

Py-GC/MS 分析韩国现代传统手工纸

GCMS-462

摘要： 本文采用热裂解 - 气相色谱质谱联用法 (Py-GC/MS) 对一本《韩纸》手工纸文库 (样品集) 中收集的韩国现代传统手工纸样品进行了分析。通过对比不同原料纸张裂解产物可知，与雁皮纸和三桠纸相比，构皮纸的木质素单体含量少而萜类化合物含量多。比较以构皮纤维为原料的韩纸与采用相似原料的日本手工纸 (Washi)，可以发现两者的裂解产物类似，但是通过统计两种化合物的比值可以表征两者的差异。本研究有助于更好地了解现代韩纸的特性，并提高对传统手工纸的认识。

关键词： 热裂解 - 气相色谱质谱仪 韩纸

在手工造纸技术对外传播的过程中，中国传统的造纸技术首先传播到邻近的朝鲜半岛，经过长期的发展成为朝鲜半岛特有的文化传统。

传统韩国手工纸，主要原料是来自构树 (桑科构属) 的韧皮纤维，也有使用了其他植物纤维的，如雁皮纸和三桠纸。原材料的工艺和制作方法影响了韩纸的性能。

近期，中国科学院大学人文学院考古学与人类学系与法国国家自然历史博物馆藏品研究与保护中心、韩国国民大学及日本龙谷大学等机构的学者合

作，对《韩纸》手工纸样品集中来自 26 个造纸作坊的 309 张韩纸样品开展了综合分析。研究文章发表于《Heritage Science》，第一作者及通讯作者为中国科学院大学特别研究助理韩宾博士。

本文节选并整理了其中热裂解 - 气相色谱质谱分析韩纸样品的内容。通过分析样品的裂解产物，发现了不同原料来源纸张的不同特征。这项研究有助于更好地了解当代韩纸的特性，并提高对传统手工纸的认识。

■ 实验部分

1.1 仪器

热裂解 - 气相色谱质谱：PY-2020iD+ GCMS-QP2010 Plus

1.2 分析条件

裂解温度：500°C

色谱柱：DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C (3 min)_5°C /min_325°C (10 min)

载气：He

进样口温度：280°C

载气控制模式：恒线速度

进样方式：分流进样，分流比：10:1

色谱柱流量：1 mL/min

接口温度：300°C

离子化方式：EI

采集方式：Scan

离子源温度：200°C

质量范围：50~500 amu

1.3 样品前处理

称取约 100 μg 纸样品，放入裂解杯中热裂解分析。

■ 结果与讨论

2.1 纸张裂解产物的分布特点

纸张热解产生的色谱图大致可分为三个主要部分：纤维素指纹区域，一个含有碳氢化合物和脂肪酸衍生物的中间区域，保留时间超过 45 分钟的部分是植物标记物区域，称为感兴趣区域（ROI），如图 1A 所示。纤维素指纹区域的色谱峰是纤维素、木质素等成分裂解产生的。左旋葡聚糖是一种六碳含氧化合物，是纤维素热解中含量最高的化合物，这是纤维素材料热解的一个特征。

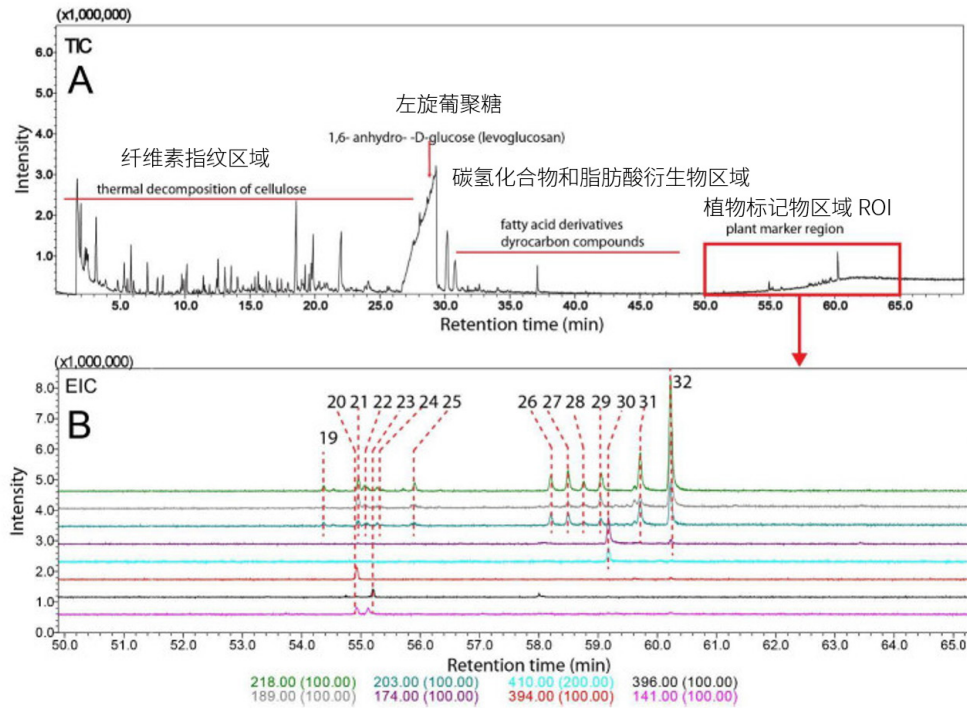


图 1 纸张热解产物的 TIC 色谱图 (A)、植物标志物区域化合物特征离子色谱图 (B)

2.2 不同原料韩纸比较

传统韩国手工纸，主要原料是来自构树（桑科构属）的韧皮纤维，可以称为构皮纸，也有使用了其他植物纤维的手工纸，如雁皮纸和三桠纸。文章对韩纸原料纤维中的萜烯类化合物和木质素单体等组分进行了表征。萜烯类化合物出现在温度较高的 ROI 区域，而且也是该区域的主要化合物，其主要的特征离子包括 m/z 218、203、189 等，如图 1B 中所示。对比构皮纸 (H1-01)、雁皮纸 (H1-05) 与三桠纸 (H1-06) 的谱图，构皮纸的萜烯类化合物含量要更高一些 (图 2)。

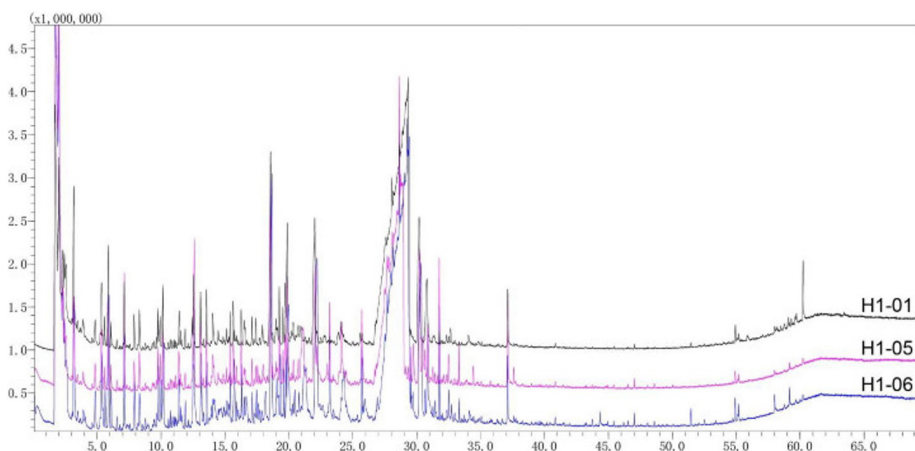


图 2 构皮纸 (H1-01)、雁皮纸 (H1-05) 和三桠纸 H1-06) 三种韩纸的热解产物的 TIC 色谱图

木质素是由三种苯丙烷单体，即对香豆醇、松柏醇和芥子醇形成的复杂酚类聚合物，分别对应即羟苯基结构（H type）、紫丁香基结构（S type）和愈创木基（G type）结构木质素。表 1 列出了韩纸热解特征化合物。通过分析特征化合物及谱图发现，雁皮纸（H1-05）和三桠纸（H1-06）表现出更高含量的木质素热解产物，尤其是化合物 12（图 3C 中的 m/z 180）、化合物 13、15、17（图 3C 中的 m/z 194）和化合物 14、18（图 3C 中的 m/z 196）。而这些木质素单体在构皮纸（H1-01）中含量较少。样品 H1-08 显示木质素单体几乎完全去除（图 3C），这是因为该样品制造时在蒸煮过程中使用强碱溶液 NaOH，这会损坏纤维并除去木质素成分。表 2 列出了 8 份韩纸样品的纤维组成。

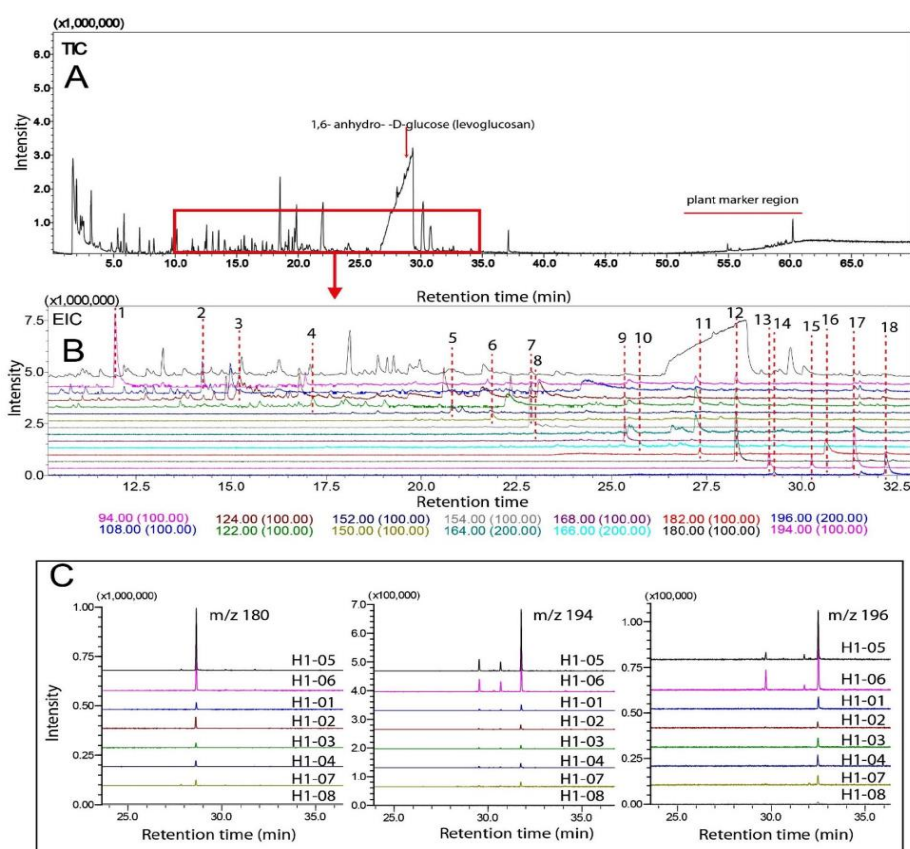


图 3 韩纸热解产物的 TIC 色谱图 (A)、木质素单体的特征离子色谱图 (B)、各韩纸样品特征离子为 m/z 180、194、196 的木质素单体的色谱图 (C)

表 1 韩纸植物热解特征化合物

No.	保留时间 (min)	分子量	特征离子	化合物名称	木质素单体结构类型
1	11.97	94	94, 66, 55, 58	苯酚	H
2	14.23	108	108, 107, 79, 85	2- 甲基苯酚	H
3	15.19	124	124, 109, 81, 95	愈创木酚	G
4	17.17	122	122, 107, 91, 77	2,6- 二甲基苯酚	H
5	20.82	152	152, 137, 122, 128	4- 乙基愈创木酚	G
6	21.86	150	150, 135, 107, 77	4- 乙烯基愈创木酚	G

7	22.86	154	154, 139, 111, 93	2,6-二甲氧基苯酚	G
8	22.93	164	164, 149, 103, 121	丁香酚	G
9	25.36	168	168, 153, 125, 107	2,6-二甲氧基-4-甲基苯酚	S
10	25.77	166	166, 137, 122, 94	高香草醛	G
11	27.33	182	182, 167, 122, 136	4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚	S
12	28.28	180	180, 165, 137, 91	2,6-二甲氧基-4-乙基苯酚	S
13	29.12	194	194, 91, 119, 131	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	S
14	29.22	196	196, 167, 110, 103	2,6-二甲氧基-4-丙基苯酚	S
15	30.26	194	194, 179, 151, 119	顺-2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	S
16	30.62	182	182, 181, 167, 91	丁香醛	S
17	31.38	194	194, 179, 119, 91	反式-2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	S
18	32.22	196	196, 181, 153, 123	乙酰丁香酮	S
19	54.37	408	218, 203, 189, 119	齐墩果-2,12-二烯	
20	54.96	408	218, 189, 119, 95	熊果-2,12-二烯	
21	54.92	412	135, 143, 394, 81	豆甾-4,6-二烯-3-醇	
22	55.05	-	218, 189, 95, 119	熊果烷结构	
23	55.19	396	145, 81, 396, 275	豆甾-3,5-二烯	
24	55.27	-	218, 189, 203, 95	熊果烷结构	
25	55.9	408	218, 107, 119, 105	熊果烷结构	
26	58.2	424	218, 203, 95, 119	齐墩果-12-烯-3-酮	
27	58.49	426	218, 203, 189, 95	齐墩果-12-烯-3-醇	
28	58.75	424	218, 95, 109, 107	熊果-12-烯-3-酮	
29	59.05	426	218, 95, 107, 121	熊果-12-烯-3-醇	
30	59.17	410	174, 410, 159, 161	豆甾-3,5-二烯-7-酮	
31	59.7	468	218, 203, 189, 95	齐墩果-12-烯-3-乙酸酯	
32	60.22	468	218, 189, 95, 135	熊果-12-烯-3-乙酸酯	

表 2 韩纸样品纤维组成

No.	纤维组成
H1-01	100% 构皮纤维
H1-02	96% 构皮纤维 + 4% 雁皮纤维
H1-03	96% 构皮纤维 + 4% 雁皮纤维
H1-04	96% 构皮纤维 + 4% 雁皮纤维
H1-05	100% 雁皮纤维
H1-06	100% 三桠纤维
H1-07	100% 构皮纤维
H1-08	100% 构皮纤维 (强碱处理)

2.3 韩纸与日本手工纸的比较

采用构树纤维制造的韩纸与日本手工纸 (Washi) 使用显微镜观察并没有明显的区别, 难以区分。这两者的热裂解谱图也比较相似, 在图 4 所示的 ROI 区域具有相似的化合物分布。但是, 进一步分析可以发现图 4 中的化合物 X1 (一种甾醇化合物) 和化合物 T1 (齐墩果烷-12-烯-3-乙酸酯, 表 1 第 31 号化合物) 的强度比存在差异, 韩纸的强度比相对较高 (图 5)。

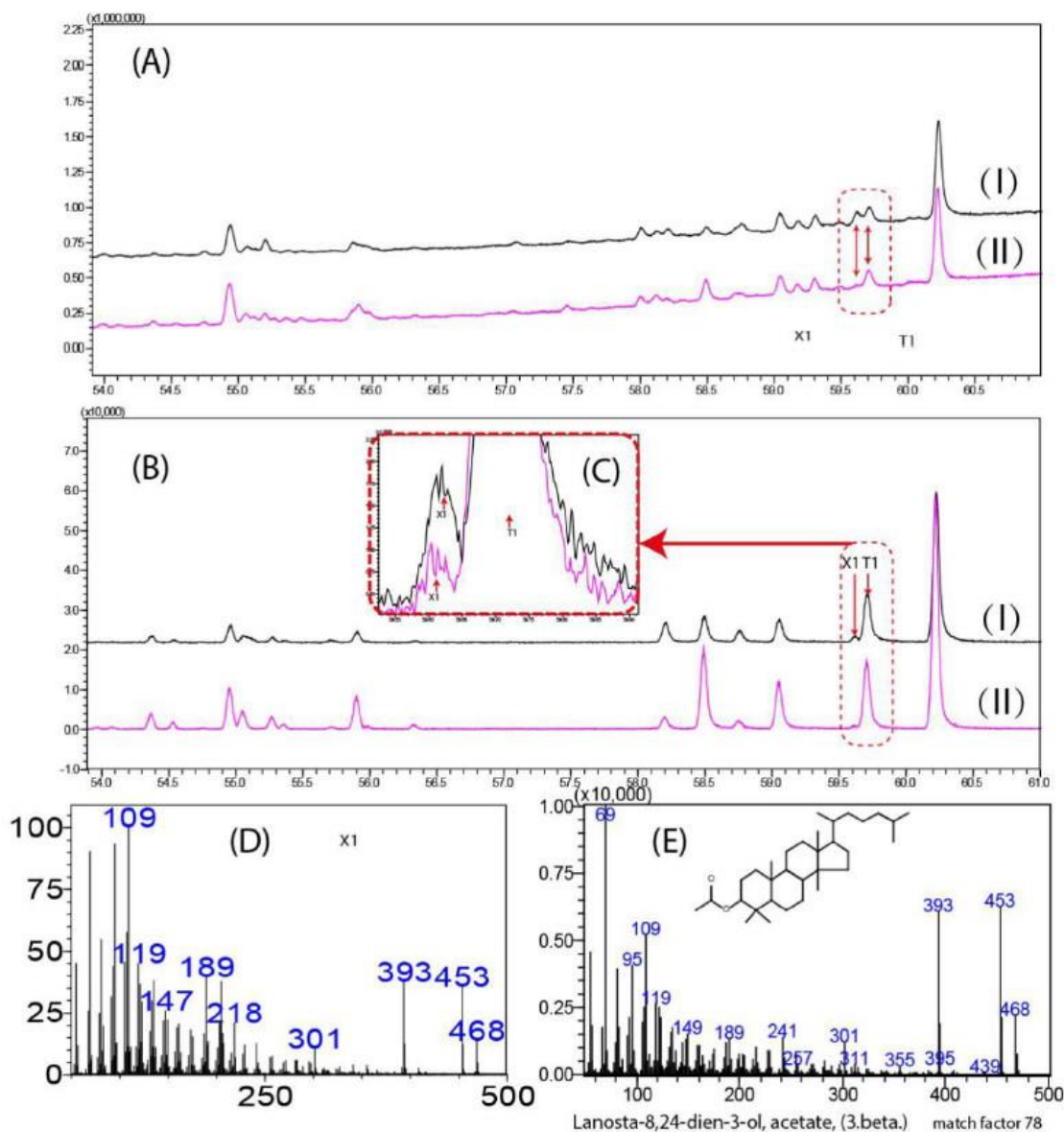


图 4 (A) 为 TIC 谱图, (B) 为 m/z 218 离子的色谱图。(A) 与 (B) 中, (I) 为韩纸 (II) 为日本手工纸。(C) 为 (B) 中虚线区域的放大图。(D) 为 X1 化合物扣除背景后的质谱图, (E) 为 NIST 谱库检索结果。

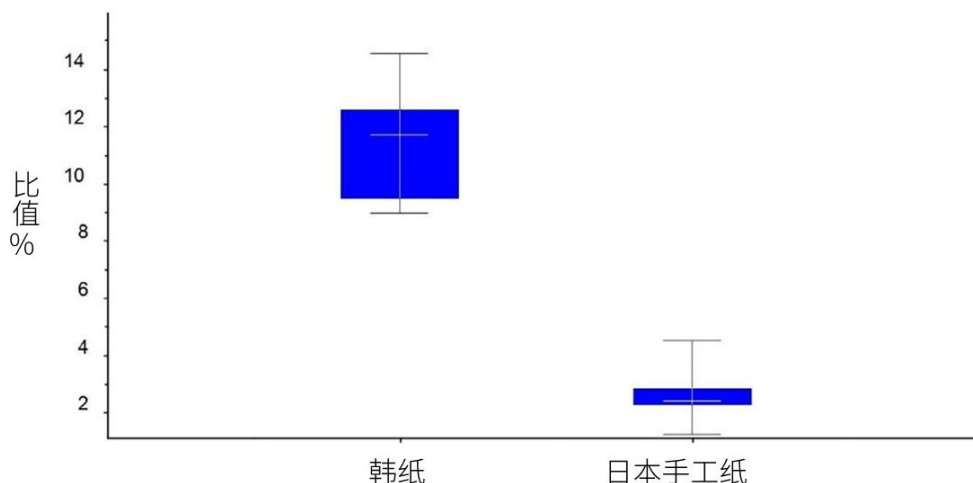


图5 m/z 218 色谱图中 X1/T1 比值统计结果（韩纸与日本手工纸分别各测试了 12 次）

■ 结论

本文采用热裂解 - 气相色谱质谱联用法 (Py-GC/MS) 对一本《韩纸》手工纸文库 (样品集) 中收集的韩国传统手工纸样品进行了分析。通过对比不同原料纸张裂解产物可知, 与雁皮纸和三桠纸相比, 构皮纸的木质素单体含量少而萜类化合物含量多。比较以构树纤维为原料的韩纸与日本手工纸 (Washi), 可以发现两者的裂解产物类似, 但是通过统计两种化合物的比值可以看出两者的差异。本研究有助于更好地了解现代韩纸的特性, 并提高对传统手工纸的认识。

注: 相关工作参见 Characterization of Korean handmade papers collected in a Hanji reference book, Heritage Science(2021)9:96

文章链接: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-021-00570-9>

岛津应用云

