

文物颜料中胶结材料的分析研究

王丽琴 杨璐 曹雪筠 李晓溪

摘要: 胶结材料是彩绘陶器、泥塑、壁画、古建油饰彩画等文物的重要组成部分, 古人常采用动物胶或植物胶, 如骨胶、皮胶、陶胶等。颜料层中胶料的分析测量是文物分析的重要内容, 但由于分析技术的局限性以及有机胶料的流失、老化, 极大地影响了研究工作的进展, 该方面的研究报道很少。本文采用氨基酸全分析法对文物颜料中胶料的种属、含量进行了初步分析测量, 该研究工作对彩绘文物修复材料的选择及其科学保护具有重要的指导意义。

关键词: 颜料 胶结材料 氨基酸分析

一、前言

彩绘陶器、泥塑、壁画、古建油饰彩画等类文物的制作工艺虽有所不同, 但是颜料层的主要制成材料却都是颜料和胶料, 其中的颜料古人常使用矿物颜料, 其耐久稳定、色泽不变。但是胶料常采用动物胶或植物胶, 如骨胶、皮胶、陶胶等, 它们属于天然高分子化合物, 容易流失、老化, 加之分析技术的局限性, 使得颜料层中胶料的分析测量始终是文物分析的重要难题之一。

近年来国外有人对彩绘文物表面的胶料成分进行了分析研究。A. Casoli 等采用气-质联用法, 通过测量水解和衍生化后的氨基酸和脂肪酸鉴定了 18 世纪彩绘雕塑的胶结材料, 结果为动物胶与牛奶衍生物的混合物和亚麻籽油^[1]。M. P. Colombini 等也利用气-色谱联用法鉴定出 15 世纪意大利的蛋彩画 (tempera) 中的主要胶结材料是牛奶, 意大利比萨的壁画中所用的胶结材料是奶酪^[2]。I. Bonaduce 等鉴定出秦始皇兵马俑的胶结材料是鸡蛋^[3]。D. Bersani 等检测出意大利的一幅壁画中所用的胶结材料是鸡蛋和动物胶^[4]。在国内, 李实曾采用高效液相色谱法分析了敦煌壁画中使用的胶结材料为牛皮胶^[5]; 苏伯民等分析出克孜尔石窟壁画中的胶结材料为动物胶^[6]。

本文采用氨基酸分析仪分析古建油饰彩画的胶结材料中的蛋白质经酸解后生成的单一氨基酸, 利用多元统计分析中的主成分分析法研究胶料的可能种类和胶料中各种氨基酸的总量, 实现了彩绘颜料中胶料的分析测量。

二、实验部分

(一) 仪器

氨基酸分析采用 121MB 型氨基酸分析仪 (美国 Beckman)。

(二) 标准胶料

骨胶、皮胶、明胶、桃胶、鱼鳔胶、鸡蛋。

(三) 模拟文物样品

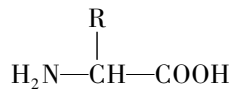
取胶适量加水于水浴锅上加热搅拌至完全溶解，制成胶水溶液。按比例将胶水溶液、群青颜料和水混合均匀后，令其自然干燥，备用。模拟文物样品中胶的含固量为4%~8%。

(四) 文物样品

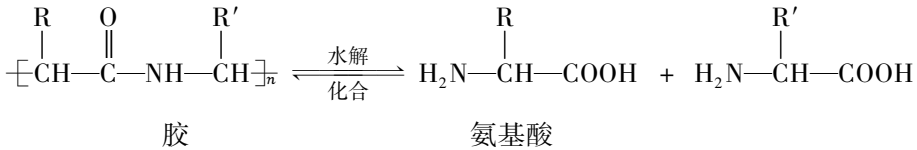
均取自甘肃嘉峪关的古建油饰彩画上的颜料，文物样品1#，2#，3#分别为棕红色、绿色和蓝色颜料样品。

三、胶料分析原理

生物化学研究表明：骨胶、明胶、皮胶等天然高分子胶料都含有蛋白质。蛋白质是由氨基酸组成的，氨基酸结构通式可表示为



R基不同，便组成了各种各样的氨基酸，见表1。在酸、酶的作用，蛋白质又会水解生成组成原有蛋白质的各种氨基酸（表1）。



然而，每种胶料水解生成的氨基酸种类及每一种氨基酸的数量不尽相同。进一步研究表明：不同种类的胶料，其氨基酸组成比例具有特征性。根据胶料水解所生成氨基酸的数量，可实现胶料的定量分析；根据氨基酸组成比例的特征性，可实现对胶料种属的鉴定。

表1 氨基酸名称、简写及结构式

名称	简写	结构式
苯丙氨酸	Phe	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$
丙氨酸	Ala	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
蛋氨酸	Met	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)-\text{COOH}$
脯氨酸	Pro	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$
甘氨酸	Gly	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
谷氨酸	Glu	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-\text{COOH}$
赖氨酸	Lys	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)-\text{COOH}$
酪氨酸	Tyr	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH})-\text{COOH}$
亮氨酸	Leu	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{COOH}$
丝氨酸	Ser	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{COOH}$
天冬氨酸	Asp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})-\text{COOH}$

续表

名称	简写	结构式
缬氨酸	Val	$H_2N-CH(CH_2CH_3)-COOH$
异亮氨酸	Ile	$H_2N-CH(CH_2CH_2CH_3)-COOH$
羟脯氨酸	Hyp	$ \begin{array}{c} HOCH-CH_2 \\ \quad \\ CH_2 \quad CH-COOH \\ \quad \quad \\ \quad \quad NH \end{array} $
苏氨酸	Thr	$H_2N-CH(CH_2CH_2OH)-COOH$
精氨酸	Arg	$ \begin{array}{c} H_2N-CH(CH_2CH_2CH_2)NHCNH_2-COOH \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad NH \end{array} $
组氨酸	His	$ \begin{array}{c} H_2N-CH(CH_2C_5H_4N)-COOH \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad NH \quad \quad \quad N \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad CH \end{array} $
羟赖氨酸	Hyllys	$H_2N-CH(CH_2CH_2CH_2CH(OH)NH_2)-COOH$
胱氨酸	Cyr	$ \begin{array}{c} S-CH_2CH(NH_2)-COOH \\ \\ S-CH_2CH(NH_2)-COOH \end{array} $

四、结果与讨论

采用 121MB 型氨基酸分析仪，利用磺酸型强酸阳离子交换树脂进行氨基酸分离，茚三铜试剂显色，570nm、440nm 可见光光度法检出。在相同的条件下测量出标准胶料和文物样品中的氨基酸含量，归一化后的分析结果见表 2。

为了鉴别胶料的可能种类，实验采用了主成分分析法。这是一种实用的多元统计分析方法，通过对多种氨基酸进行降维，利用降维后的前两个主成分对标准样品和文物样品作图，通过二维图形判断胶料归属的种类（图 1）。由表 2 可得出以下结论：

(1) 每种胶或每一个文物样品中氨基酸含量是有差异的，但它们的主成分分析结果却有一定的规律性。

(2) 骨胶、皮胶、明胶、鱼鳔胶，所有的动物胶在主成分分析图上聚在一起，而鸡蛋、奶类也分别聚在一起。

(3) 同种胶结材料在老化前后，其氨基酸含量虽然有所改变，但基本不改变胶料种类鉴定的结果，这是保证该方法能够准确鉴定经历了千百年岁月流逝、已经老化变质的文物样品中胶料种类的前提。

(4) 本次所分析的 3 个取自于甘肃嘉峪关的古建油饰彩画颜料层中的胶结材料均属于动物胶类，文物样品中蛋白质占样品总量的 0.36%~2.44%。

表 2 标准胶料、文物样品中氨基酸相对含量 (log (1 + AA%))

氨基酸	皮胶 (未老化)	皮胶 (老化)	骨胶 1	骨胶 2	蛋清	鱼鳔胶	文物 1 [#]	文物 2 [#]	文物 3 [#]
丙氨酸	1.0300	1.0222	0.9915	1.0059	0.8882	0.9982	0.9772	1.0107	1.0113
甘氨酸	1.3389	1.3514	1.3123	1.3212	0.6846	1.3244	1.2887	1.2614	1.3243
缬氨酸	0.7062	0.4535	0.3235	0.5385	0.9432	0.4021	0.5217	0.3981	0.6622
亮氨酸	0.6624	0.6524	0.6266	0.6811	0.9794	0.9077	0.6488	0.6639	0.6449

续表

氨基酸	皮胶 (未老化)	皮胶(老化)	骨胶 1	骨胶 2	蛋清	鱼鳔胶	文物 1 #	文物 2 #	文物 3 #
异亮氨酸	0.4 720	0.5 039	0.4 058	0.4 657	0.8 051	0.6 101	0.4 868	0.4 816	0.5 357
蛋氨酸	0.3 394	0.4 182	0.4 971	0.4 984	0.6 566	0.6 929	0.4 528	0.4 234	0.3 903
丝氨酸	0.6 689	0.6 509	0.6 493	0.6 584	0.9 166	0.6 882	0.7 276	0.7 075	0.6 789
脯氨酸	1.1 847	1.1 820	1.2 648	1.1 973	0.7 372	1.1 376	1.1 125	1.1 378	0.9 482
苯丙氨酸	0.4 468	0.4 951	0.5 144	0.5 129	1.0 103	0.6 044	0.5 998	0.5 006	0.3 621
天冬氨酸	0.9 720	0.9 355	0.9 845	0.9 986	1.0 952	0.9 766	1.0 953	1.1 103	1.1 514
谷氨酸	1.1 371	1.1 081	1.1 337	1.1 084	1.2 333	1.1 212	1.1 812	1.2 228	1.1 621
赖氨酸	0.7 293	0.7 861	0.7 877	0.7 649	0.9 730	0.6 952	0.5 251	0.2 713	0.5 003
羟脯氨酸	1.1 446	1.1 984	1.1 503	1.1 655	0.0 000	1.0 073	1.1 640	1.2 449	1.2 376
酪氨酸	0.1 685	0.2 341	0.2 994	0.2 462	0.9 187	0.4 581	0.5 493	0.2 205	0.4 219

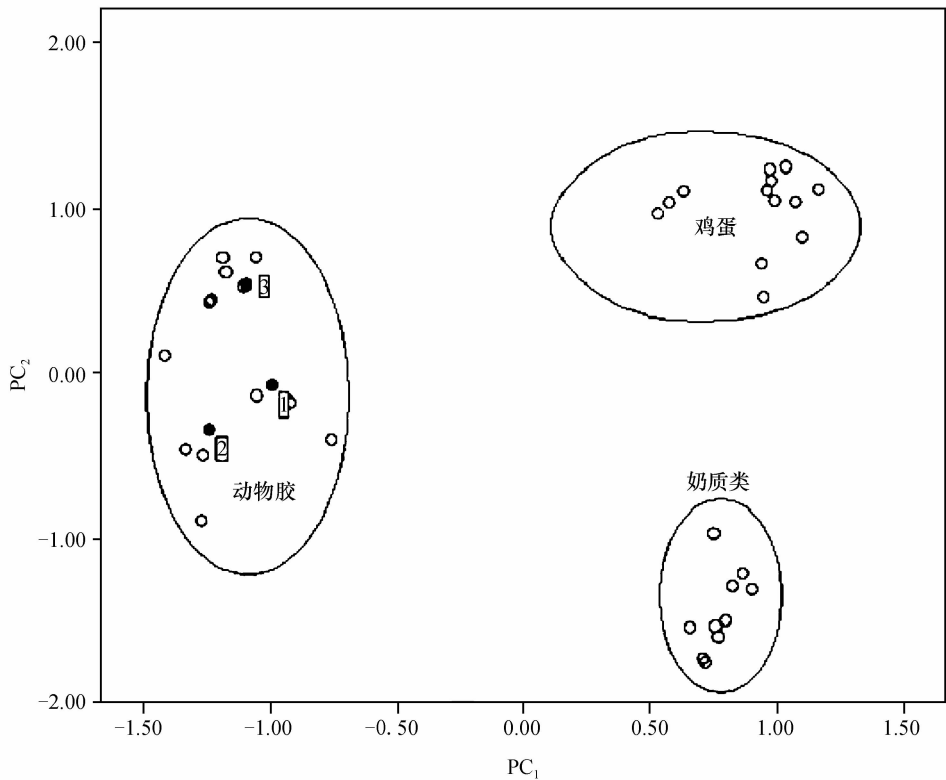


图 1 文物样品中氨基酸主成分分析散点图 (实心点为文物样品)

五、结 论

本文采用氨基酸分析仪研究了古建油饰彩画颜料层中胶结材料的蛋白质经酸解后生成的单一氨基酸,测量出胶料中蛋白质的总量;利用主成分分析法,通过对多种氨基酸进行降维处理鉴别胶料的种类,实现了彩绘颜料中胶料的分析测量。分析出取自甘肃嘉峪关的3个古建油饰彩画颜料层中的胶结材料均属于动物胶类,文物样品中蛋白质占样品总量的0.36%~2.44%。

参 考 文 献

- [1] Casoli A, Musini P C, Palla G. Gas chromatographic-mass spectrometric approach to the problem of characterizing binding media in paintings. *Journal of Chromatography A*. 1996, 731: 237 ~ 246
- [2] Colombini M P, Modugno F, Giacomelli M et al. Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography-mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, 1999, 846 (1 ~ 2): 113 ~ 124
- [3] Bonaduce I, Blaensdorf C, Dietemann P et al. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, (9): 103 ~ 108
- [4] Bersani D, Lottici P P, Casoli A et al. Pigments and binders in "Madonna col Bambino e S. Giovannino" by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, (9): 97 ~ 102
- [5] 李实. 敦煌壁画中胶结材料的定量分析. *敦煌研究*, 1995, (3): 29 ~ 46
- [6] 苏伯民, 真贝哲夫, 胡之德等. 克孜尔石窟壁画胶结材料的 HPLC 分析. *敦煌研究*, 2005, (4): 57 ~ 61