

Analysis of dried Asian lacquer by pyrolysis/GC/MS

Jongseo Park[★] and Sun Ah Ahn¹

*Cultural Heritage Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage,
132 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34122, Korea*

¹*Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage,
132 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34122, Korea*

(Received December 21, 2017; Revised February 5, 2018; Accepted February 8, 2018)

열분해/GC/MS에 의한 한국산 건조 옷 분석

박종서[★] · 안선아¹

국립문화재연구소 문화재보존과학센터, ¹국립문화재연구소 복원기술연구실
(2017. 12. 21. 접수, 2018. 2. 5. 수정, 2018. 2. 8. 승인)

Abstract Asian lacquer has been used as an adhesive and coating material in Asian countries, such as China, Japan, and Korea, and other southeast Asian countries. In this study, the changes in the chemical structure of lacquer with drying was analyzed using pyrolysis/GC/MS (which is useful in analyzing polymeric material) to understand its drying procedures. Upon increasing temperature, the dried lacquer was fully pyrolyzed above the pyrolysis temperature of 500 °C. The repeatability was good at the pyrolysis temperature of 500 °C (rsd = 2.6-22.3 %); however, there were differences in the pyrogram patterns when the difference in sample quantity was large. The characteristic peaks of Asian lacquer components, such as those corresponding to 1,2-benzenediol and 3-methyl-1,2-benzenediol, were detected and the compound of each peak was assigned according to the mass library. As the lacquer dried, the composition of pyrolysis products with urushiol derivatives bearing 3 C=C bonds was severely reduced compared with the ones with no C=C bonds, indicating that the polymerization is related to C=C bonds. These results can be applied to confirm the presence of lacquer in excavated relics and to monitor the changes in the composition of raw lacquer with drying.

요약: 옷은 우리나라를 포함하여 중국, 일본, 동남아시아 등에서 접착제와 도료로 사용되어 왔다. 옷의 경화 특성을 이해하기 위해서는 경화에 따른 화학구조 변화를 파악해야 하며 이를 위해 본 연구에서는 불용성 고분자 분석에 유용한 열분해/GC/MS 방법을 이용하였다. 우선, 건조시킨 옷 도막을 온도를 변화시키면서 열분해했을 때 500 °C 이상에서 대부분 물질의 열분해가 일어났다. 500 °C에서 열분해했을 때 반복성은 2.6~22.3%로 양호하였으나, 시료량에 따른 열분해 산물 패턴에 차이가 있었다. 열분해 크로마토그램에서 1,2-benzenediol, 3-methyl-1,2-benzenediol 등 우루시올에서 기인하는 옷의 특징적인 성분을 확인하였다. 건조가 진행됨에 따라 열분해산물 중 탄소이중결합 3개를 갖는 우루시올이 포화 우루시올에

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-9371 Fax : +82-(0)42-860-9410

E-mail : jongseo71@korea.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.

비해 크게 감소하여 고분자화가 이중결합과 관련됨을 알 수 있었다. 연구결과에 의해 설정된 분석조건은 출토유물에서 옷을 확인하거나 건조에 따른 옷의 성분 변화를 파악하는데 활용될 수 있을 것으로 보인다.

Key words: Asian lacquer, pyrolysis/GC/MS, pyrolysis product, urushiol

1. 서 론

예로부터 우리나라에서는 옷을 공예품, 무기, 목제품, 목관, 부장품, 생활용품 등에 접착제 또는 도료로서 사용해 왔다. 그 결과 기원전 3세기로 추정되는 충남 아산 남성리 석관묘 유적 칠편 등 옷을 사용한 다양한 유물들이 출토되어 왔고, 나전칠기, 소반, 문갑, 경함, 지통 등 옷 사용 물품들이 현재까지 전승되고 있다.^{1,2}

옷은 우루시올류(우루시올(urushiol), 라콜(laccol), 티치올(thitsiol)), 수분, 고무질, 합질소물, 효소(laccase) 등으로 구성된 water-in-oil 형태의 emulsion으로서 산화반응에 의해 3 차원 구조의 고분자를 형성하면서 건조된다. 건조되어 도막을 형성하게 되면 염산, 초산, 왕수 등의 강력한 산이나 알칼리, 염분, 알콜 등에 담가도 거의 변화가 없을 정도로 안정하며, 접착력, 방수성, 방부성, 내열성, 절연성, 내구성이 우수하다.¹ 생활도구나 무기류 등에 옷칠을 하면 표면이 견고해지고 윤기가 날 뿐만 아니라 오랫동안 변하지 않아 천연도료나 접착재료로 활용되어 왔다. 옷의 화학과 응용은 Tetsuo Miyakoshi 등에 의해 오랫동안 연구되어 왔고 그 결과가 단행본으로 정리되기에 이르렀다.³

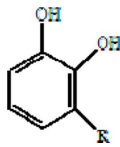
옷은 옷나무속(*Rhus*)에 속하는 나무에서 얻어지는데, 아시아의 경우 *Rhus vernicifera*는 한국, 중국, 일본에서, *Rhus succedanea*는 북베트남과 대만에서, *Melanorrhoea usitata*는 태국, 미얀마, 캄보디아, 라오

스 등에서 자생하고 있다.⁴ 이 중 *Rhus vernicifera*의 주성분은 우루시올(urushiol), *Rhus succedanea*는 라콜(laccol), *Melanorrhoea usitata*는 티치올(thitsiol)이다.^{5,6} *Rhus vernicifera*의 주성분인 우루시올류의 조성을 Table 1에 나타냈다.⁷

우리나라에서 옷에 대한 연구는 옷의 생산과 유통 현황에 관한 고찰을 통해 옷을 산업적 관점에서 접근하려는 시도가 있었다.⁸ 이와 함께 국산 옷의 우루시올 성분 분석,⁹ 옷나무 추출물 중 우루시올 동종체의 함량비 분석¹⁰ 등 옷의 주성분 분석 연구와 과학적 방법에 의한 옷의 품등 구분 연구¹¹ 등이 있었다.

유물에서 옷 분석은 주로 광학현미경, 전자현미경, 적외선분광법(IR)과 같은 방법에 의해 주로 이루어졌다.² 광학현미경은 육안으로 칠기임이 확인된 시편에 대해 칠 기법을 조사하기 위한 목적으로 칠층의 단면을 관찰하는 것으로서 그 동안 출토된 칠기 분석의 주류를 이루어 왔다. 전자현미경은 광학현미경과 같이 칠의 표면과 칠층의 단면을 관찰하는 것 외에 칠기를 구성하는 재료의 원소를 분석하는 것이 가능하다. 이로부터 칠기를 제작하는데 사용된 재료가 철분, 토분, 석간주, 진사 등을 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 한편, 옷은 본질적으로 유기물이므로 IR을 이용하여 옷을 확인하는 것은 자연스러운 과정이다. 하지만, 출토 유물과 같이 다양한 환경에 노출되어 노화되고 형태가 변한 옷칠 시료를 현미경, IR과 같은 방법으로 확인하기에는 어려움이 있었다.

Table 1. The components of urushiol from *Rhus vernicifera*

	R	MW	%
	C ₁₅ H ₃₁	320	4.5
	8(Z)-C ₇ H ₁₄ CH=CHC ₆ H ₁₃	318	15.0
	10(Z)-C ₉ H ₁₈ CH=CHC ₄ H ₉	318	1.5
	8(Z),11(E)-C ₇ H ₁₄ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₃ H ₇	316	4.4
	8(Z),11(Z)-C ₇ H ₁₄ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₃ H ₇	316	6.5
	8(Z),11(E),13(E)-C ₇ H ₁₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH=CHCH ₃	314	1.7
	8(Z),11(E),13(Z)-C ₇ H ₁₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH=CHCH ₃	314	55.4
	8(Z),11(E),14-C ₇ H ₁₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH ₂	314	7.4
	10(Z)-C ₉ H ₁₈ CH=CHC ₆ H ₁₃	346	1.5
	8(Z),11(Z)-C ₇ H ₁₄ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₅ H ₁₁	344	1.8

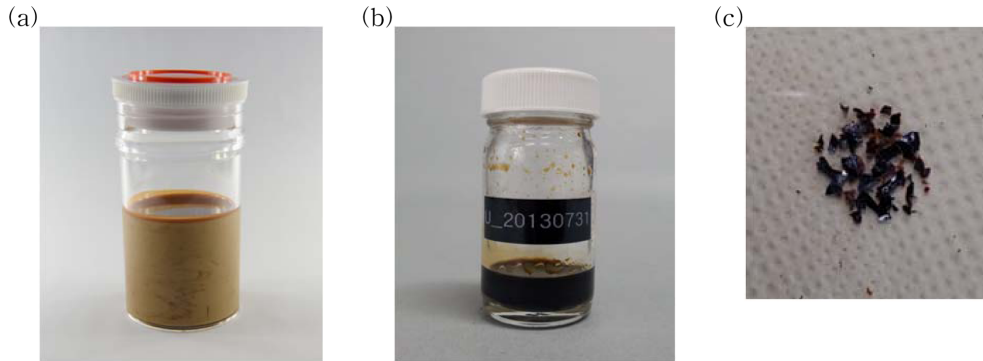


Fig. 1. Photographs of samples used in this study. (a) raw lacquer, (b) extracted urushiol from raw lacquer, and (c) pieces of dried lacquer film.

한편, 열분해/GC/MS를 이용하여 옷을 분석하려는 다수의 시도가 있어 왔고, 특히 일본에서 수많은 연구 결과가 발표되었다.¹² 우리나라에서도 칠기 시료를 열분해/GC/MS로 분석한 결과가 있다. 김수철은 광주 신창동과 경산 임당동에서 출토된 칠기시편을 분석하여 phenol, 2-propenylbenzene, 1-tetradecene, pentadecane 등의 열분해물이 검출됨을 보고하였다.² 조남철 등은 원삼국시대 대형옹(甕)에 사용된 접착재료를 분석하여 methylbenzene, 2-hydroxy-4-methylphenol, 3-tetradecene, pentadecane 등 옷에서 유래하는 성분을 검출하였다.¹³ 하지만, 옷을 분석하는데 있어 열분해온도, 시료량 등을 체계적으로 검토한 보고는 거의 없는 것으로 보인다. 본 연구에서는 건조한 옷 시료를 열분해/GC/MS로 분석하기 위한 분석법을 정립하고자 열분해 온도 및 시료량에 따른 크로마토그램 패턴 변화, 시료량에 따른 반복성, 열분해 산물 변화 등의 검토를 통해 적절한 분석이 이루어지는 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

실험에 사용한 시료는 강원도 원주에서 재배하는 옷나무에서 생산한 생칠을 불순물을 제거한 후 사용하였다. 액체 상태의 옷 수액을 유리판 위에 얇게 발라 22 °C, 50 %RH(상대습도) 조건에서 30일 동안 건조하여 건조 칠 도막을 제조하였다. 옷에서 우루시올의 추출은 아세톤을 추출액으로 한 액체-액체 추출법을 사용하였으며, 추출한 후 감압증발농축하여 아세톤을 제거하였다. 실험에 사용한 시료를 Fig. 1에 나타냈다.

2.2. 분석 방법

열분해장비(pyrolyzer)는 Frontier Lab사의 PY-3030D 모델을, 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)는 Agilent사의 7890A GC/ 5975C MSD 모델을 사용하였다. 건조 칠 도막 시료는 적당량을 취하여 열분해용 컵에 담았다. 우루시올 용액 시료는 추출한 우루시올액을 아세톤에 희석하여 10 µL/1 mL가 되게 희석한 후 5 µL를 취해 열분해용 컵에 취하였다.

발생기체량 분석(evolved gas analysis)은 약 1 mg의 건조 칠 시료를 열분해용 컵에 담아 열분해 온도를 100 °C에서 시작하여 800 °C까지 20 °C/min 속도로 승온하였다. 열분해 산물은 GC/MS를 이용하여 온라인으로 분석하였다. 칼럼은 UADTM-2.5M column(2.5 m × 0.15 mm id, with no layer for separation)을 사용하였으며, 오븐온도는 300 °C를 유지하였다. 이동상 기체로 헬륨(1 mL/분)을 사용하였고, split ratio는 100:1이었다. 검출은 질량분석기(MSD)를 사용하였으며, 질량분석기 조건은 다음과 같다. MS transfer line temp. (280 °C), MS ion source temp. (230 °C), MS quadrupole temp. (150 °C), mass range (m/z 33~550).

열분해산물 분석을 위해 시료를 열분해용 컵에 담아 열분해장치 속에 투입하여 일정 온도(200~700 °C)에서 12초간 열분해하였다. 여기서 시료량은 열분해 온도 검토의 경우 약 1 mg, 시료량 검토의 경우 0.05 mg ~1.03 mg, 반복성 검토의 경우 약 0.5 mg이었다. 열분해 산물은 GC/MS를 이용하여 온라인으로 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다. 분석칼럼은 DB-1HT column(100% dimethylpolysiloxane, 30 m × 0.25 mm id, 0.10 µm film thickness)을 사용하였고, 50 °C에서 3분 유지 후 300 °C까지 10 °C/분의 속도로 승온한

후 10분간 유지하여 총 38분 동안 분석하였다. 이동상 기체로 헬륨(0.5 mL/분)을 사용하였고, split ratio는 100:1이었다. 검출은 질량분석기(MSD)를 사용하였으며, 질량분석기 조건은 위와 같다. 우루시올 용액 시료를 GC/MS로 직접 분석할 때는 1 µL를 syringe에 취하여 GC inlet에 주입하였으며 이 때 GC split ratio는 10:1로 하였고 다른 조건은 열분해산물 분석과 동일하였다. 데이터의 획득과 해석은 ChemStation software (Agilent Technologies)를 사용하였으며, 화합물 규명은 Wiley library와의 매칭을 통해 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조건 설정

3.1.1. 열분해 온도

적절한 열분해가 일어나는 온도를 찾기 위해 우선 건조 옷 시료 0.96 mg에 대해 열분해 온도를 증가시키면서 발생하는 기체의 양을 측정하였다(Fig. 2). 대략 200 °C에서 발생하는 기체가 증가하기 시작하여 450 °C부근에서 최대로 발생하는 것을 볼 수 있다. 500 °C 이후에는 발생하는 기체량이 제한적인 것으로 보아 그 전에 거의 열분해가 이루어지는 것으로 보인다.

발생 기체량을 참고하여 열분해 온도를 200, 300, 400, 500, 600, 700 °C로 하여 GC/MS로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 발생 기체량 측정에서와 마찬가지로 200 °C에서는 peak들이 미미하게 나타나지만 온도가 증가할수록 머무름 시간이 빠른 peak들이 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면, 우루시올에 해당하는 peak (약 25.5분)은 500 °C까지 그 크기가 증가하다가 600 °C 이상에서는 감소하였다. 관찰되는 열분해산물의 종류는 대체적으로 온도에 따라 크게 변화가 없었

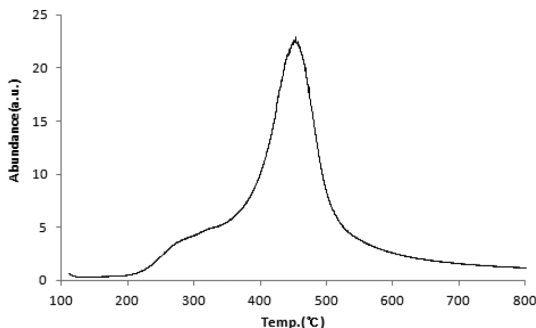


Fig. 2. Evolved gas analysis of dried lacquer. Evolved gas was monitored according to the pyrolyzing temperature from 100 to 800 °C.

으며, 생성량의 차이가 있는 것으로 나타났다. 열분해 온도를 설정하는 것은 열분해산물을 해석하려는 목적에 따라 다를 수 있는데, 여기서는 우루시올의 peak과 저분자 열분해 산물의 peak이 적당하게 관찰되는 500 °C를 열분해 온도로 정하여 이후 실험을 진행하였다.

3.1.2. 시료량과 반복성

열분해/GC/MS 분석에서 고분자 시료처럼 녹이는 용매가 없고 분말화하기 어려운 고체의 경우 원하는 양을 정확하게 칭량하여 분석하는 것이 매우 어렵다. 따라서, 시료량에 따른 열분해 산물의 변화를 살펴보는 것이 데이터를 해석하는데 필요하다. 여기서는 시료량이 0.05 mg에서 1.03 mg까지일 때 열분해 산물의 변화를 관찰하였는데, 이 범위에서 크로마토그램의 패턴이 대체적으로 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다 (Fig. 4). 하지만, 시료량이 0.05 mg, 0.19 mg의 경우에는 열분해산물 peak이 미미하였고, 특히 우루시올에

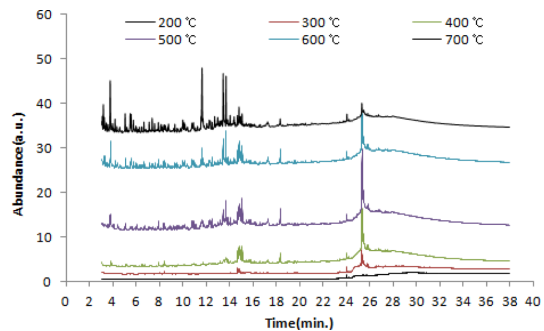


Fig. 3. py/GC/MS chromatogram according to pyrolysis temperature. Pyrolysis temperatures (from bottom to top) are 200, 300, 400, 500, 600, 700 °C, respectively.

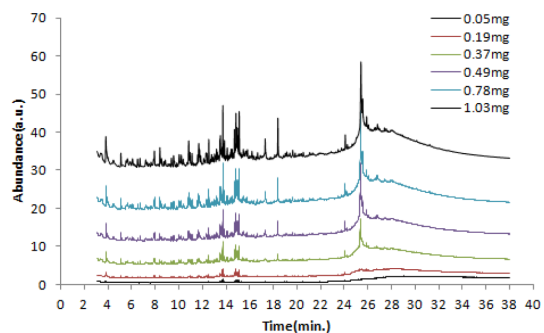


Fig. 4. py/GC/MS chromatogram according to quantity of sample. Sample quantities (from bottom to top) are 0.05 mg, 0.19 mg, 0.37 mg, 0.49 mg, 0.78 mg, 1.03 mg, respectively.

해당하는 peak (약 25.5분)은 total ion chromatogram에서 관찰하기가 어려웠다. 따라서, 실제 옷칠을 분석할 때 시료량이 적을 경우에는 이를 감안하여 데이터를

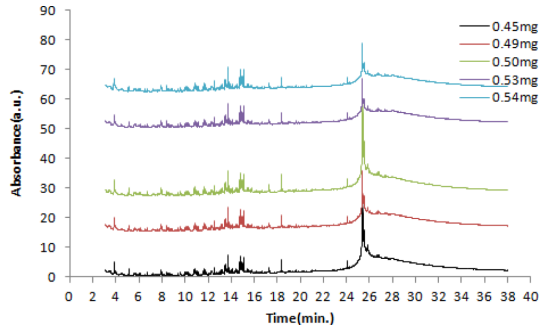


Fig. 5. Repeatability of py/GC/MS chromatogram according to sample quantity. Sample quantities (from bottom to top) are 0.45 mg, 0.49 mg, 0.50 mg, 0.53 mg, 0.54 mg, respectively.

해석해야 할 것이다.

열분해/GC/MS 분석의 반복성을 확인하기 위해 5개 시료(0.45 mg, 0.49 mg, 0.50 mg, 0.53 mg, 0.54 mg)를 분석하였다. Fig. 5에서 보는 것처럼 크로마토그램의 패턴이 매우 유사하여 반복성이 있는 것으로 보인다. 구체적으로 5.12분(ethylbenzene), 6.72분(propylbenzene), 10.83분(1,2-benzenediol), 12.54분(tridecane), 15.10분(pentadecane), 16.66분(heptylphenol), 18.37분(3-heptyl-1,2-benzenediol), 24.08분(pentadecenylphenol)에서 5회 측정에 따른 peak 면적을 시료량을 고려하여 상대표준편차를 구했다. 여기서 urushiol에 해당하는 25.5분대의 큰 peak는 잘 정의되지 않아서 제외하였다. 상대표준편차는 각각 17.7% (5.12분), 12.0% (6.72분), 11.7% (10.83분), 2.6% (12.54분), 3.6% (15.10분), 3.3% (16.66분), 22.3% (18.37분), 16.2% (24.08분)였다. 편차가 비교적 크게 나타난 것은 열분해/GC/MS 분석의 특성과

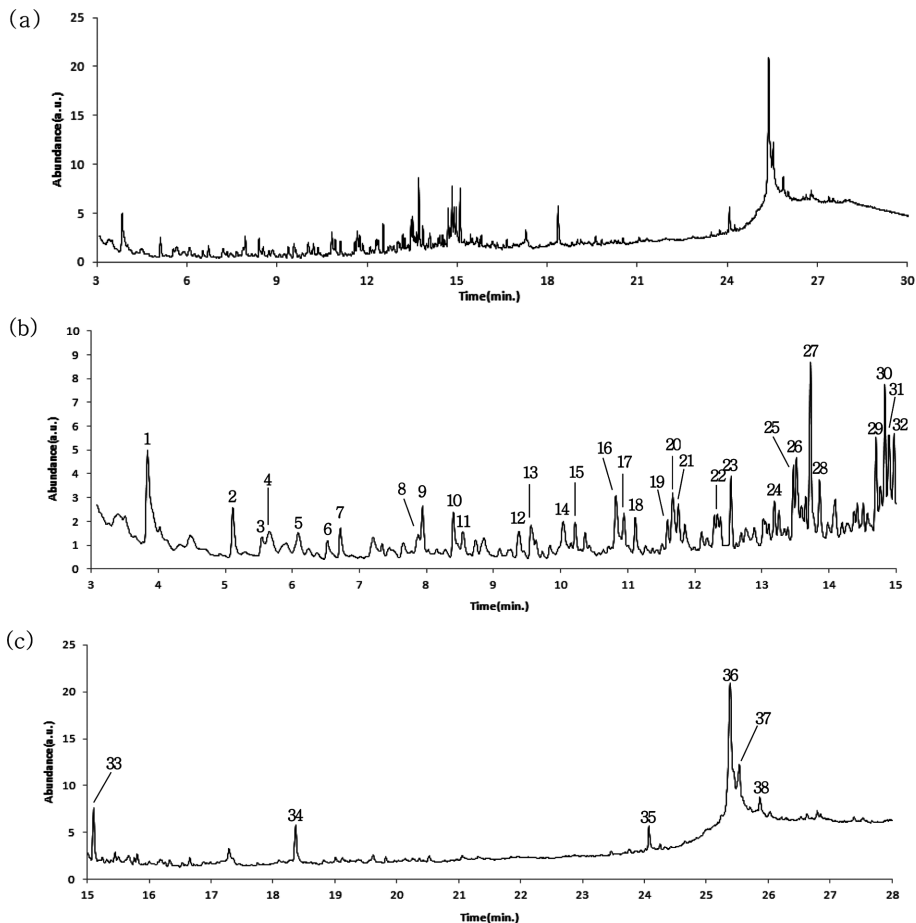


Fig. 6. Pyrolysis/GC/MS chromatogram of dried lacquer sample. (a) full chromatogram, (b) 1st half of the chromatogram, (c) 2nd half of the chromatogram

함께 시료량 변화 시 크로마토그램 패턴 변화가 있다는 앞의 결과에 기인한 것으로 보인다.

3.2. 열분해 산물

500 °C 열분해 조건에서 건조 옷 시편에 대해 열분해/GC/MS 분석을 하였고, 그 크로마토그램을 Fig. 6

에, 각 peak의 라이브러리 검색 결과를 Table 2에 표시하였다. 먼저, 1,2-benzenediol (16번), 3-methyl-1,2-benzenediol (20번) 등 urushiol에서 기인한 카테콜 성분들이 검출되었다. m/z 318, 320 등이 검출되어 3-pentadecylcatechol, 4-pentadecylcatechol (36, 38번), 3-pentadecylcatechol (37번)로 지정될 수 있는 peak도

Table 2. Compounds identified in the chromatogram of dried lacquer sample (Identification based on Wiley library matching)

No.	r.t. (min.)	Compounds	Major Ion(M/z)	Q ^{a)}
1	3.84	toluene	91,92	94
2	5.12	benzene, ethyl-	91,106	94
3	5.55	styrene	104,103,78,51	97
4	5.66	benzene, 1,3-dimethyl-	91,106	81
5	6.09	cis-2-nonene	43,55,70,126	93
6	6.52	benzaldehyde	77,106,105,51	96
7	6.71	benzene, propyl-	91,120	90
8	7.87	cis-3-decene	57,43,71,85,140	87
9	7.94	benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	117,118,115,91	95
10	8.41	ethanone, 1-phenyl-	105,77,120	94
11	8.54	benzene, butyl-	91,92,105,134	81
12	9.37	3-undecene, (Z)-	55,41,69,83,97,154	95
13	9.56	undecane	57,43,71,85,156	97
14	10.04	* ^{b)}	91,104	-
15	10.21	benzene, pentyl-	91,92,148	93
16	10.83	1,2-benzenediol	110,64,81,92	95
17	10.95	3-dodecene, (Z)-	55,41,69,83,110,97,168	95
18	11.12	dodecane	57,43,71,85,170	96
19	11.59	benzene, cyclohexyl-	91,104,117,160	72
20	11.67	1,2-benzenediol, 3-methyl-	124,78,123,77,105	93
21	11.76	benzene, hexyl-	91,92,105,162	70
22	12.34	5-tridecene, (E)-	55,69,41,83,97,182	97
23	12.54	tridecane	57,43,71,85,184	98
24	13.19	benzene, heptyl-	91,92,176	91
25	13.48	cyclododecene, (E)-	67,81,55,41,96,109,166	95
26	13.52	E-1,9-tetradecadiene	67,55,81,41,96,109,194	94
27	13.73	1-tetradecene	55,41,69,83,97,111,196	96
28	13.86	tetradecane	57,43,71,85,123,198	98
29	14.71	7-pentadecyne	67,55,81,41,95,109,123,208	72
30	14.83	*	55,69,41,83,97,111,210	-
31	14.90	*	55,69,41,83,97,111,210	-
32	14.97	1-pentadecene	55,69,41,83,97,111,210	97
33	15.10	pentadecane	57,71,43,85,212	98
34	18.37	*	123,124,208	-
35	24.07	*	108,107,120,302	-
36	25.38	*	123,124,136,179,318	-
37	25.54	*	123,124,320,179,136	-
38	25.87	*	123,318,124,136	-

a) Matching quality according to Wiley library matching.

b) Cannot be identified or has a low quality of library matching (quality < 70).

관찰되었는데, 이들은 *Rhus vernicifera*를 구성하는 urushiol의 monomer에 해당한다. 알칸과 알켄 또한 주요한 성분으로 검출되었다. 1-tetradecene (27번)이 가장 강하게 나타나고 있는데, 이는 *Rhus vernicifera*의 특징인 것으로 알려져 있다.¹⁴ pentadecane과 1-pentadecene 등 pentadecylcatechol이나 pentadecenylcatechol의 열분해에서 나타나기 어려운 알칸과 알켄도 나타나는데, 이는 side chain-side chain간의 결합으로 길어진 탄화수소가 열분해되면서 나타나는 것으로 판단된다.¹⁵ 탄소 15 개의 side chain을 가지는 카테콜이 검출되고 탄소 17 개의 side chain을 가지는 카테콜이 검출되지 않는 점, 1-tetradecene이 가장 강하게 나타나고 있는 점 등 건조된 *Rhus vernicifera*가 갖는 열분해 산물의 주요 특징이 나타났다.

한편, m/z 108과 123은 카테콜 유도체가 열분해하면서 나타나는 주요한 peak으로 알려져 있다. m/z 108과 123이 우루시올 고분자로부터 열분해 되어 오는 과정을 설명하면 다음 그림(Fig. 7)과 같다.¹⁵

Fig. 8에 해당 이온을 추출한 크로마토그램을 나타냈고, Table 3과 4에 라이브러리 검색결과와 검출된

주요 이온으로부터 추정된 화합물을 나타냈다. m/z 123의 경우 10~24분에 나타나는 peak은 2-methoxy-4-

Table 3. Compounds containing m/z 123 in the pyrolysis/GC/MS chromatogram of Fig. 8

No.	rt. (min.)	Compounds	Major ion (m/z)
1	10.57	2-methoxy-4-methylphenol	123,138
2	11.68	1,2-benzenediol, 3-methyl-	123,78,106
3	12.12	1,2-benzenediol, 4-methyl-	123,124,78
4	12.77	1,2-benzenediol, 4-ethyl-	123,138
5	13.35	1,3-benzenediol, 4-ethyl-	123,138
6	13.84	1,3-benzenediol, 4-propyl-	123,152
7	15.05	1,2-benzenediol, 3-butyl-	123,166
8	16.17	1,2-benzenediol, 3-pentyl-	123,180
9	17.29	1,2-benzenediol, 3-hexyl-	123,124,194
10	18.37	1,2-benzenediol, 3-heptyl-	123,124,208
11	19.38	1,2-benzenediol, 3-octyl-	123,124,222
12	25.38	1,2-benzenediol, 3-pentadecenyl-	123,136,179,318
13	25.53	1,2-benzenediol, 3-pentadecyl-	123,179,320

Table 4. Compounds with m/z 108 in the pyrolysis/GC/MS chromatogram of Fig. 8

No.	rt. (min.)	Compounds	Major ion (m/z)
1	8.48	phenol, 2-methyl-	108,107,90,79
2	8.85	phenol, 3-methyl-	108,107,77,79,91
3	11.66	phenol, propyl-	136,108,122
4	13.02	phenol, butyl-	108,150
5	14.29	phenol, pentyl-	108,164
6	15.50	phenol, hexyl-	108,178
7	16.66	phenol, heptyl-	108,107,192,121
8	17.76	phenol, 3-octyl-	108,107,206,121,77
9	18.81	phenol, nonyl-	108,220
10	24.07	phenol, pentadecenyl-	108,302
11	24.26	phenol, pentadecyl-	108,304

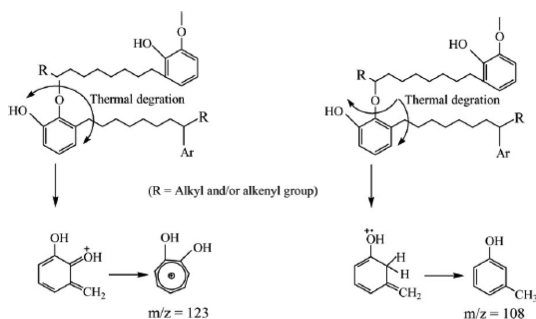


Fig. 7. Postulated pyrolysis location of the lacquer film and mechanism of formation of m/z 123 and 108 ion species in the process of py-GC/MS.

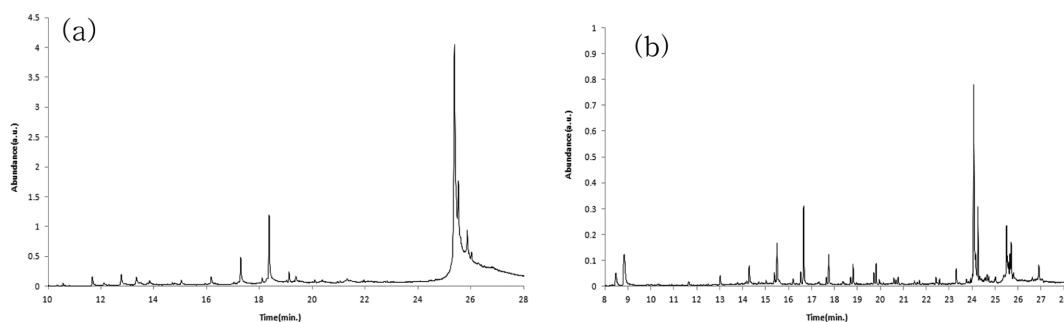


Fig. 8. Selected ion chromatogram of dried lacquer sample. Selected ions are m/z 123(a) and 108(b).

methylphenol, 3-methyl-1,2-benzenediol부터 시작하여 3-pentadecyl-1,2-benzenediol까지 1,2-benzenediol과 그 유도체들이었다. m/z 108의 경우 2-methylphenol, pentadecylphenol 등 다양한 phenol류 화합물에 해당하는 peak를 확인할 수 있었다. 이 두 종류의 화합물군은 urushiol고분자가 열분해됐을 때 나오는 특성 peak들로서 열화가 많이 진행된 고고유물에서 옷을 확인하는데 유용하게 쓰인다.^{2,13,14} 한편, 옷의 경화전 시료인 생칠수액의 열분해/GC/MS 분석은 매우 어려운데, 이는 옷이 공기 중에 노출되면 빠르게 경화가 진행되기 때문이다.

3.3. 열분해 온도에 따른 열분해산물 변화

열분해 온도에 따른 열분해 산물의 변화를 자세하게 관찰하기 위해 m/z 55, 91, 108, 123을 각각 추출하여 그 변화를 살펴보았다. 먼저, 알켄에 해당하는 m/z 55의 경우 1-heptene (3.23분), 1-octene (4.23분), 1-nonene (5.80분), cis-2-nonene (6.06분), 1-propylbenzene (7.40분), 1-decene (7.61분), 1-undecene (9.36분), 1-dodecene (10.94분), 1-tridecene (12.39분), cyclododecene (13.48분), 1,9-tetradecadiene (13.52분), 1-tetradecene (13.73분)은 500~700 °C에서 온도에 따라 peak면적이 증가하였다. 특

히 1-heptene, 1-octene, 1-nonene은 600 °C에서 검출되기 시작하였다(Fig. 9(a)). 대체적으로 알켄은 열분해 온도가 증가하면서 peak면적이 증가하였다. benzene ring에 해당하는 m/z 91의 경우 toluene (3.82분), ethylbenzene (5.09분), 1,3-dimethylbenzene (5.61분), propylbenzene (6.70분), 1-propenylbenzene (7.40분), 3-butenylbenzene (8.26분), butylbenzene (8.53분), pentylbenzene (10.21분), cyclohexylbenzene (11.59분), 5-heptenylbenzene (13.02분) 등은 400~700 °C에서 온도가 증가함에 따라 peak면적이 증가하였다(Fig. 9(b)). m/z 108의 경우 2-methylphenol (8.48분), 3-methylphenol (8.85분)은 400 °C에서 700 °C로 온도가 증가하면서 검출량이 증가하고 있다. 반면, hexylphenol (15.50분), heptylphenol (16.66분), 3-octylphenol (17.76분), nonylphenol (18.81분)은 500 °C에서 최대로 검출되다 600, 700 °C에서는 감소하고 있다. 한편, pentadecenylphenol (24.07분), pentadecylphenol (24.26분)은 400~700 °C에서 큰 차이 없이 검출되었다(Fig. 9(c)). m/z 123의 경우 열분해온도가 증가함에 따라 분자량이 큰 물질은 감소하고 작은 물질은 증가하고 있다. 3-methyl-1,2-benzenediol (11.68분), 4-methyl-1,2-benzenediol (12.12분), 4-ethyl-1,2-benzenediol (12.77분), 4-ethyl-1,3-benzenediol (13.35분), 4-propyl-1,3-benzenediol

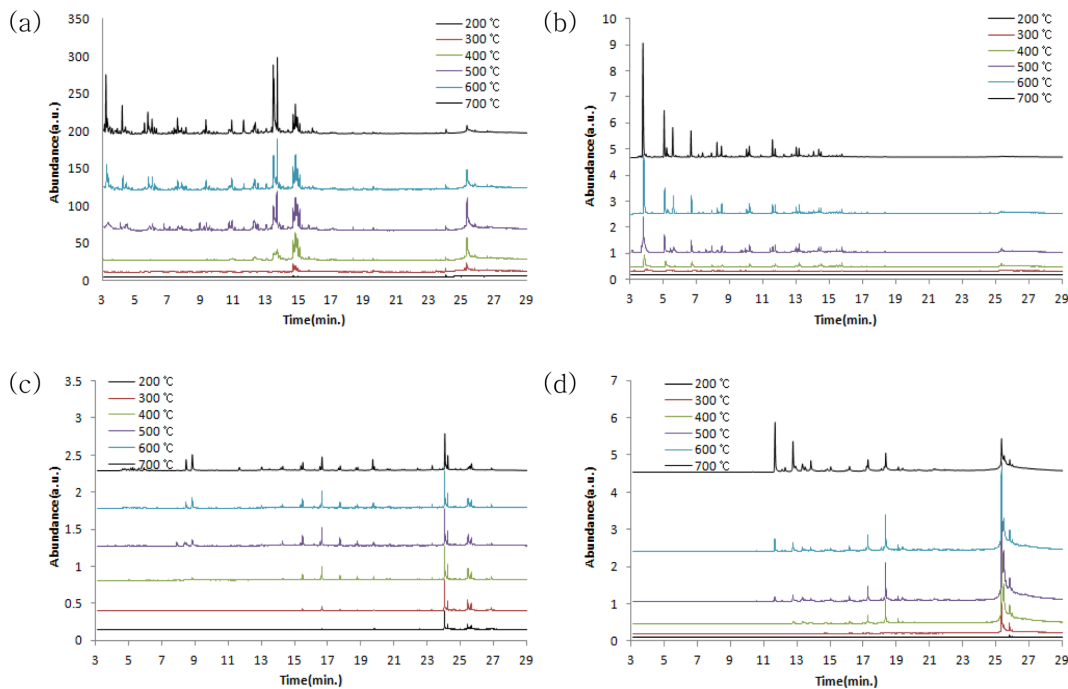


Fig. 9. Selected ion chromatograms of dried lacquer sample according to pyrolysis temperature (200, 300, 400, 500, 600, 700 °C from bottom to top). (a) $m/z=55$, (b) $m/z=91$, (c) $m/z=108$, (d) $m/z=123$

(13.84분), 3-butyl-1,2-benzenediol (15.05분)은 400 °C에서 700 °C로 열분해온도가 증가하면서 검출량이 증가하고 있다. 반면, 3-heptylcatechol (18.37분), 3-octylcatechol (19.38분), 3-pentadecylcatechol (25.38분), 3-pentadecylcatechol (25.53분)은 500 °C에서 최대 검출되다가 600, 700 °C에서는 감소하고 있다. 500 °C에서 열분해했을 때 3-heptylcatechol이 최대 검출된 것은 이전 연구결과와 일치한다.¹⁵ 하지만, 700 °C에서는 3-methylcatechol (11.68분)이 최대 검출되므로 결과 해석시 열분해 온도를 고려하여야 할 것이다. 옷의 다른 종류인 *Rhus succedanea*의 경우 같은 온도에서 3-nonylcatechol이 최대 검출되는 것과¹⁶ 구별된다(Fig. 9(d)). 위와 같은 관찰로부터 열분해 온도의 적절한 조절을 통해 원하는 열분해산물을 효과적으로 검출할 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 건조에 따른 우루시올 성분의 변화

옷이 건조하면서 우루시올의 성분이 어떻게 변하는지 파악하기 위해 건조 전 생옷에서 추출한 우루시올과 건조 옷을 열분해 분석하여 비교하였다. 우선, GC/MS에 우루시올액 1 µL를 직접 주입한 것과 10 µL/1 mL 우루시올용액 5 µL를 열분해 후 주입한 것의 크로마토그램이 매우 유사한 것으로 보아 우루시올이 해당 열분해 조건에서 변화가 없는 것으로 보인다(Fig. 10). 추출 우루시올액과 건조 옷(0.49 mg)의 열분해/GC/MS 크로마토그램에서 우루시올 분자량에 해당하는 이온을 추출하여 비교했을 때, 옷이 건조함에 따라 m/z 314는 감소하고, m/z 318, 320은 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다(Fig. 10 inset). 각 크

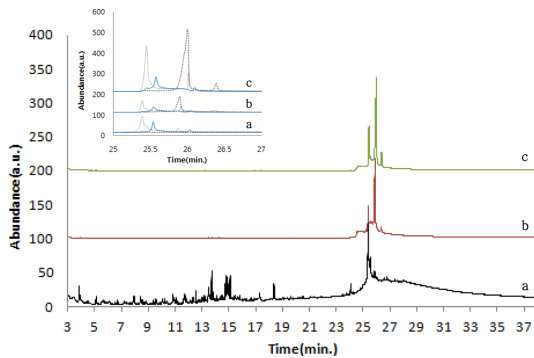


Fig. 10. Total ion chromatograms of dried lacquer by pyrolysis/GC/MS(a), urushiol by pyrolysis/GC/MS(b) and urushiol by GC/MS(c). Inset : selected ion chromatogram of m/z 314 (thick dotted line), 318 (thin dotted line) and 320 (solid blue line).

로마토그램에서 이들 세 이온(m/z 314, 318, 320) 면적비에 대한 각 이온의 면적비를 구했을 때, m/z 314의 경우 0.40에서 0으로 감소하였고, m/z 318은 0.34에서 0.60으로, m/z 320은 0.27에서 0.40으로 각각 증가하였다. 즉, 우루시올의 주성분인 3-pentadecatrienylcatechol (MW=314)이 건조과정을 거치면서 감소한 것이다. 이러한 결과는 옷의 경화에 따라 3-pentadecylcatechol (MW=320)에 대한 3-pentadecylcatechol (MW=318)과 3-pentadecadienylcatechol (MW=316)의 비율 변화를 연구한 기존 보고로 설명이 가능하다.⁷ 이 보고에서 경화가 진행되면서 포화 알칸에 비해 이중결합을 가지는 알켄의 감소가 보이며 이중결합이 한 개인 것에 비해 두 개인 때 감소율이 큰 것으로 나타났다. 그 이유로 이중결합을 가진 카테콜 유도체가 고분자화할 때 벤젠고리와 결사슬이 가교결합(nucleus-side chain cross-linkage)을 형성하기 때문이라고 제시했다. 본 연구에서도 주성분인 이중결합 3 개를 갖는 우루시올의 경화반응이 주로 일어나면서 옷의 경화가 진행되는 것으로 이해할 수 있으며, 이로부터 m/z 314를 모니터링함으로써 경화의 정도를 가늠해 볼 수 있다. 한편, 포화 우루시올이 열분해에서 관찰되는 것은 고분자 사슬의 터미널기로 남아 있던 포화 우루시올이 열분해 되면서 떨어져 나오기 때문으로 보인다.

4. 결론

문화재에서 옷을 확인하는데 활용하고자 건조 옷을 열분해/GC/MS방법으로 분석하였다. 옷 시료를 열분해/GC/MS로 분석하기 적절한 조건은 500 °C에서 열분해하는 것으로 나타났으며, 이 조건에서 대체적으로 양호한 반복성이 관찰되었다. 이 조건에서 분석했을 때 건조옷의 주요한 열분해 산물은 알칸, 알켄, 페놀, 카테콜 등으로 나타났다. 하지만, 시료량에 따라 열분해 양상이 달라지는 점이 있으므로 시료량이 크게 차이 날 경우 데이터 해석에 주의가 필요할 것으로 판단된다. 열분해온도에 따른 열분해산물의 종류와 양이 변한다는 사실로부터 열분해온도를 변화시킴으로써 특정한 성분을 선택적으로 관찰하는 것도 가능할 것으로 보인다. 건조되지 않은 우루시올액과 건조된 옷을 분석했을 때 옷을 구성하는 우루시올 성분이 건조와 함께 변화되는 것으로부터 옷의 경화에 결사슬 이중결합이 관여됨을 알 수 있었다. 이상과 같은 결과로부터 열분해/GC/MS법으로 옷 시료의 주요 구성 성분을 파악함으로써 옷의 경화 과정 이해, 출토 옷 시료

의 확인 방법 개발 등이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 문화유산 조사연구(R&D)의 일환으로 진행되었으며 이에 감사한다.

References

1. Y.-H. Chung, 'Chil-Jang (The Master of Korean Traditional Lacquer Craft)', p12, National Research Institute of Culutural Heritage, Daejeon, 2006.
2. S.-C. Kim, 'Analysis and Conservation of Lacquer Wares from Archaeological Sites in Korea' Ph. D. Dissertation, Chungbuk National University, Cheongju, Korea, 2007.
3. R. Lu and T. Miyakoshi, 'Lacquer Chemistry and Applications', Elsevier, Amsterdam, 2015.
4. J. Kumanotani, *Prog. Org. Coat.*, **34**(1-4), 135-146 (1998).
5. N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, and T. Higuchi, *Archaeometry*, **41**(1), 137-149 (1999).
6. A.-S. Le Ho, M. Regert, O. Marescot, C. Duhamel, J. Langlois, T. Miyakoshi, C. Genty, and M. Sablier, *Anal. Chim. Acta*, **710**, 9-16 (2012).
7. N. Niimura and T. Miyakoshi, *Talanta*, **70**(1), 146-152 (2006).
8. E. Kim and S. Kwon, *J. Orient. Academia*, **3**(1), 52-62 (2010).
9. J. Kim, *Korean J. Food and Nutrition*, **19**(3), 267-270 (2006).
10. Y. Cho, Y.-K. Jung, J. Kim, J. Lee, and K.-J. Paeng, *Anal. Sci. Technol.*, **22**(1), 65-74 (2009).
11. J.-K. Roh and Y.-G. Kim, *J. Korea Furnit. Soc.*, **19**(5), 307-318 (2008).
12. R. Lu, T. Yoshida, and T. Miyakoshi, *Polym. Rev.*, **53**(2), 153-191 (2013).
13. N.-C. Cho, S.-C. Kim, W.-H. Kim, and Y.-S. Shin, *J. Conserv. Sci.*, **26**(4), 371-376 (2010).
14. N. Niimura and T. Miyakoshi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**(4), 439-457 (2003).
15. Y. Kamiya, Y. Niimura, and T. Miyakoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**(11), 2621-2626 (2000).
16. R. Lu, Y. Kamiya, Y.-Y. Wan, T. Honda, and T. Miyakoshi, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **78**(1), 117-124 (2007).