

博物馆丝织品染料常规光老化研究

冯 荟^{1a}, 翁 鸣^{1b}, 刘 剑²

(1. 浙江理工大学 a. 服装学院; b. 材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018; 2. 中国丝绸博物馆 纺织品文物保护国家文物局重点科研基地, 杭州 310002)

摘要: 光照对丝织文物具有不可逆的损伤, 染料损耗为早期现象。文章采用常规光老化方法, 分析黄檗、槐米、苏木、紫草及茜草 5 种古代丝织品常见植物染料在卤素光及 LED 光源下的褪色速率, 结果表明在卤素灯及 LED 灯下黄檗、槐米的色牢度较差, 苏木的色牢度最佳, 同时采用高效液相色谱质谱联用技术对染料的光老化进程进行分析。常规光老化因模拟博物馆常规光照度, 试验更接近真实老化过程, 该试验结果有助于文物保护人员在丝织品展陈及保存时设计合理的光源以减少光损耗。

关键词: 植物染料; 光老化; 光源; 光照色牢度; 丝织文物

中图分类号: TS193.62; G265 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)01-0014-04 引用页码: 011103

Study on routine light aging of silk dyes in museums

FENG Hui^{1a}, WENG Ming^{1b}, LIU Jian²

(1a. School of Fashion Design & Engineering; 1b. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Research Base for Textile Conservation, State Administration for Culture Heritage, China Nation Silk Museum, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Light has irreversible damage to silk cultural relics, and dye loss is an early phenomenon. In the present study, routine light aging experiments were used to investigate the color fading rate of five vegetable dyes which were frequently used for antique silk fabrics, including amur cork, pagoda tree, sapanwood, madder, and shikonin, under halogen and LED lamps. The results show that the color fastnesses of amur cork and pagoda tree were the worst under halogen and LED lamps, while that of sapanwood was the best. High performance liquid chromatography (HPLC) was further used to analyze the light aging process of the dyes. Since routine light aging experiments mimicked the real aging process of silk fabrics under the normal illumination conditions in museums, the experiments were close to the real aging process. The results are useful for illumination design in exhibition and conservation of historical silk textiles to minimize the light loss.

Key words: vegetable dye; light aging; light source; light color fastness; silk cultural relics

丝织文物基本采用植物染料染色, 丝织文物的光老化首先体现为表层染料的褪色, 因此需要采取措施尽量避免褪色发生。本研究设置了一组光老化试验来研究植物染料的耐光性能, 有助分析丝织品褪色现象, 为博物馆合理设置丝织品保存及展陈光源提供参考。试验选取了有代表性的黄檗、槐米、苏木、茜草及紫草

5 种染料进行丝绸染色后, 分别在卤素灯及 LED 灯下进行光老化试验。目前进行植物染料光老化的研究多采用加速光老化方式, 另外一种为微型光线光谱测试技术。本研究则模拟博物馆展陈光照条件, 采用常规光老化方法研究染料的褪变速率, 常规光老化研究方法较前二种方法而言, 更接近染料真实的老化情况。

收稿日期: 2017-03-07; 修回日期: 2017-12-12

基金项目: 浙江省文物保护基金项目(1107344-M)

作者简介: 冯荟(1972—)女, 副教授, 博士, 主要从事中国古代纺织工程的研究。

1 博物馆丝织品染料的常规光老化试验

1.1 试验材料

植物染料: 黄檗、苏木、紫草、茜草及槐米(杭州

方回春中药堂);11206 本色真丝电力纺(杭州米赛丝绸有限公司)

1.2 试验方法

1.2.1 植物染料染色

苏木萃取过程中加入适量碳酸钾将染液调至中性, pH 值的变动会对苏木颜色产生明显影响, 其色光造成较大影响, 染色时 pH 值需控制精确; 槐米经萃取后, 需同明矾水溶液及碳酸钠水溶液混合成媒染液一起染色, 槐米直接染的电力纺, 颜色浅, 经明矾络合后可生成络合物, 颜色会在媒染过程中逐渐加深, 呈现柠檬黄; 过滤茜草萃取后的染液, 加入适量碳酸钾将染液调至中性, 电力纺升温染色后再用明矾媒染; 紫草中的紫草醌类难溶于水, 且受热易分解, 将紫草中加入乙醇、清水及醋酸, 浸泡 8 h 后过滤再加入去离子水调和成染液, 并用醋酸调节至 pH6.0, 将经过明矾预媒染的电力纺放入染液中染色, 紫草染色 60 °C 以上易发生分解, 因此染色时应将温度控制在 60 °C 以内^[1-2]。

1.2.2 常规光老化方法

丝织品染料常规光老化箱体尺寸 150 cm × 100 cm × 100 cm, 分为四个箱室, 每个箱室顶中间置一盏 35 W 的卤素灯或 LED 灯, 如图 1 所示。将染色后的丝绸样品裁剪成 8 cm × 10 cm 的试样, 三种不同颜色为一组, 共 12 组, 平均分在四个箱室, 光强 50 Lux, 误差不超过 0.5 Lux。模拟博物馆日常光照时间, 每天光照 8 h。每隔 10 d 调换样品的顺序, 确保所有样品所受的光照强度均匀。每 30 d 取一组样品避光保存。待光照试验完成后, 采用 SF 600X 型测色仪进行检测(美国 Datacolor 公司)。

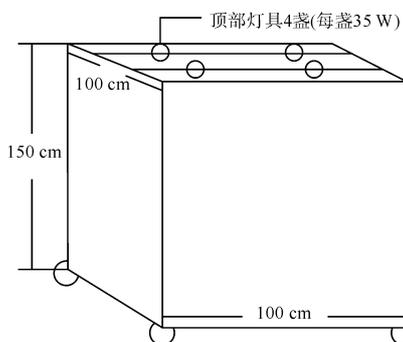


图 1 丝织品染料常规光老化实验装置示意
Fig. 1 Routine light aging experiment device of silk dyes

1.3 卤素灯和 LED 灯下常规光老化对丝织物颜色的影响

早在 1970 年就有研究者将荧光灯作为老化光源^[3], 此后卤素灯、LED 灯陆续被用于模拟植物染料

褪色试验的光源^[4-5]。将经过 1 年常规光老化试样色牢度情况进行检测, 各染料在卤素灯及 LED 灯色差值 ΔE 变化曲线如图 2 所示。五种染料在 50 Lux 常规光老化试验中的色牢度等级秩序为: 苏木 > 紫草 > 茜草 > 槐米 > 黄檗。黄檗在卤素灯和 LED 灯下经 1 年光老化后的褪色速率最大, 其中在 LED 光源下的老化速率更明显, 最大色差值均大于 5, 丝织物颜色变化显著; 槐米老化速率位于黄檗之后, 与黄檗不同的是, 槐米在两种光源下的老化速率接近; 苏木在卤素和 LED 灯照射下褪色速率最慢, 色差值均小于 2, 颜色无明显变化。紫草在卤素灯及 LED 灯下的老化速率基本接近。

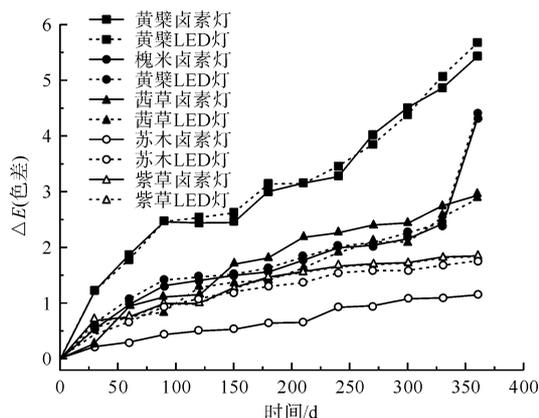


图 2 五种染料在卤素灯及 LED 灯下的常规光老化色差变化曲线

Fig. 2 Color change curve of five natural dyes for routine light aging under halogen lamp and LED lamp

2 基于高效液相色谱质谱联用技术的染料光老化进程分析

2.1 试验方法

2.1.1 染料及相关光老化产物的萃取

1) 染料、试剂与仪器: 吡啶/水(上海南翔试剂有限公司), 草酸(山东泰安中岳草酸厂)、甲醇水溶液(南京化学试剂股份有限公司); 离心管(德国 Eppendorf 公司), 氮吹仪(美国 Thermo 公司), LC20AD 高效液相色谱系统(日本 Shimadzu 公司), 包括 SPD-M20A 二极管阵列检测和 SIL-20AT 自动进样器; LTQ-XL 线性离子阱质谱仪(美国 Thermo 公司), 色谱柱(美国 Phenomenex 公司)。

2) 相关光老化产物的萃取: 剪取 1.0 ~ 1.2 mg 常规光老化试样放置于 1.5 mL 离心管, 加入 200 μ L 吡啶/水/1.0 mol/L 草酸(95/95/10)混合溶液, 85 °C 萃

取 20 min。冷却后用氮吹仪干燥,在剩余残留物中加入 50 μL 甲醇/水 (1/1) 溶液,14 000 r/min 离心 5 min,移取上清液 30 μL 至进样瓶中。

2.1.2 色谱质谱条件

色谱柱为 Phenomenex luna C18 反相色谱柱 (150 mm \times 2.0 mm, 3 μm),流动相为 0.1% 甲酸水溶液 (A)-0.1% 甲酸乙腈溶液 (B)。

梯度洗脱程序:0.1~12 min,5%~60% B;12~15 min,60%~100% B;18~20 min,100%~5% B;20~35 min,5% B。流速 0.2 mL/min,柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,进样 20 μL 。

质谱条件:离子源温度 350 $^{\circ}\text{C}$,鞘气压力 35 arb,辅气压力 10 arb,毛细管温度 320 $^{\circ}\text{C}$,毛细管电压 35 V。ESI 正离子模式喷雾电压 3.0 kV;ESI 负离子模式喷雾电压 2.5 kV。黄色与绿色样品在萃取染料之前先用 365 nm 紫外光检测,出现绿色荧光(说明样品中存在原小檗碱类化合物)采用 ESI 正离子模式,其他样品用 ESI 负离子模式。紫外可见光谱和质谱图数据采集由 Xcalibur 软件(美国 Thermo 公司)完成。

2.2 植物染料的光老化进程研究

通过常规光老化试验,发现黄檗、槐米的色牢度较低,苏木色牢度较好,为此,采用高效液相色谱质谱联用技术分析了这三种植物染料在卤素灯和 LED 灯老化后的色素变化。

2.2.1 黄 檗

黄檗是本研究中光照色牢度最差的一种植物染料,其主要的色素为小檗碱。小檗碱属于原小檗碱类化合物,比较容易发生光氧化反应。图 3 是黄檗在不同光源光老化后的高效液相色谱图,可以发现小檗碱的含量发生了不同程度的减少。通过对小檗

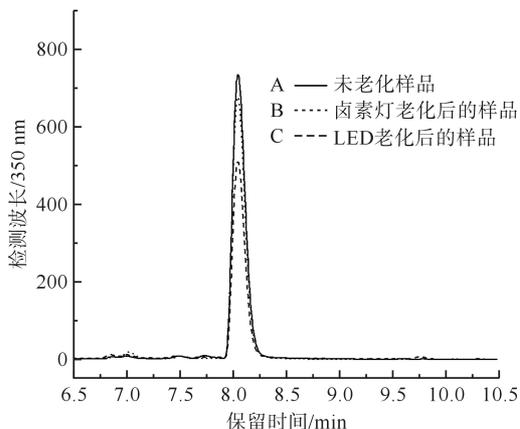


图 3 黄檗在不同光源光老化 360 d 后的高效液相色谱图
Fig. 3 HPLC figure for amur cork after light aging for 360 days under different light sources

碱色谱峰的拟合和积分,计算出原样 (A)、卤素灯老化 (B) 和 LED 老化 (C) 后的相对峰面积为 103、98 和 85,也就是说,LED 老化对小檗碱的降解影响最大,小檗碱的含量降低了 17.5%。根据文献[6]报道,小檗碱的光氧化产物为 oxo-berberine,但是在高效液相色谱图上没有明显的色谱峰出现,分析认为是因为 oxo-berberine 继续发生光氧化生成挥发性物质。

2.2.2 槐 米

槐米是明清时期常见的黄色染料,是宫廷龙袍黄色的主要来源。槐米的色素成分比较复杂,主要是黄酮醇及其相应的苷类。从图 4 可以发现,无论是卤素灯还是 LED 灯老化后的样品,槐米的各个色素都发生了降解(图 4 中的 1~7 代表槐米中的黄酮醇类色素)。与黄檗不同的是,这两种情况下的老化的速率比较近似。因此,选择 LED 老化后的样品进行槐米光老化进程的研究。另外,作为槐米的主要色素,芦丁和槲皮素作为光老化进程评估的两个化合物。通过积分和计算,未老化槐米的芦丁和槲皮素峰面积为 2.8 和 2.2,LED 老化的芦丁和槲皮素峰面积分别为 1.80 和 0.62。芦丁老化后含量下降了 35.7%,槲皮素老化后下降了近 80%,可见槲皮素的光照色牢度明显劣于芦丁。这是因为槲皮素是一种不稳定的黄色化合物,在自然光照下会发生光氧化反应生成二羟基苯甲酸和三羟基苯甲酸,可能与槲皮素的 B 环和 A 环^[7]有关(图 5)。

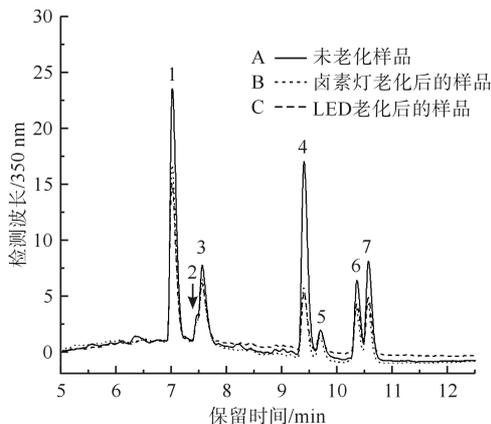


图 4 槐米在不同光源光老化 360 d 后的高效液相色谱图
Fig. 4 HPLC figure for pagoda tree after light aging for 360 days under different light sources

2.2.3 苏 木

苏木是染料中相对色牢度较好的一种,苏木中的主要化合物为苏木素,在光照氧化下很容易变成深红色的氧化苏木素。事实上,在苏木染色的过程中苏木素在一定程度上已经发生的光照变色,与明

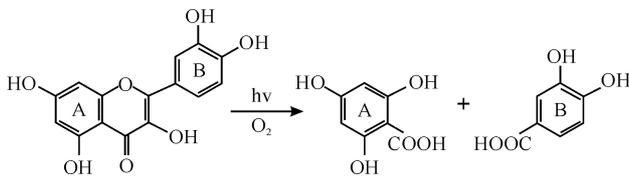


图 5 槲皮素光氧化反应及其可能的产物

Fig. 5 Photooxidation of quercetin and its probable products
矾中的 Al^{3+} 络合形成了试验所需要的木红色。通过对苏木色素的光化学研究, Raquel Rondão^[8] 等发现即使是小剂量的激光照射, 苏木素也会发生光化学反应形成氧化苏木素。采用液相色谱质谱联用技术分析苏木染色织物光老化前后的色素变化, 首先可以鉴定的是苏木素和氧化苏木素(图 6 中的 1 和 2), 它们的最大吸收波长分别为 359 nm 和 445 nm, 负离子模式下形成的 $[M-H]^{-}$ 峰分别为 m/z 285 和 m/z 283。从图 6 可以看到, LED 对苏木的光老化影响大于卤素灯对苏木的影响, 特别是氧化苏木素降解的速率较快。通过计算, 苏木未老化样、卤素灯老化样和 LED 老化样中的氧化苏木素的相对峰面积分别为 0.57、0.29 和 0.09, 也就是说 LED 老化后的氧化苏木素降解了 81%, 而卤素灯老化后氧化苏木素降解了 49%, 显然, LED 对苏木的颜色破坏较大。

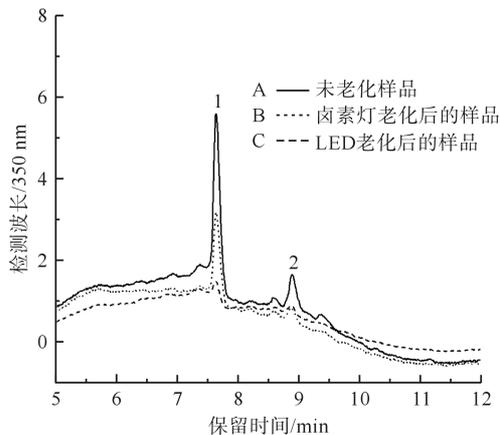


图 6 苏木在不同光源光老化 360 d 后的高效液相色谱图
Fig. 6 HPLC figure for spanwood after light aging for 360 days under different light sources

3 结论

本研究采用常规光老化试验方法, 模拟博物馆光照条件, 对黄檗、槐米、苏木、紫草、茜草五种博物馆丝织品常见的植物染料进行卤素灯及 LED 灯光老化试验, 在照度为 50 Lux 条件下, 经 1 年老化后, 黄檗老化速率最快, 色差值大于 5; 其次是槐米; 苏木的色牢度最好, 在二种光源下的老化速率色差均小于 2。通过高

效液相色谱质谱联用技术分析, 发现 LED 光源对黄檗中的主要色素小檗碱的降解影响更大, 老化速率更明显; 槐米在二种光源下的老化速率接近, 其主要色素槲皮素的光照色牢度明显劣于芦丁; 苏木老化速率最慢, 色差值低于 2, 苏木在 LED 光源下的老化速率要快于卤素光源, 其主要色素苏木青在 LED 光源下更容易降解。

目前对于植物染料光老化研究多以加速光老化为主, 加速光老化优点在于试验结果快速, 能尽快指导文物工作者对丝织品文物的展陈与保存。然而加速老化是在非常规的方式进行, 光源、照度、温湿条件均有别于博物馆现实展陈光照情况, 因此研究结果也会有一定的偏颇。本研究意在模拟博物馆常规展陈光照条件, 以常规光老化方式进行试验研究, 研究结果更接近真实的老化过程, 对文物保护工作者关于丝织品展陈及保存工作具有现实指导意义。

参考文献:

- [1] 杜燕孙. 国产植物染料染色法[M]. 上海: 商务印书馆, 1948.
DU Yansun. Methods of Dyeing of Chinese Natural Dyes [M]. Shanghai: The Commercial Press, 1948.
- [2] 张殿波, 赵丰, 刘剑. 蚕丝织物上茜草染料的光老化[J]. 纺织学报, 2011, 32(8): 67-71.
ZHANG Dianbo, ZHAO Feng, LIU Jian. Light aging of madder on silk [J]. Journal of Textile Research, 2011, 32(8): 67-71.
- [3] DUFF David G, SINCLAIR Roy S, STIRLING David. Light-induced colour changes of natural dyes [J]. Stud Conserv, 1977, 22(4): 161-169.
- [4] DEL Hoyo-melendel Julio M, MECKLENBURG Marion F. A survey on the lighted-fastness properties of organic-based Alaska native artifacts [J]. Journal of Cultural Heritage, 2011(11): 493-499.
- [5] ISHII Mie, MORIYAMA Takayoshi, TODA Masahiro. Color degradation of textiles with natural dyes and of blue scale standards exposed to white LED lamps: evaluation of white LED lamps for effectiveness as museum lighting [J]. Light & Vis Env, 2008, 32(4): 370-378.
- [6] LENKA Grycova', JIR'1' Dosta'1 Radek Marek. Quaternary protoberberine alkaloids [J]. Phytochemistry 2007, 68: 150-175.
- [7] FERREIRA E S B, Queye A, MCNAB H, HULME A N. Photooxidation products of quercetin and morin as markers for the characterization of natural flavonoid yellow dyes in ancient textiles [J]. Dyes History Archaeol, 2002, 18: 63-72.
- [8] RAQUEL Rondão, J SERGIO Seixas de Melo, JOAO Pina, et al. Brazilwood reds: the (photo) chemistry of brazilin and brazilin [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117: 10650-10660.