

文章编号:1005-1538(2017)01-0014-04

## 新型丝织品文物清洗材料的研制

邱巧丽<sup>1</sup>, 罗曦芸<sup>2</sup>, 丁清<sup>3</sup>, 包燕丽<sup>2</sup>, 徐程<sup>1</sup>, 张文清<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学, 上海 200237; 2. 上海博物馆, 上海 200003; 3. 上海伟康天锐生物科技有限公司, 上海 201707)

**摘要:** 由于出土丝织品文物组成结构和老化程度都有差异,且其染料成分和植物来源也不尽相同,这就需要有针对性地选择清洗材料和清洗技术。为此,根据出土丝织品表面附着物成分(油污、脂肪酸固结物,泥土和血迹等),通过正交试验进行组分配比优化组合,配制了以烷基糖苷为表面活性剂的丝织品清洗材料。考察了清洗材料去污效果,对有色丝织品材质、颜色以及存放稳定性的影响。结果表明,所配制清洗材料对常见污物去污率达98%;对丝织品抗拉强度变化和表面颜色影响小,是一种高效清洗材料。研究结果为出土丝织品文物清洗保护提供了新的思路。

**关键词:** 丝织品文物;清洗剂配方;染料颜色;正交试验;去污率

**中图分类号:** K875.9 **文献标识码:** A

### 0 引言

丝织品文物是人类宝贵的文化财富。出土丝织品文物若因老化、被腐蚀而一旦消失,其所携带的历史文化信息也将随之消失,因而丝织品保护有其现实的社会文化意义。同时,丝织品包含原料构成、织造加工、印染工艺等信息对古代丝织品修护、复制或开发同类产品也具有极大的参考价值。因此,出土丝织品保护已成为新时代研究的热点<sup>[1]</sup>。

目前国内外在丝织品清洗方面开展了多项研究。一是清洗剂的筛选,何俊<sup>[2]</sup>概述了植物活性成分、动物提取物、矿物质和微生物四大天然材料的作用;二是清洗剂中表面活性剂、络合剂等助剂的使用,王磊<sup>[3]</sup>初步剖析丝毛洗涤剂中表面活性剂的使用,孔旭<sup>[1]</sup>研究了含有表面活性剂和络合剂的清洗剂的清洗效果。三是清洗技术的改进和完善,如王永礼等<sup>[4]</sup>进行丝织品超声波清洗技术的研究。市售清洗剂产品虽然可应用于丝毛类物质,但其污渍针对对象多为油脂类、粉尘类的日常污渍,对混有金属无机盐、动植物尸体腐蚀残留物等并没有良好的去污性能,碱性较强,不太适合丝织品。由于丝织品文物组成结构和老化程度都有差异,且其染料成分和植物来源也不尽相同,这就需要有针对性地选择清洗材料和清洗技术。因此,虽然有较多清洗剂的研究报道,但是针对丝织文物的具有理想的清洗效果的清洗剂和适用的清洗方法尚需进一步研究。

本实验针对出土丝织品上污物的种类,筛选合适的清洗剂配方成分;实验制备混合有金属元素的泥土、树胶和动植物尸体腐蚀物等蛋白类物质的模拟污染出土丝织品;结合超声清洗操作,通过检测清洗效果、色差影响以及拉伸强度影响,确定最佳清洗剂配方。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原理

清洗剂主要成分之一表面活性剂同时具有疏水基和亲水基,疏水基不溶于水,容易吸附在污垢上,通过亲水基的作用力,将污垢与被清洗表面分离从而达到清洗的目的。烷基糖苷是一种温和型非离子表面活性剂,由天然可再生资源脂肪醇和葡萄糖在酸性催化剂下脱水生成,具有良好的生物降解性和泡沫丰富细腻、稳泡性能好、较强的配伍性、广谱抗菌活性等诸多优点<sup>[5]</sup>。选用柠檬酸铵作为助剂,与金属离子形成络合物,将出土的丝织品上附着的铁等金属除去。蛋白酶是水解蛋白质肽键的一类酶的总称,具有高效分解蛋白质类大分子有机物的特性,可以帮助去除丝织品文物上的动植物尸体腐蚀物、血渍等蛋白类污渍<sup>[6,7]</sup>。污垢是在表面活性剂、助剂和酶的协助下用机械作用来清除。表面活性剂降低界面处的表面张力并加强原来的污垢和经过酶降解的污垢以及织物之间的排斥力。助剂的作用是使钙镁盐类螯合、沉淀或离子交换,防止污垢再沉积,提供缓冲能力以及抑制腐蚀<sup>[8-10]</sup>。

收稿日期:2015-09-29;修回日期:2016-02-04

作者简介:邱巧丽(1990—),女,2016年硕士毕业于华东理工大学,研究方向为天然产物的分离分析,E-mail: titimil11@163.com

通讯作者:张文清,博士,教授,研究方向为天然产物的研究与应用,E-mail: zhwqing@ecust.edu.cn

## 1.2 实验方法

分别称取 10g 烷基糖苷, 8g 柠檬酸铵, 量取 50mL 的 0.1g/mL 蛋白酶溶液和 10mL 乙醇溶液, 混合后加入 24g 二次蒸馏水常温搅拌形成透明溶液备用。称取 40g 泥土用 150mL 水混合均匀后与 20% 阿拉伯树胶溶液常温下充分混合至呈乳浊液状态, 加 50mL 鸡蛋液搅拌均匀<sup>[1]</sup>。

将白色 100% 真丝放入制备好的污水中搅拌浸泡 24h, 使织物完全润湿, 阴干备用。将污布浸渍于 50g 清洗剂中, 浸渍超声 2h 后取出晾干。选取烷基糖苷(A)、柠檬酸铵(B)、蛋白酶(C)和乙醇(D)为主要因素, 取三水平进行正交试验, 各因素水平分别为 A: 5%, 10%, 15%; B: 2%, 5%, 8%; C: 5%, 10%, 15%; D: 5%, 10%, 15%。

## 1.3 评价方法

通过展开以下检测以了解清洗剂去污能力和对丝织品材质和表面颜色的影响。

**1.3.1 去污效果** 方法 1: 选取白丝布 (10cm × 10cm), 将该丝布按实验“1.2”步骤制备污布, 分别裁剪成 2cm × 2cm, 用 D65 光源检测 9 块污染丝布清洗前后色度差值。

方法 2: 选取白丝布 (10cm × 10cm), 烘干称重, 记录质量  $m$ 。将该丝布按实验“1.2”步骤制备成污布, 烘干称重, 记录质量  $n$ , 清洗晾干再次称量, 记录质量  $q$ , 计算去污率  $F^{[11,12]}$ 。

$$F = (n - q) / (n - m) \times 100\% \quad (1)$$

**1.3.2 颜色影响** 采样 Coloreye XTH 手提式色差仪 (宁波欧亿检测仪器有限公司), 用 D65 (标准日光, 色温为 6500K) 光源, Lab 色彩模式分别检测染色丝布清洗前 ( $t_1$ ) 和清洗后 ( $t_2$ ) 色度差值, 并记录反映色彩范围的三通道参数:  $L$  (明度)、 $a$  (从红色到深绿)、 $b$  (从蓝色到黄色) 值, 计算  $\Delta E$  的差值<sup>[13]</sup>。

**1.3.3 抗拉强度影响** 抗拉强度分析能反应丝织品受损程度或老化程度, 能直观地评价清洗剂对丝织品力学性能的影响。实验采用 QJ212 多功能拉力试验机 (上海倾技仪器仪表科技有限公司), 分别检测染色丝织品 (1cm × 10cm) 抗拉强度变化 (拉伸速度 10cm/min)<sup>[14-16]</sup>。

**1.3.4 pH 值和稳定性** 采用 PHS-3C pH 计 (上海雷磁仪器科学仪器有限公司) 测定清洗剂 pH, 清洗剂在室温下放置 30d, 每隔 5d 观察其颜色和溶液澄清度变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验

按“1.3.1”方法 1, 采用正交试验, 比较清洗剂各

组分对丝布清洗前后色差变化的影响, 结果见表 1。

表 1 正交试验数据表

Table 1 Orthogonal data sheets

序号	A	B	C	D	$\Delta E$
1	1	1	1	1	8.85
2	1	2	2	2	9.22
3	1	3	3	3	10.32
4	2	1	2	3	9.40
5	2	2	3	1	9.43
6	2	3	1	2	11.58
7	3	1	3	2	9.72
8	3	2	1	3	9.99
9	3	3	2	1	9.80
$K_1$	28.39	27.97	30.42	28.08	
$K_2$	30.92	28.67	28.42	30.52	
$K_3$	29.52	31.69	29.47	29.71	
$k_1$	9.46	9.32	10.14	9.36	
$k_2$	10.31	9.56	9.47	10.17	
$k_3$	9.84	10.56	9.83	9.91	
$R$	0.84	1.24	0.67	0.82	

表 1 中  $K_i$  值指每个因素对应水平为  $i$  的色差值之和;  $k_i$  是  $K_i$  的各水平平均值;  $R$  指每个因素水平  $k_i$  的最大值与最小值之差, 即极差值。极差越大, 说明该因素水平对实验结果的影响越大, 对应那一列因素是最主要因素。表 1 可知, 影响丝织品清洗效果的各因素的主次顺序为柠檬酸铵 (B)、烷基糖苷 (A) 和乙醇 (D)、蛋白酶 (C) 的用量。本实验中, 色差值越大说明污渍去除越多, 丝布恢复白皙程度越大, 清洗效果越佳。根据实验结果, 得出清洗剂最优配方为: 10% 烷基糖苷、8% 柠檬酸铵、5% 蛋白酶、10% 乙醇和二次蒸馏水。

### 2.2 损伤 (色差、耐拉强度) 考察实验

**2.2.1 色差影响** 按“1.3.2”检测清洗剂分别对 5 种不同染料染色丝布表面颜色的影响。结果如表 2。

表 2 染色丝布清洗前后色差变化

Table 2 The color change for dyed silk cloth

染料种类	$T$	$L$	$a$	$b$	$\Delta E$	差值
黄柏	$t_1$	84.75	-7.39	47.64	35.42	9.70
	$t_2$	79.32	-0.52	57.55	45.12	
栀子	$t_1$	81.83	1.34	53.01	46.62	2.74
	$t_2$	81.04	5.30	61.69	49.36	
槐米	$t_1$	85.01	-4.33	25.26	12.96	-2.34
	$t_2$	84.16	-4.03	22.77	10.61	
紫草	$t_1$	54.38	9.28	-1.06	35.85	2.92
	$t_2$	50.22	7.08	-0.18	38.77	
青黛	$t_1$	79.03	4.95	11.68	8.86	6.78
	$t_2$	73.61	7.00	6.80	15.65	

从表 2 数据结果可见,除黄柏染色丝布外,其他染色丝布色差变化值均在肉眼可辨范围内,表明清洗剂对丝织品褪色影响微小。而该清洗剂对黄柏染色的丝织品颜色影响较大,肉眼可辨,因此对染有黄柏丝织品,则需谨慎使用该清洗剂,或者少量使用。

**2.2.2 抗拉强度影响** 按“1.3.3”评价实验方法,通过抗拉强度测试评价清洗剂效果结果如表 3。

表 3 染色丝布清洗前后抗拉强度的影响

Table 3 Effect of stretch-resistant strength for dyed silk cloth (N)

染料种类	栀子	槐米	黄柏	紫草	靛蓝
清洗前	148.6	137.8	140.7	133.9	152.7
清洗后	147.7	138.7	136.5	130.9	147.8
差值	0.9	-0.9	4.2	3.0	4.9

表 3 结果表明清洗前后丝布抗拉强度差值均小于 5N。说明该清洗剂对丝织品纤维损伤微小,这对脆弱易损的丝织品文物有很高的适用性。

### 2.3 清洗剂去污性能

考察清洗剂去污时间,选取白丝布裁剪成 10cm × 1cm 的 5 小片,烘干分别称重,记录质量  $m_1 \sim m_5$ ,接着将丝布按实验“1.2”步骤制备污布,烘干称重,记录质量  $n_1 \sim n_5$ ,然后浸渍于 50g 清洗剂中,依次超声清洗 10, 20, 30, 40, 50, 60 和 120min 后取出烘干,再次称取质量  $q_1 \sim q_5$ ,取平均值,记录数据得到去污率随时间变化的数据结果见图 1。

清洗剂的去污性能验证实验,选取白丝布(10cm × 10cm),按实验“1.2”步骤制备污布,分别用清洗剂(A1)和二次蒸馏水(B2)进行清洗,分别记录过程质量变化,结果如表 4。

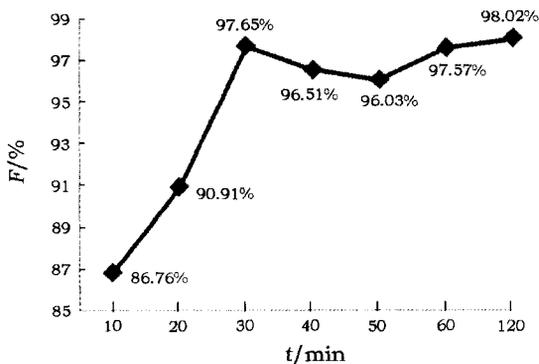


图 1 去污率随时间变化趋势

Fig. 1 The effect of cleaning time on the decontamination rate

表 4 去污效果

Table 4 Decontamination effect

序号	白丝布质量/ g	污布质量/ g	超声清洗 2h 后 质量/g	超声清洗 2h F/%
A1	1.343	2.212	1.451	87.59
B2	1.323	1.927	1.756	28.26

从图 1 直观可见,0~30min,去污率随着清洗时间的增加而提高,说明清洗时间的适当延长可提高清洗效果。清洗 2h 去污率略有提高,但对于脆弱易损的丝织品文物,在实际清洗过程中可选择 30min 的最佳清洗时间。从表 4 结果可见,清洗剂较二次蒸馏水有明显的去污效果,说明能有效去除丝织品表面污物如泥土、金属盐、动植物腐蚀物等,有良好的去污性能。

### 2.4 清洗剂 pH 值和存放稳定性

按“1.3.4”方法对稀释倍数 1.5~5 的清洗剂溶液检测,pH 在 7.27~7.65 范围。存放稳定性试验过程为,将清洗剂分别在  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$  和  $(-5 \pm 2)^\circ\text{C}$  的保温箱中放置 24h 后在室温下放置 30d,无特殊气味、无分层、无浑浊。虽然配方中有蛋白酶,但是其含量较少,与其他配方成分可以稳定存在,不会使清洗剂发生质变。

## 3 结论

本实验针对出土丝织品上污物的种类:油污、脂肪酸固结物,含有金属元素的泥土、动物微生物尸体和血迹等,通过正交试验研究配制一种对丝织品性能和表面颜色影响小的高效清洗剂,即以烷基糖苷为表面活性剂的丝织品清洗材料。研究结果为出土丝织品文物清洗保护提供了新的思路。

### 参考文献:

- [1] 孔旭. 古代纺织品的保护——丝织品文物清洁及贮藏的研究[D]. 上海: 东华大学, 2004.  
KONG Xu. The conservation of antique textiles—a research on the cleaning and storage of ancient silk[D]. Shanghai: Donghua University, 2004.
- [2] 何俊, 彭志勤, 周畅, 等. 天然材料在丝织品文物清洗保护中的应用综述[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(2): 83-91.  
HE Jun, PENG Zhi-qin, ZHOU Yang, et al. The application of natural materials in cleaning excavated silk textiles[J]. Sci Conserv Archaeol, 2013, 25(2): 83-91.
- [3] 王磊. 丝毛洗涤剂中表面活性剂初步剖析[J]. 中国洗涤用品工业, 2003(6): 61-63.  
WANG Lei. Analysis of surfactant used in silk and wool detergent[J]. China Surfact Soap Deterg Inds, 2003(6): 61-63.
- [4] 王永礼, 赵丰, 屠恒贤. 丝织品超声波清洗技术的研究[J]. 上海纺织科技, 2006, 34(12): 16-18.

- WANG Yong-li, ZHAO Feng, TU Heng-xian. A study of ultrasonic cleaning technology for excavated silk textiles[J]. Shanghai Text Sci Technol, 2006, **34**(12): 16-18.
- [5] 纪俊玲, 汪媛. 烷基糖苷(APG)及在纺织助剂中的应用[J]. 印染助剂, 2006, **23**(6): 1-3.
- JI Jun-ling, WANG Yuan. Alkyl glucosides (APG) and their uses in textile auxiliaries[J]. Text Auxil, 2006, **23**(6): 1-3.
- [6] 闫丽. 蛋白酶与表面活性剂对丝织文物上血渍协同清洗条件的优化[J]. 文物保护与考古科学, 2011, **23**(4): 34-39.
- YAN Li. Optimization of removal of the blood stains on silk relics with the use of protease and surfactant[J]. Sci Conserv Archaeol, 2011, **23**(4): 34-39.
- [7] 汉斯·赛吉尔·奥尔森, 佩·福尔霍尔特, 华章熙译. 酶在现代洗净过程中的作用(英)待续[J]. 日用化学品科学, 2000, **23**(1): 6-8.
- Hans Sejr Olsen, Per Falholt, HUA Zhang-xi. The Role of Enzymes in Modern[J]. Deterg Cosmet, 2000, **23**(1): 6-8.
- [8] 孙春英. 洗涤剂的研究与改进[J]. 科技风, 2013(14):24.
- SUN Chun-ying. Research and improvement of washing aids[J]. Technol Wind, 2013(14):24.
- [9] Harby E Ahmed, Yassin E Ziddan. A new approach for conservation treatment of a silk textile in Islamic Art Museum, Cairo[J]. J Cult Herit, 2011(12): 412-419.
- [10] Harby E Ahmed, Fragiskos N Kolisis. An investigation into the removal of starch paste adhesives from historical textiles by using the enzyme - amylase[J]. J Cult Herit, 2011(12):169-179.
- [11] 王文, 蔡卫权, 李玉军, 等. 高效路面油污清洗剂的研制[J]. 化工进展, 2013, **32**(3): 674-677.
- WANG Wen, CAI Wei-quan, LI Yu-jun, et al. Development of road grease cleaning agent with high decontamination efficiency[J]. Chem Ind Eng Prog, 2013, **32**(3): 674-677.
- [12] 古蒙蒙, 涂文辉, 桂绍庸, 等. 环保型高效稠油垢弱酸性水基清洗剂的研制[J]. 化工进展, 2014, **33**(6): 1563-1566.
- GU Meng-meng, TU Wen-hui, GUI Shao-yong, et al. Development of environment-friendly weak acid water-based cleaning agent with strong detergency on heavy oil[J]. Chem Ind Eng Prog, 2014, **33**(6): 1563-1566.
- [13] 熊樱菲, 解玉林. 周一汉毛织品的染色工艺探讨[J]. 文物保护与考古科学, 2002, **14**(1): 34-37.
- XIONG Ying-fei, XIE Yu-lin. The identification of main components of red dye from Zhou to Han dynasties woolen textiles[J]. Sci Conserv Archaeol, 2002, **14**(1): 34-37.
- [14] 杨建洲, 张锐, 徐亮. 一种新型古丝绸强度测定仪的研制[J]. 文物保护与考古科学, 2006, **18**(4):29-32.
- YANG Jian-zhou, ZHANG Rui, XU Liang. Development of a new tensile strength meter for ancient silk[J]. Sci Conserv Archaeol, 2006, **18**(4):29-32.
- [15] 王厉冰. 髹漆丝织品光老化性的测试分析[J]. 文物保护与考古科学, 2012, **24**(1):83-86.
- WANG Li-bing. Properties of light aged silk fabrics coated with Chinese lacquer[J]. Sci Conserv Archaeol, 2012, **24**(1):83-86.
- [16] 路智勇, 杨莹, 惠任, 等. 环十二烷在彩绘织物湿洗中的临时性封护工艺研究[J]. 文物保护与考古科学, 2013, **25**(1): 61-67.
- LU Zhi-yong, YANG ying, XI ren, et al. Research of provisional coating and reinforcement using cyclododecane for painted textiles during wet cleaning[J]. Sci Conserv Archaeol, 2013, **25**(1): 61-67.

## Development of new cleaning materials for silk relics

QIU Qiao-li<sup>1</sup>, LUO Xi-yun<sup>2</sup>, DING Qing<sup>3</sup>, BAO Yan-li<sup>2</sup>, XU Cheng<sup>1</sup>, ZHANG Wen-qing<sup>1</sup>

(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Museum, Shanghai 200003, China;

3. Shanghai Wei Kang Tianrui Biological Technology Company, Shanghai 201707, China)

**Abstract:** The composition and degree of degradation of unearthened silk relics vary, as do the dyes that color them. Therefore, it is necessary to choose the right cleaning materials and techniques, case by case. The surface contamination of the relics was classified into the categories (oil, solid fats, soil and blood) and experiments were designed to optimize the composition of cleaning agents. Finally the natural surfactant, Alkyl Polyglycoside (APG), was selected as the basic recipe and a mild and efficient water-based cleaning agent for cleaning the surface of silk artifacts was successfully developed. The rate of decontamination of the newly developed cleaning reagent is very high - as high as 98% in some cases. Changes in silk tensile strength and the degree of fading are evaluated before and after cleaning. The results suggested there was little difference. The research provides a new way of thinking about the preparation of agents to clean unearthened silk relics.

**Key words:** Silk artifacts; Detergent formulations; Dye color; Orthogonal experiment; Detergency

(责任编辑 马江丽)