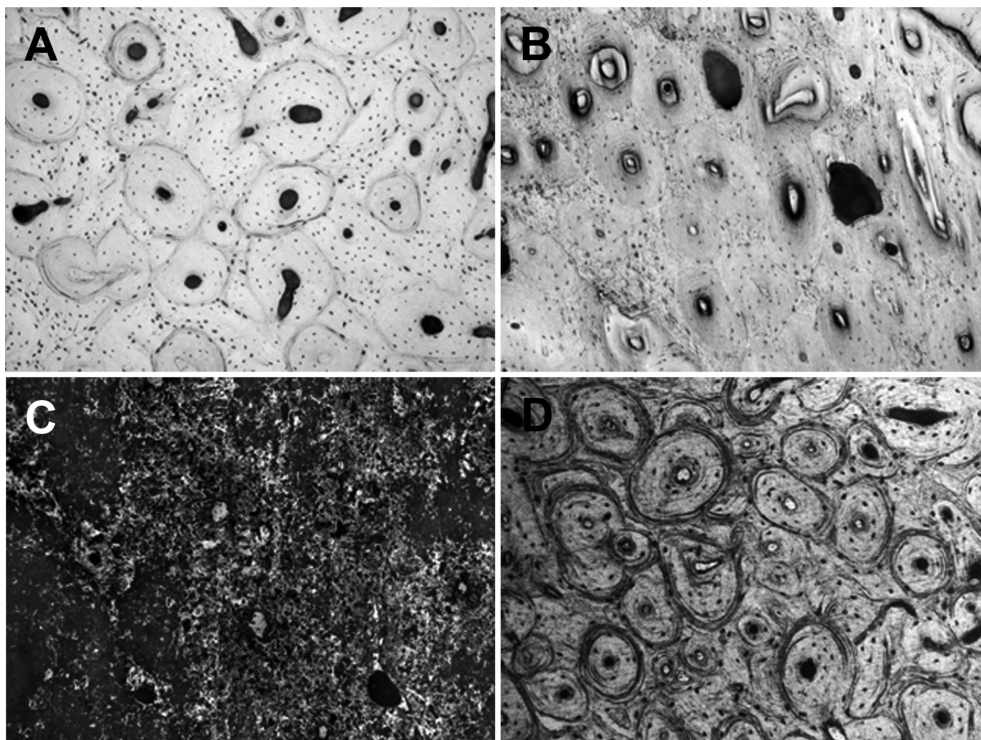


Fig. 2. Stereo microscopic image of animal bone samples ( $\times 10$ ). (A) modern horse bone, (B) cattle bone from Naju site, (C) cattle bone from Haman site, (D) large mammals bone from Ukhaa-khudag site.

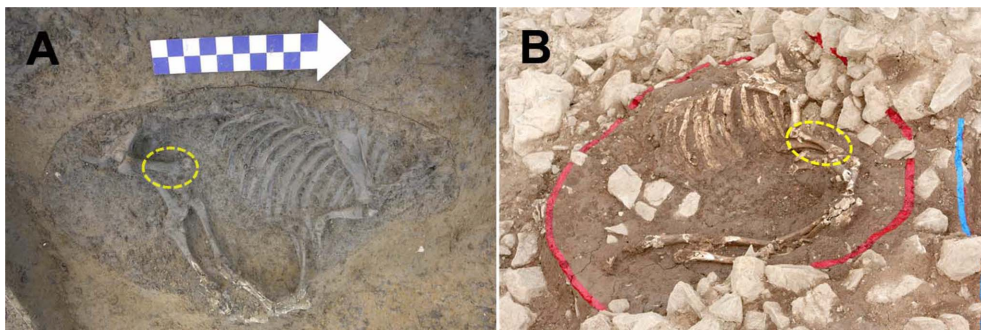


Fig. 3. Animal bones buried in the bokam-ri, Naju (A) and Seongsan mountain fortress, Haman (B). Yellow dashed lines represent samples that used in this study.

대형포유류뼈는 골단위의 구조가 대부분 잘 남아있으므로 HI 4로 판별하였다(Fig. 2).

나주 소뼈와 함안 소뼈는 출토 당시 머리뼈 부분을 제외한 나머지 부분이 남아있었으며 늑골까지 본래의 형태를 유지하고 있었으므로 형태학적 동정이 가능하였다(Fig. 3). 그러나 발굴 시 장기간 노출로 인해 수분과 온도, 직사광선 등의 영향으로 뼈의 표면과 조직의 보존 상태가 급속도로 나빠졌다. 또한 두 동물뼈 모두 점토층에서 출토되었는데 시료 전처리 과정에서 조직이 점토층 색으로 착색된 것을 확인할 수 있었으며, 이는 조직의 보존 상태에 영향을 미친 것으로 판단된다. 반면 몽골 대형포유류뼈는 부위가 온전하게 남아있지 않아 형태 동정이 불가능한 상태임에도 불구하고 몽골의 매장 환경 상 특징(낮은 온·습도)에 의해 동물뼈가 현대 시료와 유사한 정도의 보존 상태를 유지할 수 있었다.

### 3.2. FTIR 분석을 통한 동물뼈의 결정화도 파악

뼈 광물질(Bone mineral)의 결정화 정도는 일반적으로 FTIR과 XRD 분석을 통해 평가할 수 있다. 인골, 동물뼈 등 고고학적 시료에 활용되는 FTIR 분석을 통해 뼈 내부의 무기질 성분의 상대적 인 양을 파악할 수 있으며, 특히  $1000\text{ cm}^{-1}$  이하 영역과  $1300\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  부근에서는 뼈에 가해진 열에 의한 특징적으로 나타나는 변화를 확인할 수 있다.<sup>21,30</sup>

동물뼈 시료의 FTIR-ATR 분석 결과는 Fig. 4와 같다.  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 콜라겐의 아마이드 I 밴드가 나주 소뼈와 함안 소뼈보다 현대 말뼈와 몽골 대형포유류뼈에서 상대적으로 높게 나타났으며, 이를 통해 동물뼈 내에 포함되어 있는 콜라겐의 양을

상대적으로 비교할 수 있다. 또한 탄산염( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 밴드를  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $1417\text{ cm}^{-1}$ ,  $872\text{ cm}^{-1}$  부근에서 확인하였으며 인산염( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 밴드를  $1035\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $603\text{ cm}^{-1}$ ,  $565\text{ cm}^{-1}$  부근에서 확인하였다.<sup>30</sup>

뼈 광물질의 미세구조변화에 따른 결정화 정도가 커질수록  $603\text{ cm}^{-1}$ ,  $565\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 밴드가 커지면서 각각의 밴드로 분리된다.<sup>31</sup> 이를 결정화 지수(crystallinity index; CI) 또는 분리인자(splitting factor; SF)라고도 부르며 기준선(baseline)을 기준으로  $603\text{ cm}^{-1}$ 과  $565\text{ cm}^{-1}$  밴드의 높이를 두 밴드의 가장 낮은 지점의 높이로 나눈 값으로 분리 정도를 확인할 수 있다.<sup>13</sup>

$$CI = [565_{\text{ht}} + 603_{\text{ht}}] / 590_{\text{ht}}$$

신선한 뼈(fresh bone)의 CI는 일반적으로 2.5-2.9에서 나타나며 결정화 정도가 높을수록 CI 값이 커진다.<sup>31</sup> 고고학적 시료를 분석할 때 CI가 높을수록 뼈의 유기물구조 사이에 광물이 치환되므로 뼈의 내부 구조는 잘 남아있을 수 있지만 유기물 분석(DNA, 탄소, 질소 안정동위원소 분석 등)에는 적합하지 못한 것으로 알려져 있다.<sup>32</sup>

$640\text{ cm}^{-1}$  이하 영역의 FTIR-ATR 흡수밴드를 관찰한 결과 몽골 대형포유류뼈, 나주 소뼈, 함안 소뼈의 순서로 CI가 커지는 것을 확인하였다(Fig. 4). 몽골 대형포유류뼈의 CI는  $2.542 \pm 0.131$ 로 신선한 뼈의 분리인자 범위 내에 포함이 되었으며 현대 말뼈의 CI( $2.587 \pm 0.216$ )와 비교했을 때 유사한 값을 보였다. 반면 나주 소뼈의 CI는  $3.169 \pm 0.145$ 이며 함안 소뼈의 CI는  $4.481 \pm 0.370$ 로 신선한 뼈에 비해 결정화 정도가 높아서 뼈 내에 DNA나 콜라겐과 같은 유기물의

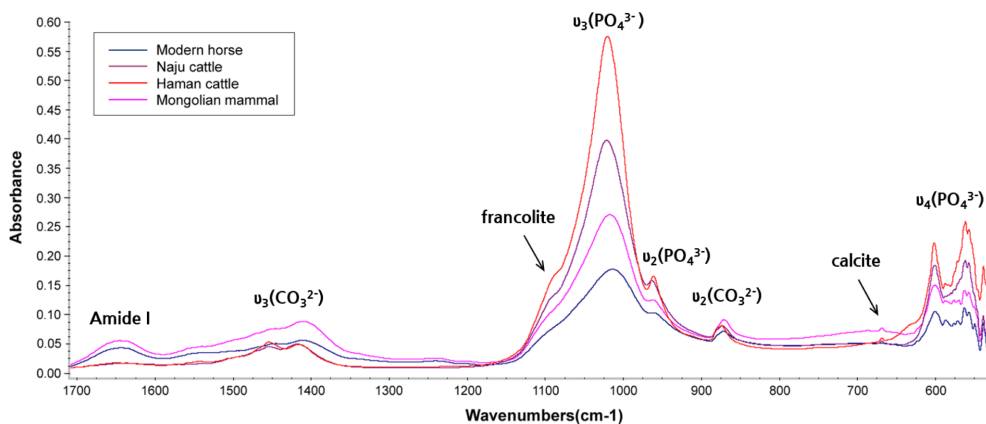


Fig. 4. FTIR-ATR spectra of animal bone samples ( $1700\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ ).

Table 3. CI, C/P, and C/C values of animal bone samples, obtained from spectra produced by the FTIR-ATR

| Sample no. | Site                              | CI    |       | C/P   |       | C/C   |       |
|------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|            |                                   | Mean  | SD    | Mean  | SD    | Mean  | SD    |
| KMA004     | Jeju                              | 2.587 | 0.216 | 0.216 | 0.008 | 0.851 | 0.003 |
| KAA044     | Seongsan mountain fortress, Haman | 4.481 | 0.370 | 0.061 | 0.002 | 1.070 | 0.017 |
| KAA052     | Bokam-ri, Naju                    | 3.169 | 0.145 | 0.096 | 0.003 | 0.824 | 0.009 |
| MAA004     | Ukhaa-khudag, Umnugobi aimag      | 2.542 | 0.131 | 0.295 | 0.031 | 0.816 | 0.033 |

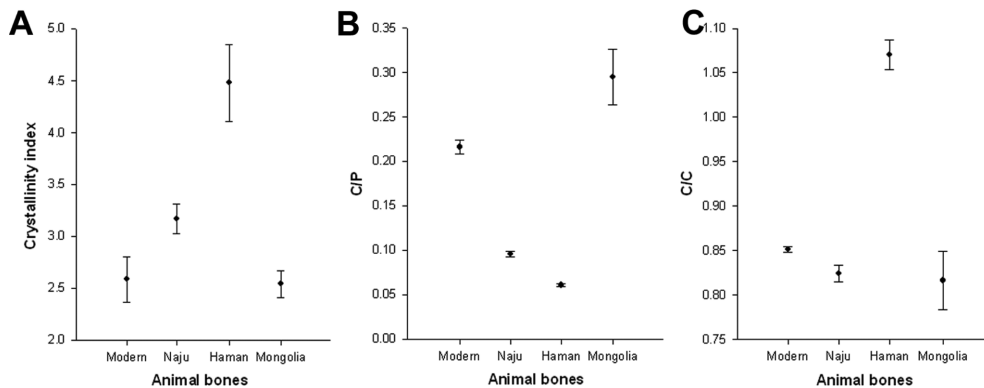


Fig. 5. Comparison of (A) CI, (B) C/P, and (C) C/C values of animal bone samples calculated for the FTIR-ATR (Error bars represent standard deviation).

함량이 현대 말뼈나 몽골 대형포유류뼈보다 상대적으로 낮다(Table 3 and Fig. 5A).

뼈 무기물을 통한 보존 상태 파악은 CI 뿐만 아니라 탄산염과 인산염의 비율(C/P)을 통하여 파악할 수 있다. 뼈에 남아있는 탄산염 그룹이 뼈 무기물 성분인 인산염의 비율이 높을수록 뼈의 보존 상태가 좋다. C/P는 FTIR-ATR 결과 중 탄산염에 의한 밴드와 인산염에 의한 밴드의 높이비로 계산할 수 있다.

$$C/P = 1415_{\text{ht}} / 1035_{\text{ht}}$$

특히 1035  $\text{cm}^{-1}$ 의 인산이온 밴드는 인산염 밴드 중 메인 흡수 밴드로 603  $\text{cm}^{-1}$ , 565  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 인산염 밴드의 분리에 영향을 받지 않는다.<sup>33</sup> 신선한 뼈(fresh bone)를 FTIR KBr 펠릿법으로 분석했을 때 0.23-0.34에서 나타나며 결정화 정도가 높을수록 C/P 값이 작아진다.<sup>14-15,33</sup> C/P를 비교한 결과 나주 소뼈(0.096±0.003)와 함안 소뼈(0.061±0.002)의 값이 0.1 이하로 나타났으며, 현대 말뼈(0.216±0.008)와 몽골 대형포유류뼈(0.295±0.031)의 값이 0.2 이상으로 상대적으로 높은 것을 확인하였다(Table 3 and Fig. 5B).

C/C는 C/P와 함께 탄 뼈(burned bone) 연구에 주로 사용되는 지수로 뼈의 구조적 조성에 대한 정보를 제

공한다. C/C 값은 탄산염에 의해 나타나는 탄산이온 밴드의 높이비로 계산할 수 있다.<sup>8,34</sup>

$$C/C = 1455_{\text{ht}} / 1415_{\text{ht}}$$

C/C를 비교한 결과 나주 소뼈(0.824±0.009)의 값이 현대 말뼈(0.851±0.003)와 몽골 대형포유류뼈(0.816±0.033) 값과 유사한 영역에서 나타났으나 함안 소뼈(1.070±0.017)는 1 이상의 값을 보였다(Table 3 and Fig. 5C). 이는 뼈의 보존 상태를 고려하였을 때 조직학 지수 평가 결과와 CI, C/P를 통한 비교 결과와는 다른 양상을 나타낸다.

현대 동물뼈 시료 및 기존에 출토된 동물뼈와의 비교 분석 결과 나주 소뼈와 함안 소뼈는 몽골 대형포유류뼈의 보존 상태에 비해 속성작용이 상당히 진행된 상태로 단면 조직의 대부분이 열화에 의해 무너진 상태이다. 또한 CI, C/P 값을 통한 뼈 무기질의 결정화 정도를 파악한 결과 몽골 대형포유류뼈와 비교했을 때 결정화가 상당부분 진행된 것을 확인하였다.

### 3.3. XRD 분석을 통한 동물뼈의 결정화도 파악

XRD 분석은 뼈 광물질(bone mineral)의 구조적 변화를 확인하기 위하여 활용되는 방법<sup>19</sup>으로 주로 열이

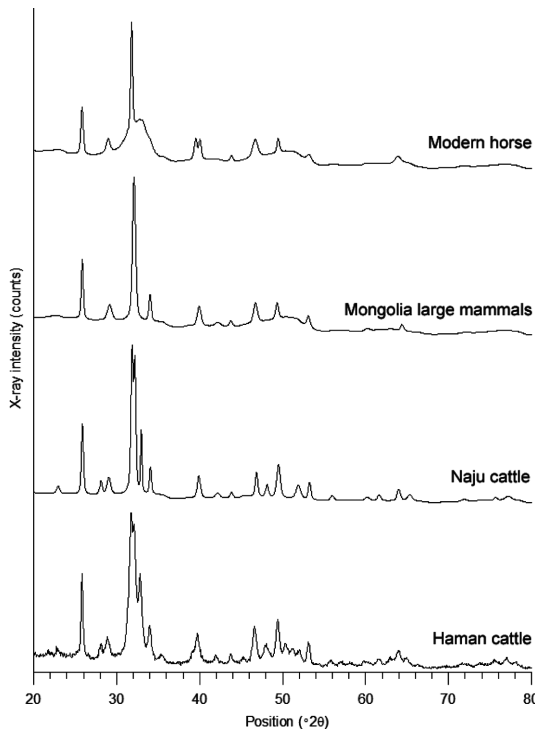


Fig. 6. XRD spectra of animal bone samples.

가해진 인골이나 동물뼈의 결정화 정도를 파악하는데 활용된다.<sup>35-36</sup> 장기간 동안 땅 속에 매장된 뼈를 XRD로 분석했을 때 결정화도가 증가할수록 수산화인회석 피크의 너비가 줄어들는데 이는 뼈의 속성작용 진행 정도를 파악할 수 있는 중요한 특징 중 하나로 알려져 있다.<sup>37-39</sup> 뼈의 속성작용 정도에 따른 보존 상태 특성을 파악하기 위하여  $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$  범위에서 XRD 분석을 실시하였다(Fig. 6). 4종의 시료에 대한 XRD 패턴을 비교한 결과  $31^\circ\text{-}33^\circ$  영역에서 가장 큰 피크로 나타나는 물질은 수산화인회석으로 현대 말뼈와 몽골 대형포유류뼈에 비해 나주 소뼈와 함안 소뼈에서 피크의 강도(intensity)가 높은 것을 확인할 수 있다. 또한  $30^\circ\text{-}35^\circ$  영역에서 뼈의 보존 상태가 좋지 않을수록 결정화도가 증가하였다. 이 결과를 바탕으로  $30^\circ\text{-}35^\circ$  범위에서 동물뼈의 보존 상태를 구분할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 유적지에서 출토된 뼈의 보존 상태를 평가하기 위한 화학적 지표를 우리나라와 몽골서 출토된 동물뼈에 적용하기 위하여 FTIR-ATR과 XRD 분

석을 수행하였다. 3종의 동물뼈와 현대 말뼈 1종의 FTIR-ATR 스펙트럼 분석 결과 CI와 C/P 값을 통해 뼈의 보존 상태를 상대적으로 평가할 수 있었다. XRD를 이용하여  $2\theta = 30^\circ\text{-}35^\circ$ 에서의 결정화 정도를 비교한 결과 동물뼈의 보존 상태별로 결정화도의 차이를 확인할 수 있었다. FTIR-ATR과 XRD 분석 결과를 종합했을 때 몽골 대형포유류뼈의 보존 상태가 가장 양호하였으며, 나주 소뼈, 함안 소뼈의 순서로 보존 상태가 좋지 않았다. 이는 동물뼈 단면의 조직학 평가 지수와도 일치하는 결과이다.

본 연구에 쓰인 방법은 우리나라에서 출토되는 동물뼈의 매장환경이나 조직학적 상태에 따른 화학적 평가 기준을 제시하기 위한 바탕이 될 것이다. 이러한 동물뼈의 보존 상태에 따른 화학적 평가 기준은 분자유전학적 분석 시 DNA의 잔존 여부를 확인하거나 안정동위원소 분석 과정에서 동물뼈의 상태 파악 및 분류를 통한 결과의 신뢰성을 예측하는데 활용될 수 있다. 향후 국내 여러 유적지에서 출토되는 동물뼈에 대한 화학적 평가를 통해 속성작용 정도를 파악할 수 있는 기준을 제시할 계획이다.

#### 감사의 글

본 연구에 활용된 동물뼈 시료를 제공해준 국립나주문화재연구소 김혜정, 이초롱, 국립가야문화재연구소 이성준, 몽골 과학아카데미 고고학연구소 Batshater Erdene에게 감사하며 XRD 분석을 수행한 국립문화재연구소 김소진에게 감사의 말씀을 전한다. 본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산융복합연구(R&D)의 일환으로 진행되었다.

#### References

1. R. E. M. Hedges, A. R. Millard and A. W. G. Pike, *J. Archaeol. Sci.*, **22**(2), 201-209 (1995).
2. C. L. King, N. Tayles and K. C. Gordon, *J. Archaeol. Sci.*, **38**(9), 2222-2230 (2011).
3. T. Tütken and T. W. Vennemann, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **310**(1-2), 1-8 (2011).
4. L. L. Tieszen, T. W. Boutton, K. G. Tesdahl and N. A. Slade, *Oecologia*, **57**, 32-37 (1983).
5. R. A. Bentley, *J. Archaeol. Method Theory*, **13**(3), 135-187 (2006).
6. R. E. M. Hedges and L. M. Reynold, *J. Archaeol. Sci.*,

- 34(8), 1240-1251 (2007).
7. S. Pääbo, H. Poinar, D. Serre, V. Jaenicke-Després, J. Hebler, N. Rohland, M. Kuch, J. Krause, L. Vigilant and M. Hofreiter, *Annu. Rev. Genet.*, **38**, 645-679 (2004).
  8. T. J. U. Thompson, M. Gauthier and M. Islam, *J. Archaeol. Sci.*, **36**(3), 910-914 (2009).
  9. A. P. Lee, J. Klinowski and E. A. Marseglia, *J. Archaeol. Sci.*, **22**(2), 257-262 (1995).
  10. M. M. E. Jans, C. M. Nieslen-Marsh, C. I. Smith, M. J. Collins and H. Kars, *J. Archaeol. Sci.*, **31**(1), 87-95 (2004).
  11. C. N. G. Trueman, A. K. Behrensmeyer, N. Tuross and S. Weiner, *J. Archaeol. Sci.*, **31**(6), 721-739 (2004).
  12. C. N. Trueman, K. Privat and J. Field, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **266**(3-4), 160-167 (2008).
  13. S. Weiner and O. Bar-Yosef, *J. Archaeol. Sci.*, **17**(2), 187-196 (1990).
  14. S. J. Garvie-Lok, T. L. Varney and M. A. Katzenberg, *J. Archaeol. Sci.*, **31**(6), 763-776 (2004).
  15. C. M. Nielsen-Marsh and R. E. M. Hedges, *J. Archaeol. Sci.*, **27**(12), 1151-1159 (2000).
  16. K. Belbachir, R. Noreen, G. Goussillou and C. Petibois, *Anal. Bioanal. Chem.* **395**, 829-837 (2009).
  17. J. H. Muyonga, C. G. B. Cole and K. G. Doudu, *Food Chem.* **86**, 325-332 (2004).
  18. J. D. Fredericks, P. Bennett, A. Williams and K. D. Rogers, *Forensic Sci. Int.* **6**(3) 375-380 (2012).
  19. E. T. Stathopoulou, V. Psycharis, G. D. Chryssikos, V. Gionis and G. Theodorou, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **266**(3-4), 168-174 (2008).
  20. H. I. Hollund, F. Ariese, R. Fernandes, M. M. E. Jans and H. Kars, *Archaeometry*, **55**(3), 507-532 (2013).
  21. M. M. Beasley, E. J. Bartelink, L. Taylor and R. M. Miller, *J. Archaeol. Sci.*, **46**, 16-22 (2014).
  22. S. H. Jee, J. H. Park, M. S. Seo, J. W. Hong and Y. J. Chung, *Conservation Study* **28**, 75-90 (2007).
  23. S. Kang, E. S. Kwon, E. J. Moon, E. M. Cho, M. S. Seo, Y. J. Kim and S. H. Jee, *J. Conservation Sci.*, **26**(1), 95-107 (2010).
  24. D. Y. Kang and J. Y. Shin, *Analytical Sci. Technology* **25**(5), 300-306 (2012).
  25. J. Y. Shin, D. Y. Kang, S. H. Kim and E. D. Jung, *Analytical Sci. Technology* **26**(6), 387-394 (2013).
  26. E. M. Cho, S. Kang, E. S. Kwon and S. H. Jee, *Conservation Study* **31**, 69-77 (2010).
  27. E. S. Kwon, E. M. Cho, S. H. Kim and S. Kang, *Conservation Study* **32**, 171-183 (2011).
  28. 4th excavation report of Seongsan mountain fortress, Haman, Gaya National Research Institute of Cultural Heritage, p55, 2011.
  29. 4th-6th excavation report of Bokam-ri site, Naju, Naju National Research Institute of Cultural Heritage, p124-135, 2013.
  30. T. J. U. Thompson, M. Islam and M. Bonniere, *J. Archaeol. Sci.*, **40**(1), 416-422 (2013).
  31. M. C. Stiner, S. L. Kuhn, S. Weiner and O. Bar-Yosef, *J. Archaeol. Sci.*, **22**(2), 223-237 (1995).
  32. T. A. Surovell and M. C. Stiner, *J. Archaeol. Sci.*, **28**(6), 633-642 (2001).
  33. L. E. Wright and H. P. Schwarcz, *J. Archaeol. Sci.*, **23**(6), 933-944 (1996).
  34. T. J. U. Thompson, M. Islam, K. Piduru and A. Marcel, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **299**, 168-174 (2011).
  35. G. Piga, A. Malgosa, T. J. U. Thompson and S. Enzo, *J. Archaeol. Sci.*, **35**, 2171-2178 (2008).
  36. G. Piga, G. Solinas, T. J. U. Thompson, A. Brunetti and A. Malgosa, *J. Archaeol. Sci.*, **40**, 778-785 (2013).
  37. A. Sillen, In 'The chemistry of prehistoric human bone', p.211-229, T. Douglas Price, Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
  38. N. Tuross, A. K. Behrensmeyer and E. D. Eanes, *J. Archaeol. Sci.*, **16**, 661-672 (1989).
  39. A. Bartsiokas and A. P. Middleton, *J. Archaeol. Sci.*, **19**, 63-72 (1992).