

Analysis of animal glue by pyrolysis/GC/MS

Jongseo Park[★]

*Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage,
132 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea*

(Received March 3, 2015; Revised May 27, 2015; Accepted June 15, 2015)

열분해/GC/MS에 의한 아교의 분석

박 종 서[★]

국립문화재연구소 복원기술연구실

(2015. 3. 3. 접수, 2015. 5. 27. 수정, 2015. 6. 15. 승인)

Abstract: Animal glue is a traditional material that was used widely as an adhesive in cultural artifacts, such as Buddhist paintings, dancheong (traditional multicolored paintwork on wooden buildings), mother-of-pearl inlay, and so on. Spectroscopic methods, such as infrared spectroscopy, have been used for the analysis of animal glue. However, such methods do not yield sufficient information about the constituents of the glue. Because pyrolysis/GC/MS analysis is able to estimate the components of a material through the examination of its pyrolyzed products, it is useful for the analysis of polymeric material. In this study, pyrolysis/GC/MS analysis was used to determine the chemical composition of animal glue. The appropriate conditions for analyzing animal glue were established by examining pyrolysis temperature, quantity of the sample, and the repeatability of the method. Some products of pyrolysis were identified. We also analyzed commercial gelatin and animal glue using the established method and found almost no differences in chromatograms among the samples. The results will be used as supporting data to confirm the use of animal glue in cultural artifacts and to replace traditional animal glue by commercial gelatin.

요 약: 아교는 불화, 단청, 나전의 접착제 등 문화재에서 접착제로 광범위하게 사용되어 온 전통재료이다. 아교의 분석과 확인은 주로 IR 등의 분광학적인 방법으로 이루어져 왔으나, 아교의 성분을 확인하는데 어려움이 있다. 열분해/GC/MS분석은 시료의 열분해 산물을 통해 시료의 성분을 추정할 수 있어 합성수지 등 고분자 재료의 성분을 분석하는데 유용하다. 본 연구에서는 아교의 화학 성분을 파악하기 위한 기초 단계로서 열분해/GC/MS분석을 시도하였다. 열분해 온도, 시료량, 반복성과 같은 분석 조건을 검토하여 적절한 분석이 가능한 조건을 찾았고, 이 조건에서 아교의 열분해 산물을 일부 규명하였다. 또한, 국내외에서 시판되는 젤라틴과 아교의 열분해 분석을 통해 아교와 젤라틴, 아교와 아교 사이에 제품에 따른 열분해 산물 차이가 없음을 확인하였다. 이로부터 문화재에서 아교의 사용 여부를 확인하기 위한 분석법의 제시와 아교를 젤라틴으로 대체하는데 필요한 화학성분상의 기초자료 확보가 가능하였다.

Key words: animal glue, cultural heritage, pyrolysis/GC/MS, gelatin

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-9342 Fax : +82-(0)42-861-5168

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.

Table 1. Animal glues analyzed in this study

No.	Product name	Manufacturer, country	Unit
AG1	Bansyu animal glue(grain)	Nakagawa, Japan	1 kg
AG2	Animal glue (powder, special grade)	Beijing tianya art painting factory, China	10 g
AG3	Animal glue (mingjiao, special grade)	Suzhou jiangsixutang guohua yanliao chang, China	10 g
AG4	Baoshipai animal glue(mingjiao)	Beijing jinbizhai meishu cailiao yanjiu zhongxin, China	50 g
AG5	Animal glue(mingjiao)	Suzhou huacai shengyuan meishu yongpin youxiangongsi, China	30 g

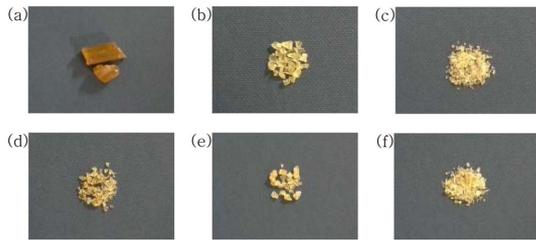


Fig. 2. Photographs of animal glue. (a) stick glue from cattle, (b) AG1, (c) AG2, (d) AG3, (e) AG4, (f) AG5.

큰 알갱이 형태를 하고 있어 시료의 균질성 확보를 위해 10 mg/mL 농도로 수용액을 제조한 후 필요한 양이 되게 분취하여 열분해용 컵에 담아 충분히 건조시킨 후 열분해 분석을 실시하였다. 분취한 양은 열분해 온도 설정과 반복성 시험에 0.38 mg, 시료량 결정에 0.19, 0.38, 0.95, 1.9 mg, 표준크로마토그램 획득에 0.38 mg, 시판제품 비교에 0.2 mg이 되도록 했다. 실험에 사용한 젤라틴은 비교적 작은 알갱이 형태를 하고 있어 따로 용액을 만들지 않고 직접 필요한 양을 취하였는데, gel strength 90-110 g bloom은 0.27 mg, ~175 g bloom은 0.48 mg, 300 g bloom은 0.62 mg을 각각 취하였다.

열분해장비(pyrolyzer)는 Frontier Lab사의 PY-3030D 모델을, 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)는 Agilent사의 7890A GC/5975C MSD 모델을 사용하였다. 시료가 담긴 열분해용 컵을 미리 가열되어 있는 열분해장치 속에 투입하여 일정 온도(200~600 °C)에서 1분간 열분해하였다. 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 기체는 헬륨(0.5 mL/min.)을 사용하였고 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). 데이터의 획득과 해석은 ChemStation software (Agilent Technologies)를 사용하였으며, 화합물 규명은 Wiley library와의 매칭을 통해 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조건 설정

열분해 온도를 설정하기 위한 예비 실험으로 소막대야교에 대해 온도를 점진적으로 올려가면서 열분해 산물의 양을 관찰하였다(Fig. 3(a)). 50 °C에서 시작하여 20 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 온도를 올렸다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 것처럼 250 °C에서 열분해가 일어나기 시작하여 350 °C 근처와 410 °C 근처에서 열분해가 가장 활발하게 일어났다. 열분해 온도의 결정은 열분해가 일어나는 온도 이상에서 특성 peak들이 잘 관찰되는 온도로 정하면 된다. 온도가 너무 높을 경우 열분해가 과도하게 일어나 작은 분자들을 생성해 오히려 특정 성분 관찰을 방해할 수 있기 때문이다. 열분해 온도를 200, 300, 400, 500, 600 °C로 하여 크로마토그램을 얻어 비교한 결과 400 °C 이상에서 유사한 크로마토그램 패턴을 보이면서 충분히 큰 peak들이 관찰됨을 알 수 있었다(Fig. 3(b)). 따라서 과도한 열분해를 피하면서 적정한 열분해 산물을 얻을 수 있는 400 °C를 열분해 온도로 설정하는 것이 적절한 것으로 판단되었다. 시료량에 따른 열분해 산물의 변화를 알기 위해 0.19~1.9 mg 범위에서 시료량을 달리 하여 크로마토그램을 얻었다(Fig. 3(c)). 분석 결과 시료량에 따른 크로마토그램 패턴의 변화가 크지 않은 것으로 보아 분석에 사용된 시료의 양이 분석 결과에 크게 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 이는 실제 문화재 시료를 분석할 때 최소의 양을 취할 수 있는 근거가 된다고 하겠다. 시험에 따른 재현성을 확인하기 위해 야교 시료 0.38 mg씩으로 5회 반복 분석했을 때 크로마토그램 패턴에 거의 변화가 없었다(Fig. 3(d)).

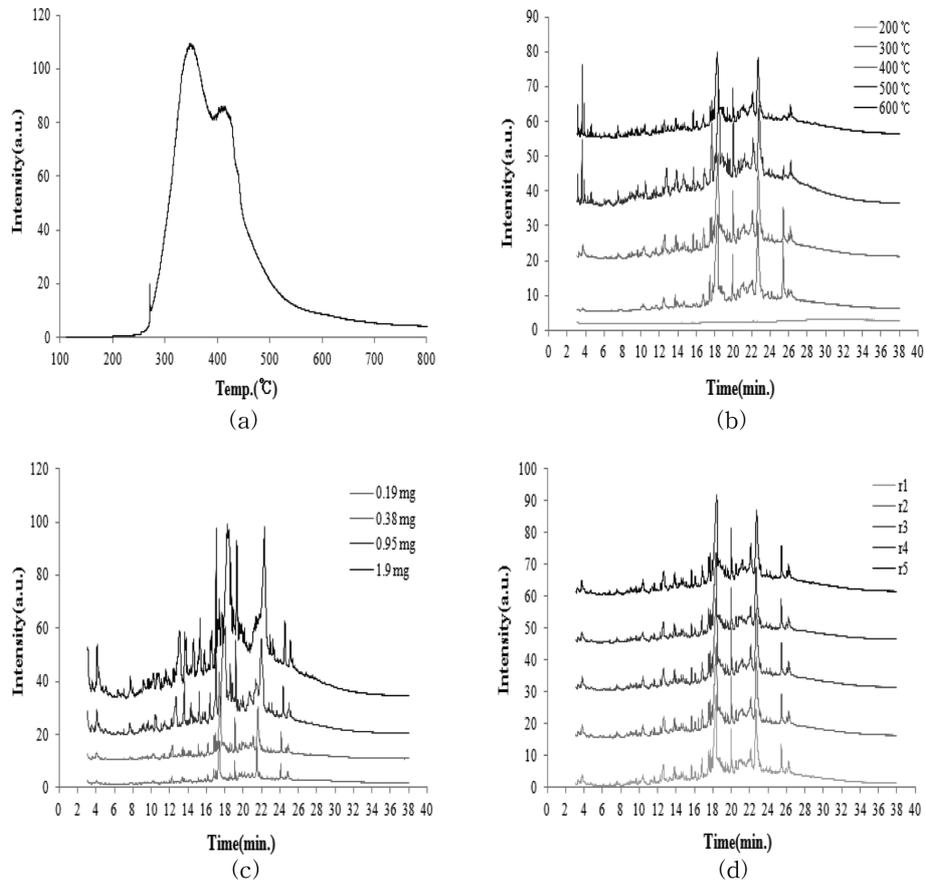


Fig. 3. Pyrolysis/GC/MS chromatograms of animal glue sample(stick glue from cattle), (a) evolved gas analysis with increasing temperature, (b) chromatograms according to pyrolysis temperature, (c) chromatograms according to sample quantity, (d) repeatability.

3.79 분, 12.63 분, 15.68 분, 18.35 분, 19.99 분, 25.44 분, 27.76 분에서 나타나는 분리가 양호한 7 개의 peak를 대상으로 5 회 측정 면적의 상대표준편차를 구했을 때, 각각 10.18, 11.78, 11.31, 8.70, 12.81, 6.65%였다. 또한, 7 개 peak 면적의 합에 대한 각 peak 면적비의 5 회 측정에 따른 상대표준편차는 3.57, 3.12, 3.43, 0.79, 4.11, 5.05%였다. 이러한 반복성 결과로부터 각 시료의 1회 분석 결과를 크로마토그램 사이의 패턴 비교나 주요한 peak 검출 여부 판단에 사용하는 것이 크게 무리가 없을 것으로 보인다.

이상의 결과를 종합하여 설정된 분석조건은 다음과 같다.

- 열분해 온도(시간) : 400 °C (1분)
- GC/MS 이동상 : helium(유속 0.5 mL/min.)
- GC 오븐온도 : 50 °C(3 분)→승온(10 °C/분)→300

°C(10분), 총 분석시간 38 분

3.2. 열분해산물 규명

위에서 설정된 조건에서 얻은 아교(소 막대아교)의 열분해/GC/MS 크로마토그램을 Fig. 4에 나타냈고, 라이브러리 매칭 결과를 통해 규명된 열분해 산물을 Table 2에 나타냈다.

주요 검출 성분은 1H-pyrrole(3), pyrrole-2-carboxamide (14), ethyl pentyl disulfide(17), hexahydro-pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione(21), 3,9-diazatricyclo[7.3.0.0(3,7)]dodecan-2,8-dione(24), 3-benzyl-6-isobutyl-2,5-dioxo-piperazine(32) 등 pyrrole, pyrazine, piperazine류가 주로 검출됨을 알 수 있다. 이 외에도 라이브러리 매칭은 되지 않았으나 다량으로 검출된 성분들이 있다(27, 31). 이러한 열분해 산물이 생성될 수 있음을 젤라틴의

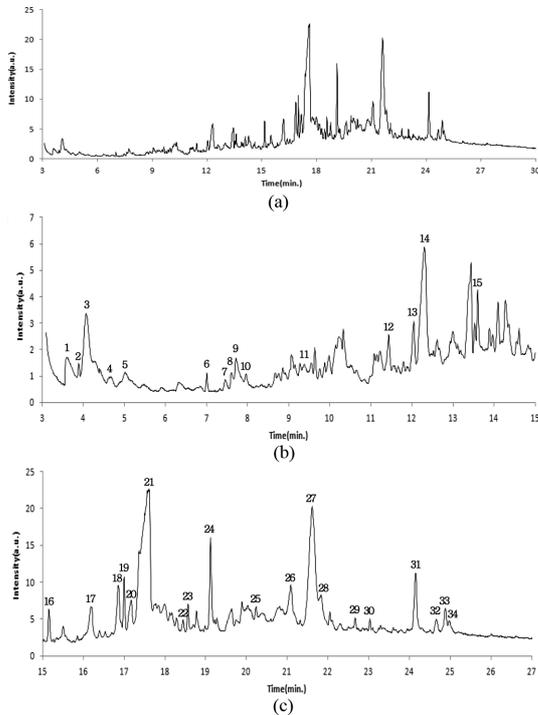


Fig. 4. Pyrolysis/GC/MS chromatogram of animal glue sample (stick glue from cattle). (a) full chromatogram (b) 1st half of the chromatogram (c) 2nd half of the chromatogram.

화학구조로부터 설명하면 다음과 같다. 젤라틴은 18 개의 아미노산으로 구성되어 있으며, 젤라틴을 가수 분해했을 때 glycine (21.4%), proline (12.4%), hydroxyproline (11.9%), glutamic acid (10.0%), alanine (8.9%), arginine (7.8%), aspartic acid (6.0%), serine (3.6%) 등이 주요한 아미노산으로 나타난다.¹³ 따라서, pyrrole 은 젤라틴을 구성하는 아미노산의 하나인 proline에서 비롯되었고, 1H-pyrrole-2-carboxamide는 proline과 또 다른 아미노산과의 peptide 결합이 형성된 곳에서 비롯되었으며, pyrrolo[1,2-a]pyrazine은 proline과 proline에 이웃한 질소를 포함한 탄소사슬이 cyclization을 해서 나타난 것으로 보인다. 또한 piperazine은 polypeptide의 주사슬에서 질소 2 개, 탄소 4 개가 cyclization을 했을 때 나타날 수 있는 화합물이다. 한편, 소량 검출되고 있는 disulfide는 cysteine에 있는 thiol의 산화에 의해 생성되어 단백질에 존재하는 disulfide 결합에서 기인한 것으로 보인다. 한편, 다른 peak들도 라이브러리 매칭 결과가 낮아 화합물 규명이 어렵긴 하지만 m/z값이 나타나 있으므로 아교를 확인하는데 보조적

인 자료로 활용될 수 있다.

3.3. 시판 젤라틴 분석

아교의 주성분인 젤라틴은 현재 젤라틴이라는 품명으로 시약 또는 상품으로 시판되고 있다. 시판되는 젤라틴은 기술의 발전에 따라 아교가 더욱 정제된 것으로 볼 수 있다. 따라서, 접착제나 교착제 용도로 전통적인 제도가 매우 번잡한 아교 대신 젤라틴을 사용하는 것에 대한 논의가 필요하다. 이에 대한 기초 자료로서 아교와 젤라틴의 성분, 분자량, 접착력에 대한 연구가 필요하며, 일부 교착제로서의 특성에 대한 연구 결과가 발표되기도 하였다.¹⁴ 여기서는 아교와 젤라틴의 성분을 비교하기 위해 아교와 시판 젤라틴의 열분해/GC/MS 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

크로마토그램에서 보는 것처럼 gelatin 300 g bloom에서 6.5 분대에 peak가 나타나는 것을 제외하면 젤라틴의 점도에 따른 크로마토그램 차이는 없다. 또한, 이들 3 종의 젤라틴과 시험에 사용한 아교의 크로마토그램도 매우 유사하다. 이는 젤라틴과 아교의 성분이 매우 유사함을 의미하며, 아교를 시판 젤라틴으로 대체할 수 있는 성분상의 근거가 될 수 있다고 하겠다.

3.4. 시판 아교 분석

Fig. 6에 시판되고 있는 아교 5 종의 크로마토그램을 나타냈다. 5 개 아교의 크로마토그램 패턴이 서로 매우 유사하고 앞에서 본 젤라틴의 크로마토그램과도 유사한 것으로 보아 시판 아교를 구성하는 주성분이 젤라틴임을 알 수 있다. 아교의 주성분이 젤라틴이므로 열분해/GC/MS 분석 결과가 제품에 크게 영향을 받지 않을 것으로 보인다. 따라서 열분해/GC/MS 분석이 문화재 등의 시료에서 아교의 존재 여부를 화학성분으로 확인하는 하나의 방법이 될 수 있음을 알 수 있다. 다만, 문화재 수리와 같이 아교를 사용한 후 시간이 얼마 경과하지 않은 경우에 이 방법으로 아교의 존재 여부 확인이 가능하겠지만, 출토 유물이나 오래된 전제품처럼 아교 사용 후 오랜 시간이 지난 경우에는 아교의 풍화에 따른 열분해 산물 변화를 고려하여 분석해야 할 것이다.

4. 결 론

문화재에서 아교를 확인하기 위한 방법으로 열분해

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

No.	RT (min.)	Compound	Major ions(m/z)
1	3.583	*	41,69
2	3.884	dimethyl disulfide	94,45,79
3	4.079	1H-pyrrole	67,39,40,41
4	4.663	1H-pyrrole, 1-ethyl-	80,95,67,53,39
5	5.011	1H-pyrrole, 2-methyl-	80,81,53,39
6	7.007	dimethyl trisulfide	126,79,45,64,111
7	7.461	phenol	94,66,39
8	7.603	*	83,54,59
9	7.697	*	94,67,83
10	7.969	benzylamine	106,79,52
11	9.386	*	99,56,42
12	11.440	picolinamide	79,122,52
13	12.042	*	98,42,56,123
14	12.302	pyrrole-2-carboxamide	110,94,66
15	13.601	*	152,123,83,55
16	15.171	*	136,107,80,53
17	16.204	ethyl pentyl disulfide	94,164,66
18	16.853	*	70,168,97,125
19	17.001	*	186,93,65,130
20	17.178	*	70,168,97,125
21	17.603	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-	111,83,154,70,41,55
22	18.447	*	94,150,206
23	18.565	*	190,94,134,162
24	19.120	3,9-diazatricyclo[7.3.0.0(3,7)]dodecan-2,8-dione	70,194,41,96
25	20.236	*	117,186,90
26	21.098	*	108,205
27	21.611	*	70,86,210,170,124,41
28	21.830	*	70,208,96
29	22.668	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-	125,244,153,91,70
30	23.028	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-	125,244,70,91,153
31	24.150	*	134,162,94,231
32	24.663	3-benzyl-6-isobutyl-2,5-dioxo-piperazine	95,141,260,169
33	24.882	*	229,200,172
34	24.976	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)

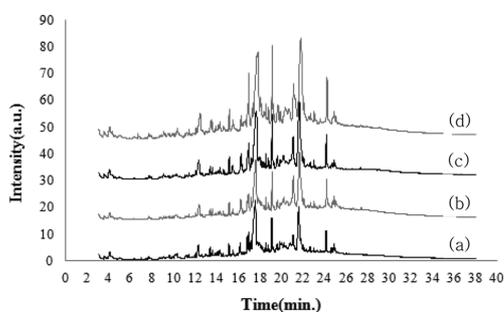


Fig. 5. Pyrolysis/GC/MS chromatograms of animal glue and gelatin. (a) animal glue, (b) gelatin 90-110 g bloom, (c) gelatin ~175 g bloom, (d) gelatin 300 g bloom.

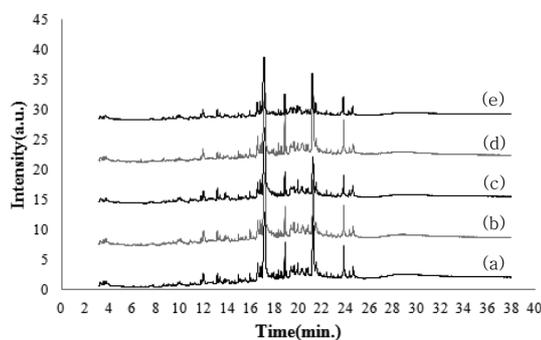


Fig. 6. Pyrolysis/GC/MS chromatograms of commercial animal glue, (a) AG1, (b) AG2, (c) AG3, (d) AG4, (e) AG5.

/GC/MS방법을 검토하였다. 분석방법을 검토한 결과 열분해 온도 400 °C에서 적절한 열분해가 가능함을 알 수 있었으며, 주요 열분해 산물은 pyrrole, pyrrole-2-carboxamide, pyrrolopyrazine, dioxopiperazine 등이었다. 젤라틴과 시판 아교의 열분해크로마토그램은 큰 차이가 없었으며, 시판 아교 간에도 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 아교의 주성분이 젤라틴인 것을 말해 주며 향후 노동집약적인 아교 생산을 공업용 젤라틴 생산으로 대체할 수 있는 화학적 근거가 된다고 할 수 있다. 또한, 시판 아교의 성분에 큰 차이가 없다는 결과로부터 문화재 수리·복원 시 아교 사용 여부를 시판 아교에 공통되는 특성 peak을 가지고 판단할 수 있는 가능성을 확인하였다.

References

1. The Academy of Korean Studies, Encyclopedia of Korean Culture, http://encykorea.aks.ac.kr/Contents/Index?contents_id=E0034215, accessed 3 March 2015.
2. Korea Creative Contents Agency, http://www.culture-content.com/content/contentView.do?search_div_id=CP_THE011&cp_code=cp0436&index_id=cp04360367&content_id=cp043603670001&search_left_menu=9, accessed 3 March 2015.
3. H. B. Sweatt, *J. of Chemical Education*, **23**(4), 192-194 (1946).
4. Y. Liu, X. Liu and X. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 22 (2011).
5. National Research Institute of Cultural Heritage, '2011 Planning on the Development of Restoration Technology for Traditional Crafts Material', Daejeon, 2011.
6. E. Imperio, G. Giancane and L. Valli, *Anal. Chem.*, **85**, 7085-7093 (2013).
7. E. K. Kim, D. Park and S. Jang, *J. of Adhesion and Interface*, **14**(3), 128-134 (2013).
8. P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu and G. Van Hooydonk, *Analytica Chimica Acta*, **407**, 261-274 (2000).
9. S. Dallongeville, M. Koperska, N. Garnier, G. Reille-Taillefert, C. Rolando and C. Tokarski, *Anal. Chem.*, **83**, 9431-9437 (2011).
10. H. Ling, N. Maiqian, G. Chiavari and R. Mazzeo, *Microchem. J.*, **85**, 347-353 (2007).
11. M. J. Casas-Cataln and M. T. Domnech-Carb, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 259-268 (2005).
12. I. Bonaduce and M. P. Colombini, *J. Chromatogr. A*, **1028**, 297-306 (2004).
13. Gelatin Manufacturers Association Asia Pacific, http://www.gmap-gelatin.com/about_gelatin_AminoAcidComp.html, accessed 3 March 2015.
14. J. H. Park, S. H. Jeong, I. J. Kim and Y. J. Chung, *J. of Conservation Sci.*, **29**(1), 25-33 (2013).