

## 不同加热温度豆浆水在宣纸中的应用效果研究

何秋菊<sup>1,2</sup>, 王丽琴<sup>2</sup>, 许 昆<sup>3</sup>, 王菊琳<sup>3</sup>

(1. 首都博物馆保护科技与传统技艺研究部,“北京文博文物科技保护研究与运用”北京市重点实验室,北京 100045;

2. 西北大学文化遗产学院,文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室,陕西西安 710069;

3. 北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

**摘要:** 为了对比不同加热温度豆浆水在宣纸中的应用效果,分别制备 25℃ 生豆浆水,50℃、80℃ 半熟豆浆水,95℃ 的熟豆浆水涂刷于宣纸表面,考察豆浆水处理宣纸前后的 pH 值、抗墨滴晕散性能,老化前后的色差、耐折度及抗张强度变化,对比生熟豆浆水及胶矾水对绘画常用国画颜料朱膘、花青、藤黄等的呈色效果,并用扫描电镜(SEM)与衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)研究豆浆水与纤维结合的微观形貌及化学键合情况。结果表明,不同浓度的生熟豆浆水处理宣纸后,pH 值均呈现弱碱性。样品抗墨滴晕散性能由大到小排序依次为:80℃ 半熟豆浆水>95℃ 熟豆浆水>50℃ 半熟豆浆水>25℃ 生豆浆水。在热老化中胶矾水及豆浆水样品均逐渐泛黄,胶矾水的泛黄程度大于豆浆水。经过加热的豆浆水处理宣纸的耐折度、抗张强度均好于生豆浆水。豆浆水施胶后,不仅包裹了纤维,在纤维之间还产生交联,促进了两者之间的结合;ATR-FTIR 表明随着温度增加,油脂从大豆中分离,多糖分解转化为小分子糖类。豆浆水的大豆蛋白可与纸纤维形成氢键,从而提高了纸张的抗水性。可见,豆浆水在书画修复中的应用具有深刻的科学内涵。

**关键词:** 豆浆水;加热温度;书画;修复;疏水性

**中图分类号:** K876.6 **文献标识码:** A

### 0 引言

古书画修复是一种抢救、保护古旧残损书画作品的传统技艺。大豆胶作为一种天然植物蛋白质胶结物在 20 世纪 60 年代时使用较为普及,中国书画传统修复方法中便有使用豆浆水处理纸张产生半熟纸的做法<sup>[1]</sup>。徐文娟等<sup>[2]</sup>探讨了豆浆水在古书画修复中的应用,表明豆浆水处理宣纸后在纤维表面可形成胶状物质,单纯的大豆胶与纤维以氢键结合,提高了纸张的抗水性。蔡欣辰<sup>[3]</sup>认为 1% 豆浆水涂刷一次可达到全色需要的上胶度,在刚挺度上较胶矾水和烷基烯酮二聚物(AKD)更适合于书画修复。以上研究表明豆浆水可提高纸张的抗水性,但未有文献深入探讨不同加热温度豆浆水在书画应用中的差异。豆浆水中的大豆蛋白是由多种 L-型氨基酸组成的大分子,含有大量的疏水性氨基酸侧链,形成疏水性区域<sup>[4]</sup>。大豆蛋白质加热时,分子运动加剧,破坏了蛋白质分子的天然结构,导致大豆蛋白产生热变性以及其他理化性质的变化<sup>[5-6]</sup>。不同加热

温度的豆浆水可使纸张产生不同程度的疏水效果,从而影响到修复效果。同时,豆浆水在书画全色时处理补纸后对颜料的呈色效果也有待研究,该研究可为豆浆水的科学合理使用以及应用机理研究提供参考。

本研究制备了 25℃ 生豆浆水,50℃、80℃ 半熟豆浆水,95℃ 的熟豆浆水涂刷于宣纸表面,考察豆浆水处理宣纸前后的 pH 值、抗墨滴晕散性以及热老化前后的色差、耐折度与抗张强度变化,对比了生熟豆浆水及胶矾水对绘画中常用的赭石、朱膘、花青、藤黄国画颜料的呈色效果,并用扫描电镜与红外光谱研究豆浆水与纤维结合的微观形貌及化学键合情况。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与材料

DJ12B-A10 豆浆机(九阳);HHS11-Ni2 水浴锅(上海博迅);KH-3000VD 三维视频显微镜(日本浩视);HI9025 便携式平面电极酸度计(意大利哈纳);SP64 分光测色仪(美国爱色丽);YT-N-135 MIT 耐折度仪(杭州研特);TA.XTplus 质构仪(英

收稿日期:2017-05-15;修回日期:2018-06-27

基金项目:北京市科委课题资助(Z161100002416020),北京市优秀人才培养计划资助(2014000020044G003)

作者简介:何秋菊(1982—),女,首都博物馆副研究馆员,西北大学文化遗产学院在职博士生,E-mail: keke8862@163.com

国 Stable Micro Systems); HS-50 恒温恒湿试验箱(无锡意尔达); ALPHA 便携式红外光谱仪(德国布鲁克); S-3400N 扫描电子显微镜(日本日立); X'Pert-Pro MPD 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳克)。

大豆为市购;明矾购于北京大森国画材料有限公司;明胶购于北京东信文化发展有限公司;墨汁购于北京一德阁墨业有限公司;朱膘、赭石、花青、藤黄颜料分别购于苏州姜思序堂国画颜料有限公司;宣纸(特净皮)购于安徽省泾县红星宣纸有限公司。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 样品制备** 制备了豆浆水、宣纸和呈色效果等 3 种样品,分述如下:

1) 不同熟度豆浆水制备。分别制备大豆含量为水比重 1%、3%、5%、7%、10% 的不同加热温度的豆浆水。生豆浆水制备方法为:称取一定量的市购黄豆常温浸泡 12 h 后,在不加热情况下,采用豆浆机果汁功能打散搅拌 20 min 后,用过滤网滤掉残渣,得到 25 ℃ 生豆浆水。其他熟度豆浆水是将生豆浆水在水浴锅中分别加热到 50 ℃、80 ℃、95 ℃,保持 20 min,过滤去渣后,晾凉至室温备用。

2) 宣纸制备。制备尺寸为 1.5 cm × 13 cm 的宣纸样品,用排刷分别蘸取不同加热温度的豆浆水沿宣纸样品同一方向,各均匀涂刷两遍,自然晾干,分别用于 pH 值、抗墨滴晕散性测试。制备明胶明矾质量比为 3:1 的胶矾水、3% 或 7% 的不同熟度豆浆水处理后的净皮样品用于色差、耐折度及抗张强度对比分析。

3) 呈色效果样品制备与测试。配制浓度为 7% 的 25 ℃ 生豆浆水、80 ℃ 半熟豆浆水以及胶矾水(明胶:明矾 = 3:1),用排刷均匀涂刷于宣纸表面。待干后,采用朱膘、赭石、花青、藤黄颜料均匀涂色,待晾干后利用分光测色仪考察其呈色效果。

**1.2.2 热老化实验** 设置恒温恒湿老化箱温度 105 ℃,将样品放入后,加速干热老化 24 h,每隔一定时间取出测试其色差及力学性能变化。

**1.2.3 仪器测试方法** 共用 7 种测试方法。

1) 酸碱度测试。pH 值反映了样品的酸化程度值,pH 值越低,纸张越偏酸性,越不利于纸张保存。利用便携式酸度计测试生熟豆浆水、宣纸涂刷豆浆水前后的 pH 值变化。纸张 pH 值测试方法如下:电极 HI1414D pH 平面电极,测试环境温度 24 ℃,测量精度为 ±0.02pH。利用标准 pH 电极标准校正液(pH = 7.01, pH = 4.01)两点校准后测试,在纸张表面滴加 pH 值测试专用预处理液润湿,将 pH 计置于纸

张表面直接测试。每个样品各测四次,取平均值。

2) 抗墨滴晕散性能测试。利用自制的墨滴晕散实验装备考察生熟豆浆水的抗水性。将微量注射器固定在一定高度,将 4 μL 的墨滴(墨:水 = 1:1)以缓慢、恒定的速度滴加到施加生熟豆浆水前后的宣纸样品表面。待墨滴干燥后通过显微镜拍照并利用显微镜自带软件计算墨滴晕散面积。晕散面积越小,表明抗墨滴晕散性能越好。

3) 力学性能测试。利用耐折度仪测样品老化前后的抗往复折叠能力,设置纸张测试时施加的施加张力为 4.91 N。采用质构仪以拉伸夹具(A/TG)测试样品的抗张强度,记录以 2.0 mm/s 速度匀速拉断样品时所产生的最大力。以上测试均沿宣纸帘纹的纵向进行,各准备五个平行样,求其平均值。

4) 色度分析。采用便携式分光测色仪对采用豆浆水处理后的色样的亮度  $L^*$ 、饱和度  $C^*$ 、色调  $h^*$  等进行分析。光源选用脉冲钨丝灯,含光方式采用不包含镜面反射(SPEX),标准光源采用的色温为 6504 K 的正常日光(D65),观察角为 10°;最小测量面积:中孔径(直径 4 mm);反射分辨率:0.001%;测量光谱范围:400 ~ 740 nm,每隔 10 nm 取一个值。采用黄蓝对比度  $b^*$  表征豆浆水对宣纸泛黄程度的影响, $b^*$  值越大表明泛黄越显著。

5) 微观形貌分析。用扫描电子显微镜观察生熟豆浆水与宣纸纤维结合的微观形貌。将样品表面喷金后置于真空样品仓中分析。测试电压 15 kV,放大倍数 500 倍。

6) 填料的检测。利用 X 射线衍射仪分析宣纸内部填料情况。测定条件阳极为 Cu 靶,管压和管流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围  $2\theta$  为 5° ~ 70°。将宣纸样品粉碎后粘贴于单晶硅片上测试。

7) 化学键合分析。在载玻片上制备不同加热温度的豆浆水膜,待干后揭下备用。红外光谱测试采用衰减全反射附件测试(ATR),将样品置于样品台,施加固定压力后测试,检测范围 4000 ~ 540  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸碱度测试

采用便携式酸度计测试豆浆水以及豆浆水涂刷宣纸前后的 pH 值变化,结果见表 1。可见,生熟豆浆水溶液的 pH 值在 6.86 ~ 7.69,随着豆浆水浓度的升高 pH 值略有降低。豆浆水溶液的 pH 值由大豆蛋白中  $-\text{NH}_3^+$  和  $-\text{COO}^-$  的相对比值决定,

但其比值会受到介质 pH 值的影响。因本实验用来做豆浆的水溶液的 pH 值为 7.82,在弱碱性环境下 $\text{-NH}_3^+$ 失去质子,使蛋白质带负电,因此豆浆水 pH 值在弱酸性和弱碱性之间。

经测试,未涂刷豆浆水的宣纸 pH 值为 7.21,偏

弱碱性。根据对红星棉料四尺单宣纸的 X 射线衍射测试结果(图 1),宣纸中除了纤维素结晶,还有碳酸钙晶体的存在。推测在宣纸的抄造过程中加入了碳酸钙等填料,因此宣纸本身呈现弱碱性。当采用不同浓度的生熟豆浆水处理宣纸后,pH 值均呈现弱碱性。

表 1 豆浆水样品酸碱度测试结果  
Table 1 pH results of soybean water samples

| 样品名称 |      | 空白   | 1%   | 3%   | 5%   | 7%   | 10%  |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 豆浆水  | 生豆浆水 | 7.82 | 7.69 | 7.26 | 7.08 | 6.91 | 6.87 |
|      | 熟豆浆水 | 7.82 | 7.22 | 7.10 | 7.13 | 6.86 | 6.90 |
| 宣纸   | 生豆浆水 | 7.21 | 7.19 | 7.53 | 7.25 | 7.15 | 7.22 |
|      | 熟豆浆水 | 7.21 | 7.23 | 7.39 | 7.30 | 7.12 | 7.06 |

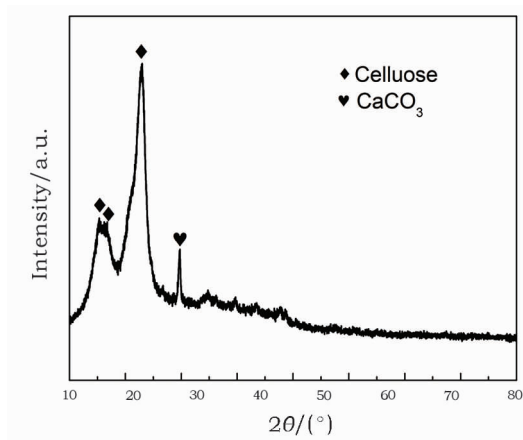


图 1 红星棉料四尺单宣纸的 X 射线衍射测试结果  
Fig. 1 XRD spectrum of Xuan paper of Red Star

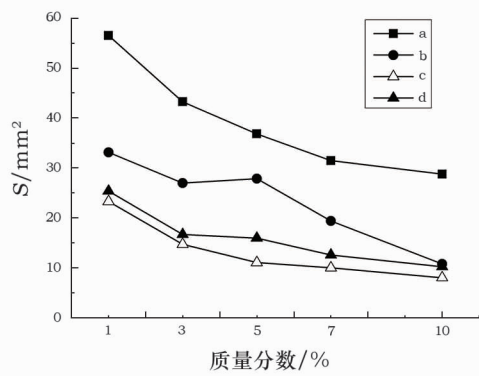
2.2 抗墨滴晕散性能测试

图 2 为不同加热温度的豆浆水涂刷宣纸后的墨滴晕散面积变化。由图可见,各加热温度豆浆水样品随着浓度的提高,墨滴晕散面积逐渐减小,抗墨滴晕散性逐步提高。样品抗墨滴晕散性能由大到小排序依次为:80℃半熟豆浆水>95℃熟豆浆水>50℃半熟豆浆水>25℃生豆浆水。可见,豆浆水加热后,大豆蛋白疏水性增大,抗墨滴晕散性能提高,80℃的半熟豆浆水抗墨滴晕散性能最好;加热到 95℃时,表面疏水性能稍有下降。

2.3 热老化前后的色差及力学性能变化

图 3 对比了胶矾水与不同熟度豆浆水对宣纸泛黄程度的影响,可见随着热老化时间的延长,各样品  $b^*$  值均逐渐增大,泛黄越来越显著。热老化过程中,胶矾水的泛黄速率及程度大于生熟豆浆水。胶矾水与不同加热温度豆浆水热老化前后的耐折度及抗张强度比较结果见图 4、图 5。可见,老化前净皮纸涂刷胶矾水可获得比生熟豆浆水稍高的耐折度及抗张强度,但随着老化时间的延长,胶矾水耐折度

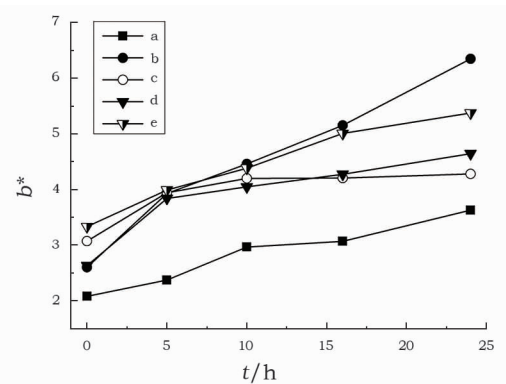
与抗张强度急剧下降,易于折断拉断。经过加热的 80℃半熟及 95℃熟豆浆水处理宣纸老化前后的耐折度与抗张强度均稍大于 25℃生豆浆水。



a: 25℃; b: 50℃; c: 80℃; d: 95℃

图 2 不同加热温度的豆浆水涂刷宣纸后的墨滴晕散面积变化

Fig. 2 Changes of ink droplets shading area of soybean water on Xuan paper



a: 净皮单宣; b: 胶矾水; c: 3% 豆浆水;  
d: 3% 半熟豆浆水; e: 3% 熟豆浆水

图 3 豆浆水处理宣纸的  $b^*$  变化

Fig. 3  $b^*$  of paper treated with different soybean water

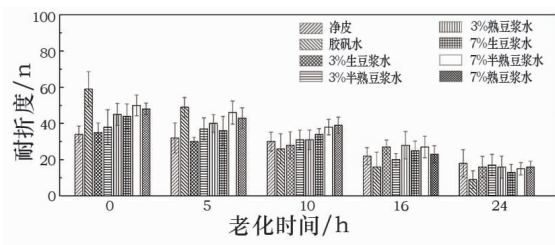


图 4 豆浆水处理宣纸前后的耐折度变化  
Fig. 4 Folding resistance of paper treated with different soybean water

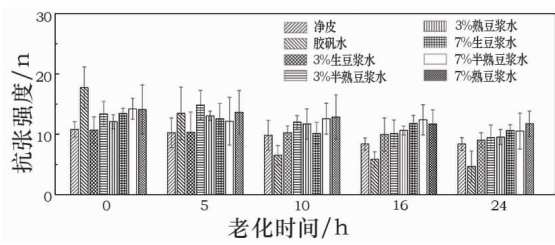


图 5 豆浆水处理宣纸前后的抗张强度变化  
Fig. 5 Tensile strength of paper treated with different soybean water

2.4 呈色效果

采用分光测色仪对比胶矾水、25 ℃生豆浆水及 80 ℃半熟豆浆水处理宣纸后,采用绘画颜料朱膘、赭石等涂色后的呈色效果。在  $L^*C^*h$  色空间中,  $L^*$  代表亮度、 $C^*$  为色饱和度、 $h$  为色调角。由表 2 可见,胶矾水涂刷纸张后各颜料的亮度  $L^*$  值均较生豆浆水和熟豆浆水高,可见明矾可使画面更加明亮鲜艳。对比生豆浆水和半熟豆浆水,生豆浆水涂刷后的宣纸上颜料亮度  $L^*$  值较高,色彩饱和度也较好。

2.5 微观形貌分析

胶凝是大豆球蛋白的一种非常重要的功能,纸张的抗水性是由大豆蛋白质交联形成的凝胶网络结构决定的<sup>[7]</sup>。图 6 为宣纸采用不同加热温度豆浆水施胶前后的扫描电镜图。由图 6 可看到,未施胶的宣纸纤维条状纹理清晰可见,纤维间存在孔洞,没有交联的现象,纸张的强度完全由纤维之间互相交织而提供。而采用生熟豆浆水施胶后,大豆蛋白溶液凝胶不仅包覆了纤维,在纤维之间还产生交联,形成“架桥”,促进两者之间的结合,提高了纸张的抗水性及力学强度。

表 2 不同施胶宣纸上各颜料的呈色效果

Table 2 Colors of different pigments on Xuan paper after sizing treatment

| 样品        | 色度    | 朱膘    | 赭石    | 花青     | 藤黄    |
|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 胶矾水       | $L^*$ | 72.35 | 78.07 | 71.97  | 81.46 |
|           | $C^*$ | 28.94 | 30.27 | 3.64   | 71.51 |
|           | $h$   | 43.21 | 65.42 | 175.10 | 87.36 |
| 25 ℃生豆浆水  | $L^*$ | 70.92 | 66.10 | 61.41  | 80.20 |
|           | $C^*$ | 36.61 | 44.12 | 6.14   | 75.42 |
|           | $h$   | 45.94 | 55.71 | 231.40 | 85.20 |
| 80 ℃半熟豆浆水 | $L^*$ | 66.40 | 73.59 | 58.83  | 77.57 |
|           | $C^*$ | 42.16 | 28.42 | 7.79   | 65.91 |
|           | $h$   | 41.14 | 58.96 | 230.70 | 82.40 |

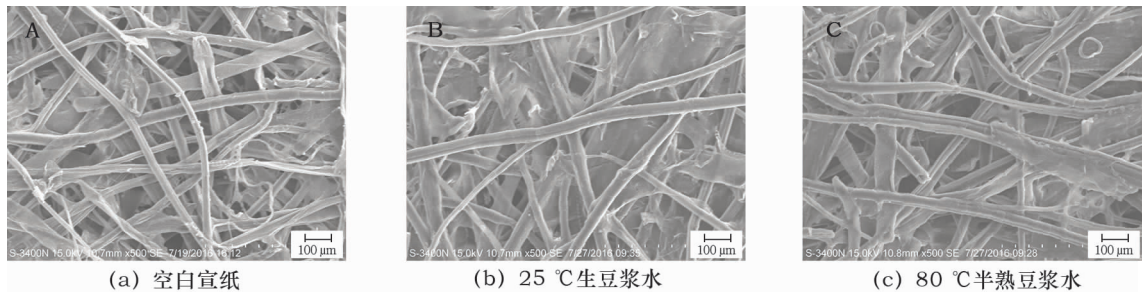


图 6 宣纸采用生熟豆浆水施胶前后的扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of Xuan paper before and after sizing treatment with soybean water

## 2.6 化学键合分析

不同加热温度豆浆水膜以及豆浆水处理宣纸前后的红外光谱见图7及图8。图7中 $3\,286\text{ cm}^{-1}$ 左右强而宽的谱带是大豆蛋白N-H键的伸缩振动, $3\,010\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是大豆油及异黄酮分子的不饱和双键所引起, $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,854\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收是饱和C-H键的伸缩振动吸收。 $1\,744\text{ cm}^{-1}$ 左右处的吸收峰是脂肪酸酯的酯羰基C=O伸缩振动吸收。 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,543\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应豆浆水中蛋白质酰胺I带C=O和酰胺II带C-N或N-H键特征吸收峰。 $1\,141\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,055\text{ cm}^{-1}$ 和 $996\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应豆浆水中的多糖类物质<sup>[8-10]</sup>。可以看到,随着温度增加,豆浆水中油脂酯羰基的吸收峰强度不断增加,说明温度增加会促进油脂从大豆中分离,温度上升到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时油脂含量增加明显;在升温过程中,蛋白质表现为多肽链内部变化,所以酰胺I带C=O和酰胺II带未看到明显的变化;温度上升到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $1\,055\text{ cm}^{-1}$ 的低聚糖等分子中C-O键的伸缩振动迅速增加,同时加热温度提高,糖类吸收峰形状和相对强度发生改变,说明温度增加会促使大豆中多糖分解,转化为小分子糖类,不同温度条件下得到的糖的种类和相对含量不一样。

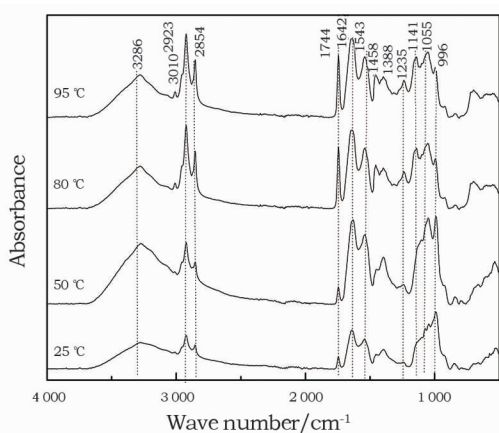
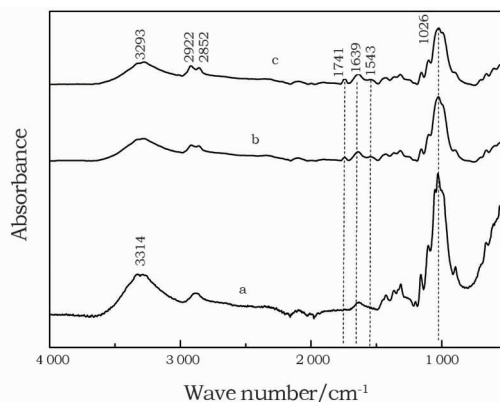


图7 不同加热温度豆浆水红外谱图

Fig.7 FTIR spectra of soybean water with different heating temperature

由图8可见,与空白宣纸相比,刷涂过生熟豆浆水的纸在 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,543\text{ cm}^{-1}$ 附近增加了蛋白质酰胺峰, $1\,741\text{ cm}^{-1}$ 左右处的吸收峰出现了大豆油脂酯羰基特征峰,加入豆浆水的宣纸植物纤维 $3\,314\text{ cm}^{-1}$ 的羟基(O-H)吸收峰的变宽,并向低波数 $3\,293\text{ cm}^{-1}$ 移动,表明大豆蛋白的羟基、一部分氨

基和羧基与植物纤维表面的非离子区域的羧基能形成众多的分子间的氢键,从而提高了纸张的抗水性<sup>[11]</sup>。结合扫描电镜结果可见,施胶后大豆蛋白溶液凝胶网络形成以及与植物纤维之间氢键的形成产生了良好的疏水作用。



a. 宣纸; b.  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  生豆浆水涂刷宣纸;  
c.  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  熟豆浆水涂刷宣纸

图8 生熟豆浆水涂刷宣纸前后的红外谱图

Fig.8 FTIR spectra of Xuan paper treated with different soybean water

## 2.7 讨论

由以上研究可知,传统工艺中使用生豆浆水较熟豆浆水处理宣纸后颜料有着较高的亮度 $L^*$ 和较好的色彩饱和度 $C^*$ 。大豆蛋白经 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热变性后,疏水性能得以提高, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的半熟豆浆水的抗墨滴晕散性能最好,加热到 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,表面疏水性能稍有下降。生豆浆水处理宣纸的抗墨滴晕散性能稍弱于加热后的半熟及熟豆浆水。适度加热会导致疏水基团暴露,提高稳定大豆蛋白的疏水能力,但当过度加热时( $>95\text{ }^{\circ}\text{C}$ )沉淀物析出,疏水性略有下降。据文献报导<sup>[12,13]</sup>,蛋白质溶胶分子呈一种卷曲的紧密结构,表面被水化膜包围着,具有相对的稳定性。通过加热,蛋白质分子就从卷曲状态舒展开来,原来包在多肽链卷曲结构内部的疏水基团就暴露出来,外部的亲水性基团都相应减少。在温度下降时,大豆蛋白中的线性高分子互相接近,通过宣纸上的钙离子发生交联,形成网状骨架,提高了纸张抗水性。在加速老化中对纸张泛黄程度的影响方面,pH值呈现中性的生熟豆浆水的泛黄速率及程度小于酸性环境中的胶矾水的影响。相对于胶矾水来说,豆浆水在书画中的应用具有一定的优势,且经过加热的豆浆水力学性能稍好于生豆浆水。

### 3 结 论

1) 宣纸的抄造过程中加入了碳酸钙等填料,因此宣纸本身呈现弱碱性。当采用不同浓度的生熟豆浆水处理宣纸后,pH 值依然呈现弱碱性。

2) 宣纸样品抗墨滴晕散性能由大到小排序依次为:80℃半熟豆浆水>95℃熟豆浆水>50℃半熟豆浆水>25℃生豆浆水。由于加热导致大豆蛋白疏水基团暴露,80℃的豆浆水的疏水性最大,加热到95℃时,蛋白发生凝聚而使表面疏水性稍有下降。

3) 热老化过程中,胶矾水的泛黄速率及程度大于生熟豆浆水,耐折度与抗张强度急剧下降。经过加热豆浆水处理宣纸的耐折度与抗张强度均稍大于生豆浆水。

4) 明矾可使画面更加明亮鲜艳。对比生豆浆水和熟豆浆水,生豆浆水涂刷后的宣纸上颜料亮度 $L^*$ 值较高,色彩饱和度 $C^*$ 也较好。

5) SEM 分析表明生熟豆浆水施胶后,不仅包覆了纤维,在纤维之间还产生交联,形成“架桥”,促进两者之间的结合;ATR-FTIR 分析表明随着温度增加,油脂从大豆中分离,多糖分解转化为小分子糖类。施胶后大豆蛋白溶液凝胶网络形成以及与植物纤维之间氢键的形成产生了良好的疏水作用。可见,豆浆水在书画修复中的应用具有深刻的科学内涵。

#### 参考文献:

- [1] 丘锦仙. 书画修复过程中豆浆水的使用[N]. 美术报, 2016-10-15(005).  
QIU Jinxian. The use of soybean water in the repairing process of painting and calligraphy[N]. China Art Weekly, 2016-10-15(005).
- [2] 徐文娟, 诸品芳. 豆浆水在中国书画修复中应用性能研究[J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(1): 1-4.  
XU Wenjuan, ZHU Pinfang. Application of soy milk in Chinese painting and paper conservation[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2012, 24(1): 1-4.
- [3] 蔡欣辰. 书画修复用纸全色前上胶之研究[D]. 中国台湾: 台南艺术大学, 1997: 45-50.  
CAI Xinchun. The research of sizing before inpainting on the paper used in Chinese painting restoration[D]. Taiwan, China: Tainan Art University, 1997: 45-50.
- [4] 黄曼, 卞科. 理化因子对大豆蛋白疏水性的影响[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(3): 5-9.  
HUANG Man, BIAN Ke. Effects of physicochemical factors on the hydrophobicity of soybean protein[J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2002, 23(3): 5-9.
- [5] SHEARD P R, FELLOWS A, LEDWARD D A, *et al.* Macro-molecular changes associated with the heat treatment of soya isolate[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2007, 21(1): 55-60.
- [6] TANG C H, CHOI S M, MA C Y. Study of thermal properties and heat-induced denaturation and aggregation of soy proteins by modulated differential scanning calorimetry[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 40(2): 96-104.
- [7] TANG C H, JIANG Y. Modulation of mechanical and surface hydrophobic properties of food protein films by transglutaminase treatment[J]. Food Research International, 2007, 40(4): 504-509.
- [8] 龙国徽, 纪媛, 潘洪斌, 等. 大豆球蛋白的红外和 Raman 光谱分析[J]. 吉林大学学报(理学版), 2014, 52(4): 840-846.  
LONG Guohui, JI Yuan, PAN Hongbin, *et al.* Analysis of soy glycinin by FTIR and Raman spectroscopy[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2014, 52(4): 840-846.
- [9] KADDOUR A, MONDET M, CUQ B. Description of chemical changes implied during bread dough mixing by FT-ATR mid-infrared spectroscopy[J]. Cereal Chemistry, 2008, 85(5): 673-678.
- [10] 洪庆红, 李丹婷, 郝朝运. 应用 FTIR 直接测定法鉴定大豆的品种[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1246-1249.  
HONG Qinghong, LI Danting, HAO Chaoyun. Identification of soybean varieties by direct determination of FTIR spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(8): 1246-1249.
- [11] 付丽红, 张铭让, 齐永钦, 等. 胶原蛋白和植物纤维结合机理的研究[J]. 中国造纸学报, 2002, 17(1): 68-71.  
FU Lihong, ZHANG Mingrang, QI Yongqin, *et al.* Bonding mechanism of collagen protein and cellulose base fibers[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2002, 17(1): 68-71.
- [12] 吴海波, 齐宝坤, 江连洲, 等. 大豆分离蛋白热性质及空间构象对表面疏水性的影响[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(10): 42-46.  
WU Haibo, QI Baokun, JIANG Lianzhou, *et al.* Effect of thermal properties and spatial conformation of soybean protein isolate on surface hydrophobicity[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2014, 29(10): 42-46.
- [13] LI Xianghong, LI Yun, HUA Yufei, *et al.* Effect of concentration, ionic strength and freeze-drying on the heat-induced aggregation of soy proteins[J]. Food Chemistry, 2007, 104(4): 1410-1417.

## Application of soybean water with different heating temperatures to Xuan paper

HE Qiuju<sup>1,2</sup>, WANG Liqin<sup>2</sup>, XU Kun<sup>3</sup>, WANG Julin<sup>3</sup>

(1. Department of conservation technology and traditional skills, Key Laboratory of Beijing cultural relics and museums sci - tec protection research and application, Capital Museum, Beijing 100045, China;

2. College of Cultural Heritage, Key Laboratory of Culture Heritage Research and Conservation (Northwest University), Ministry of Education, Xi'an 710069, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The properties of soybean water vary according to temperature. In order to compare the effects of soybean water heated to different temperatures on Xuan paper, soybean water of 25 °C, 50 °C, 80 °C and 95 °C respectively was prepared and applied to the surfaces of Xuan paper. Various properties of Xuan paper such as pH value, resistance to ink blending, color difference induced by thermal aging, folding resistance and tensile strength were compared before and after soybean water sizing. In addition, the influence of alum - gelatin solution and soybean water on traditional Chinese painting pigments such as scarlet red, anthocyanin and gamboge etc., were investigated in terms of color saturation and hue. The microstructure of paper fibers and chemical bonding between soybean water and paper fibers were revealed using scanning electron microscopy (SEM) and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR - FTIR). The results show that 1) Xuan paper treated with soybean water is weakly alkaline regardless of the soybean water heating temperature; 2) Xuan paper treated with soybean water of 80 °C, 95 °C, 50 °C and 25 °C has resistance to ink blending in descending order; 3) Xuan paper treated with either alum - gelatin solution or soybean water turns yellow during thermal aging, but yellowing is less with soybean water; 4) Xuan paper treated with heated soybean water has better performance in folding resistance and tensile strength test; 5) soybean water not only encases the fibers of Xuan paper, but also consolidates the structure by crosslinking the fibers; 6) temperature rise causes oil to separate from soybeans and polysaccharide decompose into monosaccharide; 7) soybean protein forms hydrogen bonds with paper fiber, thus improving the water resistance of paper. Therefore, soybean water could play a remarkable role in the repairing and restoration of calligraphy and painting.

**Key words:** Soybean water; Heating temperature; Painting and calligraphy; Repairing; Water resistance

(责任编辑 潘小伦)