文章编号:1005-1538(2011)02-0064-06

新型防霉剂 CM-1 在丝织品保护中的应用研究

武望婷
(首都博物馆,北京 100045)

摘要: 为探讨新型防霉剂 CM-1 在丝织品保护中的效果,通过抑菌活性和模拟环境加速老化实验,检验了其用于丝织品保护中的生物活性,皿内抑菌实验表明防霉剂有很好的生物活性,且具广谱性。结合多种仪器分析,通过热老化、光老化、酸碱水解老化等方法验证防霉剂对丝织品后期安全性影响。结果表明,防霉剂能有效抑制丝织品褪色,红外光谱显示样品的化学结构没有变化,扫描电镜结果说明防霉剂可使样品对抗热老化,对样品表面有保护作用,拉力试验和 X-射线衍射论证了防霉剂对丝织品的拉力强度和结晶度均没有影响。

关键词: 防霉剂 CM-1;生物活性;丝织品;色差;红外光谱;扫描电镜;拉力强度;X-射线衍射
中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

0 引 言

我国具有几千年的悠久文化,是丝绸大国。早在几千年前,就发现了蚕丝的优点,用蚕制丝。先是小作坊的柞蚕,后来发展到桑蚕的养殖业。现博物馆收藏的丝织品都非常珍贵,各个历史时期的丝织品及其所制服饰,从纺织原料、织造染整工艺、机械等各个角度反映着历代纺织科学和生产状况。纺织科学技术的发展与其它学科的发展有着相互依存、相互促进的密切关系,从纺织文物还可以窥探其它学科的发展,因而丝织品文物的保护尤为重要。丝织品文物属于有机质,含有多种氨基酸,是各种霉菌的营养基[1],在通风不良、阴暗潮湿、温度偏高、空气中灰尘较多等环境下储存极易滋生霉菌。霉菌可产生一些有色霉斑,并分泌有机酸,会严重污染文物表面,导致霉烂,一触即碎;霉菌在吸取营养物质的同时还会分泌粘液,使丝织品相互粘连[2],使原有艺术价值和历史科学价值丧失殆尽、甚至永远消失。因此丝织品的防霉保护非常重要。目前国内外采取最小干预,通过环境温湿度控制微生物的生长,但我国大部分博物馆现在空调系统还难以达到保存丝织物的精确要求,考古现场就更是如此。近年来也有不少文物防霉剂问世[3~6],不同质地、不同场所,防霉剂类型不一,据考察,我国纺织品专家王亚荣先生在实际整理中用相对较安全的酒精(5%)杀菌,其药效时间短,不具广谱性,存在一定的局限[7,8]。由于丝织品本身的特殊性,且至今没有真正适用于丝织品防霉剂。

本研究讨论了一种适合于丝织品防霉的药剂 CM-1。首先实验了药剂的防霉效果;为了确保防霉剂对丝织品不产生后期的物化损坏,进行了药剂对丝织品的后期安全性试验,选择桑蚕丝和柞蚕丝两种丝纤维。每种丝纤维选用四种颜色即白、红、绿、蓝。先将丝织品分别浸泡于药剂后再通过三种老化方法和多种测试手段检验了药剂对丝织品影响。结果表明该药剂适合丝织品防霉,没有负面影响,而且会抑制丝织品褪色,增加抗老化性能。这对古代丝织品的保护提供了一条新途径。

1 实验材料和方法

1.1 丝绸样品

本实验选择桑蚕丝和柞蚕丝两种纤维。颜色选择参照国际照明委员会推荐的色差值计算公式中提到的颜色,每种蚕丝选用四种颜色(白、红、绿、蓝)[9]。丝布的裁剪规格为有效宽度 5cm,隔距长度 30cm。长度方向平行于织物的经线。

1.2 仪器及试剂

X-Rite SP60 积分球分光测色仪,SHIMADZU IRprestige-21 傅里叶变换红外光谱仪,X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪,SHIMADZU AG-5KNIS 环境材料实验机,日立 S3400N 扫描电子显微镜。醋酸、醋酸钠、碳酸氢钠等均为分析纯。霉菌菌种由中国农

收稿日期:2009-12-23;修回日期:2010-04-26
基金项目:北京市科学技术委员会项目资助(Z08090603470000)
作者简介:武望婷(1978—)女,博士,研究方向:文物保护材料研究,E-mail:wangtingwu@126.com

业科学研究院微生物菌种资源库提供,药剂 CM－1 浓度 2‰。

1.3　抑菌实验

选择有机质文物上常见的 11 种霉菌,分别是 4 种青霉属(桔青霉、产黄青霉、白边青霉、查尔斯青霉),3 种曲霉(黑曲霉、黄曲霉、焦曲霉),枝孢霉、交链孢霉、林木毛霉、葡枝根霉。在 50mL 液体查氏培养基中接入 1－2 环菌体(蔗糖 3g、硝酸钠 0.3g、磷酸氢二钾 0.1g、氯化钾 0.05g、七水硫酸镁 0.05g、硫酸亚铁 0.001g、水 100mL),培养基中放入玻璃珠以打碎菌丝体,放入 28℃,180rpm 的摇床上培养 24h,获得均匀菌液。将查氏固体培养基倒入 9cm 培养皿中,用移液器吸取 200μL 已培养好的菌液至皿内固体培养基表面(在液体查氏培养基的基础上加入 2% 的琼脂),并涂布均匀,晾干。在已涂布好菌液的固体培养基上放入 3～4 个牛津杯,用移液枪在牛津杯中加入防霉剂 CM－1 至液面鼓出,用生理盐水做空白对照。盖上培养皿盖,在 28℃ 培养箱中培养,直至可以看到清楚的抑菌圈,分别用游标卡尺交叉测定其抑菌圈直径大小。

1.4　防霉剂的安全性实验

1.4.1　*热老化*　将四种颜色丝织品按 1.1 所述规格裁好,其中一组做空白对照,去离子水浸泡 1h,另一组用药剂 CM－1 浸泡 1h,将两组丝织品挂放在恒温恒湿实验箱中,设置温度 100℃,时间 30d。

1.4.2　*酸水解老化*　将各种颜色的丝织品按 1.1 所述规格裁好,其中一组做空白对照,只浸去离子水,另一组用药剂 CM－1 浸湿,将两组丝织品放在 pH 为5.0醋酸-醋酸钠缓冲溶液中,50℃ 水解 30d。

1.4.3　*碱水解老化*　方法同酸水解老化,不同处在于用 pH 为 8.3 碳酸氢钠溶液代替醋酸-醋酸钠缓冲溶液。

1.4.4　*光老化*　将各种颜色的丝织品按 1.1 所述规格裁好,其中一组做空白对照,只浸去离子水,另一组用药剂 CM－1 浸湿,将两组丝织品放在氙灯实验箱中,样品相互不能遮挡,确保氙灯能均匀照在每条丝织品上。老化时间 20d[3,10]。

1.5　安全性实验测试方法

(1)色差:利用积分球分光测色仪,型号为 X－Rite SP60。丝织品晾干后测试。测试老化后药剂对丝织品颜色的影响。每个样品测三次取平均值。(2)红外光谱:利用岛津傅里叶变换红外光谱仪的衰减全反射附件测试老化后药剂对丝织品的化学结构是否产生影响。(3)XRD 测试:测试老化后药剂对丝织品的物理结构是否产生影响,即丝织品的结晶度是否有变化。(4)万能试验机:测试老化后药剂对丝织品的强度否产生影响,每个样品测 5 个平行样。(5)扫描电镜:观察老化后药剂对丝织品表面光滑度否产生影响。由于丝织品不导电,再利用电镜观察之前要给样品做前处理,将样品用导电胶粘在样品台上,喷金 10s 后再观察。

2　实验结果与讨论

2.1　防霉剂的抑菌实验

由抑菌试验可知,该药剂 CM－1 对有机质文物上常见的 11 种霉菌均有很好的抑制作用,结果见表 1。

表 1　药剂对霉菌的抑制结果

Table 1　The effect of the antimicrobial against mildew

霉菌种类	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#
	桔青霉	产黄青霉	白边青霉	查尔斯青霉	黑曲霉	黄曲霉	焦曲霉	枝孢霉	交链孢霉	林木毛霉	葡枝根霉
抑制直径	完全抑制	完全抑制	完全抑制	完全抑制	3.5cm	完全抑制	完全抑制	3.6cm	完全抑制	完全抑制	完全抑制

防霉剂 CM－1 除对 5 号和 8 号菌不能完全抑制,但抑菌直径也达到了 3.5cm,对其他几种文物上常见霉菌都能完全抑制,具有广谱性,抑菌效果强。

2.2　防霉剂 CM－1 对老化丝织品颜色的影响

一种理想的丝织品防霉剂,不仅具有较高的防霉变和保护丝织品外貌的能力,不使织物的色料偏离本色,还应具有抑制丝织品颜色自然褪变的特性。

2.2.1　*防霉剂对老化丝织品颜色的影响*　为了测试防霉剂 CM－1 对丝织品颜色是否具有影响,测试了丝织品经几种老化后空白与样品的色差值 ΔE,结果见表 2。在计算色差时采用国际照明委员会推荐的表示色差的公式[9]。$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$,$\Delta L^*$ 为明度差,Δa^* 为红绿色品差,Δb^* 蓝黄色品差。ΔE 值越大颜色变化越明显。由表 2 可知,不同颜色和质地蚕丝在不同老化条件下色差值均有不同,大部分 ΔE 值在 1～3 之间,说明防霉剂可以应用这部分数值对应的丝织品。从表 2 还可以看出大部分颜色桑蚕丝 ΔE 值小于对应的柞蚕丝,推断这可能是由两种丝织品的织造和染色工艺不同引起的。碱老化对丝织品颜色的影响比其他三种老化方式大,这提醒我们在丝织品修复和保存中注意避免碱的腐蚀。碱老化对桑绿和

柞绿,热老化和光老化对柞白的色差影响值超过 $\Delta E \geqslant 5$,该防霉剂不适合这些颜色质地丝织品的防霉。

表 2 色差结果

Table 2 The effect of Chromatic aberration

织物颜色	老化方式			
	热老化	酸老化	碱老化	光老化
桑白	1.06	1.18	3.33	1.32
桑红	1.66	1.13	3.70	1.49
桑兰	1.24	1.21	2.20	1.25
桑绿	1.54	1.03	6.82	1.46
柞白	5.05	2.55	3.92	6.09
柞红	1.63	1.85	3.43	1.28
柞兰	3.51	4.11	4.82	3.29
柞绿	1.68	1.32	8.08	1.83

2.2.2 防霉剂 CM－1 对丝织品颜色耐老化的影响

为了测试防霉剂对丝织品颜色是否具有防老化作用,对比空白和喷防霉剂丝织品老化前和老化后颜色的变化。将老化前新丝与老化后丝色差变化作为空白对照 $\Delta E_{空白}$[11],老化前新丝与喷药剂老化后的丝色差变化作为样品 $\Delta E_{样品}$,纵坐标为样品与空白的差值 $\Delta E_{样品} - \Delta E_{空白}$,横坐标为不同丝织品的不同颜色,红色柱状为热老化、绿色为酸水解老化、蓝色为碱水解老化、黑色为光老化。纵坐标值“y”在横坐标以下(即 0 值以下)说明可以抑制老化褪色。由所做图 1 可知,除碱水解条件下的桑绿和柞绿 $\Delta E_{样品} - \Delta E_{空白}$ 分别为 4.8 和 3.6 外,大部分柱子都在纵坐标“0”附近或以下,最小可达 －20,说明该防霉剂对大部分丝织品具有抑制褪色的作用,尤其是对红色、蓝色桑蚕丝和绿色柞蚕丝的效果尤佳,值越小,抑制褪色效果越明显。

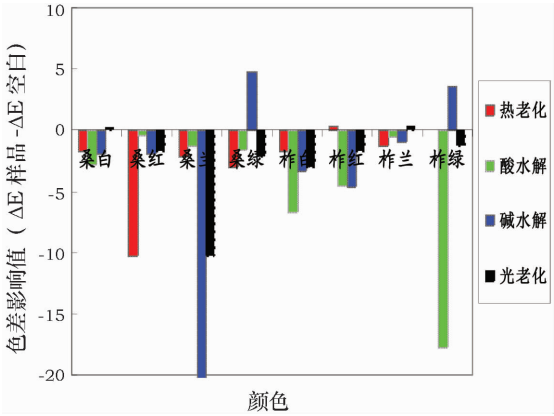

图 1 防霉剂对老化丝织品颜色的分析结果

Fig. 1 The analysis results of aged sample

2.3 防霉剂 CM－1 对老化丝织品化学结构的影响

选择老化后白色空白和样品,测其红外光谱对照图,所测图谱见图 2、3, 光谱特征吸收峰数据见表 3。从 IR 图谱可以看出,3270cm^{-1}附近为 N－H 的伸缩振动峰 ν_{N-H};2970cm^{-1}和 2930cm^{-1}附近为 －CH_3、－CH_2－的反对称伸缩振动吸收峰;1620cm^{-1}附近为 C＝O 的伸缩振动峰 vC＝O 酰胺 II 带,1515cm^{-1}附近为 N－H 的弯曲振动峰 δ_{N-H}酰胺 II 带,1230cm^{-1}附近为 C－N 的伸缩振动峰 ν_{C-N}酰胺 III 带[12]。由图可看出,桑蚕丝在酰胺 II 带、ν_{N-C}吸收分别高于柞蚕丝 4cm^{-1}、12cm^{-1},可以作为区分桑蚕丝和柞蚕丝的一个指标。老化后空白对照和样品在红外谱图上未表现出差异,说明药剂对丝织品化学组成没有明显影响。

表 3 丝纤维红外吸收峰归属

Table 3 Absorption peaks of silk in FTIR spectroscopy (cm^{-1})

老化样品	ν_{N-H}	酰胺 I	酰胺 II	酰胺 III	ν_{CH3}	ν_{CH2}	ν_{N-C}	ν_{O-C}
白桑对照	3279	1620	1518	1443	2971	2930	1232	1067
热老化桑白	3279	1620	1518	1443	2966	2931	1231	1070
酸解桑白	3279	1620	1519	1443	2966	2928	1232	1067
碱解桑白	3279	1620	1518	1443	2970	2926	1232	1068
光老化桑白	3279	1620	1518	1443	2971	2930	1232	1067
柞白对照	3273	1624	1514	1445	2970	2928	1221	1051
热老化柞白	3273	1624	1514	1445	2972	2928	1221	1050
酸解柞白	3271	1624	1514	1445	2970	2931	1221	1051
碱解柞白	3271	1622	1514	1445	2970	2931	1221	1051
光老化柞白	3273	1624	1514	1445	2970	2928	1221	1051

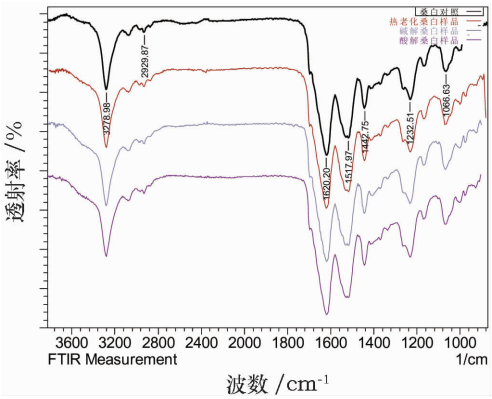

图 2　老化后白色桑蚕丝红外光谱图

Fig. 2　FTIR spectra of aged white silkworm

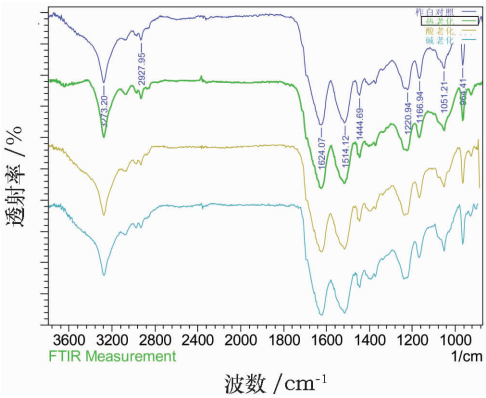

图 3　老化后柞蚕丝的红外光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of aged white tussah

2.4　防霉剂 CM－1 对老化丝织品物理结构的影响

蚕丝是由微结晶和非晶链分子沿纤维轴方向定向排列,但不是完全定向排列,因此有一定的定向度和结晶度。测量丝织品结晶度常用的方法 X－射线衍射。对经过几种老化后白色丝织品测 X－射线衍射(图 4)。由 XRD 图可见,空白和样品的峰位、峰形、峰宽及其走势一致。通过计算得到相对结晶度值(表 4),老化后样品和空白的结晶度值基本没有变化。结合图表可知药剂对丝织品的结晶度没有影响,即药剂对丝纤维的次级键(氢键、范德华力等)没有影响。另外由衍射图知,桑蚕丝和柞蚕丝 XRD 有较大区别,桑蚕丝最大强度衍射峰只有一个,2θ 角为 20°附近,而柞蚕丝的最大强度衍射峰为两个,2θ 角分别在 17°和 20°附近,可以用此来区分桑蚕丝和柞蚕丝。由相对结晶度值可以看出,在实验环境相同条件下,柞蚕丝的结晶度比对应的桑蚕丝高,说明它们有物理结构上的区别。

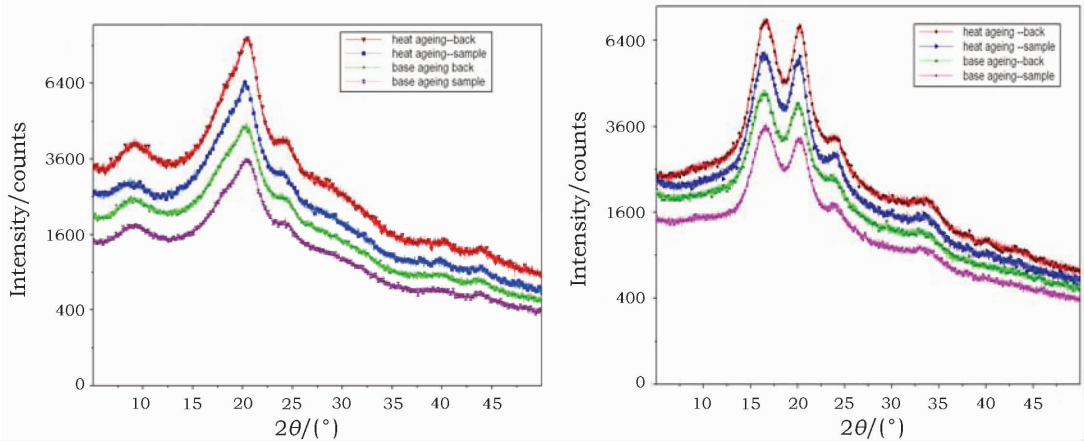

图 4　老化丝纤维 XRD(a 白色桑蚕丝,b 白色柞蚕丝)

Fig. 4　XRD results of aged sample(a is white silkworm,b is white tussah)

表 4　老化丝纤维的结晶度

Table 4　Crystal degrees of aged sample

老化方式		结晶度/%	
		白桑丝	白柞丝
热老化	空白	4.40	8.88
	样品	4.24	10.22
酸老化	空白	5.26	6.59
	样品	4.98	10.70
碱老化	空白	4.62	8.12
	样品	5.36	9.17
光老化	空白	4.37	7.93
	样品	3.88	5.26

2.5　防霉剂 CM－1 对老化丝织品表面形貌的影响

对经热老化后的白色桑蚕丝做扫描电镜对照图,放大倍数 200 倍和 4000 倍(图 5,a 列为空白,b 列为样品;上排图为放大 200 倍,下排图为放大 4000 倍)。电镜下 200 倍时可以看见一簇纤维,由于放大倍数相对较小,不能看清楚每根纤维的表面形貌,就图片来说样品和空白没有明显差别。但当 SEM 放大 4000 倍时,从图上可以清楚的看到,a 图桑蚕丝热老化后空白对照,表面有轻微的凹面和小的瑕疵,表现在局部泛白,看起来不平整光滑显轻微

粗糙,而 b 图为样品即喷防霉剂经热老化后表面依然比较平滑。说明该防霉剂同时具有抗热老化的性质。

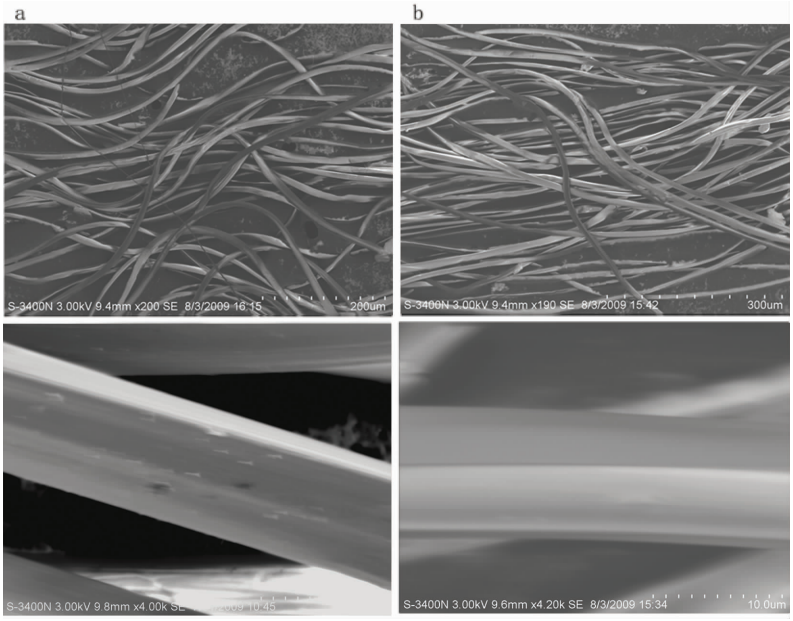

图 5 样品扫描电镜图

(a 列为空白对照,b 列为样品;上排图为放大 200 倍,下排图为放大 4000 倍)

Fig. 5 SEM results of aged sample

(a is blank, b is sample; up is 200 times magnification, down is 4K times magnification)

2.6 防霉剂 CM－1 对老化丝织品强度的影响

经过几种老化后对白色丝织品强度做拉力对照实验,所得数据见表 5。结合图表可知,碱水解老化后空白和样品抗拉强度差别较大, 差值为 231N,药剂有对抗碱性作用,在强度上降低了自然褪变。其它几种老化的空白和样品在强度上差别相对较小,数值在 －79 ~30 之间,说明药剂对丝织品强度没有明显影响。桑蚕丝经老化后空白对照和样品的拉力强度均大于柞蚕丝,这与桑蚕丝的品质和密度一致。从图还可看出,柞蚕丝载荷为 200N 附近对照和样品均出现一平台,随着拉伸距离的增大,载荷数相对增加较小,此现象与柞蚕丝的织造密度相关。从各种老化后的强度最大值和断裂点可看出,各种老化对桑蚕丝和柞蚕丝的影响不一,对桑蚕丝织物强度的影响顺序为:热老化 > 光老化 > 酸水解老化 > 碱水解老化;对柞蚕丝织物强度的影响顺序为:酸水解老化 > 热老化 > 光老化 > 碱水解老化。两者耐老化顺序说明桑蚕丝和柞蚕丝的耐酸老化程度不同。丝织品应该在避光低温的条件下保存最佳,可以延缓其褪变降解。

表 5 老化丝织品强度数据

Table 5 The data of aged sample (N)

老化方式	白色桑蚕丝		偏差$_{最大值/断裂点}$	白色柞蚕丝		偏差$_{最大值/断裂点}$
	最大值	断裂点		最大值	断裂点	
热老化	1266(1252)	1266(1251)	14/15	333 (342)	332(341)	－9/－9
酸解老化	1410 (1380)	1392(1375)	30/17	399 (465)	386(465)	－66/－79
碱解老化	1565(1334)	1565(1334)	231/231	462(416)	461(416)	46/45
光老化	1198 (1172)	1189(1172)	26/17	302 (300)	302(300)	2/2

注:括号前数据为样品,括号中数据为空白对照;偏差 = 样品$_{最大值/断裂点}$ － 空白$_{最大值/断裂点}$

3 结 论

本研究通过防霉抑菌和模拟环境加速老化试验了一种用于丝织品防霉的药剂 CM－1。以有机质文物上常见的 11 种霉菌为例,通过皿内抑菌检验了药剂的防霉效果,结果表明该药剂防霉效果强、具有广谱性。通过模拟环境加速老化测试药剂对丝织品的安全性,即药剂对丝织品物理和化学结构的后期影响,检测手段有色差、红外光谱、扫描电镜、万能试验机、X－射线衍射等。结果表明,药剂 CM－1 对丝

织品没有负作用,且能有效抑制有色丝织物褪色,还能抵御热老化、碱性环境的水解老化起到保护丝织品的作用。对古代丝织品的保护提供了一条新途径。

参考文献:

[1] 郭丽珠,张美芳,张建华. 档案保护技术学教程[M]. 北京:中国人民大学出版社,1999:183－204.
GUO Li－zhu,ZHANG Mei－fang,ZHANG Jian－hua. Study of archives preservation techniques [M]. Beijing:Renmin University of China Press,1999:183－204.

[2] 杨业秦,季秀英,陶　秦. 挥发性防霉剂在档案保护中的应用[J]. 机电兵船档案,2004,(2):59－60.
YANG Ye－qin,JI Xiu－ying,TAO Qin. The application of a volatile mildew inhibitor in archival conservation [J]. Electromechanical Warship Archives,2004,(2):59－60.

[3] Abdel－kareem O M A. The long－term effect of selected conservation materials used in the treatment of museum artefacts on some properties of textiles [J]. Polym Degr Stab,2005,**87**:121－130.

[4] 吴　昊,陈　辉,胡剑斌. 纳他霉素在丝织品上的抑菌实验研究[J] 文物保护与考古科学,2008,**20**(1) :105－109.
WU Hao,CHEN Hui,HU Jian－bin. Experimental studies on bacteriostasis in silk using natamycin[J]. Sci Conserv Archaeol,2008,**20**(1) :105－109.

[5] 王丽琴,王蕙贞,宋迪生. 新型防腐防霉剂在纺织品防腐中的应用(Ⅱ)[J]. 文物保护与考古科学,2001,**13**(2):26－29.
WANG Li－qin,WANG Hui－zhen,SONG Di－sheng. Application of the new type of mould inhibiting antiseptic agent in textile[J]. Sci Conserv Archaeol,2001,**13**(2):26－29.

[6] 马清林,苏伯民,胡之德,李最雄. 中国文物分析鉴别与科学保护[M]. 北京:科学出版社,2001:95.
MA Qing－lin,SU Bo－min,HU Zhi－de,LI Zui－xiong. Analytics differentiate and sciences conservation of Chinese cultural relic [M]. Beijing:Science Press,2001:95.

[7] 王亚蓉. 法门寺塔地宫所出纺织品[J]. 文物,1988,**10**:26－28.
WANG Ya－rong. The textile from famensi tower Underground palace [J]. Cult Relics,1988,**10**:26－28.

[8] 杨忙忙. 法门寺塔唐代地宫出土丝织品的灭菌剂选择[J],考古与文物,2004,(4):94－96.
YANG Mang－mang. The unearthed silk sterilization agent selection of Famensi tower underground palace in Tang Dynasty[J]. Archaeol Cult Relic,2004,(4):94－96.

[9] 汤顺青. 色度学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1990.
TANG Shun－qing. Colorimetry [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press,1990.

[10] Feller R L. Accelerated aging,photochemical and thermal aspects [M]. Los Angeles:The Getty Conservation Institute,1994.

[11] 荆其诚. 色度[M]. 北京:科学出版社,1979. 81.
JING Qi－cheng. Chroma[M]. Beijing:Science Press,1979,81.

[12] 陈丽萍,于伟东. 羊毛及其角朊膜显微傅里叶红外光谱对比分析[J]. 东华大学学报(科学版),2006,**32**(4):105－109.
CHEN Li－ping,YU Wei－dong. Analysis on wool fiber and its film by FT－IR[J]. J Donghua Univ(Nat Sci Ed),2006,**32**(4):105－109.

Application of new fungicide CM－1 in silk conservation

WU Wang－ting

(*Capital Museum*,*Beijing* 100045,*China*)

Abstract: A new fungicide CM－1 was tested for its bioactivity against mildew for use in silk conservation. Culture dish experiments shows that the fungicide has very good bioactivity and is broad－spectrum. Accelerated ageing tests were also designed to test the fungicide for long－term use and to see whether it caused degradation of silk or not. Heat ageing,light ageing,and acid and base ageing were used in this evaluation. The change in physical and chemical properties of untreated and treated silk after ageing was assessed by different methods. The results show that the fungicide can inhibit color fading of most treated silk. Infrared Spectroscopy (IR) revealed no chemical change of fungicide treated and untreated silk after ageing by different methods. Scanning Electronic Microscopy (SEM) showed that the fungicide can protect silk from heat ageing. X－ray diffraction (XRD) and tear strength testing showed no difference in physical properties between fungicide treated and untreated silks after ageing by different methods.

Key words: Fungicide CM－1;Bioactivity;Silk;Color difference;IR;SEM;Tear strength;XRD

(责任编辑　谢　燕)