

古代丝织品及古建彩画蓝色染料的微量及无损分析

张晓梅¹, 魏西凝¹, 雷 勇², 成小林³, 周 旻⁴

- 1 北京大学考古文博学院, 北京 100871
- 2 故宫博物院科技部, 北京 100009
- 3 国家博物馆文物保护科技中心, 北京 100006
- 4 中国丝绸博物馆, 浙江 杭州 310002

摘 要 染料分析是研究织物颜色老化变色的基础, 同时对于了解我国印染工艺的发展有非常重要的作用。通过薄层色谱和拉曼光谱方法, 对六个唐代丝绸样品的蓝色染料和故宫建福宫建筑彩画的蓝色物进行了分析, 并对两种方法在文物上的适用性进行了比较。结果表明这些呈色物质均为靛蓝, 靛蓝不仅作为染料被古人使用, 也被当作颜料用于彩绘壁画, 使用范围非常广范。两种分析的方法各有利弊, 拉曼光谱是无损分析, 薄层色谱需要样品量少, 但可获得更多的信息。

关键词 靛蓝; 织物; 彩画; 薄层色谱; 拉曼光谱

中图分类号: G264 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)12-3254-04

引 言

我国是世界上最早发明丝绸的国家, 丝织品文物是我国灿烂文化遗产中的重要组成部分。与丝织品的发展相辅相成的丝织品染色技术, 在中国也有着悠久的历史。根据《周礼》记载, 周代时官府已设置了掌管染草、染人、画、绘、钟、筐、巾荒等部门的专业机构, 分工主管生产。这一事实证明染色工艺体系已经形成, 到了春秋战国时期, 我国的草染工艺技术已经相当成熟^[1]。秦汉以来, 随着植物染料应用的增加, 染料植物的种植面积和品种不断扩大, 已经出现专门种植染草并以此为业的人。隋唐时期, 在少府监下设有织染署, 所属的练染之作中已普遍使用植物染料, 印花的缬类织物盛行, 工艺也不断创新。到了明清两代, 染料植物的种植、制备工艺、印染技术等方面均达到鼎盛时期。清代时的植物染料不仅自给自足, 而且还大量出口国外。

目前用于天然染料分析的方法主要有薄层色谱(TLC)^[2-4]、气相色谱/质谱^[5]、高压液相色谱分析^[6, 7]等, 这些分析方法对样品的需求量非常少, 精确度高, 适于允许少量取样的文物样品分析。拉曼光谱不仅可有效地检测矿物颜料样品中的呈色相^[8-12], 同时也可用于蓝色靛蓝染料的分析^[13], 显微拉曼光谱技术可以进行空间分辨的原位无损检测^[14], 特别适用于易损坏、不允许取样的珍贵艺术品颜料的

无损分析。

古代丝织品染料分析(包括颜料)是丝织品保护研究中的重要组成部分, 丝织品的保护研究包括丝织品本身蛋白的老化研究及其呈色物质的老化变色研究。染料分析是研究织物颜色老化变色的基础, 同时对于了解我国古代印染工艺的发展非常重要。而古建筑上的彩画所用的颜料或染料的确定, 对于了解退色原因、确定保护措施至关重要。

本研究对几个含有蓝色物质的古代丝织品和建筑彩绘样品进行了分析研究, 以确定呈色物质的种类, 并对所用分析方法的适用性进行了比较。丝织品采用薄层色谱和拉曼光谱分析。蓝色彩绘样品采用拉曼光谱分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

古代样品: 中国丝绸博物馆提供的唐代蓝色丝织品, 1件; 青海都兰吐蕃墓出土的蓝色(或蓝黄相间)的丝织品(分别命名为样品1~5), 5件; 故宫建福宫彩画上的蓝色彩绘样品, 1个。

现代样品: 商售靛蓝布; 试剂: 吡啶, 苯, 硝基苯, 丙酮。

1.2 样品分析

1.2.1 薄层色谱

收稿日期: 2010-01-28, 修订日期: 2010-05-06

基金项目: 国家文物局文化遗产保护科学和技术研究课题项目(20090112)资助

作者简介: 张晓梅, 女, 1966年生, 北京大学考古文博学院副教授

E-mail: zxm@pku.edu.cn

设备: 25× 75 mm 薄层层析硅胶板; 染料的提取: 将蓝色织物样品和蓝布放入吡啶溶液中, 加热萃取, 反复多次, 直到萃取液为蓝色溶液。展开剂: 苯: 硝基苯: 丙酮= 8: 1: 1(V)。

(1) 靛蓝布染料分析

为了证实所买蓝布的确为靛蓝所染, 首先测定蓝布染料的 R_f (化合物移动的距离、展开剂移动的距离) 值。用毛细管蘸取蓝布萃取液, 点于硅胶板上, 待点样晾干后, 放入广口瓶中, 盖上瓶塞。在室温中走板 40 min。取出硅胶板后, 迅速用铅笔划下展开剂和样品斑点的展开高度。测得的 R_f 为 0. 74, 与文献中给的标准靛蓝素的 R_f 值 0. 74^[15] 相同, 证明该蓝布所用的蓝色染料的确为靛蓝, 可以作为标准靛蓝样品使用。

(2) 古代织物染料分析

用毛细管分别蘸取织物和蓝布的萃取液, 点于硅胶板上, 两个斑点距离保持 1 cm 以上。待点样晾干后, 放入广口瓶中, 盖上瓶塞, 在室温中走板 40 min。取出硅胶板后, 迅速用铅笔划下展开剂和斑点的展开高度。

1. 2. 2 拉曼光谱

Thermo Nicolet Almega 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪, 波长为 780 nm, 样品表面的能量范围 3. 5~ 10 mW; Olympus 光学显微镜, 除了商售蓝布是在 10 倍物镜下观察的, 其他样品均使用 50 倍物镜。

2 结果与讨论

2. 1 织物染料的薄层色谱分析

织物染料的薄层色谱分析结果见表 1。

Table 1 R_f of dyes				
试样	斑点颜色	R_f 值	标准样斑点 R_f 值	染料提取后 织物颜色
唐代蓝色丝	蓝色	0. 74	0. 74	部分为黄色
	红色	0. 62	无	
样品 1	蓝色	0. 74	0. 74	介于黄与蓝之间
样品 2	蓝色	0. 71	0. 73	黄色
样品 3	蓝色	0. 73	0. 74	黄色
样品 4	蓝色	0. 75	0. 73	蓝色
样品 5	蓝色	0. 74	0. 72	黄色

使用薄层色谱鉴定丝织品的染料种类时, 主要依据两个条件^[16]: 主要染料成分的 R_f 值与标准样的 R_f 值是否一致, 及被分离斑点颜色与标准样的斑点颜色是否一致。

从实验结果可以看出唐代蓝色丝样品和样品 1~ 5 被分离出来的蓝色斑点与标准样蓝布在薄层板上走的距离基本一致, R_f 值基本相同, 并且分离出的斑点都是天蓝色。唐代蓝色丝样品和样品 1~ 5 中的蓝色染料与标准样蓝布中的蓝色染料成分相同, 即都是靛蓝染料。

在唐代蓝色丝样品分离时可以观察到, 在蓝色斑点的下方, 出现了一个很淡的红色斑点, 而这个红色斑点并没有在标准样蓝布的分离物中出现。根据文献[17], 在天然靛蓝

中, 除了靛蓝素, 还存在一种靛红素。唐代蓝色丝样品中提取出来的红色斑点的 R_f 值与文献中靛红素中的 R_f 值相同, 表明该红色斑点就是靛红素。如果天然靛蓝被提纯的彻底, 则染料中不会出现靛红素。标准样蓝布为现代产物, 在如今提纯工艺已经相当先进的情况下, 其靛蓝中应该不存在靛红素了; 而唐代样品中存在靛红素, 可能与当时的染料提纯工艺还不太先进有关。

大部分丝织品经过染料提取处理后显黄色。很有可能丝织品在被染蓝色前先被染了黄色, 即蓝色与黄色染料套染而成, 当然这一点尚需要进一步的实验研究证实。

2. 2 拉曼谱图

由图 1 和图 2 可以看出, 薄层色谱中所用的标准样蓝布与标准靛蓝的拉曼谱非常相似, 具有相同的特征峰, 进一步证实蓝布的蓝色染料为靛蓝。

丝绸样品及彩画样品的拉曼光谱中, 都含有靛蓝的特征峰: 1 577, 1 315, 602, 548, 256, 139 和 108 cm^{-1} 处, 表明丝织品样品及建福宫样品中的蓝色呈色物都是靛蓝。样品 1~ 5 的 Raman 谱相近, 本文只给出样品 1 的图谱。

与标准靛蓝相比, 古代样品的拉曼光谱中, 有些特征峰不是非常明显。一方面可能是因为古代样品上的靛蓝并不是很纯, 且在长时间地下及地上保存过程中, 受环境因素的影响会发生变化; 另一方面织物本身也会对拉曼光谱产生影响。

建筑彩画通常使用无机矿物颜料比较多, 而故宫彩画样品分析结果表明其蓝色呈色物中有靛蓝存在, 可见靛蓝在古代使用范围很广, 不仅作为染料被古人使用, 也被当作颜料用于彩绘壁画。

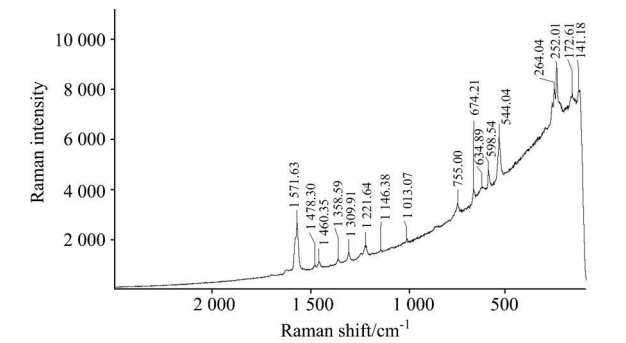


Fig 1 Raman spectrum of standard indigo

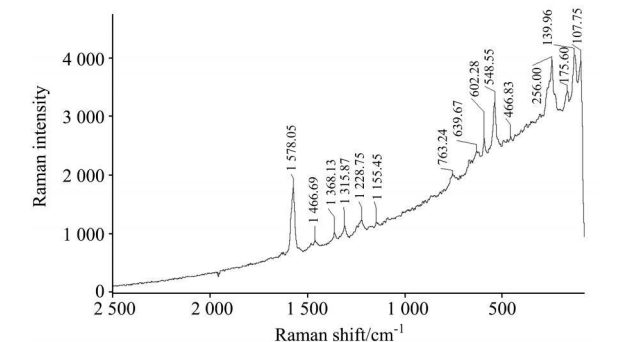


Fig 2 Raman spectrum of indigo fabric

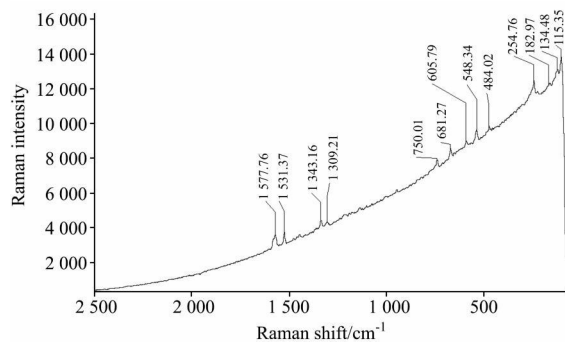


Fig 3 Raman spectrum of blue silk sample of Tang dynasty

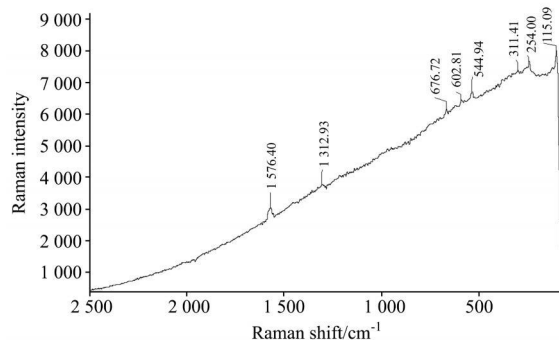


Fig 4 Raman spectrum of sample 1

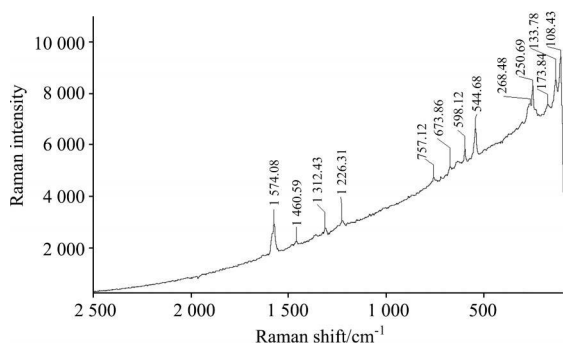


Fig 5 Raman spectrum of blue sample from decorative painting of Jian Fu Gong

2.3 讨论

靛蓝植物包括蓼蓝、菘蓝、马蓝、木蓝等植物,生长在热带和亚热带地区。通常将这些能制造靛蓝的植物统称为蓝或蓝草,世界各地都曾广泛用过蓝草作为蓝色染料。中国使用靛蓝的历史很长,据古文献记载,相传在夏代,我国就开始种植蓝草,并掌握了它的生长习性^[18]。在古代,植物靛蓝是应用最广泛和最重要的染料,可以染制丝、毛、棉、麻等纤维制品。由丝绸样品的分析结果可知,唐代靛蓝在丝织品

上的使用非常普及,织物染色技术非常成熟,靛蓝染料和其他染料一起染出了各色美轮美奂的唐代丝绸瑰宝。

在古代壁画上,虽然蓝色颜料几乎为石青、青金石等无机颜料,但也还是存在用靛蓝染色的特例。在 20 世纪 30 年代,美国哈佛大学福格博物馆的盖坦丝(Gettens) 利用华尔纳窃取的敦煌壁画进行取样分析,得出敦煌壁画使用的颜料既含有铅丹、蓝铜矿、孔雀石、铅白、高岭土等无机颜料,也存在靛蓝、藤黄、红花等有机颜料^[19]。故宫建福宫彩画中使用靛蓝作为绘画原料,表明当时有大量的靛蓝原料来源,也有非常好的提炼技术,因此靛蓝得以广泛的应用。

激光拉曼光谱分析是一种无损分析方法,用于靛蓝的分析,能迅速得出比较准确的结果。用于纺织品分析,不需要繁琐的染料剥离过程,可在原位对纺织品文物进行分析,是一种非常实用的文物分析方法。但需要大型仪器设备,通常只有少量博物馆有实力配备,而且获取的信息没有薄层色谱多。

薄层色谱是一种非常传统的鉴定染料的方法,能给出准确的分析结果,给出更多的有关染料的信息,如是否有靛红素或其他染料的存在,而激光拉曼光谱则做不到这一点。该方法也是一种容易建立并应用的方法,不需要大量资金投入,一般文博单位的实验室都可进行该分析,简单易行,易于普及。但该方法是有损分析,需要从文物上采集少量样品,先将染料剥离下来,再进行薄层分离分析,过程比较繁琐。不过,该方法样品需求量非常小,通常 3~ 4 根约 1 cm 的纤维,就可提取分析需要的靛蓝样品,属于微量分析,对于很多出土的丝织品文物来说,通常从破损处的边缘或掉下来的残片上,就可采集到足够的样品,对文物的外观影响并不是很大。

3 结 论

(1) 薄层色谱和拉曼光谱分析结果表明,中国丝绸博物馆的唐代蓝色丝织品和青海都兰吐蕃墓丝织品中的蓝色染料为靛蓝。拉曼光谱分析也表明故宫建福宫中建筑彩画上的蓝色物为靛蓝。

(2) 使用拉曼光谱分析蓝色染料,不需要对样品进行前处理,能对靛蓝染料做出迅速鉴别,是一种无损的检验方法。而薄层色谱虽然方法传统,但对设备要求简单,能获得很好的分析结果。并且薄层色谱分析靛蓝的一个突出优点,是它能把天然靛蓝中存在的其他色素如靛红素分离出来,这点拉曼光谱难以做到。

(3) 靛蓝不仅作为染料被古人使用,也被当作颜料用于彩绘壁画,可见使用范围非常广泛。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Shi, CHEN Mei lin(张 实, 陈美林). Shandong Textile Science & Technology(山东纺织科技), 2006, 47(1): 50.
- [2] Kharbade B V, Agrawal O P. Studies In Conservation, 1988, (33): 1.
- [3] ZHANG Xue lian, TANG Jing juan, XIONG Xian li(张雪莲, 唐静娟, 熊贤礼). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1996, 8(1): 1.

- [4] CHEN Yuan sheng, XIE Yir lin, XIONG Ying fei(陈元生, 解玉林, 熊樱菲). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2000, 12(1): 15.
- [5] Casas Catalán M J, Doménech Carbó M T. Anal Bioanal. Chem., 2005, 382(2): 259.
- [6] Szosteka B, Orska-Gawrys J, Surowiec I, et al. Journal of Chromatography A, 2003, 1012(2): 179.
- [7] Surowiec I, Quye A, Trojanowicz M. Journal of Chromatography A, 2006, 1112(1-2): 209.
- [8] Clark R J H, Curri M L. Journal of Molecular Structure, 1998, 440(1-3): 105.
- [9] Clark R J H, Curri M L, Laganara C. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997, 53(4): 597.
- [10] Breitman M, Ruiz Moreno S, Pérez Pueyo R. Journal of Cultural Heritage, 2003, 4(Suppl 1): 314.
- [11] WANG Xiao qi, WANG Chang sui, YANG Jing long(王晓琪, 王昌燧, 杨景龙). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2004, 23(3): 1.
- [12] ZUO Jian, ZHAO Xi chen, WU Ruo(左健, 赵西晨, 吴若). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14(3): 162.
- [13] Chen Xiaolin, Xia Yin, Ma Yanru. J. Raman Spectroscopy, 2007, 38(10): 1274.
- [14] FEI Xiaolu, LIU Jing, WANG Jir lin(费小路, 刘静, 王菊琳). The Fifth Annual Conference Symposia of Chinese Cultural Heritage Conservation Technique Association(中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2008. 305.
- [15] ZHANG Xue lian, TANG Jing juan, XIONG Xian li(张雪莲, 唐静娟, 熊贤礼). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1996, 8(1): 1.
- [16] Kharbade B V, Agrawal O P. Studies in Conservation, 1988, 33(1): 1.
- [17] ZHANG Xue lian, TANG Jing juan, XIONG Xian li(张雪莲, 唐静娟, 熊贤礼). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1996, 8(1): 1.
- [18] Koren Z C. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1994, 110(8): 273.
- [19] XU Yong(徐勇). Journal of Dunhuang Studies(敦煌学辑刊), 2006, 54(4): 80.

Micro and Nondestructive Analysis of Blue Dyes from Silk Fabrics and Decorative Painting of Historic Building

ZHANG Xiao mei¹, WEI Xi ning¹, LEI Yong², CHENG Xiao lin³, ZHOU Yang⁴

1. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China

2. Technology and Science Department, the Palace Museum, Beijing 100009, China

3. Center for Conservation of National Museum of China, Beijing 100006, China

4. Silk Museum of China, Hangzhou 310002, China

Abstract Dye analysis is important to the understanding of fabric color degradation and technical development of ancient printing and dyeing. In the present study, thin layer chromatography and Raman spectroscopy were used for the analysis of blue dyes from 6 silk fabric of Tang dynasty and decorative painting of Jian Fu Gong, Forbidden City. The applicability of these two methods in the cultural heritages was also studied. The results indicate that all these blue substances are indigo; indigo was not only used as dye in ancient fabrics, but also as pigment in decorative painting of historic building, so it is used widely. Both analytic methods have advantages and disadvantages; Raman spectroscopy is nondestructive analysis; thin layer chromatography needs small amount of sample, but could give more information.

Keywords Indigo; Fabric; Decorative painting; TLC; Raman spectroscopy

(Received Jan. 28, 2010; accepted May 6, 2010)