

小河墓地出土羊毛文物检测及其老化过程的人工模拟

俞宁¹, 王秉¹, 周旻^{2,3}, 彭志勤¹, 胡智文¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院文物保护材料实验室, 杭州 310018;

2. 中国丝绸博物馆, 杭州 310002; 3. 国家文物局纺织品保护重点科研基地, 杭州 310002)

摘要: 新疆地区属于典型大陆性气候区域, 昼夜温差大、地下水循环蒸发、丰富的盐类等因素加速了羊毛劣化。对新疆小河墓地出土羊毛文物进行分析检测, 采用高温水处理老化方式模拟羊毛劣化过程, 从形貌、亲水性、红外、X射线衍射及氨基酸进行分析。结果显示: 随老化时间增加, 羊毛鳞片层遭受破坏, 纤维横截面出现裂纹、缺损, 纤维直径缩小, 疏水性减弱, 胱氨酸及结晶区破坏严重, 造成羊毛强度下降。

关键词: 羊毛; 高温水处理; 劣化模拟; 氨基酸分析; 红外; 文物检测

中图分类号: TB324 **文献标志码:** A

0 引言

丝绸之路沟通了中西方文明的交流与融合, 同时也促进了纺织品的流通。新疆作为丝绸之路的必经要道, 犹如丝绸之路文明传承的一座丰碑, 更是承担了重要作用^[1-2]。多年来, 在这里发掘出大大小小近四千多处的遗迹^[3-4], 著名的有营盘墓地、小河墓地、尼雅遗址、孔雀河古墓沟、山普拉墓地等。在这些发掘中, 发现了大量的羊毛织物, 无论是出土数量还是精美程度绝不亚于深入人心的丝绸^[1]。

羊毛是一种天然的蛋白质纤维, 其纤维微细结构由鳞片层、皮质层和髓质层组成^[5]。羊毛的化学组成是由角蛋白构成, 角蛋白中含有丰富的硫元素, 根据硫含量的高低角蛋白可以分为硬角蛋白和软角蛋白。角蛋白是由 20 多种氨基酸按照一定的排列组成, 角蛋白间存在大量的双硫键^[6]、氢键、盐式键、酯键等使大分子链形成空间的三维网状结构, 具有稳定的化学性。新疆是典型的大陆性气候, 受气候影响常年干燥, 特殊的气候环境造就了发掘出土的羊毛织物整体保存还是较完整的。由于羊毛的有机质属性, 部分毛织物文物受到昼夜温差引起的地下水循环蒸汽、矿物质及

盐类物质的长久作用, 出现腐烂、炭化等现象, 有些出土时甚至达到了碰之即碎的状态^[1]。出土的较完整的毛织物也会因为纤维上残留的各种污染物在保存环境发生很大变化时产生不可修复的二次破坏。保护出土的精美毛织物文物, 为研究当时的服饰编织风格及人类的社会环境提供有价值的实物佐证, 其意义重大。

羊毛文物保护工作的开展首先要研究羊毛的劣化过程。本课题组在前期研究中采用碱老化方式模拟文物样, 虽然在力学性能上能达到文物一触即碎的状态, 但是从形貌及触感上都与文物样有明显差距, 同时对于羊毛织物劣化机理探讨甚少^[7]。本文选取典型羊毛文物进行分析鉴定, 由于文物纤维表面的固体物质种类丰富, 因此选取两种明显影响老化的因素进行研究。通过高温水处理老化方式加速模拟羊毛织物的劣化过程, 并对劣化机理进行初探, 在以后的研究中将在高温水处理方式中复合如盐类、矿物等或其它老化因素进行老化模拟。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

材料: 羊毛文物样(出土于新疆小河墓地); 纯羊毛

收稿日期: 2014-10-11

基金项目: 浙江省文物保护专项基金项目(2013211); 国家科技支撑计划项目(2013BAH58F01-02)

作者简介: 俞宁(1989-), 男, 浙江宁波人, 硕士研究生, 主要从事文物保护材料、功能高分子材料的研究。

通信作者: 胡智文, E-mail: zywu2007@126.com

织物(购于浙江富丝有限公司);实验用水为去离子水。

仪器:DZF-6020 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Y172 哈氏切片器(常州纺织仪器厂);VANOX AHB-K1 万能显微镜(Olympus 公司);JSM-5610LV 扫描电镜(日本日立电子);OCA 20 视频光学接触角测量仪(德国 Kruss 公司);Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国柏金-埃尔默公司);ARL XTRA X 射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL 公司);Waters 2695 氨基酸分析仪(美国 Waters 公司)。

1.2 实验方法

水热老化羊毛织物制备:将羊毛织物裁剪成 20 cm × 5 cm 样块,浸渍于去离子水中,将容器置于 150℃ 的烘箱中进行老化处理,每隔 4 d 取样。

1.3 测试与表征

显微镜观察:对羊毛老化前后样品及文物样进行切片,然后在万能显微镜下观察羊毛纤维的横截面形貌状况。

扫描电镜测试(SEM):对文物样进行喷金,利用扫描电镜观察文物样的纤维表面形貌。

静态水接触角测试:对不同的羊毛老化样用视频光学接触角测量仪进行接触角的测试,每个样品进行 3 次测量,用不同时间的接触角及水滴完全润湿织物的时间来反映老化处理对羊毛织物表面及亲水性的影响。

傅立叶红外光谱测试(FT-IR):将老化样研磨成粉末,与 KBr 按一定比例混合研磨压片,采用红外光谱分析仪进行红外测试。

X-射线衍射分析(XRD):将不同羊毛织物老化样以 2°/min 的扫描速率在 5~40° 的扫描范围进行结晶度变化的测试。

氨基酸分析(AAA):将羊毛织物用 6 mol/L 的盐酸溶液在 110℃ 下进行水解 24 h,然后用氮气将水解后的样品进行冷冻干燥,将冷冻干燥后的样品与内标物一同加入到氨基酸分析仪对羊毛织物的氨基酸种类和含量进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小河墓地文物样表征

2.1.1 横截面形貌分析

图 1 是小河墓地挖掘出土羊毛文物纤维切片的横截面显微图像。图 1 显示:文物 1 纤维截面已极度糟朽,截面颜色呈现黑黄色,横截面边缘模糊不清,纤维团聚在一起;文物 2 的纤维截面图中纤维出现裂纹,截面腔内有大量微孔穴,截面颜色较文物 1

浅,截面形状多呈不规则椭圆形,少量呈多边形,老化后的羊毛纤维截面与纤维素类的纤维截面相似。皮质层是羊毛主要组成部分,同时是决定羊毛物理化学性质的主要物质,从羊毛文物纤维横截面分析,纤维内部的髓质层及中间的皮质层都出现了严重的劣化,引起羊毛纤维机械性能遭受破坏。

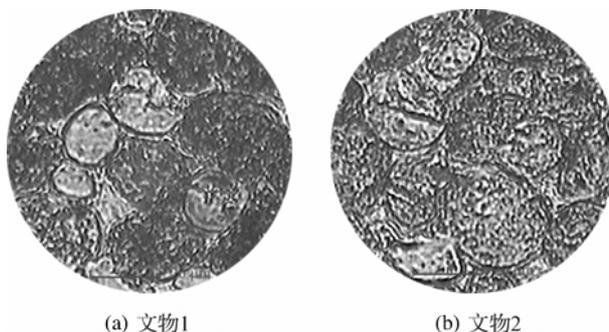


图 1 小河墓地羊毛文物样横截面切片显微图(1 000×)

2.1.2 电镜分析

图 2 是小河墓地出土羊毛文物样的 SEM 图。图 2(a)中可以看出,羊毛纤维出现明显损伤,纤维上鳞片剥落严重,纤维纵向上有裂缝,鳞片残片大量粘附,同时纤维上有部分附着物,图 2(b)中纤维有大量断裂情况存在,纤维上粘附大量固体物质,鳞片观察不清晰。由文物样的 SEM 图分析可知,文物样纤维在经过地下复杂环境几千年的埋藏后,鳞片受到了不同程度的剥损,纤维出现大量裂纹,同时对于不同埋藏环境的羊毛文物上附着有大量的固体物质。推测这些固体物质的附着可能是造成羊毛纤维损坏严重的重要因素,纤维鳞片破坏及裂纹的出现都会造成纤维强度下降。

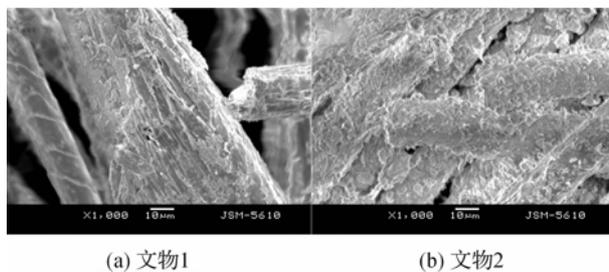


图 2 小河墓地羊毛文物样 SEM 图(1 000×)

2.2 水热老化对羊毛织物的影响

2.2.1 横截面显微镜观察

为了模拟文物样的老化状态来研究羊毛织物的劣化过程及机理,采取高温水处理老化方式来老化处理羊毛织物。图 3 是羊毛原样及不同高温水处理老化样的横截面显微镜图像。图 3 可以看出,羊毛原样的横截面呈现完整的椭圆形;高温水处理 8 d 样品横截面开始出现细微裂纹且横截面颜色开始加

深;老化 16 d 时,羊毛纤维之间呈现疏松分散的状态,纤维直径逐渐缩小,截面出现少量缺口,颜色也进一步加深;老化 24 d 时,纤维直径继续缩小,截面不再是完整的椭圆形或者圆形,有些截面开始出现断裂缺口,截面边缘模糊,颜色加深更加显著。通过对高温水处理老化样截面的显微镜观察可知,随着老化时间的增加,纤维直径开始缩小,同时截面出现缺口及微孔穴,颜色加深,推测在老化过程中羊毛纤维失重明显,质量损失直接造成纤维强度的大幅度下降,这也与羊毛文物样横截面出现微孔穴相印证。

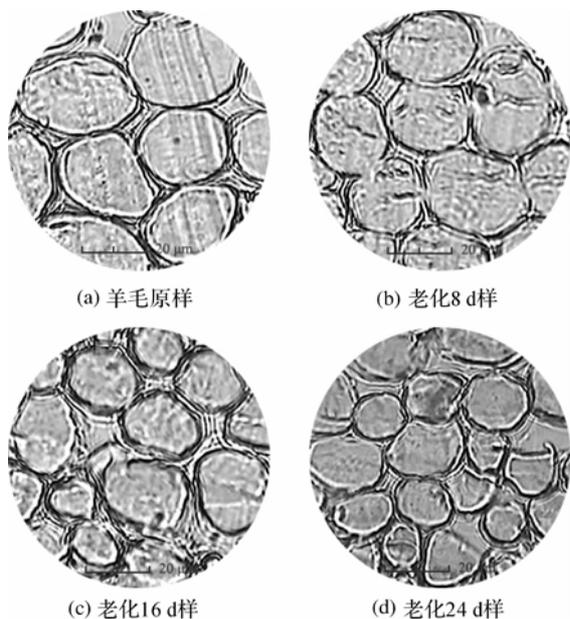


图3 高温水处理老化样的横截面显微图像(1 000×)

表1 高温水处理老化时间对羊毛织物亲水性的影响

样品	原样	4 d	8 d	12 d	16 d	20 d	24 d	28 d
10 s 时的接触角/(°)	131.4	99.4	101.9	71.2	68.5	44.1	39.6	0.0
水滴完全润湿时间/s	—	82.0±4.0	59.0±2.0	40.0±3.5	36.0±2.0	30.0±4.0	17.0±2.0	10.0±3.0

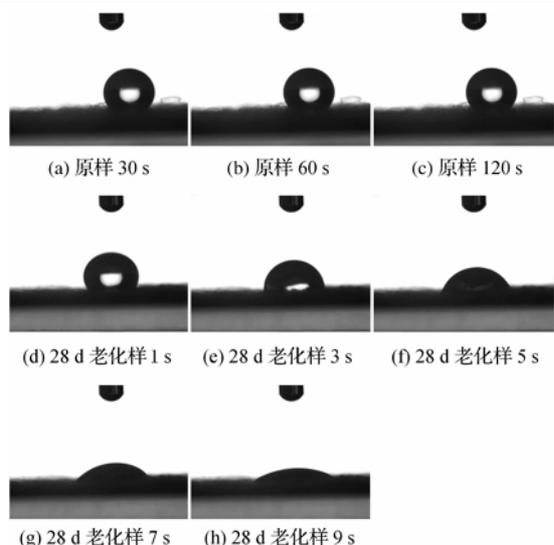


图4 羊毛原样及 28 d 老化样的接触角

2.2.2 亲水性分析

表 1 是羊毛原样及不同时间高温水处理老化样的水接触角。从表 1 中可知,原样在 10 s 时的接触角为 131.4°,随着老化时间增加,同一时间所测得老化样的接触角基本呈现逐渐减小的趋势,说明老化过程明显使织物的亲水性增强;从水滴完全消失时间也可看出,随着老化程度加深,水滴在织物表面完全润湿的时间逐渐减少。图 4 是羊毛原样及老化 28 d 样品的水接触角随时间的变化,在测试的 120 s 中随时间的增加,羊毛原样上的水滴接触角基本维持不变,而老化 28 d 的样品上水滴则在短时间内完全润湿织物。由于羊毛原样表面的鳞片层具有强烈的疏水性,完整的鳞片层能够抵抗外界各种因素的短时侵蚀,保证皮质层不受损,因此对于原样的接触角,随着测试时间增加,接触角基本维持不变。在高温水处理老化过程中,羊毛鳞片层遭受部分剥落损坏,同时由于羊毛髓质层含有大量角朊细胞,在高温水环境下,角朊细胞逐渐脱水,造成质量严重损失。从横截面显微图像(图 3)中也显示,随着老化时间增加,纤维直径逐渐减小,甚至出现缺口裂纹及孔洞,鳞片表层疏水成分破坏,亲水性基团外露,这些都为水分子渗入纤维内部增加了可能性。羊毛纤维在高温中水解,在许多纤维分子链断裂的同时也使分子链排列松散,造成羊毛纤维的结晶区被部分破坏,水分子更容易渗入纤维内部。综合以上因素可以得出,随着老化时间的增加羊毛纤维的鳞片层逐渐破坏,亲水性逐渐增强。

2.2.3 红外分析

图 5 是不同高温水处理老化羊毛样的红外谱图。由图 5 可得,在 1 650 cm^{-1} 处为酰胺 I 吸收峰,是由 C=O 伸缩振动引起的;在 1 540 cm^{-1} 处是酰胺 II 的特征吸收峰,是由 N—H 弯曲振动及 C—N 伸缩振动引起的;在 1 230 cm^{-1} 处对应由 C—C 伸缩振动及 C=O 弯曲振动引起的酰胺 III 特征峰,说明老化后羊毛纤维的蛋白特征峰并没有受到破坏;在 1 172.5 cm^{-1} 处出现一个小峰代表氨基酸残基形成的酯键,随着老化时间增加该峰强度逐渐增强,说明老化后纤维内部分子链断裂严重,氨基酸残基暴露越多,形成酯键的几率越高,峰强度增强。文献指出在 1 000~1 170 cm^{-1} 是羊毛纤维红外谱图变化明显区域。图 6 是高温水处理老化样的二阶导数红

外谱图。由图 6 可看出,老化 24 d 羊毛在 $1\ 021\ \text{cm}^{-1}$ 处有一特征峰,代表 Bunte 盐($-\text{S}-\text{SO}_3-$)的特征峰,8、16 d 及 24 d 老化样在 $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$ 都出现了代表磺基丙氨酸($-\text{SO}_3-$)的特征峰,波数 $1\ 072\ \text{cm}^{-1}$ 处代表的是胱氨酸的一氧化物($-\text{SO}-\text{S}-$)特征峰,在二阶导数谱图中,只有老化 8 d 样出现了该特征峰,而在代表胱氨酸二氧化物($-\text{SO}_2-\text{S}-$)特征峰的 $1\ 122\ \text{cm}^{-1}$ 处,老化 16 d 及老化 8 d 的羊毛样都没有出现吸收峰,只有老化 24 d 的样品出现了吸收峰,说明在老化过程中羊毛纤维中的双硫键被破坏,胱氨酸经历了胱氨酸一氧化物到胱氨酸二氧化物的变化过程^[8]。

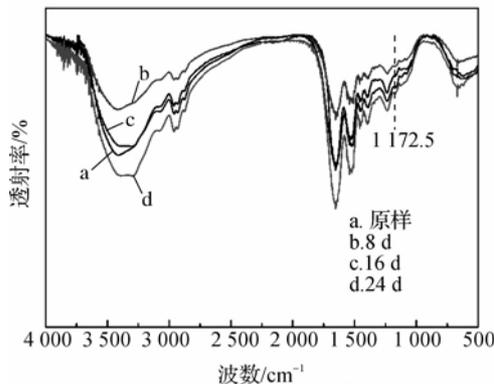


图 5 高温水处理老化样的红外谱图

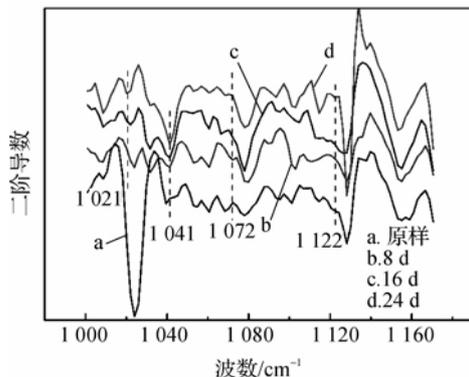


图 6 高温水处理老化样的红外二阶导数谱图

2.2.4 X 射线衍射分析

图 7 是高温水处理老化羊毛样的 X 射线衍射图谱。图 7 可知,与原样相比,随着高温水处理时间的增加,在衍射角 9° 附近的峰强逐渐减弱,该衍射峰代表 α -螺旋和 β -折叠共同作用的结晶衍射峰^[9],说明随着老化时间增加羊毛纤维的结晶度也随之减小。主要是因为高温水环境下,水分子逐渐渗透到纤维内部,首先使部分非结晶区少量溶解,之后开始破坏结晶区,水分子使结晶区发生溶胀,破坏结晶区之间的氢键及分子间作用力,使规整的分子排列向无规状态过渡,结晶区部分向非结晶区转化,促使结晶度降低。

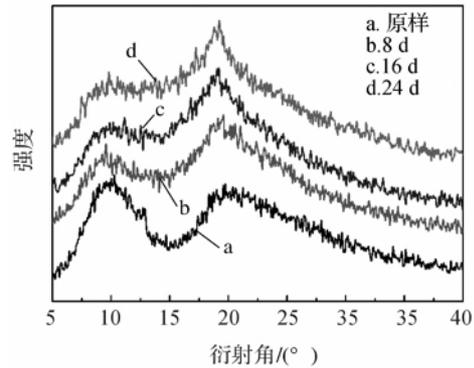


图 7 高温水处理老化样的 X 射线衍射图

2.2.5 氨基酸分析

表 2 为高温水处理老化样的氨基酸分析结果。由表 2 可看出,文物样的酪氨酸、赖氨酸、组氨酸、甲硫氨酸及胱氨酸等碱性氨基酸的含量都较现代样有所降低,天冬氨酸和谷氨酸含量则有所升高,文物样的氨基酸含量变化与已有文献相符^[10]。表 2 中不同高温水处理老化时间对羊毛样品的胱氨酸含量变化最敏感,随老化时间增加,胱氨酸含量逐渐下降,羊毛老化过程中主要是形成空间网状结构的双硫键被大量破坏氧化,形成胱氨酸的一氧化物、二氧化物以及磺基丙氨酸等,造成胱氨酸含量下降明显,鳞片层胱氨酸含量较高,胱氨酸含量下降也从侧面反映鳞片层破坏严重。酪氨酸和赖氨酸与纤维黄化相关,在老化 8 d 时羊毛样中的酪氨酸和赖氨酸含量轻微下降,而随着老化时间增加反而出现增加,这可能是由于在老化后期大量其他氨基酸的流失造成其相对含量反而有所增加。

表 2 高温水处理老化羊毛氨基酸分析 mol %

氨基酸	文物样	原样	处理 8d	处理 16d	处理 24d
Asp 天冬氨酸	6.82	6.31	5.79	4.77	5.36
Ser 丝氨酸	8.98	9.76	9.95	8.37	8.04
Glu 谷氨酸	13.85	11.37	11.42	11.17	13.68
Gly 甘氨酸	6.16	8.28	9.85	8.94	8.50
His 组氨酸	0.77	1.30	1.17	1.17	1.09
Arg 精氨酸	7.29	6.72	8.02	8.62	7.86
Thr 苏氨酸	7.34	6.18	7.01	7.04	6.59
Ala 丙氨酸	5.75	5.11	5.69	5.50	6.41
Pro 脯氨酸	7.95	6.40	7.51	7.32	6.95
Cys 胱氨酸	10.67	13.03	5.53	5.34	3.95
Tyr 酪氨酸	1.95	3.49	3.15	5.06	4.18
Val 缬氨酸	6.52	5.78	6.60	6.84	7.22
Met 甲硫氨酸	0.46	0.49	0.56	0.69	0.68
Lys 赖氨酸	2.41	2.78	2.59	2.71	3.32
Ile 异亮氨酸	3.69	3.18	3.71	4.05	4.23
Leu 亮氨酸	7.44	7.17	8.22	8.66	9.00
Phe 苯丙氨酸	1.95	2.64	3.25	3.76	2.95

3 结 论

新疆地区属于典型大陆性气候区域,昼夜温差大、地下水循环蒸发、丰富的盐类等多种因素促进羊毛劣化。本文对新疆小河墓地出土的羊毛文物样进行形貌分析,结果显示文物样纤维极度糟朽,纤维表面覆盖大量固体物质。通过高温水处理老化方式模拟羊毛劣化过程,从形貌、亲水性、红外、X射线衍射及氨基酸分析可知,随着老化时间增加,羊毛鳞片层遭受破坏,纤维横截面出现裂纹、缺损,纤维直径缩小,羊毛疏水性减弱,纤维中胱氨酸及结晶区破坏严重,造成羊毛纤维强度下降。高温水处理老化虽然能够在处理样的形貌、物理性能等方面接近文物样,但是无法将所有造成羊毛文物老化的因素全面考虑进去,本研究对羊毛文物的劣化过程只做了初步探索。

参考文献:

- [1] 木娜瓦尔·哈帕尔. 馆藏出土毛织品文物的保护技术[C]//中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第6次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2009: 57-59.
- [2] 周菁葆. 丝绸之路与史前时期西域的毛织品[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2013(2): 37-41.
- [3] 陈 戈. 新疆: 东西方文明交汇之地[J]. 中国文化遗产, 2007(1): 10-20.

- [4] 郭金龙. 新疆博物馆馆藏毛织品文物的保护研究[C]//中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第5次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2008: 139-145.
- [5] 苟明霞. 羊毛角蛋白膜的制备及其结构性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- [6] Aluigi A, Corbellini A, Rombaldoni F, et al. Morphological and structural investigation of wool-derived keratin nanofibres crosslinked by thermal treatment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 57: 30-37.
- [7] 曹丽芬, 李亚萍, 彭志勤, 等. 甘氨酸/EGDE加固脆弱羊毛织物及其性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(4): 367-372.
- [8] Marianne O, Charis T, Roberto C. Studies on woollen threads from historical tapestries[J]. Autex Research Journal, 2007, 1(7): 9-18.
- [9] Aluigi A, Zoccola M, Vineis C, et al. Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 41(3): 266-273.
- [10] Berghe I V. Towards an early warning system for oxidative degradation of protein fibres in historical tapestries by means of calibrated amino acid analysis[J]. Journal of Archaeological Science, 2012, 39(5): 1349-1359.

Detection of Wool Cultural Relic Unearthed from Xiaohe Tomb and Manual Simulation of Its Ageing Process

YU Ning¹, WANG Bing¹, ZHOU Yang^{2,3}, PENG Zhi-qin¹, HU Zhi-wen¹

(1. Laboratory of Cultural Relics Protection Materials, School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, 310018, China; 2. National Silk Museum, Hangzhou, 310002; 3. Key Scientific Research Base of Textile Conservation, State Administration for Cultural Heritage, Hangzhou, 310002, China)

Abstract: Xinjiang belongs to the typical continental climate zone. The huge temperature difference between day and night, groundwater circulation evaporation, rich salts and other factors accelerate the degradation of wool. Wool cultural relic unearthed from Xiaohe Tomb in Xinjiang was analyzed and detected. High-temperature water treatment was used to stimulate degradation process of wool. The analysis was carried out from the following aspects: morphology, hydrophily, FT-IR, X ray diffraction and amino acid. The results show that as ageing time increases, scale layer of wool is damaged; crack and defect occur on the cross section of fiber; fiber diameter reduces, and hydrophobicity weakens; cystine and crystalline region are seriously damaged, which results in the drop of wool strength.

Key words: wool; high-temperature water processing; deterioration simulation; amino acid analysis; FT-IR; cultural relic detection

(责任编辑: 张祖尧)