

文章编号:1005-1538(2010)02-0001-05

· 研究报告 ·

文物藏展常用木材挥发性酸快速检测评价方法研究

徐方圆¹, 解玉林¹, 刘霞², 施超欧², 吴来明¹

(1. 馆藏文物保存环境国家文物局重点科研基地, 上海博物馆, 上海 200050;

2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 各种实木和人造板是文物收藏柜和储藏柜的常用木质材料。这些木材普遍含有挥发性酸, 是影响文物藏展环境的主要因素之一。为检测评价文物藏展常用木材的挥发性酸特征, 实验采用研发的“无动力扩散采样-离子色谱”检测技术, 在密闭空间中以40℃恒温加速挥发, 无动力扩散采样4h, 并用离子色谱双等度分析方法半定量检测挥发性酸。探讨了该项快速评价方法的相关实验参数及其确定方法, 检测了14种常用木材。结果显示, 红橡、樟木和经过防腐处理的椴木、棱柱木中的甲酸与乙酸的挥发量较高, 单位表面积乙酸挥发量达到 $4\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-2}$ 以上, 甲酸挥发量也超过 $0.5\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-2}$, 应当慎用。为控制木材挥发物影响文物保存环境, 试验用铝塑膜包覆封闭木材并作比对检测, 结果表明铝塑膜对甲酸、乙酸挥发的阻隔效果明显, 甲酸、乙酸单位表面积乙酸挥发量均小于 $0.2\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。

关键词: 藏展材料; 木材; 挥发性酸; 检测方法; 无动力扩散采样-离子色谱

中图分类号: G264 **文献标识码:** A

0 引言

文物是人类数千年文化发展的见证, 是不可再生的宝贵财富。考虑到珍贵文物的安全性, 通常是将文物存放于相对密闭的环境中, 如储藏柜或展柜, 这样既能防尘和防盗, 也可以在需要时方便调控环境。然而, 正是由于相对密闭的环境, 使储藏柜、展柜的制作木材挥发的各种污染物无法及时散发, 不断在密闭环境下富集, 不经意间将文物置于了高污染的环境中, 增加了文物被腐蚀的风险。建立一套快速、可靠的博物馆藏展材料快速评估筛选技术, 从源头做起减少文物保存环境的空气污染, 对于提高文物在保存、展示过程中的安全性具有重要意义。

各种木质板材是常用的展柜、储藏柜制作材料。一种木材可能挥发出几十种乃至上百种成分, 不同木材的挥发组分也不尽相同。对于文物的保存安全来说, 主要关注引起文物腐蚀的活性污染物, 其中酸性物质是重要的一类, 它能引起金属腐蚀、纸张酸化等^[1]。在挥发性酸中甲酸、乙酸是最常见低分子有

机酸, 各种木材有机挥发成分在各种外界因素作用下也会逐步降解出甲酸、乙酸。因此检测这些木质板材在自然状况下挥发出的甲酸、乙酸可以从侧面表征这些木材的酸性挥发。

本工作以博物馆藏展装修装饰过程中常用的木材为研究对象, 将其在密闭环境下加速挥发, 用自行研制的无动力扩散采样器^[2]采样, 离子色谱分析, 半定量研究木材中挥发的有机酸, 并初步探讨了解决方案。

1 实验材料和方法

1.1 木材挥发性酸的采集

将无动力扩散采样器各部分洗净; 在吸收滤纸上滴加配置好的采样吸收液: 20% (W/V) 三乙醇胺 + 10% (W/V) 甘油溶液; 按要求在洁净环境下装配好无动力扩散采样器^[3]。将测试木材锯成约 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的小块 (木材厚度各不相同), 保证每一块测试木材有3个新锯面。将待测木材分别放入不同的洁净密闭玻璃容器中 (125mL), 无动力扩散采

收稿日期: 2009-07-02; 修回日期: 2009-12-01

基金项目: 国家科技支撑计划资助 (2006BAK20B01)

作者简介: 徐方圆 (1980—), 男, 2005年毕业于南京航空航天大学材料系材料学专业, 馆员, 上海博物馆文物保护与考古科学实验室,

E-mail: xu-fangyuan@163.com

样器悬挂于密闭容器中,将整套装置于40℃的恒温箱中恒温挥发采样4h。在试验过程中同期制作若干不放测试木材的空白对照样。

1.2 挥发性酸的检测

采样后用镊子取出无动力扩散采样器中的采样滤纸,取5mL超纯水超声洗脱滤纸上的吸附物,用Dionex-ICS 3000测试洗脱溶液中各种阴离子含量。

本研究用双等度的方法分析了洗脱液中六种阴离子(CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-)的含量^[4],色谱分析条件为:Dionex IonPac AS18 阴离子分析柱(250mm×4mm i. d.)、AG18 阴离子保护柱(50mm×4mm i. d.);以两种浓度NaOH为流动相,流速 $1.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;淋洗程序:(1)0~1min, $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH;(2)1.01~12min, $25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH;(3)12.01~18min, $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH;进样量 $25\mu\text{L}$;柱温25℃,电导检测,测定在18min内完成。

2 结果与讨论

2.1 采样方法探讨

一般认为木材中的挥发性物质的释放包括两个过程^[5]:(1)固体表面的挥发物穿过气固界面层扩散到气相中;(2)固体内部的挥发物向表面迁移。在第一个过程中,挥发物的释放速率与气固界面层两侧该物质的浓度差和扩散速率成正比,扩散速率又是该物质在空气中的扩散系数、材料周边界面层厚度和空气流速的函数。在第二个过程中,挥发物迁移速度是该化合物在材料中扩散系数的函数,扩散系数与该挥发物分子的理化性质、环境温度以及材料结构有关。

通常的材料挥发物检测试验是采用环境实验舱法,在控制舱内一定的温度、湿度和空气交换率的情况下,连续或间断地测量不同时间流出空气中挥发物的浓度。该方法是一种动态的评价方式,材料中的挥发物能及时被带出实验舱,基本保持了材料界面的挥发物浓度差。但实际博物馆藏展材料的使用过程中,在密闭展柜、储藏柜内木材挥发物是无法及时得到散发,造成密闭空间中挥发物浓度不断富集,使展柜内的挥发性污染物浓度往往高于某时段材料挥发物释放浓度。为此设计了一种静态的评价方式,在密闭空间中,使待测材料在略高于室温的状况下自然散发,在密闭环境中富集;同时使用无动力扩散采样器累积采集污染物。该方法模拟了博物馆藏展材料在使用过程中材料污染物挥发富集的过程,更客观地评价了材料挥发物对密闭空间的污染。

材料的挥发与环境温度密切相关,高温促使污

染物挥发,提高检出效果;同时温度过高会使在正常室温下不易挥发的半挥发物挥发,而且会加剧有机材料复杂的老化降解过程,使测试结果偏离材料使用过程中的实际挥发过程。为此,本实验选用略高于室温的40℃。

无动力扩散采样器是利用扩散原理,使环境中特定污染物不断累积到采样滤纸上,其不表征待测环境污染物的瞬时值,而反映了待测环境污染物浓度随时间的积累量。在材料挥发物检测的采样过程中,污染物浓度是不断上升的过程,每一时刻的浓度都有差异,但在其他各项试验条件一致的情况下,测量值反映了测试材料在整个测试过程中的挥发量。

2.2 检测方法讨论

本工作所采用的色谱条件与文献[4]中基本一致,采用双等度的方法,在前期用低浓度的淋洗液将出峰较快的有机酸离子分离,而后用高浓度淋洗液分离其他无机离子。采用此方法测试的谱图如图1所示。

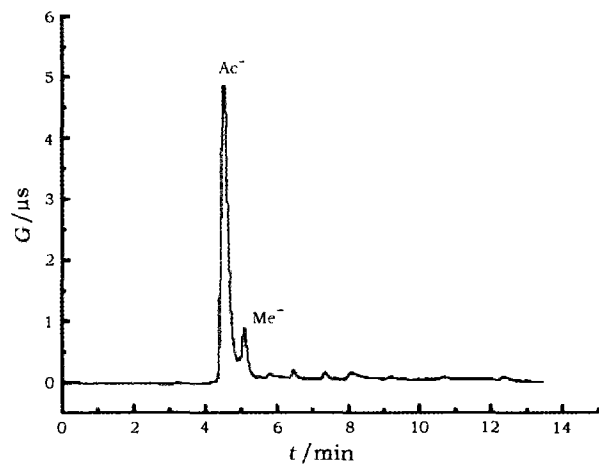


图1 木材挥发物水溶性阴离子色谱图

Fig. 1 Chromatogram of anion volatile from lumber

从图1可知,利用上述色谱条件所测得的离子主要是乙酸根与甲酸根,其他阴离子在该图中不明显,即从木材中挥发的酸性气体主要为甲酸、乙酸,其中乙酸挥发量较高,其他酸性气体均不多。文献[5]研究表明,木材挥发物主要由脂肪族化合物、芳香族化合物和萜类化合物三类有机化合物组成,不同的木材中挥发的化合物种类会有千差万别,但作为有机化合物,在各种环境因素的作用下,降解生成小分子化合物是它的必然,甲酸、乙酸是小分子有机化合物中对文物影响较大的两种,检测分析该两种挥发物的含量可以间接评价木材对文物的腐蚀作用。

按照相同的采样检测方法,比较空白值与木材样品检测值结果(表1)表明,用该方法检测空白值较低,乙酸的检测基本达到定量限的要求(信噪比

10:1),甲酸的检测信噪比达到3:1,达到检出限要求,另外样品检测值的相对标准偏差分别为甲酸:1.38%,乙酸:1.76%,均小于2%。说明用该方法可以半定量的检测木材中的挥发物。

表 1 空白值与样品检测值对比
Table 1 Contrast of blank and sample

温度		CH ₃ COO ⁻ /mg·L ⁻¹	HCOO ⁻ /mg·L ⁻¹
40℃	4h 空白	0.199	0.039
		0.248	0.073
		0.248	0.075
	4h 样品	3.444	0.217
		3.534	0.219
		3.4882	0.220
		3.4586	0.219
		3.3691	0.212

2.3 博物馆藏展常用木材挥发物检测结果讨论

选择 14 种不同的木材,按照上述实验方法进行了挥发物浓度检测,以采样滤纸洗脱液中离子浓度与木材表面积比来表征材料挥发的污染量,每种木材均是 3 块的平均值,结果如表 2。

表 2 不同木材甲酸、乙酸挥发量

Table 2 Formic and ethanoic volatility from different lumber

编号	木材种类	表面积 /cm ²	木材单位表面积有机酸挥发量 /mg·m ⁻³ ·mm ⁻²	
			乙酸	甲酸
1	环保型刨花板	20.0	1.4223	0.2826
2	红橡	24.8	3.7120	0.3855
3	桦木	24.0	2.4789	0.4026
4	樟木	18.4	4.0368	0.5044
5	桦木	24.8	2.4259	0.3759
6	樟子松	21.6	2.1188	0.3931
7	枫木	21.6	2.1128	0.3400
8	柞木	28.8	1.8658	0.2851
9	柚木	24.8	2.5214	0.4282
10	水曲柳	24.8	2.6887	0.4250
11	椴木	24.8	2.8293	0.4299
12	胡桃木	32.0	1.9690	0.2768
13	棱柱木(白木)	14.4	4.1140	0.5373
14	椴木	15.2	3.3191	0.5559

从表 2 可知,各种木材均检测到一定量的甲酸、乙酸挥发,采样滤纸上吸附的乙酸量高于甲酸。这是由于甲酸、乙酸在空气中的扩散系数不同,在滤纸上的吸附量也会有差异。比较不同种类木材的挥发量,可以看出各木材间有明显差异(表中颜色绿→黄→红表示挥发量增加)。总体上红橡、樟木、棱柱木、椴木比较差,挥发量比较大,而环保型刨花板挥发量比较小。

早在 1921 年,Scott 就发现并报道了因为橡木散发微量挥发性酸性物质,致使橡木箱内的铅质奖章出现白色腐蚀物^[6]。从此次检测结果看,红橡中乙酸的挥发量是其他木材的 2 倍,也印证了这结果。樟木自古以来被用于制成衣橱箱柜贮藏棉、毛服饰等物品,其具有天然防蛀、防霉和杀菌的特点,但它

防霉杀菌的本质是散发出樟脑等物质,驱散害虫。此次检测结果显示樟木中甲酸、乙酸的挥发量也远高于其他木材。棱柱木和椴木中甲酸、乙酸的挥发量也较高,究其原因可能是由于所测试的木材浸渗了防腐剂所致。而相对而言,环保型刨花板则甲酸、乙酸挥发比较小。这说明木材的后续加工方式也是影响木板酸性挥发的主要因素。

2.4 木材挥发物的控制

从以上检测结果看,木材或多或少的都会散发出一些酸性物质,而在博物馆展厅展柜装修中也经常会用到这些木材,如何减少木材中的挥发物,降低密闭展柜内的有害气体浓度是一项重要的任务。控制柜内污染物的方法有多种,可以通过在柜内放置吸附剂或采用主动过滤的方式净化展柜内的污染气体^[7];也可以通过选择绿色环保的木材装修,从源头上防止污染;最为简便的措施则是采用阻隔材料封闭木材表面,阻止污染气体散发影响展柜内环境质量,本试验将用铝塑膜完全包裹封闭木材的方法,并作包裹前后挥发物状况对比测试,结果如图 2,3 所示。

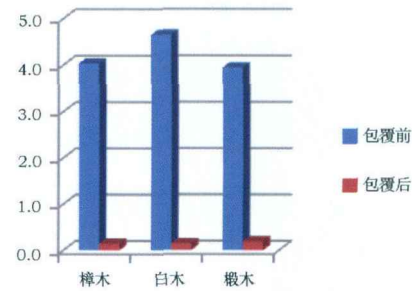


图 2 铝塑膜包覆前后乙酸挥发量对比

Fig.2 Ethanoic acid volatility from lumber contrast between coating aluminum-plastic and not

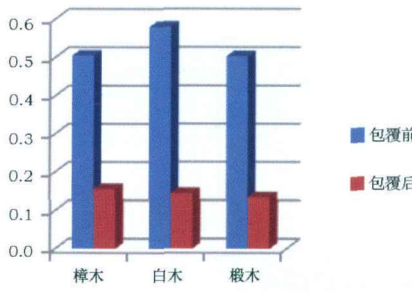


图 3 铝塑膜包覆前后甲酸挥发量对比

Fig.3 Formic acid volatility from lumber contrast between coating aluminum-plastic and not

上述检测结果显示,包覆铝塑膜后木材挥发的甲酸、乙酸有大幅度减少。甲酸降低到 0.15mg·m⁻³·mm⁻²以下,乙酸降低到 0.2 mg·m⁻³·mm⁻²

以下。该方法并不能去除木材的挥发物,而仅仅是阻隔其从源头的散发途径,因此必须保证包覆的密封性和完整性。

3 结 论

综上所述,采用“无动力扩散采样-离子色谱”检测技术,对密闭环境中加速挥发的污染物,进行无动力扩散采样,离子色谱检测,半定量表征各种木材的甲酸、乙酸挥发物浓度。将建立的快速评价方法用于博物馆藏展常用木材检测,结果发现:不同木材的酸性挥发物浓度有很大差异,其中红橡、樟木和经防腐处理的棱柱木、椴木中甲酸乙酸浓度较高。采用铝塑膜包覆木材能够较好的阻隔木材中污染物的散发,是一种降低展柜内污染物的有效方法。

参考文献:

- [1] 陈元生,解玉林. 博物馆文物保存环境质量标准研究[J]. 文物保护与考古科学,2002,14(增刊):152-191.
CHEN Yuan-sheng, XIE Yu-lin. Studies on museum environmental standard [J]. Sci Conserv Archaeol, 2002, 14 (Suppl): 152-191.
- [2] 解玉林,徐方圆,吴来明. 馆藏文物保存环境检测用无动力扩散采样器初步设计[J]. 文物保护与考古科学,2009,21(增刊):1-6.
XIE Yu-lin, XU Fang-yuan, WU Lai-ming. Preliminary design of a passive diffusive sampler for monitoring of museum environment [J]. Sci Conserv Archaeol, 2009, 21 (Suppl): 1-6.
- [3] 施超欧,李 静,刘 霞,等. 博物馆微环境中多种酸性气体采样和检测方法研究 [C] // 发展中的上海环境科学-上海市环境科学学会 2008 年学术年会论文集. 上海:上海科学技术出版社,2008:29-435.
SHI Chao-ou, LI Jing, LIU Xia, et al. Study of method for sampling and determination of acidic gas in museum micro-environment [C] // Developing of Shanghai Environment Science-Shanghai Environmental Science Association Conference 2008. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publisher, 2008:429-435.
- [4] 李 静,左 莹,施超欧,等. 离子色谱法同时检测微环境中的酸性气体[J]. 环境化学,2008,27(5):658-661.
LI Jing, ZUO Ying, SHI Chao-ou, et al. Simultaneous determination of acidic gas in micro-environment by ion chromatography [J]. Envir Chem, 2008, 17(5):658-661.
- [5] 孙启祥,彭镇华,张齐生. 自然状态下杉木木材挥发物成分及其对人体身心健康的影响[J]. 安徽农业大学学报,2004,(2):158-163.
SUN Qi-xiang, PENG Zhen-hua, ZHANG Qi-sheng. Volatiles of wood of Chinese Fir in nature and its effect on human health [J]. J Anhui Agr Univ, 2004, (2):158-163.
- [6] Scott A. The cleaning and restoration of museum exhibits report upon the investigations conducted at the British Museum [R]. London: Department of Scientific and Industrial Research, 1921.
- [7] 王大为,修光利,张大年,等. 文物保存微环境空气氮氧化物集成净化技术研究[J]. 文物保护与考古科学,2009,21(增刊):65-68.
WANG Da-wei, XIU Guang-li, ZHANG Da-nian, et al. The integrate purification of NO_x in micro environment of cultural pelics conservation [J]. Sci Conserv Archaeol, 2009, 21 (Suppl): 65-68.

Fast determination of volatile acids emitted from lumber used for the storage or display of museum objects

XU Fang-yuan¹, XIE Yu-lin¹, LIU Xia², SHI Chao-ou², WU Lai-ming¹

- (1. Key Scientific Research Base of the Museum Environment, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China;
2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: All kinds of wood and man-made wood composites are used for the storage and display of museum objects. Volatile acids from these lumber materials are main concern in the museum environment. To evaluate the properties of these volatile acids from lumber materials commonly used for the storage or display of museum objects, 14 lumber boards were tested in airtight spaces, samples were heated at 40°C to accelerate evaporation, volatile acids were collected using a no-power diffusive sampler for four hours, and the collected substances were analyzed semi-quantitatively by double-gradient ion chromatography. A fast evaluation method was explored and relevant experimental parameters are discussed. The results showed that red oak, camphorwood, treated basswood and treated raminwood have relatively high contents of formic acid and acetic acid. The acetic acid evaporated from these woods is more than 4 mg · m⁻³ · mm⁻² per surface unit for 4 hours, and this number of formic acid is higher than 0.5 mg · m⁻³ · mm⁻². With

the aim of preventing volatile acids from polluting the museum environment, lumber samples covered with aluminum – plastic film were also tested. The results of this study indicate that the aluminum – plastic film can effectively decrease the volatilization of formic acid and acetic acid from wood. The release of both formic and acetic acids is reduced to less than $0.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-2}$ each per surface unit.

Key words: Material for the storage of museum objects; Wood; Lumber; Volatile acids; No – power diffusive sampler – ion chromatography

· 科技信息 ·

三萜树脂漆的老化和黄化 – 老化条件和树脂成分的影响

天然的三萜树脂、达马树脂和乳香树脂长期被应用于油画修复,但这些物质容易发生明显的老化、黄化现象。漆层的黄化以及其脆化后形成的碎片不仅降低了油画的视觉效果还减少了其保护功能。老化和黄化现象共同导致清洗的溶解度变化。通常使用极性溶剂来清洗去除旧的清漆,清洗的同时溶剂也有可能对颜料层有损坏作用。显然,为了油画的长期保存及油画的美观,有必要了解树脂的老化行为。

本工作对老化过程中涉及的老化条件的影响、光线、树脂成分这三方面做了研究。在黑暗条件、博物馆条件(无 UV,弱光线)、橱窗条件(有 UV,强光线)下分别放置三萜树脂,待其自然老化。使用以下多种方法监测:FTIR、GALDI – MS, EPR、UV/VIS 和 GC – MS。研究树脂成分的影响时选用以下 6 种树脂:达马脂、修复人员使用的商业乳香胶、最好的商业乳香胶、未经过光照射的天然乳香胶、经过 4 天光照的天然乳香胶和无聚合体的乳香胶。

实验数据表明乳香胶漆的成分组成变化分为四个时期,不考虑储存条件的话,整个过程中都发生自氧化反应。乳香胶从树上渗出、接触到空气就发生了重要变化。这时乳香胶由单体和三萜烯组成,但是几乎不含基团且无色。乳香胶收获时受到太阳照射变干时增加了基团浓度。在变干的过程中单萜或聚合或蒸发。这些基团开始氧化,并在接下去的老化过程中始终占优势。树脂在储存过程中,表面的三萜烯很快降解。这个时期的特点主要是黄化程度变化,而这一变化在黑暗条件下变得更容易。作为清漆涂布后,增大的表面积体积比进一步增加了基团浓度,氧化速率进一步提高(不考虑储存条件)。几个月后大多数的三萜系化合物被氧化。

不管有无光线,通过 GC – MS 或 GALDI – MS 分析确认,黑暗条件和光线条件下的自然老化产生相同的老化产物。因此,无论有无光线,三萜系化合物都因为大量基团的存在进行快速的氧化反应。黑暗条件下产生基团足够用以维持自氧化,尽管速度比较慢。所以,黑暗条件和光线条件下的老化机理的差异比通常以为的要小得多。不同的老化条件仅仅是改变反应开始的速率,而不是改变反应的方式。

在黑暗条件下,油画上的清漆泛黄现象更明显。而氧化被认为是所有条件中较次要的。黄化是由热激活的,是在光化学氧化后的非氧化反应。提出泛黄物质是由醛醇缩合反应和脱水反应形成的不饱和酮。酮和由前面子氧化形成的羟基功能基团一起加深了黄化程度。

乳香胶比达马胶更容易泛黄。可能是由于达马胶比乳香胶更稳定,但是研究发现达马胶一般比乳香胶含有更多的基团,并且氧化速率非常快。推测乳香胶的黄化不仅是基团氧化降解作用,还应有特殊的成分使得它黄化明显。研究表明,乳香胶单体在黄化过程中起着重要作用:被除去聚合物的乳香胶和在无光线条件下收获的乳香胶(无聚合物)含有更多的基团并能很快杨焕,但是比含有聚合物的乳香胶黄化程度更低。这是一个新发现,与原有的认识“高氧化导致更强烈的黄化”不同。因此,聚合物被认为是加强了乳香胶黄化的倾向,起到基团清除剂的作用。人工老化研究显示从乳香胶中提炼的纯单体在短时间内强烈泛黄,而留在聚合物中的三萜类化合物没有氧化。在乳香树脂中,减少聚合物有助于提高氧化,减少黄化现象。聚合物可能起到了自然基团稳定剂的作用,能明显引起乳香树脂的黄化。改变树脂的成分组成可能会提高三萜树脂漆的抗老化性能。

谢 燕 《Journal of Cultural Heritage》,2009,10,30 – 40