

中药枇杷核用于纸质文物清洗的初步研究

张玉芝

(南京博物院, 江苏南京, 210016)

摘要 目的: 据周嘉胄著《装潢志》中记载, 枇杷核、皂角均可以用于书画清洗。随着科学技术的发展, 发现皂角具有很好的清洗作用, 源于其中的丰富的皂苷类成分。但是对传统中药——枇杷核的清洗机理却鲜有报道, 枇杷核的清洗机理值得探究。方法: 依次采用5种不同溶剂分离枇杷核提取液, 采用不同部位对模拟纸样进行清洗, 通过测定纸张清洗前后的pH、色差、厚度变化, 来研究不同提取部位的清洗作用。结论: 与模拟纸样相比, 清洗后纸样pH升高, 厚度略减小, 尤其以氯仿部位清洗效果最为明显。

关键词 枇杷核 纸质文物 清洗作用

引 言

枇杷核是指水果枇杷的内部核的部位, 出自《神农本草经·逢原》, 具有止咳功效。陈飞平等报道枇杷核中含以下成分: 苦杏仁苷 (amygdalin)、蜡醇 (cetyl alcohol)、氨基酸 (4-亚甲基-DL-脯氨酸、反-4-羟甲基-D-脯氨酸、顺-4-羟甲基脯氨酸)、脂肪酸 (有饱和的 $C_{12} \sim C_{20}$ 和不饱和的 $C_{14} \sim C_{20}$ 脂肪酸)、甾醇、淀粉和游离的氢氰酸^[1]。

枇杷核除了作为中药材使用外, 在纸质文物清洗方面也有较好的作用。据周嘉胄所著《装潢志》记载: “如霉气重、积污深, 则用枇杷核锤浸滚水, 冷定洗之, 即垢污尽去。或皂角亦可用, 则急将清水淋解枇杷、皂角之余气……” 伴随天然药物化学的技术进步与发展, 皂角与枇杷核中的化学成分日趋清晰, 起清洗作用的化学成分也逐渐揭开面纱。皂角中具有清洗功能的主要是皂苷类成分, 但是枇杷核的清洗作用机理却不甚明了^[2], 本文特此展开研究, 揭开枇杷核应用于纸质文物的清洗机理的面纱。

1 试验器材与方法

1.1 试验仪器与材料

试验仪器: CLEAN pH30 便携式pH计 (美国), HPG-2132 便携式色差仪 (汉谱光电有限公

司), DRK107B纸张厚度测定仪(济南德瑞克科技有限公司), HH-2 恒温水浴锅(江苏省金坛市环宇科学仪器厂), AL204万分之一分析天平(梅特勒-托利多)

试验材料:宣纸(市售,安徽省泾县宣纸厂生产), 奥林丹牌高级蓝黑墨水8202(市售,上海新德奥林丹办公用品有限公司生产), 本文用到的乙醇、石油醚(PE)、氯仿(CHCl_3)、乙酸乙酯(EtOAc)、正丁醇(n-Bu)均为国产分析试剂, 直径15cm的表面皿若干个。

1.2 枇杷核提取分离

枇杷核药材(500g)粉碎, 用70%乙醇回流提取三次, 减压回收乙醇得粗浸膏。接下来采取用不同极性的有机溶剂萃取的方法将粗浸膏所含化合物根据极性大小进行初步的分段。该粗浸膏混悬于水中, 依次用石油醚(PE)、氯仿(CHCl_3)、乙酸乙酯(EtOAc)、正丁醇(n-Bu)萃取。回收溶剂, 得到浸膏1~浸膏5, 分别为石油醚萃取物、氯仿萃取物、乙酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物, 以及水部位。具体分离流程见图1。

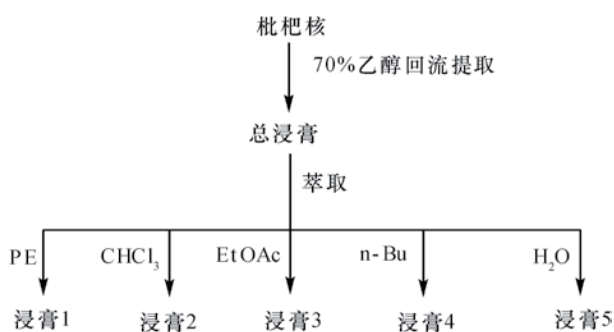


图1 枇杷核萃取流程图

1.3 总提液的制备

按照《装潢志》的记载, 将500g枇杷核药材, 加入1L水, 沸水提取3次, 每次30分钟, 收集总提取液, 备用。

1.4 模拟纸样

将宣纸裁剪成10cm×10cm样块, 用排笔蘸取1:3兑水稀释的蓝黑墨水, 均匀的涂布于宣纸上, 自然晾干, 然后在105℃干热老化箱中老化72h后取出, 自然环境下放置24h后作为模拟纸样备用^[3]。

1.5 清洗方法

将污斑模拟样品浸泡于100mL、一定浓度的五组分溶液中, 于表面皿中浸泡30min后取出(整个过程60℃水浴恒温, 以保证整个清洗过程平行进行), 用一定体积的蒸馏水分别浸泡清洗, 用洁净滤纸吸干表面水分, 重复三次后, 自然晾干即可。

1.6 分析方法

1.6.1 色差测定

利用便携式色差仪, 以清洗前空白纸张样品为标准样品, 模拟组、清洗后的样品为被测样品, 分别测试样品的色度空间值, 即 L 、 a 、 b 值, 最后计算出与空白组对照, 色差 ΔE 值, 具体测试数据及计算结果见表1。

表1 清洗前后纸样白度变化表

		<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
清洗前	总提液	93.75	-1.11	9.78	
	热水	93.57	-0.99	9.75	
	石油醚	93.59	-1.08	9.29	
	乙酸乙酯	93.26	-0.91	9.12	
	正丁醇	93.61	-0.88	9.09	
	氯仿	93.55	-1.15	9.20	
模型组	总提液	39.38	-4.79	-12.62	58.92
	热水	38.24	-4.79	-9.98	58.86
	石油醚	38.60	-4.47	-12.99	59.42
	乙酸乙酯	40.30	-4.88	-13.58	57.76
	正丁醇	40.46	-4.50	-14.17	58.13
	氯仿	40.76	-4.92	-14.12	57.83
清洗后	总提液	52.6	-2.47	-0.86	42.52
	热水	46.6	-2.81	-2.49	48.57
	石油醚	44.58	-3.80	-2.33	50.44
	乙酸乙酯	52.76	-4.42	-1.98	42.14
	正丁醇	51.28	-4.00	-0.52	43.53
	氯仿	54.38	-4.38	-1.69	40.79

1.6.2 pH值测定

参照 GB/T 1545.2—1989标准对清洗前空白纸样、模拟纸样以及清洗去污后的样品，分别进行 pH 值测试，每一个样品测试4次，取平均值，数据见图2。

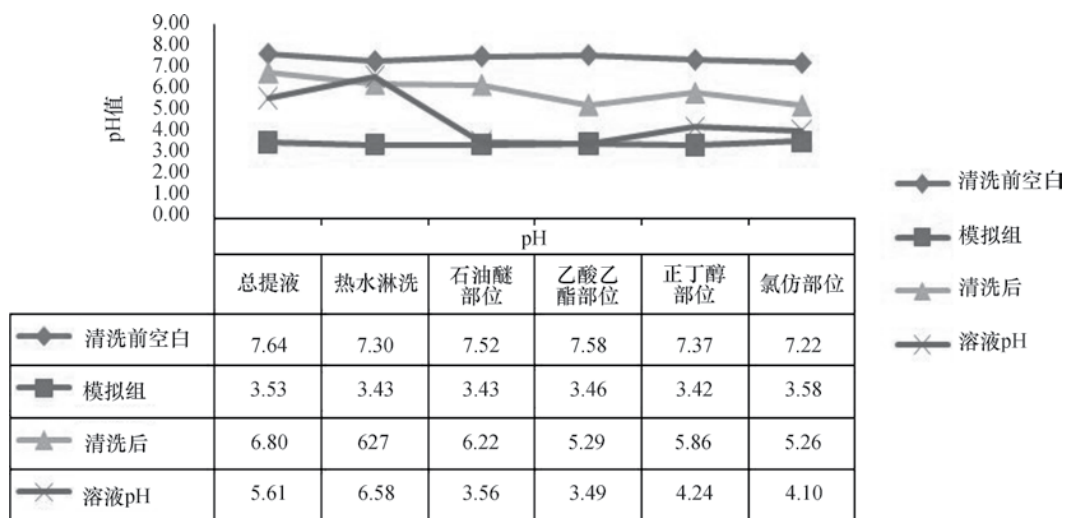


图2 清洗前后纸样pH变化图

1.6.3 纸张厚度测定

利用纸与纸板厚度仪,按照 GB/T 451.3 2002 标准,采用单层厚度测试方法,测量纸张样品的厚度。由于本次实验所选用的纸样为市售宣纸,属于手工纸,厚度不均,为了减小测量误差,对于每一组纸张样品,首先测量空白纸张的厚度,同时记录好测量位置;在相同测量位置测量模拟纸样厚度;再采用各部位进行清洗,自然干燥后,测定清洗后纸样的厚度,每个样品测试4次。

2 结果与讨论

各清洗方法效果评价如下。

由表1可见,总提液、热水、及石油醚萃取物、乙酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物、氯仿萃取物均对模拟纸样有清洗作用,但清洗效果强弱不一,清洗效果的优劣顺序为:氯仿萃取物>乙酸乙酯萃取物>总提取液>正丁醇萃取物>热水淋洗>石油醚萃取物。

由图2可以看出,模型组的pH值为3.4~3.6,经各清洗液清洗后,纸张的pH有所提高,其中以总提液清洗后pH提高最多,其次为热水淋洗。究其原因是因为各部位提取液的自身pH属于偏酸性,清洗过程中,可能没有将残留溶液清洗干净,所以导致纸样的pH值偏低。由此可见,《装潢志》中,记载“则急将清水淋解枇杷、皂角之余气……”是非常有科学道理的。

由表2可以看出,模拟纸样组由于与墨水的接触时间短,对纸样厚度的影响不大。清洗后纸样的厚度减小6~10 μm ,排除测量误差,清洗前后纸样厚度变化不大。

表2 清洗前后纸样厚度变化表

(单位: μm)

	清洗前空白组	模拟组	清洗后
总提液	55.75	54.88	46.06
热水淋洗	63.44	62.19	57.25
石油醚部位	56.12	55.62	46.94
乙酸乙酯部位	54.25	54.75	45.38
正丁醇部位	58.62	54.62	48.12
氯仿部位	53.25	53.38	47.00

3 结 论

选用枇杷核的水提液、热水、以及枇杷核提取物的石油醚萃取物、乙酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物、氯仿萃取物共计6组分别对模拟纸样进行清洗,并通过厚度、白度、pH值三个指标来衡量清洗效果,结果表明:

(1) 总提液、热水、及石油醚部位、乙酸乙酯部位、正丁醇部位、氯仿部位均对模拟纸样有清洗作用。但清洗效果强弱不一,清洗效果的优劣顺序为:氯仿部位>乙酸乙酯部位>总提取液>正丁醇部位>热水淋洗>石油醚部位。

(2) 采用提取液清洗一次,清水冲洗一次,滤纸吸干表面水分,共重复3次的清洗方法;通过厚度测定,显示此种清洗手法对模拟纸样的厚度影响不大;通过pH值测定,证明各清洗液均有残

留，在以后的清洗过程中，应增加水冲洗的次数。

(3) 通过此次模拟污斑试验，基本排除了石油醚萃取物的清洗作用。其主要清洗作用的为：氯仿萃取物和正丁醇萃取物，这些萃取物主要富集了枇杷核中的有机酸、黄酮类、皂苷类（含苷）成分。

具体的起清洗作用的组分要通过薄层色谱（TLC）、高效液相色谱法（HPLC）和质谱（MS）相结合的方法来进一步分析鉴定。

(4) 通过此模拟污斑试验，推测是枇杷核中的黄酮类、皂苷类成分起主要的清洗作用，具体的清洗机理可能为：形成分子内（间）氢键、溶液的表面张力降低等。

参 考 文 献

- [1] 陈飞平, 等. 枇杷核成分、功效及开发利用研究进展. 食品科学, 2012, 33 (17) : 336-340.
- [2] 田婷婷. 继承传统技艺 融合现代科技. 北京: 中央美术学院, 2009.
- [3] 朱庆贵, 等. 传统纸本古旧字画清洗材料去污效果评价. 档案学研究, 2013, 6: 71-75.