

漆器文物中有机材料的热裂解-气相色谱/质谱 定性识别与研究

王 娜 谷 岸 闵俊嵘 张 彤 雷 勇
(故宫博物院, 北京, 100009)

摘要 漆器文物有机原材料的准确识别是对其进行研究及保护的基础。基于热裂解-气相色谱/质谱技术,对故宫博物院旧藏漆器文物样品进行分析,确定清代黑漆描金交椅漆灰胶结材料为熟桐油、中国大漆,此外,漆灰中还有胆汁;清代黑漆描金椅漆灰胶结材料为熟桐油、动物血料;清代剔红宝座红色雕漆所用原材料为中国大漆、熟桐油,雕漆表面可能用蜂蜡作为封护材料。文物样品研究结果表明,热裂解-气相色谱/质谱技术可实现漆器中各类有机原材料的综合识别,研究结果与历史记载传统工艺相符,可应用于漆器文物的工艺研究,以及文物修复、保护方案的制定。

关键词 漆器有机材料 热裂解-气相色谱/质谱联用 定性识别

引 言

漆器是以木、竹、皮、金属等为材料,经髹饰大漆而成的器物,兼具实用功能和欣赏价值。中国是世界上最早认识大漆特性,并将其用作器物涂层及美化装饰的国家。早在八千多年前的跨湖桥遗址中,考古工作者就发现有漆弓,自此以后经过数千年的继承与发展,漆器已经成为极具中国特色,且在我国古代工艺美术中具有高度成就的一类文化遗产。

文物原始材料的准确辨别是对其进行工艺复原、科学保护的基础。特别是文物所用有机材料多来源于天然产物,原始组成复杂,且在光照、温湿度变化等的长期作用下的老化,会进一步增加其辨别难度,因此有机材料的识别一直是文物工作者关注的重点及难点问题。

漆器一般由竹、木等胎体、漆灰以及表面髹漆层构成。髹漆层的主要有机原材料是大漆,为了调节大漆的理化特性及获取不同色泽的色漆,往往需要给大漆原液里面添加桐油等材料;此外,漆灰一般是由砖灰、骨灰等无机材料与干性油、蛋白质等天然胶结材调和而成,而漆器表层,如雕漆等器物,有时会打蜡以达到养护及增强表面光泽度的目的。因此,对于漆器有机原材料的识别需建立一套能兼顾各类材料的系统性方法。

大漆膜具有极佳的耐腐蚀、耐候性,没有任何溶剂能将漆膜溶解或水解,因此分析漆膜目前最有效的技术是热裂解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)联用技术。Py-GC/MS技术的工作原理是将样品

在热裂解仪中瞬间裂解,随即裂解组分进入气相色谱被充分分离,并被质谱所检测,最终可根据裂解产物还原样品原始组分信息。Py-GC/MS兼具GC/MS技术高灵敏度的特点,可分析微量样品,在各类有机材料检测方面应用非常广泛,大漆^[1, 2]、干性油^[3]、动物胶^[4]、多糖^[5],以及蜡类^[6]等多类材料均可通过Py-GC/MS方法进行定性分析,因此特别适合漆器文物中各类有机材料的综合检测。

本课题组基于Py-GC/MS技术已建立了中国漆器常用有机材料定性分析方法^[7-10],在此基础上本研究分析了故宫旧藏黑漆描金交椅、黑漆描金椅、剔红宝座等漆器文物所用有机材料,实验结果与历史文献记载相吻合,验证了所建立方法的可行性。

1 实验样品和方法

1.1 Py-GC/MS仪器与分析参数

日本Frontier公司EGA-PY3030D型热裂解仪,结合美国Agilent公司7890B/5977A型气相色谱/质谱联用仪,HP-5ms毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm),四极杆质谱仪,电子轰击源,电离源能量为70eV;采取在线衍生化技术,将约1mg样品与5μL衍生化试剂(10%四甲基氢氧化铵甲醇溶液,购于上海阿拉丁试剂公司)溶液放入不锈钢样品舟,然后直接送入热裂解仪石英裂解管,样品衍生化反应可在裂解反应进行的同时完成。裂解温度500℃,裂解时间12s。热裂解仪与气相色谱接口温度300℃。色谱分析采用分流进样,分流比50:1,载气为氦气,流速1.0ml/min。GC进样口温度300℃;色谱柱初始温度50℃,保持2min,柱温以4℃/min的速度从50℃升到300℃,保持15.5min。质谱离子源温度230℃,四级杆温度150℃,采取全扫描模式,扫描范围为29~550m/z,质谱识别数据库NIST libraries。

1.2 剖面样品制备及光学显微镜观察

将丙烯酸树脂(Technovit 2000LC)倒入1cm×1cm×1cm硅胶模具约1/3高处,放入紫外光固化机固化约20min,然后将包含完整层次结构的漆器样品放置在模具中已固化的树脂表面,再次倒入丙烯酸树脂至模具2/3高处并用紫外光固化约20min,最后加入固化剂再紫外固化10min;待树脂固化完全后,在自动抛光机上用320目砂纸粗磨出样品剖面,然后依次在1500、2400、4000、6000、8000、12000目细磨砂布上以八字形研磨,直至打磨出镜面效果。抛光过程中不用水或其他任何溶液,以免样品中有机组分溶解、流失。

剖面样品制备完成后在底部粘上橡皮泥放置于载玻片上,并用压平器压平,然后在Leica 4000M反射偏光显微镜下观察其层次结构。

1.3 文物样品信息

为识别故宫博物院旧藏清代黑漆描金交椅[图1(a)]、黑漆描金椅[图1(b)]漆灰所用胶结材料,识别故宫博物院旧藏清代剔红宝座[图1(c)]雕漆层所用有机原材料,也为了评价所建立大漆^[7]、干性油^[8]、动物胶^[9]、蜡类^[10]材料Py-GC/MS分析方法在实际文物分析检测工作中的有效性,研究通过Py-GC/MS技术对相关文物样品进行有机原材料的综合分析。

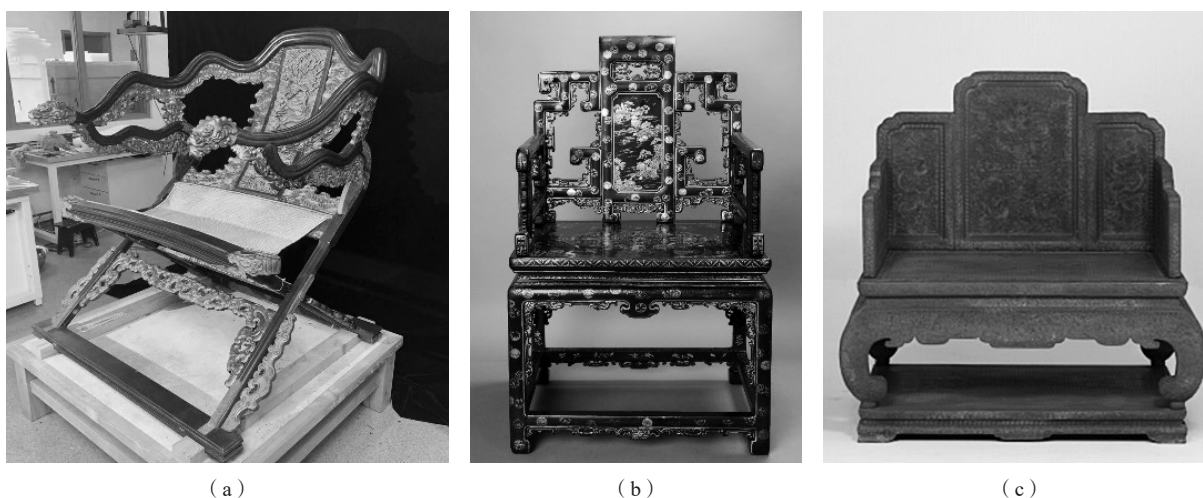


图1 故宫博物院清代旧藏
(a) 黑漆描金交椅; (b) 黑漆描金椅; (c) 剔红宝座

2 结果与讨论

2.1 黑漆描金交椅漆灰分析

图2所示为故宫博物院旧藏清代黑漆描金交椅样品剖面照片,从图中可看出样品主要包含漆灰层及两侧漆层。漆灰层约1mm,呈棕黑色。

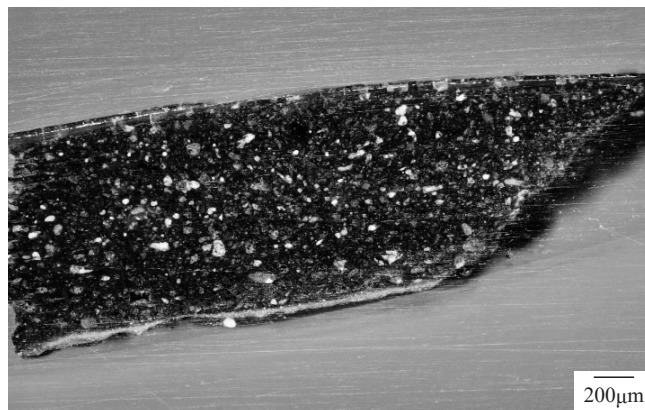


图2 故宫博物院旧藏清代黑漆描金交椅样品剖面照片

采用Py-GC/MS技术对描金交椅漆灰进行有机原材料的识别,分析结果如图3所示,色谱峰识别结果列于表1。在漆灰中检测到一系列干性油与大漆的特征裂解产物,特别是苯衍生物(保留时间 $RT=42.73\text{min}$)^[8]与中国大漆漆酚(保留时间 $RT=50.41\text{min}$ 、 50.82min)^[1]的检出,确证样品中含有熟桐油与中国大漆。此外,在样品中还检测到3-乙酰氧基-5-脱氧胆烯酸甲酯($RT=58.04\text{min}$)、7 α -羟基-3 α -甲氧基-5 β -脱氧胆酸甲酯($RT=59.05\text{min}$)、(3 α , 7 α)-3, 7-双乙酰氧基-脱氧胆酸甲酯($RT=61.74\text{min}$)、3 α -羟基-9(11)-胆烯酸甲酯($RT=62.39\text{min}$)等组分,应为胆汁裂解组分。

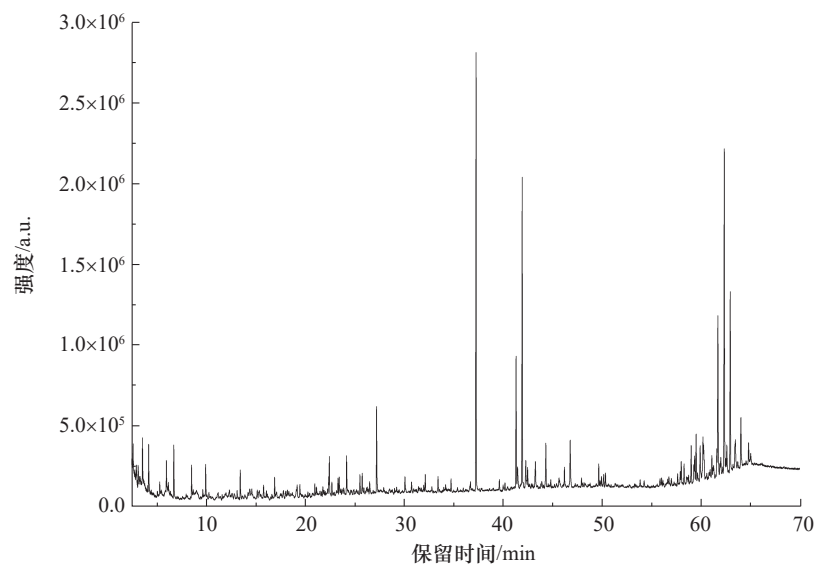


图3 故宫博物院旧藏清代黑漆描金交椅漆灰Py-GC/MS分析结果

表1 故宫博物院旧藏清代黑漆描金交椅漆灰、黑漆描金椅漆灰、剔红宝座雕漆层

所用有机原材料Py-GC/MS分析结果

序号	保留时间/min	裂解组分	描金交椅	描金椅	剔红宝座	归属
1	5.57	1,3-二甲氧基-2-丙醇	√	√	√	熟桐油
2	6.28	1,2,3-三甲氧基-丙烷	√	√	√	熟桐油
3	6.46	2,3-二甲氧基-1-丙醇	√	√	√	熟桐油
4	6.80	2-己烯酸甲酯	—	—	√	熟桐油
5	7.06	己酸甲酯	√	√	√	熟桐油
6	7.76	1-甲基-2-吡咯烷酮	—	√	—	蛋白质
7	10.02	6-庚烯酸甲酯	√	√	√	熟桐油
8	10.40	庚酸甲酯	√	—	√	熟桐油
9	10.63	丁二酸二甲酯	√	√	—	熟桐油
10	10.88	1-甲基-L-脯氨酸甲酯	—	√	—	蛋白质
11	11.46	丁基苯	√	—	√	中国大漆
12	11.61	2-甲基-苯酚	√	—	—	中国大漆
13	12.56	1-甲基-2,5-吡咯烷二酮	—	√	—	蛋白质
14	12.65	2-甲氧基-苯酚	√	—	—	中国大漆
15	12.74	十一碳烯	—	—	√	中国大漆
16	13.04	十一烷	—	—	√	中国大漆
17	13.30	2,5-二甲基-苯酚	√	—	—	中国大漆
18	13.74	1-甲基吡咯-2-羧酸甲酯	—	√	—	蛋白质
19	13.83	辛酸甲酯	√	√	√	熟桐油
20	14.28	戊二酸二甲酯	√	√	—	熟桐油
21	14.84	3,4-二甲基-苯酚	√	—	—	中国大漆

续表						
序号	保留时间/min	裂解组分	描金交椅	描金椅	剔红宝座	归属
22	15.00	戊基苯	√	—	—	中国大漆
23	16.25	1-十二烯	√	—	—	中国大漆
24	16.53	十二烷	√	—	√	中国大漆
25	17.08	3,5,5-三甲基-2,4-咪唑烷二酮	—	√	—	蛋白质
26	17.10	8-壬烯酸甲酯	√	√	√	熟桐油
27	17.32	壬酸甲酯	√	—	√	熟桐油
28	17.83	苯丙腈	—	√	—	蛋白质
29	17.99	己二酸二甲酯	√	√	—	熟桐油
30	18.26	4-己烯基-苯	√	—	—	中国大漆
31	18.52	己基-苯	√	—	—	中国大漆
32	18.79	1-甲基-1H-吡啶	—	√	—	蛋白质
33	19.66	1-十三烯	√	—	√	中国大漆
34	19.94	十三烷	√	—	√	中国大漆
35	20.74	癸酸甲酯	√	—	√	熟桐油
36	20.83	1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2（1H）-嘧啶酮	—	√	—	蛋白质
37	21.15	N-甲基-2-吡咯烷酮-5-羧酸甲酯	—	√	—	蛋白质
38	21.37	庚二酸二甲酯	√	√	√	熟桐油
39	21.94	1,3-二甲基-1H-吡啶	—	√	—	蛋白质
40	21.96	庚基-苯	√	—	√	中国大漆
41	22.91	1-十四烯	√	—	√	中国大漆
42	23.16	十四烷	√	—	√	中国大漆
43	23.99	N-甲酯基-d-脯氨酸戊酯	—	√	—	蛋白质
44	24.60	辛二酸二甲酯	√	√	√	熟桐油
45	24.88	二氢-1,3,5-三甲基-2,4（1H，3H）-嘧啶酮	—	√	—	蛋白质
46	26.02	1-十五烯	√	—	√	中国大漆
47	26.24	十五烷	√	—	√	中国大漆
48	26.92	十二酸甲酯	—	√	—	熟桐油
49	27.67	壬二酸二甲酯	√	√	√	熟桐油
50	28.53	1-甲基-5-氧代-L-脯氨酸甲酯	—	√	—	蛋白质
51	29.52	1,2-二甲氧基-3-己烯基苯	√	—	√	中国大漆
52	29.72	1,2-二甲氧基-3-己基苯	√	—	√	中国大漆
53	30.49	癸二酸二甲酯	√	√	√	熟桐油
54	32.05	1,1'-亚甲基双哌啶	—	√	—	蛋白质
55	32.22	1,2-二甲氧基-3-庚烯基苯	√	—	—	中国大漆
56	32.47	1,2-二甲氧基-3-庚烯基苯	√	—	—	中国大漆
57	32.55	十四酸甲酯	√	√	√	熟桐油
58	33.21	十一烷二酸二甲酯	√	√	√	熟桐油

续表						
序号	保留时间/min	裂解组分	描金交椅	描金椅	剔红宝座	归属
59	35.10	1,2-二甲氧基-3-辛基苯	√	—	√	中国大漆
60	35.17	十五酸甲酯	√	√	√	熟桐油
61	35.80	十二烷二酸二甲酯	—	√	√	熟桐油
62	37.68	十六酸甲酯	√	√	√	熟桐油/蜂蜡
63	38.33	十三烷二酸二甲酯	—	√	√	熟桐油
64	40.05	十七酸甲酯	√	—	√	熟桐油
65	40.37	1,2-二甲氧基-3-壬基苯	—	—	√	中国大漆
66	41.73	9-十八碳烯酸甲酯	√	√	√	熟桐油
67	42.35	十八酸甲酯	√	√	√	熟桐油/蜂蜡
68	42.73	苯衍生物	√	√	√	熟桐油
69	43.72	9,12-十八碳二烯酸甲酯	√	—	√	熟桐油
70	46.63	二十酸甲酯	√	√	√	熟桐油
71	50.41	1,2-二甲氧基-3-十五烯基苯	√	—	√	中国大漆
72	50.58	二十二碳酸甲酯	√	√	√	熟桐油
73	50.82	1,2-二甲氧基-3-十五烷基苯	—	—	√	中国大漆
74	51.84	二十二烷醇	√	—	√	蜂蜡
75	52.50	二十四烷醇	—	—	√	蜂蜡
76	54.32	二十四碳酸甲酯	—	—	√	蜂蜡
77	56.05	二十六烷醇	—	—	√	蜂蜡
78	57.17	二十九碳烷	—	—	√	蜂蜡
79	57.76	二十六碳酸甲酯	—	—	√	蜂蜡
80	58.04	3-乙酰氧基-5-脱氧胆烯酸甲酯	√	—	—	胆汁
81	58.83	三十碳烷	—	—	√	蜂蜡
82	59.05	7.α.-羟基-3.α.-甲氧基-5.β.-脱氧胆酸甲酯	√	—	—	胆汁
83	59.36	二十八烷醇	—	—	√	蜂蜡
84	59.72	3β-3-甲氧基-胆甾-5-烯	—	√	—	蛋白质
85	60.42	三十一碳烷	—	—	√	蜂蜡
86	60.97	二十八碳酸甲酯	—	—	√	蜂蜡
87	61.74	(3.α.,7.α.)-3,7-双乙酰氧基-脱氧胆酸甲酯	√	—	—	胆汁
88	61.95	三十二碳烷	—	—	√	蜂蜡
89	62.39	3.α.-羟基-9(11)-胆烯酸甲酯	√	—	—	胆汁
90	62.44	三十烷醇	—	—	√	蜂蜡
91	63.43	三十三碳烷	—	—	√	蜂蜡
92	63.98	三十碳酸甲酯	—	—	√	蜂蜡
93	67.16	三十二碳酸甲酯	—	—	√	蜂蜡

熟桐油是中国古代建筑、家具的地仗、灰胎制作过程中最常用的胶结材料，除提供黏接性能外，桐油能够增强灰层的防水、防潮性能，此外，桐油还具有一定的毒性，用于古建筑或家具上能够

防止虫蚁的侵蚀^[11]；大漆除作为涂层材料髹饰器物外，大漆原液在干燥前也有很好的黏附性，可用作胶结材料，如重庆大足石刻千手观音^[12]、四川新津观音寺泥塑^[13]都用大漆作为贴金材料；据王世襄《髹饰录解说》记载，胆汁也可用于漆器的制作，但一般用于稀释漆液，使漆不黏滞，髹涂时无刷痕^[14]，但是尚未见到有关在漆器漆灰中使用胆汁的报道。

黑漆描金交椅漆灰中熟桐油、中国大漆应是漆灰胶结材料，而胆汁的使用有可能是调节漆灰软硬度，也有可能是大漆的稀释剂。

2.2 黑漆描金椅漆灰分析

黑漆描金椅漆灰样品Py-GC/MS分析结果见图4，色谱峰识别结果列于表1。在漆灰中检测到一系列干性油与含氮材料的特征裂解产物。苯衍生物（保留时间RT=42.73min）的检出确证样品中含有熟桐油^[8]；样品中所检测到的含氮材料均为蛋白质类材料特征裂解产物，特别是1-甲基-1H-吡啶（保留时间RT=18.79min）、1,3-二甲基-1H-吡啶（保留时间RT=21.94min），以及胆固醇类组分3β-3-甲氧基-胆甾-5-烯（保留时间RT=59.72min）的检出，表明其来源于动物血料^[9]。

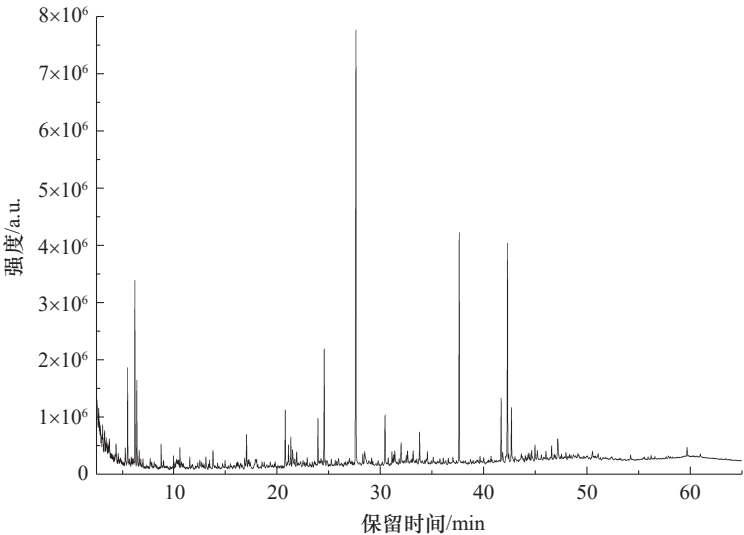


图4 故宫博物院旧藏清代黑漆描金椅漆灰Py-GC/MS分析结果

除熟桐油外，动物血料也是中国古代建筑、家具地仗或灰层制作常用胶结材料，其中最常用的是猪血^[11]。动物血料具有耐水、耐酸碱、耐油等特点，且血料与桐油混合使用还能调节地仗或灰层的柔韧性及抗龟裂性^[15]。

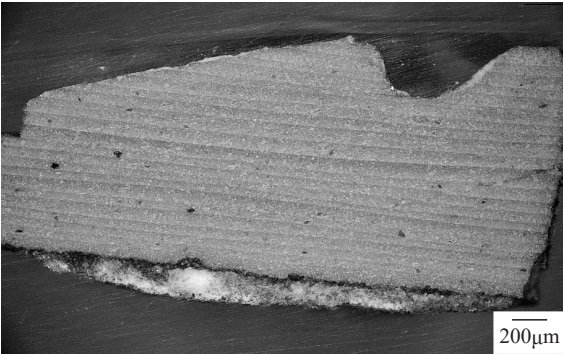


图5 剔红宝座红色雕漆残块样品剖面照片

2.3 剔红宝座分析

剔红宝座红色雕漆残块样品剖面照片见图5，残块剖面明显可见髹漆层次及雕刻痕迹，经统计，红色雕漆共有23层，但其层厚不均匀。

残块样品红色雕漆层Py-GC/MS分析结果见

图6, 色谱峰识别结果列于表1。在雕漆层中检测到系列大漆、干性油的特征裂解产物, 其中苯衍生物 (保留时间RT=42.73min)^[8] 与中国大漆漆酚 (保留时间RT=50.41min、50.82min)^[1] 的检出, 确证样品中含有熟桐油与中国大漆。此外, 还检测到碳原子数为22 (保留时间RT=51.84min)、24 (保留时间RT=52.5min)、26 (保留时间RT=56.05min)、28 (保留时间RT=59.36min)、30 (保留时间RT=62.44min) 长链脂肪醇, 碳原子数为24 (保留时间RT=54.32min)、26 (保留时间RT=57.76min)、28 (保留时间RT=60.97min)、30 (保留时间RT=63.98min)、32 (保留时间RT=67.16min) 长链脂肪酸, 以及碳原子数为29~33 (保留时间RT=57.17min、58.83min、60.42min、61.95min、63.43min) 的直链烷烃, 均为蜂蜡的特征裂解产物^[10]。

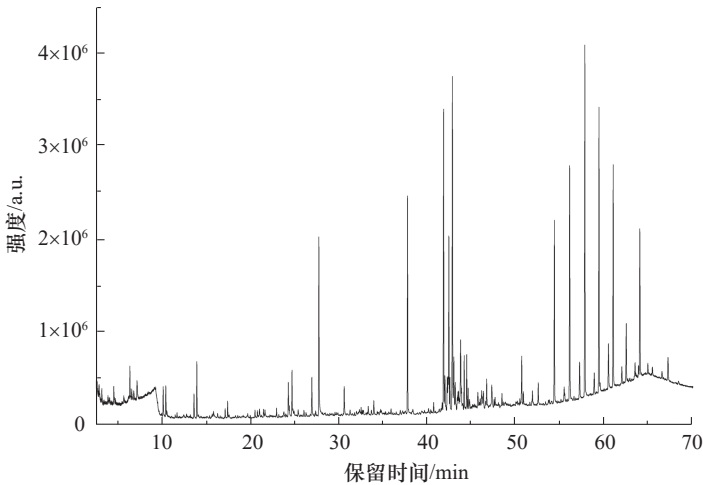


图6 故宫博物院旧藏清代剔红宝座红色雕漆残块样品Py-GC/MS分析结果

雕漆是中国独有的髹漆工艺, 其基本做法是在胎骨上髹涂数十遍, 甚至上百遍漆层以达到所需漆层厚度, 待其干燥后再用雕刀刻出纹饰。根据漆层颜色的不同, 雕漆可分为剔红、剔黄、剔绿、剔黑以及剔犀、剔彩等, 即红色、黄色、绿色、黑色以及多彩雕漆。

大漆干燥速度快, 纯的漆膜硬度高、难以雕刻, 因此雕漆的制作通常在大漆中加入干性油, 熟桐油是明清时期雕漆制作最常用的干性油。干性油不但可以调节漆膜干燥速度, 给漆工提供充足的施工时间, 而且能调节漆膜软硬度, 便于漆工雕琢; 此外, 漆膜干燥后呈棕色至深棕色, 而干性油干燥后会形成半透明浅色油膜, 因此干性油的加入还可以提亮漆膜的色泽, 使朱砂、雌黄等矿物颜料的呈色性更好。

在剔红宝座雕漆样品中检测出的蜂蜡可能是雕漆表面的封护材料。蜂蜡有防潮、耐腐蚀的特性, 且在器物表面打磨后有一定光泽度, 常用作木质家具表面的封护处理^[16]。

结 语

基于Py-GC/MS技术, 研究确定故宫旧藏清代黑漆描金交椅漆灰所用胶结材料为熟桐油、中国大漆, 此外, 漆灰中还有胆汁, 可能用来调节漆灰软硬度, 或作为大漆稀释剂; 确定故宫旧藏清代黑漆描金椅漆灰所用胶结材料为熟桐油、动物血料; 确定故宫旧藏清代剔红宝座红色雕漆所用原材料为中国大漆、熟桐油, 且雕漆表面可能用蜂蜡作为封护材料。漆器文物分析结果表明, Py-GC/

MS技术能够对漆器文物所用大漆、干性油、蛋白质、蜡等天然有机高分子材料,以及其他添加剂进行准确辨别,适用于漆器文物中各类有机原材料的综合分析及识别。

参 考 文 献

- [1] Schilling M R, Heginbotham A, Keulen H V, et al. Beyond the basics: A systematic approach for comprehensive analysis of organic materials in Asian lacquers [J]. *Studies in Conservation*, 2016, 61 (S3): 3-27.
- [2] Szczepanowska H, Ploeger R. The chemical analysis of Southeast Asian lacquers collected from forests and workshops in Vietnam, Cambodia, and Myanmar [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2019, 40: 215-225.
- [3] Zhou Z B, Shen L, Li C L, et al. Investigation of gilding materials and techniques in wall paintings of Kizil Grottoes [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 154: 104548.
- [4] Fabbri D, Adamiano A, Falini G, et al. Analytical pyrolysis of dipeptides containing proline and amino acids with polar side chains. Novel 2,5-diketopiperazine markers in the pyrolysates of proteins [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 95: 145-155.
- [5] Becerra V, Odermatt J, Nopens M. Identification and classification of glucose-based polysaccharides by applying Py-GC/MS and SIMCA [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 103: 42-51.
- [6] Katarína Č, Katarína V, Aleš H, et al. Study of the degradation of beeswax taken from a real artefact [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2019. 37: 103-112.
- [7] Wang N, Liu J, He L, et al. Characterization of Chinese Lacquer in Historical Artwork by On-Line Methylation Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47 (13/15): 2488-2507.
- [8] Wang N, He L, Zhao X, et al. Comparative analysis of eastern and western drying-oil binding media used in polychromic artworks by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry under the influence of pigments [J]. *Microchemical Journal*, 2015, 123: 201-210.
- [9] 王娜, 谷岸, 闵俊嵘, 等. 文物中常用蛋白质类胶结材料的热裂解-气相色谱/质谱识别 [J]. *分析化学*, 2020, 48 (1): 90-96.
- [10] 王娜, 谷岸, 刘恺, 等. 文物中蜡类材料的热裂解-气相色谱/质谱识别 [J]. *文物保护与考古科学*, 2020, 32 (6): 71-77.
- [11] 朱华俊. 传统建筑表层材料及其工艺初探——以山西为例 [D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
- [12] 胡东波, 薛铁宁, 王金华, 等. 重庆大足宝顶山千手观音的贴金材料分析研究 [J]. *文物保护与考古科学*, 2008, 20 (3): 44-51.
- [13] 周萍, 方萍, 刘东博, 等. 大漆在四川新津观音寺泥塑保护修复中的应用 [J]. *文物保护与考古科学*, 2011, 23 (1): 84-88.
- [14] 王世襄. 髹饰录解说 [M]. 北京: 生活·读书·新知三联书店, 2013.
- [15] 胡道道, 李玉虎, 李娟, 等. 古代建筑油饰彩绘传统工艺的科学化研究 [J]. *文博*, 2009 (6): 435-450.
- [16] 牛晓霆, 王逢瑚, 佟达. 影响仿明清硬木家具烫蜡质量的因素 [J]. *林产工业*, 2011, 38 (2): 46-49.