

# 氨基酸分析法研究蒙古国博格达汗宫建筑彩画的胶料种类

杨璐<sup>1,3,4</sup> 王丽琴\*<sup>1,4</sup> 黄建华<sup>2,5</sup> 马涛<sup>4</sup> 李晓溪<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(西北大学文博学院, 西安 710069)

<sup>2</sup>(陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 西安 710600)

<sup>3</sup>(西北大学文化遗产与考古学研究中心, 西安 710069)

<sup>4</sup>(砖石质文物保护国家文物局重点科研基地, 西安 710061)

<sup>5</sup>(秦始皇兵马俑博物馆, 西安 710600)

**摘要** 为了鉴定博格达汗宫建筑彩画使用的胶料, 采用氨基酸分析法测定了古代常用胶料(鸡蛋、动物胶及奶类)的氨基酸组成比。分析 3 类胶料, 发现各胶料的氨基酸组成特点, 其中动物胶含羟脯氨酸, 且甘氨酸平均含量高达 20.45%; 鸡蛋中天冬氨酸与脯氨酸的比值较高, 平均值为 2.29; 奶类中谷氨酸与丙氨酸的比值较高, 平均值为 5.01。在此基础上, 分析了蒙古国博格达汗宫建筑彩画样品, 对样品的氨基酸组成比进行主成分分析, 确定了样品胶料的种类。同时, 以动物胶特有的氨基酸——羟脯氨酸(含量均值 13.6%)为研究对象, 估算出文物样品使用胶料的配方为鸡蛋胶原/动物胶原(1.5:1), 得出了蒙古国博格达汗宫建筑彩画是采用以鸡蛋为主、动物胶为辅的混合胶料的结论。

**关键词** 胶料; 氨基酸分析; 文物保护; 博格达汗宫

## 1 引言

博格达汗宫位于蒙古国首都乌兰巴托市南郊, 始建于 1893 年, 曾是蒙古喇嘛教八世博格达汗活佛居住和进行宗教活动的场所, 其建筑造型精美, 气势恢宏, 在古代建筑史及工艺史上占有重要地位。

胶料是古人在进行彩绘时添加的用于分散及固着颜料于文物表面的天然有机物。古代常用的胶料包括动物胶、鸡蛋、奶类、桃胶、蜡、油脂类等<sup>[1~4]</sup>。目前, 胶料分析多采用气相色谱质谱联用法(GC-MS)<sup>[5~8]</sup>, 该方法虽灵敏度高, 但样品的衍生化操作复杂<sup>[9]</sup>。氨基酸分析仪凭借其准确、高灵敏度以及操作简便等特点, 成为了氨基酸分析的专门性技术手段<sup>[10]</sup>。本研究采用氨基酸分析仪测定了古代常用胶料及博格达汗宫建筑彩画样品中胶料的氨基酸含量, 采用主成分分析法分析博格达汗宫建筑彩画使用的胶料种类。本研究为古代彩绘文物表面的胶料分析及该类文物的修复、保护提供了依据<sup>[11~14]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

121MB 型氨基酸分析仪(美国 Beckman 公司), Beckman AA-10 型磺酸阳离子交换树脂分离柱, 交联度 12%, 树脂粒径 8~9 μm。柱温 53 °C, 流动相为 pH 3.28、pH 3.90 和 pH 4.95 的柠檬酸三钠缓冲溶液, 流速 10 mL/h。显色剂为茚三酮, 反应温度 110 °C, 在 570 和 440 nm 进行比色计。

### 2.2 实验方法

刮取样品表面颜料颗粒约 5 mg 于试管中加入 10 mL 6 mol/L HCl - 20 °C 冷却, 直至溶液呈固态。用真空泵对试管进行抽真空处理并密封试管, 将试管放入恒温干燥箱中, 于 105~115 °C 下水解 22 h。冷却至常温后, 打开试管并将其置于真空干燥器中干燥。干燥后的残留物用 2~3 mL 去离子水溶解后再蒸干, 如此反复 2~3 次。待最后一次蒸干后, 加入 2~4 mL pH 2.2 柠檬酸三钠缓冲液溶解后上机分析, 分离后的样品以茚三酮显色, 并用比色计自动采集分析数据。

2009-11-05 收稿; 2010-03-09 接受

本文系国家科技部“十一五”支撑计划重点项目(N<sub>o</sub> 2006BAK31B01)、陕西省教育厅哲学社科重点科研基地(N<sub>o</sub> 08JZ14)及陕西省重点学科建设专项资金资助

\* E-mail: yldcc@mail@163.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 胶料氨基酸组成比的分析

本实验选用骨胶、皮胶、鸡蛋及奶类作为古代胶料分析的标准样品, 测量出标准样品的氨基酸含量组成比见表 1。表 1 中的氨基酸分别用括号中英文缩写表示: 天冬氨酸 (Asp)、丝氨酸 (Ser)、谷氨酸 (Glu)、脯氨酸 (Pro)、甘氨酸 (Gly)、丙氨酸 (Ala)、缬氨酸 (Val)、蛋氨酸 (Met)、异亮氨酸 (Ile)、亮氨酸 (Leu)、酪氨酸 (Tyr)、苯丙氨酸 (Phe)、赖氨酸 (Lys) 和羟脯氨酸 (Hyp)。由表 1 可见: (1) 骨胶和皮胶均属于动物胶类别, 它们的氨基酸组成比无明显差别。但动物胶、鸡蛋和奶类的氨基酸组成比均有其各自的特点; (2) 动物胶含有其特有的氨基酸——羟脯氨酸, 而鸡蛋和奶类均不含该氨基酸。因此羟脯氨酸可作为动物胶存在的依据之一。此外, 在 3 类胶料中, 动物胶的甘氨酸含量也具有特殊性, 平均值为 20.45, 远高于蛋类和奶类。因此高甘氨酸含量也可作为动物胶存在的另一依据; (3) 鸡蛋中天冬氨酸含量较高, 而脯氨酸含量较低, 两者含量的比值 (Asp/Pro) 较高, 平均值 2.29 远大于其它两类胶料。因此天冬氨酸和脯氨酸的高比值及不含羟脯氨酸, 是鸡蛋作为胶料存在的标志; (4) 奶类中谷氨酸含量较高, 而丙氨酸含量较低, 两者比值  $G/A$  (Glu/Ala) 较高, 平均值 5.01, 远大于其它两类胶料。

表 1 标准样品的氨基酸组成比

Table 1 Amino acid ratios of standard binding media

样品 Sample	Asp	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	Lys	Hyp
骨胶 1 Bone glue 1	8.6	3.5	12.6	17.4	19.5	8.8	1.1	2.1	1.5	3.2	1.0	2.3	5.1	13.1
骨胶 2 Bone glue 2	9.0	3.6	11.8	14.7	20.0	9.1	2.5	2.2	1.9	3.8	0.8	2.3	4.8	13.6
皮胶 1 Skin glue 1	7.6	3.5	11.8	14.2	21.5	9.5	1.8	1.6	2.2	3.5	0.7	2.1	5.1	14.8
皮胶 2 Skin glue 2	8.4	3.7	12.7	14.3	20.8	9.7	4.1	1.2	2.0	3.6	0.5	1.8	4.4	13.0
鸡蛋 1 Egg 1	11.5	7.3	16.1	4.5	3.8	6.7	7.8	3.5	5.4	8.5	7.3	9.2	8.4	0.0
鸡蛋 2 Egg 2	12.4	7.5	17.7	4.9	4.3	7.2	7.5	4.1	6.5	10.1	3.8	6.1	7.9	0.0
鸡蛋 3 Egg 3	12.1	8.5	13.5	5.7	4.1	6.9	8.2	3.9	7.3	10.5	6.5	6.8	5.9	0.0
鸡蛋 4 Egg 4	11.7	8.1	13.7	6.0	3.9	7.0	7.9	3.7	7.1	11.0	6.2	7.1	6.6	0.0
奶类 1 Casein 1	8.3	6.5	20.6	11.1	2.9	3.9	10.8	3.1	6.2	13.0	3.3	6.3	3.9	0.0
奶类 2 Casein 2	8.4	6.2	19.2	11.8	1.8	4.7	9.4	3.7	7.0	13.2	4.5	6.6	3.6	0.0
奶类 3 Casein 3	8.9	6.4	23.3	11.3	2.7	4.3	7.1	3.9	6.3	12.3	4.3	5.2	3.8	0.0
奶类 4 Casein 4	7.9	5.8	19.9	12.0	1.9	3.8	10.3	3.4	7.6	13.1	3.9	6.4	4.0	0.0

#### 3.2 文物样品中胶料氨基酸组成比的分析

图 1 为 BDG-1 的色谱图。蒙古国博格达汗宫建筑彩画红色样品 BDG-1 和 BDG-2 胶料的氨基酸分析结果见表 2。对标准胶料和文物样品的氨基酸组成比数据进行主成分分析, 结果见表 3 和表 4。

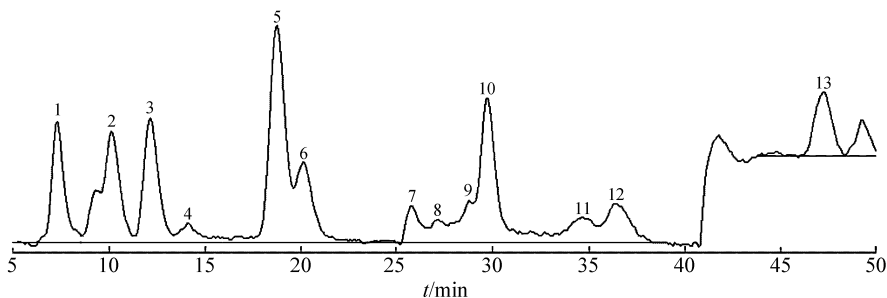


图 1 BDG-1 的氨基酸分析色谱图

Fig 1 Chromatogram of BDG-1

1 天冬氨酸 (Asp); 2 丝氨酸 (Ser); 3 谷氨酸 (Glu); 4 脯氨酸 (Pro); 5 甘氨酸 (Gly); 6 丙氨酸 (Ala); 7 缬氨酸 (Val); 8 蛋氨酸 (Met); 9 异亮氨酸 (Ile); 10 亮氨酸 (Leu); 11 酪氨酸 (Tyr); 12 苯丙氨酸 (Phe); 13 赖氨酸 (Lys).

表 2 博格达汗宫建筑彩画样品的氨基酸组成比

Table 2 Amino acid ratios of the samples from Bogda Cham Palace

样品 Sample	Asp	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	Lys	Hyp
BGD-1	9.9	7.3	14.3	6.1	8.7	6.8	5.2	2.8	4.9	10.6	4.3	7.5	6.2	5.3
BGD-2	10.2	6.1	12.8	5.9	6.5	8.0	3.8	3.0	4.2	10.3	4.3	13.8	5.6	5.5

表 3 文物样品及标准胶料氨基酸组成比方差分解主成分提取分析表

Table 3 Total variance explained in PCA of the samples and standard binders' amino acid ratios

成分 Component	合计 Total	方差百分比 % of Variance	累计方差百分比 Cumulative (%)	成分 Component	合计 Total	方差百分比 % of Variance	累计方差百分比 Cumulative (%)
1	9.40	67.11	67.11	8	0.06	0.45	99.63
2	3.12	22.25	89.37	9	0.03	0.24	99.87
3	0.64	4.58	93.94	10	0.01	0.08	99.95
4	0.29	2.08	96.02	11	$0.05 \times 10^{-1}$	0.04	99.98
5	0.21	1.50	97.52	12	$0.02 \times 10^{-1}$	0.02	100.00
6	0.14	1.01	98.53	13	$3.49 \times 10^{-5}$	0.00	100.00
7	0.09	0.64	99.17	14	$-9.85 \times 10^{-17}$	$-7.03 \times 10^{-16}$	100.00

表 4 主成分得分系数矩阵

Table 4 Component matrix in PCA

氨基酸 Amino acid	成分 1 Component 1	成分 2 Component 2	氨基酸 Amino acid	成分 1 Component 1	成分 2 Component 2
Ala	-0.082	0.196	Pro	-0.081	-0.192
Gly	-0.105	0.046	Phe	0.073	0.100
Val	0.092	-0.113	Asp	0.058	0.249
Leu	0.098	-0.102	Glu	0.067	-0.214
Ile	0.101	-0.054	Lys	0.028	0.283
Met	0.100	0.007	Hyp	-0.105	0.034
Ser	0.098	0.094	Tyr	0.095	0.097

由表 3 可见,主成分分析中前两个成分的累积贡献率达到了 89.37%,说明这两个成分可以很好地解释 14 个变量对文物样品及标准胶料的关系。对这两个成分提取的因子得分作图(图 2)。由图 2 可见,虽然两件文物的因子得分散点图靠近鸡蛋类别,但与鸡蛋类仍保持一定距离。因此,其胶料种类应不仅是鸡蛋。从表 2 可见,文物样品中胶料的天冬氨酸含量较动物胶及奶类略高,而脯氨酸的含量则较动物胶低。其 A/P 值平均达到 1.68 远高于动物胶及奶类的平均值,而比较接近鸡蛋类的特征,由此推断该类胶料中应含有鸡蛋。从表 2 及表 4 可以看出,造成文物样品背离鸡蛋类向 X 轴负方向偏离的主要原因是羟脯氨酸和甘氨酸的含量较高。由前面的分析可知,羟脯氨酸是动物胶的特征氨基酸,同时高含量的甘氨酸也是动物胶存在的特征之一。由此可见,两块文物样品中的胶料同时具有鸡蛋和动物胶二者的主要特征,这表明博格达汗宫建筑彩画所使用的应该为鸡蛋与动物胶的混合胶料。

此外,由于羟脯氨酸为动物胶的独有氨基酸,即混合胶料中的羟脯氨酸完全是由动物胶部分提供的,其均值为 5.4%。由表 1 可知,标准动物胶中羟脯氨酸平均含量为 13.6%。若设动物胶原蛋白总量为 Y,鸡蛋蛋白总量为 X。则  $(X + Y) \times 5.4\% = Y \times 13.6\%$ , 由此得出:  $X/Y \approx 1.5/1$ 。

由计算结果可见,博格达汗宫建筑彩画使用胶料是以鸡蛋为主,动物胶为辅的混合胶料。此结论可由

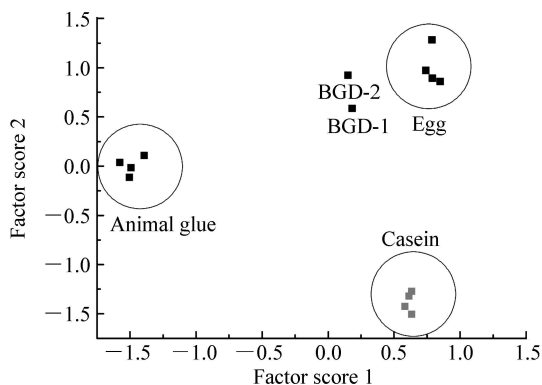


图 2 文物样品及标准胶料主成分分析的因子得分散点图

Fig. 2 Scatter plot of factor score for analysis of samples and standard binding media

样品氨基酸组成比的因子得分散点图偏向鸡蛋区域的现象加以印证。

## References

- 1 Andreotti A, Bonaduce I, Colombini M P. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(13): 4490~4500
- 2 Checchi M, Orenio R, Manzanob E, Miron G. *Talanta*, **2008**, 75(3): 697~704
- 3 Keulen H. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 284(2): 162~169
- 4 Bonaduce I, Cito M, Colombini M P. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(32): 5931~5939
- 5 Gautier G, Colombini M P. *Talanta*, **2007**, 73(1): 95~102
- 6 Nevlin A, Melia J L, Osticobli I. *J. Cult. Her.*, **2008**, 9(2): 154~161
- 7 Causo F, Orecchio S, Cicero M G. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1147(2): 206~212
- 8 Ranpazzi L, Campo L, Cariati E. *Archaeometry*, **2007**, 49(3): 559~569
- 9 SUN Wei(孙玮), PAN Feng(潘峰), ZHANG Zheng-Zhi(张正治), GOU Jun(苟俊). *Acta Acad. Mil. Med. Tert.* (第三军医大学学报), **2001**, 23(12): 1485~1486
- 10 ZOU Xiao-Li(邹晓莉), LI Yuan-Qian(黎源倩), ZENG Hong-Yan(曾红燕), ZHOU Jian(周健), QIN Ting-Wu(秦廷武), MO Xiang-Tao(莫湘涛). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2006**, 24(3): 263~266
- 11 Bonaduce I, Blaensdorf C, Dietmann P. *J. Cult. Her.*, **2008**, 9(1): 103~108
- 12 Rebecchini E, Modugno F, Colombini M P. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1183(2): 158~169
- 13 Rebecchini E, Modugno F, Baraldi C. *Talanta*, **2008**, 74(4): 555~561
- 14 Domenech Cab M T. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 621(2): 109~139

## Identification of Binding Media by Amino Acid Analysis from Bogda Cham Palace, Mongolia

YANG Lu<sup>1,3,4</sup>, WANG Li-Qin<sup>1,4</sup>, HUANG Jian-Hua<sup>2,5</sup>, MA Tao<sup>4</sup>, LI Xiao-Xi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (College of Culture Heritage and History, Northwest University, Xi'an 710069)

<sup>2</sup> (Key Scientific Research Base of Ancient Polychrome Pottery Conservation of State Administration of Culture Heritage, Xi'an 710600)

<sup>3</sup> (The Institute of Culture Heritage and Archaeology, Northwest University, Xi'an 710069)

<sup>4</sup> (Key Scientific Research Base on the Stone and Brick Materials Conservation of State Administration of Cultural Heritage, Xi'an 710061)

<sup>5</sup> (The Museum of the Terracotta and Horses of Qin in Shuang, Xi'an 710600)

**Abstract** To identify the binding media from Bogda Cham Palace, the amino acid analysis was used to distinguish the egg animal glue and casein which are commonly used as binding media in ancient. From the results of the analysis, the composition characters of these binding media were discovered. The animal glue has a particular amino acid, Hyp, and high content of Gly (average 20.45%). The ratio of Asp to Pro in egg is high, and the average value is 2.29. The average ratio of Glu/Ala of casein, 5.01, is higher than the others. According to the principle component analysis (PCA) of the samples' amino acid ratios which come from Bogda Cham Palace and the standard binding media's amino acid ratios, the category of binding media of samples were determined. The composition of the binding media from the samples was estimated by using the Hpro amino acid which is only present in animal glue, the average value is 13.6%. It was concluded that the egg was the primary binding media and the animal glue was accidental in the drawing of Bogda Cham Palace. The ratio of egg to animal glue is 1.5.

**Keywords** Binding media, Amino acid analysis, Conservation, Bogda Cham Palace

(Received 5 November 2009; accepted 9 March 2010)