

## 红外光谱探究常见污染气体对丝织品结构的影响

王丽琴, 由蕊, 赵星

西北大学文化遗产学院, 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069

**摘要** 丝织品是由丝蛋白质组成, 高温、高湿及污染物等因素会使其结构发生变化。为了科学地评估博物馆中污染气体对丝织品结构的影响, 采取人工模拟实验制备二氧化氮、二氧化硫、乙酸和氨气常见博物馆污染气体环境, 利用傅里叶红外光谱(FTIR)从丝蛋白质肽链结构、二级结构等方面探讨4种污染气体对丝织品蛋白质结构的影响。实验结果表明, 二氧化氮老化30 h后样品的红外光谱在 $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$ 波数附近出现甲基对称变角振动吸收峰, 而其他气体老化50 d的丝织品仍未产生甲基对称变角振动, 说明二氧化氮对丝织品破坏最严重。所有污染气体老化后, 样品的红外光谱在 $975$ 和 $999\ \text{cm}^{-1}$ 丝蛋白-Gly-Ala-和-Gly-Gly-肽链(一级)结构特征吸收峰处均有不同程度减弱, 但碱性气体氨气较酸性气体减弱更明显。傅里叶红外光谱技术结合酰胺Ⅲ带( $1\ 330\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ )去卷积和高斯拟合法研究表明, 50 d氨老化后仅引起丝蛋白质非结晶区的轻微变化,  $\alpha$ -螺旋、无规卷曲、 $\beta$ -折叠含量变化幅度较小, 丝蛋白二级结构变化较小。相比而言, 酸性气体对丝蛋白二级结构影响更加显著, 出现 $\beta$ -折叠相对含量大幅降低、无规卷曲相对含量明显增加, 其结晶区遭受严重破坏。在4种气体中, 二氧化氮对丝织品二级结构影响最显著, 老化30 h后 $\beta$ -折叠相对含量由原始值30.36%降低至18.12%, 约降低40%。相应的二氧化氮对丝织品强度破坏最严重, 在 $\beta$ -折叠含量降低的同时, 材料的力学强度出现了显著降低。利用波数在 $1\ 700$ 和 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 红外光谱吸收峰的比值( $A_{1\ 700/1\ 640}$ )和波数在 $1\ 620$ 和 $1\ 514\ \text{cm}^{-1}$ 红外光谱吸收峰的比值( $A_{1\ 620/1\ 514}$ )判断样品的老化方式, 实验结果表明二氧化氮、二氧化硫、氨气老化样品的方式主要为氧化老化, 而乙酸老化的样品则发生氧化老化和水解老化两种老化方式。随着老化时间的延长, 4种气体中二氧化氮老化样品的 $A_{1\ 620/1\ 514}$ 比值增加最多、氧化最严重。推断与二氧化氮的强氧化性有关, 也与二氧化氮使丝织品产生显著的甲基对称变角振动有关。建议博物馆应严格监测和控制二氧化氮气体浓度。该研究为制定合理的丝织品文物存放环境提供科学依据, 对丝织品文物的保护具有重要意义。

**关键词** 傅里叶红外光谱; 丝织品; 污染气体; 结构; 老化

**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3681-05

### 引言

中国古代丝织品因其种类繁多、工艺精美、装饰独特而闻名于世, 具有极其重要的历史、科学和艺术价值。丝织品文物是由丝蛋白质组成, 经历长时间的地下埋藏纤维大分子已经降解, 甚至矿物化<sup>[1]</sup>。出土后又受到光、热、污染物等环境因素的影响, 结构和性能发生了进一步劣变, 糟朽十分严重。因此, 丝织品保存环境研究引起了人们的极大关注。研究表明, 蚕丝耐热性较好,  $100\ ^\circ\text{C}$ 以上强度减小不大; 但经高温高湿处理后, 蚕丝织物样品的红外光谱发生变化, —NH伸缩振动吸收峰变窄, 且相对峰强度增加; 而高温干

燥处理后样品变化不明显<sup>[2]</sup>。Koperska基于非破坏性分析的衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析(ATR FTIR), 建立了丝织品文物结晶度、氧化和水解老化的鉴别方法<sup>[3]</sup>。酸碱都可促进蚕丝蛋白发生水解, 碱性水解主要发生在肽链末端, 酸性水解肽链断裂具有更大的随意性, 且还伴随着二级或者三级结构的改变。丝织品经光、热老化后强度降低、红外光谱发生变化<sup>[4]</sup>, 可利用显微红外光谱半定量分析评估丝织品光、热及水解老化的类型。目前, 丝织品保存环境研究主要集中在温湿度、光辐照等方面, 博物馆常见污染气体对丝织品结构影响的研究报道较少<sup>[5]</sup>。本文研究了二氧化氮、二氧化硫等几种常见博物馆污染气体对丝织品结构的影响, 为制定合理的丝织品文物存放环境提供科学依据, 对丝织品的保

收稿日期: 2018-04-29, 修订日期: 2018-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21175104), 陕西省重点研发计划(2019ZDLSF07-05)资助

作者简介: 王丽琴, 1961年生, 西北大学文化遗产学院教授 e-mail: wangliqin@nwu.edu.cn

护具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及测试条件

TENSOR27 傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司)用于红外光谱测量。测试条件:波数  $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 16 次。利用傅里叶红外光谱仪自带 OPUS 软件对酰胺 III 带进行去卷积(退卷积因子 2, 噪声减低因子 0.5), 采用 7 点 Savitzky-Golay 函数对光谱进行二阶求导处理, 指认所得子峰相应二级结构, 根据各峰位在 origin 9.1 中对谱图多次 Gaussian 曲线拟合以使残差最小, 由各子峰面积计算各二级结构百分含量<sup>[6]</sup>。

PT-1176PC 万能材料试验机(东莞市宝大仪器有限公司)用于抗拉强度测量, 拉伸速度  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.2 试剂及样品

主要试剂: 冰乙酸(天津市富宇精细化工有限公司)、无水亚硫酸钠、铜粉(天津市天力化学试剂有限公司)、浓硫酸、硝酸、氨水(西安化学试剂厂)、溴化钠(天津市盛奥化学试剂有限公司), 所用试剂均为分析纯。

样品: 选择与古代丝织品组成相近的现代丝绸(电力纺)裁剪成  $10\text{ cm}$ (经向) $\times 2.5\text{ cm}$ (纬向)样条作为实验样品。裁剪时在所需宽度两端各抽出一根丝线, 沿此丝线位置裁剪, 以确保样品宽度的准确性, 并杜绝毛边和丝线劈裂现象产生。

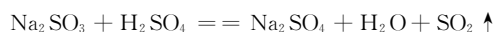
### 1.3 方法

将裁剪好的试样条放入 4 个有机玻璃箱中, 以饱和溴化钠溶液控制体系湿度  $55\%\sim 60\%$ 。在有机玻璃箱中按照下述方法分别制备所需浓度的二氧化硫、二氧化氮、乙酸和氨气污染气体后, 将其密闭放入培养箱内  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温老化, 每隔一段时间后取出试样条进行傅里叶红外测量。

### 1.4 污染气体制备

#### 1.4.1 二氧化硫制备

将定量无水亚硫酸钠放入有机玻璃箱底部的培养皿中, 倒入过量浓硫酸后密闭反应体系, 利用过量浓硫酸与亚硫酸钠发生反应的原理制备定量二氧化硫气体, 化学反应方程式如下



#### 1.4.2 二氧化氮制备

同 1.4.1 方法, 将定量铜粉与过量浓硝酸反应生成定量二氧化氮, 化学反应方程式如下:



#### 1.4.3 乙酸制备

同 1.4.1 方法, 采用计算量冰乙酸自然挥发制备乙酸气体环境。

#### 1.4.4 氨气制备

同 1.4.1 方法, 采用计算量氨水自然挥发制备氨气环境。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污染气体种类及浓度的选择

选择的污染气体是博物馆常见污染气体二氧化氮、二氧化硫、氨气<sup>[7-8]</sup>和乙酸<sup>[9]</sup>。气体浓度以国标规定室内空气质量标准或博物馆气体浓度( $c_1$ )为依据<sup>[9-10]</sup>, 扩大相同倍数( $2\times 10^5$ )后的浓度  $c_2$  进行污染气体老化丝织品实验(表 1), 旨在有效地进行几种污染气体对丝织品结构影响的对比研究, 以便针对性更强地对博物馆污染气体进行监测和治理, 减少其对丝织品文物的破坏。

表 1 污染气体种类及其浓度

Table 1 Gas pollutants gases and the concentrations

Pollutant gases	$c_1/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$c_2/$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	No. of Ref.
nitrogen dioxide	240	0.048	[10]
sulfur dioxide	500	0.1	[10]
ammonia	200	0.04	[10]
acetic acid	1 000	0.2	[9]

### 2.2 污染气体对丝织品肽链结构的影响

图 1 为丝织品在  $1\ 040\sim 940\text{ cm}^{-1}$  的红外光谱, 其中  $975\text{ cm}^{-1}$  和  $999\text{ cm}^{-1}$  分别为丝蛋白-Gly-Ala-和-Gly-Gly-肽链(一级)结构特征吸收峰<sup>[11-12]</sup>。

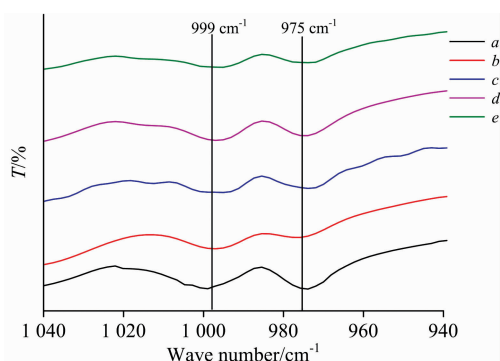


图 1 污染气体老化的丝织品在  $1\ 040\sim 940\text{ cm}^{-1}$  的红外光谱图

a: 空白样品; b: 二氧化氮老化 40 d 样; c: 二氧化硫老化 40 d 样; d: 乙酸老化 40 d 样; e: 氨老化 40 d 样

Fig. 1 FTIR spectra of the silks with exposure to gas pollutants in the wavelength range of  $1\ 040\sim 940\text{ cm}^{-1}$

a: Without exposure; b: Exposure to nitrogen dioxide for 40 d; c: Exposure to sulfur dioxide for 40 d; d: Exposure to acetic acid for 40 d; e: Exposure to ammonia for 40 d

由图 1 可知: 所有污染气体老化 40d 后样品上述特征峰均有不同程度减弱, 但碱性气体氨气较酸性气体减弱更明显, 碱能促进蚕丝蛋白发生水解, 可能主要发生在肽链的末端<sup>[3]</sup>。

### 2.3 甲基对称变角振动的产生

图 2 为污染气体老化样品在  $1\ 440\sim 1\ 340\text{ cm}^{-1}$  的红外

光谱图,由图可知:二氧化氮老化 30 h 后样品在  $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$  附近出现甲基对称变角振动吸收峰<sup>[13]</sup>,说明二氧化氮对丝织品破坏最严重,其老化产物的蛋白质分子结构中产生了甲基,而其他气体老化 50d 的丝织品未产生甲基对称变角振动。

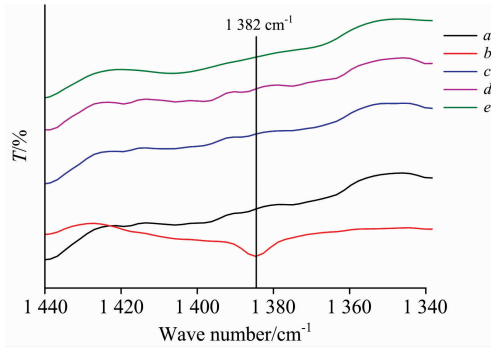


图 2 丝织品在  $1\ 440\sim 1\ 340\ \text{cm}^{-1}$  的红外光谱图

a: 空白样品; b: 二氧化氮老化 30 h 样; c: 二氧化硫老化 50 d 样; d: 乙酸老化 50 d 样; e: 氨老化 50 d 样

Fig. 2 FTIR spectra of the silks with exposure to gas pollutants in the wavelength range  $1\ 440\sim 1\ 340\ \text{cm}^{-1}$

a: Without exposure; b: Exposure to nitrogen dioxide for 30 h; c: Exposure to sulfur dioxide for 50 d; d: Exposure to acetic acid for 50 d; e: Exposure to ammonia for 50 d

#### 2.4 污染气体对丝织品蛋白质二级结构的影响

选择酰胺Ⅲ带红外光谱  $1\ 330\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  区域研究丝蛋白二级结构是因为它不仅具有完整的蛋白质二级结构吸收峰,而且能消除水气干扰、并且有效区分无规卷曲和  $\alpha$  螺旋结构。根据文献<sup>[14]</sup>指认:  $1\ 330\sim 1\ 290\ \text{cm}^{-1}$  为  $\alpha$  螺旋,  $1\ 270\sim 1\ 245\ \text{cm}^{-1}$  为无规卷曲,  $1\ 250\sim 1\ 220\ \text{cm}^{-1}$  为  $\beta$ -折

叠。丝蛋白非结晶区的主要组成是无规卷曲和  $\alpha$  螺旋,结晶区的主要成分是  $\beta$ -折叠<sup>[15]</sup>。

空白丝纤维的红外光谱 Gaussian 拟合曲线见图 3,经计算污染气体老化后丝蛋白二级结构相对含量见表 2。由表可知:(1)丝蛋白经 50 d 碱性气体氨老化后,  $\alpha$  螺旋含量有所降低、无规卷曲轻微增加,说明非结晶区出现轻微老化;  $\beta$ -折叠含量未降低,说明结晶区没有发生老化;且  $\alpha$  螺旋、无规卷曲、 $\beta$ -折叠含量变化幅度较小,表明碱对丝蛋白二级结构影响较小。(2)总的来说,随着二氧化氮、乙酸、二氧化硫酸性气体老化的不断进行,呈现丝蛋白  $\beta$ -折叠相对含量大幅降低、无规卷曲相对含量明显增加,  $\alpha$  螺旋相对含量基本不变的变化趋势。说明酸性气体使丝蛋白的结晶区产生严重破坏,这与 Koperska<sup>[16]</sup>报道的酸性水解还伴随着二级结构改变相吻合。(3)在 4 种气体中,二氧化氮对丝织品二级结构影响最显著,老化 30 h 后  $\beta$ -折叠相对含量由原始值 30.36% 降低至 18.12%,约降低 40%。

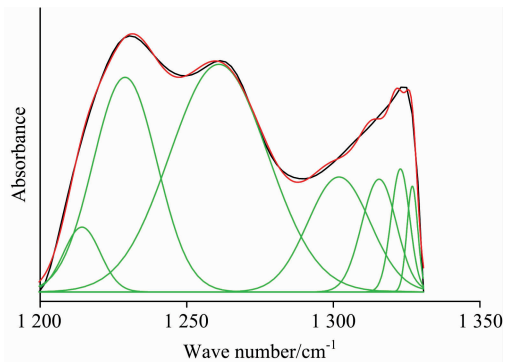


图 3 空白丝纤维的红外 Gaussian 拟合曲线

Fig. 3 Infrared Gaussian fitting curves of silk fabrics without exposure

表 2 污染气体老化的丝蛋白二级结构相对含量表

Table 2 Relative contents of silk protein secondary structures aged with gas pollutants

Samples	Relative contents of silk protein secondary structures/%		
	$\beta$ -sheet	Random coil	$\alpha$ -helix
without exposure	30.364 0	42.261 0	27.375 0
exposure to nitrogen dioxide for 30 h	18.120 6	52.340 7	29.538 7
exposure to acetic acid for 20 d	27.080 2	45.466 0	27.453 8
exposure to acetic acid for 50 d	25.055 4	48.011 7	26.932 9
exposure to sulfur dioxide for 10 d	25.037 2	44.642 0	30.320 8
exposure to ammonia for 20 d	30.656 0	42.335 9	27.008 1
exposure to ammonia for 50 d	31.761 5	43.995 8	24.242 7

$\beta$ -折叠结构决定了丝织品的机械性能<sup>[17]</sup>,若提高  $\beta$ -折叠结构的含量,会增加其力学性能<sup>[18]</sup>,这是因为  $\beta$ -折叠结构较无规卷曲、 $\alpha$  螺旋结构更紧密。不同老化时间样品抗拉强度 ( $y/\%$ ) 随时间 ( $x/d$ ) 基本呈线性降低,线性回归拟合处理得方程式(1)一式(4)。可以看出,在 4 种老化样品中,二氧化氮老化样品的方程式 1 的斜率 ( $-84.987\ 0$ ) 数值最大、且为负值,说明二氧化氮老化样品的抗拉强度随时间增加降低最显著。4 种污染气体对丝绸强度损失的关系大约是二氧化硫

$= 1.7$  倍乙酸  $= 2.1$  倍氨气  $= 0.012$  倍二氧化氮。

二氧化氮

$$y = -84.987\ 0x + 89.26 \quad (R^2 = 0.955\ 6) \quad (1)$$

二氧化硫

$$y = -1.186\ 4x + 99.29 \quad (R^2 = 0.997\ 0) \quad (2)$$

乙酸

$$y = -0.675\ 2x + 97.48 \quad (R^2 = 0.975\ 9) \quad (3)$$

氨气

$$y = -0.5636x + 102.47 \quad (R^2 = 0.9643) \quad (4)$$

抗拉强度实验测试是使用万能材料试验机进行破坏性试验,需要样品多;而丝蛋白二级结构相对含量测试的傅里叶红外光谱属无损/微损分析,若采用微区红外光谱仅需微量样品,这为丝织品文物保存状态评估提供了有效途径。

### 2.5 污染气体对丝织品老化方式的影响

丝织品老化主要分为水解老化和氧化老化。张晓梅建议以丝织品 1 700 和 1 640  $\text{cm}^{-1}$  红外光谱吸收峰的比值(记为  $A_{1\,700/1\,640}$ )作为判定水解发生程度的指标<sup>[4]</sup>。若  $A_{1\,700/1\,640}$  值越大,表明丝织品发生水解越严重。其中 1 700  $\text{cm}^{-1}$  为羧基吸收峰;1 640  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O 伸缩振动峰,因老化过程中基本不变,选该谱带为内标谱带。

表 3 污染气体老化丝织品发生水解或者氧化老化的判断表

Table 3 Estimator of hydrolysis or oxidation of silks with exposure to pollutants

Samples	$A_{1\,700/1\,640}$ (hydrolysis)	$A_{1\,620/1\,514}$ (oxidation)
without exposure	1.019 5	0.928 7
exposure to nitrogen dioxide for 8 h	0.984 9	0.953 8
exposure to nitrogen dioxide for 12 h	0.985 9	0.958 0
exposure to nitrogen dioxide for 24 h	0.939 6	0.995 8
exposure to nitrogen dioxide for 30 h	0.789 7	1.146 1
exposure to acetic acid for 20 d	1.043 9	0.932 8
exposure to acetic acid for 30 d	1.027 0	0.938 7
exposure to acetic acid for 50 d	1.004 2	0.960 4
exposure to sulfur dioxide for 10 d	0.997 9	0.950 6
exposure to sulfur dioxide for 30 d	0.995 2	0.951 2
exposure to sulfur dioxide for 50 d	0.952 7	0.958 5
exposure to ammonia for 10 d	1.003 3	0.953 2
exposure to ammonia for 30 d	1.007 7	0.940 3
exposure to ammonia for 50 d	1.007 3	0.942 6

Koperska 提出以 1 620 和 1 514  $\text{cm}^{-1}$  红外光谱吸收峰的

比值(记为  $A_{1\,620/1\,514}$ )作为判定发生氧化程度的指标<sup>[3, 19]</sup>,其中 1 514  $\text{cm}^{-1}$  酰胺 II 的 N—H 平面弯曲和 C—N 伸展振动作内标谱带,1 620  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺 I 的 C=O 伸展振动吸收峰,其峰值与 1 850~1 600  $\text{cm}^{-1}$  多肽氧化产物酮、醛吸收峰有关。若样品 1 620/1 514  $\text{cm}^{-1}$  峰比值比空白样品比值越大,表明其氧化老化越严重。

计算求得各种老化样品和空白样品  $A_{1\,700/1\,640}$  和  $A_{1\,620/1\,514}$ (表 3),并进行比较分析可知:除乙酸在老化前期有水解老化发生,其他气体均以氧化老化方式占主导地位;特别是二氧化氮,随着老化时间的延长,  $A_{1\,620/1\,514}$  比值逐渐增大、氧化越加严重。老化机制与二氧化氮的强氧化性有关,同时结合 2.3 推断二氧化氮使丝织品产生显著的甲基对称变角振动,所生成的甲基又进一步增进了二氧化氮的氧化作用<sup>[3]</sup>。

### 3 结 论

利用傅里叶红外光谱研究二氧化氮、二氧化硫、乙酸、氨气几种常见污染气体对丝织品结构影响的实验结果表明,酸性气体对丝蛋白二级结构影响严重,出现  $\beta$ -折叠相对含量降低、无规卷曲相对含量增加,对结晶区产生了破坏,且丝织品的强度明显降低,4 种污染气体对丝绸强度损失的关系大约是二氧化硫=1.7 倍乙酸=2.1 倍氨气=0.012 倍二氧化氮;4 种污染气体中二氧化氮对丝织品的老化最严重,主要发生氧化老化,30 h 老化后出现明显的甲基对称变角振动吸收峰、 $\beta$ -折叠结构转变为无规卷曲结构,建议应严格监测和控制博物馆二氧化氮浓度。碱性气体氨老化实验结果表明,其对丝蛋白二级结构影响较小, $\beta$ -折叠相对含量基本未变化,而对肽链的影响则更加明显,加速肽链老化。利用傅里叶红外光谱分析丝蛋白二级结构的含量,为丝织品文物保存状态评估提供了有效途径。

### References

- [1] Yu X, Gong Y X, Tan P P, et al. Journal of Cultural Heritage, 2017, 25: 185.
- [2] ZHAO Hong-ye, WU Zi-ying, ZHOU Yang, et al(赵宏业, 吴子婴, 周 畅, 等). Science of Sericulture(蚕业科学), 2014, 40(5): 895.
- [3] Koperska M A, Lojewski T, Łojewska J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 135: 576.
- [4] Zhang X N, Gong D C, Gong Y X. Journal of Cultural Heritage, 2019, 38: 53.
- [5] LIU Juan(刘 娟). Shanghai(上海): East China University of Science and Technology(华东理工大学), 2014.
- [6] MA Zhen-zhen, WANG Li-qin, Gabriela K, et al(马珍珍, 王丽琴, Gabriela K, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(9): 2712.
- [7] Zorpas A A, Skouroupatis A. Sustainable Cities and Society, 2016, 20: 52.
- [8] Hu T F, Jia W T, Cao J J, et al. Atmospheric Environment, 2015, 123(Part B): 449.
- [9] ZHANG Yan-hong, LIU Gen-liang(张艳红, 刘根亮). China Cultural Heritage Scientific Research(中国文物科学研究), 2016, (3): 59.
- [10] GB/T 18883—2002(National Standard of the People's Republic of China), Indoor Air Quality Standard(室内空气质量标准).
- [11] Akyuz S, Akyuz T, Cakan B, et al. Journal of Molecular Structure, 2014, 1073: 37.
- [12] Liu J, Guo D H, Zhou Y, et al. Journal of Archaeological Science, 2011, 38(7): 1763.
- [13] YUAN Meng-meng, CHEN Chang-jie, YUE Jing, et al(苑萌萌, 陈长洁, 岳 静, 等). Journal of Silk(丝绸), 2013, 50(12): 7.
- [14] XIE Meng-xia, LIU Yuan(谢孟峡, 刘 媛). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(2): 226.
- [15] Numata K, Sato R, Yazawa K, et al. Polymer, 2015, 77: 87.

- [16] Koperska M A, Pawcenis D, Milczarek J M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120: 357.
- [17] Morin A, Alam P. *Materials Science and Engineering C*, 2016, 65: 215.
- [18] Koh L D, Cheng Y, Teng C P, et al. *Progress in Polymer Science*, 2015, 46: 86.
- [19] Koperska M A, Pawcenis D, Bagniuk J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 105: 185.

## Study of the Influence of Common Gas Pollutants on the Silk Fabric Structures Based on Infrared Spectroscopy

WANG Li-qin, YOU Rui, ZHAO Xing

School of Cultural Heritage, Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation (Northwest University), Ministry of Education, Xi'an 710069, China

**Abstract** As silk is made up of proteins, their structures are easy to be changed by high temperature, high humidity, pollutants and other factors. In order to scientifically evaluate the influence of pollutant gases on silk fabrics structures, artificial simulated experiments were conducted to prepare common pollutant gas environments in museums, including nitrogen dioxide, sulfur dioxide, acetic acid and ammonia. The effects of the four kinds of pollutant gases on protein peptides, secondary structures and other aspects were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The experimental results showed that for silk fabrics aging with nitrogen dioxide for 30 h, there arose the peak of the methyl symmetric deformation vibration, near  $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$ , which did not appear on the samples aging with other gases for 50 days. It was shown that nitrogen dioxide had the most serious damage to silk fabrics. After aging with all pollutant gases, the absorption peaks of -Gly-Ala- and -Gly-Gly-peptide chains (primary structure) at  $975$  and  $999\ \text{cm}^{-1}$  were all reduced in varying degrees, but the effect of the alkaline gas ammonia on the peptide chains was more obvious than that of other acidic gases. The deconvolution of the amide III band ( $1\ 330\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ) and Gaussian fitting results showed that the samples aging with ammonia for 50 days had only slight changes in the amorphous region with slight content changes of  $\alpha$ -helix, random coil and  $\beta$ -sheet, and the secondary structures of silk protein did not change much. In comparison with ammonia, acid gases had a significant influence on the secondary structures of silk protein. The relative content of  $\beta$ -sheet was greatly reduced with that of random coils increasing significantly, and the crystalline region was damaged seriously. Among the four gases, nitrogen dioxide has the most significant effect on secondary structures of silk fabrics. The relative content of  $\beta$ -sheets decreased from 30.36% to 18.12% after 30 hours' aging, which reduced about 40%. The nitrogen dioxide had the most serious damage to the strength of silk fabrics. With the declining of the  $\beta$ -sheet, the mechanical strength of the material decreased. The ratios of infrared absorption peaks at different wavenumbers  $A_{1\ 700/1\ 640}$  and  $A_{1\ 620/1\ 514}$  were used to judge the aging modes. Oxidation reaction occurred mainly to the samples aging with nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and ammonia. Both oxidation and hydrolysis reaction happened to the samples aging with acetic acid. With the increase of aging time, the ratio of  $A_{1\ 620/1\ 514}$  of the samples aged with nitrogen dioxide increased most among the four gases and the oxidation was the most severe. It was inferred that it was related to the strong oxidizing property of nitrogen dioxide, also associated with the significant methyl symmetry vibration occurring of the silk fabric aging with nitrogen dioxide. It is suggested that the concentration of nitrogen dioxide gas should be strictly monitored and controlled in museums. This study provides a scientific basis for formulating a reasonable storage environment for silk cultural relics, and is of great significance to the protection of silk cultural relics.

**Keywords** FTIR; Silk; Gas pollutant; Structure; Aging

(Received Apr. 29, 2018; accepted Oct. 12, 2018)