

# NO<sub>2</sub> 气体对丝织品文物影响的实验研究

孙 瑶<sup>1</sup>, 邱建辉<sup>1</sup>, 王 玲<sup>1</sup>, 徐方圆<sup>2</sup>, 薛建军<sup>1</sup>, 何婷婷<sup>1</sup>

(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, 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 NO<sub>2</sub> 气体对丝织品文物有一定的危害作用。以白坯及天然染料染色的丝织品为试样, 研究分析了在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体中, 试样在不同实验条件下的变化, 并进行了色差分析、红外分析、氨基酸含量分析及 XRD 等分析表征。实验结果表明, 在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体下白坯试样及染色试样的颜色均发生改变; 先干热老化再在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体下实验试样的变化影响要大于先湿热老化再在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体下实验的丝织品试样, 且随实验时间延长, 变化越来越明显; 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体对丝织品试样的氨基酸含量影响较为明显, 其中丙氨酸含量变化最大; 先经湿热、干热老化实验后丝织品结晶度变大, 老化程度变高。

**关键词:** 丝织品; NO<sub>2</sub> 气体; 老化

我国是世界文明古国之一, 有着丰富的历史文化遗产。丝织品文物是人类历史发展过程中遗留下来的珍贵遗产, 是我国珍稀文物的重要组成部分, 是研究我国礼仪、文化、民俗、直接的重要物证, 具有极高的考古及收藏价值。

然而, 随着时间的流逝, 出土的丝织品文物由于常年埋藏于地下, 大多本身已糟朽。文物一旦被发掘出来进入博物馆展览, 其原有环境发生很大变化, 不可避免会出现不同程度的劣化, 进一步发生老化现象<sup>[1,2]</sup>。

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, 这些因素既直接影响和危害丝织品文物, 同时由于其相互之间的作用会进一步影响和危害丝织品文物<sup>[3,4]</sup>。空气中存在的各种气体是对丝织品文物的影响和危害的因素之一。存在于空气中的对丝织品文物有影响的气体主要有 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub> 等, 虽然这些气体不会单独存在于空气中对丝织品文物造成很大的影响, 但是在一定的温度和湿度条件下, 这些气体的存在, 会与水等物质发生化学反应, 生成有害物质<sup>[5,6]</sup>, 从而会加速丝织品文物的老化<sup>[7-9]</sup>。因此, 空气中的一些气体对丝织品文物老化的影响绝对不可轻视。

为了研究污染气体影响和危害丝织品文物的原因和机理, 本课题研究了 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体对丝织品<sup>[10-12]</sup>的影响和变化。

## 1 丝织品试样的老化实验

### 1.1 实验材料仪器及流程

(1) 丝织品试样: 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。

(2) 实验气体: 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> (江苏省计量研究所院特制)

(3) 仪器设备: 温度、湿度老化试验箱; 色差仪; 红外光谱分析仪; XRD 分析仪; 气体计量仪; 温湿度仪; 实验容器及装置; 其它辅助等。

### 1.2 实验和分析方法

对丝织品试样先进行在 40℃ 下 50d 的干热加速老化和 40℃、RH85% 下 50d 的湿热加速老化实验, 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 RH 85%、50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体的密闭容器内(见图 1)试验 50d、75d、160d 和 215d,之后取出后分别进行色差、红外、氨基酸和 XRD 分析。

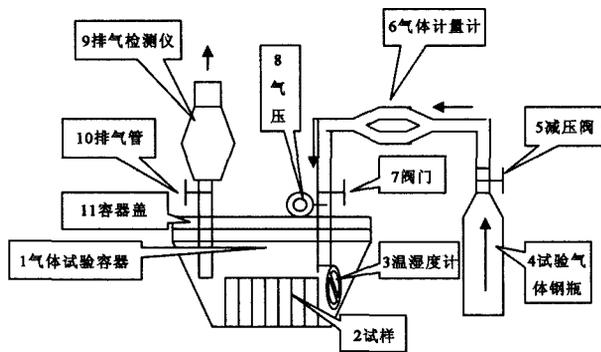


图 1 气体试验装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样的色差分析

表 1 为 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 对各试样实验前后的色差变化表。由表可见,白坯试样的 3 个试样,其色差值随着在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气氛中的时间延长而明显增大,说明各白坯试样在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气氛下色差变化比较明显,颜色明显变深;而对于 7 种染色试样,随着在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 下实验时间的不断延长,其色差值逐渐减小,颜色明显变浅。由此可以说明,50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 气体导致各试样颜色都有不同程度的变化,其中 3 个白坯试样的颜色明显变深,而用各种天然染料染制的试样的颜色明显变浅,其中犹以槐米、栀子颜色变化程度更大。

表 1 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 对试样实验前后色差变化表

试样	实验时间/d				
	0	50	70	160	215
白坯丝织品	7.1382	9.2496	9.4058	12.1232	19.3426
白坯 40℃50d	7.8320	10.1006	10.2636	14.8976	20.9024
白坯 40℃85%50d	12.0330	12.4222	12.9132	14.6286	19.8688
紫草染色丝织品	53.3422	52.8104	52.4446	52.2742	51.3612
靛蓝染色丝织品	74.3582	73.7784	73.6860	73.4216	72.726
茜草染色丝织品	56.3636	55.8894	55.6392	55.4514	54.6088
栀子染色丝织品	79.7438	75.5062	75.4256	72.3432	70.8024
苏木染色丝织品	46.7850	46.2690	46.0850	44.8586	44.0478
槐米染色丝织品	59.8722	54.2284	53.1686	52.8514	52.2356
黄檗染色丝织品	69.1926	68.0604	67.5388	66.3508	66.3194

### 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。通过实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<sup>[13,14]</sup>。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寡(如发生老化降解后酰胺基团减少,峰值会降低),峰高比越大,说明实验后的老化变化越大。以此能一定程度地分析丝织品试样老化前后的变化情况。

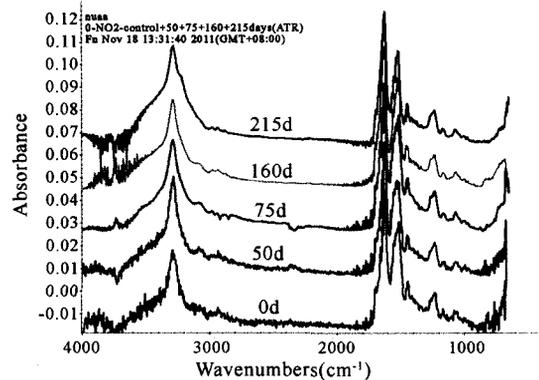


图 2 白坯试样在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 下红外分析图

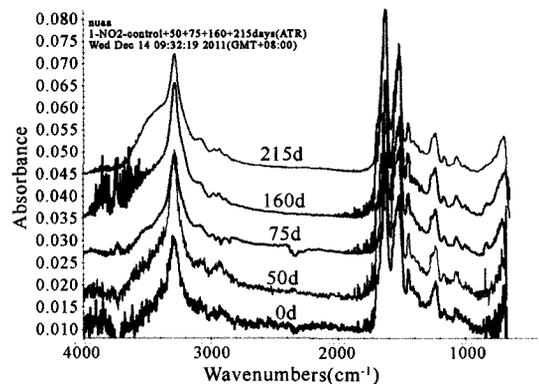


图 3 干热老化白坯试样在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 下红外分析图

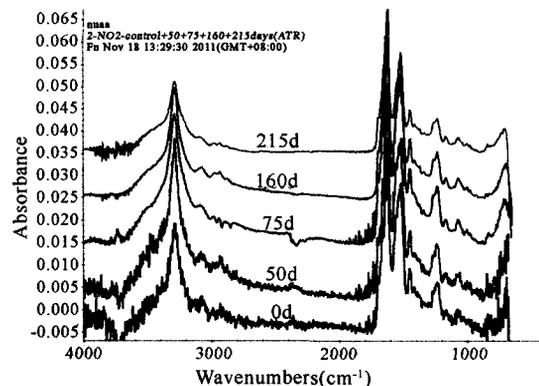


图 4 湿热老化白坯试样在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 下红外分析图

图 2~图 4 为白坯试样在 50 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 下实验后进行的红外分析图(各图中由下到上依次为白坯试样 0d、50d、75d、160d、215d 后的红外分析

图),分别计算其酰胺峰的峰位差(N1-N2)、峰高比(H1/H2),并将其整理后见表2。

表2 白坯试样在50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体下实验的红外分析表

序号	试样	平均酰胺峰位差	平均酰胺峰高比
		(N1-N2)	(H1/H2)
1	BLANK	110.90	0.937
2	NO <sub>2</sub> (50 d 空白)	109.07	0.961
3	NO <sub>2</sub> (75 d 空白)	109.40	0.962
4	NO <sub>2</sub> (160 d 空白)	104.71	1.193
5	NO <sub>2</sub> (215 d 空白)	102.45	1.267
6	NO <sub>2</sub> (50 d 湿热)	109.56	0.956
7	NO <sub>2</sub> (75 d 湿热)	107.81	1.041
8	NO <sub>2</sub> (160 d 湿热)	105.79	1.162
9	NO <sub>2</sub> (215 d 湿热)	102.20	1.297
10	NO <sub>2</sub> (50 d 干热)	109.71	0.969
11	NO <sub>2</sub> (75 d 干热)	106.11	1.121
12	NO <sub>2</sub> (160 d 干热)	102.66	1.306
13	NO <sub>2</sub> (215 d 干热)	102.45	1.267

由表和图可见,无论是预先经湿热或干热的试样,在50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体下分别实验50 d、75 d、160 d和215 d,实验后的平均峰位差(N1-N2)均小于白坯原样,平均峰高比(H1/H2)均大于白坯原样,说明即使是50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体,仍然会对试样有一定影响;干热老化试样的平均峰位差(N1-N2)、平均峰高比(H1/H2)与原试样变化比湿热老化试样大,说明50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体对于干热老化的丝织物的影响比湿热老化对丝织品试样影响更大;另外,随着试样在50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体下实验时间的延长,其平均峰位差(N1-N2)差值变大,平均峰高比(H1/H2)差值也变大,说明老化影响变大。由此可见,试样的变化不仅与50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体的影响有关,而且与气体实验前试样的干热或湿热老化条件有关。

### 2.3 试样的氨基酸含量变化分析

丝织品中有组氨酸、丙氨酸、酪氨酸等数十种氨基酸,丝织品中的氨基酸的变化能直接反映其老化情况<sup>[15]</sup>。经分析,丝织品试样中变化较大的有丙氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、天冬氨酸、酪氨酸等5种氨基酸。

将白坯试样及在50 mg/L的NO<sub>2</sub>气氛中实验50 d后的白坯试样进行氨基酸测试分析,见图5和表3。

表3 试样在50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体下处理前后的各种氨基酸变化表

试样	氨基酸				
	丙氨酸	苯丙氨酸	组氨酸	天冬氨酸	酪氨酸
空白	15.69	1.50	0.52	5.63	14.45
NO <sub>2</sub> (50 mg/L)	36.85	2.52	0.13	2.20	3.07

由图和表可见,白坯试样在50 mg/L的NO<sub>2</sub>

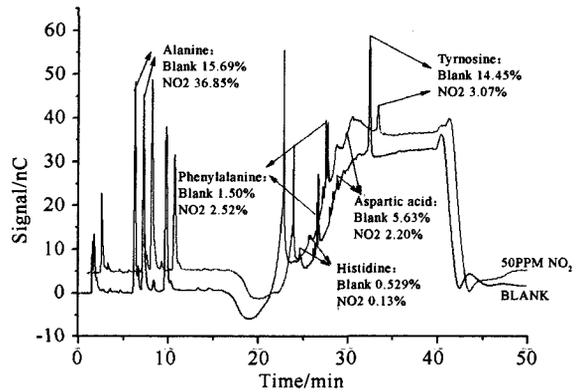


图5 原样与经50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体实验的丝织品试样色谱图

气体影响下,组氨酸、天冬氨酸、酪氨酸分别降低了75%、61%、79%;而丙氨酸和苯丙氨酸分别增加了135%和68%,苯丙氨酸增加不明显,表明经过NO<sub>2</sub>实验后损失的酪氨酸并没有转化成为苯丙氨酸。

因此可说明50 mg/L的NO<sub>2</sub>气体对丝织品试样的氨基酸影响较为明显。分析原因,一是在NO<sub>2</sub>气体实验过程中酪氨酸失去1个-OH转化成苯丙氨酸,导致了丙氨酸、苯丙氨酸均有明显增加;二是由于实验时间较短,各种氨基酸尚未完全降解成小分子物,而是降解成结构相对简单、较易生成的丙氨酸、苯丙氨酸。

### 2.4 试样的XRD分析

将试样分别进行XRD分析,见表4和图6。由于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,因而可依据结晶度来分析试样的老化程度。为了使实验更明晰,只对白坯丝织品试样进行XRD分析比较。

表4和图6中的试样1为白坯原样;试样2为经50 mg/L的NO<sub>2</sub>实验300 d的白坯试样;试样3为先经40℃干热老化50 d,再经50 mg/L的NO<sub>2</sub>实验300 d的白坯试样;试样4为先经40℃、RH80%湿热老化50 d,再经50 mg/L的NO<sub>2</sub>实验300 d的白坯试样。

表4 白坯试样的XRD分析表

试样号	分析数据	
	非晶峰(2θ)/°	结晶度/%
1	19.980	12.62
2	20.019	12.78
3	19.813	13.70
4	20.508	13.40

由图可见,图中由下至上的试样1、2、3、4在2θ=31.5°处有一结晶峰,而在2θ=21.0°处有一个非

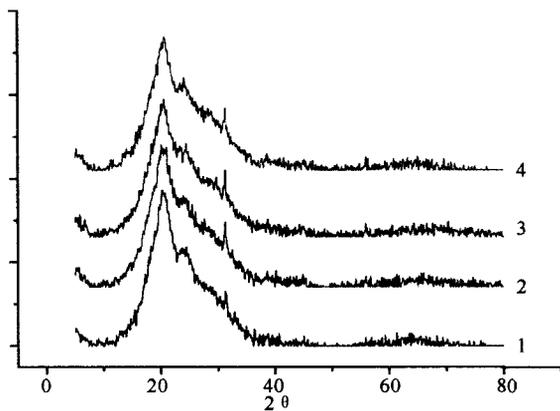


图6 白坯试样的XRD分析对比图

晶峰,对比1、2、3、4试样,在 $2\theta=24^\circ$ 处,1号和2号试样为非晶峰,3号和4号试样转变为结晶峰,因此,3号和4号试样的结晶度变大。

以结晶度来分析试样的老化程度,在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下实验300d的试样比原试样结晶度增加;先经湿热或干热老化再经50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下实验300d试样的结晶度值大于空白的以及仅在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下实验(未预先经干、湿热老化)的试样,说明预先进行的干、湿热老化对试样有一定的影响;而先干热再在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 下试样的结晶度值大于先湿热再在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下实验的试样,这是由于随着干热实验时间的延长,试样所需的水分逐渐因热而消失对其影响较大。而湿热实验中由于温度仅为 $40^\circ\text{C}$ 并不高,且始终存在试样所需的水分,显然干热实验(无水分存在)的条件要严酷于湿热实验,导致了干热试样的结晶度值大于湿热试样。

### 3 结论

通过实验可得到以下结论:

无论是白坯试样还是用苏木、槐米、紫草、靛蓝、茜草、黄檗和栀子7种天然材料染色的丝织品试样,在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下色差均发生了变化,只是变化程度不同。白坯试样的颜色明显变深,而用各种天然染料染制的试样的颜色明显变浅,其中槐米、栀子染色试样的颜色变浅程度更大。

红外分析和XRD分析结果表明,50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体对于丝织品试样的结构有影响,同样在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下实验的试样,先经干热老化的变化大于先经湿热老化后的试样;随着在50 mg/L

的 $\text{NO}_2$ 气体下实验时间延长,变化影响逐渐变大。丝织品试样的变化与在50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体下的实验时间、以及气体实验前的试样状态有关。

氨基酸变化分析表明,50 mg/L的 $\text{NO}_2$ 气体对丝织品氨基酸含量影响较为明显。其中组氨酸、天冬氨酸、酪氨酸含量降低;苯丙氨酸、丙氨酸含量增加,其中丙氨酸含量变化最为明显,增加了135%。

### 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.
- [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.
- [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.
- [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.
- [5] Poffenroth, Lana M. The Stabilization of silk to heat and light with ultraviolet light sorbers and hindered amine light stabilizers. SCMRE,2001, P111.
- [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):11-16.
- [7] Kurupillai, R. V. Hersh, S. P. Tucker, P. A. Degradation of silk by heat and light-appendix A. basic and applied research on the conservation of historic silk fabric, SCMRE, 2001, P1-33.
- [8] Van Eijk HMH, Rooyackers DR, Soeters PB. Determination of amino acid isotope enrichment using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Biochemical,1999,271:8-17.
- [9] Yanagi Yoshikuni, Yoshiyuki Kondo, Kiyoshi, Hirabayashi. Deterioration of silk fabrics and their crystallinity[J]. Textile Research Journal,2000,70(10):871-875.
- [10] 陈华,朱良均,闵思佳等.蚕丝丝胶蛋白的结构、性能及利用[J].功能高分子学报,2001,14(3):344-348.
- [11] 李栋高,蒋蕙钧.丝绸材料学[M].北京:中国纺织出版社,1994:60-67.
- [12] Karsten,Irene F, Kerr Nancy. The properties and light stability of silk adhered to sheer silk and polyester support fabrics with poly(vinyl acetate) copolymer adhesives[J]. Studies in conservation,2002,47(3):195-210.
- [13] 张晓梅,黄洁,原思训.丝织品在老化过程中及老化后在水、乙醇、丙酮中的失重行为[J].文物保护与考古研究,2004,16(1):13-18.
- [14] 黄悦,张晓梅,原思训.红外光谱法研究不同丝胶含量老化蚕丝蛋白[J].文物保护与考古研究,2009,21(1):44-49.
- [15] 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,2002(3):91-92.

收稿日期:2013-07-02