



加速炭化对丝织品结构及稳定同位素的影响

黎浩¹,翟欣¹,刘勇¹,贾丽玲²,彭志勤¹

(1.浙江理工大学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:为探究丝织品炭化前后的形貌、结构及稳定同位素比值的变化情况,采用热老化试验箱对现代丝织品进行人工加速炭化试验,利用扫描电镜、红外光谱仪和稳定同位素质谱仪对样品进行表征。结果表明:丝织品在200℃炭化条件下0.5h后变黄并最终变黑;炭化24.0h后,蚕丝纤维的强度降低,直径明显减小,同时 β 折叠结构会向 α 螺旋结构和无规卷曲结构转变;丝织品中的碳、氮稳定同位素比值在炭化后均被富集,氢、氧稳定同位素被贫化。该研究可以为丝织品的产地溯源提供一定科学依据。

关键词:丝织品;炭化;二级结构;稳定同位素;形貌

中图分类号:TS141

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2023)09-0589-06

引文格式:黎浩,翟欣,刘勇,等.加速炭化对丝织品结构及稳定同位素的影响[J].浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(5):589-594.

Reference Format: LI Hao, ZHAI Xin, LIU Yong, et al. Effects of accelerated carbonization on the structure and stable isotopes of silk fabrics[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(5): 589-594.

Effects of accelerated carbonization on the structure and stable isotopes of silk fabrics

LI Hao¹, ZHAI Xin¹, LIU Yong¹, JIA Liling², PENG Zhiqin¹

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

Abstract: To investigate the changes of the morphology, structure and stable isotope ratios of silk fabrics before and after carbonization, an artificially accelerated carbonization test for modern silk fabrics was carried out using a thermal aging test chamber, and the samples were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectrometer and stable isotope mass spectrometer. The results show that the silk fabric turns yellow and finally black after 0.5 h of carbonization at 200℃; after carbonization for 24.0 h, the strength of silk fibers decreases somewhat and diameter of them decreases significantly, and meanwhile, the β -sheet structure changes to α -helix structure and random coil structure; the stable isotope ratios of carbon and nitrogen in the silk fabrics are enriched, while stable isotopes of hydrogen and oxygen are depleted after the carbonization. This study can provide some scientific basis for the origin tracing of silk fabrics.

Key words: silk fabrics; carbonization; secondary structure; stable isotope; morphology

收稿日期:2023-02-10 网络出版日期:2023-05-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1521302);浙江省自然科学基金项目(LY19D030001);浙江省文物保护专项项目(2021015, 2018012);甘肃省科技计划资助项目(20JR5RA052)

作者简介:黎浩(1999-),男,江西九江人,硕士研究生,主要从事丝织品文物溯源的研究。

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

0 引言

中国是最早采桑养蚕、取丝织绸的国家,桑蚕文化源远流长^[1]。自汉代开始,丝绸之路的开辟促进了丝绸与丝绸文化的传播^[2],同时也对丝绸的产地溯源提出了新的需求。

稳定同位素技术是对未知物进行产地溯源的潜在方法,目前已成功应用于肉类^[3]、牛奶^[4]、酒类^[5]以及纺织品领域^[6]。Knaller等^[7]对陕西法门寺出土的唐代丝织品文物进行了稳定同位素测试,发现在同一地点发掘出的丝织品文物仍有较大的差别,虽然没有给出具体的数据,但结合相关历史资料和桑蚕养殖中心的具体数据,可以通过稳定同位素技术对丝织品文物进行产地溯源。但是因为丝织品是蛋白质纤维,在长时间的埋藏条件下会发生老化^[8-9],丝织品的老化过程中涉及复杂的分子变化,可能会对丝织品中稳定同位素比值产生一定的影响,因此老化对丝织品中稳定同位素比值的影响有待进一步研究。何宇杰等^[10]对丝织品在碱性水解条件下稳定同位素比值的变化做了相关分析,发现碱老化会导致丝织品中重碳元素的富集,并对其富集机制进行了探讨。黄诗莹等^[11]对丝织品在酸性水解条件下蚕丝纤维的色差、结构及稳定同位素进行了研究,发现丝织品的微观结构虽然发生了变化,但其稳定同位素比值并未发生明显的变化。韩丽华等^[12]分析了光湿老化对丝织品中稳定同位素比值的影响,结果显示老化后的丝织品中碳、氮稳定同位素比值均升高。可见,虽然酸老化并不会对丝织品中的稳定同位素比值产生明显的变化,但是碱老化和光湿老化对丝织品稳定同位素的影响却是显著的。除此之外,中国考古发掘的丝织品中还有一类特殊的文物,颜色呈灰色或深黑色,质地脆弱,一触即碎,如钱山漾良渚文化遗址出土的丝线、丝带以及四川三星堆祭祀坑出土的丝织品残片^[13],与中国著名的纺织品文物保护专家王籽先生所描述的“被焚烧过”的丝织品的炭化状态类似。丝织品的炭化是热量累积的结果,是不可逆的过程,对其形貌、结构和稳定同位素比值均有不同程度的影响^[14-15]。古代丝织品的墓葬温度虽然不高,但根据时温等效原理,在长时间的埋藏条件下,其炭化时间与炭化温度在结果上是等效的^[16]。

本文利用热老化试验箱,对现代丝织品进行人工加速炭化试验,通过改变加热时间及温度实现对丝织品不同程度的炭化,模拟古代丝织品在长时间

的土壤埋藏环境下的炭化过程,分析不同炭化阶段的丝织品的形貌、结构及稳定同位素比值,为利用稳定同位素技术进行炭化丝织品的产地溯源提供一定科学依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

真丝电力纺(8 g/m² 真丝电力纺,杭州富丝工贸有限公司);乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

Delta V Advantage 型稳定同位素质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司美国)、Flash 2000HT 型元素分析仪(美国赛默飞世尔科技公司美国)、PHOENIX 型热表面电离质谱仪(德国菲尼克斯公司)、UPA-L 立式超纯水机(杭州大旗科技有限公司)、HW-450AS 热老化试验箱(丽水馨可膜结构工程有限公司)、JSM 5610LV 扫描电镜(德国蔡司)、Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)。

1.2 试验方法

将真丝电力纺裁剪为 5 cm×5 cm 的小块,用 50% 的乙醇水溶液反复清洗 3 遍,再用去离子水清洗 1 遍后自然晾干。将清洗后的 21 片真丝电力纺分为 7 组,每组 3 片,放入热老化试验箱中,设置温度为 200 ℃,0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0 h 和 24.0 h 后分别取出 1 组并记录保温时间。为防止丝织品与空气进行元素交换,所有样品在人工加速炭化后均放在真空干燥器中保存待测。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征

将样品用导电胶粘在样品台上进行镀金,置于扫描电镜下进行表面形貌表征,加速电压为 1 kV,放大倍数为 100 倍和 1000 倍。

1.3.2 结构表征

利用傅里叶红外光谱仪对样品进行结构表征,选择 ATR 法,测试波数范围为 4000~600 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。利用 OMNIC v8.2 对原始数据进行基线校正,再用 Origin 2018 对红外光谱曲线进行 7 点校正,对样品的酰胺三区进行分峰拟合,计算其二级结构含量。

1.3.3 稳定同位素测试

氢、氧稳定同位素比值测试:称取约 0.2 mg 的样品封装于银舟中以隔绝空气,随后放入样品盘,进入元素分析仪的左炉中,在 1380 ℃ 的反应管中裂解为纯净的 CO 和 H₂,经过 50 ℃ 的恒温气相色谱柱

后被分离,先后进入稳定同位素质谱仪进行元素检测。整个测试过程为全自动,氦气作为载气,流速为 100 mL/min,参考气为 CO 和 H₂。

碳、氮稳定同位素比值测试:称取大约 0.2 mg 的待测样品于锡舟中,用镊子进行封装,随后放入样品盘,进入元素分析仪的右炉中,在 960 °C 的反应管中裂解为纯净的 CO₂ 和 N₂,经过 50 °C 的恒温气相色谱柱后被分离,先后进入稳定同位素质谱仪进行元素检测。整个测试过程为全自动,氦气作为载气,流速为 100 mL/min,参考气为 CO₂ 和 N₂。

整个测试过程均在无尘环境下完成。在测试过程中,每 8 个待测样品中穿插一个标准样品。采用国际标样 IAEA-CH7 ($\delta^2\text{H} = -100.30\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} = -32.15\text{‰}$)、IAEA-601 ($\delta^{18}\text{O} = 23.30\text{‰}$) 和 IAEA-310A ($\delta^{15}\text{N} = 47.20\text{‰}$) 对测得的数据进行校正。物质的同位素组成常用 δ 表示,其定义为:

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

其中: δ 表示待测样品中重元素与轻元素的相对丰度,例如 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 等; $R_{\text{标准}}$ 是国际公认标样中重同位素与轻同位素的比值, $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 参

考国际标准 V-SMOW, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 参考国际标准 V-PDB。

2 结果与讨论

2.1 颜色变化分析

丝织品在 200 °C 炭化后的形貌和颜色如图 1 所示。图 1 表明,未老化(对照样)的丝织品呈米白色或白色,手感细腻光滑。随着炭化时间的延长,0.5 h 后丝织品的颜色明显泛黄,2.0 h 后变成棕色,24.0 h 后完全变黑,虽然丝织品还保持着原来的形态结构,但是其强度已明显降低,一触即碎。丝织品的白度与蚕丝纤维中酪氨酸的含量呈正相关^[17],丝织品的白度越低,丝织品中的酪氨酸含量也越低,因此随着炭化时间的延长,丝织品的颜色从白色逐渐加深。也有证据表明,丝素蛋白中的某些氨基酸如色氨酸^[18-19]的侧基在炭化过程中变成了发色基团(可能是醌),从而导致了丝织品的黄化和灰化。此外,丝织品在 200 °C 炭化 24.0 h 后颜色达到最深,这可能是在加热过程中,丝素蛋白中的各种氨基酸之间发生了复杂的分子反应,如美拉德反应,形成了类黑素^[20]。

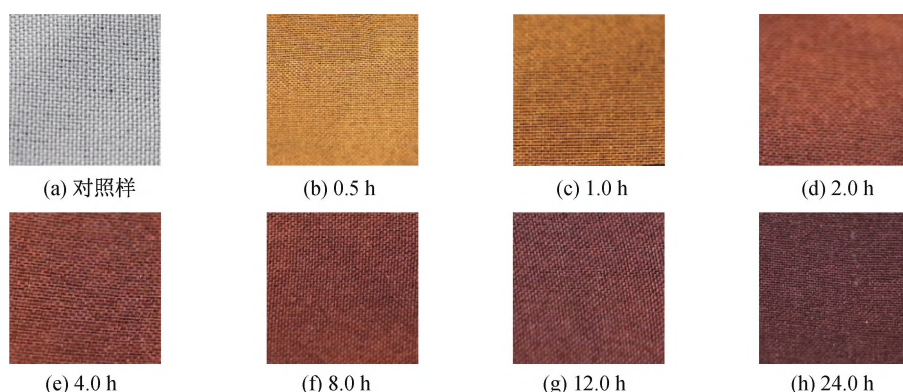


图 1 丝织品在 200 °C 炭化前后的图像($\times 1$)

2.2 表面形貌分析

图 2 为丝织品在 200 °C 炭化 24.0 h 前后的 SEM 图。从图 2(a)可以看出,对照样的丝织品由两簇纤维纵横交错紧密交织在一起,而每簇纤维则由大量的单根纤维组成。如图 2(b)所示,将纤维放大至 1000 倍,可以看到每根蚕丝纤维表面都比较光滑,但也有少量附着物;这些附着物可能是脱胶过程中未被完全清除的丝胶蛋白残留^[21],以及在制样过程中粘上的灰尘颗粒等杂质。在 200 °C 炭化 24.0 h 后(图 2(c)),大部分纤维都已经发生断裂,且部分纤维断裂成数段,这是因为高温环境下蚕丝纤维中的蛋白质及多肽发生热裂解,进而化学键发生断裂

所致。将断口放大至 1000 倍(图 2(d)),可以发现断口相对平整,蚕丝纤维截面呈典型的三角形形状。值得注意的是,在 200 °C 高温炭化 24.0 h 后,蚕丝纤维的直径明显变小,从原来的 10~12 μm 变成 7~8 μm ,这可能是因为纤维在高温环境下失水,内部结构发生变化所致。

2.3 红外光谱分析

图 3 为蚕丝纤维炭化前后的傅里叶变换红外光谱曲线。目前,蚕丝纤维的红外特征吸收峰已经有了明确的归属,位于 3300 cm^{-1} 和 3073 cm^{-1} 处的峰分别为蚕丝纤维的酰胺 A 区和 B 区的特征吸收峰^[21],位于 1620 cm^{-1} 处的吸收峰则是蚕丝纤维酰

胺 I 区的特征吸收峰,主要来自碳氧双键的拉伸震动以及少量的 N—H 面内弯曲振动引起的, 1515 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处的吸收峰则分别是酰胺 II 和 III 区的特征吸收峰^[22-23]。从图 3 可知,在炭化 24 h 之后,蚕丝纤维的上述特征吸收峰未发生明显的变化,但是其吸收强度均有所降低,这反映炭化之后蚕丝纤维对应这些特征峰的化学键强度有所下

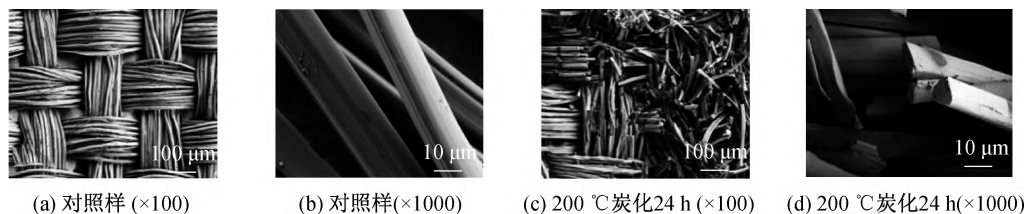


图 2 对照样与 200 °C 炭化 24 h 后丝织品的 SEM 图像

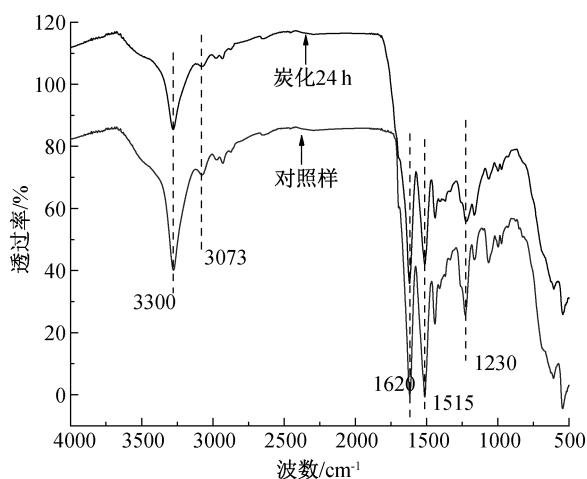
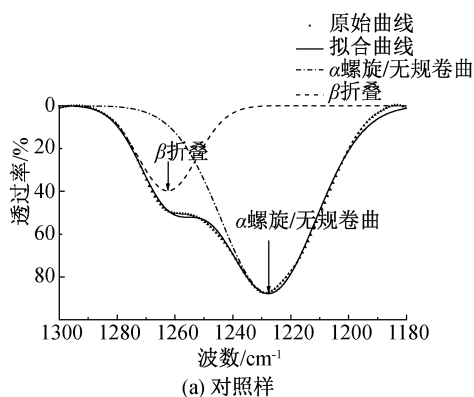
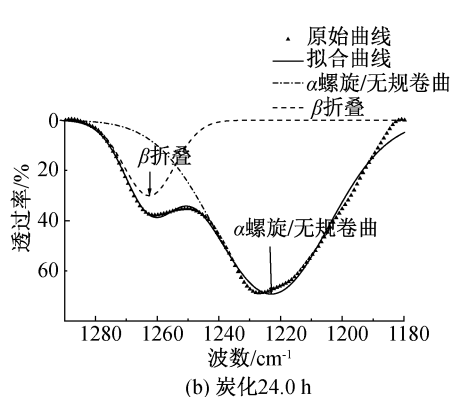


图 3 对照样品与炭化 24.0 h 丝织品的红外光谱曲线



(a) 对照样



(b) 炭化24.0 h

图 4 对照样和炭化 24.0 h 丝织品酰胺 III 区拟合曲线

2.4 稳定同位素比值分析

丝织品在不同炭化阶段的氢、氧、碳、氮稳定同位素比值结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, $\delta^2\text{H}$ 在炭化前后比值相差最大, 达到 56‰, 这主要是因

降,说明炭化可能导致蚕丝纤维蛋白的一级结构遭到破坏。酪氨酸是蚕丝纤维中的显色氨基酸, $875\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围为酪氨酸双重区^[23]。从图 3 中可以观察到, 835 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 处的两个波峰强度均显著降低,说明蚕丝纤维中酪氨酸发生了热氧化,进一步证明了蚕丝纤维在 200 °C 下变色的内在原因。

酰胺区是分析蛋白质二级结构的重要区域,傅里叶去卷积法可以用来计算蛋白质二级结构的相对含量,但是因为环境水的存在 (1595 cm^{-1} 处产生吸收峰) 会影响酰胺 I 区的去卷积结果^[23],所以选取酰胺 III 区进行峰拟合,拟合结果如图 4 所示。其中位于 1227 cm^{-1} 处的吸收峰反映 α 螺旋结构和无规卷曲结构, 1260 cm^{-1} 处的吸收峰反映 β 折叠结构^[23-24]。炭化后酰胺 III 区的 β 折叠结构峰面积减小,其相对含量有所降低(见图 4)。

对蚕丝纤维酰胺 III 区各二级结构峰面积进行积分,其含量如图 5 所示。图 5 显示,对照样品 β 折叠结构相对含量为 22.03%,在 200 °C 炭化 24.0 h 后,其相对含量减少至 16.16%。这说明炭化处理之后蚕丝纤维结晶区的肽链发生断裂,排列相对规整的 β 折叠结构向 α 螺旋结构和无规卷曲结构转变。

为氢稳定同位素之间的相对质量相差较大。在炭化 0.5 h 内,氢同位素比值从 -69.54‰ 降至 -106.25‰ 。这可能是由于蚕丝纤维中的自由水及结合水的蒸发导致。因为氢原子的质量相对较小,

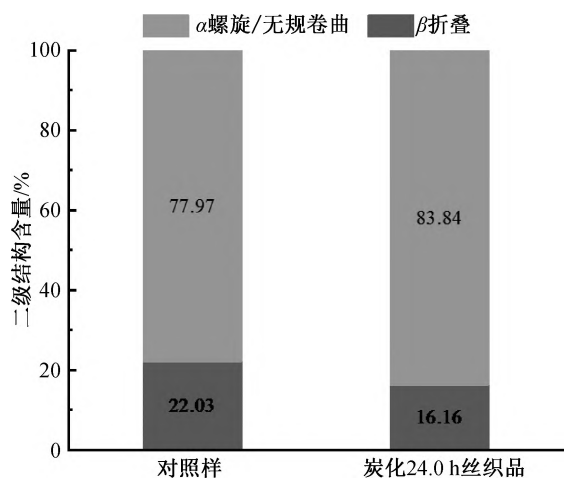


图 5 对照样和炭化 24.0 h 丝织品二级结构含量

化学性质更活泼^[25],在炭化过程中,蚕丝纤维内部的各种氨基酸之间会发生复杂的分子反应。例如,在炭化前 0.5 h 内,部分酸性氨基酸与碱性氨基酸之间发生脱水缩合反应,导致剩余丝织品中氢稳定

同位素比值下降。在之后的炭化过程中,蛋白质继续在空气中与氧气发生美拉德反应,氢原子与氧原子的质量更小,化学性质活泼,更容易在产物中富集,会优先参与美拉德反应生成类黑素留在剩余的丝织品中^[26]。而较重的分子一般具有较高的结合能,化学键能较强,一般不易发生断键,则以水分子的形式蒸发。丝织品人工炭化 24.0 h 后,碳、氮稳定同位素比值分别提高了 0.83‰和 3.49‰,其变化范围远小于氢元素的变化范围,主要是因为氢稳定同位素之间质量差相对较大,而碳、氮稳定同位素之间质量相差较小。有研究表明,丝织品在热老化过程中会伴随着氨气、甲烷等物质的挥发^[27]。化学键能更低、相对质量更小的¹²C、¹⁴N 化学性质更活泼,在美拉德反应过程中会形成氨气、甲烷等物质并挥发^[27-28],导致剩余丝织品中富集重氮和重碳元素。因此结果显示:剩余丝织品中氢、氧稳定同位素比值降低,碳、氮稳定同位素比值升高。

表 1 不同炭化阶段丝织品稳定同位素比值

炭化时间/h	炭化温度/℃	稳定同位素比值/‰			
		$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
0	200	-69.54 ± 1.15	20.78 ± 0.46	-25.41 ± 0.02	1.72 ± 0.19
0.5	200	-106.25 ± 0.90	18.50 ± 0.63	-25.22 ± 0.18	2.52 ± 0.14
1.0	200	-108.32 ± 0.72	18.53 ± 0.49	-24.98 ± 0.23	2.99 ± 0.17
2.0	200	-110.62 ± 1.73	16.64 ± 0.51	-25.00 ± 0.05	2.87 ± 0.46
4.0	200	-112.84 ± 1.28	12.69 ± 0.48	-24.85 ± 0.11	2.87 ± 0.46
8.0	200	-125.58 ± 1.10	10.35 ± 0.45	-24.76 ± 0.12	3.71 ± 0.26
12.0	200	-127.46 ± 1.06	4.63 ± 0.31	-24.69 ± 0.08	5.17 ± 0.09
24.0	200	-128.73 ± 0.96	3.57 ± 0.22	-24.58 ± 0.03	5.21 ± 0.29

3 结 论

本文在 200 ℃炭化条件下,对现代丝织品在人工加速炭化条件下各阶段的形貌结构及稳定同位素比值变化情况进行分析,得到以下结论:

a)在 200 ℃炭化条件下,蚕丝纤维的形貌结构会发生较大的变化,在炭化 24.0 h 后,大量的蚕丝纤维发生断裂,断口多呈三角形,蚕丝纤维直径明显减小。

b)炭化对蚕丝纤维二级结构有较大的影响,处于结晶区的 β 折叠结构在炭化后会被破坏,转变成无序性更高的 α 螺旋结构和无规卷曲结构,导致其结构松散,强度急剧降低。

c)丝织品中的氢、氧、碳、氮稳定同位素比值在炭化后均有不同程度的变化。其中氢、氧稳定同位素比值在炭化之后发生贫化,碳、氮稳定同位素比值

发生富集。

本文的结果表明,在利用稳定同位素技术对丝织品文物进行产地溯源时,需要结合年代及环境因素,对其稳定同位素比值进行合理的校正。

参考文献:

[1] 毛晓红,甘成英. 四川盐亭丰富而深厚的嫫祖文化的历史真实性考析[J]. 绵阳师范学院学报, 2016, 35(7): 137-140.

[2] 胡一楠. 两汉丝绸之路的开辟及其对经济、文化的影响[J]. 西安财经学院学报, 2016, 29(5): 20-28.

[3] Bahar B, Moloney A P, Monahan F J, et al. Turnover of carbon, nitrogen, and sulfur in bovine longissimus dorsi and psoas major muscles: Implications for isotopic authentication of meat[J]. Journal of Animal Science, 2009, 87(3): 905-913.

- [4] Molkenin J, Giesemann A. Differentiation of organically and conventionally produced milk by stable isotope and fatty acid analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(1): 297-305.
- [5] Dan M P, Zhang B, Martin G J. Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition. II: Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1995, 67(1): 113-123.
- [6] Von Holstein I C C, Rogers P W, Craig O E, et al. Provenancing archaeological wool textiles from medieval northern Europe by light stable isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^2\text{H}$) [J]. *PLOS ONE*, 2016, 11(10): 113-123.
- [7] Knaller R, Strbele F. The heritage of Tang dynasty textiles from the Famen Temple, Shaanxi, China: Technological and stable isotope studies [J]. *Studies in Conservation*, 2014, 59(S1): 62-65.
- [8] 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.
- [9] Vilaplana F, Nilsson J, Sommer D V P, et al. Analytical markers for silk degradation: comparing historic silk and silk artificially aged in different environments [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(5): 1433-1449.
- [10] 何宇杰, 彭志勤, 贾丽玲, 等. 碱老化对丝织物结构及稳定同位素比值的影响 [J]. *丝绸*, 2022, 59(5): 14-19.
- [11] 黄诗莹, 陈文翔, 赵丰, 等. 酸性水解条件下丝织品的结构及稳定同位素变化 [J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(3): 300-307.
- [12] 韩丽华, 彭志勤, 周旻, 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): 413-418.
- [13] 郭建波, 蔡秋彤, 罗雁冰, 等. 三星堆遗址二号坑出土部分青铜器表面附着丝绸残留物的发现与研究 [J]. *四川文物*, 2022(1): 113-120.
- [14] 王欣, 尚雪, 胡耀武. 现代种植实验所见施肥对粟稳定同位素比值的影响 [J/OL]. *第四纪研究*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2708.p.20220928.1628.018.html>.
- [15] Szpak P, Chiou K L. A comparison of nitrogen isotope compositions of charred and desiccated botanical remains from Northern Peru [J]. *Vegetation History and Archaeobotany*, 2020, 29(5): 527-538.
- [16] 杨海艳. 古代丝织品炭化机理及保护对策研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014: 1-130.
- [17] Wang Z, Chen W, Cui Z, et al. Studies on photoyellowing of silk fibroin and alteration of its tyrosine content [J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2016, 107(4): 413-419.
- [18] Baltova S, Vassileva V, Valtcheva E. Photochemical behaviour of natural silk-I. Kinetic investigation of photoyellowing [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 60(1): 53-60.
- [19] Grosvenor A J, Morton J D, Dyer J M. Profiling of residue-level photo-oxidative damage in peptides [J]. *Amino Acids*, 2010, 39(1): 285-296.
- [20] Hartman G, Brittingham A, Gilboa A, et al. Post-charring diagenetic alteration of archaeological lentils by bacterial degradation [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2020, 117: 105119.
- [21] Badillo-Sanchez D, Chelazzi D, Giorgi R, et al. Characterization of the secondary structure of degummed *Bombyx mori* silk in modern and historical samples [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157: 53-62.
- [22] Liu H, Zhao S, Zhang Q, et al. Secondary structure transformation and mechanical properties of silk fibers by ultraviolet irradiation and water [J]. *Textile Research Journal*, 2019, 89(14): 2802-2812.
- [23] Chen W, Wang Z, Cui Z, et al. Improving the photostability of silk using a covalently-bound UV absorber [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121: 187-192.
- [24] 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.
- [25] Dauphas N, Schauble E A. Mass fractionation laws, mass-independent effects, and isotopic anomalies [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2016, 44(1): 709-783.
- [26] Marianne N, Colin A. Control of Maillard reactions in foods: Strategies and chemical mechanisms [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(23): 4537-4552.
- [27] Liu Y, Yang L T, Ma C P. Thermal analysis and kinetic study of native silks [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(1): 589-595.
- [28] Koperska M A, Pawcenis D, Bagniuk J, et al. Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 105: 185-196.

(责任编辑: 张会巍)