

拉曼光谱和色差法在丝质文物色彩损伤评估中的比较

谭慧姣, 党睿*

天津大学建筑学院, 天津市建筑物理环境与生态技术重点实验室, 天津 300072

摘要 丝质文物是博物馆内的重要藏品之一, 具有极高的文化、艺术、历史价值。作为一种性质不稳定的蛋白质有机构成材料, 丝质文物极易受到光学辐射而发生泛黄等色彩损伤, 尤其是在 Light Emitting Diode (LED) 得到广泛应用的博物馆光环境中。如何针对馆藏丝质文物色彩损伤进行科学评估是本研究要解决的主要问题。色差评估法是分析博物馆照明对文物色彩损伤的有效手段, 但是存在相应的局限性, 无法对色彩损伤的诱导期进行评估。由于文物发生色彩损伤的根本原因在于材料内部分子结构发生光化学反应, 理论上说, 从微观分子层面研究的拉曼光谱法能够更加科学地评估丝质文物色彩损伤。本研究将拉曼光谱引入博物馆照明领域, 对比色差评估结果验证拉曼光谱色彩损伤评估的可行性和科学性。通过构成四基色 LED 的 450, 510, 583 和 650 nm 四种窄带光对丝质样品开展长周期照射实验, 分别以 CIE L* a* b* 色差和拉曼光谱作为评估指标, 计算得到基于两种评估方法的不同窄带光对丝质文物的色彩相对损伤系数, 分别为 450 nm : 510 nm : 583 nm : 650 nm = 1.00 : 0.63 : 0.48 : 0.32 和 450 nm : 510 nm : 583 nm : 650 nm = 1.00 : 0.69 : 0.47 : 0.27。结果一方面表明, 两种方法得到的四种窄带光对丝质文物的色彩损伤趋势是一致的, 即 450 nm > 510 nm > 583 nm > 650 nm, 波长越短对丝质文物的色彩损伤程度越大, 说明拉曼光谱是一种能够量化评估丝质文物色彩损伤的可行方法; 另一方面表明, 基于拉曼参数计算的色彩相对损伤系数的比例差异更大。丝质样品的老化过程中存在诱导期。色差法难以分析丝质样品诱导期的色彩变化, 而拉曼光谱分析则可灵敏地检测出相应的分子结构变化, 包括诱导期。因此, 拉曼光谱法能够对丝质文物的色彩损伤进行更加科学地评估。同时, 研究得到的构成 LED 光谱的四种窄带光对丝质文物色彩相对损伤系数, 可以为这类光源在丝质文物照明中的损伤度评估和博物馆准入评估提供依据。

关键词 博物馆照明; Light Emitting Diode; 丝质文物; 色彩损伤; 色差; 拉曼光谱

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2474-06

引言

在博物馆环境中, 展陈照明是导致文物受损的重要原因。为更好地保护文物, 国际照明委员会根据材料的光敏感特性将文物分为四级, 其中丝质文物属于最高敏感级。丝质文物属于性质不稳定的天然有机材料, 在吸收光源光谱能量后极易发生光化学反应, 导致材料外在呈现出褪色、变色、泛黄等色彩损伤形式。

光源作为文物光化学反应的能量来源, 是进行照明保护研究的基础。通过对多座博物馆的调研发现, Light Emitting Diode (LED) 目前已逐渐取代卤钨灯和金卤灯等传统光源, 在展陈照明中得到广泛应用。目前, 能够满足丝质文物照明

要求的 LED 主要为四基色 LED, 红色、琥珀色、绿色、蓝色是构成其光谱的主要波段。这类 LED 的光谱构成灵活, 光谱中四个波段的比例差异巨大, 而被照文物往往由于自身性质对不同光谱的吸收反射特性各异。因此, 不同光谱构成的光源对丝质文物造成的色彩损伤程度存在巨大差异。因此, 得到上述四个主要窄带光对丝质文物的色彩损伤系数, 明确相应的损伤规律, 是对不同四基色 LED 进行丝质文物色彩损伤评估以及丝质文物照明准入判定的理论依据。

色彩损伤评估参数的选取和分析, 是进行照明保护的关键。色差作为一种成熟的色度学指标, 在色彩损伤评估中被广泛采用。通过检测文物在被照前后的色坐标并利用公式计算色差值, 来实现对色彩变化的定量评估^[1]。但色差评估法不能对文物已发生色彩损伤但尚未出现色坐标变化的情况,

收稿日期: 2020-08-16, 修订日期: 2020-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(52078331)和天津市杰出青年基金项目(20JJCJC00200)资助

作者简介: 谭慧姣, 女, 1996年生, 天津大学建筑学院博士研究生 e-mail: jiaovver@163.com

* 通讯作者 e-mail: dr_tju@163.com

即色彩损伤的诱导期, 进行评估。由于文物发生色彩损伤的根本原因在于材料内部决定颜色的微观分子结构因吸收光源光子能量而发生变化或分解, 即发生光化学反应。因此, 在微观层面研究照明对材料内部分子结构的损伤规律, 是进行文物色彩损伤评估的科学方法。分析化学领域中的拉曼光谱是一种研究材料分子结构特征的有效手段^[2]。如同人的指纹, 每种材料都有其匹配的拉曼光谱特征峰, 而不同特征峰对应材料的特定分子结构。拉曼峰强度与材料浓度之间存在线性关系^[3]。当材料由于外界刺激而发生分子结构改变时, 其对应的特征峰也会发生相应变化, 这也是利用拉曼峰强度来监测丝质文物受损过程的依据。目前研究表明, 拉曼光谱适用于表征丝质文物的成分和降解产物^[4]。由此可见, 选取决定丝质文物颜色的微观分子所对应的拉曼特征峰, 计

算其特征峰峰强在照明前后的变化来表征照明前后的微观分子结构变化, 从而从微观分子层面评估照明前后丝质文物的色彩损伤。理论上说, 相比于色差评估法, 拉曼光谱法能够更加科学地评估照明对丝质文物造成的色彩损伤。目前, 很少有研究基于色差法和拉曼光谱的对比分析, 探讨拉曼光谱作为丝质文物色彩损伤评估方法的适用性。

通过四种峰值波长的窄带光, 对丝质样品开展长周期照射实验。分别以色差和拉曼光谱作为评估指标, 计算得到基于两种评估方法的色彩损伤相对系数。对比研究, 一方面验证拉曼光谱法在色彩损伤评估中的实际适用性, 另一方面得到不同窄带光对丝质文物色彩变化的损伤规律和损伤系数, 可用于进一步实现四基色 LED 的博物馆准入评估。技术路线如图 1 所示。

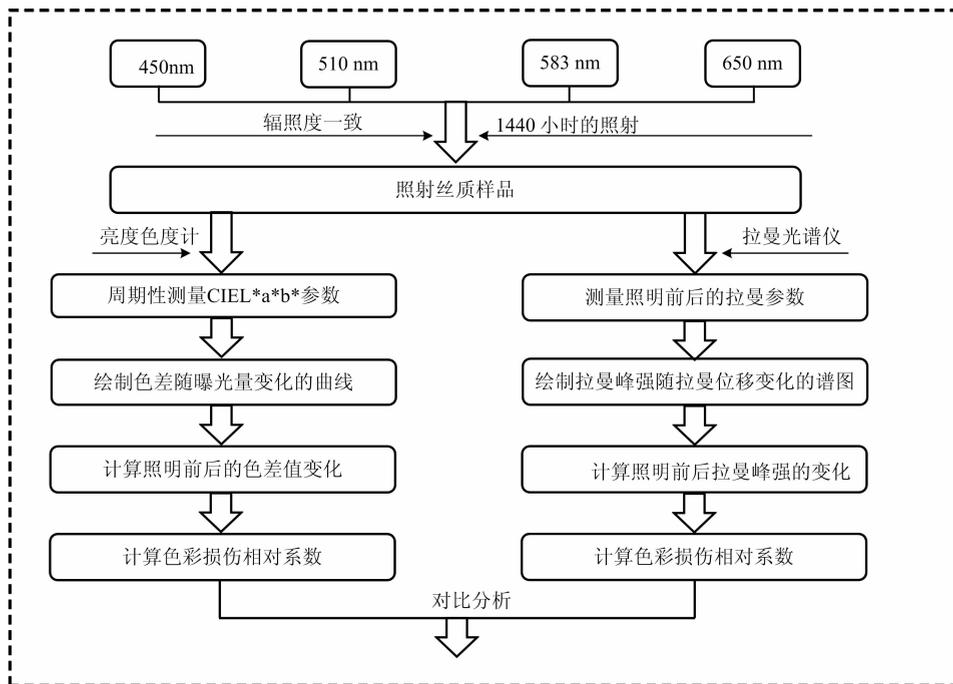


图 1 技术路线

Fig. 1 The technical protocol

1 实验部分

1.1 仪器及参数

以可见光谱中红色(650 nm)、琥珀色(583 nm)、绿色(510 nm)和蓝色(450 nm)四个不同峰值波长的窄带光作为实验光源。以 LUMILEDS 公司的 LUXEON C 彩色线产品为光源芯片, 由 ROLEDs 公司包装加工成光源。使用分光光度计(Photo Research PR 670), 测量四个窄带光的相对光谱功率分布, 如图 2 所示, 其中纵坐标中的相对 $E(\lambda)$ 表示由峰值波长辐照度归一化的辐照度。照明损伤程度取决于辐照总量。因此, 为了比较不同峰值波长的窄带光对丝质样品的照明损伤, 通过调节光源的功率控制每组样品表面所接收的辐射能量相等, 即 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ($1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$)。照射期间, 随色

彩测量定期检查四盏单色窄带灯的稳定性。结果表明, 样品表面的辐照度可以保持在 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ($1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$)。

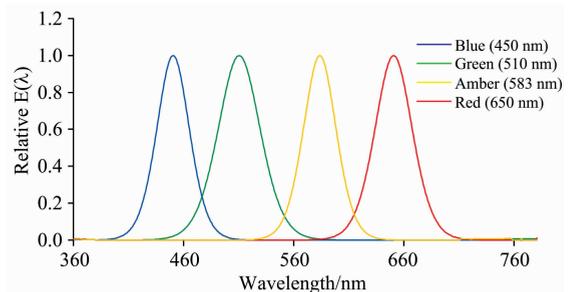


图 2 四种窄带光的归一化相对光谱功率分布

Fig. 2 The normalized spectral power distributions (SPDs) of the four narrow-band lights

1.2 样品

为更好地模拟博物馆内丝质文物的老化过程, 实验中 3 cm×3 cm 大小的丝质文物来源于中国国家博物馆的古代丝质文物碎片, 如图 3 所示。共 4 组丝质样品, 对每组样品分别采集 CIEL* a* b* 和拉曼光谱参数。

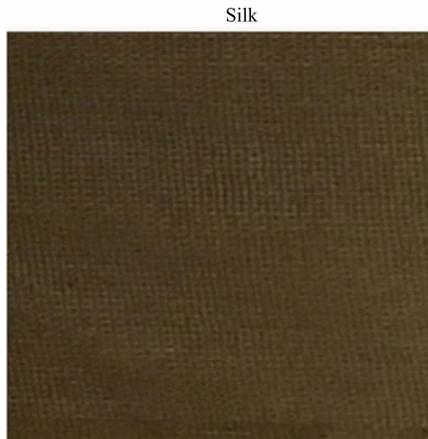


图 3 丝质样品

Fig. 3 The silk sample

1.3 方法

照射实验在地下全暗光学实验室进行。图 4 为照射实验专用实验箱示意图。该实验箱的微环境参数可控, 箱内在 $T_{\text{air}} = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 和 $\text{RH} = 50\% \pm 5\%$ 时保持稳定, 满足博物馆照明设计的相关标准要求^[5]。实验箱被不透明的隔板分成四个空间, 每个空间内都安装了不同峰值波长的窄带光, 对四个相同的丝质样品进行垂直照射。为了保证丝质样品表面接收到的辐照度相同, 将样品放置在以恒定速度旋转的转台上。

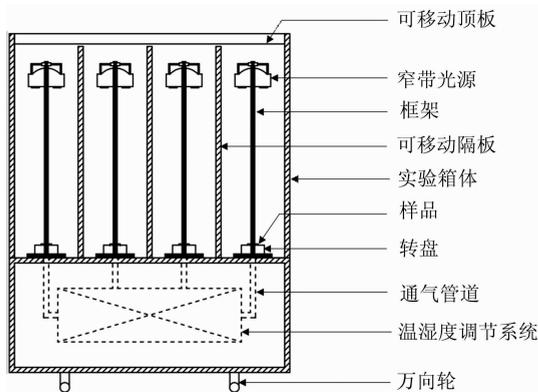


图 4 照射实验专用实验箱示意图

Fig. 4 The schematic of experimental box

1.4 评估参数

1.4.1 色彩参数测试

为了更好地模拟博物馆的光环境, 每天照射 12 h, 共计照射 1 440 h, 总曝光量为 $1\ 440\ \text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-2}$ ($5.04 \times 10^6\ \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)。其中, 每 240 h 进行色彩测量, 加上照射前共计 7 次色彩测量。用 Topcon-BM-5 亮度比色计测量样品的 CIE L*

a* b* 色度坐标, 其精度为 $\pm 3\%$, 镜头角度设置为 2° 。根据公式 1 计算颜色变化。

$$\Delta E_n = \sqrt{(L_n^* - L_0^*)^2 + (a_n^* - a_0^*)^2 + (b_n^* - b_0^*)^2} \quad (1 \leq n \leq 6) \quad (1)$$

其中, ΔE_n 代表色差, n 代表测试周期, L_0^* , a_0^* , b_0^* 表示照射前测试的 CIE L* a* b* 参数, L_n^* , a_n^* , b_n^* 表示第 n 个照射周期测试的 CIE L* a* b* 参数。结合每个周期计算得到的色差值, 绘制随曝光量变化的色差变化曲线, 得到不同窄带光对丝质样品的色彩损伤规律。同时, 基于最后一个周期得到的色差值, 即不同窄带光对丝质样品照射前后的色差值 ΔE_6 , 计算不同窄带光对丝质样品的色彩损伤系数。

1.4.2 拉曼光谱测试^[6]

利用显微共聚焦拉曼光谱仪 (Thermo Scientific DXR) 在 $500 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内采集了照射前后丝质样品的拉曼光谱。采用 785 nm 半导体激光器作为光源, 光谱分辨率设置为 $1\ \text{cm}^{-1}$ 。样品表面的激光功率约为 1 mW, 在 10 s 的曝光时间内获得光谱。

分析过程如下: 在进行照射实验前后, 使用拉曼光谱仪测试得到样品的拉曼频移和拉曼强度, 并绘制拉曼强度随拉曼频移变化的拉曼谱图。将光谱导入 Origin Pro 9.0 软件中, 进行数据预处理, 包括基线校正和平滑操作。同时, 选取样品中决定颜色变化的分子结构及其对应的拉曼特征峰 I, 并计算丝质样品在四种窄带光照射前后的特征拉曼峰强差值 ΔI 。其中, ΔI 越小, 则样品的色彩损伤程度越低。基于不同窄带光对样品照射前后特征拉曼峰强差值 ΔI , 计算得到不同窄带光对丝质样品的色彩损伤系数。

2 结果与讨论

2.1 色差分析

基于色差计算式(1), 计算丝质样品在窄带光照射下, 各个周期相对于初始状态的色差值 ΔE 。以曝光量为横坐标, 以色差值为纵坐标, 绘制丝质样品色差值随曝光量变化的曲线, 如图 5 所示。

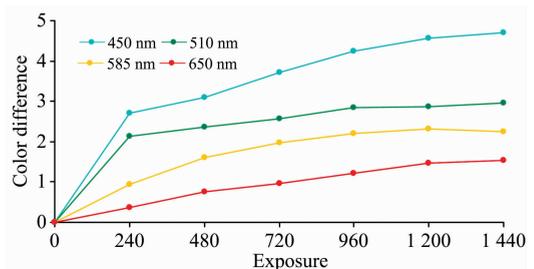


图 5 在窄带光 450, 510, 585 和 650 nm 照射下丝质样品色差随曝光量的变化曲线

Fig. 5 The curves of color difference varying with exposure under the illumination of 450, 510, 585 and 650 nm narrow-band lights

观察图 5 的色差变化曲线可以发现, 在不同窄带光照射下, 丝质样品的色彩变化呈现出先快后慢并逐渐趋缓的变化

趋势, 随曝光量的不断增加而趋于稳定。因此, 根据照射前后丝质样品的色差值 ΔE_6 , 计算不同窄带光对丝质样品的色彩损伤值。现定义丝质样品在 450 nm 窄带光照射下的色彩损伤值 4.70 为 1.00, 按此系数对各窄带光的色彩损伤结果进行折算, 可得到四种窄带光对丝质样品的相对损伤系数为 450 nm : 510 nm : 583 nm : 650 nm = 1.00 : 0.63 : 0.48 : 0.32, 如表 1 所示。

表 1 基于色差的四种窄带光对丝质样品的色彩相对损伤系数
Table 1 The relative color damage coefficients of four narrow-band lights to silk samples based on color difference

窄带光/nm	ΔE_6	相对损伤系数
450	4.70	1.00
510	2.97	0.63
583	2.24	0.48
650	1.54	0.32

2.2 拉曼测试分析

丝质文物主要是由蚕丝织成。蚕丝是一种天然高分子纤维蛋白, 内含 18 种氨基酸。由这些氨基酸组成了蚕丝蛋白特定的二级结构, 包括无规线团、 α -螺旋(即 silk I 结构)和 β -折叠(即 silk II 结构)等构象。基于这些有机构成, 蚕丝蛋白有若干拉曼特征峰。图 6 是四种窄带光照射前后丝质样品的拉曼光谱图。在图中可以发现, 归属于丝质样品酰胺 I (主要是 C=O 伸缩振动和 C-N 伸缩振动, N-H 平面弯曲也有贡献)的 β 折叠结构的拉曼特征峰 1 665 cm^{-1} , 和归属于酰胺 III (主要是 C-N 伸缩振动, N-H 平面弯曲也有贡献)^[7]的 β 折叠结构的拉曼特征峰 1 262 和 1 230 cm^{-1} 。这表明实验所用的丝质样品(古代丝质碎片)可能存在一定的老化, 因为天然蚕丝在经过高温, 拉伸等作用下, 原来归属于无规线团构象的 1 660, 1 276 和 1 248 cm^{-1} 会位移至 1 665, 1 262 和 1 230 cm^{-1} ^[8]。如图 6 所示, 这三种特征峰在四种窄带光的照射下均呈下降趋势。其中, 归属于酰胺 III 的 1 262 和 1 230 cm^{-1} 对多肽链的构象极为敏感。其拉曼信号降低, 表明在四种窄带光的照射下, 肽链可能发生了断裂^[9]。

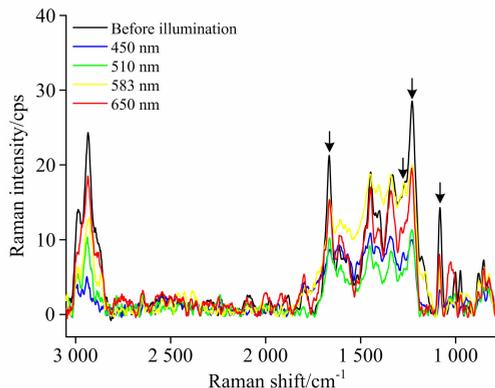


图 6 450, 510, 583 和 650 nm 四种窄带光照射前后丝质样品的拉曼光谱

Fig. 6 The Raman spectra of silk samples under the illumination of 450, 510, 583 and 650 nm narrow-band lights

光照会使丝质文物产生明显的光致黄变, 这是由酪氨酸和色氨酸的光氧化和黄色发色团的形成引起的^[9-10]。但是, 由于色氨酸含量过低, 归属于色氨酸的 760 cm^{-1} 吸收峰太弱而难以被发现^[9]。而酪氨酸的含量远高于色氨酸^[10], 是丝质文物变黄的最重要来源。图 6 清楚地表明, 在四种窄带光照射后, 归属于酪氨酸的 851 和 826 cm^{-1} 双峰信号^[8]的强度都降低了。这反映了丝质样品中酪氨酸的减少, 侧面验证了照射实验前后丝质样品颜色的变化。

根据报道^[11], $I_{851 \text{ cm}^{-1}}/I_{826 \text{ cm}^{-1}}$ 是酪氨酸的酚羟基氢键信号。若 $I_{851 \text{ cm}^{-1}}$ 高于 $I_{826 \text{ cm}^{-1}}$, 酪氨酸暴露在亲水区域, 酪氨酸基团苯环连接的一OH 充当氢键的供体和受体; 反之, 则酪氨酸埋藏在疏水区域内, 苯环上连接的一OH 作为强供电子基向吸电子基提供电子。如图 7 所示, 随着照射实验中窄带光峰值波长的降低, 丝质样品酪氨酸的 $I_{851 \text{ cm}^{-1}}/I_{826 \text{ cm}^{-1}}$ 值也逐渐降低, 这意味着色彩损伤程度随着窄带光峰值波长降低而增加。该结果与色彩参数指标的计算趋势一致, 从侧面验证了丝质文物发生色彩损伤的波长相关性。值得注意的是, 仅在 450 nm 窄带光照射前后, $I_{851 \text{ cm}^{-1}}$ 由高于转为低于 $I_{826 \text{ cm}^{-1}}$ 。这表明 450 nm 窄带光照射后, 暴露在亲水区域的酪氨酸向更“埋藏”的状态转移。这一现象可以做出如下解释。蚕丝丝素呈多层次结构, 外层以非结晶区为主, 而较里层含许多结晶程度较高的巨原纤、原纤、微原纤, 越靠里层结晶度越高^[12]。非结晶区区域往往形态结构粗糙, 微孔或空隙很多, 水分子容易渗入, 呈现亲水性。同时, 非结晶区中存在着比较多带有极性基团的氨基酸, 往往优先受到破坏^[13]。而大部分酪氨酸就分布在丝素表层和次表层内的非结晶区中^[14], 少量分布在结晶区中。因此, 照明前后 851 cm^{-1} 拉曼峰强向低于 826 cm^{-1} 拉曼峰强的方向转变, 表明丝质样品位于非结晶区域的酪氨酸在 450 nm 窄带光照射下, 更容易与分子间发生强相互作用而导致表层酪氨酸含量的大幅度降低。同时, 酪氨酸含量降低却不完全消失的现象, 则表明剩下少量的酪氨酸残基埋藏在较里层的结晶区, 呈现疏水性^[15]。

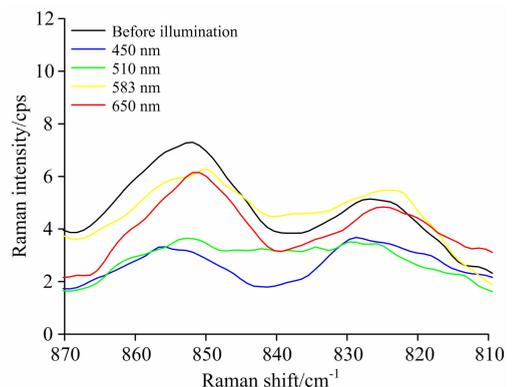


图 7 450, 510, 583 和 650 nm 四种窄带光照射前后丝质样品在酪氨酸区域的拉曼光谱

Fig. 7 The Raman spectra of silk samples in tyrosine region under the illumination of 450, 510, 583 and 650 nm narrow-band lights

如上所述, $I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$ 的降低反映了酪氨酸“包埋度”的增加, 表明酪氨酸参与分子间的相互作用^[11]。因此, 以照明前后酪氨酸 $I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$ 的变化值作为评估指标, 评估酪氨酸与分子间发生相互作用的程度, 进而从微观层面评估照明前后丝质样品的色彩损伤。对四种窄带光照射下丝质样品拉曼特征峰峰强比 $I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$ 的变化进行分析。通过 Origin 软件, 读取照射前的目标拉曼特征峰峰强 $I_{851\text{ cm}^{-1}}$ 和 $I_{826\text{ cm}^{-1}}$; 在窄带光照射后, 再次读取照射后的目标拉曼特征峰峰强 $I'_{851\text{ cm}^{-1}}$ 和 $I'_{826\text{ cm}^{-1}}$, 并计算窄带光照射前后的拉曼特征峰峰强比差值 $\Delta I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$ 。因此, 根据照射前后丝质样品的峰强比差值 $\Delta I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$, 计算不同窄带光对丝质样品的色彩损伤。将 450 nm 窄带光照射下得到的峰强比差值 0.55 定义为 1.000 0, 四种窄带光对丝质样品的相对损伤系数为 450 nm : 510 nm : 583 nm : 650 nm = 1.00 : 0.69 : 0.47 : 0.27, 计算结果如表 2 所示。

表 2 基于拉曼光谱的不同窄带光对丝质样品的色彩相对损伤系数

Table 2 The relative color damage coefficients of four narrow-band lights to silk samples based on Raman spectra

光源 /nm	$I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$	$I'_{851\text{ cm}^{-1}}/I'_{826\text{ cm}^{-1}}$	$\Delta I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$	相对损伤系数
450	1.42	0.87	0.55	1.00
510	1.42	1.04	0.38	0.69
583	1.42	1.16	0.26	0.47
650	1.42	1.27	0.15	0.27

3 结 论

经过长周期照射实验, 丝质样品呈现明显的颜色变化,

其内在原因是酪氨酸的光氧化, 表现为酪氨酸“包埋度”的增加, 即拉曼特征峰强比 $I_{851\text{ cm}^{-1}}/I_{826\text{ cm}^{-1}}$ 的降低。基于色彩参数, 计算得到四种窄带光对丝质样品的相对损伤系数, 即 450 nm : 510 nm : 583 nm : 650 nm = 1.00 : 0.63 : 0.48 : 0.32; 而基于拉曼参数计算得到, 450 nm : 510 nm : 583 nm : 650 nm = 1.00 : 0.69 : 0.47 : 0.27。结果一方面表明, 两种方法得到的四种窄带光对丝质文物的色彩损伤趋势是一致的, 即 450 nm > 510 nm > 583 nm > 650 nm, 波长越短对丝质文物的色彩损伤程度越大。基于普朗克公式 ($E=h\nu$), 波长越短, 光源中单个光子的能量越高, 其对丝质文物的作用越强, 造成的色彩损伤就越大。因此, 可以看出拉曼光谱是一种能够量化评估丝质文物色彩损伤的可行方法。结果另一方面表明, 基于拉曼参数计算的色彩相对损伤系数的比例差异, 大于基于色彩参数计算的损伤系数。造成上述差异的原因是, 丝质文物的老化过程中存在诱导期。色差法难以分析出诱导期的变化, 而拉曼光谱分析则可灵敏地检测出分子结构的变化, 包括诱导期。因此, 拉曼光谱法能够对丝质文物的色彩损伤进行更加科学全面地评估。

同时, 研究得到的构成四基色 LED 光谱的四种窄带光对丝质文物的色彩相对损伤系数, 可以为这类光源在丝质文物照明中的损伤度评估和博物馆准入评估提供依据。因此, 本文的研究成果将作为今后研究真实艺术品的起点, 基于本研究所提出的评估方法将进一步扩展窄带光的波段数量, 并将博物馆中馆藏丰富的着色丝质文物作为研究对象, 以得到丝质文物和着色剂相互作用下艺术品的整体照明损伤。

References

- [1] Villmann B, Weickhardt C. *Studies in Conservation*, 2018, 63(2): 104.
- [2] XU Wen-zhong, TANG Xing-jia, ZHANG Geng, et al(许文忠, 唐兴佳, 张 耿, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(10): 3235.
- [3] Araiza-Reyna E, Sato-Berrú R, Vázquez-Olmos A. *Optics and Photonics Journal*, 2013, 3(a3): 1.
- [4] Zhou L, Chen X, Shao Z Z, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(35): 16937.
- [5] The Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. *Code for Designing of Museum Building(博物馆建筑设计规范 JGJ 66—2015)*. Beijing: China Architecture and Building Press(北京: 中国建筑工业出版社), 2015.
- [6] Dang Rui, Tan Huijiao, Liu Gang, et al. *LEUKOS*, 2019, 16(1): 87.
- [7] Zhou W, Chen X, Shao Z Z. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(11): 1514.
- [8] Monti P, Freddi G, Bertoluzza A, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1998, 29(4): 297.
- [9] Shao J Z, Zheng J H, Liu J Q, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(6): 1999.
- [10] Shao J Z, Liu J Q, Zheng J H, et al. *Polymer International*, 2002, 51(12): 1479.
- [11] Nonaka M, Li-Chan E, Nakai S. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41(8): 1176.
- [12] Zheng J H, Shao J Z, Liu J Q. *Acta Polymerica Sinica*, 2002, (6): 818.
- [13] ZHANG Xiao-mei, YUAN Si-xun(张晓梅, 原思训). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2003, (4): 18.
- [14] Lewin M, Pearce EM, editor. *Handbook of Fiber Chemistry*, New York, 1998. 415.
- [15] Monti P, Freddi G, Sampaio S, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 744: 685.

Comparison of Raman Spectroscopy and Color Difference in the Light-Induced Color Damage Evaluation of Cultural Heritages With Silk

TAN Hui-jiao, DANG Rui*

Tianjin Key Laboratory of Architectural Physical Environment and Ecological Technologies, School of Architecture, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Silk is one of the important collections in the museum, with high cultural, artistic and historical value. As a kind of unstable protein organic material, silk is extremely susceptible to the color damage such as yellowing caused by optical radiation, particularly in the museum light environment where Light Emitting Diode (LED) is widely used. How to evaluate the light-induced color damage to silk scientifically is the main problem to be solved in this study. Although effectively analyzed in the color damage of museum lighting to silk, there is limitations for the color difference evaluation method that is impossible to evaluate the color damage in the induction period. Since the fundamental cause of the color damage to silk lies in the photochemical reaction of the molecular structure inside the material, theoretically, the color damage to silk can be evaluated more scientifically based on Raman spectroscopy, which is studied at the microscopic molecular level. In this study, Raman spectroscopy was introduced into the field of museum lighting to verify its feasibility and scientificity in the color damage evaluation by comparing the evaluation results of the color difference method. Four narrow-band lights at 450, 510, 583, and 650 nm peak wavelengths that constitute the four-primary LED were used to carry out the long-period illumination experiment on silk samples. The relative color damage coefficients of four narrow-band lights on silk samples based on two evaluation methods of color difference and Raman spectroscopy were calculated, which were $450\text{ nm} : 510\text{ nm} : 583\text{ nm} : 650\text{ nm} = 1.00 : 0.63 : 0.48 : 0.32$, and $450\text{ nm} : 510\text{ nm} : 583\text{ nm} : 650\text{ nm} = 1.00 : 0.69 : 0.47 : 0.27$, respectively. On the one hand, the results show that the color damage trend of four narrow-band lights obtained by two methods is consistent, that is, the shorter the peak wavelength, the higher the color damage to silk samples, indicating that Raman spectroscopy is a feasible method to evaluate the light-induced color damage to the silk. On the other hand, the ratio difference of the coefficient obtained based on Raman spectroscopy is greater. There is an induction period in the aging process of silk samples. It is difficult to analyze the change during the induction period by the method of color difference, while the change of molecular structure, including in the induction period, can be detected sensitively by Raman spectroscopy to evaluate the light-induced color damage to silk samples more scientifically. At the same time, the relative color damage coefficients provide a basis for the light-induced color damage evaluation and museum admission evaluation of the four-primary light-emitting diode in the illumination of silk.

Keywords Museum lighting; Light emitting diode; Cultural heritages with silk; Color damage; Color difference; Raman spectroscopy

(Received Aug. 16, 2020; accepted Dec. 11, 2020)

* Corresponding author