

南唐二陵壁画有机材料的热裂解-气质联用分析*

赵金丽^{1, 2} 张文元^{1, 2} 柴勃隆^{1, 2} 崔强^{1, 2} 王卓^{1, 2} 善忠伟^{1, 2}

(1. 国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心, 甘肃敦煌, 736200;
2. 敦煌研究院, 甘肃敦煌, 736200)

摘要 以五代十国时期规模最大的江苏南京南唐二陵壁画为研究对象, 采用热裂解-气质联用(Py-GC/MS)对潮湿环境中墓葬壁画有机材料进行成分分析, 并使用显微红外光谱、酶联免疫吸附测定验证了热裂解-气质联用分析结果的准确性, 结果表明: 壁画地仗和灰浆中均加入蛋清作为胶结材料, 壁画表面保护修复材料中存在苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和聚醋酸乙烯酯, 同时还检测到少量多糖类物质。该研究表明Py-GC/MS可实现一次进样、多种成分同时分析, 是一种适合于墓葬壁画有机材料的分析方法。研究结果为墓葬壁画有机材料的分析提供了方法借鉴, 同时也为墓葬壁画制作材料和工艺分析、保护修复材料筛选、有机材料劣化机理研究提供科学支撑。

关键词 墓葬壁画 南唐二陵 地仗 灰浆 热裂解-气质联用

引言

我国是世界上墓葬壁画遗存最多的国家, 其制作材料和工艺种类多样, 具有重要的研究价值。壁画中有机材料主要有两类, 一是壁画制作时在颜料层或地仗层等处添加的牛皮胶、桃胶等动植物类天然有机材料; 二是后期修复加固时所使用的保护修复材料, 例如聚甲基丙烯酸甲酯等人工合成的有机高分子聚合物^[1]。这些有机材料均为有机大分子物质, 在复杂的墓室环境中, 受温湿度、光照、CO₂浓度等环境因素和壁画本体材料的影响, 随着时间的推移发生老化降解, 颜料变色、褪色和颜料层龟裂、起甲、脱落以及地仗酥碱等病害均与壁画本体有机成分的老化降解有关, 而壁画表面历史保护修复材料也因透气性差等原因, 再次出现起甲、酥碱、地仗层脱落等病害。但目前的研究多集中于石窟壁画和建筑壁画等, 鲜有对墓葬壁画的相关研究, 对墓葬壁画中有机材料的分析更是少之又少^[2-5], 因此, 墓葬壁画有机材料的分析研究是了解墓葬壁画制作材料和工艺、研究病害机理和制定科学保护修复方案的基础。此外, 墓葬壁画表面历史修复材料的分析对保护修复材料筛选、使用效果评价和病害机理的研究都具有重要意义。

* 本研究得到国家重点研发计划“墓葬壁画原位保护关键技术研究”(2019YFC1520700)和甘肃省科技计划项目-青年基金“古代壁画有机胶结材料的热裂解-气质联用分析”(21JR7RA758)的资助。

南唐二陵位于南京市江宁区祖堂山南麓，分别是建于公元943年安葬南唐开国皇帝李昇及其皇后宋氏的钦陵和公元961年安葬中主李璟及其皇后钟氏的顺陵，是五代十国时期规模最大的帝王陵寝，于1950年至1951年由南京博物院组织发掘，1988年被列为全国重点文物保护单位。南唐二陵代表当时江南地区建筑艺术、壁画艺术最高成就，是研究唐至宋文化艺术发展历史中过渡时期的重要资料；二陵建筑布局整齐规矩、结构严谨，保存着汉唐以来陵墓建筑传统的优点，其细部结构谨守前人成规；柱、枋、斗拱上的壁画是已知的我国建筑各部分上装饰彩画存世最早的例子，其内容全是唐代流行纹样，具有重要的历史、艺术和科学价值。二陵均为砖石结构多室墓，陵墓建筑保存完整^[6]，二陵墓壁表面以仿木建筑形式勾勒出柱枋和斗拱造型，表面均绘有色彩鲜艳的壁画，自发掘开放以来，墓室内表面壁画也出现了严重风化、盐害酥粉和冷凝水等几类病害，造成了不同程度的壁画褪色、脱落，2004年和2009年先后两次对二陵壁画病害进行详细调查分析，并对壁画进行保护修复，去除了壁画表面霉菌、苔藓、藻类以及表面土锈等^[7]。随着墓室内环境温湿度的不断变化，目前二陵中已经修复的壁画又产生起甲、酥碱、地仗层脱落等病害，未修复区域的壁画病害也在不断地发生、发展，因此，壁画中有机材料的分析结果将为制作材料和工艺研究及后期保护修复提供科学支撑。

壁画中有机材料的分析方法大致分四类：①化学分析法，常用于样品前期初步快速分析，但灵敏度低、所需样品量大^[8]。②光谱分析法，例如红外光谱、拉曼光谱等，操作简单、可同时分析无机、有机样品，但文物样品的检测结果极易受共存的其他类有机材料的干扰^[9, 10]。③免疫分析技术，一种生物学分析方法，基本原理是抗体和抗原的特异性反应，反应灵敏度高，且不受老化降解的影响，但抗体较难获得、试剂盒费用昂贵，应用广泛度不高^[11, 12]。④色谱/质谱分析法，其中热裂解-气质联用因其样品制备简单，无须水解和衍生化等复杂的前处理，可直接对固体、液体样品进行分析，具有灵敏度高、检测限低、所需样品量少（约1mg）等优势而成为研究文物中有机胶结材料的有效手段^[13-15]，已鉴别出古代壁画中常用的动物胶^[16]、干性油^[17]、多糖^[18]、大漆^[19, 20]以及保护修复材料^[21]的种类。本文以南唐二陵壁画为研究对象，使用热裂解-气质联用的方法对南唐二陵壁画表层历史保护修复材料和地仗、灰浆中有黏合剂进行分析研究，结合酶联免疫吸附测定和红外光谱技术验证了热裂解-气质联用分析结果的可靠性。研究结果将为墓葬壁画有机材料的研究提供分析方法借鉴，同时也为墓葬壁画制作材料和工艺、病害机理研究以及保护修复措施制定奠定基础。

1 实验部分

1.1 样品信息

为确定南唐二陵壁画有机材料的种类，在现场调查的基础上，采集微量样品带回实验室进行成分分析，详细样品信息列于表1，取样时严格遵循《古代壁画现状调查规范》中的相关规定^[22]，样品规格均≤0.5mm×0.5mm。由于部分样品的分析结果相同，文中以图1和图2中的样品为例进行说明。

表1 壁画保护修复材料样品信息

序号	样品编号	位置描述	颜色	样品状态
1	NQBNW20S	钦陵后室东北角石柱红色表面保护修复材料	黄色	粉末
2	NQBNW21S	钦陵后室东北角石柱红色表面保护修复材料	黄色	粉末

续表				
序号	样品编号	位置描述	颜色	样品状态
3	NQBNW22S	钦陵后室北壁东侧红色表面保护修复材料	黄色	块状
4	NQBNW23S	钦陵后室北壁北侧红色表面保护修复材料	黄色	粉末
5	NSFCWW64S	顺陵前室甬道西壁保护修复材料	白色	粉末
6	NSMEW71S	顺陵中室东南角柱子红色表面保护修复材料	白色	块状
7	NQMC11S	钦陵中室甬道东壁券顶砖缝灰浆	白色	粉末
8	NSBCWW63S	顺陵后室甬道西壁砖缝灰浆	白色	粉末
9	NQFWR53S	钦陵前室西耳室南壁地仗	红色	粉末
10	NSMEW69S	顺陵中室东南角柱子地仗	白色	粉末

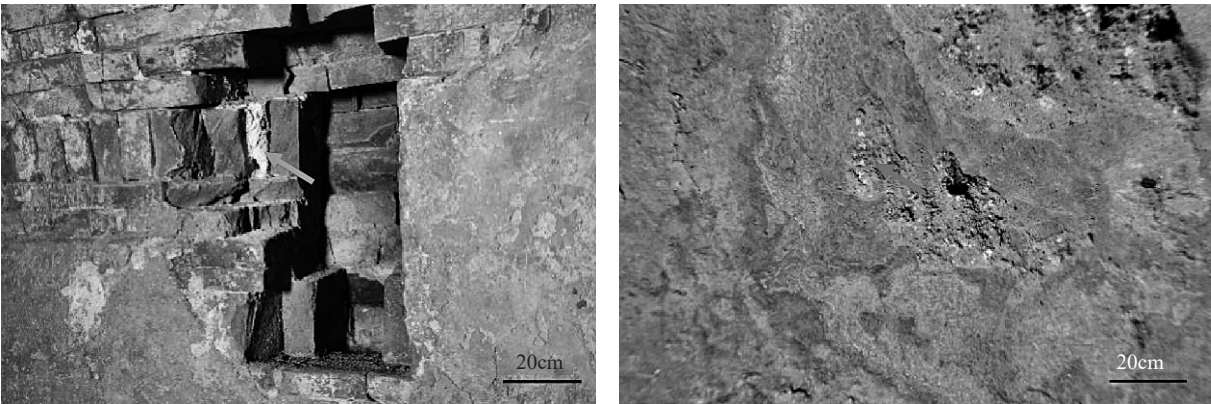
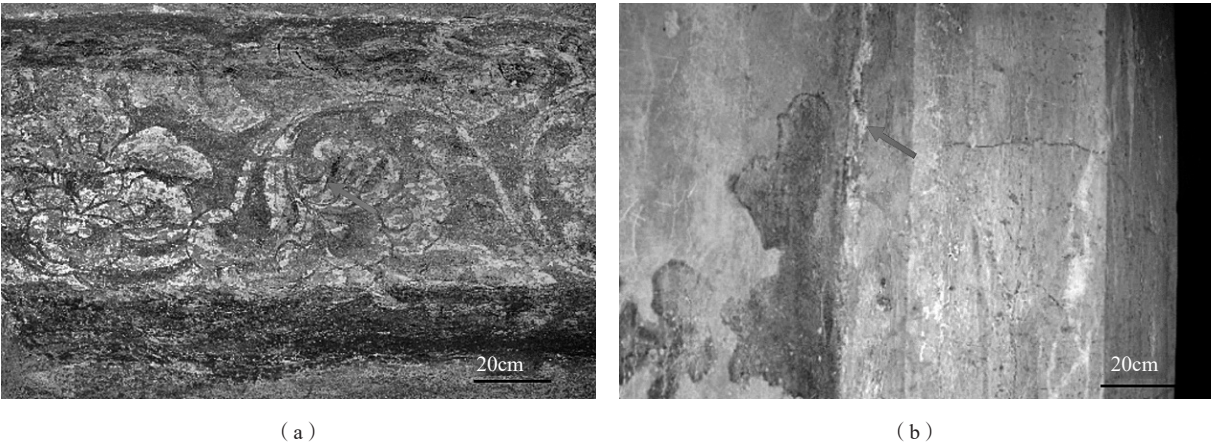


图1 江苏南京南唐二陵钦陵中室甬道东壁券顶砖缝灰浆NQMC11S（左S1），
钦陵前室西耳室南壁红色地仗NQFWR53S（右S2）



（a） （b）

图2 南唐二陵立柱保护修复情况

（a）江苏南唐二陵钦陵后室东北角石柱红色表面保护修复材料NQBNW21S；
（b）顺陵中室东南角柱子红色表面保护修复材料NSMEW71S

1.2 实验仪器及参数

热裂解-气质联用（Py-GC/MS）：由日本Frontier公司EGA/PY3030D热裂解器结合美国Agilent公司7890B-5977B气质联用仪所组成，其中气相色谱的色谱柱为HP-5MS（30m×250μm×0.25μm）

非极性毛细管柱。热裂解条件：样品的热裂解温度600℃，热解时间0.2min，注射器和色谱仪连接的界面温度300℃，进行实验时，取约0.2mg样品置于不锈钢样品池中，放入热解专用的石英衬管内进行测试。气相色谱条件：柱箱初始温度设为60℃保持5min，然后以7℃/min的速率升温至200℃保持2min，再以2.5℃/min的速率升温至220℃保持5min，氦气流速1mL/min，分流比50:1。质谱条件：采用电子轰击电离源、单四极杆质量检测器获取质谱图，离子源温度280℃，四极杆温度150℃；全扫描模式，扫描速度1scan/sec，扫描范围50~710m/z，扫描时间1h，质谱鉴别化合物使用NIST 07数据库。

显微红外光谱：Thermo Scientific Nicolet iN10 MX显微红外光谱仪，液氮冷却，扫描范围4000~675cm⁻¹，分辨率4cm⁻¹，扫描次数64。

酶联免疫吸附测定（ELISA）：使用RIDASCREEN® Egg（R6411）蛋检测试剂盒，采用夹心酶联免疫法，定量检测南唐二陵壁画样品中所添加蛋清的含量。①抗原提取：称取约50mg粉末样品，置于2mL离心管中，加入1.5mL抗原提取液，60℃孵育10min，孵育过程中不断振荡，离心后取上层清液备用。②抗原抗体结合：微孔板中包被有针对卵清蛋白的特异性抗体，加入100μL标准品或样品，室温（20~25℃）下孵育20min，样品中蛋清成分作为抗原与抗体结合，形成抗体-抗原结合物，未结合的部分在洗涤步骤中除去。③抗原抗体与酶标抗体结合：加入100μL过氧化物酶标记的抗体，在室温（20~25℃）下孵育20min，形成抗体-抗原-抗体复合物（“三明治”夹心法），没有结合的酶连接物在洗涤步骤中被除去。④显色反应：将100μL底物/发色剂加入孔中，充分混合后在室温（20~25℃）下暗处孵育10min，酶连接物将发色剂转化为蓝色产物，然后加入反应终止液后颜色由蓝变黄。⑤吸光度值测量：10min内使用R-Biopharm WeLL Reader酶标仪于450nm处测量吸光度值，每个样品重复检测三次取平均值，吸光度值与样品中的蛋清浓度成正比。

2 结果与讨论

2.1 壁画地仗灰浆中有机胶结材料的分析

2.1.1 Py-GC/MS分析

对南唐二陵壁画灰浆（NQMC11S）、地仗（NQFWR53S）样品进行Py-GC/MS分析，详细分析图3中的每一个峰，如表2所示，两件文物样品中均可检测到相对含量较高的吡啶和甲基吡啶，说明两件文物样品中均存在蛋清成分。蛋清中所含的蛋白质主要是卵清蛋白，卵清蛋白是由不同氨基酸以“脱水缩合”的方式形成肽键缩合而成，其中色氨酸是卵清蛋白中特有而动物胶原蛋白中没有的，色氨酸热裂解的特征产物主要是吡啶和甲基吡啶^[23]（图4），通常情况下，色氨酸在传统GC或HPLC分析前处理的酸解过程中就分解了，Py-GC/MS分析为原始材料中色氨酸组分的鉴定提供了可能性。另一方面，卵清蛋白中还富含蛋氨酸、半胱氨酸和胱氨酸等含硫氨基酸，但其裂解产物中没有可被识别的裂解碎片，因此，可将吡啶和甲基吡啶作为鉴别蛋清的特征热解产物。此外，芳香烃类（6,8,9,10,12）、腈类（1,3,7,15,16）和吡咯类（17,19,21）均为其他氨基酸的裂解产物，例如，吡咯类是脯氨酸的裂解产物，芳香烃是苯丙氨酸酪氨酸的裂解产物，腈类是氨基酸发生脱羧反应后的二级裂解产物^[24]。

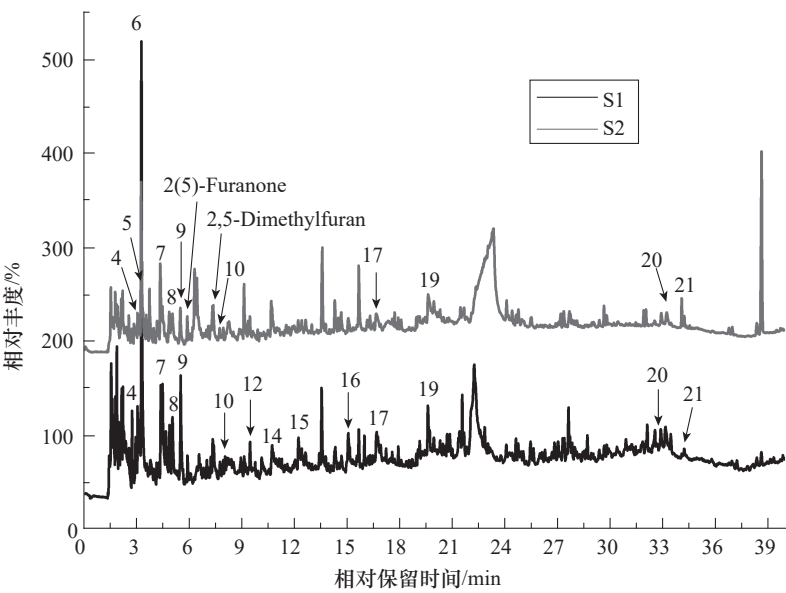


图3 文物样品S1，S2 Py-GC/MS分析TIC图

表2 文物样品S1，S2中蛋清Py-GC/MS分析结果

峰序号	相对保留时间/min	Characteristic fragments	Standard samples	S1	S2
1	1.83	Propanenitrile	8.25	—	—
2	2.42	1H-Pyrrole, 2,5-dihydro-	6.15	—	—
3	2.78	Butanenitrile, 2-methyl-	6.10	—	—
4	3.08	Pyridine	3.95	12.73	11.60
5	3.17	Pyrrole	5.19	10.53	13.49
6	3.31	Toluene	100	100	100
7	4.51	Isoamyl cyanide	15.41	26.48	17.73
8	4.92	Ethylbenzene	12.29	13.87	17.46
9	5.55	Styrene	14.02	27.25	24.27
10	8.06	Phenol	33.55	4.18	5.79
11	8.80	1H-Pyrrole, 2,3,5-trimethyl-	8.93	—	—
12	8.97	Benzene, 2-propenyl-	10.01	4.19	—
13	9.24	Piperidine, 2,3-dimethyl-	6.01	—	—
14	10.62	p-Cresol	32.02	8.01	—
15	12.22	Benzyl nitrile	15.71	12.17	—
16	15.06	Benzenepropanenitrile	26.11	10.71	—
17	16.59	Indole	50.17	18.30	22.80
18	18.52	1,4'-Bipiperidine	9.62	—	—
19	19.00	Indole, 3-methyl-	19.24	15.77	4.22
20	32.95	Pyrrolo [1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	32.35	10.61	5.06
21	34.23	9H-pyrrolo [3.4-b]indole	16.01	3.65	12.71

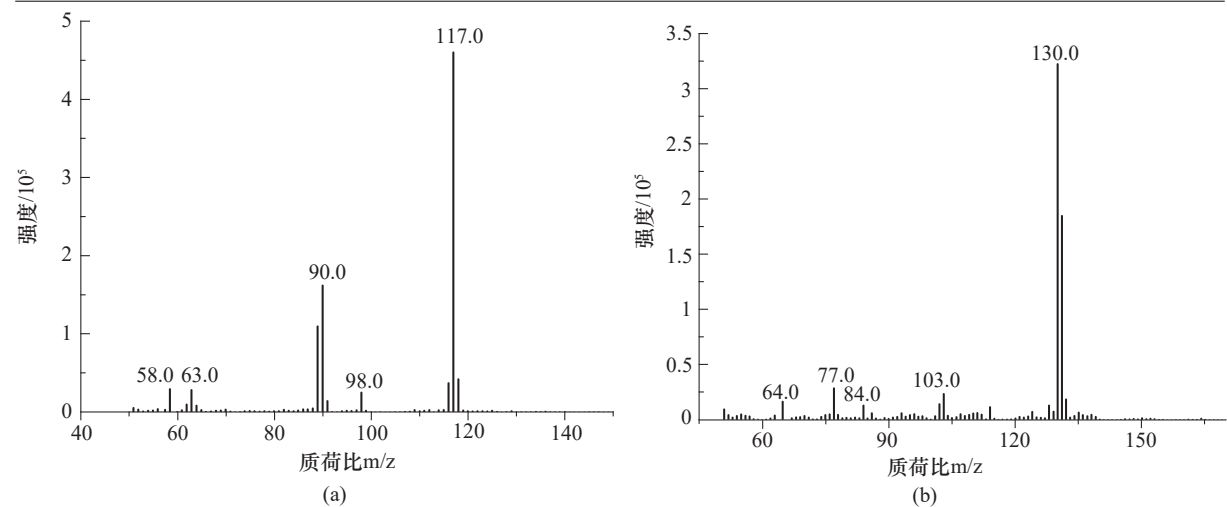


图4 吲哚和甲基吲哚质谱图
(a) m/z=117吲哚 (b) m/z=131甲基吲哚

此外，实际文物样品中存在多种有机成分共存的现象，如图3所示样品在6.1min和7.7min左右还检测到多糖类物质的裂解产物m/z 84 2（5H）-呋喃酮、m/z 96 2,5-二甲基呋喃等^[25]，可能除了使用蛋清，还混合使用了糯米浆。

我国石窟壁画中常见的蛋白质类有机胶结材料是动物胶，如牛皮胶等，建筑壁画中常用的蛋白质类有机胶结材料有血料、动物胶等，而南唐二陵壁画地仗、灰浆样品中均检测到蛋清成分，这一结果与石窟壁画、建筑壁画略有不同，这说明墓葬壁画的制作材料和工艺因其处于极度潮湿的环境中而具有其特殊性。墓葬壁画制作时加入蛋清、糯米浆等有机胶结材料，与石灰混合作支撑体灰浆或地仗层时，既具有良好的稳定性和防水性，也可提高支撑体或地仗层抗剪、抗拉能力^[26]。此外，蛋清独特的黏结和杀菌作用^[27]，可防止潮湿环境中壁画表面被微生物侵蚀。

2.1.2 ELISA分析

为了验证Py-GC/MS分析结果的可靠性，分别对墓葬壁画样品进行了ELISA分析，通过对标准样品ELISA分析，由平均吸光度值计算得出文物样品中蛋清成分的含量，如表3所示，文物样品中均检测到蛋清成分，这一结果与Py-GC/MS的分析结果相同，说明Py-GC/MS分析方法对墓葬壁画地仗、灰浆中蛋清成分的分析结果科学、可靠。

表3 标准蛋清样品和墓葬壁画样品ELISA检测结果

标准样品	平均吸光度（OD _{450nm} ）	质量分数/%	壁画样品	平均吸光度（OD _{450nm} ）	质量分数/%
1	0.316	0.00			
2	0.941	0.25	S1	0.372	0.039
3	1.611	0.50	S2	0.336	0.020
4	2.207	1.00			
5	2.740	2.00			

2.2 壁画表层历史修复材料的分析

2.2.1 显微红外光谱分析

为了确定样品中保护修复材料的分子组成和结构，对所取样品NQBNW21S和NSMEW71S

进行显微红外光谱分析,如图5所示,光谱图中 3000cm^{-1} 处出现的吸收峰为苯环中 $=\text{CH}$ 的伸缩振动峰, $2849\sim 2923\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰为亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰和甲基 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 1730cm^{-1} 附近出现的吸收峰是由酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动引起的, $1150\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 和 $1242\sim 1270\text{cm}^{-1}$ 附近两处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 1608cm^{-1} 和 702cm^{-1} 处的吸收峰为苯环中 CH 的弯曲振动峰,此外,在 3082cm^{-1} 和 1821cm^{-1} 附近没有出现强的振动吸收峰,表明不存在不饱和的 $\text{C}=\text{C}$ 双键,说明保护修复材料中存在甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物^[28]。对比样品NQBNW21S和NSMEW71S的红外光谱图,各基团的振动峰值相近,证明两个样品中保护修复材料的成分基本相同。图中除了甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物的特征峰外,在 1400cm^{-1} 附近还有一些未知化合物的吸收峰,此外,用于文物保护修复材料多为高分子聚合物,分子结构较为复杂,有些物质的官能团可能会出现吸收峰重叠或被包含的现象,无法得到准确的分析结果,还需进一步开展热裂解-气质联用分析。

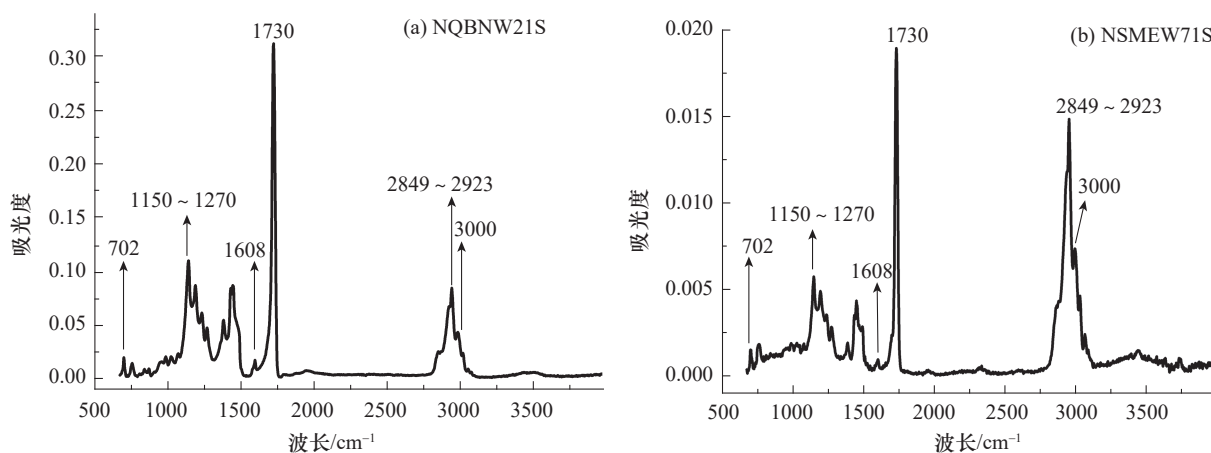


图5 保护修复材料样品的显微红外光谱

2.2.2 Py-GC/MS分析

为了进一步研究南唐二陵壁画保护修复材料组成信息,对样品进行Py-GC/MS分析。图6是

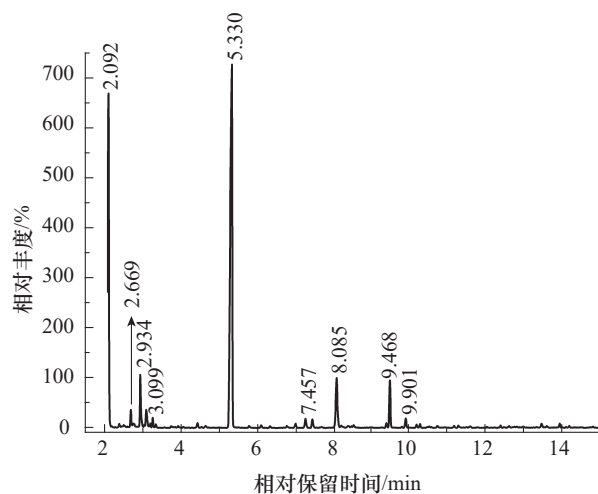


图6 NQBNW21S样品的Py-GC/MS谱图

NQBNW21S样品Py-GC/MS分析的TIC图,表4是与之相关的裂解碎片保留时间、质荷比、碎片中英文名称、分子式及峰面积信息。表4中保留时间分别在2.092min、5.330min的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯单体以及图7(a)甲基丙烯酸甲酯、图7(b)苯乙烯单体的质谱图,可证明保护材料中含有苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物,其余碎片峰均为共聚物单体的二级裂解产物。据报道,聚甲基丙烯酸甲酯聚合物的热解是通过自由基机理将聚合物降解转化为单体,聚合物链热解断裂形成两个大的自由基,随后每个自由基的 β -位置碳链发生断裂生成不饱和单体分子,另一个相同的自由基重复该解聚反应^[29],

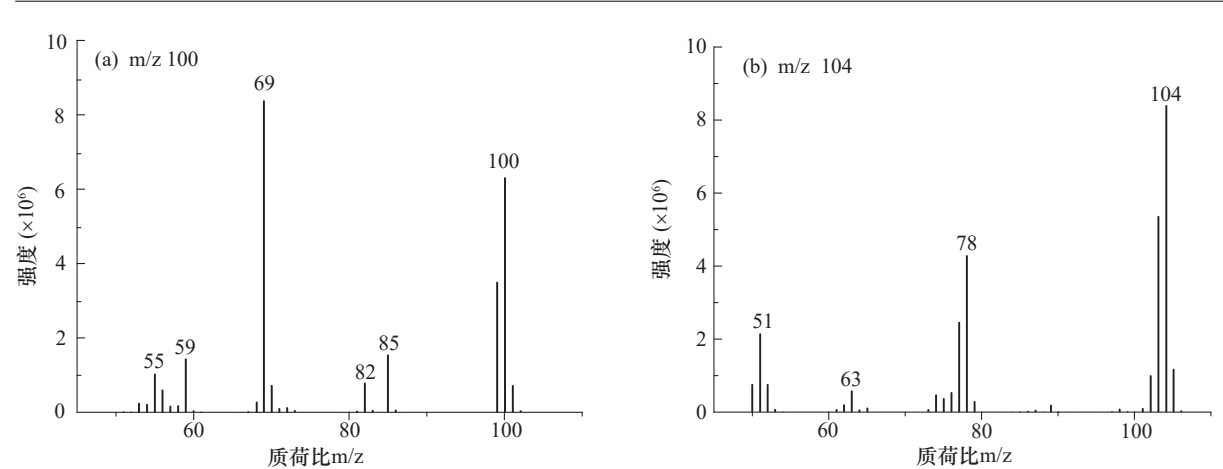


图7 甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯质谱图

因此，通过甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯单体确定样品中存在苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，该结果和红外光谱一致。

表4 NQBNW21S样品Py-GC/MS分析的特征热解产物

序号	相对保留时间/min	质荷比	化合物英文名称	化合物中文名称	分子式	峰面积/%
1	2.092	100	Methyl methacrylate	甲基丙烯酸甲酯	C ₅ H ₈ O ₂	23.39
2	2.699	92	Toluene	甲苯	C ₇ H ₈	1.20
3	2.943	112	Heptane, 3-methylene-	3-亚甲基庚烷	C ₈ H ₁₆	4.01
4	3.099	112	4-Octene	4-辛烯	C ₈ H ₁₆	1.70
5	5.330	104	Styrene	苯乙烯	C ₈ H ₈	56.80
6	7.457	106	Benzaldehyde	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.90
7	8.085	94	Phenol	苯酚	C ₆ H ₆ O	6.51
8	9.486	130	1-Hexanol, 2-ethyl-	2-乙基正己醇	C ₈ H ₁₈ O	4.30
9	9.901	116	Indene	茚	C ₉ H ₈	0.09
10	10.187	108	Phenol, 2-methyl-	2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	0.03

图8（a）是NSMEW71S样品Py-GC/MS分析TIC图，表5是与之相关的裂解碎片保留时间、质荷比、碎片中英文名称、分子式及峰面积信息。可将样品裂解产物分为三类，其中保留时间2.319min和5.479min的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯单体可知保护修复材料中含有苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，保留时间8.120min和10.185min的碎片峰为共聚物单体的二级裂解产物。醋酸（保留时间：1.66min）、多烯（保留时间：3.284min，3.455min）、芳香化合物（保留时间：2.921min，5.479min）和多环芳烃（保留时间：12.556min，13.859min，15.109min，35.127min）均为聚醋酸乙烯酯的特征热解产物，在热解条件下，通过侧基消除反应机理进行两步降解，第一步失去醋酸分子，生成不饱和聚合链，然后进一步通过断键和芳香化反应裂解产生多烯等化合物^[30, 31]，这说明样品中还存在含量较低的聚醋酸乙烯酯。此外，裂解产物中保留时间分别在3.948min呋喃甲醛、6.164min 2（5H）-呋喃酮、9.391min 3-甲基-1,2-环戊二酮及其衍生物等均为多糖类物质的特征峰，这是调和地仗灰浆石灰层时所添加的糯米汁渗入颜料层所致^[32]。以糯米灰浆为代表的中国传统灰浆在我国南北朝时期（386~589年）就已经成为比较成熟的技术，明朝《天工开物》对糯米灰浆的组成、制作方法等均有详细记载：“灰一分入河砂，黄土二分，用糯米、羊桃藤汁和匀，经筑坚

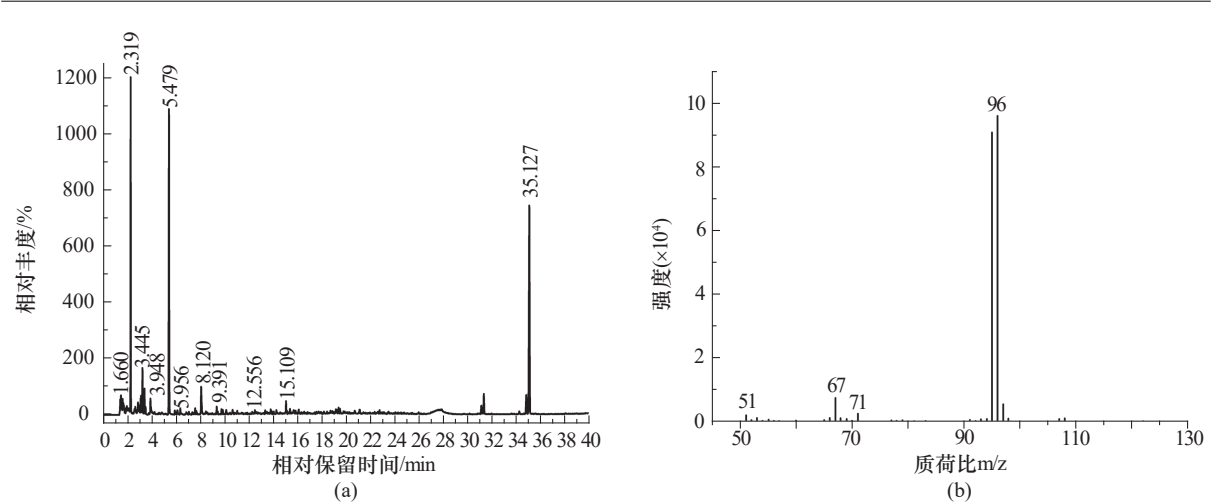


图8 NSMEW71S的Py-GC/MS谱图 (a) 和呋喃甲醛的质谱图 (b)

固，永不隳坏，名曰三合土。”^{〔33, 34〕} 此处制作地仗灰浆材料时加入糯米汁以加强地仗强度、韧性和防渗等性能。聚醋酸乙烯酯和多糖类物质的发现也说明Py-GC/MS的分析结果可以完善红外光谱的分析结果，并进一步补充保护修复材料的成分信息，Py-GC/MS技术需要的样品量极少，检测结果给出指纹特征峰，且一次进样能实现多种成分同时鉴定，是一种适合墓葬壁画保护修复材料分析的高效、快速的方法。

表5 NSMEW71S样品Py-GC/MS分析的特征热解产物

序号	相对保留时间/min	质荷比	化合物英文名称	化合物中文名称	分子式	峰面积/%
苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物						
1	2.319	100	Methyl methacrylate	甲基丙烯酸甲酯	C ₅ H ₈ O ₂	19.37
2	5.479	104	Styrene	苯乙烯	C ₈ H ₈	29.46
3	8.120	94	Phenol	苯酚	C ₆ H ₆ O	3.54
4	10.185	108	Phenol, 3-methyl-	3-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	0.05
聚醋酸乙烯酯 (PVAc)						
5	1.660	60	Acetic acid	醋酸	C ₂ H ₄ O ₂	0.09
6	2.921	92	Toluene	甲苯	C ₇ H ₈	1.76
7	3.284	112	3-Heptene, 3-methyl-	3-甲基-3-庚烯	C ₈ H ₁₆	4.39
8	3.455	112	4-Octene	4-辛烯	C ₈ H ₁₆	1.72
9	5.479	104	Styrene	苯乙烯	C ₈ H ₈	29.46
10	12.556	130	1H-Indene, 3-methyl-	甲基-1H-茚	C ₁₀ H ₁₀	0.04
11	13.859	144	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	1,2-二氢-3-甲基萘	C ₁₁ H ₁₂	0.04
12	15.109	144	1H-Indene, 1,1-methyl-	1,1-二甲基-1H-茚	C ₁₁ H ₁₂	1.01
13	35.127	242	Chrysene, 4-methyl-	4-甲基屈	C ₁₉ H ₁₄	30.4
多糖类物质						
14	3.948	96	Furfural	呋喃甲醛	C ₅ H ₄ O ₂	2.29
15	5.956	96	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	2-甲基环戊酮	C ₆ H ₈ O	0.05

续表						
序号	相对保留时间/min	质荷比	化合物英文名称	化合物中文名称	分子式	峰面积/%
16	6.164	84	2 (5H)-Furanone	2 (5H) -呋喃酮	C ₄ H ₄ O ₂	0.07
17	6.402	98	1,2-Cyclopentanedione	1,2-环戊二酮	C ₅ H ₆ O ₂	0.09
18	7.622	110	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5-甲基-2-呋喃甲醛	C ₆ H ₆ O ₂	0.05
19	7.715	96	2,4-Dimethylfuran	2,4-二甲基呋喃	C ₆ H ₈ O	0.05
20	9.391	112	1,2-Cyclopentanedione	3-甲基-1,2-环戊二酮	C ₆ H ₈ O ₂	0.07

表6为保护修复材料样品红外光谱和Py-GC/MS的分析结果，从表中可以看出NQBNW23S和NSFCWW64S样品中并未检测到保护修复材料，其余样品中均检测到苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，在NQBNW20S和NSMEW71S样品中还检测到少量PVAc，且从图8和表5的峰面积百分比可以看出样品NSMEW71S中PVAc的含量较低。这可能是由于此处进行壁画修复时PVAc比苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物使用的时间较早，受光照、温湿度等环境因素和共存颜料的影响发生老化降解，也可能是共聚物比单一聚合物的物理化学性质更加稳定。这些实验结果可以为后续保护修复材料的使用效果评价和不同材料老化降解机理研究提供基础。

表6 壁画保护修复材料样品分析结果

样品编号	红外光谱	Py-GC/MS
NQBNW20S	—	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、PVAc（少）
NQBNW21S	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物
NQBNW22S	—	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物
NQBNW23S	—	—
NSFCWW64S	—	多糖类物质
NSMEW71S	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯共聚物、PVAc（少），多糖类物质

结 语

本研究主要使用热裂解-气质联用技术分别对南唐二陵壁画地仗、灰浆中的有机胶结材料和壁画表面历史保护修复材料进行成分分析，并结合显微红外光谱和酶联免疫吸附测定验证了热裂解-气质联用分析结果的准确性，为墓葬壁画有机材料的分析提供了方法借鉴。

实验结果表明，南唐二陵壁画地仗和灰浆中均使用蛋清作为黏合剂，壁画表面保护修复材料中存在苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和聚醋酸乙烯酯。在对墓葬壁画样品进行分析的过程中，均发现有机材料老化降解现象以及与其他有机材料共存的现象，因此，在潮湿墓葬环境中有机材料老化降解机理、老化产物的分析、共存有机材料分析条件的前端优化等均有待于进一步分析研究。

参 考 文 献

[1] Alison M. Materials for conversation: organic consolidants, adhesives and coatings [J]. Studies in Conversation. 2013, 58 (1): 58-59.

[2] Valentina P, Manfred S. Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399 (9): 2961-2976.

- [3] Valentina P, Wei S Y, Schreiner M. Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 949-961.
- [4] Capitelli F, Learner T. Proceedings of the 13th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation, vol. 1 [R], London: James & James, 2002.
- [5] 李佳珉. 莫高窟壁画病害和已用典型保护材料的调查研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [6] 李玉虎. 南唐二陵濒危彩画抢救修复报告 [M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [7] 汪娟丽. 古代壁画、文物彩绘原貌修复与加固关键技术研究 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2012.
- [8] Weng X, Ma M Z, Zhang B J. Detection of early Chinese organic-inorganic composite lime surface from the Lushanmao site, 4300 years ago [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2021, 52: 128-133.
- [9] 凌雪, 吴萌蕾, 廖原, 等. 文物研究与保护中的无损分析技术 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38 (7): 2026-2031.
- [10] 蒋建荣, 尚玉平, 胡兴军, 等. 新疆洛浦县比孜里墓地出土彩棺的科学研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40 (7): 2096-2300.
- [11] Cartechini L, Vagnini M, Palmieri M, et al. Immunodetection of proteins in ancient paint media [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43 (6): 867-876.
- [12] Chen E, Zhang B J, Zhao F, et al. Pigments and binding media of polychrome relics from the central hall of Longju temple in Sichuan, China [J]. *Heritage Science*, 2019, 7 (1): 45-53.
- [13] Hao X Y, Schilling M R, Wang X, et al. Use of THM-PY-GC/MS technique to characterize complex, multilayered Chinese lacquer [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 140: 339-348.
- [14] Shedrinsky A M, Wampler T P, Indictor N, et al. Application of analytical pyrolysis to problems in art and archaeology: A review [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1989, 15: 393-412.
- [15] Sibilla O, Federica P, Ilaria B. Analytical pyrolysis of proteins in samples from artistic and archaeological objects [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 124: 643-657.
- [16] Park J, Sun M L, Mun S W, et al. Analysis of binding media in dancheong sample from Unhangak Hall of Hwaryeongjeon Shrine, Suwon [J]. *Journal of Conservation Science*, 2021, 37 (3): 245-254.
- [17] Helwig K, Monaghan M, Poulin J, et al. Rita Letendre's Oil Paintings from the 1960s: The Effect of Artist's Materials on Degradation Phenomena [J]. *Studies in Conservation*, 2021, 66 (2): 64-78.
- [18] 王娜, 谷岸, 屈雅洁, 等. 文物中多糖类胶结材料的热裂解-气相色谱/质谱识别 [J]. *色谱*, 2022, 40 (8): 753-762.
- [19] Wang Q, Chen Y, Tamburini D. Was Lacquer the Key Ingredient for Luxurious Jinyin Pingtuo Products in the Tang Dynasty of China (AD 618-907)? [J]. *Archaeometry*, 2020, 62 (3): 646-659.
- [20] Fu Y C, Chen Z F, Zhou S L, et al. Comparative study of the materials and lacquering techniques of the lacquer objects from Warring States Period China [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2020, 144: 105060-105069.
- [21] 赵金丽, 苏伯民, 于宗仁, 等. 南唐二陵壁画历史保护修复材料的分析 [J]. *文物保护与考古科学*, 2022, 34 (3): 108-114.
- [22] 王旭东, 陈港泉, 樊再轩, 等. WW/T 0006-2007古代壁画现状调查规范 [S], 2008.
- [23] Chiavari G, Galletti G C, Lanterna G, et al. The potential of pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry in the recognition of ancient painting media [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 1993, 24 (3): 227-242.
- [24] Chiavari G, Galletti G C. Pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry of amino acids [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1992, 24 (2): 123-137.
- [25] Chiantore O, Riedo C, Scalarone D. Gas chromatography-mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 284 (1-3): 35-41.
- [26] 张秉坚, 方世强, 李佳佳, 等. 中国传统复合灰浆 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2020.
- [27] 李颖, 冯自立, 白瑜, 等. 蛋清溶菌酶的改造及其抑菌活性 [J]. *畜牧兽医学报*, 2021, 52 (4): 1094-1102.
- [28] 张永强, 赫文秀, 索全伶, 等. 甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物的表征 [J]. *包头钢铁学院学报*. 2006, 25 (3): 252-

256.

- [29] Scalarone D, Chiantore O . Py-GC/MS of Natural and Synthetic Resins [M]. Italy: Wiley, Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology, 2009.
- [30] Wei S, Pintus V, Schreiner M . Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py-GC/MS [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 97: 158-163.
- [31] Osete-Cortina L, Doménech-Carbó M T. Characterization of acrylic resins used for restoration of artworks by pyrolysis-silylation-gas chromatography/mass spectrometry with hexamethyldisilazane [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1127 (1-2): 228-236.
- [32] Chiantore O, Riedo C, Scalarone D . Gas chromatography-mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2009, 284 (1/3): 35-41.
- [33] (明)宋应星. 天工开物 [M] . 北京: 商务印书馆, 1958: 197.
- [34] 杨富巍, 张秉坚, 潘昌初, 等. 以糯米灰浆为代表的传统灰浆——中国古代的重大发明之一 [J] . 中国科学E辑: 技术科学, 2009, 39 (1): 1-7.