

## 清末传世纺织品的材质鉴别和所用染料的微量分析

刘姣姣<sup>1,2</sup>, 林兴焕<sup>1</sup>, 梁惠娥<sup>1\*</sup>, 许长海<sup>1</sup>

1. 江南大学纺织服装学院, 江苏 无锡 214122

2. 无锡职业技术学院艺术设计研究中心, 江苏 无锡 214121

**摘要** 从早期纺织品保护的视角出发, 通过对这一行业国内外大量文献资料梳理分析, 对比了织物的常规系统分析方法, 结合现代的科学方法, 对早期纺织品的面料种类、所用染料种类以及染色工艺进行测定分析。面对目前服饰博物馆清末传世朱红女袄保藏面临的严峻考验, 运用傅里叶变换红外光谱仪鉴定该纺织品的材质, 以萃取法提取纺织品上的染料, 用反射分光光度计对提取前后的纺织品进行表面颜色分析, 并用高压液相色谱和质谱对色素进行结构分析, 尝试确定分析早期纺织品上染料的结构成分和上染方式。将现代分析技术(液质联用)和理念(色度学)融入传统研究中, 使用客观科学技术获取更多有效数据和信息, 佐证以主观目鉴方法得出的结论, 弥补这一研究领域的空白, 使对于传统服饰的研究更具深度。与传统的纺织品鉴别方法横向比较, 现代的科学方法获得的相关信息更加详尽可靠。有利于根据不同染料特性和不同纤维种类特性提出具有针对性的保藏措施, 对博物馆馆藏纺织品的保护和保存具有重要的意义。采用傅里叶变换红外仪对样品面料进行简单分析, 通过不同的特殊特征峰确定了样品为蚕丝面料。该研究建立了一种普遍适用的染料提取方法, 采用丙酮、乙腈、吡啶:水(1:1)、N,N-二甲基甲酰胺、0.1%乙二胺四乙酸水溶液/N,N-二甲基甲酰胺(1:1)、甲醇六种不同的溶剂提取样品上的染料, 采用反射分光光度计对样品表面剥色前后的颜色进行色度测量分析。结果表明, 吡啶的水溶液对染料具有最佳的提取效果; 发现提取染料时加入少量乙二胺四乙酸, 会提高剥色效率, 即染色方式可能是媒染法, 因为乙二胺四乙酸可以破坏染料和媒染金属离子间的络合作用。从染料提取前后织物的颜色变化可以推断样品的颜色可能是由染料拼色得到, 利用液质联用技术(LC-MS)对提取的染料进行检测, 根据染料上染方式和分子量推测分析, 纺织品上染料可能含有小檗碱。经过标准小檗碱染料进行验证, 进一步证明了染色纺织品上其中一种染料为小檗碱。

**关键词** 染料; 色度; 剥离; 无损; 拼色

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0612-06

### 引言

近年来伴随着以保护纺织类非物质文化遗产的博物馆逐渐兴建起来, 越来越多的博物馆成立纺织品文物保护中心, 运用先进的科学仪器研究古代纺织技术, 为制定相应的预防性保护措施提供科学依据。纺织品染料的分析鉴定是纺织品文物保护研究工作中的重要部分, 有助于文物保护人员根据染料情况建立针对合适的保藏纺织品颜色的方法。

江南大学民间服饰传习馆藏品多为近代传世纺织品, 不及出土纺织品文物的悠久历史, 这些纺织品仅有一百多年的历史, 但是保存状态也面临着严峻的环境因素的影响, 由于

江南梅雨季节雨水多, 潮湿、光照、虫害等问题导致纺织品染料发生严重的褪色变色问题, 因此不能忽视近代人们生活关系中最为密切、既有技术又有艺术价值的纺织品, 亟待展开针对纺织品颜色保护方面的研究工作<sup>[1]</sup>。

20世纪70年代以后国内纺织品文物大量出土, 文物保护研究机构展开了古代纺织品染料鉴别的研究。最早是马王堆出土织物的薄层色谱(TLC)染色测试, 后来陈元生等<sup>[2]</sup>对山普拉墓群出土的毛织品上蓝色染料进行分析。有研究利用薄层色谱(TLC)和拉曼光谱(Raman)方法确定了唐代丝织品上的蓝色染料为靛蓝染料。光谱分析技术的无损分析在植物染料的鉴别中逐渐应用, 刘剑等<sup>[3]</sup>应用微型光纤光谱技术无损检测评估了七种植物染料的光照色牢度。1999年 Petra、

收稿日期: 2018-05-18, 修订日期: 2018-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276106), 国家社会科学基金重点项目(15AG004)资助

作者简介: 刘姣姣, 女, 1985年生, 江南大学纺织服装学院博士研究生 e-mail: jojoliu261@sina.com

\* 通讯联系人 e-mail: lianghe@jiangnan.edu.cn

Novotna 等验证了 HPLC 是鉴定文物纺织品染料的定性和定量分析的可靠手段,国内研究机构开始应用并走向多种检测技术联用。何秋菊<sup>[4]</sup>利用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、显微共焦拉曼光谱技术(Micro-Raman)、高效液相色谱(HPLC)和薄层色谱(TLC)为主要分析手段对古代丝织品蓝色天然染料进行种类鉴别;刘剑<sup>[5]</sup>利用高效液相色谱联质谱检测器(HPLC-MS)对比古代染料和现代染料的荷质比,鉴别了 1895 年参加世界博览会的 45 件纺织品的染料成分。针对古代文物成分未知情况下的染料提取,韩婧等<sup>[6]</sup>模拟古代丝织品植物染色给本研究提供了参考。

本工作将微小纺织样品提取技术与色素痕量分析技术用于近代纺织品未知染料的分析,选取了江南大学民间传习馆内一件具有代表性的清末传世朱红女袄作为实验样本,如图 1 所示,由于长时间叠压于仓库内,衣服已经褪色,前襟多处部位发黄,后身有些部位颜色加深。如果能利用适当的方法提取纺织品上的染料进行分析,研究结果将对馆藏纺织品颜色信息的保存,为制定预防性保护措施提供一定依据。首先运用傅里叶变换红外光谱仪鉴定样品的材质,以萃取法提取纺织品上的色素,并用高效液相色谱和质谱对色素进行结构分析,尝试确定样品上染料的结构成分。



图 1 清末传世朱红女袄

Fig. 1 A female scarlet coat handed down from ancient

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

材料:吡啶、无水甲醇、丙酮、乙腈、DMF、EDTA,规格均为分析纯 AR,购自国药集团化学试剂有限公司;小檗碱,购自上海将来实业股份有限公司;织物样品均来自清末传世朱红女袄破损部位,重量均为 5 mg。

实验仪器:反射分光光度计 Datacolor650,美国 Datacolor 公司;离心机 TDZ5B-WS,上海卢湘仪;磁力搅拌加热仪 ZNCL-T 上海勒顿有限公司;傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet iS10,美国赛默飞世尔;紫外可见吸光度仪 UV-2600,日本岛津公司;液质联用仪(LC-MS)MALDI SYNAPT Q-TOF MS,美国 WATERS 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 颜色测量

采用 Datacolor 反射分光光度计(美国 Datacolor 公司)测量清末传世朱红女袄的面料颜色,部位包括样品表面保存相对较好的红色部位。测色条件为:孔径 XUSAV, D65 光源,10°视场。每个测试扫描 4 次取平均值。

#### 1.2.2 面料鉴定方法

采用 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪测试清末女袄面料的红外光谱,鉴定纤维的类别。

#### 1.2.3 染料提取

将样品放入盛有大量去离子水的烧杯中,在 50 °C 的水浴锅中恒温磁力搅拌 30 min,清洗完成后的样品自然晾干。

选用六种试剂分别为丙酮、乙腈、吡啶:水(1:1)、DMF、0.1%EDTA 水溶液/DMF(1:1)、甲醇对样品进行剥色实验。具体方法:将样品放入试管中,分别加入 5 mL 以上六种溶剂,在温度为 100 °C 的水浴下恒温加热 30 min,随时补充蒸发掉的溶剂。离心分离,取上层清液,将提取后的织物用去离子水清洗,自然晾干。

#### 1.2.4 染料的分析方法

使用液质联用仪对提取的染料和标准染料进行分析。

测试条件:Waters Acquity UPLC PDA 检测器,检测波长 200~700 nm,色谱柱:BEH C18 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm);流动相为 5%乙腈(A)和 95% 0.1%甲酸(B);选用电喷雾正离子(ESI+)模式进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 织物纤维分析

图 2 所示为面料的红外光谱图。从图中可以看出,位于 3 277, 3 078, 1 620, 1 515, 1 230 和 1 065  $\text{cm}^{-1}$  处出现不同强度的谱带,其中 3 277  $\text{cm}^{-1}$  产生谱带的原因是 N—H 伸缩振动,1 620  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O 伸缩振动产生了谱带。由此可以初步判断这种纤维属于蛋白质纤维<sup>[7]</sup>。从红外光谱图对指纹区进行分析,1 515 和 1 230  $\text{cm}^{-1}$  是特征酰胺吸收谱带,分别归属于酰胺 II、酰胺 III。这符合蚕丝的标准红外谱图中的特征酰胺吸收谱带<sup>[8]</sup>,可确定面料为蚕丝。

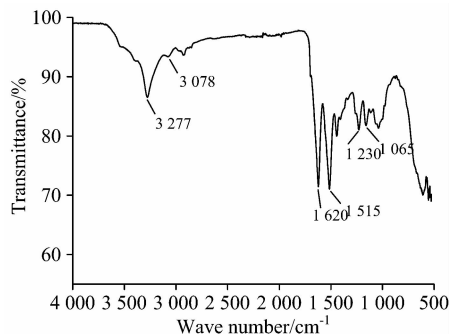


图 2 清末传世朱红女袄红色面料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of a female scarlet coat in the late Qing dynasty

### 2.2 染料提取及织物颜色变化

所选用的织物样品均来自样品上破损部位颜色接近的红色区域,做到不破坏早期纺织品的完整性,尽量消除色泽差异大而引起的误差。根据表 1 和图 3 发现,使用丙酮和乙腈对染料的提取效果不好,染料提取前后织物的色差变化都在 4 以内。当利用体积比为 1:1 吡啶水溶液提取染料时,发现织物色差达到了 45.73,这种色差变化主要是由于织物经过

染料提取后红色度值(CIE a)的降低造成的,而其黄色度值(CIE b)无明显变化;此外,染料提取后的织物为黄色,其原因可能为残留的黄色染料或者蚕丝老化泛黄导致<sup>[9]</sup>。

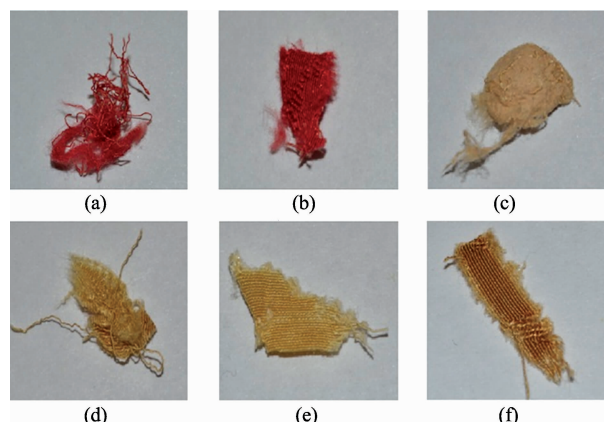


图 3 各染料提取前后织物表现颜色的变化

(a): 丙酮; (b): 乙腈; (c): 吡啶/水(1/1);  
(d): DMF; (e): 0.1%EDTA/DMF; (f): 甲醇

Fig. 3 Apparent color of the red silk fabric before and after extracting dyes

(a): Acetone; (b): Acetonitrile; (c): Pyridine/water (1/1);  
(d): DMF; (e): 0.1%EDTA/DMF; (f): Methanol

使用 DMF, 0.1%EDTA 的 DMF 溶液(体积比 1:1)和甲醇对织物上的染料进行提取,得到相类似的结果。与单独使用 DMF 相比,使用 0.1%EDTA 的 DMF 溶液对织物上的染料提取效果要好一些,因此推测织物染色时可能使用了媒染剂;染料提取时加入 EDTA 可以破坏染料和媒染金属离子间的络合作用,从而提高剥色效果<sup>[10]</sup>。从染料提取前后织物的颜色变化可以推测样品红色的颜色可能是由染料拼色得到。

表 1 染料提取前后织物的三刺激值及总色差值

Table 1 Strimulus values and total color difference value of the red silk fabric before and after extracting

样品	CIE L	CIE a	CIE b	$\Delta E$
红色织物	42.75	41.17	23.54	
经丙酮提取后的织物	44.17	38.94	22.93	2.71
经乙腈提取后的织物	46.05	39.50	24.28	3.77
经吡啶水溶液提取后的织物	72.37	6.32	23.31	45.73
经 DMF 提取后的织物	63.35	8.11	31.41	39.74
经 0.1%EDTA/DMF 提取后的织物	66.76	5.49	30.41	43.56
经甲醇提取后的织物	52.35	11.85	29.85	31.49

样品除了主体红色区域外,还有少许黄色斑点区域(图 1),这些黄色斑点是由于织物在储藏过程中红色染料退化而成。使用吡啶水溶液对织物黄色斑点区域的染料进行提取,样品表现颜色的变化如图 4 和表 2 所示。与表 1 中红色织物相比,经吡啶水溶液提取后,黄色斑点区域的织物虽然红色

度值相差不大,但亮度值明显偏低,而且黄色度值更高,这说明织物在储藏过程中除了红色染料发生了退化外,蚕丝纤维也因老化而发生较为严重的黄变。经吡啶水溶液提取后,织物的红色度值和黄色度值均有所降低,这说明织物上残留的红和黄色染料被提取下来。

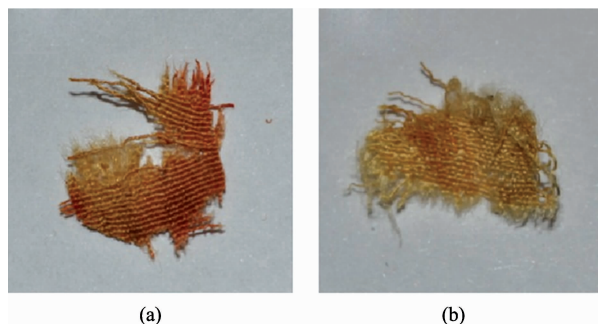


图 4 染料提取前后黄色斑点区域的织物表现颜色变化

(a): 剥离前红面料发黄部位; (b): 吡啶/水(1/1)剥离后织物

Fig. 4 Apparent color of the yellowish silk fabric before and after extracting dyes

(a): The yellow part of the red fabric before peeling;  
(b): The fabric that is removed by pyridine/water (1/1)

表 2 黄色斑点区域的织物样品在染料提取三刺激值及总色差值

Table 2 Strimulus values and total color difference value of the yellowish silk fabric before and after extracting dyes

样品	CIE L	CIE a	CIE b	$\Delta E$
黄色斑点区域的织物	53.49	11.72	33.03	
经吡啶水溶液提取后的织物	62.18	5.58	31.60	10.74

### 2.3 提取染料分析

以吡啶水溶液分别对样品红色区域及黄色斑点区域进行染料提取,用液质联用仪分析所提取的染料,提取染料的色谱图如图 5 和图 6 所示。样品红色区域的提取染料分别在保留时间主要为 2.81 和 3.32 min 时出现色谱峰,这意味着织物上含有多种染料成分;而织物黄色斑点区提取的染料则在保留时间主要为 0.76, 2.42 和 2.82 min 处出现色谱峰,这说明织物在储藏过程中可能部分染料因退化降解而流失了。对比图 5、图 6 两个色谱图,可以发现二者均在保留时间约 2.8 min 时出现色谱峰,初步推测二者为同一染料分子所致。

对图 5 中保留时间为 2.81 min 的染料进行质谱分析,如图 7 所示,发现染料分子的荷质比为 336.1。根据《齐民要术》对黄檗的栽培和印染用途的记述,黄檗树的根皮和茎皮含小檗碱,经过煎煮以后可以直接染丝帛,是布料染色的一个重要组成部分。小檗碱为黄色针状结晶,溶于热水和醇,水溶液呈黄绿色荧光,能直接与丝、毛染色<sup>[11]</sup>。小檗碱与降解后染料分子的化学结构式分别如图 8(a)和(b)所示,其理论荷质比为 336。因此推测,图 5 中保留时间为 2.81 min 时的染料可能为小檗碱。

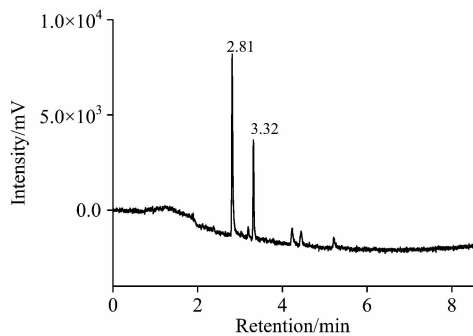


图 5 丝织物红色区域提取染料的色谱图  
Fig. 5 Liquid chromatogram of the dyes extracted from the red silk fabric

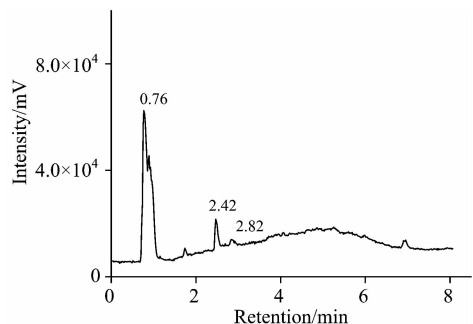


图 6 丝织物黄色斑点区域提取染料的色谱图  
Fig. 6 Liquid chromatogram of the dyes extracted from the yellowish silk fabric

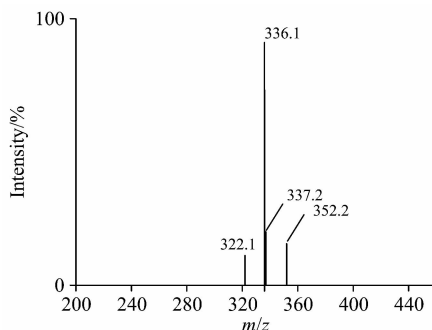


图 7 丝织物红色区域提取染料在保留时间为 2.83 min 时的质谱图  
Fig. 7 Mass spectrum of the dyes extracted from the red silk fabric at the retention time of 2.81 min

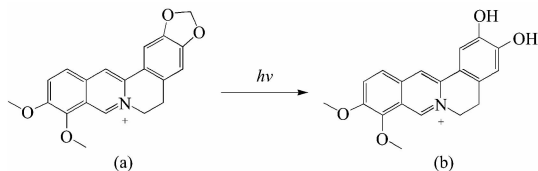


图 8 (a)小檗碱染料和(b)降解后染料的结构式  
Fig. 8 Chemical structure of (a) berberine and (b) berberine degradation products

对图 6 中保留时间为 2.42 min 的染料进行质谱分析,如图 9 所示,发现染料分子的荷质比为 324.1。初步推测,该染料极可能为小檗碱退化的产物<sup>[12]</sup>,其结构如图 8(b)所示。织物上的黄色斑点区域实际上是红色丝织物的染料在保存过程中退化降解而致,这解释了织物黄色斑点区的提取染料中发现小檗碱及其衍生物是合理的。

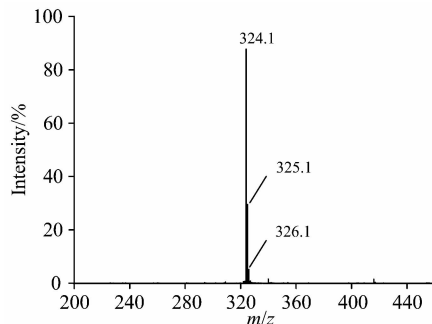


图 9 织物黄色斑点区域的提取染料保留时间为 2.42 min 的质谱图  
Fig. 9 Mass spectrum of the dyes extracted from the yellowish silk fabric at the retention time of 2.42 min

### 2.4 小檗碱标准染料的验证

将小檗碱标准染料进行液质联用分析,提取染料的质谱图如图 10 所示。由图可以看出小檗碱的荷质比为 336,其质谱图与所提取的染料的质谱相符合,这说明在织物上所提取的一种染料就是小檗碱染料。

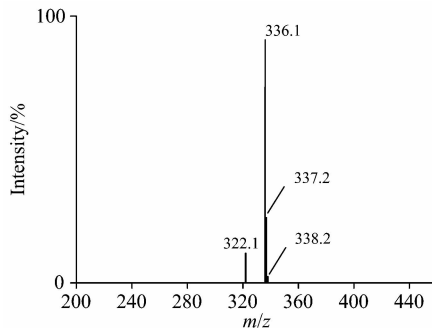


图 10 小檗碱染料的质谱图  
Fig. 10 Mass spectrum of the berberine

## 3 结 论

(1)采用傅里叶变换红外仪直接测试清末传世朱红女袄的面料为蚕丝绸。

(2)利用六种不同的溶剂对纤维染料进行提取,并通过颜色测量对染料提取后的织物进行分析,发现吡啶水溶液具有最佳的染料提取效果。

(3)使用液质联用技术对提取染料进行分析发现,其丝织物的颜色为多种染料拼色得到。对提取染液分析,主要染料可能含有黄色染料小檗碱;经过对小檗碱染料进行验证分析,进一步证明了小檗碱是织物染色所用染料之一。

(4)本研究表明,采用科学方法对传世纺织品颜色和染

料分析检测的同时保持其完整性是可行的,对纺织品文物保护过程中色彩信息的揭示与保存,如何尽可能实现保存颜色信息和保藏染料的双赢。为以后获取近代传世纺织品的颜色

信息构建了一种方法,确定染料种类对更好地了解传统染色工艺提供了科学的方法,并有针对性地采取预防性保护措施具有非常重要的意义。

## References

- [ 1 ] ZHAO Feng(赵 丰). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2008, 20(12): 27.
- [ 2 ] CHEN Yuan-sheng, XIE Yu-lin, XIONG Ying-fei, et al(陈元生, 解玉林, 熊樱菲, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2000, 12(1): 15.
- [ 3 ] LIU Jian, CHEN Ke, ZHOU Yang, et al(刘 剑, 陈 克, 周 旸, 等). *Journal of Textile Research(纺织学报)*, 2014, 35(6): 85.
- [ 4 ] HE Qiu-ju(何秋菊). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2012, 24(8): 59.
- [ 5 ] Liu Jian, Zhou Yang, Zhao Feng, et al. *Journal of Coloration Technology*, 2016, 132(1): 177.
- [ 6 ] HAN Jing, ZHANG Xiao-mei(韩 婧, 张晓梅). *Journal of Coloration Technology(文物保护与考古科学)*, 2012, 24(1): 5.
- [ 7 ] Ohgo K, Zhao C H, Kobayashi M, et al. *Polymer*, 2003, 44(3): 841.
- [ 8 ] Wang S D, Zhang Y Z. *Fiber. Polymer*, 2014, 15(6): 1129.
- [ 9 ] Singh S, Srivastava V C, Mall I D. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(29): 15229.
- [ 10 ] Rather L J, Shahid-ul-Islam Azam M, Shabbir M, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(45): 39080.
- [ 11 ] Monier M, Ayad D M, Sarhan A A. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1): 348.
- [ 12 ] Lalevee J, Dumur F, Tehfe M A, et al. *Polymer*, 2012, 53(22): 4947.

## Material Identification of the Late Qing Dynasty Textile and Microanalysis of Dye Used in Textile

LIU Jiao-jiao<sup>1,2</sup>, LIN Xing-huan<sup>1</sup>, LIANG Hui-e<sup>1\*</sup>, XU Chang-hai<sup>1</sup>

1. Jiangnan University, School of Textiles and Clothing, Wuxi 214122, China

2. Wuxi Institute of Technology, Arts & Design Research Center, Wuxi 214121, China

**Abstract** From the perspective of early textiles protection, this article analyzes a large number of domestic and foreign literature materials in this field. By comparing the conventional system analysis methods of fabrics and combining with modern scientific and technological methods, the types of fiber, types of dyes and dyeing processes of traditional costumes were measured and analyzed. Faced with the severe situation of the preservation of dyeing textiles of the costume museum in the late Qing Dynasty. In this study, FT-IR was used to identify the material of garments, and the dyes on textiles were extracted by extraction method. The Lab values of color of the textile surface before and after extraction were analyzed by a reflection spectrophotometer. The structure of dyes was analyzed by high-pressure liquid chromatography and mass spectrometry (LC-MS) to determine the structural components of dyes. To further study traditional costumes, we integrated modern analysis techniques (LC-MS) and concepts (Lab system) into traditional research, used objective science and technology to obtain more effective data and information and then support the conclusions obtained by subjective observation methods, which makes up for the gaps in this research field. Compared with traditional methods of textile identification, the relevant information obtained by modern scientific and technological methods is more detailed and reliable. It is advantageous to provide targeted preservation measures according to the characteristics of different dyes and different fibers, which is of great significance to the protection and preservation of the museum's collection textiles. Aiming at the special needs of dyeing textiles in the late Qing Dynasty, it is necessary to carry out targeted preservation measures according to different dyestuff characteristics. In order to identify the dyes on a female red coat which may be produced in the late Qing Dynasty, the textile material was analyzed by FT-IR spectroscopy. The results indicated that it was silkworm silk fabrics. A method for extracting dyes from fabrics was established. Acetone, acetonitrile, pyridine/water (1/1, W/W), N,N-dimethylformamide (DMF), 0.1% ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)/DMF (1/1, W/W) and methanol were used to extract the dye from the sample and using the reflection spectrophotometer to compare the color measurement of the color of the textile surface and the color after peeling. In addition, it was found that adding a small amount of EDTA when extracting the dye would increase the stripping efficiency, so the dyeing method might be a mordant method, and EDTA might destroy the complexation between the dye and the mordant metal ion. The color appearance of the textile was measured by using a

spectrophotometer, and the extracted dyes were analyzed by LC-MS technology. It was found that the water solution of pyridine had the best extraction effect for the dye. The results of LC-MS analysis indicated that the coat's red color could be mainly matched by many dyes, and the main one of the dyes might be berberine (yellow) according to the way of dyeing onto the fabric and the same molecular weight. After verification by standard berberine dyes, it was proved that one of the dyes was berberine.

**Keywords** Dye; Chroma; Stripping; Condition; Color matching

(Received May 18, 2018; accepted Oct. 29, 2018)

\* Corresponding author