

가속열화 시 호박 IR 특성의 경시적 변화

박종서¹ | 임유진
국립문화재연구소 복원기술연구실

Changes in IR Spectra of Ambers with Accelerated Aging

Jongseo Park¹ | Yujin Lim

Research Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 305-380, Korea

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

초록 호박은 삼국시대 이전부터 보석이나 공예품 등에 사용되어 왔으며, 매장문화재 형태로 발굴되고 있다. 하지만, 호박의 산지에 관한 정보가 없어 호박유물의 국내 유입 및 유통경로에 대한 논의가 어려운 실정이다. 본 연구에서는 호박유물의 산지 구분에 활용하기 위해 5개 산지 호박의 IR스펙트럼을 확보하였고, 산지별 특징적인 peak를 바탕으로 호박의 산지분류 스킴을 작성하였다. 또한, 열, 빛, 산소 조건에서 60일 동안 인공열화 실험을 실시하여 IR스펙트럼과 산지별 특징적인 peak들의 변화를 관찰하였다. 열화 후 대체적으로 C=O band와 O-H band가 증가하였고, C=C 결합과 관련된 band는 감소하였다. 열화와 함께 산지별 특성 peak이 일부 사라져 분류스킴의 수정이 필요하였으나, Baltic 호박, 중남미산 호박, 아시아산 호박 간의 구분은 열화 후에도 여전히 가능하였다. 따라서 이 결과를 토대로 풍화가 많이 진행된 실제 호박유물에 적용하여 신뢰성을 평가한다면, 향후 출토 호박유물의 산지 추정에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

중심어: 호박, 산지, 적외선 스펙트럼, 인공 열화

ABSTRACT Amber has been used as gemstones and artifacts from the period of the Three Kingdoms or earlier, which are discovered in the process of excavation now. It is, however, very difficult to discuss the importing route and circulation of amber because there are no informations available on the provenance. In this study, we acquired the IR spectra of ambers originating from 5 different locations. We also monitored the change of characteristic IR peaks by artificially aging the ambers under heat, light and heat with oxygen, respectively. As the aging proceeded, the intensity of C=O band and O-H band increased, however, the bands related with C=C bond decreased. There needed some modifications in the discerning scheme because some peak disappeared with aging; yet, it was still possible to discern different ambers largely. Therefore, it is expected that the scheme can be used practically by appraising its applicability to the real amber relics excavated.











Key Words: Amber, Provenance, IR spectrum, Artificial aging

1. 서론

호박은 침엽수의 삼출물이 굳어서 화석화한 것으로 침엽

수의 생장 지역에 따라 다양한 형태의 호박이 생산되고 있다^{1,2}. 식물학적으로 삼나무과, 금송과, 콩과 등 유사한 식물에서 생성된 것이기 때문에 물리화학적 성질이 매우 비슷해

Table 1. Amber samples used in this study.

Remark	Baltic (BA)	Burmese (BU)	Colombian (CO)	Dominican (DO)	Fushun (FU)
Original					
Powder Sample					

다른 유물로부터 호박을 용이하게 확인할 수 있다. 하지만, 이러한 이유로 호박의 산지를 비파괴적으로 추정하는 것은 매우 어려운 일이다. 호박의 산지 추정은 호박이 고대부터 장식, 공예품이나 부장품으로 사용되어 왔다는 점에서 고대 문물의 전파경로 파악을 위해 매우 중요하다고 할 수 있다. 따라서, 호박의 산지를 추정하기 위한 다양한 방법들이 IR, Raman, GC/MS 분석 등에 기초하여 연구되어 왔다³⁻⁶.

우리나라에서도 백제, 가야, 신라 등 삼국시대 이래 유적에서 호박유물이 종종 출토되어 왔다⁷⁻¹¹. 하지만, 호박유물의 산지에 대한 정보는 거의 전무하며, 심지어 호박임을 확인하는 적절한 과정 없이 호박유물로 분류되는 경우도 있다. 따라서, 이들 유물의 산지 추정을 위한 기초자료 확보를 위해 Baltic, Colombian, Fushun 등 6개 산지 호박의 IR 스펙트럼을 얻고, 스펙트럼에서의 미세한 차이를 이용하여 산지분류스킴을 작성한 연구가 2011년도에 수행되었다¹². 하지만, 상태가 매우 좋은 표준 시료에 대한 측정값을 바탕으로 스킴을 작성하였기 때문에 발굴 유물과 같이 풍화가 심하게 진행된 시료에 대해서도 스킴이 적용가능한지에 대한 의문이 있어 왔다.

본 연구에서는 이러한 의문에 대한 답을 얻기 위하여 Baltic, Burmese, Colombian, Dominican, Fushun 등 호박시료 5종에 인공열화를 실시하여 IR스펙트럼의 변화를 관찰하고자 하였다. 열화의 조건은 빛, 열, 산소 조건이었으며, 열화기간은 최대 60일로 하였다. 열화 후 IR 결과를 토대로 산지분류스킴을 작성하고 열화전 시료에 대해 작성한 산지분류스킴과 비교하여 분류스킴의 열화 후 변화와 유효성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 표준품 시료

실험에 사용한 호박은 Baltic, Burmese, Colombian, Dominican, Fushun 등 5개 산지 호박이다(Table 1). Baltic 호박은 발트해 근처 유럽이 산지이며, Burmese는 미얀마, Colombian은 남미 콜롬비아, Dominican은 중남미의 도미니카공화국, Fushun은 중국 푸순탄광에서 생산된 호박을 말한다. 산지별 호박은 국내 호박 판매업자와 인터넷 호박 판매업자를 통해서 구매하였으며, 원석형태로 구매하였다. 호박산지에 대한 신뢰성을 높이기 위하여 동일산지에 대하여 중복구입을 추진하였고, IR 분석과 Raman분석 후 기 발표된 논문자료와 비교하여 산지에 대한 신뢰성을 확보하였다. 시료의 균질성을 확보하기 위해 원석에서 자연풍화된 부분을 제거한 후 그 내부를 사용하였다. 시료는 마노사발(Agate mortar & pestle)에서 수작업으로 가루를 만들어 사용하였다.

2.2. 장비 및 분석절차

IR 분석은 Bruker optics사의 IFS 66V/S & Hyperion 3000(Bruker, Germany)을 사용하였다. 분석에 사용한 시료는 특별한 전처리 없이 KBr 펠렛법으로 분석하였으며, 분해능 4 cm⁻¹, 4000~600 cm⁻¹ 범위에서 64회 스캔을 하여 데이터를 얻었다.

2.3. 열화실험

열화인자로 UV, 열, 산소를 선정하여 다음과 같이 열화실험을 수행하였다.

2.3.1. UV에 의한 열화

5종류의 산지별 호박 시료를 40 °C로 유지된 UV 조사 장치(UV2000 ATLAS, $\lambda = 340$ nm)에서 60일간 열화시켰다. 구역이 나뉜 Petri dish에 분말 형태의 시료를 얇게 깔고 뚜껑을 닫은 후 Tedlar bag(1 L)에 넣었다. Tedlar bag에 진공을 걸어 주어 공기를 뺀 후 질소를 충전하여 외부 산소의 영향을 최대한 제거하였다. 열화가 시작된 후 각각 5, 15, 30, 60일이 경과한 때 호박시료를 꺼내어 IR분석을 실시하였다.

2.3.2. 열에 의한 열화

5종류의 산지별 호박시료를 90 °C의 항온항습조(JEIO TECH TH-PE-100, Korea)에서 60일 동안 열화시켰다.

유리 vial(약 2 mL)에 분말 형태의 시료를 담고 뚜껑을 닫지 않은 상태로 광구병(100 mL)에 넣은 후 광구병 뚜껑을 살짝 닫아 다시 Tedlar bag(1 L)에 넣었다. Tedlar bag에 진공을 걸어 공기를 뺀 후 질소를 충전한 다음 광구병의 뚜껑을 단단히 닫아 외부 산소의 영향을 최대한 제거하였다. 또한 빛의 영향을 제거하기 위해 항온항습조 내부의 조명을 소등하였다. 이 때 항온항습조 내부의 습도는 5~8%였다. 열화가 시작된 후 각각 5, 15, 30, 60일이 경과한 때 호박시료를 꺼내어 IR분석을 실시하였다.

2.3.3. 산소에 의한 열화

상온에서 산소에 의한 열화는 매우 미미해 60일이 경과하여도 IR스펙트럼의 변화가 없었다. 따라서, 열과 산소가 동시에 존재하는 조건에서 호박의 열화를 실시하였다. 실험 조건은 질소 대신 산소를 주입하여 산소조건을 구현한 것을 제외하고 열에 의한 열화 실험과 동일하다. 열화가 시작된 후 각각 5, 15, 30, 60일이 경과한 때 호박시료를 꺼내어 IR분석을 실시하였다.

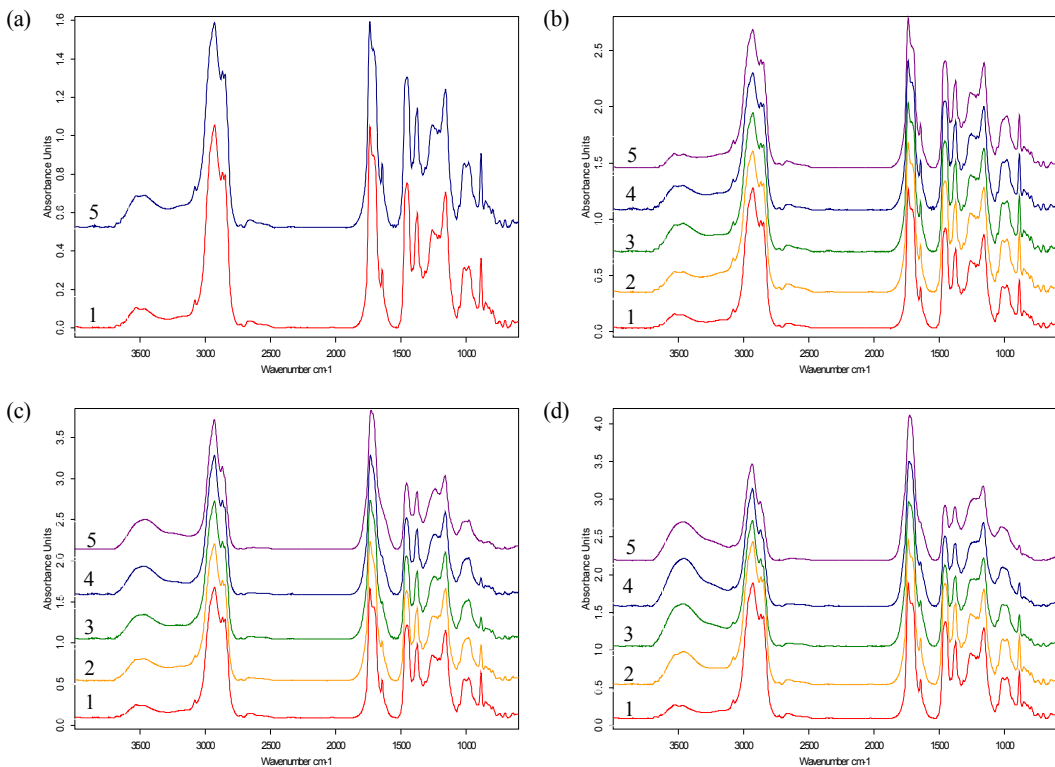


Figure 1. IR spectra of Baltic amber according to artificial aging (1: before aging, 2: after 5 days, 3: after 15 days, 4: after 30 days, 5: after 60 days). (a) control, (b) under heat, (c) under oxygen and heat, (d) under UV radiation.

2.3.4. 대조 실험

인공열화 실험의 대조실험으로서 열화인자인 열, 산소, UV가 없는 조건에 시료를 60일 동안 방치하여 시료의 IR 스펙트럼 변화를 측정하였다. 분말 형태의 시료가 담긴 vial을 광구병에 넣은 후 다시 Tedlar bag(1 L)에 넣고 진공을 걸어 산소를 제거하였다. 여기에 질소를 충전하고 빛이 들지 않는 어둠상자에 넣어 상온에서 60일 동안 방치하였다. 이후 5, 15, 30, 60일이 경과한 때 시료를 꺼내어 IR분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열화에 따른 호박의 IR 특성 변화

3.1.1. Baltic 호박

Figure 1에 control, 열, 산소, UV 조건에서 열화시간이 경과하면서 얻은 Baltic 호박의 IR 스펙트럼을 나타냈다. 먼저, 열과 UV, 산소가 없는 조건에서 열화기간과 동일한

기간 동안 보관한 호박의 IR 스펙트럼은 거의 변화가 없었다. 따라서, 가속 인공열화 결과 나타난 스펙트럼의 변화는 각각의 열화인자에 의한 것으로 보아도 무방할 것으로 판단되었다.

열만 있는 조건에서는 60일이 지나더라도 스펙트럼이 크게 변하지 않은 것으로 보아 열이 호박의 열화에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 산소와 열이 동시에 작용하는 조건에서는 열화시간이 경과하면서 3500 cm^{-1} 근처의 O-H band가 증가하였으며, CH stretching(2926 cm^{-1}), CH₂ bending(1448 cm^{-1}), CH₃ bending(1374 cm^{-1}), C=C stretching(1635 cm^{-1}), C=C-H(887 cm^{-1})는 감소하였고, C=O(1729 cm^{-1})는 크게 변화가 없었다. 하지만, C=O(1729 cm^{-1}) band의 CH₂(1448 cm^{-1}) band에 대한 세기 비율은 증가하는 추세였다. 여기서 CH₂(1448 cm^{-1}) band에 대한 비율을 스펙트럼의 변화 해석에 이용한 것은 열화가 진행되더라도 CH₂ band의 크기는 변하지 않는 것으로 Shashoua 등이 보고한데 근거를 두고 있다¹³. Baltic 호박에서 주요한 화학적 열화 메커니즘 중의 하나는 diterpenoid 화합물의 산화로 알려져 있으

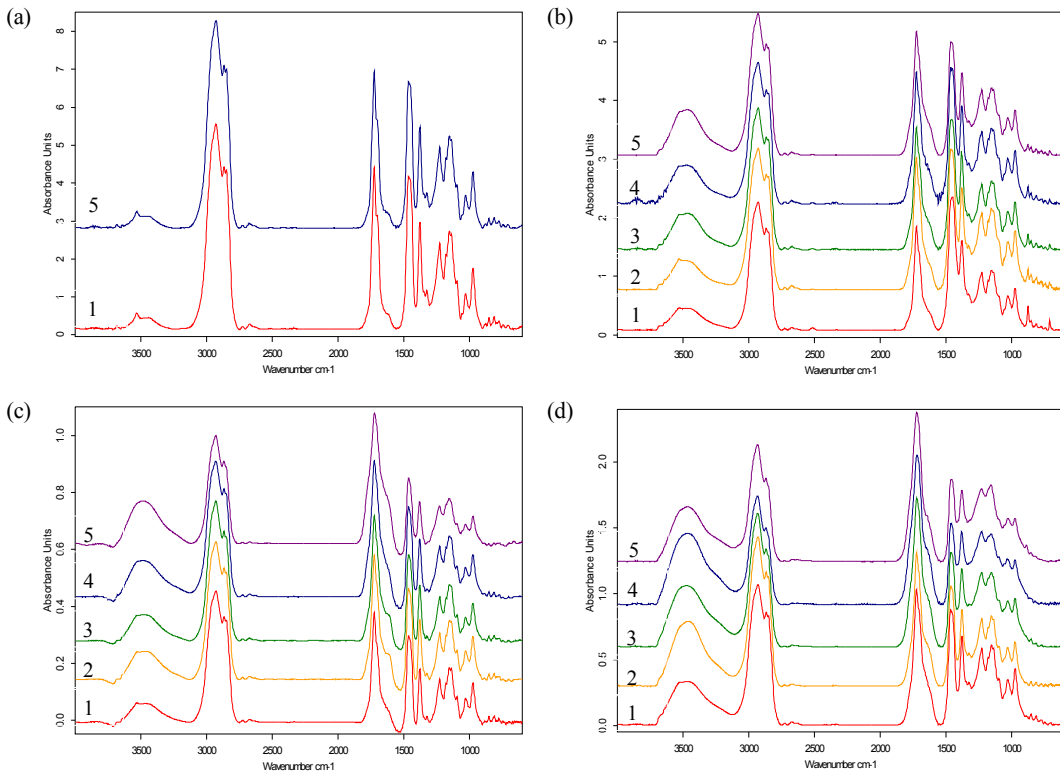


Figure 2. IR spectra of Burmese amber according to artificial aging(1: before aging, 2: after 5 days, 3: after 15 days, 4: after 30 days, 5: after 60 days). (a) control, (b) under heat, (c) under oxygen and heat, (d) under UV radiation.

며, 주요한 반응으로 불포화 탄소-탄소 결합이 카르복실산으로 산화되는 것이다¹⁴. C=C stretching과 C=C-H가 감소하고 C=O가 증가하는 IR 결과는 이러한 과정이 열화에 관여하고 있음을 말해 주고 있다. UV열화 조건에서도 산소 열화 조건에서와 유사한 변화를 보였으나 산소열화 조건보다 C=O와 O-H의 증가 정도가 더 컸다. 또한 UV열화 조건에서 초기에 변화가 크게 나타났다. UV는 광산화나 사슬 절단 등의 과정을 통해 고분자를 열화시켜 물리적으로 취성과 변색을 나타내게 하는 것으로 알려져 있다¹⁵. 모든 열화조건에서 Baltic 호박의 특징인 Baltic shoulder(1100~1250 cm^{-1})가 그대로 유지되고 있어 풍화 진행도에 상관없이 Baltic 호박은 이 shoulder의 유무로 식별 가능한 것으로 보인다.

3.1.2. Burmese 호박

Figure 2에 control, 열, 산소, UV 조건에서 열화시간이 5, 15, 30, 60일 경과하면서 얻은 Burmese 호박의 IR 스펙트럼을 나타냈다.

먼저, 열과 UV, 산소가 없는 조건에서 열화시간과 동일한 기간 동안 보관한 호박의 IR 스펙트럼은 거의 변화가 없었다. 열 열화조건에서는 열화시간에 비례하여 O-H($\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$)의 지속적 증가 경향이 관찰되었다. 하지만, C=O(1724 cm^{-1})는 크게 변화가 없었다. UV조건이나 산소조건에서 C=O(1724 cm^{-1}) band와 O-H band의 CH_2 (1463 cm^{-1}) band에 대한 세기 비율은 증가가 관찰되었으며, 증가 정도는 UV조건에서 더 컸다. 또한, UV조건에서의 초기 변화량이 산소조건에서보다 컸다. 이로부터 UV가 열보다 Burmese 호박의 열화에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. C=C-H(887 cm^{-1})에 해당하는 band는 열화시간에 상관없이 Burmese 호박에서 비교적 세기가 약했으며, 열화에 따른 변화도 미미하였다. 가교결합에 따른 호박화가 충분히 진행되어 exocyclic double bond가 거의 사라진 결과로 보인다. 모든 열화조건에서 1042 cm^{-1} band는 관찰되나 1325 cm^{-1} band는 산소와 UV조건에서 열화시간이 경과함에 따라 사라지는 것을 알 수 있었다.

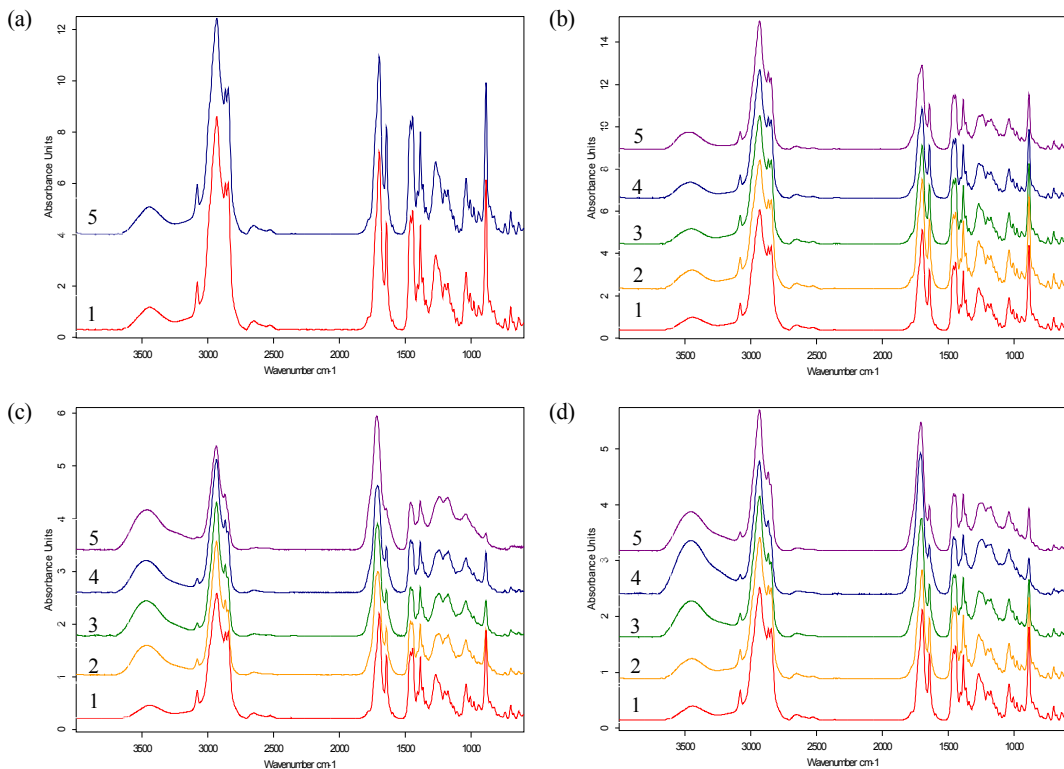


Figure 3. IR spectra of Colombian amber according to artificial aging(1: before aging, 2: after 5 days, 3: after 15 days, 4: after 30 days, 5: after 60 days). (a) control, (b) under heat, (c) under oxygen and heat, (d) under UV radiation.

3.1.3. Colombian 호박

Figure 3에 control, 열, 산소, UV 조건에서 열화시간이 5, 15, 30, 60일 경과하면서 얻은 Colombian 호박의 IR 스펙트럼을 나타냈다.

먼저, 열과 빛, 산소가 없는 조건에서 열화기간과 동일한 기간 동안 보관한 호박의 IR 스펙트럼은 거의 변화가 없었다. 열 조건에서의 변화는 다른 호박에서와 마찬가지로 비교적 적었다. C=C(1643 cm^{-1})와 C-H(887 cm^{-1} , 3079 cm^{-1})에 해당하는 band의 크기가 다른 호박에 비해 큼을 알 수 있다. C=O(1693 cm^{-1}) band와 O-H(3450 cm^{-1})band의 CH_2 (1442 cm^{-1}) band에 대한 세기 비율은 거의 변화가 없었으나, C=C-H(887 cm^{-1}) band는 감소량이 컸다. 산소 조건과 빛 조건에서는 C=O band와 O-H band가 대체적으로 증가하였으며, C=C-H band는 대체적으로 감소하였다. Baltic 호박과 유사한 결과로서 동일한 설명이 가능하다. 한편, 열화시료에 대한 형광분석에서 5일 또는 15일 동안 열화 시 형광의 세기가 증가하는 것으로 관찰되었는데¹⁶, exocyclic C=C 결합이 가교결합을 하면서 aromatic ring을

형성하여 형광의 증가와 형광파장의 증가를 일으킨 것으로 보인다. Colombian을 식별하는 특성 band로 설정된 1263 cm^{-1} band는 산소 조건에서 사라졌으나, 1042 cm^{-1} band는 모든 열화조건에서 유지되었다.

3.1.4. Dominican 호박

Figure 4에 control, 열, 산소, UV 조건에서 열화시간이 5, 15, 30, 60일 경과하면서 얻은 Dominican 호박의 IR 스펙트럼을 나타냈다.

먼저, 열과 UV, 산소가 없는 조건에서 열화기간과 동일한 기간 동안 보관한 호박의 IR 스펙트럼은 거의 변화가 없었다. 열 조건에서 변화는 다른 호박과 마찬가지로 비교적 적었다. 하지만, 1710 cm^{-1} 에서 나타나는 doublet(1726, 1702 cm^{-1})은 열화가 진행되면서 파수가 높은 쪽의 peak이 증가하였다. 산소 조건과 UV조건에서도 동일한 경향이 관찰되었는데, Colombian호박과는 경향이 유사하지만 그 외 호박과는 반대의 경향을 보이고 있다. 파수 값을 고려했을 때 saturated aliphatic ketone의 산화가 진행되어 saturated

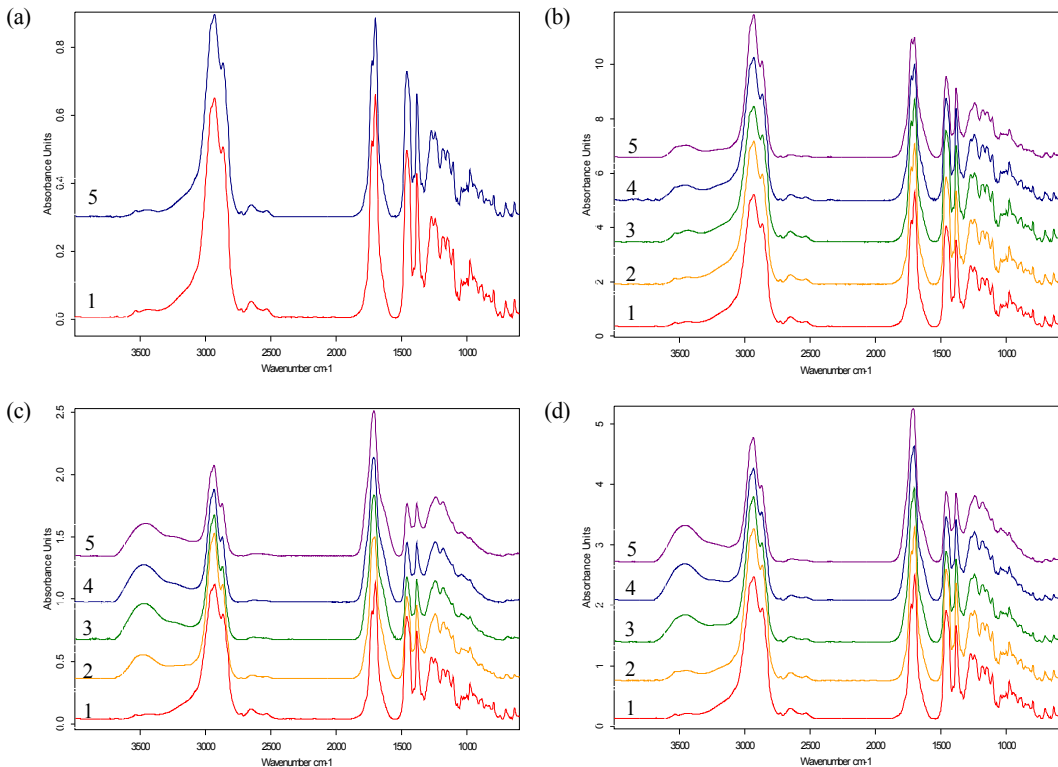


Figure 4. IR spectra of Dominican amber according to artificial aging(1: before aging, 2: after 5 days, 3: after 15 days, 4: after 30 days, 5: after 60 days). (a) control, (b) under heat, (c) under oxygen and heat, (d) under UV radiation.

aliphatic ester가 생성되거나, α , β -unsaturated ketone이나 aldehyde가 산화되어 α , β -unsaturated ester가 생성되는 등 ester나 acid의 생성이 ketone의 생성보다 더 활발하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다¹⁷. 반대로, 1250 cm^{-1} 근처의 doublet은 열화가 진행되면서 낮은 에너지 peak이 상대적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. C=O band(1724 cm^{-1})와 O-H band($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$)의 CH₂ band(1443 cm^{-1})에 대한 세기 비율도 열 열화가 진행되면서 약간씩 증가하였고, 산소와 UV 열화 조건에서는 그 증가량이 열열화에 비해 컸다. C=C-H peak은 열화 전부터 크기가 작았으며 변화량(감소량) 또한 미미하였다. 호박화가 진행되면서 C=C 이중결합이 감소한다는 보고로부터¹⁸ Dominican호박의 호박화가 거의 완료되었고 그에 따라 반응이 일어날 수 있는 이중결합의 양도 제한적이기 때문에 해석할 수 있다. 전체적으로 산소와 UV열화 조건에서 C-H stretching(2926 cm^{-1}), CH₂ bending, CH₃ bending(1443, 1385 cm^{-1}) peak의 절대적인 크기가 감소하였다. 한편, 열화가 진행되더라도 열화 전 산지 분류스킵에 사용된 1042 cm^{-1} peak과 1241

cm^{-1} peak은 유지되었다.

3.1.5. Fushun 호박

Figure 5에 control, 열, 산소, UV 조건에서 열화시간이 5, 15, 30, 60일 경과하면서 얻은 Fushun 호박의 IR 스펙트럼을 나타냈다.

먼저, 열과 UV, 산소가 없는 조건에서 열화기간과 동일한 기간 동안 보관한 호박의 IR 스펙트럼은 거의 변화가 없었다. 열 조건에서 변화는 거의 관찰되지 않았다. 산소 조건과 UV조건에서 대체적으로 C-H stretching(2926 cm^{-1}), CH₂ bending, CH₃ bending(1452, 1376 cm^{-1}) peak은 절대적인 크기가 감소하였다. 또한, C=O(1722 cm^{-1}), O-H band($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$)의 CH₂ band(1452 cm^{-1})에 대한 세기 비율은 열화의 진행과 함께 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, C=C-H peak($\sim 886 \text{ cm}^{-1}$)의 세기는 매우 미미하였고, 변화량 또한 거의 없었다. 분류스킵에 사용된 1042 cm^{-1} peak과 1325 cm^{-1} peak 중 1042 cm^{-1} peak은 모든 조건에서 열화가 진행되더라도 유지되었으나, 1325 cm^{-1} peak은 산

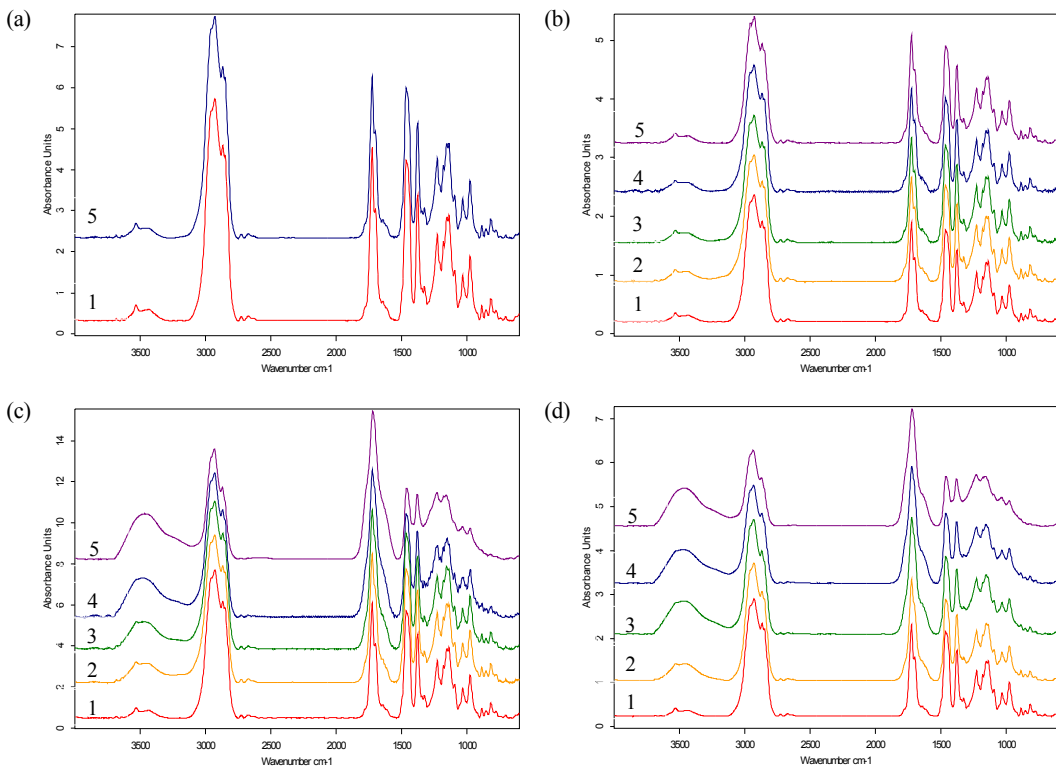


Figure 5. IR spectra of Fushun amber according to artificial aging(1: before aging, 2: after 5 days, 3: after 15 days, 4: after 30 days, 5: after 60 days). (a) control, (b) under heat, (c) under oxygen and heat, (d) under UV radiation.

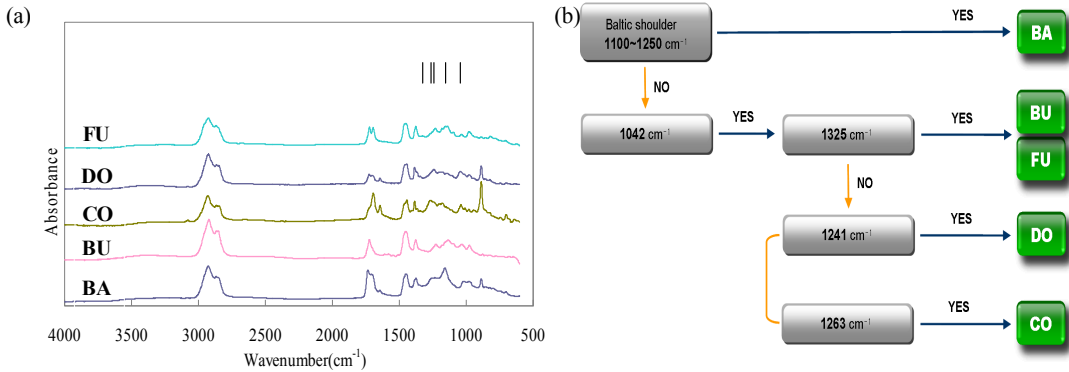


Figure 6. IR spectra(a) of 5 ambers with different origin and discerning scheme(b) based on the several characteristic peaks(1325, 1263, 1241, 1155 and 1042 cm^{-1} : vertical lines in (a)).

소열화 조건에서 60일 경과할 때 사라지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 산지 분류 스킴의 열화 후 유효성 검토

열화 전 산지별 IR스펙트럼의 특성과 이를 바탕으로 한 분류스킴은 다른 논문에 보고하였다¹². 여기에 아시아의 주요한 호박 생산지이며, 우리나라에도 유통됐을 가능성이 있는 것으로 알려진 Burmese 호박을¹⁹ 추가하고, 열화 실험을 진행하지 않은 Madagascar 호박과 Chiapas 호박을 제외하였다. Figure 6에 이들 5개 산지 호박에 대한 IR 스펙트럼과 이를 바탕으로 작성한 산지구분 스킴을 나타냈다. 우선, Baltic 호박은 1100~1250 cm^{-1} 에서 나타나는 shoulder가 특징적이다. Burmese, Fushun, Dominican, Colombian 호박은 이 shoulder가 없이 공통적으로 1042 cm^{-1} 에서 peak이 관찰되었다. 이 중 Burmese 호박과 Fushun 호박은 1325 cm^{-1} 에서 특징적인 peak이 나타나 Dominican 호박이나 Colombian 호박과 구분이 가능하였으나, 두 호박을 구분할 수 있는 특징은 찾지 못했다. 한편, Dominican 호박은 1241 cm^{-1} 에서, Colombian 호박은 1263 cm^{-1} 에서 각각 특징적인 peak이 나타나 상호간에 식별이 가능할 것으로 사료된다.

그런데, 호박유물은 풍화가 많이 진행된 상태에서 출토되기 때문에 열화 전 식별 스킴을 직접 적용하기에는 무리가 따른다. 위에서 살펴 본 바와 같이 호박의 IR스펙트럼이 열화와 함께 변하기 때문이다. 따라서, 이 스킴이 인공열화 후 호박의 식별에도 여전히 유효한지를 검토하였다. Baltic 호박의 경우 Baltic shoulder에 해당하는 특징적인 band가

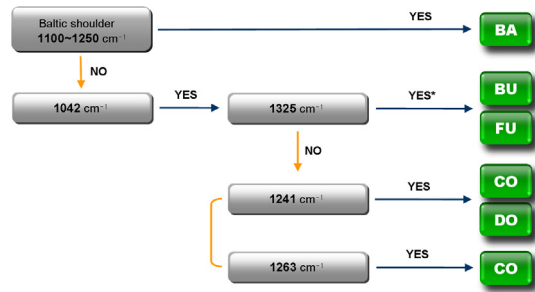


Figure 7. Scheme for discerning ambers with 5 different provenances based on IR results after artificial aging (* denotes 'not necessary').

열화 후에도 유지되고, 다른 호박에서 이 shoulder가 생성되지 않아 여전히 열화 후에도 다른 호박과 구별되는 특성으로 남아 있다. Colombian 호박은 빛과 산소의 영향에서 열화가 진행됨에 따라 1268 cm^{-1} 에서의 peak이 1244 cm^{-1} 로 변화하면서 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 변화는 빛의 영향에서 15일 후, 산소의 영향에서 5일 후에 나타났다. Dominican 호박의 특징인 1042 cm^{-1} 와 1242 cm^{-1} 에서의 band는 열화가 진행되더라도 유지되었으나, Colombian 호박이 열화가 진행되면서 1244 cm^{-1} band를 생성하기 때문에 열화 후에는 Colombian 호박과 Dominican 호박의 구분이 불가능한 것으로 판단된다. Burmese 호박과 Fushun 호박의 경우 열화 후에도 1042 cm^{-1} peak은 유지가 되었으나, 1325 cm^{-1} peak은 산소와 UV 열화에서 30일이 경과한 후에 거의 사라졌다. 따라서, 1042 cm^{-1} peak과 1325 cm^{-1} peak이 동시에 있을 때 Burmese 또는 Fushun 호박일 가능성이 있으나, 1325 cm^{-1} peak이 없다고 하더라도

이들 호박이 아니라고 단정할 수는 없다. 1241 cm^{-1} peak이 있을 경우 Colombian 또는 Dominican 호박일 가능성이 있으며, 없을 경우 Burmese, Fushun 호박을 포함한 기타 호박으로 판정할 수 있다. 한편, Burmese 호박과 Fushun 호박은 열화 후 색깔이 갈색(Burmese 호박)과 흑색(Fushun 호박)이므로 색깔로서 서로 구분이 가능하다. 위 결과들을 토대로 작성한 열화 후의 호박산지 분류 스킴을 Figure 7에 나타냈다. 열화 여부와 상관없이 Baltic 호박과 중남미산 호박은 기타 호박으로부터 구분이 가능하나, 아시아산 호박은 열화 상태에 따라 구분 여부가 달라짐을 알 수 있다. 다만, Madagascar 호박, Chiapas 호박 및 그 외 산지 호박에 대한 IR 스펙트럼과 열화 후 스펙트럼 변화 자료가 없어 산지구분 시 이에 대한 고려가 필요하다고 하겠다.

4. 결론

호박을 열, 산소, UV조건에서 인공 가속열화를 시켰을 때 대체적으로 C=O band, O-H band의 세기는 증가하였고, C=C-H band의 세기는 감소하였다. 이로부터 호박의 열화가 호박을 구성하는 분자 내에 존재하는 이중결합이 산화되어 ester나 carboxylic acid를 생성하는 과정으로 진행됨을 알 수 있었다. 열에 의해서만 인공열화를 시켰을 경우 스펙트럼의 변화가 미미하였으나, 산소와 열이 동시에 있거나 UV가 있는 조건에서는 스펙트럼의 변화가 비교적 크게 나타났다. 하지만, 열화된 시료의 IR스펙트럼으로 UV 조건, 산소조건 등 열화조건을 추정할 수 있는 특징적인 peak변화는 찾지 못했다. 열화가 진행된 후의 산지분류 스킴은 약간의 수정이 불가피하였으나, Baltic 호박, 아시아산 호박, 중남미산 호박 상호간의 구분은 여전히 가능하였다. 따라서, 열화전후의 분류스킴을 종합했을 때, 열화 정도에 상관없이 Baltic 호박, 아시아산 호박, 중남미산 호박 간의 구분이 가능하리라 사료된다. 다만, 현재 생산되고 있는 모든 산지 호박의 스펙트럼 자료를 확보하지 못한 상태에서 작성된 분류스킴이므로 추후 산지별 스펙트럼을 추가하여 자료를 보완해야 할 필요성이 있다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 문화유산기반 연구 중 「문화재 과학적 복원 연구」의 일환으로 진행되었다.

참고문헌

1. D. Grimaldi, "Pushing back amber production". *Science*, **326**, p51-52, (2009).
2. Joseph B. Lambert, George O. Poinar, JR., "Amber: the organic gemstone". *Accounts of Chemical Research*, **35**, p628-636, (2002).
3. Rachel H. Brody, Howell G. M. Edwards, A. Mark Pollard, "A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, p1325-1338, (2001).
4. M. Guiliano, L. Asia, G. Onorati, G. Mille, "Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers". *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, p1407-1411, (2007).
5. G. C. Galletti, R. Mazzeo, "Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Fourier-transform Infrared Spectroscopy of Amber". *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **7**, p646-650, (1993).
6. N. Ueda, "Provenance Study of Amber Beads Excavated from the Kofun Period's Mounds in Japan". *Proceedings of The 32th Autumn International Conference of the Korean Society of Conservation Science of Cultural Heritage*, p199-202, (2010).
7. 재단법인 백제문화개발연구원, "백제조각공예도록 백제 유물도록 제3집". 소화인쇄상사, (1992).
8. 조영제, 박승규, 유창환, 이경자, 김상철, "합천옥천고분군 IV M4-M6-M7 호분". 경상대학교박물관, (1993).
9. 계명대학교박물관, "고령 지산동 고분군". 대구, (1981).
10. 국립문화재연구소, "백제불교문화의 보고 미륵사 학술심포지엄 논문집". 예맥, (2010).
11. 권순정, "환두대도 6개 나와". *경향신문*, 7면, 1974. 11. 15, (1974).
12. 박중서, 임유진, "산지별 호박(amber)의 IR 및 py/GC/MS 특성 분석". *분석과학*, **24**, p256-265, (2011).
13. Y. Shashoua, M.-B. L. D. Berthelsen, O. F. Nielsen, "Raman and ATR-FTIR spectroscopies applied to the conservation of archaeological Baltic amber". *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, p1221-1227, (2006).
14. G. Pastorelli, "A Comparative study by infrared spectroscopy and optical oxygen sensing to identify and

- quantify oxidation of Baltic amber in different ageing conditions”. *Journal of Cultural Heritage*, **12**, p164-168, (2011).
15. C. Bisulca, Paul C. Nascimbene, L. Elkin, David A. Grimaldi, “*American Museum Novitates No. 3734*”. The American Museum of Natural History, New York, p19, (2012).
16. 박종서, 임유진, “인공열화에 따른 호박(amber)의 형광특성 변화”. *분석과학*, **25**, p197-206, (2012).
17. “IR Spectroscopy Tutorial: Carbonyl Compounds”. <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/carbonylsir.html>, (2012).
18. M. Villanueva-García, A. Martínez-Richa, J. Robles, “Assignment of vibrational spectra of labdatriene derivatives and ambers : a combined experimental and density functional theoretical study”. *ARKIVOC*, p449-458 (2005).
19. David A. Grimaldi, Michael S. Engel, Paul C. Nascimbene, “*American Museum Novitates No. 3361*”. The American Museum of Natural History, New York, p71, (2002).
-