

烷基糖苷复配对丝织品文物的清洗探究

谭雪¹, 罗曦芸², 夏玮¹, 张文清¹, 徐志珍¹

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 上海博物馆, 上海 200003)

摘要: 丝织品文物是中华民族灿烂文明, 是不可再生的文化遗产, 因此丝织品文物的保护对中国文物事业具有重要的地位和意义。由于墓葬埋藏环境的特殊性, 有些丝织物通常沾有血渍、油脂、无机盐、水渍等污染物。这种混合污染物紧密黏附在丝织品文物的表面不易去除。为此, 针对丝织品文物中出现的混合污染物, 将烷基糖苷与其他各种助剂复配, 设计正交实验进行组分配比优化, 确定了清洗配方。测定去污率和色差, 并用扫描电镜观察发现, 本方法对丝织品的去污效果显著, 对有色丝织品颜色影响小, 在清洗过程中未见纤维断裂问题, 未对丝织品造成不良影响, 可应用于文物清洗保护。

关键词: 古代丝织品; 正交实验; 烷基糖苷; 清洗; 去污率

中图分类号: TS146; G264

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2019)08-0001-05

引用页码: 081101

Study on cleaning treatment of silk relics with the mix of alkyl polyglucoside and other additives

TAN Xue¹, LUO Xiyun², XIA Wei¹, ZHANG Wenqing¹, XU Zhizhen¹

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Museum, Shanghai 200003, China)

Abstract: Silk relics are the splendid civilization and the non-renewable cultural heritage of China. The protection of the silk relics is of great status and significance to China's cultural relic cause. Due to the particularity of the environment in the graves, silk relics are often contaminated with blood, oil, inorganic salts, water stains and other contaminants. Such mixed stains which are tightly attached to the silk are difficult to remove. Thus, for the mixed pollutants on the silk relics, this study designed the orthogonal test to determine the optimal composition ratio of the detergent formulation with the mix of alkyl polyglucoside (APG) and other additives. Its cleaning effect was determined by decontamination rate and chromatic difference. SEM found that this method had significant decontamination effect on the silk fabrics, with little influence on the color of colored silk fabrics. Fiber breakage was not found in the cleaning process, and no adverse impacts were caused to silk fabrics. So, it could be applied to clean and protect silk relics.

Key words: silk relics; orthogonal test; alkyl polyglucoside; cleaning; decontamination rate

中国有着几千年的历史传承,留下了丰富多彩的文化遗产,大量的文物形象地记载了中华民族的发展历程。文物作为人们接触历史、认识历史、还原历史的重要信息载体,有着重要的历史价值、艺术价值、科学价值,同时反映了历史的发展进程。在众多遗存至今的文物当中,有一个耀眼的闪光点那就是丝绸。古代

丝织品出土文物会因长期埋藏于地下或年代久远及受各种环境因素的影响,经常受到各种程度不一的污染病害^[1]。有些丝织物长期埋在富含盐、酸、碱的湿润的地下环境中,还沾有动植物的尸体分解物、血渍、油脂、污斑、水渍等污染物,这些都会在潮湿作用下侵蚀丝纤维,加速各种腐变降解过程^[2-4]。文物的清洁处理是文物保护工作中最重要的一步,其处理效果将直接影响丝织品文物的保存和展示。

烷基糖苷,简称 APG,是由可再生资源天然脂肪醇和葡萄糖合成的,是一种性能较全面的新型非离子表面活性剂,兼具普通非离子和阴离子表面活性

收稿日期: 2018-11-29; 修回日期: 2019-06-10

作者简介: 谭雪(1994—),女,硕士研究生,研究方向为天然产物的分离分析。通信作者: 夏玮,副教授,xiawei1999@ecust.edu.cn。

剂的特性,具有高表面活性、良好的生态安全性和相容性,是国际公认的首选“绿色”功能性表面活性剂^[5]。本文针对丝织文物中出现的混合污染物,模拟出土丝织品,通过烷基糖苷及其他各种助剂复配,设计正交实验进行组分配比的优化。同时从清洗前后的效果、色差变化及表观形态等几个方面做出相关评价,确定该清洗配方可以应用在丝织品文物的清洗保护中。

1 实验

1.1 材料和仪器

材料:烷基糖苷(0810 工业级,上海麦伦日化有限公司),胰蛋白酶(BR,上海阿拉丁化学试剂有限公司),柠檬酸(AR)、柠檬酸三钠(AR)、乙二胺四乙酸二钠(AR)、硫酸钙(AR)、碳酸钠(AR,国药集团化学试剂有限公司),阿拉伯树胶(工业级,中美合资天马美术颜料有限公司)

仪器:CM-2600d 型分光测色仪(柯尼卡美能达控股公司),FEI Quanta650 型扫描电镜(日本电子株式会社),雷磁 PHS-3C 型 pH 计(仪电科学仪器股份有限公司),LHH-SSG 型分析电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司),VHX-5000 型数码显微系统(基恩士(中国)有限公司),WFH-204B 型手提式紫外灯(上海精科有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 文物替代样的制备

将硫酸钙、碳酸钠、猪肉、淀粉、阿拉伯树胶和血渍以 1:1:3:3:3:10 的质量比混合制成污染物,保存备用。将白色丝织物放入制备好的污液中浸泡 3 d,期间每隔 6 h 搅拌溶液,将文物模拟织物从污液中取出,在阴暗处晾干。为了使所得到的文物模拟织物更贴近丝织品文物,将其在紫外灯下老化 72 h 备用^[6]。

1.2.2 清洗处理

针对混合污染物文物模拟织物,设计正交实验,考查表面活性剂及助剂的最优配比。将污布分别浸入至清洗剂溶液中于 40 °C 下浸泡 30 min。用去离子水冲洗,去除清洗剂,样品自然晾干后待测。

1.2.3 丝织物的染色

用去离子水洗净 20 g 栀子,放在桶中清水清洗后,浸泡在 200 mL 无水乙醇和去离子水(1:1)的混合溶液中,置于室温(20 °C)下,浸泡 24 h。将浸泡 24 h 后的染液过滤并混合均匀,除去杂质和沉淀物,

即得到澄清的提取液。将待染的丝织物浸泡于染液中 24 h,取出丝织物,用去离子水冲洗,最后晾干。将丝织物浸泡在清洗剂中 50 min,取出丝织物,测定清洗前后的丝织物色差。黄柏、姜黄、槐米和紫草的染液提取和丝织物染色过程同上述实验内容一致,如图 1 所示。

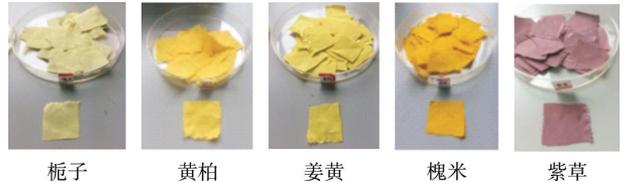


图 1 依次为栀子、黄柏、姜黄、槐米、紫草的 50% 乙醇提取液染色结果

Fig. 1 The dyeing results of gardenia, cork, turmeric, glutinous rice and comfrey extracted by 50% ethanol

1.3 评价方法

通过检测文物模拟织物清洗前后的情况,以了解清洗剂对白色织物及不同颜色织物去污效果。

1.3.1 去污效果

将白色织物按照上述实验步骤制备成文物模拟织物,裁剪成 2 cm × 2 cm,用白度仪分别检测文物模拟织物清洗前和清洗后光谱反射率,平行实验重复 3 次,取平均值。去污率 $F^{[7]}$ 计算公式为:

$$F/\% = \frac{W_2 - W_1}{W_0 - W_1} \quad (1)$$

式中: W_0 为未污染丝布光谱反射率; W_1 为文物模拟织物清洗前光谱反射率; W_2 为文物模拟织物清洗后光谱反射率。

1.3.2 色差变化

采用 CM-2600d 型分光测色仪,用 D_{65} (标准日光,色温为 6 500 K)光源,Lab 色彩模式,分别检测染色丝织物浸泡清洗剂清洗前(n_1)和清洗后(n_2)色差值,平行实验重复 3 次,取平均值。CIELAB 使用 L^* 、 a^* 和 b^* 坐标轴定义 CIE 颜色空间,参数 L^* 值代表光亮度, a^* 和 b^* 代表色度坐标^[8-9]。色差值 ΔE 计算公式为:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (2)$$

式中: L^* 为光亮度; a^* 为红-绿轴; b^* 为黄-蓝轴。

1.3.3 形貌观察

本文采用 FEI Quanta650 型扫描电镜,二次电子探测器,高真空模式 5×10^{-3} Pa,加速电压 15 kV。利用扫描电镜得到样品清洗前后的真实微观形貌^[10]。为确定清洗剂清洗明代文物残片的真实效果,利用日本 Keyence 公司的 VHX-5000 型数码显微镜观察

清洗前后织物的表面形貌,设定倍数为 200 倍,置于显微镜下直接观察。

2 结果与分析

2.1 正交实验

表面活性剂可以软化固结物、分解脂肪酸,络合剂可以去除金属无机盐等,蛋白酶分解动物微生物尸体、血迹等,无污染易挥发的有机溶剂可以去除油污、有机质等,在大量清洗实验的基础上,设计正交实验,考查表面活性剂及助剂的最优配比。本文选取烷基糖苷(A)、胰蛋白酶(B)、乙二胺四乙酸二钠(C)和乙醇(D)为主要因素,取三水平进行正交实验,结果见表 1。

表 1 四因素三水平

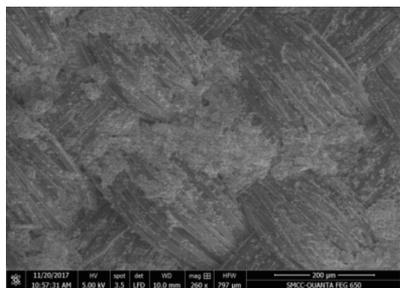
Tab. 1 Four factors and three levels %

序号	A	B	C	D
1	1.5	2	0.5	2
2	2	2.5	0.75	2.5
3	2.5	3	1	3

按照 1.2.2 方法,采用正交实验,比较清洗组分对污布清洗去污效果的影响,结果见表 2。

R 表示极差,代表实验的影响程度随着各个因素的水平改变而改变, R 越大,说明这个因素的水平改变对实验结果的影响也越大, R 最大的对应因素便是实验中最主要的因素。各个因素的最优水平,则要选取 K_i 最大的水平;若反之,则选取 K_i 最小的水平。

F 表示去污率,其值越大说明污染物去除越多,丝织物清洗效果越好,因此把 F 值作为实验指标。由正交实验结果知,即各个因素水平的 K_i 值大小顺序如下:第一因素烷基糖苷的最优水平是 3,第二因素乙醇的最优水平是 2,第三因素胰蛋白酶的最优因素是 2,第四因素乙二胺四乙酸二钠的最优水平是 3。因而可通过各因素的 K_i 值选择最优水平。



(a) 清洗前

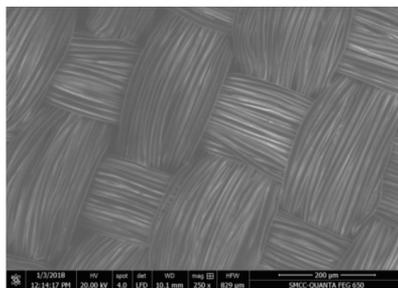
表 2 正交实验数据
Tab. 2 Data of orthogonal test

序号	A	B	C	D	$F/\%$
1	1	1	1	1	60.58
2	1	2	2	2	65.27
3	1	3	3	3	59.20
4	2	1	2	3	66.77
5	2	2	3	1	71.28
6	2	3	1	2	71.38
7	3	1	3	2	86.81
8	3	2	1	3	84.80
9	3	3	2	1	75.80
K_1	185.04	214.17	216.76	207.65	
K_2	209.43	221.35	207.84	223.46	
K_3	247.41	206.37	217.29	210.77	
k_1	61.68	71.39	72.25	69.22	
k_2	69.81	73.78	69.28	74.49	
k_3	82.47	68.79	72.43	70.26	
R	20.79	5.00	3.15	5.27	

通过上述正交实验,发现极差 R 的大小顺序,即影响丝织品清洗效果各因素的主次顺序为烷基糖苷、乙醇、胰蛋白酶和乙二胺四乙酸二钠的用量。根据实验结果,得出清洗剂的最优配方为:2.5% 烷基糖苷、2.5% 胰蛋白酶、1% 乙二胺四乙酸二钠、2.5% 乙醇和去离子水。

2.2 扫描电镜检测

图 2 为文物模拟织物的扫描电镜图,可以观测到,文物模拟织物在清洗前织物的表面及纤维之间都附着了大量的污染物,清洗后污染物已经清洗干净,而且通过观察清洗后的电镜图可以判断,清洗之后织物形态保持完好,与原来形态保持一致,纤维依然完整,纤维断裂现象较少。这表明清洗过程对丝织物的破坏较小,可用于对丝织品文物的清洗实践。



(b) 清洗后

图 2 样品清洗前后扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of samples before and after cleaning

2.3 色差检测

按照 1.3.2 评价方法检测清洗剂对 5 种不同天然染料染色织物颜色的影响,结果见表 3。

表 3 染色织物清洗前后色差变化

Tab.3 The color change for dyed silk before and after cleaning

染料种类	<i>n</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	ΔE
栀子	<i>n</i> ₁	73.9	0.1	48.0	2.15
	<i>n</i> ₂	72.0	0.1	47.0	
黄柏	<i>n</i> ₁	74.6	-8.3	46.8	5.00
	<i>n</i> ₂	70.0	-7.9	44.9	
姜黄	<i>n</i> ₁	67.8	8.5	81.7	0.94
	<i>n</i> ₂	67.2	8.3	81.0	
槐米	<i>n</i> ₁	75.9	-6.7	23.5	1.33
	<i>n</i> ₂	74.7	-6.2	23.2	
紫草	<i>n</i> ₁	50.5	10.8	0.8	1.66
	<i>n</i> ₂	50.2	+9.2	0.5	

从表 3 可见,除了黄柏染色织物外,其他染色织物的色差值小于 3,颜色差异小,在肉眼可辨别的范围外,说明该清洗剂对丝织物的褪色影响很小。而该清洗剂对黄柏染色织物的褪色影响较大,应少量使用。

2.4 清洗剂最佳去污时间

选取污布裁剪成 2 cm × 2 cm 的方块,记录初始的白度值,然后浸渍于配置的清洗剂中,依次水浴条件 40 °C 下清洗 10、20、30、50 min 和 60 min 后取出晾干,再次测量白度值,计算去污率并取 3 次平均值,得到去污率随时间变化曲线,如图 3 所示。

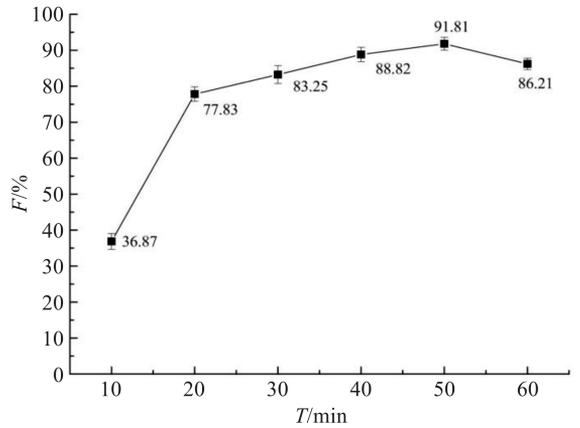


图 3 清洗时间对清洗效果的影响

Fig.3 The effect of cleaning time on the cleaning effect

由图 3 可见,在浸渍清洗时间 50 min 以内,去污率会随着清洗时间的延长而增强,但是 50 min 之后,去污率略有下降,说明只有在一定时间内,清洗效果会因为清洗时间的适当延长而提高。这方面的考虑在本就老化糟朽的丝织品文物清洗中显得至关重要,因而在实际清洗过程中可选择 50 min 左右为最佳清洗时间。

2.5 明代文物残片的清洗

为确定清洗剂清洗丝织品文物的实际效果,对带有混合污染物的明代时期文物残片进行了实际清洗,清洗前后的显微效果如图 4 所示。



(a) 清洗前



(b) 清洗后

图 4 清洗剂清洗丝织品文物效果的显微观察

Fig.4 Microscopic images of the silk relic before and after cleaning with cleaning agents

由图 4 可见,清洗前文物上的污染物与丝织品黏结紧密,且丝织品表面色泽暗淡。清洗剂中的烷基糖苷可以软化黑色固结物,乙二胺四乙酸二钠可以去除金属无机盐,胰酶可以去除血迹,乙醇可以去除油污、有机质等。通过清洗后,污染物基本去除干净,清洗后色泽较清洗前明亮,纹理清晰,显现出较好的质感,证明丝织品文物采用烷基糖苷复配的清洗剂清洗后达到了较好的效果。

3 结论

针对丝织品文物中出现的混合污染物,采用表面活性剂烷基糖苷与其他各种助剂复配,成功研制出高效去除丝织品文物污染物的清洗剂。优化后的清洗配方为:2.5% 烷基糖苷、2.5% 胰蛋白酶、1% 乙二胺四乙酸二钠、2.5% 乙醇和去离子水。应用上述清洗剂清洗时,最适时间为 50 min。利用扫描电镜检测表明清洗后织物形态保持完好,污染物基本去除

干净。在实验基础上对明代丝织品文物残片进行清洗,污染物基本去除干净,且色泽明亮,效果良好,表明该清洗剂可以应用于丝织品文物的清洗保护。

参考文献:

- [1] AGNES T B, DINAH E. Chemical Principles of Textile Conservation [M]. Elsevier: Butterworth Heinemann, 2005: 157-264.
- [2] AHMED H E, ZIDDAN Y E. A new approach for conservation treatment of a silk textile in Islamic Art Museum, Cairo [J]. Journal of Cultural Heritage, 2011, 12 (2): 412-419.
- [3] 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): 34-40.
YAN Li. Optimization of removal of the blood stains on silk relics with the use of protease and surfactant [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2011, 23(4): 34-40.
- [4] 刘伟, 丁洁. 天然材料在丝织品文物清洗保护中的应用综述[J]. 艺术科技, 2014, 27(6): 110.
LIU Wei, DING Jie. Summary of Application Protection of natural materials cleaning silk relics [J]. Art Science and Technology, 2014, 27(6): 110.
- [5] 李峰, 王涛. 烷基多苷的应用及其生态学评价[J]. 日用化学工业, 2012, 42(2): 129-134.
LI Feng, WANG Tao. Applications and ecological assessment of alkyl polyglycoside [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2012, 42(2): 129-134.
- [6] LAURA Micheli, CLAUDIA Mazzuca, ANTONIO Pallesch, et al. Development of a diagnostic and cleaning tool for paper artworks: a case of study [J]. Microchemical Journal, 2016 (26): 32-41.
- [7] 江丽. 采用实际污布评价织物洗涤剂去污力评价手段的探讨[J]. 日用化学品科学, 2011, 34(5): 24-26.
JIANG Li. Discussion on the evaluational method of detergency for detergent by actual dirt textile [J]. Detergent & Cosmetics, 2011, 34(5): 24-26.
- [8] 张硕, 周旻, 赵丰, 等. 不同污染类型丝织品文物的清洗研究[J]. 丝绸, 2012, 49(11): 28-31.
ZHANG Shuo, ZHOU Yang, ZHAO Feng, et al. Study on removal treatments of the historical silk which suffer from various pollutions [J]. Journal of Silk, 2012, 49(11): 28-31.
- [9] AHMED H E, KOLISIS F K. An investigation into the removal of starch paste adhesives from historical textiles by using the enzyme-amylase [J]. Journal of Cultural Heritage, 2011, 12: 169-179.
- [10] 闫丽, 傅萌, 赵瑞廷, 等. 红茶菌发酵液清洗丝织文物表面结晶盐的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2011, 23(1): 7-12.
YAN Li, FU Meng, ZHAO Ruiting, et al. Application of Kombucha fermentation in washing crystal fouling on silk cultural heritage [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2011, 23(1): 7-12.