

基于气相色谱质谱技术的纸张耐久性评价新方法

丁 莉 杨 琴 刘剑辉 李 郑

(中国国家博物馆, 北京, 100006)

摘要 本文采用在线加速老化平台, 对中国传统手工纸及两种机制纸新闻纸和Whatman No.1滤纸进行人工加速老化。采用固相微萃取气相色谱质谱技术测定其在老化过程中释放的酸、醛、酮、醇、呋喃衍生物、苯系物等47种易挥发性有机化合物的变化趋势。选取糠醛作为纸张的老化标志物, 利用顶空气相色谱质谱技术对纸张热老化降解过程中糠醛释放的动力学行为进行研究, 测定纸张在不同热老化温度下的糠醛释放速率及不同纸张的热老化活化能。实验结果表明, 该方法可在4小时内获得纸张热老化的动力学参数, 基于糠醛释放的动力学参数, 提出了纸张耐久性评价的新方法。将该方法应用于两件清代书画装裱纸的评估, 表明了该方法在实际工作中的可行性和实用性。

关键词 纸张 热老化 耐久性

引 言

纸张耐久性评价通常有两类方法。第一类以纸张现有的性能指标作为评价标准。例如: 国家标准GB/T 24422-2009、GB/T 18739-2008规定了档案纸耐久性和宣纸耐久性的评价标准, 包括纸张的撕裂度、耐折度、酸碱度、卡伯值、碱保留量、白度等指标^[1-4]。第二类以人工加速老化方法模拟自然老化情况, 通常在气候箱/恒温恒湿箱中, 结合多种物理性能(形态、结晶度、力学性能等)、化学性能(分子量、聚合度等), 通过老化后纸张性能保留率进行评价^[5, 6]。但是, 以上物理性质和化学性质的测量实验用量大, 很难应用于文化遗产中纸质品的评价。此外, 这些物理化学性质对纸张初期的降解并不敏感, 也导致人工加速老化的实验周期长, 例如GB/T 464-2008、GB/T 22894-2008规定的干热老化及湿热老化的最小老化单元为24h, 以及即将实施的GB/T 40278-2021光老化的老化时长120h^[7-9]。这些因素, 限制了传统纸张耐久性评价方法在文化遗产纸质品中的应用。

近年来, 气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS)广泛应用于检测纸张降解产生的挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)。由于其灵敏度高, 可检测纸张老化初期产生的挥发性有机化合物。在定性方面, 已筛查出纸张在降解过程释放酸、醛、酮、糠醛、香草醛、烷烃等化合物^[10-13]。这些化合物分别来源于纸张中不同组分的降解, 如糠醛和短链脂肪酸主要来源于纤维素和半纤维素的降解, 香草醛及愈创木酚等苯系物主要

来源于木质素的降解^[14, 15]。Matija Strlič等人将组学的概念应用于纸张老化降解的过程^[16]。采用有监督和无监督的多元数据分析方法，将挥发性降解产物与纸张的纤维聚合度和酸碱度关联，进一步阐释了挥发性有机化合物不仅能反应纸张降解的动态过程，也能够一定程度反映其宏观的物理化学性质。在定量研究方面，Agnès Lattuati-Derieux等人研究了木浆纸在人工老化过程中脂肪酸和糠醛的释放情况，并指出脂肪酸和糠醛的释放趋势是随着老化时间的增长而增加^[15, 17, 18]。脂肪醛则在纸张的降解过程中呈现先增长而后降低的趋势^[14]。基于以上研究背景，利用GC/MS技术对纸张老化降解产物释放的动力学进行研究具有潜在的可行性。一般而言，GC/MS检测手段适用于在开放空间或封闭小瓶中发生的纸张加速老化降解^[15, 17]。其中，封闭的小瓶提供了密闭空间用于积累VOCs，这模拟了纤维素材料自然老化的大多数情况，如书籍、档案资料或传统卷轴的堆积结构^[19-22]。另外，采用密封隔垫将挥发性降解产物保留在反应空间内，也使气体产物的半定量研究成为可能。

本文提出了一种基于气相色谱-质谱联用的在线纸张热老化评价系统。该系统将老化装置与气相色谱-质谱联用，实时监测密封小瓶中纸张的干热老化产物，评估其反应速率，并根据阿伦尼乌斯公式计算热降解活化能。本研究旨在建立快速、灵敏的纸张热老化评估体系，能够在数小时和毫克量级内获得纸样的热老化降解动力学参数。通过该系统对不同自然老化的历史纸张进行了考察，证明该系统提供了一种实用的纸张耐久性评价方法。

1 实验材料

本文研究的参考纸样和自然老化历史纸的基本信息见表1、表2。自然老化历史纸的取样部位详见图1。

表1 参考纸张基本信息

商品名	原料	分类	生产年份	产地	克重/(g/m ²)
高丽纸	桑皮	手工纸	2015	河北迁安	29.2
玉扣纸	竹	手工纸	2011	福建宁化	37.1
宣纸	青檀皮/沙田稻草	手工纸	2017	安徽泾县	23.8
新闻纸	木浆	机制纸	2000	—	46.0
Whatman No.1	棉纤维	机制纸	2020	—	88

表2 自然老化历史纸的基本信息

文物名称	藏品编号	年代	部位	纤维类别
江友渚等七挖书画轴	2001941	清	天头纸	竹、皮纤维
俞龄人物轴	2001966	清	诗堂纸	竹纤维

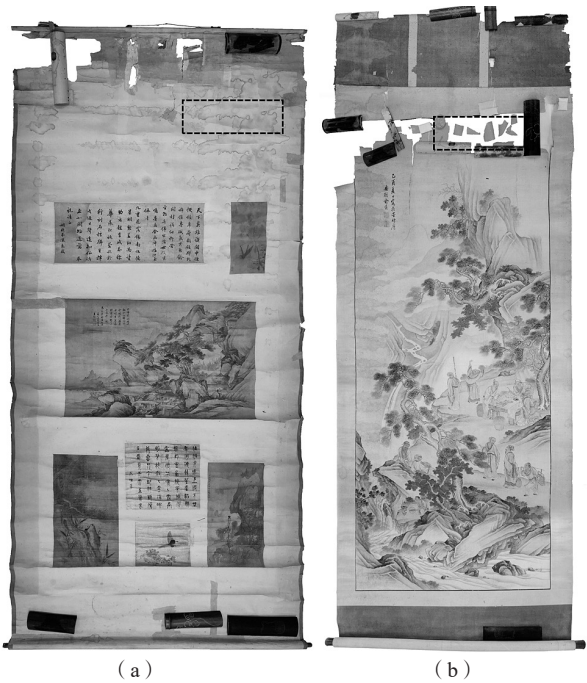


图1 自然老化历史纸的取样部位（虚线框标注）
(a) 江友渚等七挖书画轴；(b) 俞龄人物轴

2 在线老化系统开发

纸张在线热老化评价系统（智达inLab PAL3-RTC）由样品单元、采样单元、老化单元、机械手臂、检测单元组成。如图2所示。干热老化炉可支持室温至200℃的在线老化。样品盘可同时放置90位20ml顶空瓶，支持纸质样品在顶空瓶内的连续在线老化。检测单元配备了安捷伦7890A-5975C气相色谱质谱检测器，可以实现对老化反应顶空瓶内气相组分的实时、连续监测。采样单元配备了固相微萃取和顶空进样针两种采样模式。机械手臂可实现样品采集、进样、老化顶空瓶的移取等多个步骤。定制化老化程序的编写在Inlab solution中完成。图3为GC/MS在线老化监测程序运行示意图。红色段为老化时段，蓝色段为采样准备阶段，黄色段为气相色谱质谱分离检测阶段。干热老化炉内可放置3个平行样品进行老化，每经过一个老化阶段，采集一次气体数据。



图2 在线热老化系统

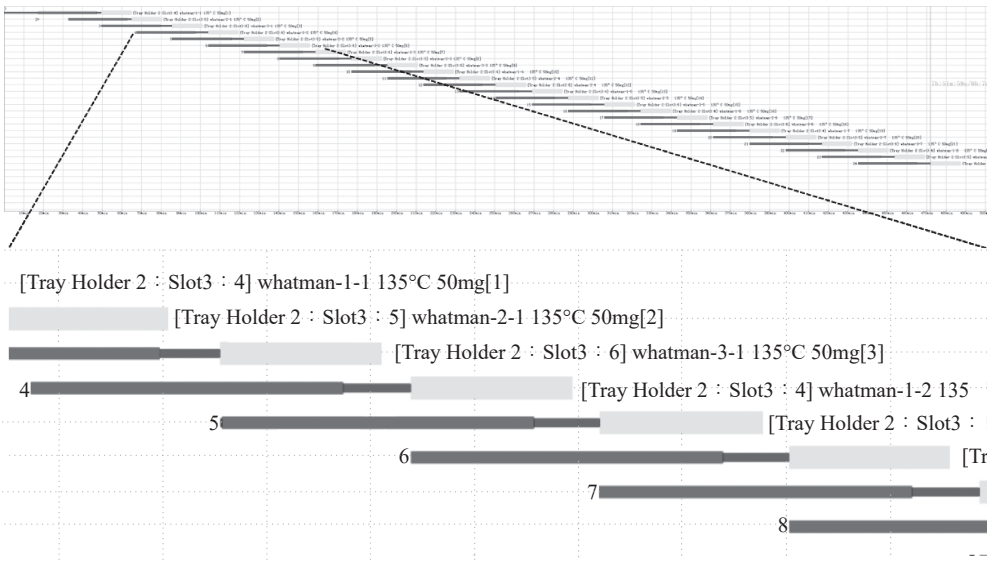


图3 GC/MS 在线老化监测程序运行示意图

表3 在线老化方案										
方案	老化阶段	未老化	1阶段	2阶段	3阶段	4阶段	5阶段	6阶段	7阶段	8阶段
方案一	老化时长/h	0	1	2	3	4	5	6	7	8
方案二	老化时长/h	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4

表4 在线老化—SPME-GC/MS监测			
参考纸	老化时长方案	老化温度/℃	纸张用量/mg
新闻纸	方案一	150	150
高丽纸	方案一	150	150
玉扣纸	方案一	150	150
宣纸	方案一	150	150

表5 在线老化—Head space-GC/MS监测			
参考纸	老化时长方案	老化温度/℃	纸张用量/mg
新闻纸	方案二	110, 120, 130, 140, 150	150
新闻纸	方案二	110, 120, 130, 140, 150	150
新闻纸	方案二	130, 135, 140, 145, 150	150
新闻纸	方案二	130, 135, 140, 145, 150	100
新闻纸	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50
高丽纸	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50
玉扣纸	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50
宣纸	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50
Whatman No.1	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50
江友渚等七挖书画轴	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50
俞龄人物轴	方案二	130, 135, 140, 145, 150	50

3 实 验 方 法

3.1 SPME-GC/MS

将150mg 参考纸置于20ml的顶空瓶中（设置3份平行样）。在三合一自动进样和前处理平台（广州智达）完成在线人工加速热老化，热老化槽的振摇速度：450rpm，热老化温度150℃，在线老化方案见表3和表4。在各老化阶段利用SPME-GC/MS采集顶空瓶中的老化挥发性产物。采用型号Arr11-DVB-120/20的SPME Arrow。萃取程序如下：萃取前，SPME Arrow纤维230℃老化3min。萃取时，萃取深度22mm，萃取温度：40℃，萃取振摇速度：450rpm，进样脱附时间3min。GC-MS参数：老化过程中的VOCs分析在安捷伦7890A-5975C气相色谱质谱仪上完成。采用HP-INNOWax毛细管柱，30m×0.25mm，0.25μm膜厚。柱箱升温程序：50℃保持2min，10℃/min升温至240℃，保持2min。进样口采用不分流模式，温度230℃。质谱扫描参数：离子源电压70eV，温度230℃，四级

杆温度150℃, m/z扫描范围15~300amu, 溶剂延迟4min。采集数据利用Agilent MassHunter未知物分析处理, 峰检测采用解卷积模式, 匹配因子阈值80, NIST 2017谱库进行匹配。通过未知物分析结果导出定量分析文件, 在MS定量分析软件中, 选取化合物丰度最强的离子碎片为定量离子, 丰度次强的离子碎片为定性离子, 对不同老化阶段的样品进行半定量分析。

3.2 Headspace-GC/MS

将50~150mg 纸张样品置于20ml的顶空瓶中(设置3份平行样), 在三合一自动进样和前处理平台(广州智达)完成在线人工加速热老化, 热老化槽的振摇速度: 450rpm, 热老化温度110~150℃, 在线老化方案见表3和表5。各老化阶段利用Headspace-GC/MS采集顶空瓶中的老化挥发性产物。顶空参数设置: 顶空进样体积250μl, 进样针温度80℃, 取样速度500μl/s, 取样后停留1000ms, 进样速度500μl/s, 进样前停留2000ms, 进样后停留3000ms, 进氧后用氮气洗针60s。GC/MS参数: 老化过程中的VOCs分析在安捷伦7890A-5975C气相色谱质谱仪上完成。采用HP-INNOWax毛细管柱, 30m×0.25mm, 0.25μm膜厚。柱箱升温程序: 50℃保持2min, 20℃/min升温至240℃, 保持2min。进样口采用不分流模式, 温度230℃。质谱SIM扫描参数: 离子源电压70eV, 温度230℃, 四级杆温度150℃, 溶剂延迟4min。监测离子组: m/z 96, 53, 起始时间6.9min。采集数据在MS定量分析软件中, 选取比m/z=96的离子碎片为定量离子, m/z=53为定性离子, 对不同老化阶段的糠醛含量半定量分析。

4 结果与讨论

4.1 SPME-GC/MS对纸张在线老化降解标志物的筛查

本文通过SPME-GC/MS技术对纸张在线老化释放的VOCs的变化趋势进行筛查。筛查过程如下, 首先通过NIST谱库进行匹配, 筛查出每一种纸老化化合物释放清单, 将不同类型纸及不同老化阶段筛查清单进行合并。利用合并清单对每一种纸的各老化阶段化合物释放情况进行半定量分析, 并观察化合物的变化趋势。如表6所示, 在三种中国传统手工纸和一种新闻纸中共筛查出47种化合物(与NIST17谱库匹配得分在80分以上), 其中主要有酸、醛、酮、呋喃衍生物、苯系物等。不同类型的化合物具有明显不同的变化趋势。如图4所示, 长链醛酮的释放量随着老化时间增长而减小(该趋势标注为A), 长链脂肪酸($C \geq 6$)的累积量则表现为先增长后降低的趋势(该趋势标注为B), 短链脂肪酸及呋喃衍生物则表现为在老化初期(<4h)呈增长趋势, 4~5小时后, 累积量达到平台区(该趋势标注为C)。苯系物则无明显变化规律或根据纸张类型不同其变化趋势不同, 这可能是因为苯系物主要来源于木质素的降解, 而木质素在不同原料的纸张中含量差异较大而导致的。此前, 有研究表明醛、酮等化合物在纸张老化过程中不易累积, 而是在老化过程中不断被消耗, 短链脂肪酸和部分呋喃衍生物则作为纤维素和半纤维素稳定的降解产物在顶空瓶中不断累积, 这与本研究得到的结果一致。因此, 在选取纸张降解标记物作为动力学研究时, 应选取变化趋势为C的稳定降解产物, 例如: 乙酸、丙酸、丁烯酸、糠醛、5-甲基糠醛等。

表6 四种参考纸老化降解标志物的非靶向筛查及变化趋势

No.	化合物	匹配得分	保留时间/min	官能团	高丽纸	宣纸	玉扣纸	新闻纸
1	Heptanal	93.07	5.02	Aldehyde	A	A	A	A
2	Furan, 3-methyl-	86.92	5.51	Furan derivatives	B	B	D	B
3	2-Propanone, 1-hydroxy-	97.91	6.70	Ketone	B	B	B	B
4	1-Hexanol	90.23	7.35	Alcohol	A	A	A	A
5	1-Hydroxy-2-butanone	94.25	7.72	Ketone	B	B	A	B
6	2-Nonanone, 3- (hydroxymethyl)-	91.05	7.85	Ketone	A	A	A	A
7	Nonanal	98.43	7.92	Aldehyde	A	A	A	A
8	1-Heptanol	85.40	8.71	Alcohol	A	A	A	A
9	2-Furanmethanol	96.78	11.32	Furan derivatives	B	B	B	B
10	Hexanoic acid	98.86	13.37	Acid	B	B	B	B
11	1-Hexanol, 2-ethyl-	98.61	9.16	alcohol	A	A	A	A
12	2-Decanone	90.18	9.22	Ketone	A	A	A	A
13	Decanal	97.74	9.29	Aldehyde	A	A	A	A
14	Ethanone, 1- (2-furanyl) -	85.63	9.45	Furan derivatives	D	D	D	B
15	Benzaldehyde	98.19	9.68	Benzene series	A	A	A	A
16	trans-2-Nonenal	87.53	9.77	Aldehyde	A	A	A	A
17	Heptanoic acid	96.88	14.49	Acid	B	B	B	B
18	1-Octanol	96.93	10.01	Alcohol	A	A	A	A
19	Octanoic acid	98.26	15.54	Acid	B	B	B	B
20	4-Cyclopentene-1, 3-dione	83.60	10.47	Ketone	B	B	D	B
21	Undecanal	98.82	10.60	Aldehyde	A	A	A	A
22	Acetic acid	99.11	8.79	Acid	C	C	C	C
23	2-Decenal, (E) -	89.85	11.07	Aldehyde	A	A	A	D
24	Furfural	98.94	8.94	Furan derivatives	C	C	C	C
25	Dodecanal	96.48	11.82	Aldehyde	A	A	A	A
26	Propanoic acid	91.48	9.87	Acid	C	C	C	C
27	2-Undecenal	88.66	12.31	Aldehyde	A	A	A	A
28	2 (5H) -Furanone	85.34	12.46	Furan derivatives	C	C	A	C
29	5-methylfurfura	93.21	10.30	Furan derivatives	C	C	C	C
30	Tridecanal	97.02	13.00	Aldehyde	A	A	A	A
31	Butyrolactone	89.55	11.00	Furan derivatives	C	C	C	C
32	2, 5-Furandione, 3, 4-dimethyl-	87.87	12.16	Furan derivatives	C	C	B	C
33	Levogluosenone	85.73	14.91	Ketone	C	C	A	D
34	2-Pentadecanone	82.76	15.09	Ketone	A	A	A	A
35	Pentadecanal-	98.89	15.18	Aldehyde	A	A	A	A
36	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	91.83	15.28	Nitrogen Containing Compound	B	A	B	B
37	2-Butenoic acid, (E) -	92.58	12.64	Acid	C	C	C	C
38	Nonanoic acid	97.13	16.54	Acid	B	B	A	B
39	n-Decanoic acid	98.13	17.50	Acid	B	B	A	B
40	3-Pyridinol	94.31	18.84	Nitrogen Containing Compound	B	A	B	A
41	Benzoic acid	98.37	18.99	Benzene series	C	B	D	A
42	Dodecanoic acid	93.36	19.30	Acid	B	B	A	A
43	Vanillin	93.77	20.06	Benzene series	B	A	C	C
44	Tetradecanoic acid	90.41	20.97	Acid	B	B	A	A
45	Dibutyl phthalate	89.10	21.01	Benzene series	A	A	A	A
46	n-Hexadecanoic acid	98.78	22.86	Acid	B	B	A	A

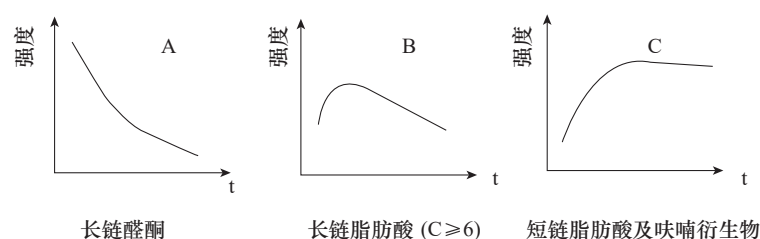


图4 纸张干热老化过程中VOCs散发的三种变化趋势

在使用SPME Arrow萃取纤维时，萃取纤维对VOCs具有较好的富集作用，以满足非靶筛查的需求。但是，SPME Arrow具有一定的使用寿命，当其寿命下降后，会导致半定量结果不准确。因此，该方法并不适合于开展大规模的动力学研究实验。

4.2 Headspace-GC/MS对纸张在线老化降解的动力学研究

在纸张老化降解的动力学研究方面，本文选取了Headspace-GC/MS方法，以糠醛为目标降解产物，研究不同纸张老化降解的动力学。为了提高监测灵敏度，采取选择离子模式对糠醛分子进行在线监测。在110~150℃范围内，测试不同质量的新闻纸（50~150mg），不同老化时间间隔（0.5h/1h）在老化过程中糠醛的生成情况。由图5得到不同温度下，新闻纸的糠醛生成速率 r ，线性相关达0.9551以上。新闻纸在不同老化条件中糠醛的生成速率方程列于表7。随着反应的进行，糠醛的含量呈线性增加，反应速率 $r = \frac{d[c]}{d[t]} = k$ ，为零级反应， k 为反应速率常数。零级反应的特点是：反应速率不随反应物种的浓度而变化，而浓度以外的因素可能极大地影响反应速率，例如表面活性位点的浓度。在纸张老化降解的体系中，糠醛生成的速率主要取决于表面活性位点，活性位点越多则纸张的稳定性越差。在150℃下，改变新闻纸的质量，老化时间间隔，所得的反应速率的自然对数 $\ln k$ 为 10.72 ± 0.24 ，145℃下为 10.09 ± 0.23 ，140℃为 9.73 ± 0.33 ，135℃为 9.06 ± 0.22 ，130℃下为 8.69 ± 0.18 ，120℃下为 7.66 ± 0.03 ，110℃下为 6.41 ± 0.02 ，相对偏差在0.33%~3.4%（表8）。因此，可认为纸的质量和老化时间间隔不影响反应速率的评判。根据不同温度下的反应速率和阿伦尼乌斯公式[公式(1)]，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，如图6所示。

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ 或 } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1)$$

其中， E_a 为活化能（kJ/mol）， R 为理想气体常数（8.314J/K/mol）， T 为绝对温度（K）， A 为指前因子， k 为反应速率。

从图6中可以看到，在110~150℃的温度范围内，新闻纸降解过程糠醛的生成速率与测试温度很好地符合阿伦尼乌斯公式，线性相关性达0.971以上。改变测试的老化时长及测试的新闻纸质量，计算出相应的活化能数值在136.99~156.87kJ/mol，说明使用糠醛的生成速率作为一个新的指标用于研究纸张热老化的活化能及反应动力学是可行的。

Arrhenius公式阐释了反应速率与温度的关系。人工加速老化实验通常在较高温度（80~150℃）下进行与纸张自然老化的时的温度有较大差距。在假设活化能不受温度影响的前提下，通过Arrhenius公式，根据不同温度下的加速老化实验结果，即可推测出在某一温度（或常温）下的纸张

的老化降解反应速率，以此可作为不同纸张耐久性评价的指标。此外，活化能高低也决定了温度对反应速率的影响幅度。阿伦尼乌斯公式的微分形式可以表达成公式（2）。

$$\frac{1}{k}\left(\frac{dk}{dT}\right)=\frac{E_a}{RT^2}$$

(2)

该方程的左边相当于速率常数的相对温度系数，即温度每升高1K，速率常数增长的比率，其数值与 E_a 和 T 有关。对于活化能不同的反应而言，活化能高，则其对温度变化更加敏感。对于同一反应，则在低温区，反应速率随温度的变化更加敏感。由此，可利用活化能的指标评价不同纸张老化降解过程对温度的敏感程度。

表7 新闻纸在不同老化条件中糠醛的生成速率方程

温度/℃	速率方程	R ²	温度/℃	速率方程	R ²
150mg方案二			100mg方案二		
130	y=6691x-900	0.9881	130	y=4758x+58	0.9740
135	y=9965x-3178	0.9956	135	y=6748x-2020	0.9943
140	y=20347x-5176	0.9951	140	y=9886x-2807	0.9942
145	y=27120x-11680	0.9989	145	y=18124x-5290	0.9983
150	y=56372x-18614	0.9898	150	y=32319x-11491	0.9945
50mg方案二			150mg方案二		
130	y=4978x-1371	0.9858	110	y=600x-585	0.9953
135	y=9681x-3282	0.9960	120	y=2077x+305	0.9931
140	y=15664x-4821	0.9934	130	y=6691x-900	0.9881
145	y=27797x-8663	0.9924	140	y=20347x-5176	0.9551
150	y=46393x-13539	0.9905	150	y=56372x-18614	0.9897
150mg方案一					
110	y=618x-93	0.9930			
120	y=2161x-1488	0.9952			
130	y=6870x-6516	0.9978			
140	y=21798x-25225	0.9927			
150	y=40249x-12126	0.9937			

表8 新闻纸在不同老化方案过程中糠醛的生成速率的自然对数值

温度/℃	110	120	130	135	140	145	150
lnk	6.41±0.02	7.66±0.03	8.69±0.18	9.06±0.22	9.73±0.33	10.09±0.23	10.72±0.24

4.3 中国传统手工纸及自然老化的历史纸的在线老化评估

取相同质量（50mg）的玉扣纸、高丽纸、宣纸、Whatman No.1 滤纸以及从清代书画轴揭裱下的天头纸、诗堂纸，利用Headspace-GC/MS对其进行评估。如图7所示，中国传统手工纸玉扣、高丽、宣纸的糠醛生成的速率曲线在不同反应温度下，线性关系良好，线性相关性达0.9261

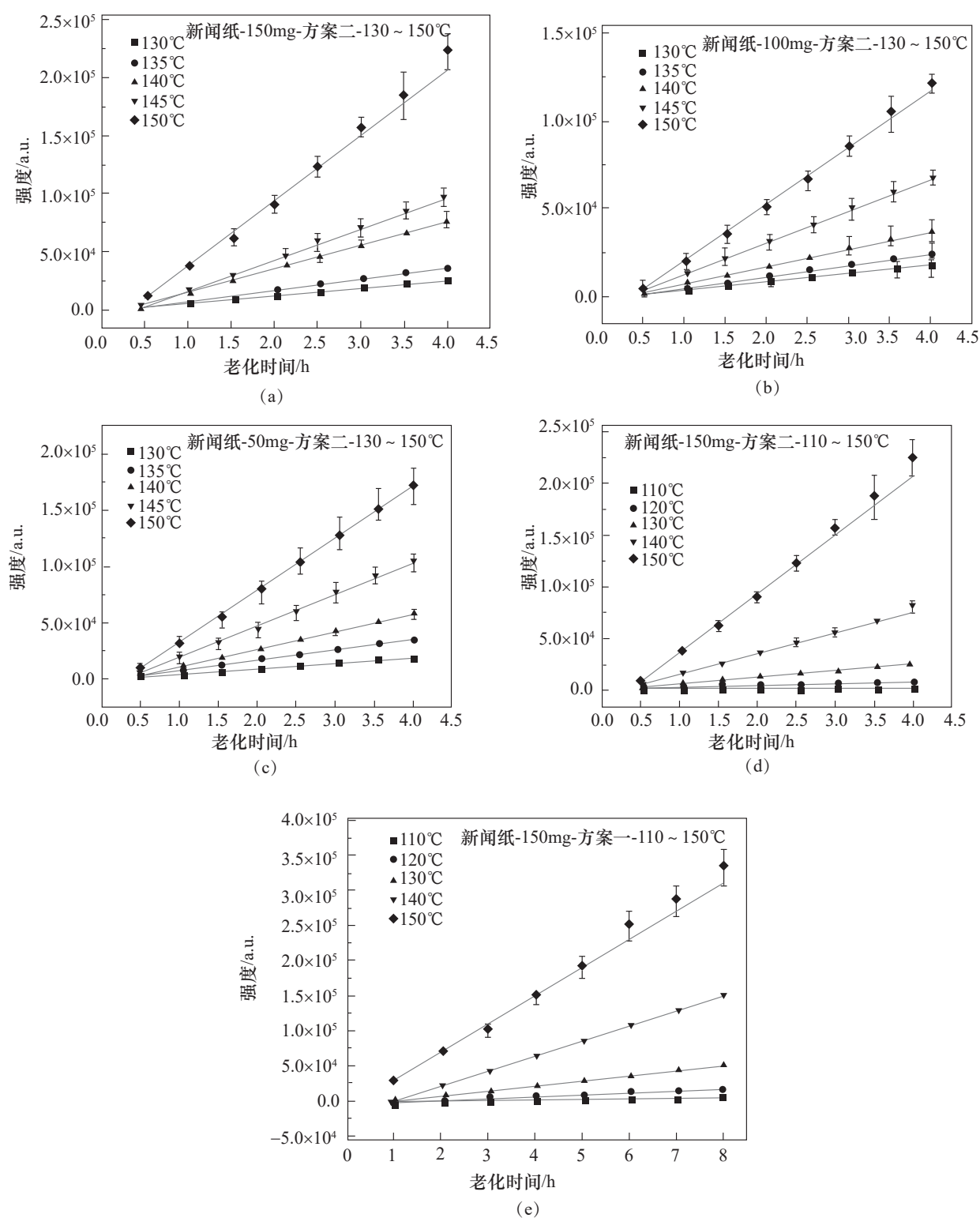


图5 新闻纸在不同老化过程中糠醛的生成速率曲线

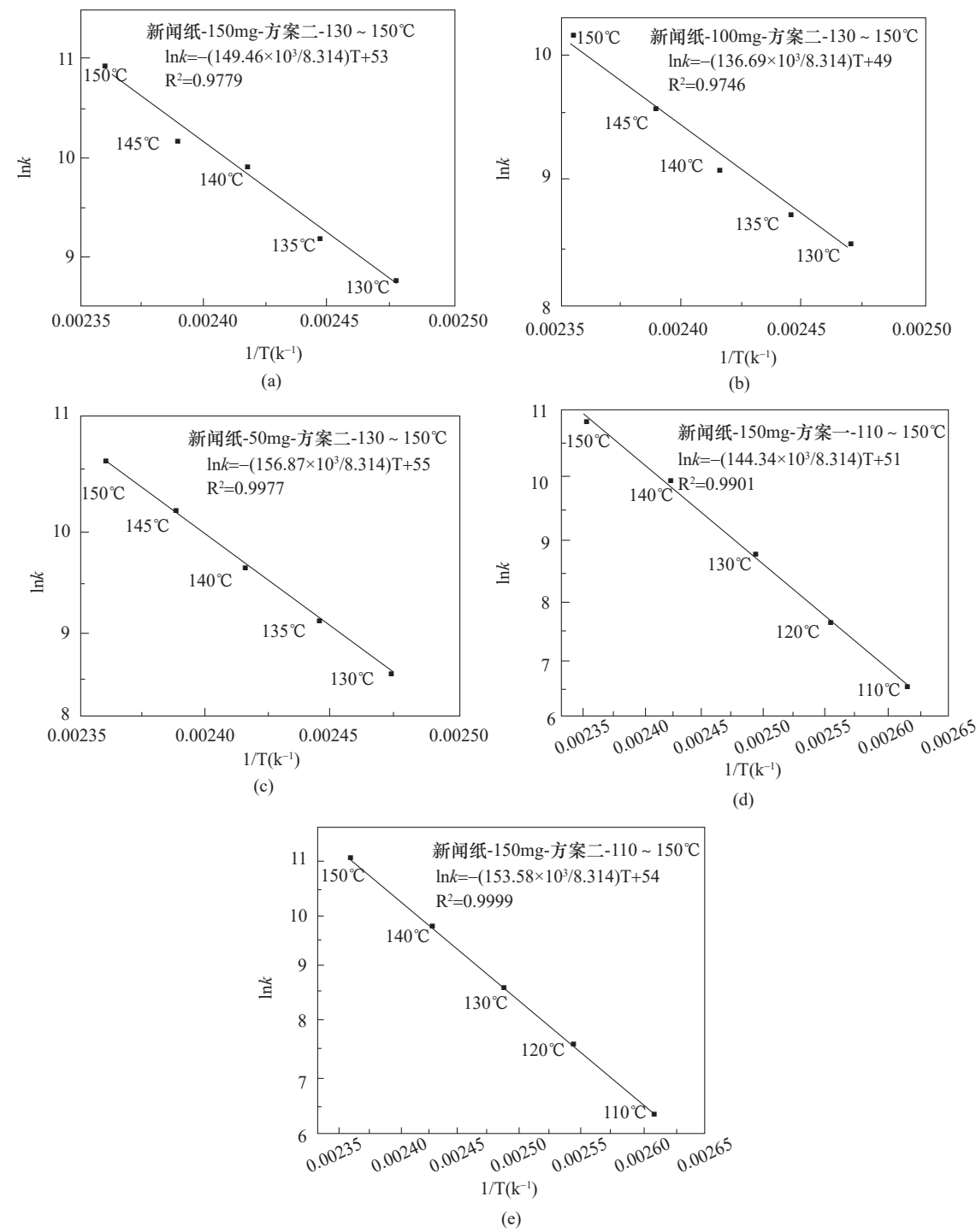


图6 新闻纸在不同老化方案下糠醛生成的阿伦尼乌斯图

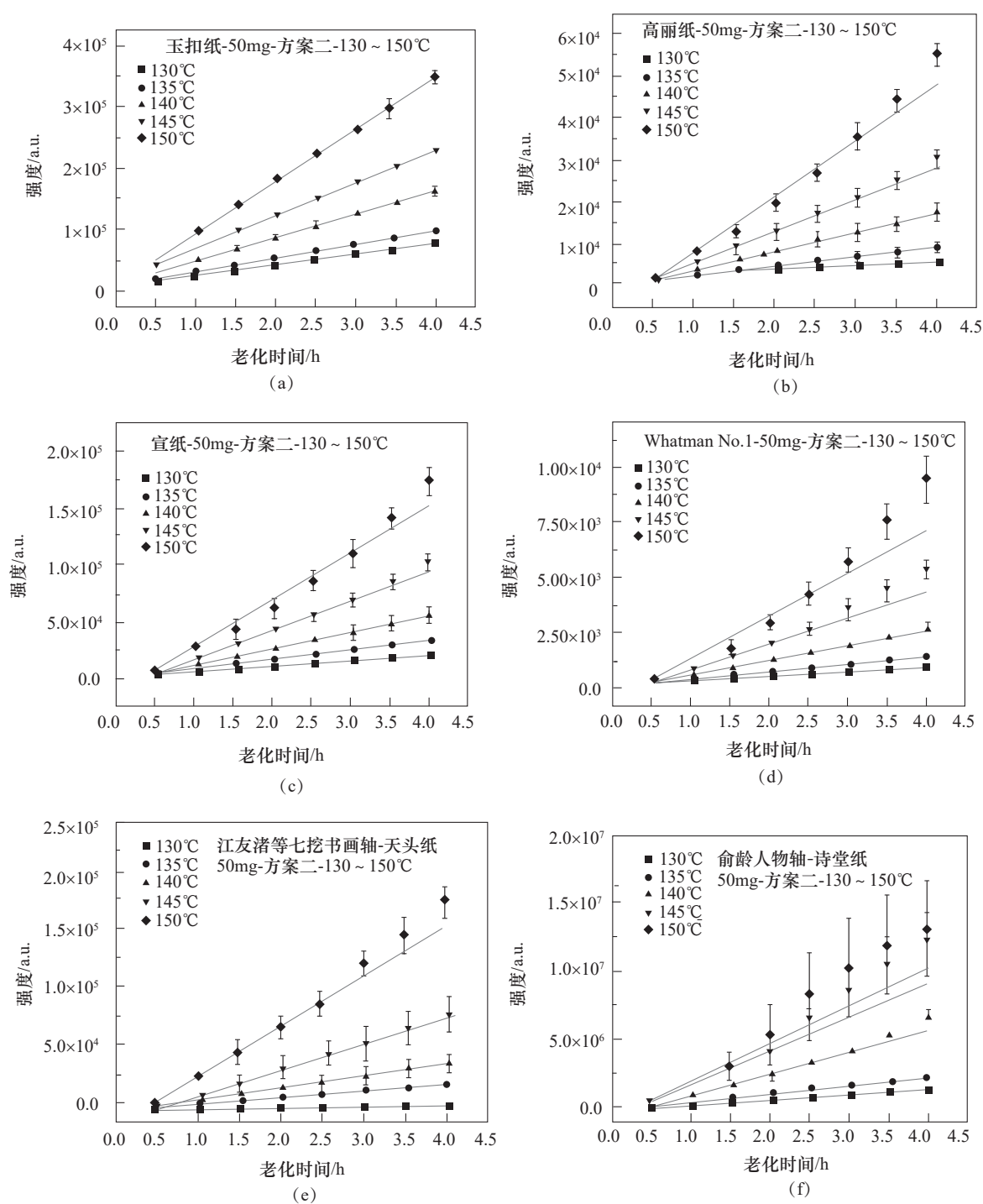


图7 中国传统手工纸及自然老化的历史纸在不同温度下糠醛生成速率曲线

以上。通过对比其在150℃下的反应速率的自然对数，可知玉扣纸的糠醛降解速率 $\ln k_{(150^{\circ}\text{C})}$ 为11.3，大于宣纸 $\ln k_{(150^{\circ}\text{C})}$ 10.62，大于高丽纸 $\ln k_{(150^{\circ}\text{C})}$ 9.49。因此，在这三种中国传统手工纸中，耐久性的顺序为玉扣纸<宣纸<高丽纸。如图8所示，根据不同温度下的加速老化的实验结果，利用阿伦尼乌斯公式可推测常温（25℃）时的纸张的老化降解反应速率。 $\ln k_{(25^{\circ}\text{C}, \text{玉扣纸})} = -2.1 > \ln k_{(25^{\circ}\text{C}, \text{宣纸})} = -8.5 > \ln k_{(25^{\circ}\text{C}, \text{高丽纸})} = -13.5$ ，因此在常温下，这三种中国传统手工纸的耐久性顺序为玉扣纸<宣纸<高丽纸。从活化能的角度对纸张的耐久性进行评价，可知玉扣纸具有较低的活化能109.29kJ/mol，其次为宣纸159.85kJ/mol，高丽纸的活化能为192.16kJ/mol，则干热老化速率的温度敏感性为高丽纸>宣纸>玉扣纸。将常温（25℃）的反应速率和活化能数值置于一个二维坐标系中，可综合反映纸张的耐久性和温度敏感性。如图9所示，清代《俞龄人物轴》的诗堂纸具有较高的糠醛降解速率 $\ln k_{(25^{\circ}\text{C})}$ 为-5.9，反应活化能为173.29kJ/mol，具有较高的糠醛释放速率及温度敏感性。根据纸张纤维鉴定的结果该纸的纤维成分为竹纤维，三次测量该纸的表面pH的平均值为4.06。因此，《俞龄人物轴》的诗堂纸已经酸化严重，释放糠醛的能力强，亟须对此画进行重新装裱。清代《江友渚等七挖书画轴》的天头纸的 $\ln k_{(25^{\circ}\text{C})}$ 为-11.3，反应活化能为181.83kJ/mol，其糠醛的释放能力和新的宣纸相比较弱，强于新的高丽纸，温度敏感性强。纸张纤维鉴定纸的纤维成分为竹纤维和皮纤维，三次测量纸的表面pH的平均值为7.38，综合评估该纸张的性能尚可。

表9 中国传统手工纸、Whatman No. 滤纸和自然老化历史纸的糠醛生成速率方程

温度/℃	速率方程	R ²	温度/℃	速率方程	R ²
玉扣纸			高丽纸		
130	$y=18311x+3671$	0.9834	130	$y=868x+1579$	0.9261
135	$y=23216x+6286$	0.9882	135	$y=2050x+49$	0.9979
140	$y=38922x+6217$	0.9862	140	$y=4258x-835$	0.9969
145	$y=52796x+15624$	0.9969	145	$y=7564x-2324$	0.9925
150	$y=83216x+11717$	0.9965	150	$y=13236x-4932$	0.9778
宣纸			Whatman No.1		
130	$y=4475x-829$	0.9994	130	$y=156x+241$	0.9162
135	$y=7883x-2023$	0.9992	135	$y=309x+58$	0.9675
140	$y=13454x-3626$	0.9965	140	$y=666x-149$	0.9745
145	$y=24934x-8699$	0.9879	145	$y=1168x-352$	0.9603
150	$y=41928x-15633$	0.9786	150	$y=1968x-751$	0.9425
《江友渚等七挖书画轴》-天头纸			《俞龄人物轴》-天头纸		
130	$y=3504-164$	0.9853	130	$y=289162x-69179$	0.9889
135	$y=6718x-2056$	0.9899	135	$y=511730x-167446$	0.9551
140	$y=12089x-3867$	0.9906	140	$y=1605286x-940522$	0.9800
145	$y=26603x-9495$	0.9878	145	$y=2445448x-1005171$	0.8889
150	$y=43172x-17034$	0.9796	150	$y=2765703x-1031222$	0.8664

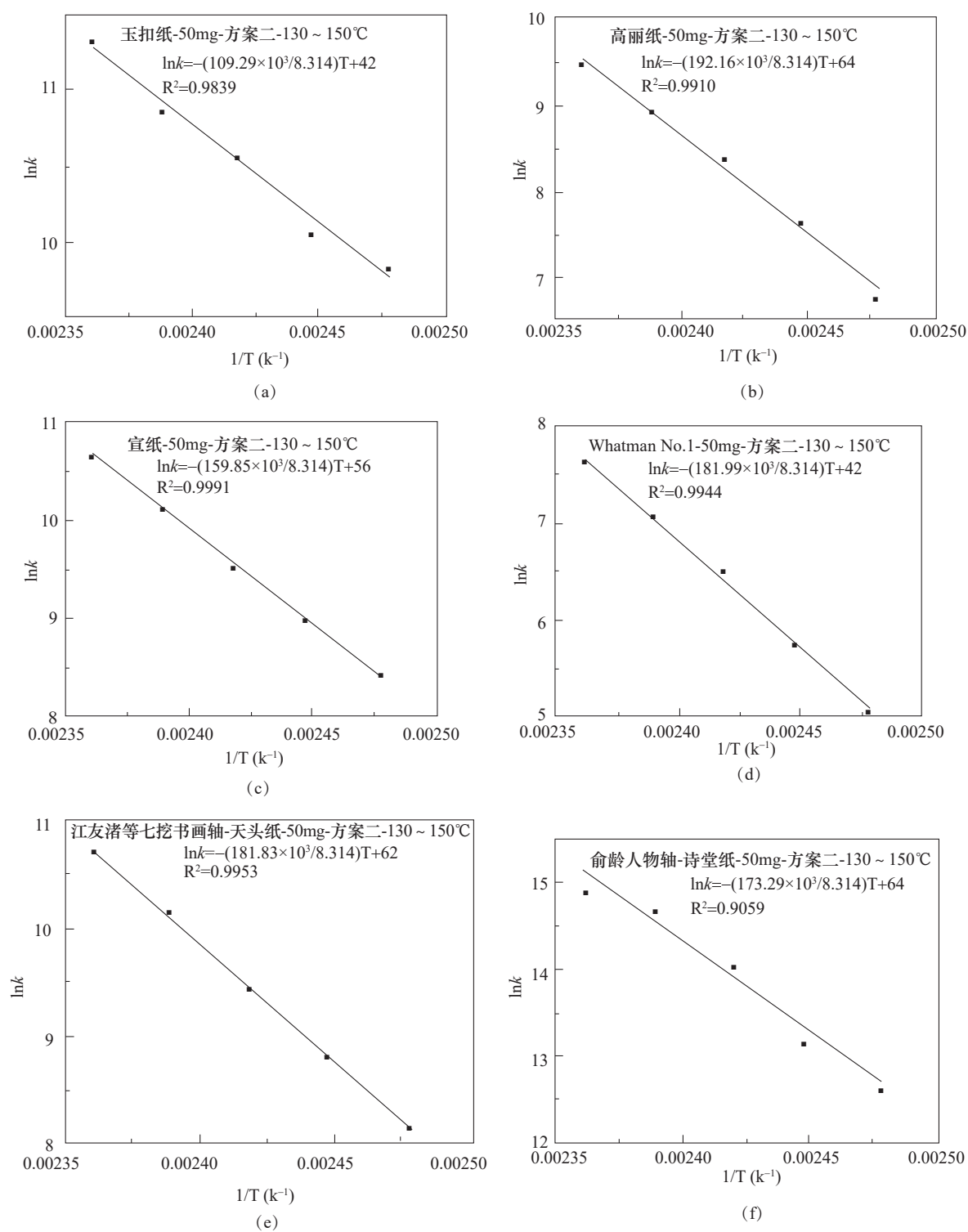


图8 中国传统手工纸和自然老化历史纸的糠醛生成阿伦尼乌斯图

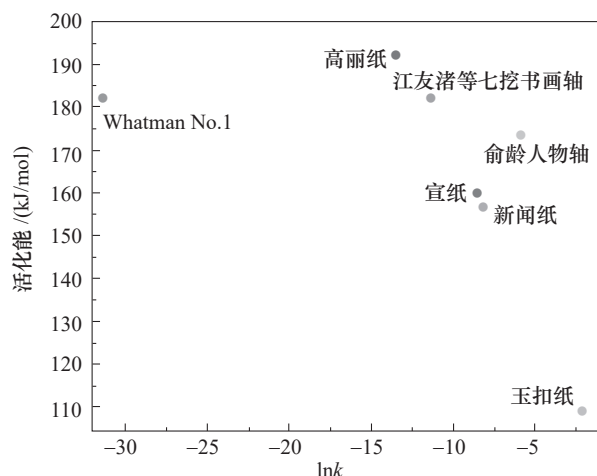


图9 中国传统手工纸和自然老化历史纸的耐久性 & 温度敏感性评价图

在实际应用糠醛降解速率对纸张耐久性进行评估时, 由于目前的技术条件尚无法做到释放速率测试的绝对定量, 因此需选择一种纸张作为参照。在现代纸张的老化研究中, 人们往往选择高纯 α 纤维素为原料的Whatman No.1滤纸作为研究对象^[22, 23]。本文选择了Whatman No.1定性滤纸。从图9中可知Whatman No.1滤纸的糠醛释放速率极慢, $\ln k_{(25^{\circ}\text{C})}$ 为-31.4, 反应活化能为181.99kJ/mol, 其反应速率对温度较为敏感。

结 语

本工作开发了一种基于气相色谱质谱技术的纸张在线热老化监测系统。该系统可实现纸张热老化过程中降解气相产物的实时监测, 在纸张老化的早期就能检测到其降解的气相标志化合物, 极大程度地缩短了纸张老化的评价周期(单位老化周期为0.5 ~ 1h), 减少了评价材料的使用用量(毫克级别)。将该方法应用于老化动力学研究, 解决了纸张热稳定性评价耗时长、用量多的问题。通过对三种中国传统手工纸及机械新闻纸、Whatman No.1滤纸进行在线人工加速老化, 可得到不同类型纸张的糠醛释放速率和反应的活化能, 以此对其耐久性进行评价。结果表明, 以糠醛的释放速率为指标, 纸张的耐久性Whatman No.1>高丽纸>宣纸>新闻纸>玉扣纸。从活化能的角度, 考虑纸张热反应的温度敏感性, 高丽纸> Whatman No.1>宣纸>新闻纸>玉扣纸。对经历了自然老化的传统书画装裱用纸, 采取该方法进行评价, 则发现, 糠醛释放速率与纸张的表面pH相关, 酸化严重的纸张, 具有较高的糠醛释放速率, 进一步说明了该方法对纸张耐久性评价的实用性。

参 考 文 献

- [1] 全国信息与文献标准化技术委员会. GB/T 24422-2009信息与文献 档案纸 耐久性和耐用性要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [2] 全国原产地域产品标准化工作组. GB/T 18739-2008 地理标志产品 宣纸[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] Stephens C H, Whitmore P M. Comparison of the degradation behavior of cotton, linen, and kozo papers [J]. Cellulose, 2013, 20 (3): 1099-1108.
- [4] Zervos S, Moropoulou A. Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions: A literature review [J].

- Restaurator, 2006, 27 (4): 2859-2897.
- [5] Matsuo M, Umemura K, Kawai S. Kinetic analysis of color changes in cellulose during heat treatment [J]. Journal of wood science, 2012, 58 (2): 113-119.
- [6] Selli E, Beltrame P L, Testa G, et al. Kinetic studies on the accelerated aging of cellulosic materials [J]. Die angewandte makromolekulare chemie, 1998, 257 (1): 63-69.
- [7] 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.
- [8] 中国轻工业联合会. GB/T 22894-2008纸和纸板 加速老化 在80℃和65%相对湿度条件下的湿热处理 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 中国轻工业联合会. GB/T 40278-2021 纸和纸板 加速老化 (光照条件下) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [10] Clark A J, Calvillo J L, Roosa M S, et al. Degradation product emission from historic and modern books by headspace SPME/GC-MS: evaluation of lipid oxidation and cellulose hydrolysis [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2011, 399 (10): 3589-3600.
- [11] Gaspar E M, Santana J C, Lopes J F, et al. Volatile organic compounds in paper—an approach for identification of markers in aged books [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2010, 397 (1): 369-380.
- [12] Lattuati-Derieux A, Bonnassies-Termes S, Lavedrine B. Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1026 (1-2): 9-18.
- [13] Battistel D, Padovani I, Dallo F, et al. Evaluation of the volatile organic compound emissions in modern and naturally aged Japanese paper [J]. Journal of cultural heritage, 2018, 33: 18-29.
- [14] Ding L, Yang Q, Liu J H, et al. Evaluating volatile organic compounds from Chinese traditional handmade paper by SPME-GC/MS [J]. Heritage Science, 2021, (153): 1-16.
- [15] Lattuati-Derieux A, Bonnassies-Termes S, Lavédrine B. Characterisation of compounds emitted during natural and artificial ageing of a book. Use of headspace-solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of cultural heritage, 2006, 7 (2): 123-133.
- [16] Strlič M, Thomas J, Trafela T, et al. Material degradomics: On the smell of old books [J]. Analytical chemistry, 2009, 81 (20): 8617-8622.
- [17] Lattuati-Derieux A, Ramalho O, Egasse C, et al. Evaluation of solid-phase microextraction on-fiber derivatization for the analysis of paper degradation compounds [J]. E-Preservation Science, 2015, 12: 38-49.
- [18] Choi K-H, Kang Y S, Cho B-U. Comparison of aging characteristics of the duplicated beeswax-treated and non-treated paper books during artificial thermal aging [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 41: 68-74.
- [19] Zervos S, Moropoulou A. Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization[J]. Cellulose, 2005, 12 (5): 485-496.
- [20] Calvini P, Gorassini A, Merlani A L. Autocatalytic degradation of cellulose paper in sealed vessels [J]. Restaurator, 2008, 28 (1): 47-54.
- [21] Zervos S, Choulis K, Panagiaris G. Pure cellulose paper ageing in sealed vessels. Autocatalytic depolymerization model revisited [J]. Journal of Integrated Information Management, 2019, 4 (2): 24-28.
- [22] Jeong M-J, Potthast A. Improving the accuracy of estimating paper permanence for accelerated degradation in closed vials [J]. Cellulose, 2021, 28 (7): 4053-4068.
- [23] Cocca M, D'Arienzo L, D'Orazio L. Effects of different artificial aging on structure and properties of whatman paper samples [J]. Materials Science. International scholarly research notices, 2011 (863083): 1-7.