

SO₂ 气体对丝织品文物影响的试验研究

王 婷¹, 邱建辉¹, 王 玲¹, 徐方圆², 何娉婷¹, 吴来明²

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院文物保护材料研究所, 江苏南京 210016;

2. 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)

摘要: 空气中的 SO₂ 气体对丝织品文物有一定的危害作用。课题分别试验了各种丝织品试样在 50 μmol/mol 的 SO₂ 气体下不同时间的影响变化。通过色差分析, 红外分析, 氨基酸分析及 XRD 分析对丝织品进行表征, 得到了 40℃ 下 50 天的干热老化丝织品试样在 50 μmol/mol 的 SO₂ 气体下, 随着试验时间的延长, 其色差变化最大。经 SO₂ 气体处理的丝织品试样的氨基酸成分发生改变, 结晶度也变大, 老化程度加大。本研究结果可为保存和保护丝织品文物提供依据。

关键词: 丝织品; SO₂ 气体; 老化

中图分类号: G264 **文献标识码:** A

0 引言

在中华民族五千多年漫长的历史进程中, 丝织品文物是我国珍稀文物的重要组成部分, 是研究我国礼仪制度、文化艺术、风土民俗、科学技术直接的重要物证。纺织品文物是由纤维素、蛋白质、脂肪等有机物组成, 随着时间的流逝, 出土的丝织品由于长期埋藏于地下, 受到各种因素的作用, 纤维发生了不同程度的老化, 其后又受到光和其它因素的作用加速劣化, 变得面目全非, 甚至脆化, 触之即成粉末, 给丝织品文物的保护与研究带来了很大的困难^[1-2]。

影响丝织品文物老化的环境因素主要有温度、湿度、光照、污染气体等, 既直接影响和危害丝织品文物, 同时又相互作用影响和危害丝织品文物^[3,5]。各种污染物如 SO₂、NO₂、NO、NH₃·H₂O、HCHO 等, 虽然这些不会单独存在于空气中, 还不足以对丝织品文物产生很大的影响, 但在一定的温度和湿度条件下, 会与丝织品纤维内微量的水发生化学反应, 致使其体积膨胀, 生成 H₂SO₄、HNO₃、H₂CO₃ 等有害物质^[6], 会在数月内就会对丝织品产生褪色现象, 对丝织品产生化学破坏, 加速丝织品文物的老化^[7-8]。因此, 空气中的有害气体对丝织品文物的影响绝不可轻视。

为了弄清污染气体影响和危害丝织品文物的原因和机理, 需要分别研究其中的单一气体对丝织品

老化的影响, 之后再研究混合气体对于丝织物的影响和变化。本课题研究了 50 μmol/mol 的 SO₂ 气体对丝织品的影响, 探究在不同天然材料染色的丝织品试样以及不同处理时间和条件下丝织物的变化规律, 为保存和保护丝织品文物提供一定的依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及仪器

丝织品料: 白坯丝织品、苏木染色丝织品、槐米染色丝织品、黄檗染色丝织品、紫草染色丝织品、靛蓝染色丝织品、茜草染色丝织品、栀子染色丝织品。

试验气体: SO₂ (50 μmol/mol) (江苏省计量研究所院特制)。

仪器设备: 温度、湿度老化试验箱、色差仪、红外分析仪、XRD 分析仪、气体计量仪、温湿度仪、试验容器及装置等。

1.2 试验和分析方法

白坯试样先经 40℃ 下 50 天的干热加速老化和 40℃、RH 85% 下 50 天的湿热加速老化试验, 得到湿热老化试样及干热老化试样。分别用苏木、槐米、紫草、靛蓝、茜草、黄檗和栀子将白坯试样染成 7 种颜色的试样。然后将原样、干热、湿热 3 种白坯试样以及 7 种染色试样分别置于温度为 25℃、相对湿度为 RH85%、50 μmol/mol 的 SO₂ 气体的密闭容器内试验 50 天、75 天、160 天和 215 天, 之后取出后进行

色差、红外、XRD 和氨基酸分析。

2 结果与讨论

2.1 试样的色差分析

表1为对各种试样经 $50\mu\text{mol/mol}$ 的 SO_2 气体处理前后的色差变化表。由表可见,白坯试样包括预先经干热和湿热老化后的试样以及黄檗和栀子染色的试样其色差值随着处理时间延长,色差值逐渐增大,色差变深较为明显;而苏木、槐米、紫草、靛蓝和茜草染色的试样的色差值则逐渐减小,颜色明显变浅。由此可见,各种丝织物试样在 $50\mu\text{mol/mol}$

的 SO_2 气体下试验色差均有变化。

从表1中3种白坯丝织品试样的比较可以看出,经过处理之后的湿热老化试样的色差与原空白试样色差值比较接近,只有在处理215天之后变化较大;然而对于干热老化试样,经215天处理之后,色差值的变化比湿热老化差值要大。按理分析,似乎湿热老化比干热老化试验条件更为极端,可能由于试验温度仅 40°C 较低,加之试验环境中含有相当的水分,能够弥补或缓解丝织品试样因 40°C 失水的不利条件,因而使得试样在低温的湿热老化下色差变化小。

表1 $50\mu\text{mol/mol}$ 的 SO_2 对各试样试验前后色差变化表
Table 1 Color change of samples before and after $50\mu\text{mol/mol}$ SO_2

丝织品试样名称	试验时间					颜色变化
	0天	50天	75天	160天	215天	
白坯	7.1382	7.2114	7.3214	8.0770	13.4208	变深
白坯(40°C , 50天)	7.8320	7.9556	7.9584	8.2696	17.3210	变深
白坯(40°C , 85%, 50天)	12.0330	12.0970	12.5904	12.7552	18.1340	变深
黄檗染色	69.1926	69.2882	69.8762	69.9030	74.3162	变深
栀子染色	79.7438	79.8874	79.9940	80.0446	80.3072	变深
苏木染色	46.7850	46.6026	46.3670	46.3364	45.5684	变浅
槐米染色	59.8722	59.8430	59.6030	59.4720	58.9414	变浅
紫草染色	53.3422	52.9440	52.7044	52.2718	52.1200	变浅
靛蓝染色丝织品	74.3582	72.8990	72.6580	72.4742	72.1094	变浅
茜草染色丝织品	56.3636	56.1142	56.0456	56.0330	55.4174	变浅

2.2 试样的红外分析

红外分析能分析丝织品试样中的若干基团和官能团。通过试验前后试样的酰胺峰的峰位差($N1-N2$)、峰高比($H1/H2$)可分析比较丝织品内部结构的变化。峰位差可说明氨基酸中的酰胺基团发生的位置变化(如发生老化降解后峰位会发生位移),位置变化越大,说明试验后的老化变化越大;峰高比($H1/H2$)能说明氨基酸中的酰胺基团的多少(如发生老化降解后酰胺基团减少,峰值会降低),峰高比越大,说明试验后的老化变化越大。具此能一定程度地分析丝织品试样老化前后的变化情况。

将原样、湿热及干热老化的白坯试样,以及用7种天然颜料染色的试样分别在 $50\mu\text{mol/mol}$ 的 SO_2 气体下试验,并对试验前后试样分别进行红外分析,通过分析比较得到试验前后试样酰胺峰的平均峰位差($N1-N2$, 5个试样数据均值)、

平均峰高比($H1/H2$, 5个试样数据均值)见图1~图3。

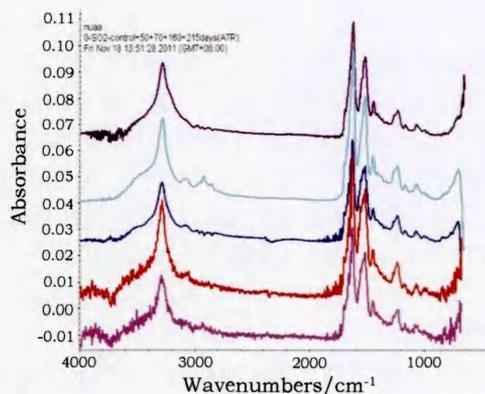


图1 白坯试样在 $50\mu\text{mol/mol}$ SO_2 中的红外分析图
Fig. 1 FT-IR of samples on $50\mu\text{mol/mol}$ SO_2

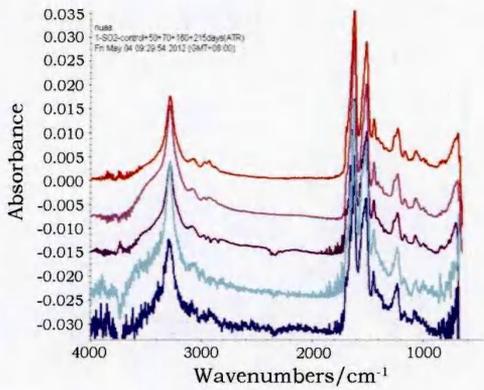


图2 干热老化白坯试样在 50μmol/mol SO₂ 中的红外分析图

Fig.2 FT-IR of samples of heat aging on 50μmol/mol SO₂

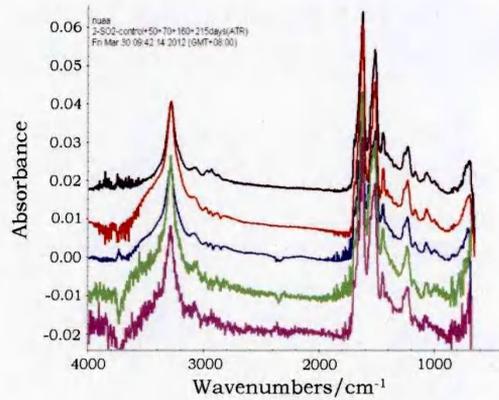


图3 湿热老化白坯试样在 50μmol/mol 的 SO₂ 中的红外分析图

Fig.3 FT-IR of samples of moisture-heat aging on 50μ mol/mol SO₂

(注:图1~3各图中曲线由下到上依次为原样、50天、75天、160天、215天)

由图1、2、3可见,各试样在 50μ mol/mol 的 SO₂ 气体下随着试验时间的延长,变化趋势基本一致,即平均峰位差值与原样相比差值越来越大;平均峰高比值与原样相比,差值也越来越大,说明随着试验时间的延长,该气体对试样老化的影响越来越大。

表2 白坯试样在 50μ mol/mol 的 SO₂ 气体下试验的红外分析表

Table 2 FT-IR of samples on the test of 50μ mol/mol SO₂

试 样	分析数据	
	平均峰位差(N1-N2)	平均峰高比(H1/H2)
BLANK	110.09	0.937
SO ₂ (50T BLANK)	109.11	0.953
SO ₂ (75T BLANK)	107.17	1.035
SO ₂ (160T BLANK)	104.15	1.201
SO ₂ (215T BLANK)	103.67	1.252
SO ₂ (50T RH)	107.94	1.031
SO ₂ (75T RH)	107.69	1.054
SO ₂ (160T RH)	104.00	1.205
SO ₂ (215T RH)	103.62	1.219
SO ₂ (50T G)	108.88	0.996
SO ₂ (75T G)	107.64	1.035
SO ₂ (160T G)	107.34	1.056
SO ₂ (215T G)	102.69	1.234

注:表中 BLANK 表示空白试样;RH 表示湿热老化;G 表示干热老化;T 表示试验天数

表2 为经分析整理后 3 种白坯试样在 50μ mol/mol 的 SO₂ 气体下试验的红外分析。由表可见,试样 1 为未处理白坯试样,其平均峰位差(N1-N2)为 110.09,平均峰高比(H1/H2)为 0.937。上述 3 种无论是湿热或干热老化的试样,分别在 50 天、75 天、160 天和 215 天试验后的 N1-N2 均小于白坯原样,而 H1/H2 均大于白坯原样,平均峰位差及平均峰高比的差值都增大,即丝织品的内部结构发生了变化,说明即使是 50μ mol/mol 如此微量的 SO₂ 气体,仍对丝织品有一定的影响。

由表2 分析得出,经 SO₂ 处理的白坯试样,以及干热老化试样,湿热老化试样随着处理时间的增加,N1-N2,H1/H2 与空白试样的差值变大,说明随着处理时间的延长试样的老化程度加大。由表可见处理 50 天的 3 种白坯试样,与空白试样相比湿热老化试样的峰位差与峰高比最大。而经 75 天处理之后,3 种试样的差值很相近,变化差不多。经 160 天处理之后,干热老化的峰位差变化最小,但是峰高比最大。215 天处理可以看出,干热老化试样的变化趋势最大,说明干热老化试样老化程度最大。说明随着试验时间的增加,SO₂ 对干热老化试样的影响逐渐变大。

2.3 试样的氨基酸分析

将白坯试样在 50μ mol/mol 的 SO₂ 气体下(25℃、RH 50%)试验 50 天后进行氨基酸分析,见表3 和图4。

表 3 试样在 SO₂ 气体下处理前后的各种氨基酸变化表
Table 3 Amino acid change of samples before and after SO₂

试样	氨基酸				
	丙氨酸	苯丙氨酸	组氨酸	天门冬氨酸	酪氨酸
空白	15.69	1.5	0.52	5.63	14.45
SO ₂ (50 μmol/mol)	60.29	18.8	0.23	2.72	8.94

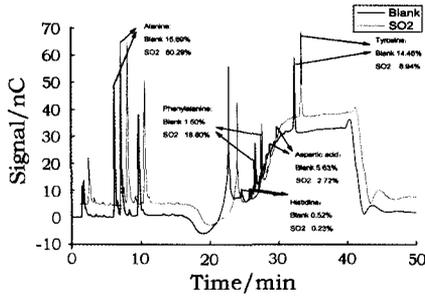


图 4 原样与经 50 μmol/mol SO₂ 气体试验的丝织品试样色谱图

Fig. 4 Chromatogram of samples before and after SO₂ treatment

白坯试样在 50 μmol/mol 的 SO₂ 气体的影响下,丝织品试样中的谷氨酸、丝氨酸、组氨酸等 20 多种氨基酸基本上均有变化,大部分变化极微,其中的组氨酸、天门冬氨酸、酪氨酸降低明显。由表 3 可以看出组氨酸,天门冬氨酸,酪氨酸下降分别为原来的 44%、48%、38%,说明 SO₂ 气体对组氨酸、天门冬氨酸 2 种氨基酸影响较大,而对酪氨酸影响破坏相对较小;另外,试样中丙氨酸和苯丙氨酸明显增加,达数倍以上。原因是经 SO₂ 气体老化的过程中酪氨酸失去一个羟基转化为苯丙氨酸,导致丙氨酸、苯丙氨酸均有明显增加。另外由于试验时间较短,其中的各种氨基酸虽有降解,但尚未完全降解成小分子物,因而这些氨基酸降解后生成了结构相对较为简单或较容易生成的丙氨酸、苯丙氨酸,所以也会导致丙氨酸、苯丙氨酸的增加。

2.4 试样的 XRD 分析

丝织品纤维存在晶区和非晶区,非晶区质感呈现较柔软,晶区质感呈现较脆硬。丝织品纤维的老化过程是由非晶区逐步向晶区转变的缓慢过程,在质感上也呈现由柔软缓慢转变为较脆硬。XRD 分析曲线由晶区和非晶区的贡献叠加形成,其衍射强度分别与其相应的晶区和非晶区的重量成正比。因而可依据结晶度来分析试样的老化程度。

试验采用白坯试样在 50 μmol/mol 的 SO₂ 下试

验 300 天,并对其进行 XRD 分析。试验结果见图 5 和表 4。

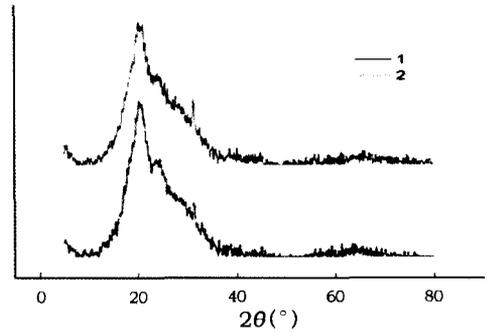


图 5 XRD 分析对比图

1 为白坯原样;2 为 50 μmol/mol SO₂ 试验 300 天白坯试样
Fig. 5 XRD analysis of samples before and after SO₂

表 4 试样在 SO₂ 气体下处理前后的 XRD 分析表
Table 4 XRD analysis of samples before and after SO₂

白坯试样	分析数据	
	非晶峰/(2θ/(°))	结晶度/%
空白原样	19.980	12.62
50 μmol/mol SO ₂ (300 天)	19.580	19.91

由图 5 可见,试样在 2θ = 31.5° 左右有一结晶峰,而在 2θ = 21.0° 处有一非晶峰。在 2θ = 24° 处空白试样为非晶峰,而经 50 μmol/mol SO₂ 处理 300 天的白坯试样在 2θ = 24° 和 2θ = 25° 处有 2 个结晶峰。由表 4 同样可以看出用 SO₂ 处理之后的白坯试样结晶度由 12.62% 增加到 19.91%。这些均说明了处理之后的丝织品的结晶度增大。

3 结 论

通过对丝织品进行色差分析,红外分析,氨基酸分析及 XRD 的表征和分析,得到的结论是:经 40°C 下 50 天的干热老化的丝织品试样在 50 μmol/mol 的 SO₂ 气体下,随着试验时间的增加,色差变化最大;经过 SO₂ 气体处理的丝织品试样的氨基酸成分都发生改变,其中组氨酸、天门冬氨酸、酪氨酸降低明显,丙氨酸和苯丙氨酸明显增加;并且丝织物的结晶度也变大。丝织品结构发生的变化会直接导致老化程度的加大。

参考文献:

[1] 杨建洲,孙丽娟.影响出土丝织文物老化因素的研究进展[J].考古与文物,2003,(5):91-94.
YANG Jian-zhou,SUN Li-juan. Effect of aging on cultural relics unearthed silk factors [J]. Archaeol Cult Relics, 2003, (5): 91-94.

- [2] 周静洁, 林 红, 陈宇岳. 古代丝织品老化机理及其保护研究[J]. 苏州大学学报(工科版), 2007, 27(1): 60-64.
ZHOU Jing - jie, LIN Hong, CHEN Yu - yue. Study on Aging Mechanism and Protection of Ancient Silk Textile[J]. Suzhou University(Eng Sci Ed), 2007, 27(1): 60-64.
- [3] 陈元生, 解玉林. 影响文物保存的环境因素[J]. 文物保护与考古科学, 1998, 10(2): 37-43.
CHEN Yuan - sheng, XIE Yu - lin, The conservation and environmental effect[J]. Sci Conserv Archaeol, 1998, 10(2): 37-43.
- [4] 王 萍. 西夏丝织品文物损坏机理的研究及其保护[J]. 敦煌研究, 2000, 63(1): 112-118.
WANG Pin. Western Xia silk fabric relics damage research and protection mechanism [J]. Dunhuang Research, 2000, 63(1): 112-118.
- [5] 龚德才, 奚三彩, 孙淑云. 古代丝织品的劣化机理研究方法综述[J]. 考古与文物, 2003, 8(6): 87-93.
GONG De - cai, XI San - cai, SUN Shu - yu. An introduction on method of research about the mechanism of degradation of historic silk[J]. Archaeol Cult Relics, 2003, 8(6): 87-93.
- [6] 郭丹华, 吴子婴, 刘 剑, 等. 新疆营盘出土丝纤维品种及其老化状况分析[J]. 纺织学报, 2010, 31(4): 11-14.
GUO Dan - hua, WU Zi - ying, LIU Jian, et al. Research on species and ageing of unearthed silk fibers from Ying - pan of Xinjiang[J]. J Text Res, 2010, 31(4): 11-14.
- [7] Van Eijk H M H, Rooyackers DR, Soeters P B. Determination of amino acid isotope enrichment using liquid chromatography - mass spectrometry[J]. Anal Biochem, 1999, 271: 8-17.
- [8] Yanagi Yoshikuni, YOshiyukiKondo: KiyoshiHirabayashi. Deterioration of silk fabrics and their crystallinity[J]. Text Res J, 2000, 70(10): 871-875.

Study on the effects of SO₂ gas on silk fabrics

WANG Ting¹, QIU Jian - hui¹, WANG Ling¹, XU Fang - yuan², HE Ping - ting¹, WU Lai - ming²

(1. Institute of Cultural Relics Protection Materials, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Key Scientific Research Base of the Museum Environment, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

Abstract: SO₂ gas in the air has harmful effects on silk fabrics relics. In this study various silk fabrics samples were tested in 50 μmol/mol of SO₂ gas in air for various periods of time. Analytical techniques include chromatic aberration analysis, infrared analysis, amino acid analysis and x - ray diffraction (XRD) were used to characterize the samples. The silk fabric sample underwent dry heat aging on 40°C for 50 days. It is concluded that the greatest change happens as the time increases: both the amino acids and the crystallinity of the silk fabric sample change in the presence of SO₂ as the degree of aging increased.

Key words: Silk fabric; SO₂ gas; Aging

(责任编辑 潘小伦)