

# 中国古代彩绘类文物常用胶料的红外光谱特性研究

杨璐 王丽琴 黄建华 李晓溪 曹雪筠 马涛

**摘要：**为了探索鉴定古代彩绘类文物胶料的易行、无损的分析方法，同时为胶料分析采取不同的色谱方法提供预判依据，文章使用衰减全反射红外光谱技术（FTIR-ATR）对中国古代常用彩绘类文物胶料的标准红外吸收光谱进行了测定，通过对标准样品红外光谱特征吸收峰的判别、分析，得出了 $1653\text{cm}^{-1}$ 及 $1545\text{cm}^{-1}$ 处的酰胺基吸收峰为动物类胶料的特征，同时 $1076\text{cm}^{-1}$ 及 $1043\text{cm}^{-1}$ 处的多糖吸收峰为植物类胶料特征的结果。通过这两个特征，可以在进行色谱分析前就将动物胶和植物胶区分开，为胶料的色谱分析奠定基础。

**关键词：**彩绘类文物 胶料 红外吸收光谱

## 一、引言

我国彩绘文物众多，从陕西的秦始皇兵马俑到山西的云冈石窟、从广西的花山岩画到四川的大足石刻，无论是南方还是北方都留下了丰富的遗存。在彩绘文物表面，古人为了增加颜料与文物基质及颜料与颜料间附着力，在彩绘制作过程中向颜料中加入的具有黏结性能的天然化合物即胶料也是彩绘类文物的重要组成部分。但是传统文物保护及考古学研究主要着眼于纹饰及颜料成分分析，对颜料层内部起固定作用的胶质研究甚少。探查清彩绘文物表面使用胶料的种类对我国古代彩绘工艺的研究具有重大价值，同时也将为该类文物的保护修复方法及材料的选择提供重要的指导<sup>[1-3]</sup>。

胶料分析现在较为通行的方法为色谱分析法，但色谱分析法样品处理过程复杂，分析步骤烦琐。同时，因为古代使用的胶料有动物和植物两类，对不同种属的胶的分析方法有所不同，因此分析前就需要确定分析物的大概种类，否则会造成分析结果的无效。色谱法是一种对样品完全破坏性的分析方法，一旦使用了不恰当的方法无法得出正确结果，就会直接造成样品的损失，必须再次对文物取样，使得对文物的取样量成倍增加<sup>[4,5]</sup>。而如果有一种对样品无损的分析方法可以在色谱分析之前就对样品的种属进行某种预判，从而指导色谱分析选择恰当的分析方法，将会提高色谱分析的效率，为减少分析测试对文物的破坏干预起到积极作用。红外光谱法即为一种可选的该类方法。红外光谱法，尤其是衰减全反射红外光谱法以其灵敏、快速、样品处理简单、对样品无损等特性被广泛的应用于有机类文物分析中。本文采用 FTIR-ATR 采集了中国古代常用胶料的标准红外光谱，同时对这些胶料的红外光谱的特征吸收峰进行了分析，得出了动物胶和植物胶各自的红外光谱特性，为胶料的色谱分析提供预判依据。

## 二、实验部分

### (一) 实验材料、试剂

实验用皮胶及骨胶为在实验室中采用猪皮和猪骨按照传统工艺熬制,鱼鳔来自秦始皇兵马俑博物馆,鸡蛋购于西安市场,桃胶来自西安文物保护修复中心。

### (二) 实验仪器设备

实验使用德国布鲁克公司出产的 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪。样品和背景的扫描次数: 32 次。波数范围:  $4\ 000 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 。分辨率:  $4\text{cm}^{-1}$ 。测量附件: ATR。单晶: ZnSe。

### (三) 标准胶料样品制备

将皮胶、骨胶、桃胶、鱼鳔胶分别溶于温水中,将完全溶解后的胶溶液分别倾倒入水平桌面上的载玻片上,直到载玻片表面充盈胶溶液同时又无流淌的状态为宜。鸡蛋样品的处理是将鸡蛋的蛋清和蛋黄充分搅拌均匀后,同样倾倒入水平桌面上的载玻片表面。倾倒入好的样品于室温下干燥后,即可用于标准胶料的红外光谱测量。

## 三、结果与讨论

图 1~图 6 分别是骨胶、鸡蛋、明胶、皮胶、鱼鳔胶和桃胶的标准样品红外吸收光谱。从图中可以看出,皮胶、骨胶、明胶、鱼鳔胶及鸡蛋的标准样品均具有类似的红外吸收光谱,其前三强吸收峰分别位于  $3\ 380\text{cm}^{-1}$  左右、 $1\ 653\text{cm}^{-1}$  左右、 $1\ 545\text{cm}^{-1}$  左右。其中,  $3\ 380\text{cm}^{-1}$  处为羟基(O-H)、氨基(N-H)的伸缩振动峰。 $1\ 653\text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 545\text{cm}^{-1}$  处为各种胶中酰胺基( $-\text{CONH}_2$ )的特征吸收峰。这两个吸收峰的存在主要是由于皮胶、骨胶、明胶、鱼鳔胶及鸡蛋均属于动物类胶料,它们的主要组成均为不同种属的胶原蛋白。酰氨基在蛋白质分子中的大量存在直接导致了动物类胶料红外吸收光谱中  $1\ 653\text{cm}^{-1}$  及  $1\ 545\text{cm}^{-1}$  两处吸收峰的出现。

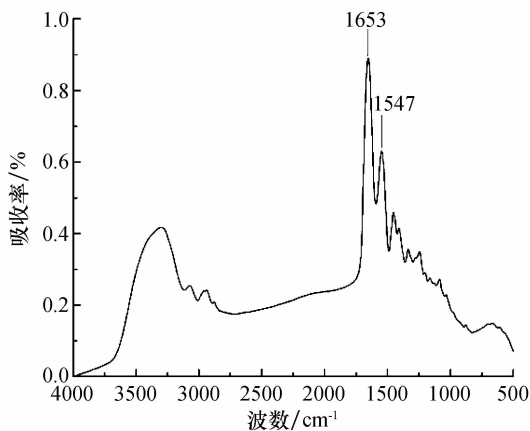


图 1 骨胶的标准红外吸收光谱

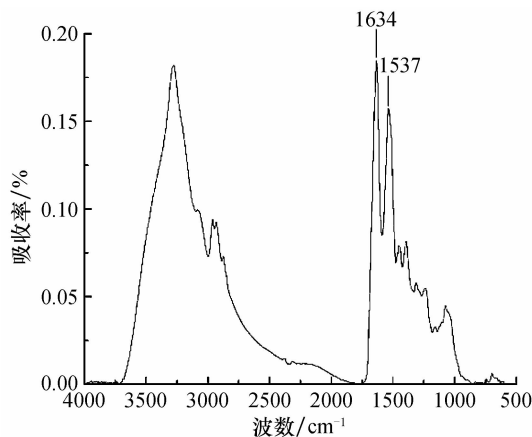


图 2 鸡蛋的标准红外吸收光谱

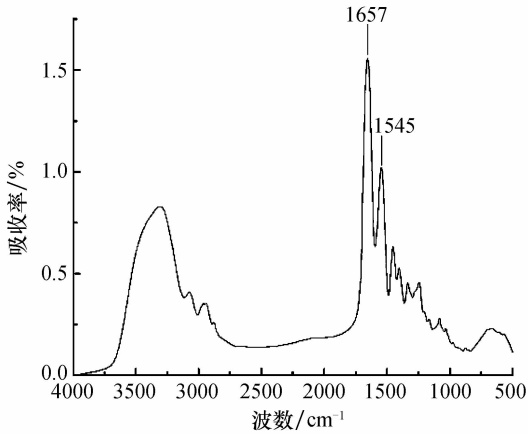


图3 明胶的标准红外吸收光谱

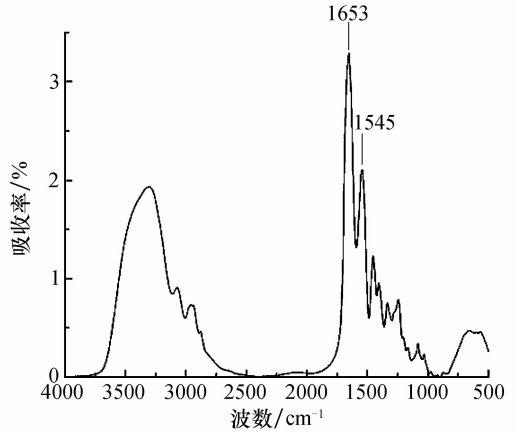


图4 皮胶的标准红外吸收光谱

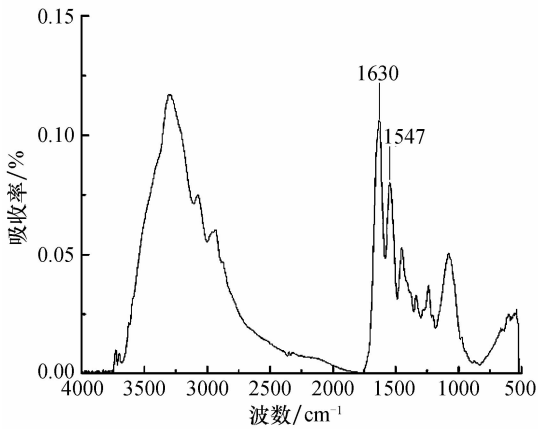


图5 鱼鳔胶的标准红外吸收光谱

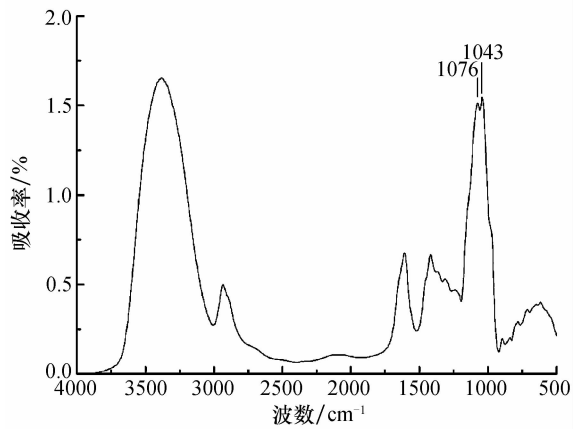


图6 桃胶的标准红外吸收光谱

图6为桃胶标准样品的红外吸收光谱。从图中可以看出，桃胶的红外吸收光谱前三强吸收峰分别位于 $3380\text{ cm}^{-1}$ 左右、 $1076\text{ cm}^{-1}$ 左右及 $1043\text{ cm}^{-1}$ 左右。与动物胶相同的 $3380\text{ cm}^{-1}$ 处依然是羟基(O—H)、氨基(N—H)的伸缩振动峰；然而由于植物胶中不含蛋白质，因此动物胶的特征吸收峰在桃胶的标准红外吸收光谱中并不存在，取而代之的是 $1076\text{ cm}^{-1}$ 左右及 $1043\text{ cm}^{-1}$ 左右的多糖中的C—O键伸缩振动峰。该波数的强吸收峰是多糖存在的标志，而植物胶，尤其是桃胶的组成成分就是半乳糖、鼠李糖、 $\alpha$ -葡萄糖醛酸等。

## 四、结 论

由6种胶料的标准红外吸收光谱可知， $1653\text{ cm}^{-1}$ 及 $1545\text{ cm}^{-1}$ 为动物胶的特征吸收峰，而 $1076\text{ cm}^{-1}$ 及 $1043\text{ cm}^{-1}$ 为植物胶的特征吸收峰。因此，通过这些特征吸收峰的出现与否可以大致判断文物表面使用胶料的种类。

此外，在以上特征吸收峰的基础上，进行色谱分析前可以先使用红外光谱衰减全反射吸收光谱法对胶料的大致种类进行区别，从而选用恰当的色谱分析法对文物胶料进行进一步深入分析，以断

定胶料的具体种类。

诚然, 红外分析法具有简便、快捷、对样品无损的特点, 但该方法也有一定局限性。首先红外光谱法灵敏度较色谱法相差甚远, 对于一些胶料流失现象严重的彩绘类文物, 由于胶料含量过低, 仅仅使用红外分析法常常无法得出有效的结果。另外, 植物胶的特征吸收峰的波数已经处于红外光谱的指纹区, 该区域的吸收峰受各方面因素的影响较大, 同时与胶料混合存在的无机矿物颜料很多也在该区域中具有相应的吸收峰。由于颜料的量往往远远大于胶料的存留量, 因此该区域的特征吸收峰常常被颜料或其他干扰因素所覆盖, 使得实际彩绘文物表面的红外吸收光谱无法为胶料判别提供充足依据。

但是即便如此, 红外吸收光谱法对胶料分析仍然非常重要, 尤其是作为胶料流失较少的特殊彩绘文物表面胶结物种类的粗判及配合色谱法中方法选择的预判工具。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Bonaduce I, Blaensdorf C, Dietemann P. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang' s Terracotta Army. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, (9): 103 ~ 108
- [ 2 ] Ribechini E, Modugno F, Colombini M P et al. Gas chromatographic and mass spectrometric investigations of organic residues from Roman glass unguentaria. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1183 (1 ~ 2): 158 ~ 169
- [ 3 ] Ribechini E, Modugno F, Baraldi C et al. An integrated analytical approach for characterizing an organic residue from archaeological glass bottle recovered in Pompeii (Naples, Italy) . *Talanta*, 2008, 74: 555 ~ 561
- [ 4 ] Andreotti A, Bonaduce I, Colombini M P et al. Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid, waxy, resinous, and proteinaceous materials in a unique paint microsample. *Analytical Chemistry*, 2006, 78: 4490, 4500
- [ 5 ] Checa-Moreno R, Manzanob E, Miron G et al. Comparison between traditional strategies and classification technique (SIMCA) in the identification of old proteinaceous binders. *Talanta*, 2008, 75: 697 ~ 704

基金项目: 国家科技支撑计划项目课题 (2006BAK31B01) 及陕西省教育厅哲学社会科学基地重点项目 (08JZ14)

作者单位: 杨璐、王丽琴、李晓溪、曹雪筠, 西北大学文博学院

黄建华, 秦始皇兵马俑博物馆、国家文物局彩绘类文物保护重点科研基地

马涛, 国家文物局砖石质保护重点科研基地

联系方式: 西安市太白北路 229 号, 邮编 710069

陕西省西安市临潼市, 邮编 710600

陕西省西安市雁塔区兴善寺东街, 邮编 710061