

挥发性植物防虫材料对手工纸耐久性的影响

杨淑蕻 陈 刚

（复旦大学文物与博物馆学系，上海，200433）

摘要 天然挥发性植物材料在文物的驱杀虫领域具有广泛的应用。本文研究了在微环境中樟脑、灵香草，以及含有除虫菊、白芷等的复方制剂共四种常用植物驱虫材料对宣纸、毛边纸耐久性的影响。结果表明，樟脑产品对纸张的理化性能影响程度较低；灵香草对纸张的理化性能均有较严重的负面影响；上述材料对于宣纸的强度、色度等影响普遍较毛边纸明显。使用固相微萃取-气相色谱质谱联用技术（SPME-GC/MS）分析显示灵香草中的大量挥发性有机酸是其造成纸样快速劣化的主要原因。

关键词 天然挥发性防虫材料 手工纸 耐久性 纸质文物安全

引 言

虫害是纸质文物保藏中的主要病害之一。目前文物保护提倡在预防性保护（preventive conservation）与综合虫害管理（integrated pest management, IPM）两项科学性共识方案的指导下进行。化学类熏蒸剂、杀虫剂因具有高毒性、不易储存且危害人体健康的缺点而使用受限，天然挥发性材料因具有驱杀虫活性、使用方便、价格低廉、有效且相对安全、易升华扩散、不直接接触文物等优势再次引起了行业工作者的关注。应用于防虫避蠹的传统挥发性材料大致可分为植物、动物及矿物三大类，其中以植物为主体的材料相较于动物、矿物材料而言，时至今日仍然在驱杀虫领域具有广泛应用前景，但其对纸质文物安全性的影响研究仍留有空白。本研究选取四种实际应用的天然和已加工挥发性驱虫材料，与典型手工纸共同进行加速老化，对老化后的手工纸进行理化性能测试，以探究其挥发物对纸张耐久性的影响，为天然挥发性防虫材料使用的安全性提供一定参考。

1 实验材料、设备与方法

1.1 实验材料

1.1.1 挥发性防虫材料

本实验使用的天然挥发性驱虫材料见表1。

表1 挥发性防虫材料基本信息				
产品名	原存在形态	颜色	有效成分	生产厂家与产地
长效抗霉驱虫灵	片剂	白色	中草药复方 (除虫菊 白芷 灵香草等)	江西朱港档案保护用品厂
精制樟脑块	方形 蜡状固体	白色	樟脑 (含量≥96%)	吉安市东庆技术有限公司
防霉驱杀虫药	粉剂	灰黄色	中草药复方 (除虫菊云南植物中草药杀虫精华)	云南春城档案用品有限公司
灵香草	干草	灰绿色	灵香草	金秀县维森瑶都特产店

其中灵香草是现在仍然被单独使用且较为典型的驱杀虫植物，又名零陵香。清谢堃《春草堂集》记载：“范氏天一阁，藏书甚富，内多世所罕见者，兼藏芸草一本，色淡绿而不甚枯，三百年来，书不生蠹，草之功也。”^{〔1〕}二是灵香草的芳香气味相较于当时使用较多的樟脑丸等化学制品而言刺激性较小。三是灵香草所生长的金秀瑶族自治县地区，也有图书馆使用其防虫的实践经验。

天然樟脑是一种使用历史悠久的传统中药，是从生长年龄超过五十年的老樟树根干枝叶中提炼出来的具有芳香刺激性气味的颗粒状有机化合物，其具有防虫驱霉的功效，古时便被用来保存书籍档案。如北宋苏轼在《格物粗谈》中提到“藏书画以樟脑包放在内，不生蠹鱼”^{〔2〕}。直至今日，天然樟脑依旧被用于书籍档案及生活用品的防虫辟蠹。

国内市售常见植物源复方驱虫剂原材料多为有驱杀虫活性的植物，如除虫菊、白芷等，主要有片剂与粉剂两种剂型，故选择片剂长效抗霉驱虫灵及粉剂防霉驱杀虫药为代表用于实验。

1.1.2 手工纸选择

本次实验所用手工纸为中国宣纸股份有限公司2020年生产的红星牌四尺净皮单宣与福建长汀芦地2006年生产的生料毛边纸。宣纸由青檀树皮及沙田稻草制成，净皮类宣纸的皮料占比六成，草料占比四成，制作工艺复杂，经弱碱多次蒸煮和天然漂白剂漂白。纸质白净均匀、质地细致。毛边纸属于竹纸的一种，其制作过程相对简单，主要是用水浸、石灰腌浸的方法使竹料发酵腐烂，不进行蒸煮，不经漂白处理。纸色偏黄、质地较均匀。

1.2 实验方法

1.2.1 装置设计

为达到纸样与防虫粉末在密闭环境中共同作用且无接触的实验目的，以及确认材料在干热老化不会造成实验室安全问题等，将称装有不同种防虫粉末的称量瓶（25mm×40mm）放置于装有分散均匀纸样的500mL玻璃广口瓶，共同组成的实验装置营造出不同除虫粉末的封闭环境。

1.2.2 分析方法

1) 耐久性评价方法：依据国家标准GB/T 464-2008《纸和纸板的干热加速老化》^{〔3〕}规定，将恒温干燥箱温度范围控制在105℃±2℃。干热老化两周后，将纸样分别裁剪一定量用于耐久性测

试，之后重新放入瓶中，更换称量瓶中的防虫粉末，质量与初次加入时相同，重组装置后再进行两周的干热老化实验。干热老化后测试环境按照国家标准GB/T 10739-2002《纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件》^[4]控制。耐久性采用干热老化后纸张强度保留率（L）表示，即根据纸样干热老化前后机械强度的保留率来评价其耐久性。

$$L = (\text{干热老化后测定数值} / \text{干热老化前测定数值}) \times 100\%$$

2）抗张强度：对纵向纸样进行测试，按照国家标准GB/T 12914-2018《纸和纸板 抗张强度的测定恒速拉伸法（20mm/min）》^[5]进行。因需消除材料挥发可能引起的纸张克重变化以及不同纸样种类的定量不同情况，本实验抗张强度变化的表征选用抗张指数来表示。

3）耐折度：对横向纸样进行测试，按照GB/T 457-2008《纸和纸板耐折度测定》^[6]进行。测定时宣纸施加4.91N的拉力，长汀毛边纸施加2.98N的拉力（因纸样数量限制，且纸样均匀度较一般，为保证实验数据有效，使用较小拉力）。

4）酸碱度：测试采用平头电极法，用笔式pH计进行测量，使用滴管滴一滴蒸馏水于纸面上，将电极头紧压在纸样上，测试时间2min，待数值稳定后读数。

5）色度：测试按照GB/T 22880-2008《纸和纸板CIE白度的测定，D65/10°（室外日光）》^[7]进行，使用D65/10°光源的色差仪，测量SCE（不包括镜面反射）模式下，纸样的CIE1976L* a* b*。

6）固相微萃取-气相色谱质谱联用技术（SPME-GC/MS）准确称取防虫材料粉末5g于15mL专用顶空萃取进样瓶中，在常温下将SPME萃取头插入瓶内样品上方，吸附30min后取出，随即插入GC进样口，在230℃条件下热脱附2min。

GC条件如下：使用HP-INNOWax石英毛细管色谱柱（30m×0.25m×0.25μm）柱温为60℃（保持3min）到240℃（保持5min），升温速度为20℃/min，汽化温度为230℃，载气（流量）为He（1.0ml/min），进样分流比为0：1；MS条件如下：质谱检测器为EI电离源、电离电压70eV，扫描范围为41～400amu。

化合物鉴定采用计算机谱库（NIST）检索分析，定量采用峰面积归一化法求各成分相对含量。以上实验涉及的仪器见表2。

表2 实验仪器

仪器名称	制造厂商或规格
佰辉电热恒温鼓风干燥箱	余姚市亚泰仪表有限公司
FA2004B型电子分析天平	上海精密仪器仪表有限公司
ZB-L型立式电脑拉力仪	杭州纸邦自动化技术有限公司
ZB-NZ135A型耐折度仪	杭州纸邦自动化技术有限公司
CL200 ⁺ 型笔式多功能测试仪（总余氯+pH+ORP）	上海三信沛瑞仪器科技有限公司
上申牌指针式千分测厚规	上海九量五金工具有限公司
CM-2300d型分光测色计	日本柯尼卡美能达控股株式会社
Thermo Focus DSQ 单四级杆气相色谱-质谱联用仪	美国Thermo Fisher Scientific公司
75μm碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 （75μm CAR/PDMS）萃取头	美国Supelco公司

2 实验结果与数据分析

2.1 抗张强度变化

如图1所示, 经过干热老化后, 两种手工纸样的抗张强度总体处于下降趋势, 且两个干热老化周期变化速率不同, 前一周期下降较快, 后一周期趋势较平缓。干热老化结束后, 两种纸样抗张强度的保留率见表3, 宣纸实验组环境对抗张强度下降影响程度依次为: 精制樟脑块>灵香草>防霉驱杀虫药>长效抗霉驱虫灵>空白; 毛边纸实验组为: 灵香草>防霉驱杀虫药>空白>长效抗霉驱虫灵>精制樟脑块。

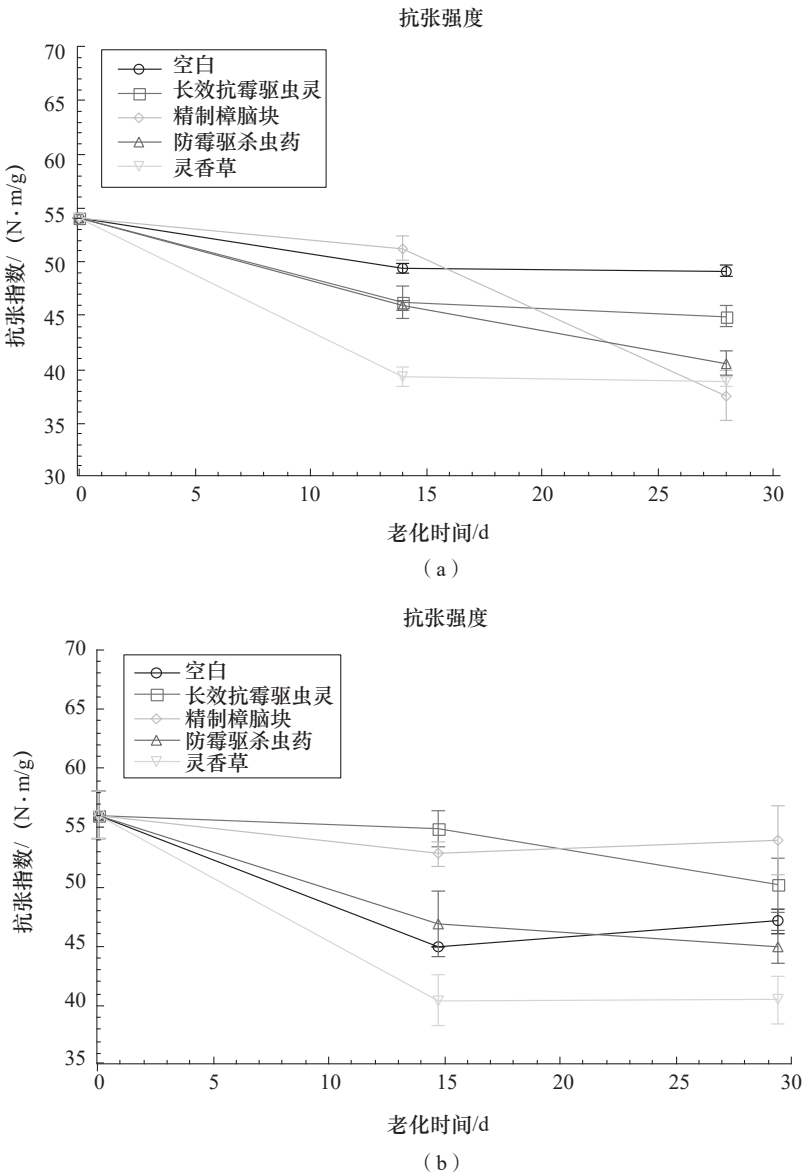


图1 宣纸 (a) 及毛边纸 (b) 在不同挥发物气氛中干热老化14d与28d的抗张指数变化

表3 干热老化28d后两种手工纸抗张强度保留率

驱虫材料	四尺净皮单宣/%	福建长汀毛边纸/%
空白	90.82	84.09
长效抗霉驱虫灵	83.02	89.49
精制樟脑块	69.47	96.23
防霉驱杀虫药	74.96	80.23
灵香草	71.77	72.22

2.2 耐折度变化

如图2所示，经过干热老化后，两种手工纸样的双折次数对数值均处于下降趋势，且两个干热老化周期变化速率不同，前一周下降较快，后一周趋势相对平缓。计算干热老化结束后，两种

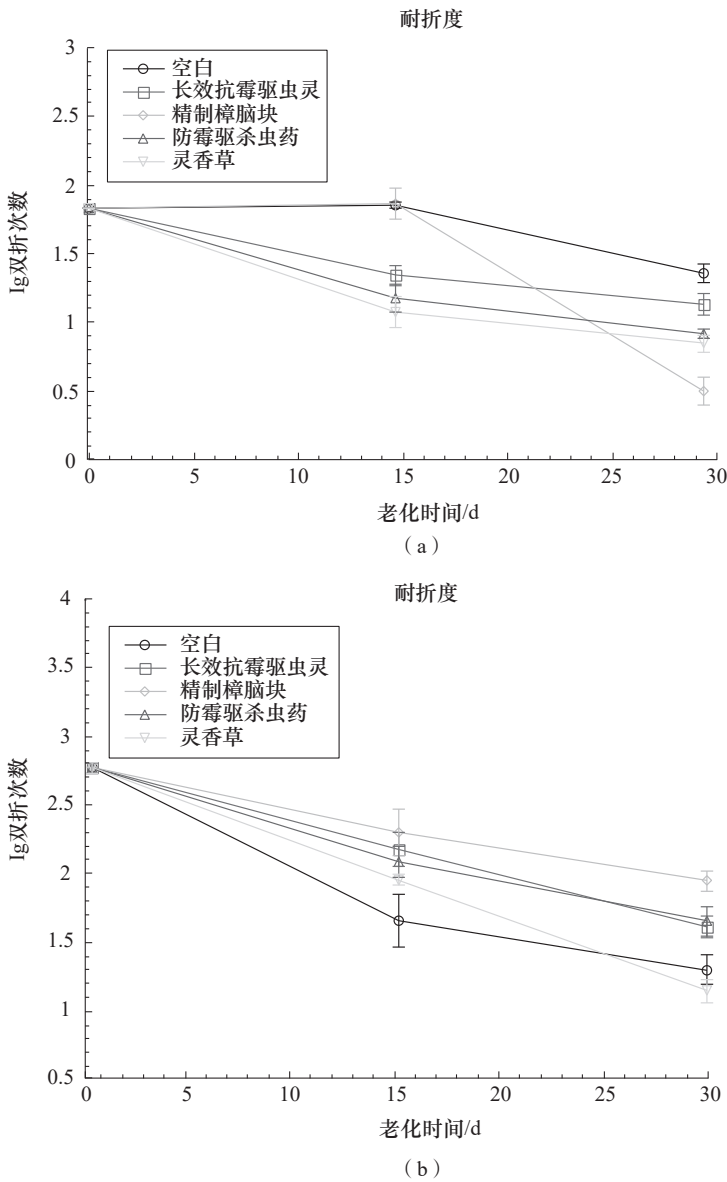


图2 宣纸（a）及毛边纸（b）在不同挥发物气氛中干热老化14d与28d的耐折度变化

纸样耐折度保留率见表4，宣纸实验组环境对耐折度损失影响程度依次为：精制樟脑块>灵香草>防霉驱杀虫药>长效抗霉驱虫灵>空白；毛边纸实验组为：灵香草>空白>长效抗霉驱虫灵>防霉驱杀虫药>精制樟脑块。

表4 干热老化28d后两种手工纸耐折度保留率

驱虫材料	四尺净皮单宣/%	福建长汀毛边纸/%
空白	74.17	38.08
长效抗霉驱虫灵	61.69	51.29
精制樟脑块	27.40	65.30
防霉驱杀虫药	50.30	53.00
灵香草	46.23	31.72

2.3 色度变化

如图3所示，经过干热老化后，两种手工纸样色度差均处于上升趋势，且两个干热老化周期变化速率不同，前一周期差距较大，后一周期差距相对较小。干热老化结束后，两种纸样色度变化排序

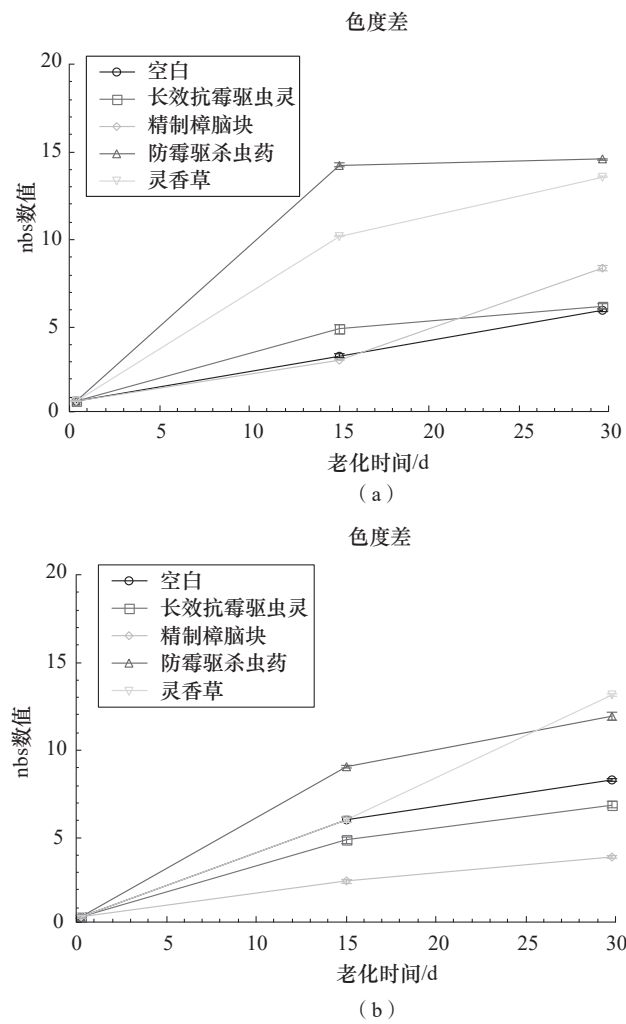


图3 宣纸（a）及毛边纸（b）在不同挥发物气氛中干热老化14d与28d的色度变化

如表5，宣纸实验组环境对色度影响情况依次为：防霉驱杀虫药>灵香草>精制樟脑块>长效抗霉驱虫灵>空白；毛边纸实验组为：灵香草>防霉驱杀虫药>空白>长效抗霉驱虫灵>精制樟脑块。

表5 干热老化28d后两种手工纸的色差值(ΔE)

驱虫材料	四尺净皮单宣	福建长汀毛边纸
空白	5.18	7.74
长效抗霉驱虫灵	5.40	6.34
精制樟脑块	7.58	3.36
防霉驱杀虫药	13.81	11.36
灵香草	12.80	12.57

2.4 酸碱度变化

如图4所示，经过干热老化后，宣纸纸样的酸碱度均处于下降趋势，两个干热老化周期损失速度不同，前半周期酸碱度下降速率较快，后半周期下降趋势较平。毛边纸纸样酸碱度变化较宣纸纸样复杂。从挥发物气氛而言，前半周期后，灵香草环境中的两种纸样pH下降最多。干热老化结束

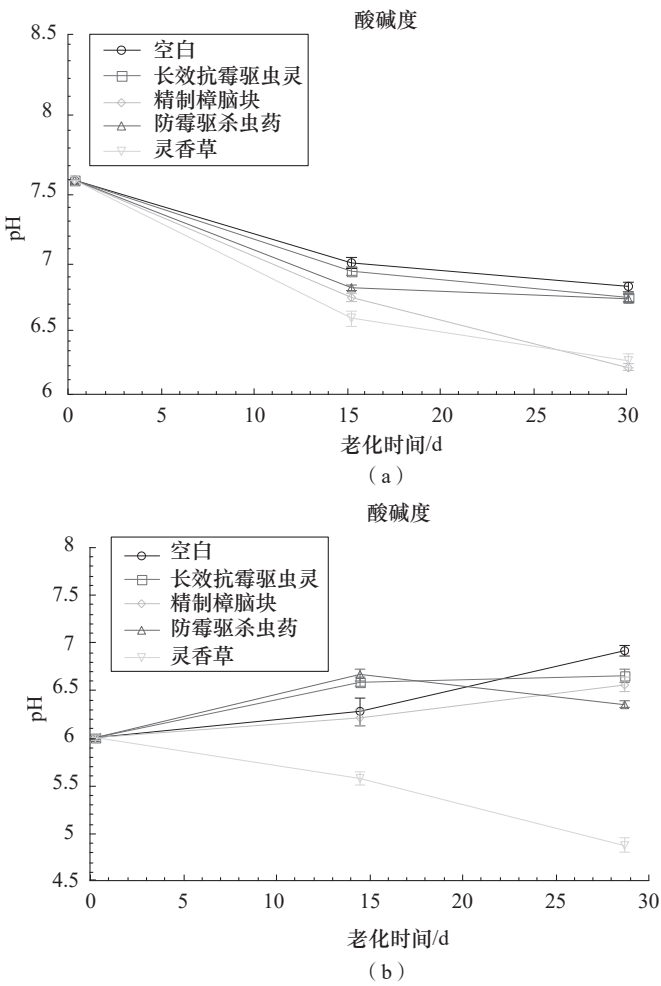


图4 宣纸(a)及毛边纸(b)在不同挥发物气氛中干热老化14d与28d的酸碱度变化

后，测得两种纸样pH见表6，纸样受环境影响的酸化程度排序如下，宣纸实验组依次为：精制樟脑块>灵香草>防霉驱杀虫药>长效抗霉驱虫灵>空白；毛边纸实验组依次为：灵香草>防霉驱杀虫药>精制樟脑块>长效抗霉驱虫灵>空白。

表6 干热老化28d后两种手工纸的pH

驱虫材料	四尺净皮单宣	福建长汀毛边纸
空白	6.89	6.88
长效抗霉驱虫灵	6.82	6.63
精制樟脑块	6.34	6.54
防霉驱杀虫药	6.81	6.34
灵香草	6.39	4.94

2.5 防虫材料挥发物分析

为进一步明确防虫材料挥发物影响手工纸耐久性的具体成分，对耐久性劣化影响明显的灵香草及防霉驱杀虫药的挥发性成分进行了总离子流色（SPME-GC/MS）分析（图5），并对与实验具有相关性的主要成分进行详细列举。

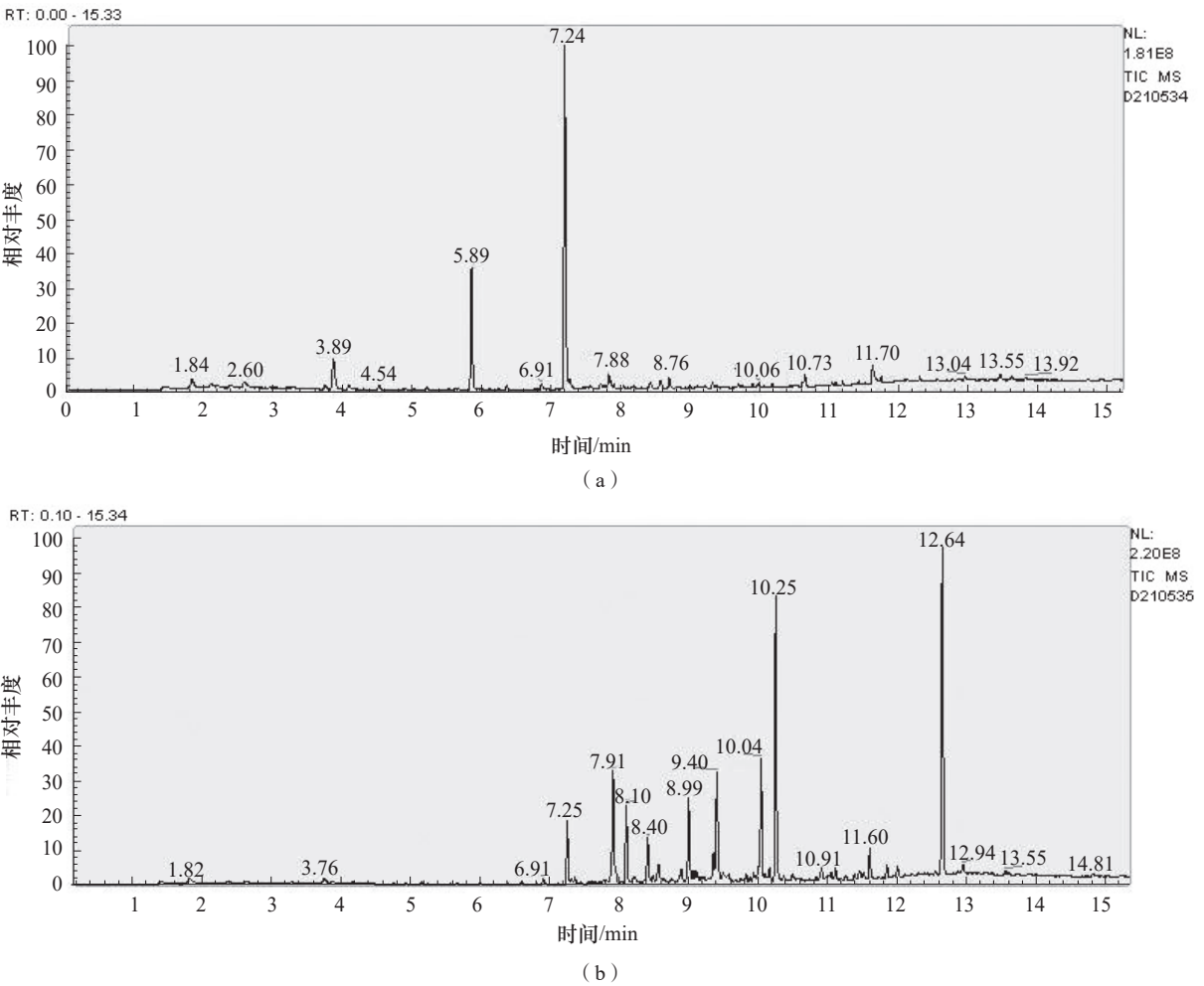


图5 灵香草（a）及防霉驱杀虫药（b）的总离子流色谱图

萃取头共萃取灵香草挥发性成分有羧酸类、酮类、醛类、酯类、酚类、醇类、卤代烃类共7类29种化合物，峰面积归一化法计算化合物相对含量数值总计100.1%，在此列举16种于表7，可知灵香草挥发性成分中羧酸类化合物相对含量远大于其他化合物，羧酸类化合物相对含量占比为55.41%，其中乙酸（48.02%）、甲酸（1.33%）、丙酸（2.07%）及丁酸（0.92%）均属于馆藏文物环境常见挥发性有机酸污染物，可知灵香草长期存放时易营造酸性空气环境。

表7 灵草挥发性成分HS-SPME-GC/MS分析（主要成分）

序号	保留时间/min	成分（英文名）	成分（中文名）	相对含量/%
1	3.89	2-Butenal,2-methyl	2-甲基-2-丁烯醛	6.97
2	5.24	Eucalyptol	桉叶油醇	0.49
3	5.89	Acetoin	乙偶姻，3-羟基-2-丁酮	16.05
4	7.24	Acetic acid	乙酸	48.02
5	7.32	Benzene,1,4-dichloro-	1,4-二氯苯，对二氯苯	1.53
6	7.76	Formic acid	甲酸	1.33
7	7.88	Propanoic acid	丙酸	2.07
8	7.91	Bi-cyclo-[2.2.1]-heptan-2-one,1,7,7-trimethyl-,(1s)	(1s)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2酮，樟脑	1
9	7.95	Linalool	芳樟醇	0.66
10	8.09	Propanoic acid,2-methyl	2-甲基丙酸	0.57
11	8.48	Butanoic acid	丁酸	0.92
12	8.76	Butanoic acid,2-methyl-	2-甲基丁酸	1.5
13	10.25	Phenylethyl alcohol	苯乙醇	0.52
14	10.73	Phenol	苯酚	1.79
15	11.7	2(5H)-Furanone,3-hydroxy-4,5-dimethyl-	3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮（葫芦巴内酯）	4.35
16	13.55	Benzoic acid,3-methyl-	3-甲基苯甲酸	1

萃取头共萃取防霉驱杀虫药挥发性成分有醇类、酯类、萜烯类、酮类、羧酸类、芳香烃类、醛类、酚类、其他及杂环化合物共9类37种化合物，计算化合物相对含量数值总计100%，在此列举22种于表8，其中醇类、酯类与萜烯类的含量较高，占比近80%，多为工业添加的定香剂，如邻苯二甲酸二乙酯和苯甲醇，及驱杀虫植物的有效提取物，如樟脑、 α -松油醇等。羧酸类成分与灵香草相似，但相对含量明显低于灵香草，包括乙酸（3.79%）、甲酸（0.62%）及丁酸（0.59%）等。

表8 防霉驱杀虫药挥发性成分SPME-GC/MS分析（主要成分）

序号	保留时间/min	成分（英文名）	成分（中文名）	相对含量/%
1	3.76	Hexanal	正己醛	0.52
2	6.91	Nonanal	壬醛	0.43
3	7.25	Acetic acid	乙酸	3.79
4	7.32	Benzene,1,4-dichloro-	1,4-二氯苯，对二氯苯	0.45
5	7.77	Formic acid	甲酸	0.62

续表				
序号	保留时间/min	成分（英文名）	成分（中文名）	相对含量/%
6	7.91	(+)-2-Bornanone	樟脑	8.12
7	7.95	Linalool	芳樟醇	0.87
8	8.1	2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5- tetramethyl-(2S)	异长叶烯	5.14
9	8.4	Longifolene	长叶烯	3.37
10	8.49	Butanoic acid	丁酸	0.59
11	8.56	Caryophyllene	β-石竹烯	1.51
12	8.76	Butanoic acid, 3-methyl-	3-甲基-丁酸	0.71
13	8.99	α-Terpineol	α-松油醇	5.6
14	9.35	Citronellol	香茅醇	1.64
15	9.4	1,5,9-Decatriene,2,3,5,8-tetramethyl	2,3,5,8-四甲基-1,5,9-癸三烯	7.14
16	10.04	Benzyl alcohol	苯甲醇（苄醇）	7.58
17	10.25	Phenylethyl alcohol	苯乙醇	16.44
18	10.91	Diphenyl ether	二苯醚	1.18
19	11.6	Eugenol	丁香酚	1.87
20	12.64	Diethyl phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	22.44
21	12.94	Benzoic acid	苯甲酸	0.83
22	13.54	Benzoic acid,3-methyl-	3-甲基苯甲酸	0.47

2.6 综合分析

2.6.1 不同驱虫挥发性材料对纸张耐久性的影响

四种防虫材料对纸张耐久性的影响存在较大差距。灵香草对两种纸样四个指标的劣化影响程度均较为明显；精制樟脑块对两种纸样影响明显不同的原因在于宣纸组后半周期样品瓶中出现棕色油状物质，造成了耐久性指标的损失，精制樟脑块挥发产物主要是萜烯类萜酮-[2]，属于单一有机物，棕色物质应为引入的杂质。从宣纸组前半周期干热老化与毛边纸实验组中精制樟脑块环境对纸张耐久性造成的影响进行对比，精制樟脑块对纸样造成的劣化影响应属于最小的；长效抗霉驱虫灵与防霉驱杀虫药的影响差别并不大，区别主要在于色度，综合两者的影响相比，长效抗霉驱虫灵对纸张耐久性的影响较防霉驱杀虫药小。综上，四种挥发性材料对纸张耐久性的影响程度排序为：灵香草>防霉驱杀虫药>长效抗霉驱虫灵>精制樟脑块。

SPME-GC/MS结果显示在灵香草挥发物成分中存在有大量挥发性有机酸，相对含量最高的为乙酸。对于纸质文物保护而言，挥发性有机酸具有催化加速纸张中纤维素降解的作用，原理是纤维素的β-1,4糖苷键对酸敏感，遇酸环境容易发生断裂，导致纤维素聚合度下降，进一步导致纸张机械强度下降、发黄变脆等，且纸张自身老化降解也会产生一定量有机酸。乙酸是纸张老化降解的化学标记物之一，也是纤维素和其他木多糖（如半纤维素等）降解的产物之一。贾智慧等^[8]曾研究表示乙酸气体会使纸张中的填料发生团聚现象，降低纸张的聚合度和结晶度。龙堃等^[9]表示乙酸对纸张有较强的

破坏作用，随着纸张暴露在乙酸中时间的增加，纸张耐折度、抗张指数和pH均有下降，且耐折度和pH下降非常明显。因此，灵香草作为驱杀虫材料并不能保证纸质文物稳定洁净的生存环境，不利于纸质文物的预防性保护，长期使用导致气体富集而营造的酸性环境定会加速纸质文物的消亡。对实验耐久性色度影响最大的防霉驱杀虫药的挥发性成分有机酸种类与灵香草相似，含量最高的也是乙酸，但总体相对含量远低于灵香草，应是其对纸样耐久性其他性能劣化程度低于灵香草的原因。综合色度与其他三项性能推测本次实验中色度的影响主要来自灵香草与防霉驱杀虫药中的天然植物色素。此外，耐久性衡量指标在防虫材料环境气氛中的表现还会受到纸张自身耐老化性的影响。

2.6.2 材料加工方式及成品差异及对纸张性能的影响

结合上述影响程度进一步分析，挥发性材料是经不同加工方式而成的成品，所含挥发性物质成分复杂。就其驱虫性能而言，其作用与其挥发性有效成分及杂质成分的含量有关。就其对纸张的影响而言，其作用因其挥发物与纸张干热老化过程中所产生的挥发物共同作用的气体环境有关。单就挥发性材料而言，精制樟脑块原料成分单一，引入杂质少，且经过提纯，对纸张的耐久性影响小；长效抗霉驱虫灵虽然原料来源较广泛，有多种中草药，但都经过工业加工提纯，且去除了色素成分，最终成品为白色压缩片状物，对纸张的耐久性影响相对较小，但闻其味道具有某种化学添加物香气，可能会对纸张产生影响；防霉驱杀虫药原料成分同为多种中草药，但加工手段不如长效抗霉驱虫灵精细，也未经色素去除，成品为有色粉末状，且也具有化学添加物的香气，对纸张的耐久性影响相对较大；干制灵香草虽只有灵香草一种原料，但加工粗糙，未经有效成分提取和去色处理，干热老化过程中所产生的杂质应该较多，原料具有较明显的熏烧和草本体的气味，对纸张耐久性的影响较大。

结 语

1) 不同挥发性防虫材料对手工纸耐久性造成的影响不同，灵香草及粗加工的中草药驱虫药含挥发性有机酸较多，对纸张耐久性影响较为明显。樟脑类产品对文物安全性威胁要小于植物或植物源药剂。就植物或植物源药剂而言，精制提取过驱杀虫有效成分且去除色素杂质的产品对文物安全性威胁更小，应尽量减少及避免纯植物防虫材料挥发物中的挥发性有机酸对纸质文物的影响。而如灵香草这样的纯植物材料，可对其进行改良，以降低其对纸质文物安全性的威胁。

2) 不同手工纸的耐久性指标在相同挥发性防虫材料的气氛中的干热老化响应不同，材料挥发物所参与到的气体环境，在很大程度上均会不利于纸质文物的保存，因此在纸质文物日常保护中，应尽量控制防虫材料在保藏环境中的使用量。

3) 在今后的研究中，对实验吸附过挥发性防虫材料的纸样或保藏环境中使用过防虫材料的藏品，可以使用SPME-GC/MS技术对纸样挥发物进行采集分析，以进一步明确何种防虫材料挥发物成分可以吸附于纸质文物，造成残留对其耐久性指标变化造成影响。同时，本文主要是通过干热老化极端条件下，研究各种植物来源驱虫材料对纸张耐久性的影响，经实际观察验证，灵香草在常温条件下也会加速手工纸的老化，在数月内造成放在同一封口袋中的毛边纸明显变色。

参 考 文 献

- [1] 陈登元. 古今典籍聚散考 (卷四) [M]. 上海: 上海书店, 1983.
- [2] (宋)苏轼. 格物粗谈及其他一种 [M]. 上海: 商务印书馆, 1937.
- [3] 中国轻工业联合会. GB/T 464-2008纸和纸板的干热加速老化 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 中国轻工业联合会. GB/T 10739-2002纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [5] 中国轻工业联合会. GB/T 12914-2018纸和纸板 抗张强度的测定恒速拉伸法 (20mm/min) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 中国轻工业联合会. GB/T 457-2008纸和纸板 耐折度测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 中国轻工业联合会. GB/T 22880-2008纸和纸板CIE白度的测定, D65/10° (室外日光) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 贾智慧, 周婷, 戎岩, 等. 乙酸环境对档案纸张及字迹耐久性的影响 [J]. 陕西师范大学学报 (自然科学版), 2017, 45 (5): 49-54.
- [9] 龙堃, 易晓辉, 田周玲, 等. 乙酸对纸质文献耐久性的影响研究 [J]. 中华纸业, 2019, 40 (16): 24-28.