



酸性水解条件下丝织品的结构及稳定同位素变化

黄诗莹^{1a}, 陈文翔^{1b}, 赵 丰², 周 旻², 彭志勤^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 材料科学与工程学院, 杭州 310018;
2. 中国丝绸博物馆, 杭州 310002)

摘 要: 为了解丝织品文物在酸性条件下水解劣化对结构和稳定同位素比值的影响, 通过现代样模拟丝织品在酸性溶液中水解老化的过程, 对老化后丝织品的表面形貌及色差变化进行观察, 并采用万能材料试验机、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪和同位素质谱仪对老化前后丝织品的力学性能、二级结构及稳定同位素比值进行了比较。结果表明: 丝织品的酸性水解老化速率在前 7 d 较快, 丝织品表面结构破坏严重, 力学性能下降明显, 此后老化速率变缓慢; 二级结构变化中, 结晶区被破坏, β -折叠结构相对含量下降, α -螺旋结构和无规卷曲结构相对含量增加, 结晶度不断下降; 稳定同位素比值在酸老化前后变化较小, 酸性水解对老化丝织品的 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 影响不明显。

关键词: 丝织品; 酸性水解; 老化; 结构变化; 稳定同位素

中图分类号: TS141

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 05-0300-08

Structure and stable isotope changes of silk fabrics under the condition of acidic hydrolysis

HUANG Shiyong^{1a}, CHEN Wenxiang^{1b}, ZHAO Feng², ZHOU Yang², PENG Zhiqin^{1b}

(1a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk);

1b. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract: In order to know the influence of hydrolytic degradation of silk fabric relics under acidic conditions on the structure and stable isotope ratio, modern silk fabric samples were used to simulate the process of hydrolytic aging in acid solution. The surface morphology and color difference changes of silk fabrics after aging were observed. The mechanical properties, secondary structure and stable isotopic ratio of silk fabrics before and after aging were compared using universal materials tester, Fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer and isotope mass spectrometer. The results indicate that the acid hydrolysis aging rate of silk fabrics is fast in the first 7 d. The surface structure of silk fabrics is seriously damaged, and the mechanical properties of silk fabrics are reduced significantly, followed by slackened aging rate. After analyzing the change of secondary structure of the samples, we find that the crystalline region is destroyed, the relative content of β -sheet structure decreases, and the relative content of α -helical structure and random coil structure increases. The crystallinity decreases continuously with the increasing aging time. The stable isotope ratio changes slightly before and after acid aging. Acid hydrolysis

收稿日期: 2021-11-08 网络出版日期: 2022-01-05

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1521302); 浙江省自然科学基金(LY19D030001); 浙江省文物保护专项(2021015, 2018012)

作者简介: 黄诗莹(1995—), 女, 福建泉州人, 硕士研究生, 主要从事纺织品文物保护方面的研究。

通信作者: 彭志勤, E-mail: pengqiao6858@126.com

has no obvious influence on the $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of aging silk fabrics.

Key words: silk fabrics; acidic hydrolysis; aging; structure change; stable isotope

0 引言

中国是世界上最早养蚕缫丝的国家,丝织品作为中国历史长河中遗留下来的宝贵财富,不仅具有重要的科学价值、艺术价值和文化价值,更是人类文明推进过程中经济发展、社会更替和文化交融的实物见证。蚕丝纤维是丝织品的主要组成成分,是一种天然高分子纤维。丝织品文物在埋藏过程中长期处于封闭、潮湿、细菌丛生的环境中,极易受到温度、湿度、紫外线、氧气、pH 值和微生物等因素的影响,发生链结构和聚集态结构的变化^[1]。大多数出土的丝织品会失去原有的形貌和光泽,变得泛黄、发脆,甚至碳化^[2],难以判断其来源,丝织品的溯源也成为一大难题。

近年来,同位素技术发展迅速,逐渐成为产地溯源的重要技术之一,现阶段也被应用于纺织品溯源^[3]。德国罗马一日耳曼中央博物馆发现,中国陕西法门寺出土的唐代丝绸文物稳定同位素存在差异,认为可用同位素技术判断丝绸原料来自不同产地^[4]。韩丽华等^[5]研究了丝织品在不同老化方式处理后稳定同位素的变化,发现紫外光湿老化和干热老化对丝织品中的氢、氧稳定同位素都产生了一定的影响,在利用同位素技术进行丝织品文物溯源时需要考虑老化对丝织品同位素的影响。目前,有关酸老化对丝织品同位素影响的研究尚未见报道。但众所周知,土壤中存在酸根离子,可能使得丝织品的埋藏环境呈现酸性,丝织品在酸性环境下会发生水解老化;另外,出土或传世丝织品在保存中也可能受到酸性环境的影响,因此对丝织品在酸性水解老化过程中的结构、性能变化以及对其同位素的影响也值得加以研究。

对于古代出土的丝织品来说,水解老化是导致其在埋葬过程中劣变的主要因素之一,但蚕丝具有耐酸不耐碱的特性,目前较多的水解老化研究都集中在碱性溶液的影响上^[6]。吴晨曦^[7]分析了不同碱性溶液浓度和老化时间对蚕丝纤维性能变化和老化程度的影响。王芳芳等^[8]对桑蚕丝碱性水解老化后的形貌特征进行了分析,并与热老化、光老化等样品进行了对比,来表征丝织品的老化程度。龚德才等^[9]利用偏振红外光谱和衰减全反射红外光谱技术,对丝织品碱性水解过程中蚕丝纤维聚集态结构

的变化规律进行了分析,以评价丝织品的老化程度。而目前关于丝织品的酸性水解老化的探究较少。李欢欢等^[6]发现,酸水解老化对蚕丝织物的断裂强力及丝蛋白一级结构和二级结构均有影响;王丽琴等^[10]及罗曦芸等^[11]利用 NO_2 、 SO_2 、甲酸和乙酸等常见酸性气体对丝织品分子结构影响进行了探究。但丝织品酸性水解对微观结构的破坏方式还应进一步探讨。

本文对丝织品进行了酸性水解老化处理,通过表面形貌观察、力学性能分析、色差变化比较、二级结构分析和稳定同位素分析等手段对酸老化的丝织品进行表征;分析酸性水解对丝织品结构及性能的影响,进而探讨丝织品酸性水解的老化规律及微观结构的破坏方式;并通过分析归纳稳定同位素比值的变化规律,探索酸性水解老化在丝织品文物溯源时产生的影响,为进行合理的数据校正提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

试验材料为平方米质量 66 g/m^2 纯蚕丝织造的丝织品,由中国丝绸博物馆提供。乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),甘氨酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),盐酸(分析纯,杭州双林化工试剂有限公司)。PHS-25 台式精密酸度计(上海雷磁仪器有限公司),TM3000 台式扫描电子显微镜(日本日立公司),CM-700 d I 型分光测色计(日本柯尼卡美能达控股公司),Instron-5944 万能材料试验机(美国英斯特朗公司),5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司),X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司),MAT253 型同位素质谱仪(美国赛默飞科技公司),PHOENIX 型热表面电离质谱仪(德国菲尼克斯公司),Flash 2000HT 型元素分析仪(美国赛默飞科技公司)。

1.2 实验方法

将丝织品裁剪成 11 块规格为 $30\text{ cm}\times 20\text{ cm}$ 的小块,并在质量浓度为 20 % 的乙醇水溶液中多次清洗。采用文献^[12]所述方法,分别配制 pH 值为 1、2、3 的盐酸-甘氨酸溶液(0.05 mol/L)于 1000 mL 的烧杯中,并用锡纸封口,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下浸泡 5 d 进行水解老化,避免光照,观察老化效果。

并选择 pH 值 1 的溶液继续模拟酸老化,分别老化 5、6、7、8、9、10、15 d 和 20 d 时取出。样品取出后用去离子水多次洗去表面酸液,将样品在室温下晾干后密封保存。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电镜测试

将待测样品裁剪成 5 mm×5 mm 的小方块,用导电胶粘贴在样品台上并进行镀金,置于扫描电镜下观察。

1.3.2 色差测试

以未老化的丝织品为标样,得到不同老化样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值,并计算综合色差 ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

其中: ΔL^* 为亮度刺激值差, Δa^* 为红绿轴刺激值差, Δb^* 为黄蓝轴刺激值差^[13]。用随机取样法采集 5 点进行测试,并计算数据的平均值。

1.3.3 力学性能测试

将样品裁剪成 10 cm×1 cm 的长条,每组样品裁剪 5 条。将样品置于温度为 25 ℃、相对湿度为 30 % 的条件下平衡湿度 30 min 后,在夹距为 8 cm、拉伸速度为 4 mm/s 条件下进行拉伸测试。所得到的拉伸应力、拉伸应变为每组 5 个样品的平均值。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱测试

利用纤维切片器将待测样品制备成粉末,并用 KBr 压片法制样后测定样品红外特征峰。扫描范围为 4000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32。

1.3.5 X 射线衍射测试

以 CuK α 射线进行测试得到衍射强度曲线,扫描速度为 2(°)/min,扫描角度为 5°~80°。

1.3.6 稳定同位素测试

氢氧稳定同位素比值检测:取 0.2 mg 待测样品封装在银杯中,放入 Flash 2000HT 元素分析仪,在 1380 ℃ 的高温裂解炉中,样品的氢和氧会被还原为 H₂ 和 CO,再经恒温 90 ℃ 的气相色谱柱使其分离,随后经过 Conflo IV 型稀释仪,最后在 MAT253 型同位素质谱仪进行检测,具体检测方法参考文献[14]。

碳氮稳定同位素比值检测:取 0.2 mg 待测样品封装在锡杯中,吹扫流量为 200 mL/min 的氦气将样品送入 960 ℃ 的燃烧炉中,样品中的碳转化为 CO₂,氮转化为 N₂,再经过恒温 50 ℃ 的气相色谱柱和 Conflo IV 型稀释仪进入 MAT253 型同位素质谱仪进行检测,具体方法参考文献[14]。

稳定同位素比值计算公式如下:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

其中: δ 为稳定同位素的比值; $R_{\text{样品}}$ 表示测定元素的重同位素丰度和同位素丰度之比^[15],例如²H/¹H、¹⁸O/¹⁶O、¹⁵N/¹⁴N 和 ¹³C/¹²C; $R_{\text{标准}}$ 表示标样的丰度之比^[16]。 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的国际标准参考 V-SMOW, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的国际标准参考 V-PDB^[17]。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图 1 是丝织品在不同 pH 值溶液中水解老化前后的扫描电镜图片。从图 1 可知:未老化的丝织品表面较光滑;在 pH 值 3 的溶液中老化 5 d 后,丝织品表面变得不平整,出现不规则的凹陷和剥落;在 pH 值 2 的溶液中老化 5 d 后,丝织品表面愈加不平整,表面缺陷非常明显;在 pH 值 1 的溶液中老化 5 d 后,丝织品表面已出现明显的断裂,破坏较严重。

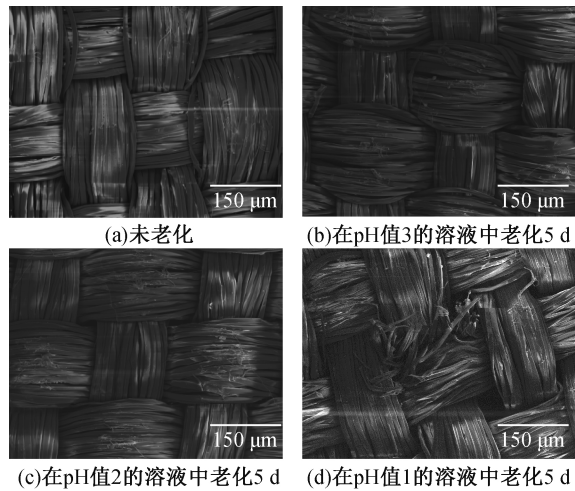


图 1 未老化和在不同 pH 值溶液中老化 5 d 的丝织品扫描电镜图片

在 pH 值 2 和 pH 值 3 的溶液中,水解老化现象不算明显,而在 pH 值 1 的溶液中,丝织品表面被破坏,强力明显下降。因此选用 pH 值 1 的酸性溶液研究老化天数对丝织品结构的影响。图 2 是丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的扫描电镜图片。根据 Hearle 理论将纺织品纤维的断口分成 10 种类型^[2],从图 2(a)—(h)可以看出,老化后的裂口大致为类型 2、类型 5 和类型 7,呈现明显的脆性断裂特征^[6]。丝织品各经纬连接处破裂严重,图 2(c)是丝织品老化 7 d 后,可观察到丝织品纤维之间产生裂缝,且随着老化时间的增加,丝织品的断裂程度增加。

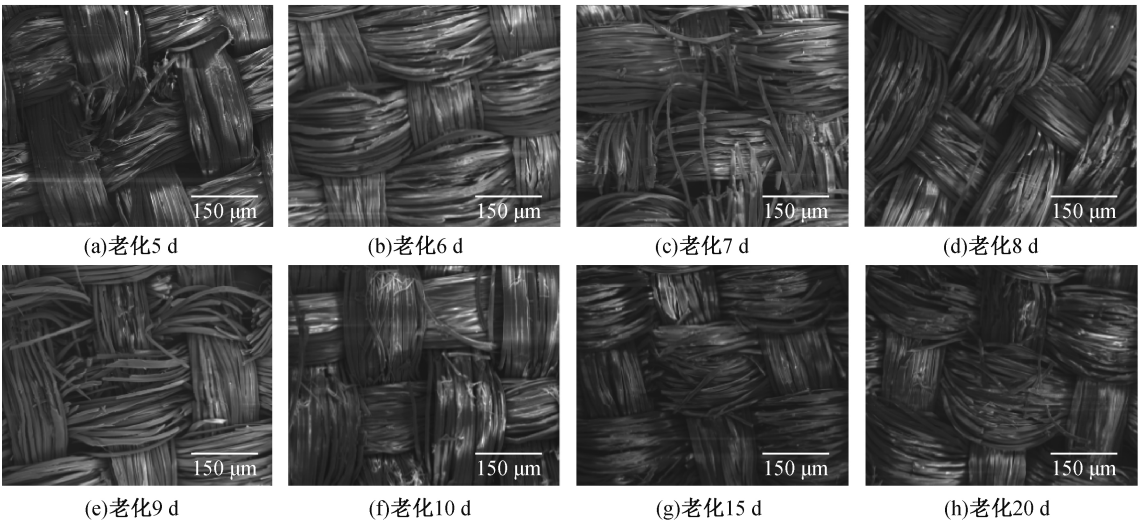


图 2 丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的扫描电镜图片

2.2 色差分析

丝织品老化过程中,蛋白质会水解变质,产生黄色物质;丝织品的黄变程度越大,其老化程度就越深^[18]。 ΔE 体现了色差程度的大小,一般色差大于 1.5,肉眼即可感受到颜色变化。表 1 列出的是丝织品在不同 pH 值溶液中水解老化前后的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及根据式(1)计算得到的 ΔE 值, b^* 的增加是 ΔE 增加的主要因素, $+b^*$ 趋向黄色,丝蛋白水解变质会造成丝织品黄化^[19]。表 1 显示:老化 5 d 后,色差 ΔE 已大于 4,颜色差别比较明显。在 pH 值 1 的溶液中老化 5 d 后, b^* 增大程度较高,产生黄变的现象较明显,且随着老化时间的增加,色差值增加较大。在 pH 值 1 的溶液中老化 20 d 后,色差甚至已达 11.25,黄变程度较严重。

表 1 丝织品在不同 pH 值溶液中水解老化前后的色差					
溶液 pH 值	老化 天数/d	L^*	a^*	b^*	ΔE
—	0	92.67	−0.17	1.93	—
3	5	91.27	0.50	5.67	4.05
2	5	91.41	0.57	5.82	4.16
1	5	90.90	0.70	5.94	4.47
1	6	88.99	1.00	7.39	6.69
1	7	88.89	1.17	7.51	6.87
1	8	88.38	1.28	7.97	7.55
1	9	88.19	1.39	8.17	7.84
1	10	87.93	1.67	8.55	8.35
1	15	87.05	1.74	9.81	9.87
1	20	86.42	2.28	10.96	11.25

2.3 力学性能分析

丝织品在酸性溶液中会进行水解反应,造成纤维破裂和糟朽等现象^[20],对丝织品的强度也会产生明显的影响。图 3 是丝织品在不同 pH 值溶液中老

化前后的典型应力—应变曲线,丝织品在不同 pH 值的酸性溶液中老化时间均为 5 d。图 3 表明:未老化的丝织品拉伸应力为 69.92 MPa,拉伸应变为 18.10%,强度较高;在 pH 值 3 的溶液中水解老化的样品拉伸应力下降为 60.31 MPa,拉伸应变为 13.58%;在 pH 值 2 的溶液中水解老化的样品拉伸应力和应变下降了 $\sim 50.00\%$,拉伸应力降为 39.80 MPa,拉伸应变为 12.21%;而在 pH 值 1 的溶液中水解老化的丝织品的拉伸应力仅为 5.21 MPa,拉伸应变为 9.79%,可见随着溶液 pH 值的降低,老化程度越来越严重,力学性能下降越明显。酸溶液会对蚕丝纤维表面造成腐蚀,产生的缺陷使丝织品的力学性能下降^[12]。

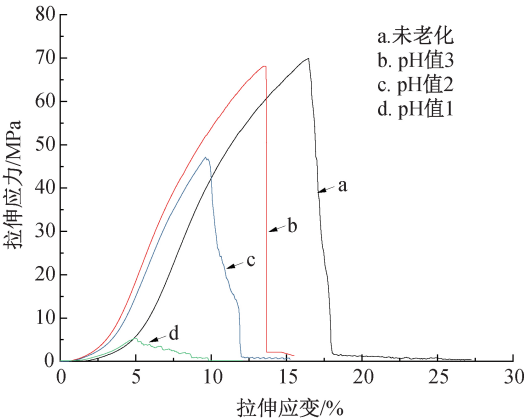


图 3 丝织品在不同 pH 值溶液中老化前后的典型应力—应变曲线

在 pH 值 1 的酸性溶液中,还对丝织品进行了不同天数的老化实验,由于老化后的样品已经非常糟朽,力学性能较差,无法绘制出完整的应力—应变曲线,因此采用丝织品在屈服时的平均拉伸应力及应变作为参考指标。表 2 是在 pH 值 1 的溶液中老

化不同时间的丝织品在屈服时的拉伸应力及应变值,从表 2 可以看出:丝织品老化 5 d 之后,力学性能明显下降;老化 7 d 后,拉伸应力和应变的值已变得非常低,且之后的变化较少,丝织品样品的老化程

表 2 在 pH 值 1 的溶液中老化不同时间的丝织品在屈服时的拉伸应力及应变									
老化天数/d	0	5	6	7	8	9	10	15	20
拉伸应力/MPa	68.11±1.30	5.21±0.58	1.77±0.35	0.56±0.15	0.42±0.22	0.36±0.07	0.27±0.04	0.14±0.01	0.11±0.02
	18.10±1.25	9.79±0.66	7.39±0.51	5.97±0.37	5.21±0.34	5.07±0.39	4.97±0.42	4.71±0.37	1.04±0.24
拉伸应变/%									

2.4 红外光谱分析

红外光谱图可以反映丝织品酸老化前后的二级结构变化,蚕丝纤维的特征吸收区域主要有酰胺 I 区(1700~590 cm⁻¹,主要是 C—O 伸缩振动)、酰胺 II 区(1590~1460 cm⁻¹,主要包括 N—H 面内弯曲振动及 C—N 伸缩振动)及酰胺 III 区(1330~1220 cm⁻¹,主要包括 N—H 面内弯曲以及 C—N 伸缩振动)^[21]。图 4 是丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的 FTIR 图谱,对蚕丝纤维的特征吸收区域进行分析。图 4 显示,老化前后的丝织品均在 1630、1510 cm⁻¹和 1230 cm⁻¹附近出现吸收峰,其中:1630 cm⁻¹处是 C=O 伸缩振动所产生的吸收峰,1510 cm⁻¹处的特征吸收峰是—NH 变形振动所产生的,1235 cm⁻¹处是由—CN 和—NH 的伸缩、弯曲振动所产生的特征吸收峰。随着老化时间的增加,在 1630、1510 cm⁻¹和 1230 cm⁻¹的几处的吸收峰均明显减弱。丝织品在酸性溶液中水解老化,丝蛋白分子链会逐级断裂,由于丝蛋白的肽链遭到破坏,对应的键发生断裂,导致吸收峰强度减弱。蚕丝是高分子材料,其微观结构变化会决定其宏观性能,因此力学性能不断下降。

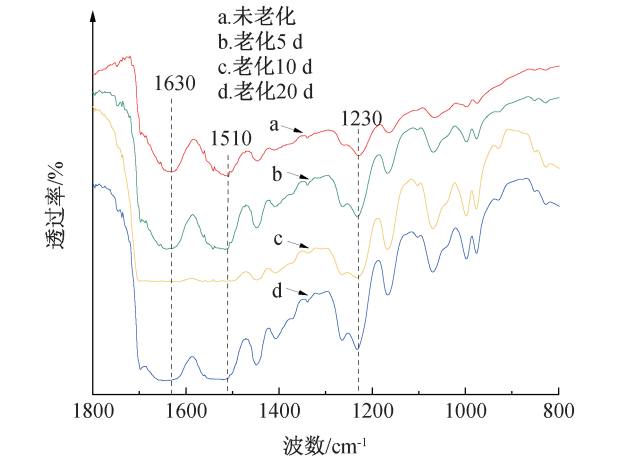


图 4 丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的 FTIR 图谱

度较高,与扫描电镜观察到的变化一致。由于酸性溶液会使蚕丝膨润甚至溶解,随着老化时间的增加,丝蛋白大分子链不断断裂,丝织品的力学性能也不断下降。

为分析酸老化对丝织品二级结构的影响,选择酰胺 III 区 1330~1220 cm⁻¹ 区域进行拟合,酰胺 III 区具有完整的丝蛋白吸收峰,能消除水汽的干扰,可区分出 α 螺旋结构和无规卷曲结构^[10]。图 5 是丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的酰胺 III 区拟合曲线,表 3 是丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的二级结构相对含量。从图 5 和表 3 中可知:在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数后,丝蛋白 β 折叠结构(1266 cm⁻¹处吸收峰^[22])的吸收峰面积减小,相对含量不断降低;在丝织品酸性水解老化开始后,H⁺离子逐渐破坏结晶区, α 螺旋结构(1235 cm⁻¹处吸收峰^[7])和无规卷曲结构(1230 cm⁻¹处吸收峰^[22])的吸收峰面积不断增加,两种结构的相对含量增加。在实际分析中,由于丝织品的 α 螺旋结构和无规卷曲结构难以有效区分,一般也统一归为非晶区^[22]。由于酸性水解老化后丝织品的 β 折叠结构相对含量下降,而 α 螺旋结构和无规卷曲结构的相对含量不断增加,可以看出结晶区被破坏,转化为非晶结构。丝织品的碱性水解是从肽链末端开始断裂,而酸性水解中肽链的断裂更具随意性^[10]。因此碱老化的丝织品,结晶区的 β 折叠结构含量会出现先升高再降低的现象^[9],而酸老化丝织品的结晶区 β 折叠含量则随着老化时间的增加而不断降低,与结晶区的降解速率比非晶区高有关^[23]。

2.5 X 射线衍射分析

X 射线衍射技术可以对丝织品的二级结构和结晶度进一步表征^[2]。图 6 是丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的 XRD 衍射图谱。在丝蛋白中,出现在 8.95°、12.2°和 24.5°等处的衍射峰归属于 silk I 结构(通常反映非晶区中的 α 螺旋结构和无规卷曲结构),出现在 18.9°与 20.57°处的衍射峰归属于 silk II 结构(通常反映结晶区的 β 折叠结构)^[24]。图 6 中可看出 $2\theta=20.57^\circ$ 处的衍射峰强度随着老化天数的增加而减少,结晶区被破坏,老化程度加剧。而 $2\theta=8.95^\circ$ 处及 $2\theta=24.5^\circ$ 处的衍射峰

强度增大,说明非晶区结构有所增加,且这两处的衍射峰且略向右偏移,衍射角增大,晶面间距减小,晶

粒尺寸变大,可能是因为非晶区结构含量增加,与红外拟合结果一致。

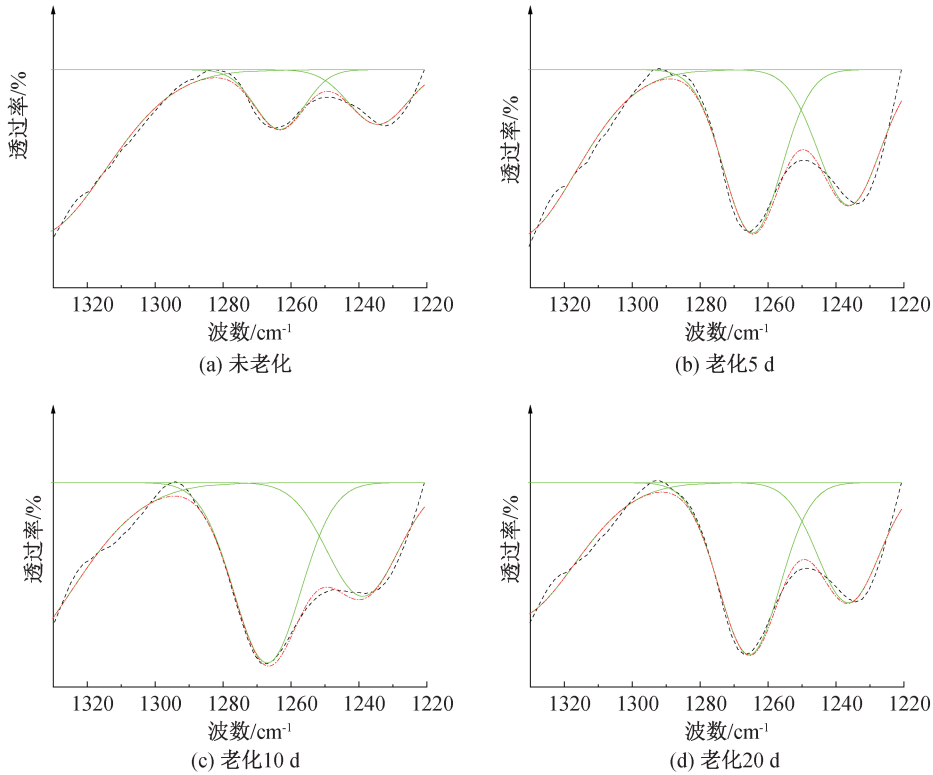


图 5 丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的酰胺Ⅲ区拟合曲线

表 3 丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的

老化时间/d	二级结构相对含量		
	α-螺旋结构	无规卷曲	β-折叠结构
0	17.00	10.10	72.90
5	23.52	10.24	66.24
10	27.72	12.31	57.79
20	31.57	14.94	53.49

品结晶度,如图 7 所示。图 7 表明,老化丝织品的结晶度随着酸性水解老化时间的增加而不断下降。老化前 10 d 结晶度下降程度较快,老化 10~20 d,结晶度变化较小。随着水解反应的进行,结晶区受损不断加重,破坏了结晶区的规整结构^[25]。结晶区的肽链会与发生剪式断裂或老化降解后的产物发生重组堆积形成不完全结晶区^[26],表明 β-折叠结构被破坏,因为 β-折叠链是相互通过氢键而形成聚集态,氢键相比无规卷曲区域的共价键更容易被破坏。当氢键被完全破坏,结晶度就不再大幅下降,保持平衡^[9]。随着老化时间增加,无定形区的水解也逐渐完全,与样品的红外光谱酰胺Ⅲ区拟合计算结果变化一致。

2.6 稳定同位素比值分析

丝织品样品的稳定同位素比值根据式(2)进行计算,表 4 是丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的稳定同位素比值。从表 4 中可看出:丝织品在不同老化天数的稳定同位素比值变化总体不大,略呈富集状态,其中氢同位素的比值变化较大。由于酸性水解老化首先是蚕丝的蛋白质大分子链段开始水解,结晶区的氢键等被快速破坏,结构变化会显著影响丝纤维的重轻氢元素组成^[5]。由于氢元素的分子量较小,氢稳定同位素通常在反应过程中更容

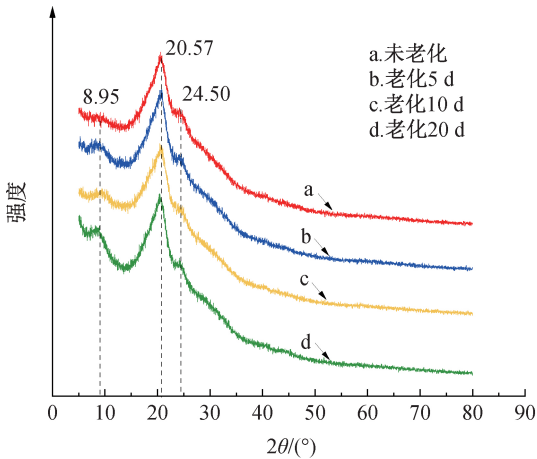


图 6 丝织品在 pH 值 1 的溶液中老化不同天数的 XRD 衍射图谱

利用 Jade 6 软件对衍射曲线进行拟合处理,利用衍射峰面积与总面积之比得到不同老化时间的丝织

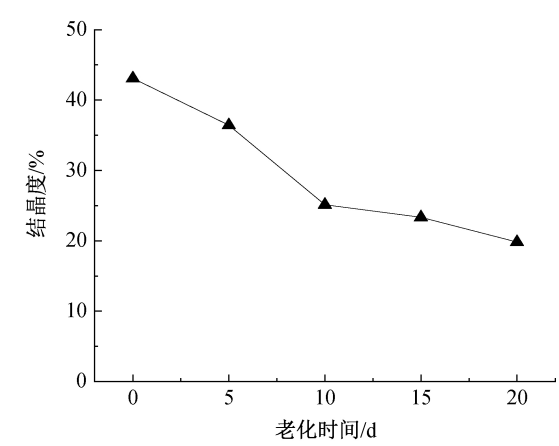


图7 丝织品在pH值1的溶液中老化不同天数的结晶度变化曲线

易发生变化,氢同位素所组成的氢键,键能较低,反应中容易被破坏^[27]。因此,老化样品中会余下较多

表4 丝织品在pH值1的溶液中老化不同天数的稳定同位素比值

老化时间/d	同位素比值/‰			
	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
0	-85.46 ± 1.61	20.54 ± 0.24	-26.06 ± 0.04	4.07 ± 0.06
5	-83.48 ± 0.75	19.69 ± 0.37	-25.97 ± 0.17	4.12 ± 0.11
10	-83.76 ± 2.45	19.99 ± 0.14	-25.63 ± 0.03	3.99 ± 0.07
15	-84.02 ± 0.21	20.48 ± 0.19	-25.89 ± 0.09	3.79 ± 0.14
20	-84.06 ± 1.12	20.82 ± 0.47	-25.94 ± 0.15	4.31 ± 0.10

3 结 论

本文模拟了丝织品的酸性水解老化过程,并通过表面形貌、色差变化、力学性能、二级结构和稳定同位素比值,分析了其结构性能和稳定同位素比值的变化情况,主要结论如下:

a)在本文实验条件下,丝织品在pH值1的酸性溶液中水解老化现象较为明显,力学性能明显下降,丝织品黄化严重;样品在老化过程中,前7d老化速率大,老化样品变得极其脆弱,而后老化速率逐渐变缓。

b)酸性水解的微观结构破坏方式主要是破坏丝织品结晶区的β-折叠结构,随着老化的进行,其相对含量不断减少,而非结晶区的α-螺旋结构和无规卷曲结构的相对含量增加。丝织品的结晶度随着老化时间的增加而不断下降。

c)丝织品的稳定同位素比值在酸性水解老化前后变化范围较小,可见酸老化对丝织品稳定同位素的影响不明显。

通过对丝织品酸性水解老化的研究,可了解丝织品老化后结构性能的变化及酸性水解老化对丝织

H的重同位素,²H值增大,呈富集状态;随着水解老化的进行,丝织品中较重的氢同位素也逐步进入反应产物中,使 $\delta^2\text{H}$ 下降,符合同位素非平衡动力学分馏规律^[28]。酸性水解老化对丝织品中的稳定同位素比值影响是一个先增大后减小的过程, $\delta^2\text{H}$ 的变化范围为 $-85.46\text{‰}\sim-83.48\text{‰}$,最大变化幅度可达1.98‰。而氧、碳、氮同位素作为氨基酸的主要组成元素,由于分子量相对较大,稳定同位素比值变化更小^[27]。 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围 ~1.00 , $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 变化范围约为0.50。结合上述的SEM、FTIR、XRD及力学性能分析可知,在本文条件下老化后的丝绸已十分糟朽,但其 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 无明显变化,可见酸性水解对丝织品的稳定同位素影响不明显,在利用稳定同位素技术进行溯源时,可一定程度上排除酸老化的影响。

品微观结构的破坏方式。在利用稳定同位素技术进行丝织品溯源时,可以一定程度上排除酸老化对稳定同位素的影响。在后续的研究中,将继续探究丝织品在不同种类酸碱溶液中水解老化对稳定同位素产生的影响,为丝织品的溯源提供技术支撑。

参考文献:

[1] 李顺. 潮湿环境出土丝织品文物的老化特征研究[D]. 荆州: 长江大学, 2015: 11-21.

[2] 陈茹茹. 基于蛋白质组学和免疫学技术的丝绸文物分析研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 1-29.

[3] Liu J, Han G. Tracing riverine sulfate source in an agricultural watershed: Constraints from stable isotopes [J]. Environmental Pollution, 2021, 288: 117740.

[4] Knaller R, Ströbele F. The heritage of Tang dynasty textiles from the Famen Temple, Shanxi, China: Technological and stable isotope studies[J]. Studies in Conservation, 2014, 59(S1): 62-65.

[5] 韩丽华, 彭志勤, 周旸, 等. 老化蚕丝纤维形貌结构和轻稳定同位素比值变化的观测分析[J]. 蚕业科学, 2018, 44(3): 67-72.

[6] 李欢欢, 傅吉全. 应用红外光谱技术分析蚕丝织物酸水

解老化过程的结构变化及对强度的影响[J]. 蚕业科学, 2013, 39(1): 100-105.

[7] 吴晨曦. 丝绸文物老化过程的模拟表征及寿命估计[D]. 上海: 东华大学, 2016: 19-31.

[8] 王芳芳, 傅吉全. 人工加速老化丝织品的纤维损伤性研究[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2009, 29(4): 38-43.

[9] 龚德才, 刘柳, 朱展云. 红外光谱在古代丝织品的纤维聚集态结构表征中的应用研究[J]. 蚕业科学, 2015, 41(4): 694-700.

[10] 王丽琴, 由蕊, 赵星. 红外光谱探究常见污染气体对丝织品结构的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(12): 35-39.

[11] 罗曦芸, 马雯婷, 武敬青, 等. 利用红外光谱评价文物微环境中有机酸对蚕丝纤维化学结构影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(4): 921-924.

[12] 李顺, 魏彦飞, 田志宏. 氨基酸盐酸缓冲液对丝织品结构和性质的影响[J]. 长江大学学报(自科版), 2015, 15(15): 54-57.

[13] 池贺海, 彭志勤, 路婧中, 等. 石黄颜料着色熟绢耐热老化研究[J]. 丝绸, 2019, 56(10): 27-34.

[14] 路婧中, 韩丽华, 周旻, 等. 川浙两地桑叶氢, 氧, 碳稳定同位素比较研究初探[J]. 蚕业科学, 2020, 46(1): 10-18.

[15] Kawashima H, Suto M, Suto N. Stable carbon isotope ratios for organic acids in commercial honey samples [J]. Food Chemistry, 2019, 289: 49-55.

[16] 韩丽华, 彭志勤, 杨丽萍, 等. 茜草对丝织品稳定同位素的影响[J]. 丝绸, 2018, 55(8): 1-6.

[17] 顾小琴, 庞洪喜, 李亚举, 等. 光腔衰荡光谱技术测定大气水汽稳定同位素校正方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(6): 1700-1705.

[18] 赵宏业. 基于多环境因素的丝织品老化模拟及保存现状表征的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013: 38-48.

[19] 郭郎, 王丽琴, 赵星. 丝织品的热老化及其寿命预测[J]. 纺织学报, 2020, 41(7): 47-52.

[20] Koh L D, Cheng Y, Teng C P, et al. Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 46: 86-110.

[21] Chen R, Zhu C, Hu M, et al. Comparative analysis of proteins from Bombyx mori and Antheraea pernyi cocoons for the purpose of silk identification [J]. Journal of Proteomics, 2019, 209: 103510.

[22] Koperska M A, Pawcenis D, Bagniuk J, et al. Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 105: 185-196.

[23] Zhang X, Gong D, Gong Y. Insight into the orientation behavior of thermal-aged and historic silk fabrics by polarized FTIR microspectroscopy [J]. Journal of Cultural Heritage, 2019, 38: 53-63.

[24] Fang G, Sapru S, Behera S, et al. Exploration of the tight structural-mechanical relationship in mulberry and non-mulberry silkworm silks[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(24): 4337-4347.

[25] Duan Y, Chen X, Shao Z. Comparison of native and regenerated Antheraea Pernyi silk fibroin[J]. Materials Science, 2021, 27(1): 57-62.

[26] 张晓宁. 古代丝织品老化特征红外光谱及 X 射线衍射研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019: 36-50.

[27] Qin Z, Shi J. Feasibility of species origin traceability by hydrogen stable isotopes: Sample case of Lymantria dispar L (Lepidoptera: Erebidæ)[J]. Forests, 2020, 11(11): 1209.

[28] 李静, 薛冬梅, 王义东, 等. 稳定同位素动力学分馏模型研究进展[J]. 矿物学报, 2020, 40(3): 248-254.

(责任编辑:廖乾生)