

红茶菌发酵液清洗丝织文物表面结晶盐的应用研究

闫丽, 傅萌, 赵瑞廷, 张蕊, 武望婷

(首都博物馆文物保护修复中心生物实验室, 北京 100007)

摘要: 在我国考古出土的丝织品数量多、种类丰富,但由于墓葬环境的特殊性,如棺液的浸泡等原因,丝织文物的表面形成很多结块,影响了文物的品质。因此,对此类丝织文物的清洗成为文物保护工作的一环。为此,本研究以唐代出土丝织文物残片表面的结块为研究对象,利用拉曼光谱和X射线衍射仪检测技术对其表面结块的成分进行分析。结果表明,结晶盐的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。本研究针对其结晶盐的成分,再利用显微观察、抗拉强度检测等手段分析了红茶菌发酵液对老化的现代蚕丝影响。在得出没有损伤的基础上,利用红茶菌发酵液中的生物有机酸和生物酶作为生物清洗剂清洗唐代丝织文物残片表面的结晶盐,取得了良好的清洗效果,对丝织文物本身无损伤。

关键词: 唐代丝织品; 红茶菌; CaSO_4 ; 生物清洗剂; 抗拉强度检测

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

0 引言

我国是最早从事养蚕织丝的国家,早在公元前3000年左右就已开始出现简单的丝织品,因此在我国出土的丝织文物数量大、种类多^[1]。但由于长期埋藏在地下,棺墓中棺液浸泡等原因的影响,经常在丝织品表面形成很多难于清洗的结晶盐,如果不加清洗或清洗不当,这些污染物还会进一步侵蚀丝织品,加速文物的解体,因此清洗工作是文物保护中最重要的一环^[2-3]。文物修复的原则是尊重文物原貌,尊重历史,尊重科学,尽量减少在修复清洗过程中对文物的损伤^[4]。目前国内外对出土丝织文物的清洗多采用物理化学方法,但这些方法对于丝织物的长期保护存在某些弊端,如处理条件剧烈、化学物质残留及不可逆等问题,对文物造成一定程度的破坏。近年来文物保护专家逐渐认识到生物技术清洗和修复脆弱文物中的优势,如某些生物酶和生物有机酸可以高效地去除顽固结晶盐,且具有处理条件温和,一般为室温、机械强度低,对人体和环境无害,无残留等优点,并已在多个文物修复领域得到应用,如石质文物修复、壁画表面污物清除、丝织文物加固和书画的生物酶揭裱等方面^[4-5]。

本研究以唐代出土纺织品文物残片作为清洗对

象,该丝织品为真丝质地,表面有梅花图案,颜色尽褪,污渍严重,整体褶皱变形。一侧表面有白色污染物,其中白色污染物形似结晶盐,质地坚硬,多覆盖于绣花部分,与织物纤维结合紧密,因此,清洗去除白色污染物成为这件文物修复过程中的关键。本研究利用拉曼光谱检测和X射线衍射仪检测技术对唐代丝织文物残片表面结块的成分进行分析,结果表明结晶盐的主要成分为 CaSO_4 结晶盐。针对这一特征,首次提出利用红茶菌的发酵液中的有机酸和生物酶作为生物清洗剂高效清洗黏结在丝织文物表面的水难溶有害结晶盐的方法。

红茶菌是以糖茶水为发酵培养基,以醋酸菌、酵母菌和乳酸菌为优势菌的共生菌群^[6]。菌群中的醋酸菌可以将培养液中的葡萄糖和果糖氧化成葡萄糖酸、乙酸等代谢产物,并分泌醋酸酶将酵母菌产生的乙醇氧化成乙酸。乳酸菌能分泌乳糖酶将乳糖水解为葡萄糖和半乳糖,半乳糖再经乳酸菌的发酵形成乳酸。红茶菌在静止培养时,表层漂浮着一层灰白色坚韧的细菌纤维素膜,已被用于零强度丝织文物的加固。其下层菌液清澈透明,主要包括葡萄糖酸、醋酸和乳酸等有机酸,以及生物酶和碳酸盐^[7-9]。本研究利用显微观察和拉力强度检测等手段证实红茶菌发酵液对蚕丝没有损伤的基础上,利

收稿日期: 2010-05-02; 修回日期: 2010-07-26

基金项目: 北京市科学技术委员会资助(Z08090603470000; Z09050600550903)

作者简介: 闫丽(1980—),女,中国农业科学院微生物学硕士,现工作于首都博物馆文物保护修复中心生物实验室。主要从事生物技术在有机质文物保护中的应用研究; E-mail: yanli19800702@163.com.

用其清洗唐代丝织文物残片表面结晶盐,取得了良好的清洗和修复效果。本研究对于开发研制适用于清洗纺织文物表面结晶盐类的生物制剂具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 菌种与培养基

1) 红茶菌菌种。保存于首都博物馆文物保护修复中心生物实验室。

2) 红茶菌发酵培养基。采用葡萄糖、绿茶、蒸馏水为原料,按绿茶:葡萄糖:水=10:100:1000 配制。配制方法:将沸水冷却至 85℃ 时,加入绿茶,保持 10min,然后用 8 层纱布滤掉茶水,再加入 85℃ 热水浸泡茶叶 10min,用 8 层纱布过滤,将过滤出的茶水无菌操作加入灭过菌(115℃,30min)的葡萄糖溶液中,混匀,然后分装至 500mL 三角瓶中,每瓶装液量 200mL。牛皮纸包扎后,冷却至室温备用。

1.2 红茶菌生物清洗剂的制备

按照 10% (V/V) 接种量将红茶菌接种于发酵培养基,30℃,300r/min 培养。每 8h 测定菌体生长情况(OD600)和 pH 值变化。当 pH 值降低到 2.5,且稳定后,离心除去菌体做为生物清洗剂备用。

1.3 红茶菌发酵液对蚕丝强度的影响分析

将蚕丝布条沿经向裁成有效尺寸为 300mm × 50mm 的长方形,放入 60℃ 热水中浸泡 60min 去浆,然后将蚕丝置于恒温恒湿试验箱,100℃ 热老化 15d。然后用红茶菌液浸泡老化的蚕丝 2h,将浸泡后的丝织物用蒸馏水反复清洗,直至蒸馏水的 pH 值为 7,晾干后再老化 15d。对处理后的样品进行扫描电镜观察和拉力强度检测。

1.3.1 扫描电镜(SEM)检测生物清洗剂对蚕丝的损伤程度 用导电胶将老化后的蚕丝粘结在样品台上,由于蚕丝不导电,需要喷金处理,将样品放入喷金样品仓,开机抽真空至 7Pa 左右,电流在 10 ~ 20mA 之间,喷金 10s;然后将喷过金的蚕丝放入扫描电镜样品仓,高压数值为 30kV,显微观察。

1.3.2 拉力强度检测 分别测定利用红茶菌发酵液浸泡和未浸泡的现代丝织物的拉力强度,从而分析红茶菌发酵液对丝织物的影响。根据《GB/T 3923.1-1997 纺织品织物拉伸性能-断裂强力和断裂伸长率的测定-条样法》规定,利用岛津公司生产的 AG-IS 5KN 型电子万能试验机试验监测,拉伸速率设为 100mm/min,隔距长度为 200mm,每组取 5 个平行,取断裂强力的平均值。

1.4 结晶盐成分分析

1.4.1 拉曼光谱检测结晶盐成分 在日本 Hirox KH-3000VD 三维视频显微镜观察基础上,在出土纺织品文物表面有白色污染物的部位用不锈钢手术刀小心刮取白色污染物样品。利用 Horiba Jobin Yvon 公司生产的 HR800 型激光拉曼光谱仪分析其成分,选用半导体激光器为激发光源,激发波长为 785nm。

1.4.2 XRD 检测确定结晶盐成分 利用荷兰帕纳科 Xpert Pro MPD X 射线衍射仪分析白色污染物成分,管压 40kV,管电流 40mA, Cu 靶,测量范围 $2\theta = 5 \sim 70^\circ$ 。

1.5 清洗方法比较

选取文物表面结晶盐污染物相近的 3 处,分别进行蒸馏水清洗、超声波清洗和红茶菌发酵液清洗,比较 3 种方法对丝织文物表面结晶盐的清洗效果。为后续的文物流体清洗选择合适的清洗方法提供依据。其中,超声波清洗采用小型超声波清洗仪,型号为 SUPRASSON P5,尖端型号为 2,利用尖端的爆破性振动去除结晶盐。

1.6 利用红茶菌清洗发酵液清洗唐代丝织文物残片

将红茶菌液浸透的白棉布置于文物表面结晶盐处,覆盖 10min 后取下,用羊毛刷蘸蒸馏水清洗,可见结晶盐溶解,并有小颗粒脱落。然后重新用红茶菌液浸润的白棉布覆盖 10min,再用羊毛刷蘸蒸馏水清洗,如此反复清洗至理想的清洗效果,最后用蒸馏水清洗至 pH 中性。

2 结果与讨论

2.1 红茶菌的生长特性

红茶菌在生长过程中,菌体生长量并不大,OD600 仅达到 0.15,而发酵液的 pH 迅速下降。由图 1 可知,在 64h 时,pH 降到 2.5 左右,并保持稳定。这主要是红茶菌在发酵过程中产生了大量的生物有机酸所导致。

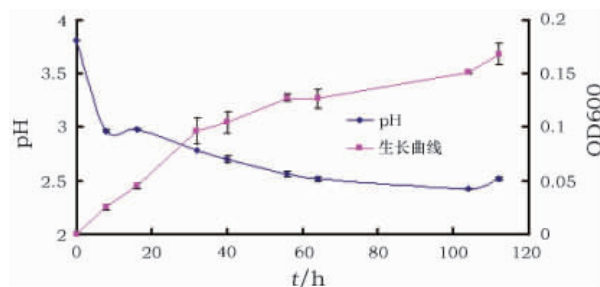


图 1 红茶菌生长曲线

Fig. 1 Time curves of Kombucha

2.2 红茶菌发酵液对现代丝织物的影响

2.2.1 扫描电镜检测 利用扫描电镜对红茶菌发

酵液浸泡后的蚕丝进行观察 ,结果如图 2 所示。图 2 表明红茶菌发酵液浸泡对蚕丝无损伤。

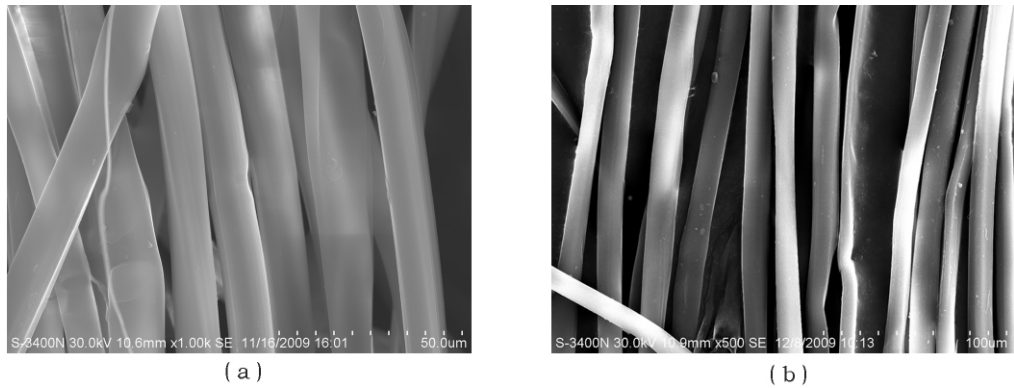


图 2 蚕丝被红茶菌发酵液浸泡后扫描电镜观察
a. 清洗前 , b. 清洗后

Fig.2 SEM observation of silk washed with Kombucha fermentation

2.2.2 抗拉强度检测 抗拉强度为经典的检测纺织品强度的力学方法 ,它能十分直观地反映出纺织品本身的状况。本实验通过对模拟样品抗拉强度进行测定 ,结果见表 1。表 1 表明 ,丝织品在红茶菌发酵液清洗前后的抗拉强度无变化 ,说明红茶菌发酵液对丝织物无损伤。可以用于唐代丝织文物残片的整体清洗。

表 1 红茶菌发酵液对现代丝织物抗拉强度的影响

Table 1 Effect of Kombucha fermentation on tensile strength of silk

蚕丝种类	抗拉强度 /N	
	对照组	红茶菌液清洗后
桑蚕丝	1245.23	1233.95
柞蚕丝	434.85	434.04

2.3 结晶盐成分分析

2.3.1 拉曼光谱检测结晶盐成分 如图 3 所示 ,由于样品在激光激发下产生强烈荧光 ,造成整个拉曼光谱基线倾斜。1006cm⁻¹处出现明显的峰指示为 CaSO₄ 的硫酸根的 ν₁ 拉曼振动峰。此外 ,没有其他明显的振动峰出现。拉曼散射光谱结果表明该唐代丝织文物表面白色污染物为石膏结晶盐 (CaSO₄ · 2H₂O) 。

2.3.2 XRD 检测确定结晶盐成分 如图 4 所示 ,所有衍射峰与单斜晶系石膏 (CaSO₄ · 2H₂O) 的衍射峰相符 ,标准卡片编号为 01 - 072 - 0596 ,证实白色污染物的主要成分为石膏结晶盐。这一结果与拉曼光谱的测试结果完全一致 ,因此 ,可以确定出土丝织品文物上的白色污染物的主要成分是石膏结晶盐 (CaSO₄ · 2H₂O) 。

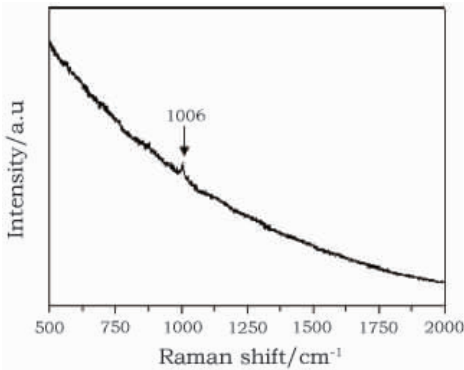


图 3 结晶盐的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectroscopy of crystal salt

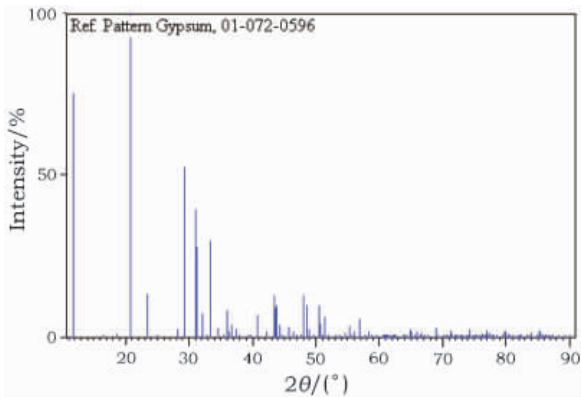


图 4 结晶盐的 X 射线衍射光谱

Fig.4 X - ray diffraction of crystal salt

2.4 三种清洗方法的比较

选取结晶盐污染程度相近的 3 个绣花处 (图 5a) ,分别用 3 种不同的清洗方法进行清洗 ,比较清洗效果 ,从而选择较理想的清洗方式。取蒸馏水和红茶菌发酵液各 1mL ,分别滴在 2 个绣花处结晶盐

上,浸润 5min 后,用竹签剥取结晶盐。蒸馏水浸润部分质地仍然坚硬;而红茶菌发酵液浸润部分表面软化,可剥离。取 2 块白棉布分别用蒸馏水和红茶菌液浸透,继续覆盖结晶盐处 10min 后,用羊毛刷蘸纯水分别清洗,蒸馏水浸润部分无明显效果;红茶菌液浸润部分结晶盐溶解,并有结晶盐小颗粒脱落。显微镜下观察对比 2 个浸润区域,无可视伤害,证明红茶菌发酵液对纺织品无伤害,可以继续清洗。再次以浸透蒸馏水与生物清洗剂的棉布覆盖 2 个区域 10min 后,羊毛刷蘸纯水清洗,蒸馏水部分仍然无明显效果(图 5c);红茶菌发酵液浸润部分的结晶盐

逐渐被洗去,文物表面的绣花已显露出来(图 5d)。超声波爆破清洗效果(图 5b)表明,污染物较厚部分经震荡后结晶盐结块破碎成松散的小颗粒,但与织物结合紧密的部分无明显效果。经过比较 3 种方法的清洗效果可知,针对丝织品表面的 CaSO_4 结晶盐,蒸馏水对结晶盐的清洗效果不明显;超声波爆破性物理清洗可以破碎表层结块,渗透性不佳;弱酸性红茶菌发酵液清洗能够在较温和的条件下有效去除丝织品上的 CaSO_4 结晶盐,同时不会对文物本身造成损伤。因此本研究最终选用红茶菌发酵液整体清洗文物残片上的污染物。

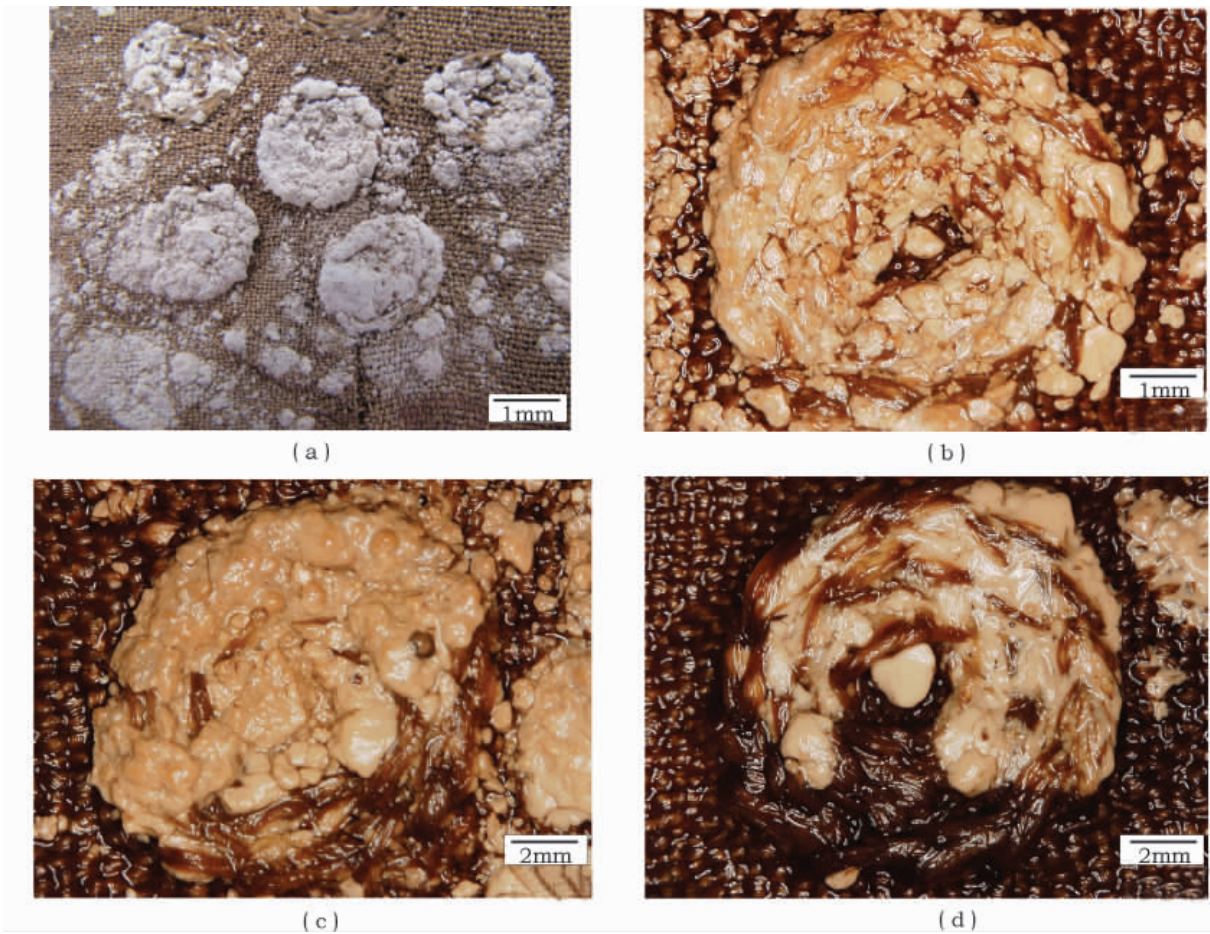


图 5 三种方法清洗效果比较
a. 清洗前, b. 超声波清洗, c. 水清洗, d. 红茶菌液清洗
Fig. 5 Comparison of cleaning effects of three methods

2.5 红茶菌发酵液对结晶盐的清洗原理及整体清洗效果

对唐代丝织文物残片的整体清洗效果如图 6 所示。红茶菌发酵液清洗后,可以清晰展现文物表面的梅花图案,清洗效果良好。唐代丝织文物的表面的白色污染物经拉曼光谱检测和 X 射线衍射仪分析发现其主要成分为 CaSO_4 结晶盐。 CaSO_4 的溶解

度很小,其溶解度随温度的变化曲线呈现先升高后降低趋势,而且 CaSO_4 结晶盐与丝织文物黏结紧密,清洗困难,超声波等物理法清洗效果也不理想,且容易造成物理损伤。而红茶菌发酵液中含有微生物代谢产生的碳酸盐可先将 CaSO_4 转化为更难溶的 CaCO_3 沉淀,同时发酵液中微生物代谢产生的生物有机酸再将 CaCO_3 转变为可溶性盐,从而在较温

和的清洗条件下高效去除丝织文物表面的 CaSO_4 结晶盐。 CaSO_4 和 CaCO_3 为丝织文物表面常见的结晶盐成分,如庆寿寺出土元代僧帽上的结晶盐主要成分为 CaCO_3 。因此,红茶菌发酵液可用于丝织文物表面 CaSO_4 和 CaCO_3 等结晶盐的清洗,为丝质文物表面结晶盐的清洗提供一种更为有效的清洗途径。

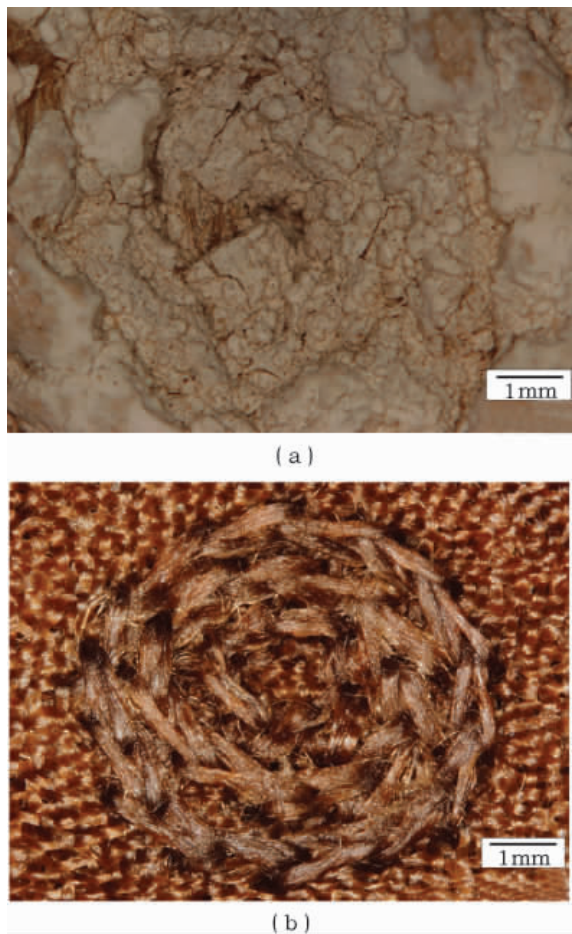


图6 红茶菌发酵液对唐代丝织文物清洗效果的显微观察

a. 清洗前, b. 经茶菌液清洗

Fig. 6 Microscopic observation of silk relic of Tang before and after cleaning

3 结 论

1) 用激光拉曼光谱仪和 X 射线衍射仪 (XRD) 对唐代丝织文物残片表面的结晶盐成分进行分析,测试结果表明结晶盐的主要成分为石膏结晶盐 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

2) 通过拉力实验和扫描电镜实验表明红茶菌发酵液对现代老化丝织物无损伤,因此,红茶菌发酵液清洗丝织品是一种较为温和的生物清洗法。

3) 通过超声波、水、红茶菌液三种清洗方法的

对比试验证明,选用弱酸性红茶菌发酵液清洗古代丝织品上的结晶盐优于水清洗和超声波物理清洗法。红茶菌代谢产生的生物有机酸可将难溶的结晶盐转化为可溶性盐,从而在较温和的条件下有效去除丝织文物表面的难溶性结晶盐。 CaSO_4 和 CaCO_3 为丝织文物表面常见的结晶盐成分,红茶菌发酵液为丝织文物表面结晶盐的清洗提供一种新的更为有效的清洗途径。

参考文献:

- [1] 黄 悦, 张晓梅, 原思训. 红外光谱法研究不同丝胶含量老化蚕丝蛋白[J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21(1): 44-49.
HUANG Yue, ZHANG Xiao-mei, YUAN Si-xun. Research on the aging of silk with different sericin by FTIR [J]. Sci Conserv Archaeol, 2009, 21(1): 44-49.
- [2] 马清林, 陈庚龄, 韩鉴卿. 古代织物的斜面平台清洗与装匣保护[J]. 文物保护与考古科学, 2001, 13(2): 42-45.
MA Qing-lin, CHEN Geng-ling, HAN Jian-qin. Slope-platform clearing and preserving of ancient Chinese textiles [J]. Sci Conserv Archaeol, 2001, 13(2): 42-45.
- [3] 吴顺清, 陈子繁, 陈光利, 等. 生物技术在文物保护领域的应用研究-出土丝织物加固处理[EB/OL]. // 北京: 文化遗产保护科技平台, 2007-07. http://kj.sach.gov.cn/cgil_detail.asp?id=2779.
WU Shun-qing, CHEN Zi-fan, CHEN Guang-li. Study on conservation of cultural relic by biology technology: conservation of excavated silk [EB/OL]. // Cultural heritage conservation science & technology platform, 2007-07. http://kj.sach.gov.cn/cgil_detail.asp?id=2779.
- [4] 孙延忠, 陈 青. 微生物技术在文物保护中的应用研究述略[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(3): 68-72.
SUN Yan-zhong, CHEN Qing. Review of microbial technology's application in the conservation of cultural heritage [J]. Sci Conserv Archaeol, 2008, 20(3): 68-72.
- [5] 闫 丽. 生物技术对丝织文物清洗保护研究初探[J]. 首都博物馆馆刊, 2008, 22: 445-455.
YAN Li. Biotechnology research on protection and clean of silk relics [J]. J Capital Mus, 2008, 22: 445-455.
- [6] 吴 薇, 盖宝川, 籍保平. 红茶菌混合菌种的分离与鉴定[J]. 食品科学, 2004, 25(4): 55-58.
WU Wei, GAI Bao-chuan, JI Bao-ping. Study on the isolation and identification of microbes of Kombucha [J]. Food Sci, 2004, 25(4): 55-58.
- [7] 吴 薇, 盖宝川, 籍保平. 红茶菌菌种主要代谢产物的试验研究[J]. 食品科学, 2004, 25(12): 147-151.
WU Wei, GAI Bao-chuan, JI Bao-ping. D-Glucaric acid and other metabolites in Kombucha [J]. Food Sci, 2004, 25(12): 147-151.
- [8] 蒋立文, 刘德华, 廖卢燕, 等. 红茶菌发酵过程中主要化学成分变化的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 238-240.
JIANG Li-wen, LIU De-hua, LIAO Lu-yan, TANG Dao-fang. Study on Changes in major components during tea Fungus fermenta-

tion [J]. Food Sci 2007 **28**(3): 238 – 240.

Food Res Int 2000 **33**: 409 – 421.

[9] Dufresne C ,Farnworth E. Tea ,Kombucha and health: a review [J].

Application of Kombucha fermentation in washing crystal fouling on silk cultural heritage

YAN Li ,FU Meng ,ZHAO Rui – ting ,ZHANG Rui ,WU Wang – ting

(*Biological Research Center of Capital Museum ,Beijing 100007 ,China*)

Abstract: In China ,silk relics have been excavated in large quantity and variety; however ,because of the relative high humidity of the burial environment ,some silk relics were even soaked in the liquid in coffin ,and a lot of crystals formed on their surfaces ,affecting their quality. Therefore ,the cleaning of such silk is an important part of heritage conservation. In this study ,crystal fouling on the surface of silk relics from the Tang Dynasty was analyzed using Raman spectroscopy and X – ray diffraction. The results showed that the main component of the crystals was $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kombucha fermentation solution was found ,under microscopic observation ,to cause no damage to the silk , and the silk passed the tension strength test. Because of its biological acid and enzyme content ,Kombucha fermentation solution could be used to remove the crystal fouling on the surface of silk relics. A good cleaning effect was achieved without damaging the silk.

Key words: Silk relics of Tang Dynasty; Kombucha; Calcium sulfate; Biological cleaning agents; Tension strength test

(责任编辑 潘小伦)