故宫院藏黄色宫灯穗成分分析及老化机理研究

Research on Components and Degradation Mechanism of the Yellow Palace Lantern Tassel in the Palace Museum

魏乐　崔筝　张云　陈杨

Wei Le　Cui Zheng　Zhang Yun　Chen Yang

故宫博物院 The Palace Museum
Journal of Gugong Studies 2018 Vol.19
故宫学刊
二〇一八年 总第十九辑
故宫出版社 | The Forbidden City Publishing House

故宫院藏黄色宫灯穗成分分析及老化机理研究*

Research on Components and Degradation Mechanism of the Yellow Palace Lantern Tassel in the Palace Museum

魏乐　崔筝　张云　陈杨

Wei Le　Cui Zheng　Zhang Yun　Chen Yang

内容提要：

为揭示故宫院藏黄色宫灯穗制作年代及糟朽老化机理，采用实体显微镜、激光共聚焦显微镜、傅里叶变换显微红外光谱仪、X射线荧光光谱仪、超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱对其进行综合分析。结果表明宫灯穗纤维材质采用的是桑蚕丝，黄色染料成分为工业染料碱性嫩黄。根据染料合成时间及工业染料传入我国的记载，推测出该文物的最早可能制作时间。根据上述结果推测，宫灯穗老化机理为碱性嫩黄在一定湿度下水解产生氯离子，使丝纤维酸化老化，氯离子进一步和蛋白氨基酸作用产生氯胺，加剧纤维破坏，造成宫灯穗糟朽严重。本文探究了工业染料碱性嫩黄对纺织品类文物产生的严重危害，并对今后这一类文物存放与保管提出了一定的建议。

关键词：

宫灯穗　桑蚕丝　工业染料　碱性嫩黄　老化机理

ABSTRACT:

In this paper, the yellow palace lantern tassel, as a part of glass making square suspension lantern with colorful lacquer inlaid, was analyzed as a case study. Optical Microscopy (OM), Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM), Micro-Fourier Transform Infrared (Micro-FTIR), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Ultra-Performance Liquid Chromatography combined with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) were together used to characterize the main components and disclose the manufacture time and degradation mechanism. The results showed that the lantern tassel was identified as the mulberry silk fiber while the coloring matter was originated from industrial dye Auramine O. On the basis of synthetic time of Auramine O and historical records, the possible producing time was presumed. The deterioration degree of aging palace lantern tassel was evaluated via Micro-FTIR with half-quantitative method, indicating that hydrolysis was considered as the main factor. Therefore it was concluded that the chloride ion which was produced by the hydrolysis of Auramine O under certain humidity caused silk fiber acidification and deterioration, while the formation chloramines with protein amino could possibly cause further damage. This article revealed that Auramine O caused severe harm to textile and gave a suggestion for feasible conservation and storage of this kind of historical relics.

KEYWORDS:

palace lantern tassel, mulberry silk, industrial dye, Auramine O, degradation mechanism

* 本研究受到故宫博物院科研课题（课题编号：KT2015-14）《天然植物染料褪色研究——以故宫书画和纺织品类文物为例》的资助。

宫灯，自春秋时期出现以后，作为照明用具在历代皇朝使用[1]。到了清朝，制作工艺更为精湛，内务府造办处统一管理清代宫廷灯的制作并在宫中专门设置灯裁作。宫灯按功用性上分为日常照明用灯及节日喜庆的彩灯[2]，无论材质还是造型，种类丰富多彩。特别是具有装饰作用的宫灯穗，加挂各种流苏璎珞或镶嵌金石玉器，彰显宫廷灯具选材考究、质量上乘。彩漆嵌玻璃四方委角挂灯，如图 1 所示，主体采用木雕榫卯结构，内嵌西洋玻璃并在其上描绘蝙蝠纹样，寓意福寿吉祥，曾作为生活用具为清宫节庆彩灯之用，藏于故宫西六宫之一长春宫，现属资料类藏品。其上悬挂的黄色宫灯穗如图 2 所示，文物号“故 182617”，中间两块圆形碧玉非常独特，由玻璃制成，圆形中间孔洞用于穿梭提绳。纤维织物糟朽得非常严重，最近由文保科技部相关人员进行修复保养。故宫博物院存在大量宫灯穗类文物样品，均存在不同程度的糟朽现象，因此迫切需要对这一类织绣文物进行科学分析，探究病害原因。



图 1　彩漆嵌玻璃四方委角挂灯
故宫博物院藏



图 2　黄色宫灯穗
故宫博物院藏

我国纺织品染料的发展历史可追溯到 5000 年前[3]，周朝已开始大规模使用植物染料，在《周礼·地官》中记载采用植物染料进行染色并专门设置管理机构[4]。天然染料作为人类生产活动中最古老的形式之一，从上古至 19 世纪中叶是主要的应用形式。随着社会的不断进步以及纺织业的快速发展，对其需求不断增加，但天然染料无论在数量还是质量上，远远无法满足需求，因而促进了工业合成染料的发展。1856 年，英国科学家珀金（W. H. Perkin）合成出碱性染料苯胺紫 (Aniline purple)，这是人类历史上首例合成染料。工业染料因其色相鲜明、廉价及染色工艺等总体比天然染料优良而迅速发展。合成染料传入我国的历史说法不一，曹振伟等人认同合成染料于 1887 年传入我国，并占据一席之地[5]。

在染料成分鉴定方面，色谱法是目前最基本有效的实验手段，一般需要先从织物样品上把染料色素剥离下来。色谱法分为薄层色谱法和高效液相色谱法。前者简单容易实现但受实验操作精度影响很大[6]。20 世纪

1　李俊玲：《北京宫灯》，北京美术摄影出版社，2015 年。
2　陈杨、马越、李敬源等：《追寻紫禁之“光”——浅谈对一类清代宫廷灯具的保护修复》，第 333~341 页，《故宫学刊》，2013 年。
3　孙铠：《染整工艺原理》，中国纺织出版社，2010 年。
4　陈维稷：《中国纺织科学技术中（古代部分）》，第 78 页，科学出版社，1984 年。
5　曹振宇：《中国近代合成染料染色史》，第 43 页，西安地图出版社，2009 年。
6　张晓梅、魏西凝、雷勇等：《古代丝织品及古建彩画蓝色染料的微量及无损分》，《光谱学与光谱分析》2010 年 12 月第 30 卷第 12 期。



图 3　宫灯穗样品现存病害状况

70 年代高效液相色谱法普遍使用，选择合适的洗脱条件、检测器、色谱柱，可对复杂染料体系进行分离和鉴定。2004 年通过设计更小颗粒填充粒径 (1.7 μm) 色谱柱，提高耐压强度，促进了超高效液相色谱 (UPLC) 的问世，对染料特征指纹图谱进行鉴定具有更加优越的性能[1]。四极杆飞行时间质谱仪 (QTOF) 通过将四极杆质谱仪和飞行时间质谱仪杂交组合联用，除了可对目标物进行常规分析，还可实现裂解推测、高质量定量等功能。液相色谱体系偶联质谱检测器，可确定未知物的分子量信息并通过特征碎片解读化合物的结构，同时对染料中不同色基存在的同分异构体、消旋体、手性等也可进行判断，具有高的灵敏度和特异性。

本文针对黄色宫灯穗样品，利用多种实验方法进行综合分析，通过实体显微镜、激光共聚焦显微镜、傅里叶变换显微红外光谱仪确定宫灯穗纤维材质，利用 X 射线荧光光谱仪、超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱确定染料成分。通过红外光谱半定量法评估老化因素。宫灯穗织绣类文物目前在博物馆中保存状况均较差，因此本文研究意义在于通过探究成分溯源宫灯穗制作年代，并根据老化因素推测可能的糟朽原因，为这一类文物的保存与保护提出合理化建议。

一　样品及分析方法

（一）宫灯穗样品

样品来源于文保科技部织绣工艺组同事进行修复时现场残落物，样品现状见图 3 所示。与同批其他颜色的宫灯穗样品比较，样品色牢度差，老化非常严重，纤维强度降低，严重部位用镊子轻轻夹取即断裂。灯穗表面有尘土，糟朽部位有脆化、酥粉现象，部分缺失，提绳磨损，玉石脏污。

（二）分析方法

1. 形貌观察

德国 Leica MZ 16A 型实体显微镜，采用自动曝光，曝光时间为 11.76 ms；日本 Olympus LEXT OLS4100 型激光共聚焦显微镜，平面分辨率 0.12 μm，光栅精度 0.8 nm；两者结合共同观察整体形貌及纤维特征。

2. 红外光谱

显微红外光谱仪美国 Thermo Fisher, Nicolet iN10 Mx, MCT 检测器, 液氮制冷, 采用金刚石池压片透射模式, 分辨率 4 cm^{-1}，扫描次数 64，扫描范围 4000-675 cm^{-1}，取样时采用德国 Leica EZ4D 型实体显微镜进行观察。

1　Xu QA, Ultra-High Performance Liquid Chromatography and Its Applications[M], Wiley, 2013.

3. 元素能谱

德国 Bruker ARTAX 微区 X 射线荧光光谱仪，实验测试条件为：X 射线管采用钨靶，电压 50 kV，电流 700 μA，束斑直径为 1 mm，测量时间 120 s，通氦气吹扫测样，流速为 1 L/min。

4. 液相色谱质谱联用分析

提取条件：称取宫灯穗样品约 1 mg，加入 1 mL 甲醇有机提取剂，放置超声波在 70℃提取 50 分钟，这时可观察到色素溶解于溶液中，用医用注射器将液体吸取出来，用氮吹仪吹干，再用 30 μL 甲醇复溶用于液质分析。

液相条件：采用 BEH C18 (2.1*100 mm, 1.7 μm) 色谱柱；柱温 30℃；流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液，B 为乙腈；梯度条件：0 - 0.3 min: 95% A; 0.3 - 9.3 min: 95% - 5% A; 9.3 - 10.3 min: 5% A; 10.3 - 10.5 min: 5% - 95% A; 10.5 - 12 min: 95% A；流速 0.25 mL/min；宫灯穗样品及碱性嫩黄标准品（购自阿拉丁），进样量均为 2 μL。

质谱条件：采用 Waters Xevo G2-S Q-TOF MS 进行测试，质量扫描范围 m/z 50-1200；MS^E 采集模式，正负离子全扫描；ESI 电离源，源温：120℃；脱溶剂气为氮气，脱溶剂气温度为 450℃，流速为 800 L/h；毛细管电压为 3 kV，锥孔电压 40 V，碰撞能量 20-40 eV。采用亮氨酸脑啡肽作为实时校正液，浓度为 0.4 ng/L，每隔 30 s 进样一次。整个系统由 Waters UNIFI 软件进行控制，实验数据由 Waters MassLynx 软件进行处理。

二　结果与讨论

（一）应用实体显微镜和激光共聚焦显微镜进行形貌观察

将纺织品样品置于实体显微镜下进行观察，如图 4 所示，织物上除个别污物外没有明显颗粒状色淀，说明是由染料染制。但不同于宫廷中常用的植物染料呈色特点，该样品色泽鲜艳，呈亮黄色。激光共聚焦显微



图 4　宫灯穗样品实体显微镜成像（放大 25 倍）

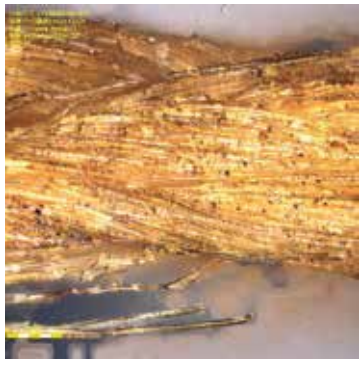


图 5　宫灯穗样品激光共聚焦显微镜成像（放大 430 倍）

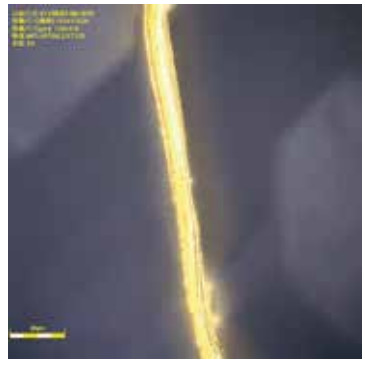


图 6　宫灯穗样品激光共聚焦显微镜成像（放大 2144 倍）

镜对纹理不明显的织物样品进行彩色影像观察具有很大的优势，通过良好的景深合成，可清晰采集表面不平整的样品信息。在 430 倍下〔图 5〕，不同纤维边界更加清晰，可明显观察到纤维脆裂。继续放大到 2144 倍，可对单根纤维进行观察，如图 6 所示，纤维纵向形态特征为透明有光泽、纤维直径有差异、纵向光滑平直有

条纹，符合桑蚕丝特征[1]。

（二）应用显微红外光谱分析纤维材质

在纤维鉴别方面，常用的哈氏切片法，对样品量及样品韧性都有一定的要求[2]。而燃烧法和着色法，对整体样品破坏程度较大。显微红外光谱具有独特的优势。实验的样品量特别少，显微镜下微米级的样品取样量即可进行实验。吸收波长特征值可以确定特定基团和分子结合键。在做光谱实验之前，作者曾尝试用切片法观察丝的结构，但由于丝线脆化极其容易断裂，无法进行完整结构观察。由于宫灯穗的丝线质地特点，应用红外光谱初步判定其材质具有可行性，结果如图 7 所示。与标准桑蚕丝（来源于中国纤维检验局）红外光谱图〔图 8〕对照，基本一致。3290 cm^{-1} 处为 N-H 和 O-H 基的伸缩振动峰，证明存在羟基和氨基；3078 cm^{-1}，2980cm^{-1}，2936 cm^{-1}，2878 cm^{-1} 为 C-H 烷基官能团反对称及对称伸缩振动峰；1697 cm^{-1} 为丝织品老化产生的羧基峰，环境因素是可能的主要因素，样品在存放的过程中受光老化、热老化及水解老化影响，并且在液相色谱高分辨质联用实验部分我们发现丝上的特定工业染料成分，也对丝存在一定的作用，因此多种因素共同

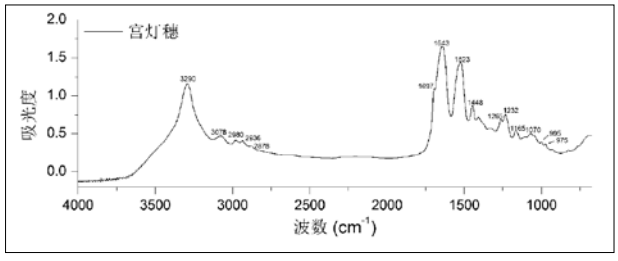


图 7　宫灯穗样品显微红外图谱

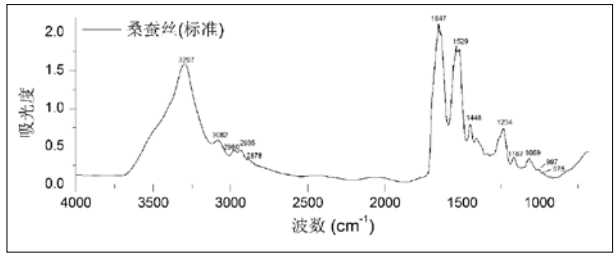


图 8　桑蚕丝标准品显微红外图谱

导致丝的老化因而产生该峰。通过张晓梅报道的半定量方法[3]，以 1643 cm^{-1} 作为内标谱带，通过 3290/1643 cm^{-1} 和 1523/1643 cm^{-1} 这两组峰高相对比值来了解影响该样品老化的主要因素。3290/1643 cm^{-1} 比值为 0.70，符合热老化和水解老化变化趋势；1523/1643 cm^{-1} 的热老化变化规律为随时间变化比值呈线性降低，而水解老化变化规律为初期形成一个增长峰达到一定阶段比值基本保持不变，1523/1643 cm^{-1} 比值为 0.87，更加符合水解老化变化规律。

1643 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动引起的酰胺 I 带，1523 cm^{-1} 为 C-N-H 变角振动引起的酰胺 II 带，这两个特征吸收峰可以排除使用合成纤维的可能性[4]。1448 cm^{-1} 为 C-N 收缩振动引起的酰胺 III 带[5]，1265 cm^{-1} 和 1232 cm^{-1} 也为氨基基团的特征峰，1165 cm^{-1}，1105 cm^{-1}，1070 cm^{-1}，1042 cm^{-1}，为纤维素 C-O-C 的特征峰[6]；995 cm^{-1} 和 975

1　王允丽、陈杨、房宏俊等：《清代羽毛纱纤维材质研究》，第 319~338 页，《故宫学刊》，2011 年。
2　陈英：《染整工艺实验教程》，中国纺织出版社，2009 年。
3　张晓梅、原思训：《老化丝织品的红外光谱分析研究》，第 1528~1532 页，《光谱学与光谱分析》2004 年 12 月第 24 卷第 12 期。
4　吴永红、姚中栋：《纤维的红外光谱鉴别方法研究》，第 83~84 页，《法医学杂志》1998 年 5 月第 14 卷第 2 期。
5　翁诗甫：《傅里叶变换红外光谱仪》，第 261 页，化学工业出版社，2005 年。
6　林绍建、奚柏君、兰建武：《再生蚕丝蛋白纤维的性能研究》，第 494~497 页，《棉纺织技术》2011 年 8 月第 39 卷第 8 期。

cm^{-1} 是桑蚕丝的特征吸收峰。桑蚕丝和柞蚕丝是我国常用的两种蚕丝，因其质地均柔滑、强韧、富有光泽而广泛应用在印染工艺方面。两者都是蛋白大分子，由 18 种氨基酸构成。但蛋白肽链结构不同，桑蚕丝在 995 cm^{-1} 和 975 cm^{-1} 两处有 (-Ala-Gly-Ala-) 的特征蛋白结构，而柞蚕丝在 960 cm^{-1} 处有 (-Ala- Ala -Ala-) 蛋白结构的锐吸收[1]，所以利用红外光谱可以较好地区分。

综上判断，宫灯穗使用的纤维材质为桑蚕丝，存在一定的老化，水解老化是主要考虑的因素，建议今后文物尽量存放在干燥的环境，染料成分因超出红外光谱的检出限需要结合液质方法进行确定。

（三）应用元素能谱分析可能含有的元素

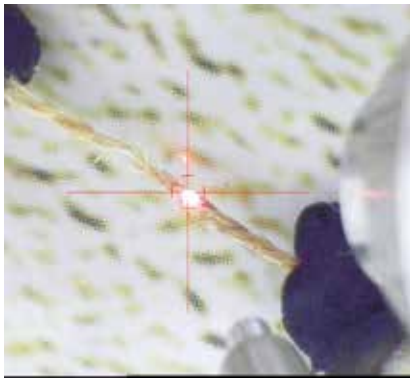


图 9　宫灯穗样品采样位置点

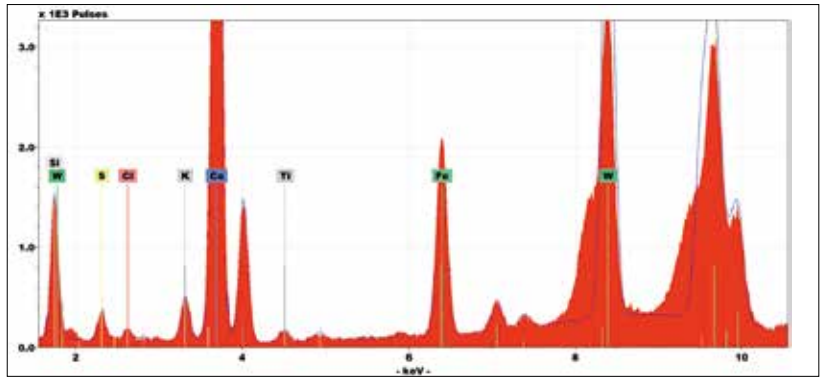


图 10　宫灯穗元素能谱谱图

X 射线荧光光谱仪实验结果图 9、图 10 除测得常规元素 Si, S, K, Ca, Ti, Fe 外，还测到 Cl。纺织品上氯元素的存在具有腐蚀作用[2]，会使织物泛黄，强力下降[3]。但氯元素的准确来源无法进行合理的解释，带着上述实验中的种种疑问我们进行了高分辨质谱实验以期确定氯的归属并解析染料成分。

（四）应用液相色谱质谱联用分析染料成分

超高效液相色谱可以对复杂有机体系进行快速分离，通过高分辨四极杆飞行时间质谱检测可能含有的分子信息，具有高的灵敏度及精准度，并且对样品检测要求量小，1 cm 丝线即可满足实验需求。应用 UPLC-Q-TOF-MS 对染料成分进行测定，实验分别在正负模式下进行。由于基质复杂，在正负模式下均会出现很多色谱峰，而哪些是靶向目标峰，需要分析质谱数据。MassLynx 软件对质谱数据具有很强大的解析功能，可初步推测可能化合物。

四级杆飞行时间质谱（QTOF MS）由于采用的是电喷雾电离（ESI）软电离源，波谱响应受离子源设计

1　王晶、胡皆汉、纪涛：《柞蚕丝蛋白结构的红外光谱研究及其特异性原因探讨》，《四川师范大学学报（自然科学版）》1990 年 12 月第 13 卷第 4 期。

2　Timar-Balazsy A, Eastop D. Chemical Principles of Textile Conservation[M], P 238, Routledge, 2011.

3　张建祥、耿彩花、崔金德等：《纺织品中氯离子含量的测定》，《纺织检测与标准》2015 年 02 期。

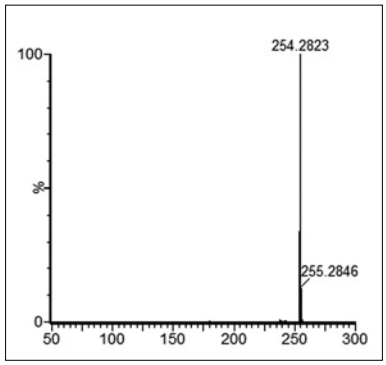


图 11 宫灯穗样品正离子模式保留时间为 4.66 min 低碎裂能通道质谱图

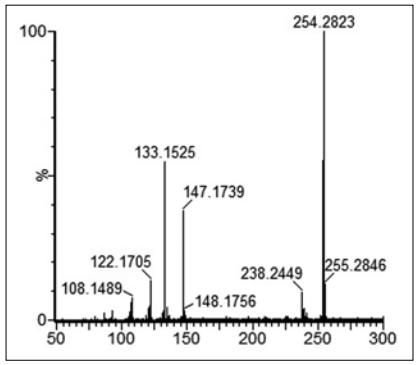


图 12 宫灯穗样品正离子模式保留时间为 4.66 min 高碎裂能通道质谱图

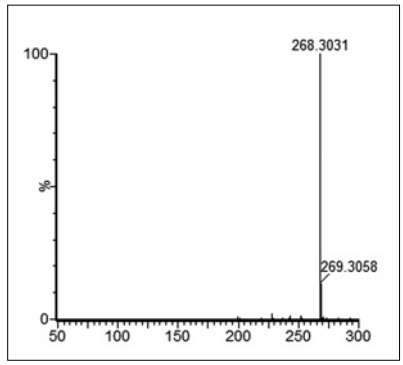


图 13 宫灯穗样品正离子模式保留时间为 5.10 min 低碎裂能通道质谱图

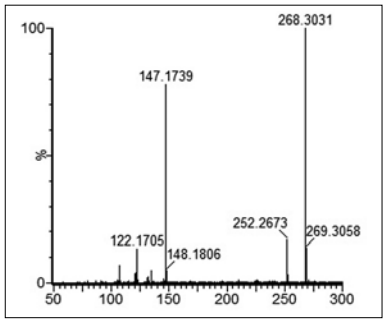


图 14 宫灯穗样品正离子模式保留时间为 5.10 min 高碎裂能通道质谱图

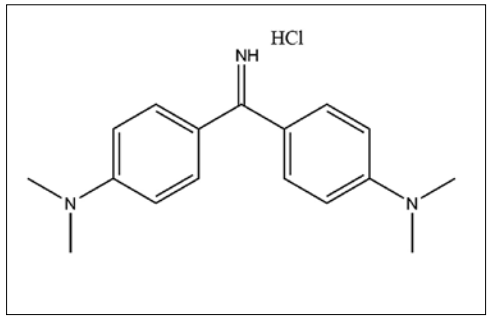


图 15 碱性嫩黄标准品分子结构

特征影响显著，并且流动相体系及洗脱梯度有多种变化选择，因而没有通常意义的谱库可供检索[1]，明清时期黄色天然植物染料常用的有黄栌、槐花、黄柏、栀子、姜黄等[2]，通过和这些染料所含特征色素分子的准分子离子峰进行一一比对，发现并没有上述常见的组分信息。因此推测这件黄色宫灯穗样品可能为工业染料所染。工业染料按应用性能可分为酸性染料、阳离子染料（又称为碱性染料，以酸式盐形式存在）[3]，酸性染料易在负模式出峰，碱性染料易在正模式出峰。结合正负模式出峰特点，在正模式下多出保留时间为 4.66 min 和 5.10 min 非常特征的两个色谱峰，因此猜测应为碱性染料。

实验中我们采用全信息串联质谱方法 (MS^E) 进行采集数据，MS^E 采集数据的特点是在一次实验中通过低碎裂能 (Low energy) 和高碎裂能 (High energy) 交替扫描即可获得未知样母离子和碎片离子的全部信息，并且由于具有相同的色谱行为而相互关联。如图 11、12、13、14 所示，可以看出，低碎裂能通道下，保留时间为 5.10 min 下对应的准分子离子峰质荷比 m/z 为 268.3031；高碎裂能通道下对保留时间为 5.10 min 对应的准分子离子峰质荷比 m/z 为 268.3031 进行检索，得到质荷比 m/z 252.2673，m/z 148.1806，m/z 147.1739，m/z 122.1705，m/z 107.1388 多个信号峰。根据质谱解析规律[4]，最高质荷比离子质量数为奇数，可能含奇数个 N 原子，因此

1 Niessen WMA, Progress in liquid chromatography–mass spectrometry instrumentation and its impact on high-throughput screening, Journal of Chromatography A, 2003, 1000, 413~436.

2 Han J. Botanical provenance of historical chinese dye plants[J]. Economic Botany, 2015, 69(3), 230~239.

3 何瑾馨：《染料化学》，第 3 页，中国纺织出版社，2009 年。

4 ［美］麦克拉弗蒂 (Mclafferty, FW)，《质谱解析》，第 36 页，化学工业出版社，1987 年。

根据软件推测分子式同时在《染料索引》上对可能含 N 的碱性黄色染料进行查阅，我们发现未知目标物同碱性嫩黄（分子式为 $C_{17}H_{22}ClN_3$，分子量为 303.8297）相差一个氯原子的分子量，而碱性嫩黄的分子结构中，含有盐酸盐结构，在质谱正模式下如果进行电离，即可得到理论值为 268.3767 的准分子离子峰。

采用碱性嫩黄标准品进行参照，分子结构如图 15 所示，进行二级质谱 MS/MS 实验，在正离子模式碱性嫩黄同样产生保留时间分别为 4.66 min 和 5.10 min 的两个色谱峰，但在负离子模式没有响应信号，两个色谱峰的一级和二级质谱数据如图 16、17 所示。样品在 MS^E 方法下采集的数据通过和碱性嫩黄标准品的二级质谱比对发现，分子离子峰碎片离子信息基本上可以进行一一对应。根据有关文献报道[1]并结合 MassFragment 软件进行数据分析，我们推断碱性嫩黄断裂机理如图 18 所示，碱性嫩黄分子脱甲基化，丢失芳香胺上一个甲基可得质荷比 m/z 253.2559 $[M+H-CH_3]^+$ 或者 252.2478 $[M+H-CH_3-H]^+$，继续断裂苯环可得质荷比 m/z 148.1656 $[M+H-C_8H_{10}N]^+$ 或者 147.1640 $[M+H-C_8H_{10}N-H]^+$，进一步断裂亚胺得到质荷比 m/z 122.1615 $[M+H-C_9H_{10}N_2]^+$，再发生类似脱甲基化得到质荷比 m/z 107.1324 $[M+H-C_{10}H_{13}N_2]^+$。

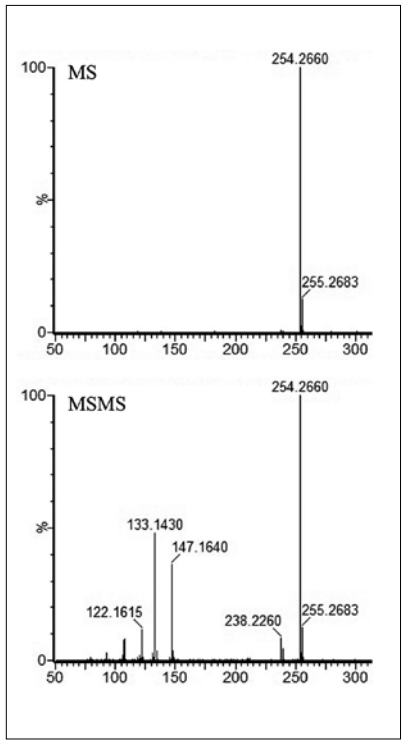


图 16 碱性嫩黄标准品正离子模式保留时间为 4.66 min 对应的一级 MS 和二级 MSMS 质谱

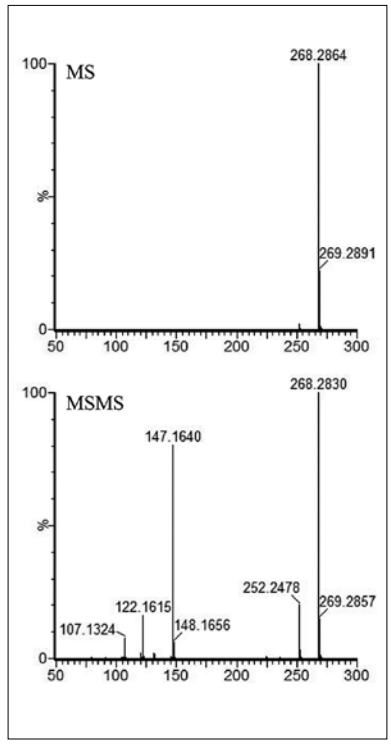


图 17 碱性嫩黄标准品正离子模式保留时间为 5.10 min 对应的一级 MS 和二级 MSMS 质谱

值得注意的是标准品碱性嫩黄在 4.66 min 流出的峰与样品在同一时间的分子离子峰相同，这一物质在许多文献中均有报道，但目前没有给出准确结构，猜测该物质可能为工业染料合成过程中产生的杂质。工业碱性嫩黄的合成通常采用 N，N- 二甲基苯胺作原料，通过与甲醛进行缩合反应，蒸馏结晶后，再同硫磺、尿素和氯化铵进行氨化反应，过滤干燥即得[2]。早期工业染料合成过程中无法像现代合成工艺那样精准把控原料纯度，很容易混入杂质，如果原料中混入单取代的 N- 甲基苯胺，即可产生正模式下准分子离子峰为 m/z 254.2660 的副产物，推测该物质可能的结构及裂解机理如图 19 所示。准分子离子峰脱甲基化即得质荷比 m/z 238.2260 $[M+H-CH_3-H]^+$，在质谱中可能存在两处断裂位置 A 和 B，如果在 A 处断裂即可得到质荷比 m/z 134.1480 $[M+H-C_8H_{10}N]^+$ 或者 m/z 133.1430 $[M+H-C_8H_{10}N-H]^+$ 的峰，进一步断裂 C=N(H) 可得到质荷比 m/z 108.1404 $[M+H-C_9H_{10}N_2]^+$；如果在 B 处断裂，即可得到质荷比 m/z 148.1656 $[M+H-C_7H_8N]^+$ 或者 m/z 147.1640

1 翟清、杨志伟、石鑫磊等：《染色姜黄中金胺 O 的检测方法研究》，《中国医药科学》2015 年 9 月第 5 卷第 17 期。

2 江泉观、纪云晶、常元勋：《环境化学毒物防治手册》，第 1104 页，化学工业出版社，2004 年。

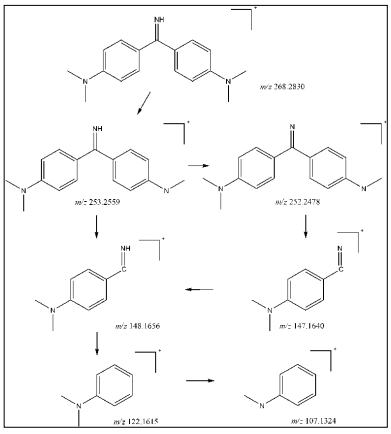


图 18　正离子模式下碱性嫩黄分子可能的裂解机理结构图

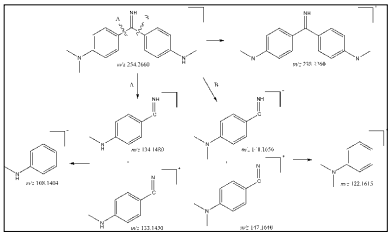


图 19　正离子模式下碱性嫩黄副产物分子可能结构及裂解机理结构图

$[M+H-C_7H_8N-H]^+$ 的峰，进一步断裂 C=N(H) 可得到质荷比 m/z 122.1615 $[M+H-C_8H_8N2]^+$ 的峰。

碱性嫩黄（又名金胺O），英文名称为Auramine O，染料索引名为C. I. Basic Yellow 2 (C. I. 41000)，化学结构为二苯甲烷类，属于芳香胺类碱性染料，在水溶液中能电离产生色素阳离子，因而划归为阳离子染料[1]。用于蚕丝纤维染色，与蛋白质吸附作用较强，主要是与纤维分子中的羧基负离子即染座以盐键形式相结合[2]因而不易褪色，并且色泽鲜艳，可染出艳黄色。我国早在周代视青、赤、黄、白、黑——正方五色为尊，黄色一直认为是权贵的颜色，至明清时成为帝制专用色[3]。碱性嫩黄因可染出色彩艳丽的黄色，应用广泛，中国丝绸博物馆刘剑等人曾对 19 世纪晚期丝绸样品进行液质检测，发现有碱性嫩黄[4]；荷兰文化遗产研究院 Van Bommel MR 等人对梵高博物馆收藏的 19 世纪法国画家埃米尔 • 伯纳德三幅刺绣作品研究发现多处使用碱性嫩黄[5]。碱性嫩黄是一种工业合成染料，因制造工艺简单、染色性能突出以及成本低廉等优点，可用于纺织品染色，但日晒牢度差，具有剧毒性，染制过程产生废液严重污染环境，现在已很少应用。

综上分析，在正模式下保留时间为 5.10 min 色谱峰对应的质荷比 m/z 为 268.3031，与工业染料碱性嫩黄的分子离子峰 $[M-Cl]^+$ 理论值相对应，且高碎裂能通道的碎片离子与碱性嫩黄标准品的二级质谱碎片离子一一对应，除此之外还发现碱性嫩黄标准品在保留时间为 4.66 min 的一个副产物对应的准分子离子峰及其二级质谱也可和宫灯穗样品提取物一一对照，因此推断该黄色宫灯穗的染料成分为碱性嫩黄。碱性嫩黄合成时间为 1883 年（光绪九年），根据工业染料传入我国的年份记载，该黄色宫灯穗最早可能染制时间为 1887 年（光绪十三年），即 19 世纪晚期。

（五）推测可能的老化机理

将一根宫灯穗置于洁净玻璃载玻片上滴入纯净水，应用梅特勒 (Mettler-Toledo) 台式酸度计检测溶液酸碱性发现，pH 酸度达 3.60，而 2 mg/mL 的碱性嫩黄染料水溶液 pH 值为 6.96，染过的丝酸化得有些严重，而染料自身水溶液酸度并不是很大，根据实验结果并结合染色机理推测老化机理如图 20 所示。

根据显微红外结果评估，水解老化是热老化、光老化和水解老化三种环境因素中最主要的因素，X 射线

1　房宽峻：《染料应用手册》，第 1777 页，中国纺织出版社，2013 年。

2　何瑾馨：《染料化学》，第 3 页，中国纺织出版社，2009 年。

3　赵翰生：《中国古代纺织与印染》，第 159 页，中国国际广播出版社，2010 年。

4　Liu J, Zhou Y, Zhao F, et al. Identification of early synthetic dyes in historical Chinese textiles of the late nineteenth century by high-performance liquid chromatography coupled with diode array detection and mass spectrometry[J]. Coloration Technology, 2016, 132, 177~185.

5　Van Bommel MR, Berghe IV, Wallert AM, et al. High-performance liquid chromatography and non-destructive three-dimensional fluorescence analysis of early synthetic dyes[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1157, 260~270.

荧光能谱仪检测宫灯穗显示除常规元素外，还含有腐蚀性的氯元素，样品糟朽原因初步得到了判断。液相色谱质谱联用检测到染料成分为碱性嫩黄，碱性嫩黄上染机理可以看作一个离子交换的过程，简单表述如下：碱性嫩黄借助离子键与蚕丝纤维表面上的酸性基团结合而上染，再按照自由体积模型进行扩散，不断地吸附到纤维的内部染座上[1]。

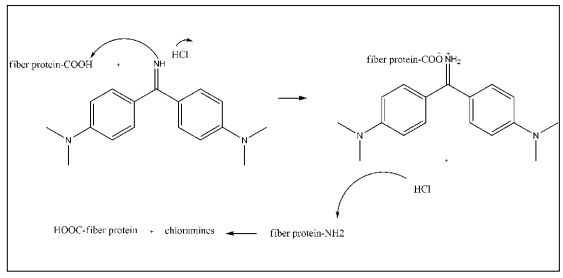


图 20　宫灯穗纤维的老化机理结构图

碱性嫩黄虽名为碱性染料，从结构上可以看出，是一类含有 C=N 双键的席夫碱 (Schiff base) 类有机胺盐，由于含有氯离子，其实质为强酸弱碱盐。染过的纺织品在一定的湿度下，碱性嫩黄水解产生氯离子，和纤维蛋白中的氨基官能团形成氯胺 (chloramines)，这些氯胺会损坏纤维蛋白[2]，氨基酸解离产生的大量羧酸官能团进一步促进碱性嫩黄的电离，这种循环反复可能导致蚕丝的蛋白纤维结构遭到破坏，同时整个过程中都存在氯化氢，具有强烈腐蚀性，也会对纤维素蛋白进行酸化破坏，再考虑到光照、温度等辅助因素影响，共同导致纤维强度降低甚至变成酥粉。

结论

通过应用多种分析技术对宫灯穗进行成分分析检测及老化机理研究，得出如下结论：

第一，黄色宫灯穗纤维材质根据显微镜观察、显微红外光谱仪检测结果确定为桑蚕丝，通过对其糟朽老化程度进行评估，确定水解是主要的老化因素。

第二，实体显微镜观察到纤维上染料呈色饱满颜色鲜艳，符合工业染料染色特性。应用超高效液相色谱 - 四极杆串联飞行时间质谱确定染料成分是碱性嫩黄。根据其合成时间及工业染料传入我国的史料年份，推断该黄色宫灯穗最早可能于 1887 年（清光绪十三年）染制而成。

第三，碱性嫩黄水解产生氯离子，造成酸性环境，并且氯离子通过和桑蚕丝蛋白氨基酸氨根作用产生氯胺，均加剧纤维的破坏，造成宫灯穗糟朽老化严重。博物馆环境要求丝类纺织品文物相对湿度存放标准控制在 50 ～ 60%，建议今后这件黄色宫灯穗文物应存放在尽量干燥的环境中，相对湿度低于 50%，尽量减少或不再作展览使用。我院博物馆中采用工业染料碱性嫩黄染制的纺织品类文物保存状况都不是很好，应特别引起重视。

[作者单位：故宫博物院文保科技部]

致谢：感谢文保科技部雷勇、谷岸对全文提出宝贵的指导建议！感谢北京化工大学杜振霞在液质联用实验上提供的帮助！

1　孙铠：《染整工艺原理》，第 3 分册，第 223 页，中国纺织出版社，2008 年。

2　Timar-Balazsy A, Eastop D. Chemical Principles of Textile Conservation[M], P 229, Routledge, 2011.