

文章编号:1005-1538(2018)02-0121-06

· 工作简报 ·

## 故宫太和殿护板灰有机组分的红外光谱 及热裂解-气相色谱/质谱分析

王娜, 张学芹, 雷勇, 谷岸, 马越  
(故宫博物院, 北京 100009)

**摘要:** 为研究太和殿护板灰中所含有机组分, 通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 及热裂解-气相色谱/质谱联用仪 (Py-GC/MS) 对太和殿上层护板灰、太和殿上层西南角护板灰进行分析检测。FTIR 分析结果表明两个护板灰样品含有碳酸盐及油脂或虫胶漆类有机物, Py-GC/MS 分析进一步确定两个样品所含有机物是植物油, 且可能是生桐油与十字花科植物油脂的混合物; 此外, 在两个样品中检测到的雪松醇应该是太和殿所用杉木望板的挥发组分, 而太和殿上层护板灰中则可能含有淀粉。研究结果有助于科学还原太和殿古建护板灰的传统制作方法。

**关键词:** 太和殿护板灰; 热裂解-气相色谱/质谱; 生桐油; 十字花科植物油脂; 淀粉

**中图分类号:** K879.4 **文献标识码:** A

### 0 引言

太和殿是紫禁城宫殿中建制和建筑等级最高的木结构古建筑, 最早建于明永乐十八年 (1420 年), 历史上经过多次焚毁和重建, 现存太和殿于康熙三十四年 (1695 年) 重建而成。民国期间太和殿进行了三次维修, 主要为 1915 年外檐重做油饰彩画; 1949 年后对太和殿进行了七次维修, 主要为 1959 年外檐重做油彩画, 其余几次维修均为对瓦顶、地面、台基石活的维修保养<sup>[1]</sup>, 因此现存太和殿基本保持清朝中早期建筑形制和特点。太和殿建筑屋面由木基层 (椽子, 上铺木望板)、护板灰、两层白麻刀灰背、瓦泥、瓦面共同组成, 其中灰背是建筑屋面防水、保温基层, 而护板灰则是在木望板上抹的一层厚约 0.2~2cm 的灰层, 主要用于保护望板和椽子, 并与之上的灰背结合<sup>[2]</sup>。太和殿古建灰背采用了传统的白麻刀灰背, 其制作方法已有报道<sup>[3]</sup>, 而护板灰的组成, 特别是其中有机物的组分, 在有关太和殿修建记档的古籍中并未详述。自 2006 年展开的太和殿修缮项目, 曾对太和殿护板灰样品进行分析, 发现灰层中无机物成分主要是石灰和少量石英, 有机

物成分中有油脂类物质, 但具体组分尚不明确<sup>[1]</sup>。

相较于无机物, 文物中所用有机物质多为天然材料, 其组分复杂、多样, 且随着时间的推移会老化、降解, 因此文物中有机质的识别与研究一直是文物保护工作者面临的一项难题。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 可以提供被测样品的分子结构信息, 确定样品中是否含有有机物, 以及判断有机物的类别<sup>[4]</sup>; 而热裂解-气相色谱/质谱联用仪 (Py-GC/MS) 则可以进一步测定被测样品中有机物的分子结构, 进而确定其组分<sup>[4]</sup>; 两者相结合, 可快速判断样品中是否含有有机物, 以及测定有机物的组分。此外, FTIR 与 Py-GC/MS 均属微损分析方法, 检测灵敏度高, 适用于文物中有机组分的识别与研究。

为了解太和殿护板灰中所含有机组分的类别, 从而为传统古建护板灰制作方法的研究提供科学依据, 本研究结合 FTIR 及 Py-GC/MS 技术, 对取自故宫太和殿的护板灰样品进行分析检测。

### 1 实验样品和方法

#### 1.1 样品来源

两个样品分别为太和殿上层护板灰、太和殿上

收稿日期: 2017-01-19; 修回日期: 2017-06-06

作者简介: 王娜 (1985—), 女, 2015 年博士毕业于西安交通大学材料科学与工程专业, 馆员, 研究方向为文物有机材料色谱分析, E-mail: wangna031625@hotmail.com

通讯作者: 雷勇, E-mail: leiyongleo@hotmail.com



图 1 太和殿上层护板灰(a)、太和殿上层西南角护板灰(b)

Fig. 1 Guard board mortar samples collected from the upper layer (a) and southwest corner of upper layer (b) of Taihe Dian

层西南角护板灰,为 2006 年太和殿修缮项目开展期间所取样品。

## 1.2 实验仪器与相关参数

FTIR:将约 0.5mg 样品与光谱纯 KBr 混合压片,用美国 Thermofisher iN10 显微红外光谱仪附件 iZ10 进行透射分析。扫描范围  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ,分辨率  $4\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 64 次。

Py - GC/MS:采用日本 Frontier 公司 EGA - PY3030D 型热裂解仪,结合美国 Agilent 公司 7890B/5977A 气相色谱/质谱联用仪,HP - 5MS 毛细管色谱柱 ( $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ ),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 粉末样品与  $5\mu\text{L}$  甲基化试剂四甲基氢氧化铵(10% 甲醇溶液,分析纯,购于上海阿拉丁试剂公司)放入不锈钢样品舱,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  $600^\circ\text{C}$ ,裂解时间 0.2min。热裂解仪与气相色谱接口温度  $300^\circ\text{C}$ 。色谱分析采用分流进样,分流比 50:1,载气为氦气,流速  $1.0\text{mL}/\text{min}$ 。GC 进样口温度  $300^\circ\text{C}$ ;色谱柱初始温度  $50^\circ\text{C}$ ,保持 2min,柱温以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  从  $60^\circ\text{C}$  升到  $280^\circ\text{C}$ ,保持 5min。质谱离子源温度  $230^\circ\text{C}$ ,四级杆温度  $150^\circ\text{C}$ ,采取全扫描模式,扫描范围为  $29 \sim 550\text{m}/\text{z}$ ,质谱识别数据库 NIST libraries。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 2 为太和殿上层护板灰、上层西南角护板灰样品 FTIR 分析结果,两个样品的 FTIR 谱图基本一致。其中,  $3418\text{cm}^{-1}$  处为 -OH 吸收峰,峰型较宽,可能来自样品中的水或含 -OH 基团的有机物;  $2926$  与  $2853\text{cm}^{-1}$  处为 -CH<sub>2</sub>- 非对称、对称伸缩振

动峰,表明样品中含有机物,其波数与油脂及虫胶漆类物质 -CH<sub>2</sub>- 基团的峰位最为接近<sup>[5]</sup>;  $1471$  及  $874\text{cm}^{-1}$  处的两个强吸收峰分别是典型的碳酸盐 -CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 伸缩振动峰及 -C-O-C- 弯曲振动峰,表明样品中含有碳酸盐,这与文献报道中太和殿护板灰中含有石灰的结论相吻合<sup>[1]</sup>;在  $1800 \sim 1500\text{cm}^{-1}$  的红外官能团区未检测到明显的有机官能团吸收峰,可能是因为受到样品中碳酸盐的影响。

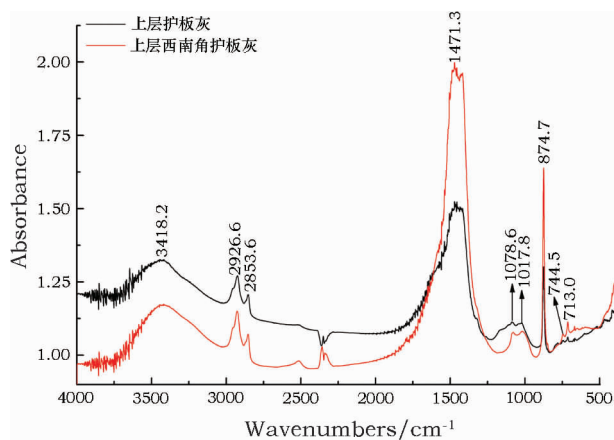


图 2 太和殿上层护板灰、上层西南角护板灰样品 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of guard board mortar samples collected from the upper layer (black curve) and southwest corner of upper layer (red curve) of Taihe Dian

综上所述,FTIR 分析结果表明,太和殿两个护板灰样品中含有有机物及大量碳酸盐,根据 -CH<sub>2</sub>- 吸收峰的位置判断可能含有油脂或虫胶漆类物质,但由于碳酸盐的影响未能检测到有机组分的主要官能团,因此需进一步通过 Py - GC/MS 分析来确定样品中有机组分的类别。

### 2.2 Py - GC/MS 分析

根据文献[1]及 FTIR 分析结果,护板灰样品中

可能含有油脂或虫胶漆类物质,因此研究采用在线衍生化技术,在样品高温裂解的同时,通过甲基化试剂四甲基氢氧化铵(TMAH)将其裂解产物甲基化,以提高裂解产物的挥发性、稳定性及色谱分离效率。

图3(a)、3(b)分别为太和殿上层护板灰、上层西南角护板灰样品的Py-GC/MS分析谱图,表1为谱图详细信息及识别结果。由于采取了在线甲基化技术,质谱所识别到的多是各类含羧基或羟基组分的甲基化产物。

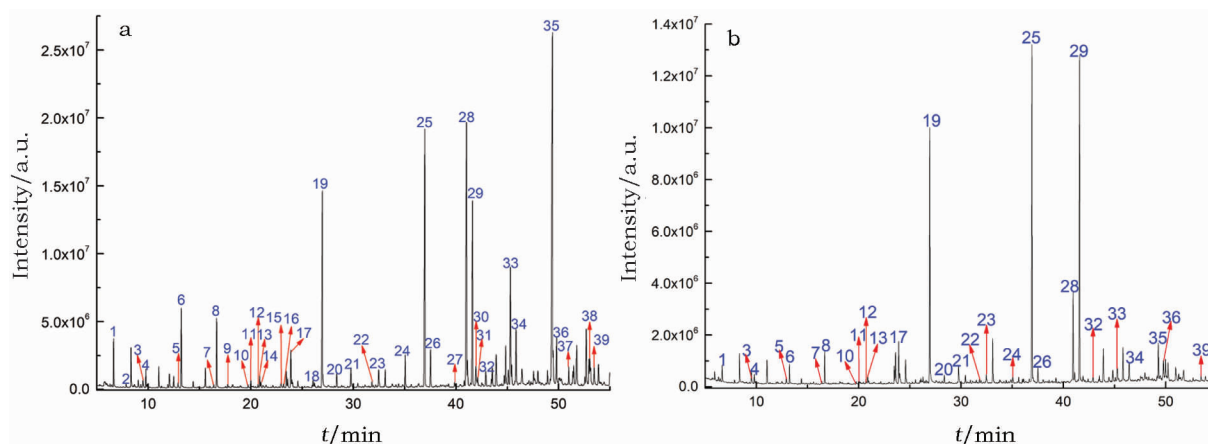


图3 太和殿上层护板灰(a)、上层西南角护板灰(b)Py-GC/MS谱图

Fig. 3 Py-GC/MS chromatogram of guard board mortar samples collected from the upper layer (a) and southwest corner of upper layer (b) of Taihe Dian

表1 太和殿护板灰样品Py-GC/MS分析结果

Table 1 Py-GC/MS results of guard board mortar samples collected from Taihe Dian

编号	保留时间/min	主要质谱峰(按峰强度从高到低排列)	化合物识别结果
1	6.63	74, 43, 87, 59, 99	己酸甲酯
2	7.85	45, 87, 55	3-乙基-3-戊醇
3	9.48	74, 55, 41, 59, 43, 68, 110, 82, 87	6-庚烯酸甲酯
4	9.77	74, 43, 87, 41, 55, 59, 113, 101	庚酸甲酯
5	12.90	55, 74, 41, 43, 59, 82, 96, 67, 87, 124	3-辛烯酸甲酯
6	13.22	74, 87, 43, 55, 59, 158, 127, 115, 69, 101	辛酸甲酯
7	16.32	74, 55, 41, 96, 43, 59, 69, 87, 138, 121	8-壬烯酸甲酯
8	16.69	74, 87, 43, 41, 55, 59, 69, 141, 129, 101	壬酸甲酯
9	17.74	85, 55, 97, 129, 41, 45	5-丁基-二氢-2(3H)-呋喃酮
10	19.73	55, 74, 41, 69, 43, 59, 87, 110, 135, 152	4-癸烯酸甲酯
11	20.00	74, 87, 43, 41, 55, 69, 143, 155, 101, 129	癸酸甲酯
12	20.70	55, 59, 74, 115, 69, 41, 43, 83, 87, 97, 125, 157	庚二酸二甲酯
13	20.86	45, 55, 74, 41, 124, 59, 68, 83, 87, 96, 141	8-甲氧基-辛酸甲酯
14	21.17	85	5-戊基-二氢-2(3H)-呋喃酮
15	22.93	55, 41, 74, 43, 69, 87, 59, 96, 124	10-十一碳烯酸甲酯
16	23.17	74, 87, 43, 41, 55, 59, 69, 101, 143, 157, 129	十一酸甲酯
17	23.90	55, 69, 74, 129, 138, 59, 41, 97, 43, 83, 87, 171, 111	辛二酸二甲酯
18	26.20	74, 87, 43, 55, 41, 69, 143, 83, 97, 171, 129, 182	十二酸甲酯
19	26.96	55, 74, 152, 83, 59, 41, 43, 69, 111, 143, 185, 87, 97, 124	壬二酸二甲酯
20	28.38	95, 43, 150, 151, 41, 55, 69, 81, 107, 135, 67, 79	雪松醇
21	29.76	55, 74, 41, 59, 43, 98, 69, 84, 125, 138, 199, 157, 166	癸二酸二甲酯

(续表 1)

编号	保留时间/min	主要质谱峰(按峰强度从高到低排列)	化合物识别结果
22	31.80	74,87,43,41,55,69,143,199,211	十四酸甲酯
23	32.46	55,74,98,41,69,43,59,84,139,87,152,171,213	十一碳二酸二甲酯
24	35.05	55,98,74,41,69,43,59,84,121,153,227,185	十二碳二酸二甲酯
25	36.96	74,87,43,55,41,143,69,227,270,83,97,101,129,239,185,171,199	十六酸甲酯
26	37.52	98,55,74,41,43,59,69,84,112,241,199,167	十三碳二酸二甲酯
27	39.86	55,98,74,41,43,59,69,84,255,112,163,181,213,222	十四碳二酸二甲酯
28	41.01	55,41,69,74,43,83,97,264,222,110,123,180	9-十八碳烯酸甲酯
29	41.60	74,87,43,55,41,143,298,255,199,267	十八酸甲酯
30	41.94	—	—
31	42.11	67,81,41,55,95,294,109,121,135,150,165,263,220	9,12-十八碳二烯酸甲酯
32	42.89	—	—
33	45.30	55,41,69,43,74,83,97,57,67,87,292,111,123,250,208	11-二十碳烯酸甲酯
34	45.84	74,87,43,55,41,57,143,69,326,283,227,295,199,185	二十酸甲酯
35	49.39	55,69,83,41,43,74,97,87,111,320,278,236,123,352	13-二十二碳烯酸甲酯
36	49.80	74,87,43,55,41,57,69,83,97,143,354,311,255	二十二酸甲酯
37	50.99	67,81,55,95,41,43,109,350,123,137,150,207,239,319,368,305	13,16-二十二碳二烯酸二甲酯
38	53.02	55,69,43,41,83,74,57,97,348,109,223,255,237,207	15-二十四碳烯酸甲酯
39	53.46	74,87,43,55,382,143,97,339,129,199,283	二十四酸甲酯

根据 Py-GC/MS 分析结果,在两个护板灰样品中检测到的有机组分基本一致,主要是羧酸和雪松醇,此外在太和殿上层护板灰中还检测到呋喃酮衍生物。

在太和殿上层、上层西南角护板灰中检测到的一元、二元羧酸,特别是辛二酸、壬二酸等二元羧酸,均为植物油脂的特征裂解产物及老化产物,因此可确定两个样品中含有植物油<sup>[6]</sup>。中国古代木构古建筑屋面灰层中最常用的植物油是桐油,考虑到在本研究所测两个样品中均未检测到熟桐油的特征裂解产物—苯衍生物<sup>[7]</sup>,因此推测两个样品中含有生桐油。桐油是中国特产的干性油,能在自然条件下发生聚合反应形成连续的固态膜,具有强的黏接性以及优良的疏水性,且能够渗透到木材中,从而使灰层之间及灰层与木材之间紧密结合、不易脱落,并能增强灰层及木材的防水、防潮性能。此外,桐油有一定的毒性,用于木构古建筑上能够防止虫蚁的侵蚀<sup>[8]</sup>。但生桐油的 P/S 值(十六酸与十八酸的含量比)为 1.3~1.6,而两个护板灰样品的 P/S 值均在 1 左右(上层护板灰为 1.18、上层西南角护板灰为 0.93),因此推测除生桐油外,样品中还有其他种类的植物油。与常见的桐油、亚麻油等干性油不同,除十六酸、十八酸、油酸、亚油酸等一元羧酸外,在护板灰样品中还检测到大量碳原子数大于等于 20 的长链饱

和、不饱和脂肪酸,包括二十碳烯酸(No. 33)、花生酸(二十碳酸, No. 34)、山嵛酸(二十二碳酸, No. 36)、二十二碳二烯酸(No. 37)、二十四碳烯酸(No. 38)、二十四酸(No. 39)等,其中含量最高的是芥酸(二十二碳烯酸, No. 35)。据报道,芥酸是十字花科植物种子中特异积累的长链脂肪酸,在植物油,如菜籽油中最为常见<sup>[9-11]</sup>。但除桐油外,在有关木构古建筑望板、护板灰、灰背处理及制作方法的报道中未见其他十字花科植物油脂类材料的报道,因此样品中所检测到的十字花科植物油脂,其具体种类及出现原因需分析更多古建护板灰样品及研究相关历史文献记载,才能进行更准确的推断。此外,太和殿上层护板灰(图 3(a))的 O/S 值(十八碳烯酸与十八酸的含量比)为 2.17,而上层西南角护板灰仅为 0.25,说明上层西南角护板灰的干化程度更高。

除干性油外,在两个样品中都检测到雪松醇。这是因为太和殿屋顶灰背层下面的木基层,檐部以上望板多为竖向铺设厚 50mm 杉木望板<sup>[1]</sup>。杉木属松柏目植物,雪松醇可能是杉木望板的挥发组分。

在太和殿上层护板灰中检测到 5-丁基-二氢-2(3H)-呋喃酮(No. 9)和 5-戊基-二氢-2(3H)-呋喃酮(No. 14),来源于多糖类物质,推

测可能是淀粉。据记载,太和殿护板灰中可能含有江米浆<sup>[1]</sup>,而其主要组分即为淀粉。研究发现,在石灰中加入江米浆可以控制其碳酸钙晶体的生长速度,使碳酸钙晶体微观结构更加致密,从而使灰层获得更好的物理性能<sup>[1,12]</sup>。

### 3 结论

通过太和殿上层护板灰及上层西南角护板灰 FTIR 及 Py-GC/MS 实验分析结果,推测两个护板灰样品中含有生桐油及十字花科植物油脂,其中生桐油为木构古建筑常用干性油,有助于提高古建的防水、防潮、防虫性能,而十字花科植物油脂的种类及出现的原因需进一步的分析和研究才能进行推断。两个样品中的萜类组分雪松醇可能是太和殿所用杉木望板的挥发组分。此外,太和殿上层护板灰中含有多糖类物质,推测是淀粉,淀粉的加入能够提高灰层的物理性能。

#### 参考文献:

- [1] 王文涛. 太和殿屋面工艺及琉璃构件浅析[C]//中国紫禁城学会论文集. 第六辑. 北京:紫禁城出版社,2007:670-691.  
WANG Wen-tao. Research on the technology and colored glaze applied on the roof of Hall of Supreme Harmony[C]//Proceedings of the Chinese Society of the Forbidden City. Volume 6. Beijing: The Forbidden City Publishing House,2007:670-691.
- [2] 曹晓丽,李德山,王丹毅,等. 故宫太和殿的灰背加固保护维修[J]. 古建园林技术,2009(3):39-42.  
CAO Xiao-li, LI De-shan, WANG Dan-yi, et al. Conservation and restoration of roof mortar of Hall of Supreme Harmony, the Forbidden City[J]. Traditional Chinese Architecture and Gardens, 2009(3):39-42.
- [3] 刘大可. 明、清官式灰背作法[J]. 古建园林技术,1985(2):18-26.  
LIU Da-ke. Traditional official preparation method of roof mortar in Ming and Qing Dynasty[J]. Traditional Chinese Architecture and Gardens, 1985(2):18-26.
- [4] 杨璐,黄建华,王丽琴,等. 文物彩绘常用胶料的氨基酸组成及红外光谱特征研究[J]. 文物保护与考古科学,2011,23(1):36-39.  
YANG Lu, HUANG Jian-hua, WANG Li-qin, et al. The study of binding media's amino acids components and their FTIR characteristics used in ancient Chinese colored relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2011, 23(1):36-39.
- [5] Derrick M R, Stulik D, Landry J M. Infrared spectroscopy in conservation science[M]. USA: The Getty Conservation Institute, 1999:102.
- [6] van den Berg J D, van den Berg K J, Boon J J. Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 950(1-2):195-211.
- [7] Na W, Ling H, Xiang Z, 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.
- [8] 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.  
ZHU Hua-jun. A research for the surface layer on Chinese traditional architectures with illustrations in Shanxi Province[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2009.
- [9] 武玉花,卢长明,吴刚,等. 植物芥酸合成代谢与遗传调控研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2005, 27(2):82-86.  
WU Yu-hua, LU Chang-ming, WU Gang, et al. A review of a-nabolism and heredity regulation of plant erucic acid[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2005, 27(2):82-86.
- [10] 董熨,李晓蓉. 四种油料作物中脂肪酸的测定[J]. 甘肃科技, 2010, 26(22):171-176.  
DONG Jiong, LI Xiao-rong. Identification of fatty acids in four kinds of oil crop[J]. Gansu Science and Technology, 2010, 26(22):171-176.
- [11] 杨昌彪,张运依,李占彬,等. 菜籽油中主要脂肪酸成分的检测分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(11):392-395.  
YANG Chang-biao, ZHANG Yun-yi, LI Zhan-bin, et al. Analysis of the main fatty acids in rapeseed oil[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2015, 43(11):392-395.
- [12] YANG Fu-wei, ZHANG Bing-jian, MA Qing-lin. Study of sticky rice-lime mortar technology for the restoration of historical masonry construction[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(6):936-944.

## FTIR and Py – GC/MS analysis of organic materials used in the guard board mortar of Taihe Dian, the Forbidden City

WANG Na, ZHANG Xue – qin, LEI Yong, GU An, MA Yue

(*The Palace Museum, Beijing 100009, China*)

**Abstract:** Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py – GC/MS) were applied to identify the organic materials used in the guard board mortar of Taihe Dian (Hall of Supreme Harmony) in the Forbidden City. Two guard board mortar samples, collected respectively from the upper layer and the southwest corner of the upper layer of Taihe Dian, were analyzed. FTIR results showed that in the two samples, the inorganic material used was carbonate, and that the organic materials might be lipids or shellac. Py – GC/MS analysis further confirmed that there were vegetable oils in the two samples, perhaps a mixture of raw tung oil and oil from cruciferous plants. Cedrol detected in both samples could be the volatile component of the cedar wood roof boarding of Taihe Dian. In addition, there might also be starch in the sample of upper layer guard board mortar. The present work will contribute to the scientific research and restoration of the traditional guard board mortar used in Taihe Dian.

**Key words:** Guard board mortar of Taihe Dian; Py – GC/MS; Raw tung oil; Cruciferous plants oil; Starch

(责任编辑 马江丽)