

고체상미세추출법(SPME)을 이용한 피혁 재질로부터 발생된 휘발성 유기화합물 분석기술 연구

정용재
한국전통문화대학교 보존과학과

The Analysis on VOCs That Occurs in Leather Cultural Heritage with SPME

Yong Jae Chung

Department of Conservation Science, The Korean National University of Cultural Heritage, Buyeo, 323-812, Korea

Corresponding Author: iamchung@nuch.ac.kr, +82-41-830-7365

초록 문화재는 화학적 요인, 생물학적 요인 등 각종 열화 인자에 의해 재질이 열화되면서 각각 특유의 휘발성 유기화합물을 방출해내며 이러한 휘발성 유기화합물은 대기 중에 존재하고 다른 재질로 이루어진 유물의 열화 인자로 작용한다. 하지만 다수의 분석법 중에 비파괴적인 분석법은 흔치 않으며 기기 사용의 어려움으로 현장적용에 어려움을 겪고 있다. 본 연구는 피혁에서 발생하는 유해가스를 비파괴적이고 조작이 간편한 고체상미세추출법과 기체크로마토그래피를 통해 분석을 실시하였다. 또한 고체상미세추출법 중 이동형 홀더(field holder)의 효율성을 입증하였다. 국가기록원에 보관 중인 행정박물 중 피혁으로 이루어진 유물을 선정하여 고체상미세추출법의 현장적용을 실시, 비교 분석함으로써 피혁재질에서 자체적으로 발생하여 주변 공기에 방출시키는 (E)-2-nonenal, butyl hydroxy toluene 등의 화합물을 확인 할 수 있었다.

중심어: 고체상미세추출법, 비파괴분석, 휘발성유기화합물, 행정박물, 가죽, 기체크로마토그래피

ABSTRACT Cultural heritages emit volatile organic compounds(VOCs) during degradation as chemical, biological factors. These VOCs in the atmosphere are degradation factors for another materials. But non-destructive organic analysis methods are uncommon, and have difficulties for field application. In this study, solid phase micro-extraction(SPME) and gas chromatography(GC) are carried out for analysis of VOCs which are emitted from leather, and prove SPME field holder's efficiency. I analyze leather archival objects at The National Archives of Korea by cross-checking GC and SPME methods. It could be confirmed that the compounds are (E)-2-nonenal, butyl hydroxy toluene emitted itself from leather.

Key Word: Solid-phase microextraction(SPME), Non-destructive analysis method, Volatile organic compound(VOCs), Archival objects, Leather, Gas chromatography(GC)

1. 서 론

문화재는 구성 재질이 매우 다양하며 이들 문화재는 시

간의 경과와 함께 주위 환경의 화학적·물리적 작용으로 재질이 저하되는 열화가 발생한다. Stowlow Nathan은 온도, 상대습도, 광방사, 대기오염, 기타 물리화학적 인자를 열화

Table 1. Analytical conditions of GC/MS.

Injection mode	split/splitless mode; 60 s valve delay
Column	DB-5ms
Carrier gas	helium
Flow rate	1.0 mL/min.
Injector temperature	200°C
Detector temperature	250°C
Oven temperature program	40°C for 5 min, raised to 200°C at 2°C/min, and isothermal at 200°C for 20 min.

에 관여하는 환경 인자로 꼽는다¹. 이 중에서도 산업의 발달로 그 위해성에 대한 관심이 높아지고 있는 휘발성 유기화합물은 방산 경로가 매우 다양하며 열화 인자로서 작용하는 유해물질이다.

피혁은 동물의 가죽을 가공해 얻어낸 재질로, 콜라겐 단백질 함유가 높으므로 섬유구조를 이루고 있다⁸. 가죽 원피는 쉽게 부패되기 때문에 재료로 이용하기 위해 무두질 가공으로 단백질 분자구조를 안정화 시키는데 이때 각종 유제를 통해 그 효과를 구현한다. 이렇게 가공된 가죽은 열화되면서 무두질에 사용한 유제성분과 더불어 다양한 휘발성 유기화합물을 방출한다. 이렇게 방출된 휘발성 유기화합물 중, 황화수소(H₂S) 성분과 연관된 물질은 각종 금속의 부식 인자가 된다^{2,4,6,7}.

다양하게 방산되는 휘발성 유기화합물을 비파괴적이고 신속하며 간편하게 분석하는 방법으로 여러 계층 분야에서 고체상미세추출법(solid phase micro-extraction; SPME)이 응용되고 있다. 고체상미세추출법은 1990년에 캐나다의 Waterloo대학의 Janusz Pawliszyn 교수 연구팀에 의해 개발된 시료조제법으로 기체크로마토그래피 도입 분석에 적용되고 있다⁹. 고체상미세추출법은 추가적인 전처리 기술이나 분석 장비가 필요하지 않고 간편하게 휘발성 유기화합물을 fiber에 흡착시켜 농축단계로 유도할 수 있다. fiber는 추출 효율을 결정짓는 중요한 요소로 다양한 특성의 fiber중 추출 목적에 맞는 fiber를 선택하는 것이 매우 중요하다⁵. 선택된 SPME fiber는 시료를 채취하여 수행하는 비접촉식 방법(이하 Headspace법)과 시료 채취 없이 직접 fiber를 노출시키는 접촉식 방법(이하 Contact법)에 적용할 수 있다^{10,11}.

본 연구는 유기질 문화재가 산화되거나 분해될 때 발생하는 유해가스를 분석하기 위해 고체상미세추출법을 이용한 비파괴 분석방법 가능성을 평가하고, 실제 피혁 재질 유물에서 발생한 휘발성 유기화합물질의 분석을 통한 비교 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

실제 유물에서 발생하는 자체 발생 휘발성 유기화합물을 정성하기에 앞서 용매를 사용하지 않고 신속하게 시행할 수 있는 방법으로 고체상미세추출법 중 Headspace법을 실시해 표준데이터를 작성하였다.

작성된 표준데이터를 바탕으로 국가기록원에 소장된 행정박물 중 가죽가방을 1점 선정해 실제 피혁 재질 유물에서 발생하는 휘발성 유기화합물을 비파괴적인 Contact 고체상미세추출법으로 추출, 분석하여 비교하였다.

2.1. 분석 대상

Contact SPME의 분석 대상은 국가기록원 소장된 행정박물 중 가죽가방을 1점 선정하여 사용하였으며, Headspace SPME는 화학적 전처리가 최소한으로 사용된 피혁 시료를 구입한 뒤 약 2.0g을 채취하여 사용하였다.

2.2. Headspace SPME

피혁 시료를 유리병(glass vial)에 넣어 teflon재질 뚜껑으로 밀폐한 후 40°C로 가열한 물에 30분간 중탕하여 평형상태를 만들어 유리병 내부 상공으로 이동한 유기화합물을 SPME fiber를 주입하여 30분간 흡착한다. 이때 사용한 SPME fiber는 목적 물질 흡착 후의 보관 유지력과 목적 물질을 고려해 50-30 μ m DVB/CAR/PDMS assembly로 선택하였다. 실험에 사용된 fiber는 기체크로마토그래피(HP 6890N Series GC-HP 5973) 주입기(200°C)에서 1분간 탈착시켰다. 기체크로마토그래피의 분석 조건은 다음과 같다(Table 1).

2.3. SPME Fiber Holder 효용성 비교

앞선 실험과 동일한 피혁시료를 대상으로 현장적용에 앞서 비파괴적인 Contact법 적용에 사용할 SPME fiber

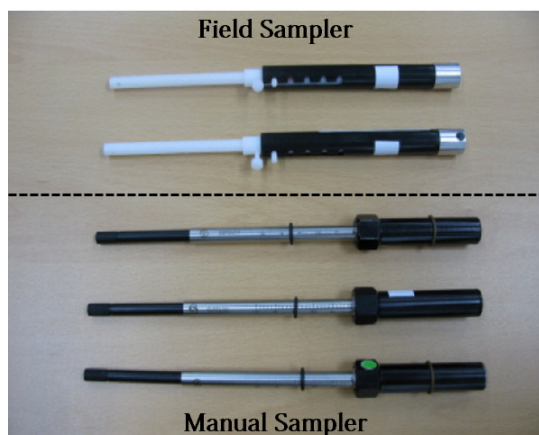


Figure 1. Absorption by SPME holders.

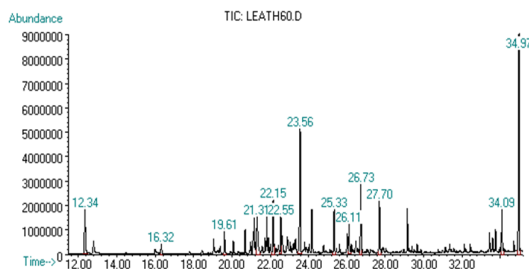


Figure 2. Total chromatograms by HS-GC/MS.

Holder의 효용성을 비교하였다. 50-30 μ m DVB/CAR/PDMS assembly를 장착한 일반형 홀더(Manual Sampler)와 이동형 홀더(Field Sampler) 각각 2개씩 피혁시료에 접촉시킨 뒤(Figure 1) 자체발생 휘발성 유기화합물을 10일간 흡착한 각각의 Fiber중 일반형 홀더와 이동형 홀더 1개씩은 수습 후 바로 기체크로마토그래피 분석을 시행하여 분석값을 구하였고, 현장에서 수습 후 이동시간을 고려하여 다른 1개씩은 2시간 후 기체크로마토그래피 분석을 시행하였다.

2.4. 현장적용

선행 실험들을 토대로 피혁 재료에서 발생하는 자체 유기해가스의 영향과 성분을 파악하였고, 이를 실제 유물에 적용하기 위한 방법으로 비파괴적인 Contact SPME법을 채택하였다.

대상 유물은 현재 국가기록원 행정박물관로 대통령선물서고에 보관 중인 가죽가방으로 가죽가방 내부에 1개의 이동형 홀더를 접촉하고 나머지 1개의 이동형 홀더는 대조군으

Table 2. The identified VOCs by GC/MS (HS-SPME).

No.	RT	Compounds
1	12.34	hexanal
2	16.32	heptanal
3	19.62	2-pentyl furan
4	21.315	benzenemethanol
5	22.15	3-methyl tridecane
6	22.56	2-methyl-5-propyl nonane
7	23.65	nonanal
8	25.34	(E)-2-nonenal
9	26.11	2-(2-butoxyethoxy)-ethanol
10	26.73	decanal
11	27.7	benzothiazole
12	34.09	1-dodecanol
13	34.98	butyl hydroxy toluene

로써 가죽가방이 수장된 진열장에 설치하여 7일간 흡착하게 한 뒤, 기체크로마토그래피로 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. Headspace SPME 분석

피혁 시료를 약 2.0g 채취하여 40 $^{\circ}$ C로 평형상태를 30분간 유지한 뒤 SPME 50-30 μ m DVB/CAR/PDMS fiber에 흡착한 유기화합물을 GC로 분석, 동정한 결과 총 13종의 유기화합물이 분석되었으며 butyl hydroxy toluene과 nonanal이 다량 검출되었다(Figure 2, Table 2).

3.2. SPME Fiber Holder 효용성 비교분석

현장적용에 앞서, 유물에서 자체 발생하는 휘발성 유기화합물을 정확히 정성분석 할 수 있는 방법으로 선택한 SPME법을 보다 효과적으로 수행하기 위해선 fiber가 흡착 휘발성 유기화합물을 보관할 수 있는 유지력이 필요하다.

본 실험 결과, 이동형 홀더의 경우 teflon 재료의 뚜껑이 fiber의 흡착 물질을 장시간 유지하는데 적합해³ 일반형 홀더와 비교시 흡착물질을 2시간 후 측정된 결과 유실하지 않고 보관할 수 있는 것으로 확인 되었다.

3.2.1. 일반형 홀더

피혁을 대상으로 10일간 발생 휘발성 물질을 흡착한 뒤, 수습하여 바로 측정된 일반형 홀더에서는 총 18종의 유기화합물이 동정되었다. 현장 적용 시, 이동시간 등을 고려해

Table 3. The identified VOCs by GC/MS (manual and field sampler).

No.	Compound name	Peak area			
		Manual Sampler		Field Sampler	
		Headspace	Contact	Headspace	Contact
1	1-Methyl-2-pyrrolidinone (=m-pyrol)	537,249,391	-	75,657,540	92,485,908
2	4-Methyl phenol (=p-cresol)	181,295,575	10,300,237	23,055,227	24,904,618
3	2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol (=Butyl dioxitol)	622,722,629	8,942,110	89,596,043	90,232,548
4	Benzothiazole	126,595,419	9,277,415	32,781,040	36,977,162
5	3-Phenoxy-1-propanol	116,311,352	9,806,423	-	-
6	4-Chloro-3-methyl phenol (Chloro cresol)	327,247,680	7,677,065	125,186,034	127,956,198
7	Tridecane	112,524,155	1,566,100	-	-
8	Tetradecane	139,669,990	3,107,471	35,870,364	30,527,536
9	1-Dodecanol	225,070,189	-	88,515,702	93,664,772
10	Butyl hydroxy toluene(BHT)	251,619,010	-	188,151,517	158,462,362
11	Hexadecane	115,536,401	2,089,290	59,192,809	51,529,354
12	Heptadecane	163,102,825	1,385,826	106,632,557	72,888,815
13	1,1-Bis(p-tolyl)ethane	187,888,151	-	123,928,800	83,885,563
14	(Z)-9-Octadecen-1-ol (=Oleol)	344,826,765	-	241,831,479	161,993,500
15	Octadecane	211,091,784	-	120,856,822	111,441,389
16	Nonadecane	240,143,759	-	113,350,287	122,263,316
17	Methyl palmitate	205,377,729	-	80,438,467	97,439,388
18	Eicosane	260,349,474	-	83,976,694	103,432,447

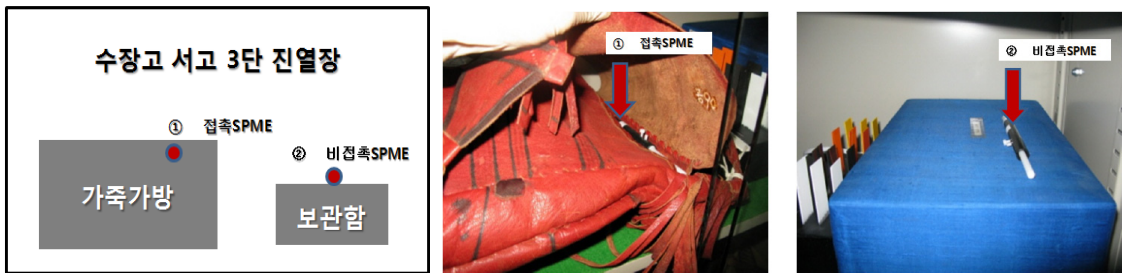


Figure 3. Sampling points of VOCs.

수습 후 2시간이 지난 뒤 측정된 일반형 홀더에서는 9종의 유기화합물이 동정되었다(Table 3). 바로 측정된 결과와 비교해 봤을 때, 10종의 유기화합물이 측정되지 않고 흡착 후 유실되었을 것으로 판단된다. 또한 측정된 유기화합물 9종도 그 양이 현저하게 감소하여 기체크로마토그래피 컬럼에 나타났다.

3.2.2. Field Sampler

일반형 홀더의 측정 결과와 비교했을 때, 수습 후 바로 측정된 Field Sampler의 분석결과에서는 Tridecane, 3-Phenoxy-

1-propanol을 제외한 총 16종의 유기화합물이 동정되었다. 현장 적용을 고려해 수습 후 2시간 후 측정된 결과, 앞서 측정되었던 16종의 유기화합물이 유실되지 않고 모두 측정되었으나 그 양은 기체크로마토그래피 컬럼에서 다소 변동이 있었다(Table 3).

3.3. 현장적용

국가기록원 행정박물 대통령서고 수장고에 보관 중인 가죽가방에 다음과 같은 방식으로 SPME fiber를 내장하고

Table 4. The identified VOCs by GC-MS (field samplers).

No	RT	Compound name	In contact with leather bag	Exposure to showcase
1	14.67	1,2-dichloro benzene	+	-
2	20.658	(E)-2-nonenal	+	-
3	21.286	6-methylheptyl-2-propenoate	+	+
4	21.847	2-(2-butoxyethoxy)-ethanol	-	+
5	24.925	cis-chrysanthemic acid	-	+
6	25.242	1-indanone	+	-
7	25.28	nonanoic acid	+	-
8	26.137	thymol	+	+
9	26.435	pentadecane	+	-
10	28.813	hexadecane	+	+
11	28.896	butyl hydroxy toluene	+	+
12	31.064	heptadecane	+	+
13	31.113	2,6,10,14-tetramethyl pentadecane	+	-
14	32.471	ethyl chrysanthemate	-	+
15	33.198	octadecane	+	+
16	33.33	2,6,10,14-tetramethyl hexadecane	+	-
17	33.33	phyhtane	-	+
18	35.219	Nonadecane	+	+
19	35.388	α -lindane	+	+
20	36.664	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	-	+
21	38.34	diisobutyl phthalate	+	+
22	41.007	dibutyl phthalate	+	+

있는 이동형 홀더를 설치하여 10일간 가죽가방에서 발생하는 휘발성 물질을 흡착하도록 하였다(Figure 3).

3.3.1. 가죽가방 내부 접촉

가방에 직접 접촉시켰던 이동형 홀더를 수습하여 분석한 결과 총 17종의 유기화합물이 동정되었으며 butyl hydroxy toluene과 nonanoic acid, (E)-2-nonenal 등이 다량 검출되었다(Table 4).

3.3.2. 진열장 내부 설치

가죽가방이 보관 중인 진열장 내부에 설치했던 이동형 홀더를 분석한 결과, 총 15종의 유기화합물이 동정되었으며 butyl hydroxy toluene이 다량 검출되었다(Table 4).

4. 고찰 및 결론

Headspace SPME법으로 피혁 재료에서 발생하는 휘발성 유기화합물을 동정한 표준데이터 작성시, (E)-2-nonenal, Butyl hydroxy toluene, nonanal 등 총 13개의 화합물이 동정되었으며, 특히 다량의 butyl hydroxy toluene, nonanal이

검출된 것을 확인할 수 있었다. 현장적용에 앞서, 사용할 SPME fiber의 흡착 유지력이 높은 홀더를 선택하기 위한 효용성 비교실험 결과 Teflon 재료의 마개가 있는 이동형 홀더가 흡착한 16종의 휘발성 유기화합물을 실제 현장에서 수습 후 분석까지의 이동시간을 고려한 2시간 후에 측정하였을 때도 흡착 유지하고 있었다. 실제 유물인 국가기록원 행정박물관 중 가죽가방을 대상으로 실시한 현장적용 실험결과, 가죽가방에 직접 접촉한 fiber에서 (E)-2-nonenal 등의 성분이 확인되었다. 또 가죽가방 내부에 직접 접촉한 fiber와 진열장 내부 설치 fiber에서 공통적으로 butyl hydroxy toluene 등의 유해가스가 검출되었다.

Headspace SPME법으로 작성한 피혁 재료 자체발생 유해가스 표준데이터와 실제 유물인 가죽가방과 유물을 보관 중인 진열장 내부공기를 측정된 결과를 비교하였을 때, (E)-2-nonenal, butyl hydroxy toluene이 공통적으로 검출되었다. 이는 피혁재료에서 자체적으로 발생하는 성분을 확인한 결과이며, 현장적용에서 나타나는 결과를 보면 가죽가방 뿐만 아니라 가죽가방이 보관 중인 진열장의 내부 공기에 방출되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 가죽가방과 피혁시료에서 공통적으로 분석된 butyl hydroxy toluene은 향

산화제로 식품이나 화장품의 첨가물로 이용되어왔으며 철(Fe)성분과 반응해 stilbenequinone을 형성하여 황색을 나타낸다. 가죽은 대기 중 아황산가스(Sulfur dioxide, SO₂)와 반응하여 산화되면서 황산(Sulfuric acid, H₂SO₄)를 생성한다. butyl hydroxy toluene은 황산의 축매화로 isobutylene과 p-cresol이 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다. (E)-2-nonenal의 경우 단백질 지방산이 산화, 분해되면서 생성되는 물질로 악취를 수반한다.

이상의 결과로 SPME법을 이용한 유해가스 분석은 비파괴적인 분석방법으로 매우 효과적인 것으로 확인 할 수 있었다. 또한 재질의 열화로 인해 발생하는 자체 발생 휘발성 유기화합물을 분석함으로써 미시보존환경 구축에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 사료된다. 향후 연구를 통해 재질에서 발생하는 유해가스의 발생 메커니즘을 함께 규명하면 효과적인 분석법으로 현장도입이 가능할 것이다.

사 사

본 연구는 행정안전부 국가기록원 2010년도 행정박물관 보존처리 기술 연구개발(제11분류) R&D 사업 중 동합금 가죽류 행정박물관 보존처리 기술 연구의 일환으로 수행하였기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Stolow Nathan, "Conservation standards for works of art in transit and on exhibition". UNESCO, (1979).
2. Baer, N.S & P.N.Banks, "Indoor air pollution: effects on

- cultural and historic material", International Journal of Museum Management and curatorship, 4, p9-20, (1985).
3. L.Muller, T.Gorecki, J.Pawliszyn, "Optimization of the SPME device design for field application.", Anal Chem, 24, p610-616, (1999).
4. Koziel, J.A, P.A.martos, J.Pawliszyn, "System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling device", Journal of Chromatography A, 30, p3-9, (2004).
5. Agnes Lattuati-Derieux, "Characterisation of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using SPME-GC/MS", Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques, p.9-18, (2004).
6. Butterworth-Heinemann, "The National Trust Manual of Housekeeping", ELSEVIER, p393-403, (2008).
7. Marion Kite-Roy Thomson, "Conservation of leather and related materials", ELSEVIER, p127-150, (2006).
8. 김명웅, "가죽공업화학", 선진문화사, p44, (2008).
9. 이현경, "흡착/열탈착/GC/MS를 이용한 제품에서의 VOC분석", 국민대학교 대학원 석사학위논문, p13-20, (2004).
10. 임문순, 송희남, 김기현, "SPME 분석기법을 응용한 VOC 및 주요 악취물질들의 검량특성에 대한 연구", 한국대기환경학회, 10, p62-65, (2006).
11. 허귀석, 유혜경, 홍진희, 신호상, "SPME를 이용한 대기중 미량 악취성 Aldehyde 화합물의 분석", 한국대기환경학회 학술대회 논문집 2, p350-351, (2000).