

传统手工纸老化进程中微观结构的光谱检测与分析

姚晶晶^{1,2}, 闫玥儿³, 章若红¹, 罗婵¹, 刘峻¹, 毕宁^{1*}, 唐颀^{2*}

1. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114
2. 复旦大学化学系, 上海 200433
3. 复旦大学图书馆中华古籍保护研究院, 上海 200433

摘要 作为传承人类文明和见证历史发展的重要载体, 传统手工纸老化机制的研究及老化状态的评价至关重要。手工纸张老化后各项宏观性能的降低归根究底来源于微观尺度上物理和化学性能的衰减, 因此传统手工纸微观尺度结构的表征分析是深入理解纸张老化机制和准确评估老化状态的关键, 也是发挥手工纸使用价值的基础。光谱分析因其出色的时空分辨率, 快速响应, 高信噪比和良好的灵敏度备受关注, 而其无损或微损的特点使珍贵纸质样品的测试不再受到限制, 实现从微米尺度获得纸张的老化状态信息。基于手工纸的化学元素、化学结构、组分以及微观形态等方面, 系统阐述近年来发展的红外光谱(IR)、紫外可见光谱(UV/Vis)、拉曼光谱(Raman)、核磁共振(NMR)、太赫兹时域光谱(THz)、X射线光谱(X-ray)、荧光光谱(LIFS)、光谱与显微镜联用等无损/微损表征技术, 旨在从微米尺度获得纸张内部及表面多层次结构特性, 并希望将其作为宏观性质的切入点, 深挖手工纸在老化进程中宏观与微观之间的联系, 从而促进手工纸在复杂环境中多尺度评价体系的建立以及老化机理的揭示, 为手工纸保存状态的评估及修复工作的实施提供重要依据。

关键词 手工纸; 光谱技术; 老化降解; 无损表征; 微观结构

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1559-07

引言

手工造纸起源于中国, 随后在世界各地得到广泛的传播与发展。在两千多年的发展历史中, 中国传统手工造纸的原料从麻发展到树皮、竹、稻草, 结合各个民族地区丰富多样的制备工艺、产生了呈文纸、东昌纸、楮皮纸、桑皮纸、雁皮纸、澄心堂纸、连史纸、玉扣纸、元书纸、黄草纸、宣纸等种类繁多的品种。从中国引进而发展的日本和纸, 韩国的韩纸以及欧美地区发展的各类纸品丰富了手工纸的种类^[1]。有别于19世纪后生产的现代机械纸, 传统手工纸不仅紧度小、柔软性好、纵横拉力小、吸水性及润墨性好, 有些手工纸更是具有易于保存、经久不脆、不褪色、耐久性好等特点, 能流传千年。然而近200年来, 一部分手工纸生产逐渐停顿, 技术失传; 一部分手工纸生产改用现代工艺, 对纸张耐久性有

较大的影响。评估传统手工纸的微观尺度多层次结构特性以及深入了解纸张老化机制是恢复制备长寿命手工纸的前提, 也是发挥其使用价值的基础, 对于书画艺术品创作和古籍文物修复等工作具有极其重要的意义。

针对纸张的老化问题, 国内外学者进行了大量的研究^[2]。目前, 木浆纸的老化机制及耐久性研究已取得较为丰富的成果, 但针对品种繁多的传统手工纸, 受多种复杂因素的影响, 其老化评估分析与老化机制研究仍还不足。利用科学分析测试进行手工纸老化表征、评估以及演变规律的研究, 是保护和修复纸质文物的前提。光谱技术具有快速、准确、用量少、灵敏度高的特点, 在文物材料的鉴别与分析领域显示了巨大的优势和潜力^[3]。本篇综述将阐述近年来发展的光谱表征技术, 从元素、基本单元及超分子等化学结构、化学组分及微观形态等微观尺度评价纸张在老化过程中的内部及表面多层次结构特性, 为研究传统手工纸在复杂环境下

收稿日期: 2020-04-20, **修订日期:** 2020-08-10

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2017QK084), 国家自然科学基金项目(21805042), 上海市浦江人才计划项目(2020PJC003), 文化和旅游部文化行业标准研究项目(WH/Y08-2018), 上海市科委扬帆计划项目(18YF1401400), 上海市科委研发公共服务平台项目(14DZ2293000)资助

作者简介: 姚晶晶, 女, 1990年生, 上海市质量监督检验技术研究院与复旦大学化学系联合博士后 e-mail: yaojj@fudan.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: bining@sqi.org.cn; yitang@fudan.edu.cn

的老化机理提供科学依据(图 1)。

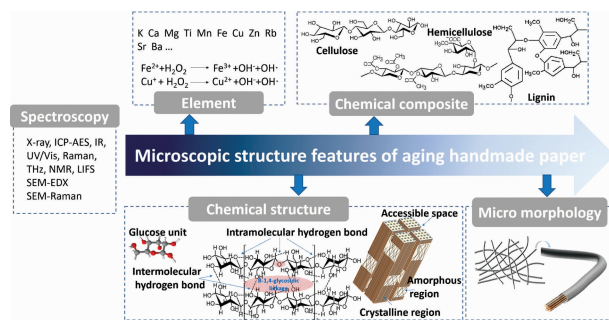


图 1 手工纸老化进程中微观结构特性的光谱表征分析
Fig. 1 Microscopic structure features of aging handmade paper by spectroscopy characterization and analysis

1 传统手工纸的老化机理

手工纸老化是指纸张的主要成分发生不可逆转的化学变化,使纤维之间结合力变弱及纸的机械性能丧失的过程。手工纸在长期保存过程中,纸张中的纤维素、半纤维素、木质素以及其他辅助化学成分,发生化学降解(酸水解、酶水解和氧化降解),热降解和辐射降解(紫外光、可见光和高能辐射)等多种降解模式,从而导致手工纸的老化。而研究发现,手工纸的原料(麻、皮、竹、草等种类,纤维长度与长径比,纤维素与木质素含量比例等)^[4]、工艺(碱蒸煮工艺、漂白工艺、纤维分布均匀程度、明矾和松香胶等添加剂)^[5-7]、储存环境(酸碱度、温度、湿度、紫外光、微生物、空气污染物)等都是影响手工纸老化的重要因素^[2, 8-10]。

纤维素是手工纸中主要的构成成分,是 β -1,4-糖苷键连接而成的高分子聚合物,其高度有序且紧密的结构使得水分子和其他物质相对难以进入。相对于纤维素、半纤维素和木质素的稳定性较差。半纤维素是含有直链和支链杂聚物的不均聚糖,聚合度低,分子间间隙大,分子间氢键较少,容易吸水润胀发生水解。木质素具有甲氧基,苯基羟基、苯甲醇和羰基等官能团,具有较强的活性,易发生氧化而导致纸张耐久性变差。在传统手工纸制备工艺中,大部分半纤维素与木质素已被去除。因此,纤维素聚合度下降以及纤维间结合力减弱是手工纸老化的主要微观表现,纤维素脱水,糖苷键裂解以及吡喃葡萄糖环氧化是造成纤维素聚合度下降的主要反应机理(图 2)。

2 手工纸老化进程中的微观结构光谱表征

纸张老化前后的白度、抗张强度、撕裂度、耐折度等宏观物理性能变化是评价手工纸老化行为的直观且常用的手段。然而,深入全面探究复杂环境下的手工纸老化机理,表征其在更小尺度例如分子基团、超分子及微纳米尺度的变化必不可少。近年来发展的一些无损光谱表征技术,可以在不损伤或微损被测物的情况下,得到纸张内部与表面多层次结构特性,在探究纸张老化机理及保存状态等方面发挥重要的作用(表 1)。

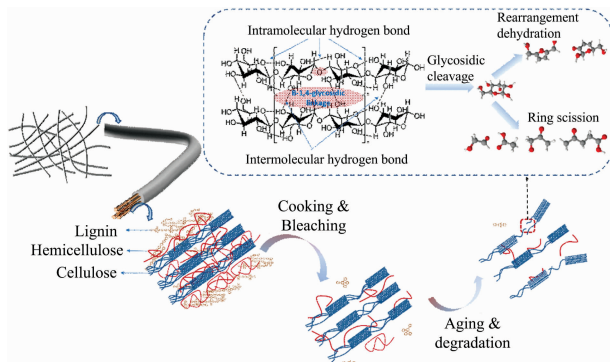


图 2 手工纸在制备及储存过程中纤维微观结构的老化降解示意图

Fig. 2 Schematic diagram of aging and degradation in micro structure of handmade paper during preparation and storage process

2.1 手工纸老化的化学元素表征

手工纸由于其产地、原料、制作工艺不同,本身会具有元素上的差异。另外,有些墨水或颜料附着在纸上,会引起纸张的腐蚀、降解和老化^[11]。因此,纸张所含化学元素的测定不仅可以辅助判断手工纸产地、种类及生产年代,还为附着墨与颜料引发的纸张老化机理研究提供科学依据。

以同步辐射为基础的 X 射线荧光(XRF)、X 射线衍射(XRD)、能量色散 X 射线荧光(EDXRF)、高能 X 射线电子能谱(XPS)、粒子诱发 X 射线荧光(PIXE)等表征技术可以实现对元素定性与半定量分析。研究显示,干热老化会导致纸张中一些元素含量的变化,其中钙含量下降尤其显著^[12]。日本东京大学对中国清代手工纸、现代纸、日本近代手工纸进行了 PIXE 分析测试,发现敦煌和吐鲁番纸质文物中具有高含量的铁和溴^[13]。Kakuee 等通过 PIXE 分析了 15 世纪到 16 世纪微型绘画中所施加颜料、墨水以及纸张中的元素组成^[14]。Corregidor 等结合 PIXE 和 XRD 对旧手稿中的元素进行分析,发现油墨中高含量的硫酸铁和单宁酸导致油墨酸性强,促进了纤维素的水解;另外高浓度的 Fe(II)离子引发芬顿反应促进纤维素的氧化降解作用,进一步导致古纸劣化^[15]。Manso 等使用 EDXRF 确定元素组成来表征古代和现代莎草纸和羊皮纸,以及三个不同年份的纸张,研究发现可以通过元素表征来区分现代纸和古代纸^[16]。另外他们在 200 册意大利书中确定了 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr 和 Ba 的浓度,证实了可以使用痕量元素浓度表征纸张的假设^[17]。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)也可以实现纸张中金属元素含量的定性与定量检测。上海市质量监督检验技术研究院通过 ICP-AES 对奉化棠云纸制作流程中 7 个关键环节物料的 K, Ca, Na 等 9 种金属元素含量变化进行溯源研究,发现通过选材和加工过程中控制 Ca, Mg, K 和 Na 等元素的含量可以实现对手工纸性能的调控,为保证手工纸质量的稳定性及传统造纸工艺的改进提供重要依据^[18]。

表 1 纸张微观结构的光谱表征及纸张老化信息

Table 1 Spectral characterization and aging information of paper

多尺度检测项目	表征技术	光谱表征信息	纸张老化信息
化学元素	XRF, XRD, EDXRF, XPS, PIXE, ICP-AES	化学元素含量变化表征	老化纸种类、年代及产地信息鉴定; 纸张老化机理分析
	IR	识别纤维素氢键网络改变和残余水分解析; 结晶区和无定型区比例; 羰基和羧基氧化程度变化	纸的老化状态评估及年代鉴定; 纸中纤维素降解动力学理论理解
	UV/Vis	识别发色基团	老化纸张的泛黄及氧化机制理解
	Raman	识别羰基的振动模式	纸张识别及老化降解机理解释
化学结构	THz	识别纤维素氢键网络和束缚水的残留; 分析纤维素解聚和结晶状态	纸张降解状态评估及老化降解机理解释
	XRD	晶区、非晶区及中间相的比例变化; 晶粒尺寸、晶区取向变化; 纤维素微纤长周期、堆砌方式及尺寸的变化	纸张的老化状态评估及年代鉴定; 纸张中纤维素降解机理理解
	NMR	纸张中水分含量及分布, 晶格, 水弛的平均大小, 晶区与非晶区形态及晶体区域之间的距离等内部结构变化	纸张降解状态的确定及降解机理研究
化学组成	FTIR, UV/Vis, Raman, THz	识别纤维素、半纤维素、木质素、化学浆、明胶及无机填料等成分	纸张鉴别及降解状态分析
	LIFS	纤维素、半纤维素和木质素等成分识别	纸张年代鉴别; 老化机理分析
微观形态	SEM-EDX SEM-WADX SEM-Raman	纤维形态表征分析; 纸张表面和内部形貌结构表征分析; 微区以及截面形貌和组成分布	判断古纸原料、工艺及保存状态; 确定其损坏的来源, 识别添加剂、杂质以及脱酸剂的分布模式

2.2 手工纸老化的化学结构表征

手工纸在老化过程中, 纤维素会发生氧化和水解反应。手工纸的长期稳定性也由这两种反应的程度所决定。因此, 老化前后手工纸化学结构的改变, 包括基本结构单元、单元连接方式、官能团及超分子结构等的变化对手工纸降解机理的深入理解至关重要。红外光谱(IR)、紫外可见光谱(UV/Vis)、拉曼光谱(Raman)、核磁共振(NMR)、太赫兹时域光谱(THz)、X射线衍射(X-ray)、凝胶渗透色谱法(GPC)等无损或微损的表征技术对于探究纸张老化过程中的结构变化有重要作用, 为纤维素降解机理研究提供有利证据。

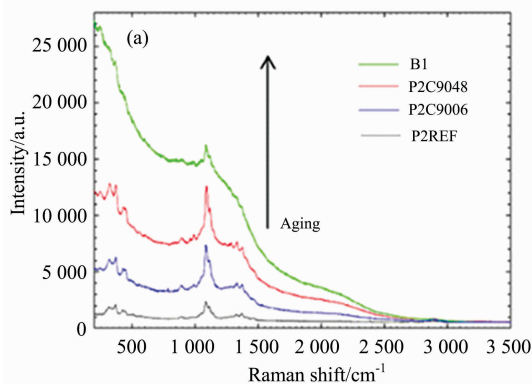
傅里叶变换红外光谱(FTIR)能够识别老化中纤维素氢键网络的改变和纸残余水分的解吸^[12], 测定纤维素结晶区和无定形区的比例及氧化程度的变化^[19]。Mosin等利用FTIR的二阶导数光谱数值来评估其纤维素链上的氧化程度, 发现其对氧化函数的波段具有更好的分辨率^[20]。这表明纤维素氧化程度的检测可以与纸的保存状态相互关联起来。Yonenobu等通过气交换和近红外(NIR)光谱研究了日本传统纸washi中氧化水扩散过程, 分析了古纸中超分子结构在老化过程中的变化, 从而区分老化纸的年限^[21]。Zięba-Palus等通过二维FTIR详细分析了纸中纤维素裂解和氧化过程, 并指出纤维素与填充物结构发生改变的先后顺序^[22]。Lojewska等将老化后的纸张通过透射FTIR进行定量和定性解释, 区分水解和氧化路径, 为包含混合水解和氧化机制的纤维素降解动力学模型奠定了基础^[23]。

UV/Vis可检测纤维素降解过程中相关发色基团, 因此应用于纸张老化中的泛黄机制和纤维素氧化机制的深入研究。Violante等将UV/Vis和理论计算相结合, 研究泛黄纸

张中发色基团的作用, 并应用于三种不同古纸化学信息的提取。这种方法使不同化学结构发色团浓度的获得成为可能, 有助于更好的理解纤维素为基础成分的文物降解^[24]。Conte等通过UV/Vis比较古纸与人工老化的现代纸, 结合光谱值随着时间变化的密度函数理论计算, 说明了氧化功能基团作为发色基团是造成纸老化的主要原因, 为制定防纸张变黄的策略和选择性化学处理提供了依据^[25]。随后他们通过测量和比较吸收光谱, 确定了导致古代纸张发黄的几种氧化形式的纤维素聚合物, 并表明酮类和醛类的相对浓度取决于样品所处的环境条件^[26]。Missori等对不同条件老化后的古纸和工业纸样进行了紫外区域的吸收测试, 并与随时间变化的密度泛函理论计算模拟进行了比较, 评估了在老化过程中形成的不同种类氧化基团的绝对浓度, 发现了纤维素的氧化遵循温度依赖的反应途径^[27]。Lojewski等通过UV/Vis分析羰基的振动模式和色团的电子跃迁, 为氧化糖苷键断裂机制提供了理论依据^[28]。

Raman光谱作为分子散射光谱, 近年来被应用于艺术品鉴定及文化遗产材料的降解机理研究^[29-30]。Lojewska等在Raman光谱中观察到, 纤维素在加速水热老化过程中产生了一系列羰基的振动模式, 光谱中的共轭酮基与UV/Vis检测到的色团相关^[31]。Chiriu等利用Raman光谱分析了涵盖7个世纪的公共和私人藏书, 深入探讨葡萄糖链单元的断裂对纸张纤维素降解的影响, 通过动力学模型将老化时间的评估与纤维素的降解过程联系起来。该模型已成功应用于公共图书馆内书籍保存情况的研究中, 以证明保存情况及使用情况对纸张寿命的影响^[32]。Bicchieri等基于微米尺度空间分辨拉曼显微技术对氧化处理前后的纸张样品以及原始的古纸进

行了研究,发现高质量的显微拉曼光谱具有更高的分辨率,可以识别老化时间为函数的氧化和水解,有助于更好进行古纸识别及理解样品的降解模式^[33]。Fazio 等通过二维拉曼光



谱表征古代纸张与人工老化纸,发现荧光面积随老化天数而变化,并遵循纤维素的无定形和结晶区域的两个不同的降解过程(图 3)^[30]。

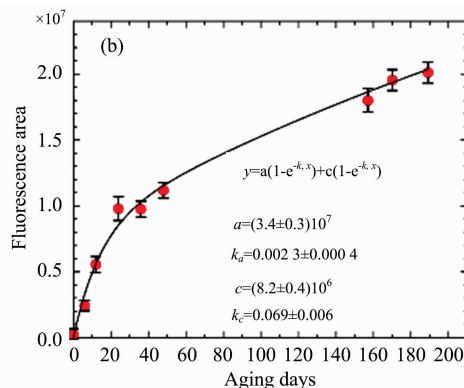


图 3 未老化纸(P2REF)、老化纸(P2C9006, P2C9048)及古纸(B1)的荧光光谱(a)^[30]; 荧光面积与纸张老化时间的关系(b)^[30]
Fig. 3 Raman spectra of unaged paper (P2REF), aged paper (P2C9006, P2C9048) and ancient paper (B1) (a)^[30]; Fluorescence area vs the papers aging time (b)^[30]

THz 光谱技术作为新兴的一种非接触测量技术能够与红外、紫外、拉曼光谱技术形成互补,甚至在某些方面能够发挥不可替代的作用,具有信噪比高且能迅速对样品组成的细微变化做出分析和鉴别的优点。继 Trafela 在 2013 年首次通过 THz 光谱表征历史古纸并评估其化学和机械性能后,近年来相继出现太赫兹衰减和折射率光谱对纸张密度和水含量的依赖关系研究^[34]。多项研究表明 THz 光谱能反映纤维素无定形与晶区氢键密度等信息,在分析纤维素结构特性的应用中有巨大的潜力。Missori 等通过太赫兹光谱观察到古代和现代人工老化纸张的降解状态,发现光谱参数取决于纸张结晶度和聚合度的变化,光谱特征可以作为降解的相关函数对纸张老化状态进行定量评估^[35]。

Causin 等通过 X 射线衍射和 FTIR 对 19 种相似类型的纸进行表征,可以检测到加工参数、制造条件和添加剂导致的纸张结构的变化,以此区分所有样品^[36]。Hajji 对摩洛哥 16 世纪—19 世纪的手稿进行 X 射线衍射测试后发现老化后纤维素的结晶度明显下降^[12]。

研究材料内部的结构变化,水传输特性及水—表面相互作用特性是理解和控制自然或人工老化引起纸张降解途径的基础。NMR 可以利用水分子探索空隙空间的变化,因此特别适合于文化遗产领域^[29, 37]。Mallamace 等对法国 Perpignan 制成的古代纸样进行了 NMR 实验,结果表明老化样品中的水分参与纤维素降解副产物的水合作用,进一步增强了降解过程^[38]。随后,他们通过对纤维素的水化机理及降解过程的进一步研究,发现 NMR 可以表征古代和现代样品中水的动态变化,并建议可以将 NMR 作为表征纸张降解状态的基准,以研究古纸修复处理的有效性^[39]。Corsaro 等通过 NMR 实验表征纤维素在自然老化和人工老化纸样中的水化过程,发现纤维素的质子自旋晶格演变与古纸的演变是相关的,这为纤维素材料在人工老化与自然老化条件下降解模式的关联对应提供了一种新的方法^[40]。核磁共振弛豫法和红外热像仪的组合技术发现纤维素基材料的不同保存状态与其

水分含量及热扩散率异常的区域具有一定的相关性,为检测珍贵纸质材料的保存及修复提供了一种新方法^[41]。另外, NMR 也可用于估计纸张中水弛的平均大小,晶区与非晶区形态及晶体区域之间的距离,这种对纸张形态的清晰描述对古纸的恢复和保存具有重要意义^[42]。

2.3 手工纸老化的化学组分表征

光谱同样可以表征纸张组分变化,成为鉴别其降解状态强有力的工具^[43]。研究表明,FTIR、UV/Vis 及 Raman 光谱都可应用于纤维素、木质素等结构变化的研究,具体分析可相互补充。Zotti 等利用 FTIR 对十八世纪生物降解纸的主要表面成分进行表征,并讨论纸张组成、保存形式、真菌侵袭之间的可能相关性^[44]。Liu 等的一项研究表明可以通过 A_{1730}/A_{900} (半纤维素/纤维素)和 A_{1506}/A_{900} (木质素/纤维素) FTIR 相关吸收带积分面积比率研究由敏感环境引起的化学组分变化^[45]。Calvini 等利用 FTIR 的反卷积识别半纤维素、化学浆、无机填料和木质素,研究日本古代和现代纸张的组成,为古籍资料修复和保存提供有力的依据^[46]。Yan 等利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)鉴定未知来源的中国手工纸(包括皮、麻及竹等原料),并可获得手工纸纤维劣化等信息^[47]。将 NIR 和 FTIR 与最小二乘法的计量方法相结合,能够根据灰分、铝和木质素含量、pH 以及纤维素的聚合度区分 170 多个历史样本^[48]。Kumar 等使用 UV/Vis-NIR 光谱对各种纸进行主成分分析和定性区分。研究表明,在定性方面,此种方法具有显著的效果,达到 96.49% 的鉴别能力。通过结合主成分分析统计方法可以进一步增强鉴别能力,最大限度地辨别书写、办公室和影印纸^[49]。Chiriu 等通过 Raman 光谱表征保存在卡利亚里大学图书馆的古代文献,可以得到与 14 到 16 世纪有关的墨水、颜料和辅助材料(纸和羊皮纸)的使用情况^[50]。Luo 等通过 ATR-FTIR 与 Raman 分析了中国古代手工纸—蜡笺的结构组成,其中极少量的姜黄染料被用作着色剂,高岭土可能被广泛用作蜡笺的涂料^[51]。Fierascu 等通过 FTIR、XRD 及 XRF 等表征可以区

分罗马尼亚古籍纸张组成, 识别填料以及制造技术, 这有利于用于识别和鉴定旧纸样品数据库的开发^[52]。

激光诱导荧光光谱(LIFS)是一种选择性研究样品分子结构的非侵入式检测方法, 由于其较高的操作性、灵敏度和可靠性, 成为一种很有潜力的新型文物检测手段。Zhang等采用LIFS研究了47种不同年代纸张样品的荧光性能。结果表明, 荧光光谱与主成分分析相结合可以对不同年代的纸样进行分类。此外, 一阶导数荧光光谱曲线可以定量评价纸张样品的年代相关变化^[53]。Martinez等使用LIFS监测纸张的自然降解, 在540~750 nm的光谱范围内分析了1730年—2009年的老化纸样品。通过纤维素、半纤维素和木质素化学变化行为可以实现其老化时间的检测, 并通过发射光谱估计其生产时期^[54]。Tang等通过三维荧光光谱对宣纸在紫外光老化后的光学性能变化进行表征, 发现三种宣纸样品在辐照过程中产生过氧化氢和超氧化物, 其活性氧的产率与其相对变黄率之间存在相关性, 证明了通过电子转移引起的敏化光氧化及荧光基团的激发是造成光降解的原因^[7]。

2.4 手工纸老化的微观形态表征

现代显微分析技术, 如光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)等, 可以分析纸张表面和内部纤维形貌结构, 有助于判定古纸原料、工艺及保存状态, 确定纸张损坏的来源, 识别添加剂、杂质的分布模式^[2, 55-56]。而将光谱技术与显微镜技术的结合和联用可以获得局部化学制图及微观形貌等信息, 为纸张表面提供更多的微观细节, 有助于更有效地识别纸张的老化降解程度^[33]。

Wagner等通过SEM、EDX和EPMA(电子探针显微分析)、详细地分析了古代手稿老化中的形貌变化^[57]。结合损坏纤维的形貌, 利用SEM-EDX分析了损坏部分的元素组成。EPMA在反向散射电子模式中更详细地显示了古代纸张表面的信息, 墨水覆盖的区域显示大量被腐蚀的形貌, 并可以清楚地观察到铁镓油墨。Leppanen等将X射线衍射技术

与SEM结合, 分析纸中纤维素的微观形态变化, 通过广角X射线散射(WAXD)测定纤维素结晶度和纤维素微晶的长度和宽度, 利用小角度X射线散射(SAXS)测定微纤维的填充和横截面形状, 并结合SEM观察其形态差异, 建立了不同样品间微纤维结构变化的模型^[58]。此外, FTIR和Raman光谱等与显微镜联用在分辨微区以及截面形貌和组成分布方面具有巨大的潜力^[59-60]。Guerra等通过拉曼光谱和扫描电镜联用技术表征了微尺度复杂历史画的截面结构形态以及成分分布图^[61]。这为更全面和精确获得历史手稿老化信息的研究提供了新的思路。

3 结 论

重点阐述近几年的一系列无损光谱表征技术在传统手工纸上的应用分析, 基于元素、化学结构、化学组分以及微观形态等几个方面分析手工纸多层次结构特性, 为评估手工纸在微观尺度的保存状况和深入揭示老化机理提供依据。总的来说, 无损光谱作为一种较为理想的分析技术在手工纸老化年代、产地、原料、杂质、添加物等的识别和鉴定以及氧化和降解状态及机理的理解方面等发挥着巨大的作用和潜力。但个别元素难以检测, 氧化基团与成分难以准确定量, 数据库不健全等一些局限性还有待解决和发展。因此, 手工纸微观尺度上多参数的准确表征和定量分析是今后一个发展的重点, 并且这可以作为手工纸在宏观性质研究的切入点, 通过深挖其宏观与微观变化之间的联系, 有助于全面深入了解手工纸在复杂环境中的老化机制, 为保存和修复工作的实施提供重要的科学依据。另外, 因不同的光谱分析技术存在一定的误差, 且针对于许多古代手稿缺少标准的图谱, 将多种光谱技术相互结合相互印证, 有助于提高检测分析的准确性。将光谱与显微镜等其他检测方法联用可以更为全面有效地获取手工纸组成, 微观形态等信息, 建立更为完整的无损分析体系, 因此, 这也是今后发展的趋势和重点。

References

- [1] Hubbe M A, Bowden C. *BioResources*, 2009, 4(4): 1736.
- [2] Area M C, Cheradame H. *BioResources*, 2011, 6(4): 5307.
- [3] CHEN Dong-mei, SI Chang-dai, LONG Shi-jia(陈冬梅, 司长代, 龙世佳). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(3): 961.
- [4] CHEN Gang(陈刚). *Archives Science Study(档案学研究)*, 2012, (1): 80.
- [5] Song M M J. *The Book and Paper Group Annual*, 2016, 23: 127.
- [6] Barrett T, Ormsby M, Lang J B. *Restaurator*, 2016, 37 (2): 93.
- [7] Tang Y, Smith G J. *Journal of Cultural Heritage*, 2013, 14(6): 464.
- [8] Fan H, Guo M, Mou H, et al. *BioResources*, 2020, 15 (1): 276.
- [9] Fierascu I, Avramescu S M, Fierascu R C, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(3): 1377.
- [10] Tetreault J, Begin P, Paris-Lacombe S, et al. *Cellulose*, 2019, 26(3): 2013.
- [11] ZHAO Yan-yi, CHEN Gang(赵嫣一, 陈刚). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2015, 27(1): 109.
- [12] Hajji L, Boukir A, Assouik J, et al. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 646.
- [13] Kohno M, Yoshida K, Moritani K, et al. *International Journal of PIXE*, 1999, 9: 453.
- [14] Kakuee O, Fathollahi V, Oliyai P, et al. *Acta Physica Polonica A*, 2014, 125(5): 1244.
- [15] Corregidor V, Viegas R, Ferreira L M, et al. *Heritage*, 2019, 2(4): 2691.

- [16] Manso M, Costa M, Carvalho M L. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2007, 580(1): 732.
- [17] Manso M, Carvalho M L. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22(2): 164.
- [18] LU Chun-qiang, ZHANG Ruo-hong, LIU Jun, et al(禄春强, 章若红, 刘峻, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B • Chemical Analysis(理化检验·化学分册), 2019, 55(6): 677.
- [19] Ali M, Emsley A M, Herman H, et al. Polymer, 2001, 42(7): 2893.
- [20] Mosini V, Calvini P, Mattogno G, et al. Cellulose Chemistry and Technology, 1990, 24(2): 263.
- [21] Yonenobu H, Tsuchikawa S, Sato K. Vibrational Spectroscopy, 2009, 51(1): 100.
- [22] Zięba-Palus J, Weselucha-Birczynska A, Trzcinska B, et al. Journal of Molecular Structure, 2017, 1140: 154.
- [23] Lojewska J, Lubanska A, Miskowicz P, et al. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2006, 83(4): 597.
- [24] Violante C, Teodonio L, Mosca Conte A, et al. Physica Status Solidi (B), 2015, 252(1): 112.
- [25] Conte A M, Pulci O, Knapik A, et al. Physical Review Letters, 2012, 108(15): 158301.
- [26] Mosca Conte A, Pulci O, Del Sole R, et al. Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2012, 10: 569.
- [27] Missori M, Pulci O, Teodonio L, et al. Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics, 2014, 89(5): 054201.
- [28] Lojewski T, Miskowicz P, Missori M, et al. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 370.
- [29] Manso M, Carvalho M L. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64(6): 482.
- [30] Fazio E, Corsaro C, Mallamace D. Spectrochimica Acta Part A, 2020, 228: 117660.
- [31] Lojewska J, Missori M, Lubanska A, et al. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007, 89(4): 883.
- [32] Chiriu D, Ricci P C, Cappellini G, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(11): 1802.
- [33] Bicchieri M, Sodo A, Piantanida G, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(10): 1186.
- [34] Peccianti M, Fastampa R, Conte A M, et al. Physical Review Applied, 2017, 7(6): 064019.
- [35] Missori M, Pawcenis D, Bagniuik J, et al. Microchemical Journal, 2019, 145: 1241.
- [36] Causin V, Marega C, Marigo A, et al. Forensic Science International, 2010, 197(1-3): 70.
- [37] Proietti N, Capitani D, Pedemonte E, et al. Journal of Magnetic Resonance, 2004, 170(1): 113.
- [38] Mallamace D, Vasi S, Missori M, et al. Nuovo Cimento C-Colloquia and Communications in Physics, 2016, 39(3): UNSP 309.
- [39] Mallamace D, Vasi S, Missori M, et al. Frontiers of Physics, 2018, 13(1): 138202.
- [40] Corsaro C, Mallamace D, Vasi S, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(48): 33335.
- [41] Tortora M, Sfarra S, Casieri C. Applied Sciences-Basel, 2019, 9(16): 3406.
- [42] Capitani D, Proietti N, Ziarelli F, et al. Macromolecules, 2002, 35(14): 5536.
- [43] XU Wen-juan(徐文娟). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2012, 24(S1): 41.
- [44] Zotti M, Ferroni A, Calvini P. International Biodeterioration & Biodegradation, 2008, 62(2): 186.
- [45] Liu X Y, Timar M C, Varodi A M, et al. Wood Science and Technology, 2017, 51(2): 357.
- [46] Calvini P, Gorassini A, Chiggiato R. Restaurator, 2006, 27(2): 81.
- [47] Yan Y, Wen C, Jin M, et al. Chemical Research in Chinese Universities, 2019, 35(4): 586.
- [48] Trafela T, Strlic M, Kolar J, et al. Analytical Chemistry, 2007, 79(16): 6319.
- [49] Kumar R, Kumar V, Sharma V. Applied Spectroscopy, 2015, 69(6): 714.
- [50] Chiriu D, Ricci P C, Cappellini G. Vibrational Spectroscopy, 2017, 92: 70.
- [51] Luo Y, Chen J, Yang C, et al. Heritage Science, 2019, 7(1): 61.
- [52] Fierascu I, Fierascu R C, Stirban A, et al. Microchemical Journal, 2020, 152: 104307.
- [53] Zhang H, Wang S, Chang K, et al. Applied Spectroscopy, 2018, 72(6): 913.
- [54] Refugio Martinez J, Nieto-Villena A, Angel de la Cruz-Mendoza J, et al. Journal of Cultural Heritage, 2017, 26: 22.
- [55] TAN Min, WANG Yu(谭敏, 王玉). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2014, 26(2): 115.
- [56] Zervos S, Moropoulou A. Restaurator-International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, 2006, 27(4): 219.
- [57] Wagner B, Bulska E, Hulanicki A, et al. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001, 369(7-8): 674.
- [58] Leppanen K, Andersson S, Torkkeli M, et al. Cellulose, 2009, 16(6): 999.
- [59] Cardell C, Guerra I. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2016, 77: 156.
- [60] Papiaka Z E, Konstanta A, Karapanagiotis I, et al. Archaeological and Anthropological Sciences, 2017, 9(2): 197.
- [61] Guerra I, Cardell C. Journal of Microscopy, 2015, 260(1): 47.

Spectroscopic Detection and Analysis for Micro Structure of Aged Traditional Handmade Paper

YAO Jing-jing^{1, 2}, YAN Yue-er³, ZHANG Ruo-hong¹, LUO Chan¹, LIU Jun¹, BI Ning^{1*}, TANG Yi^{2*}

1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China

2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

3. Institute for Preservation and Conservation of Chinese Ancient Books, Fudan University Library, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract As a carrier for inheriting human civilization and witnessing historical development, the aging mechanism and dating of traditional handmade paper are considered to be extremely valuable. The reduction of aged handmade paper's various macro performances is ultimately due to the attenuation of physical and chemical properties on the nano/micro-scale. Therefore, the characterization and analysis of the micro-scale structure of the traditional handmade paper is the key to understanding the aging mechanism of paper and accurate assessment of aging status as well as the basis for realizing its value. Spectral analysis has attracted much attention since its excellent Spatio-temporal resolution, fast response, high signal-to-noise ratio and good sensitivity. Moreover, precious paper samples' testing is no longer restricted because of non-destructive or micro-destructive characteristics, obtaining detailed information of aged handmade paper from nano/micro-scale. Herein, the review, which mainly focuses on non-destructive or micro-destructive spectroscopy analytical methods including IR, UV/Vis, Raman, NMR, THz, X-ray, LIFS, hyphenated spectroscopy and microscope on the most recent decade, is to provide interior and surface information of the aged paper at a micro/nano level (element, chemical structure, chemical composition and micromorphology). These analytical results are beneficial to establish a platform for multiscale detection in complicated conditions via exploring the relationship between macro and micro structure of the handmade paper, which play an important role in dealing with its state of conservation, repair work, and aging mechanism of handmade paper.

Keywords Handmade paper; Spectral technology; Aging and degradation; Non-destructive characterization; Micro structure

(Received Apr. 20, 2020; accepted Aug. 10, 2020)

* Corresponding authors