

# 利用 $\alpha$ -淀粉酶 去除17世纪绣片上的淀粉污迹

周 旻

1988年,英国纺织品保护中心接受委托,对一批17世纪的绣片进行保护。这批绣片一共四块,尺寸较小,据推测应该属于缝纫盒或者文具盒的装饰贴面,这类器物大多为木质,保存完好的存世品颇多,其中某些纹样与这批绣片十分相似,从中可以想像出这批绣片当年的风采。

## 保护前的状况

这批绣片的内容十分丰富,不仅描绘了《旧约》中的丽贝卡、伊莱扎、雅各布等宗教人物形象,还将笔触伸向一对17世纪的时尚情侣,其间填充了大量的亭台楼阁、花草虫鱼、飞禽走兽等固定程式纹样,使得画面丰满均衡、栩栩如生。

就刺绣针法而言,这批绣片并无独到之处,仅为常见的平针和钉针,平针也是极其简单的那种,并未采用填充平针(在绣线下填充其它物品而使绣部凸起的一种针法)。绣地为平纹本色亚麻,绣线为彩色丝线,窗户部位采用了一小片云母作为装饰,为整个画面增添了些许亮色。

由于保管疏忽,这批绣片曾经被水浸泡,时间长达一周。对绣片而言,如此长时间的浸泡无疑是灭顶之灾,遭此劫难的绣片面目全非,板结模糊,严重变形。当初为了把绣片粘贴到木质盒面上,使用了大量胶黏剂,后来绣片从盒面上剥离,胶黏剂自然残留在绣片的纤维之中。由于年代久远,绣线和绣地原本已经不同程度地出现了脆化变色等

现象, 在水的浸泡过程中, 胶黏剂在水的作用下发生溶解渗透, 干燥之后, 这种现象更加明显。

经过分析测试, 当初所用胶黏剂为淀粉和明胶类蛋白质的混合物, 有些类似于书画装裱中常用的浆糊。经过水的浸泡, 可溶的明胶大多溶解, 弥散在绣片纤维之中, 不可溶的淀粉成分集聚成块状, 依然停留在绣片的背面。从外观上看, 绣片正面呈现出深黄色甚至褐色, 表面似乎涂覆了一层薄薄的脆性亮膜, 绣片反面可以看到大块的浅褐色淀粉残留。由于胶黏剂的存在, 原本蓬松的绣线全部板结硬化, 整个绣片严重变形。

## 保护方案的制定

通过肉眼和显微镜观察, 可以发现这批绣片的亚麻绣底相对完好, 更应该关注的是丝质绣线。

在制定保护方案时, 必须充分考虑每个步骤的得失利弊。文保员从绣片的具体情况出发——大部分绣线已经脆化断裂, 某些刺绣区域仅仅依靠胶黏剂的作用而维持着原来的形状——提出了对清洗后果的担忧, 很难预测一旦将弥散在纤维之中的胶黏剂去除, 是否会造成绣线的大量流失。

但是, 委托人希望这批绣片在处理之后能够装裱陈列。根据绣片的保存现状, 如果不首先对之进行清洗, 绝对无法达到令人满意的陈列效果; 另外, 如果仅仅考虑到绣片的残破而不对之进行清洗, 那么所有针对脆化绣线的后续保护手段根本无法实施; 同时, 胶黏剂中含有大量的淀粉和蛋白质, 为微生物的生长提供了良好的培养基, 使得绣片更易遭受来自外界的化学和生物破坏, 不利于日后的保管。

经过再三权衡利弊, 决定首先对绣片进行清洗。

既然确定了清洗的必要性, 接下来就要选择合适的清洗溶剂。在选择清洗溶剂时, 首先考虑水。这是因为: 对大多数纺织品文物而言, 水是比较安全的溶剂; 加上这批绣片是因为水的浸泡才产生严重变形和色彩流失, 那么让它重回水中, 在水的浸润下, 纤维必然会舒展开来, 恢复原状; 同时水也能带走部分污染物, 从而改善绣片的外观; 色牢度实验证明, 水不会造成绣片的染料流失。所以确定水作为清洗溶剂。后来的实验结果表明, 在水的作用下, 绣片的经纬线都舒展开来, 使保护工作得以顺利进行。

胶黏剂中的蛋白质成分主要为明胶, 当温度超过 30℃ 时, 胶黏剂中明胶动物蛋白大多溶解于水, 但是热水对淀粉无济于事, 不可溶解的淀粉仍然停留在绣片表面, 干燥之后变成硬壳状。为了同时去除沾染在绣片上的蛋白质和淀粉污迹, 可以尝试使用淀粉酶。

## $\alpha$ -淀粉酶的性能测试

关于酶的化学特性和特殊作用的报道大多见于生物领域,至于文物保护领域,只在纸张和书画的保护方面有少量应用。通过查阅  $\alpha$ -淀粉酶的生化资料以及在纸张类保护中的应用案例,可以初步确定使用  $\alpha$ -淀粉酶。

众所周知,酶作为一种具有高度催化活性的特殊物质,对反应条件的要求十分苛刻——只有在最佳的温度、浓度、酸碱度等条件下,酶才能充分发挥其功效。所以,必须根据具体情况,进行一系列实验,确定最佳条件。

在设计实验方案前,必须了解酶的如下特点:

酶具有相当的专一性,每种酶只对某种特定的物质具有活性,例如, $\alpha$ -淀粉酶仅作用于淀粉中的不溶成分—— $\alpha$ 淀粉;

$\alpha$ -淀粉酶属于一种消化酶。水对维持消化酶的活性是至关重要的——水能够使酶及其作用对象维持恰当的构型,使催化水解反应可能进行,并及时转移反应产物,使催化水解反应继续进行;

某些特殊的金属离子及其化合物一旦与酶可逆或不可逆地结合,都会对酶产生阻遏,使其丧失催化活性,所以在实验体系中,应绝对避免金属离子及其化合物的存在;

在适当范围内,酶的催化活性随着温度的升高而加强,但超出一定温度,酶会失活,即丧失催化活性,这是因为酶的本质属于蛋白质,凡是蛋白质都会热变性;

反应体系的 pH 值直接影响到酶的物理构型,从而影响酶的催化活性;

一般条件下,酶的活性随着浓度增加而增大。

针对本次实验的具体对象——17 世纪的绣片,必须预先对  $\alpha$ -淀粉酶的性能进行测试,即在文献资料的基础上,通过一系列有针对性的实验,找到最佳温度、最佳浓度、最佳酸碱度等参数。

## 酶的选择

在文物保护领域,酶的纯度是选择酶制剂的首要标准。试想,在本案例中,如果选用了一种含有纤维素酶杂质的  $\alpha$ -淀粉酶,那么在去除淀粉污迹的同时,纤维素酶对亚麻绣地也会产生水解破坏,显然这是不希望发生的。长期以来,英国 Sigma Chemical Company Ltd. 生产的酶制剂因其活性纯度高而享有盛誉,所以本实验也采用该公司的产品。

$\alpha$ -淀粉酶的种类很多,我们从中选取了两种,它们分别是 IIA 型和 XIA 型,两者均来自杆状菌属细菌淀粉酶的提取物,只是前者为精制品,后者未加精制。

一般, 制造商用活性单位 (unit) ——在 pH6.9 和 20℃ 条件下, 能够从淀粉中水解获得 1mg 麦芽糖的酶的用量, 即 1 unit——来定义酶的活性。在标定酶的活性时, 通常采用玉米淀粉。根据 Sigma 公司的产品说明: 1mg IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶产品具有 700—1500 unit, 1mg XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶产品 (其中 25% 为酶, 75% 为玉米淀粉) 具有 50—100 unit。显然, XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶的活性不是很强, 之所以选择它, 是因为在此之前, 文保中心曾经利用 XIA 型进行过类似纺织品的保护实验, 经过处理的纺织品表面不同程度地出现了白色沉淀。这次将之纳入本案例的实验体系, 是想把它与高纯度的 IIA 型进行对比, 从中找出白色沉淀的形成原因, 到底应该归咎于胶黏剂中的淀粉成分, 还是酶制剂中的玉米淀粉添加剂, 抑或是酶制剂本身。

## 最佳条件的范围

最佳条件包含了三个因素: 温度、pH 值和浓度。

温度范围的确定: 既然  $\alpha$ -淀粉酶天然存在于哺乳动物的消化系统, 那么其最佳温度应该与哺乳动物的体温相近, 即 37℃。

pH 值范围的确定: 制造商一般建议 pH6.9 为最佳点, 为了维持这个酸碱度, 一般采用  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲体系;

浓度范围的确定: 根据产品说明, 如果处理对象的淀粉浓度为 1% (W/V), 那么酶—水溶液的浓度一般为 1—2 unit/ml。但是这个数据并不适用于文物保护实验, 这是因为人们无法对文物中的淀粉含量精确量化, 无奈之下只能参考前人的实验数据。通过查阅文献得知, 曾经有人采用 0.1% (W/V) 的 IIIA 型  $\alpha$ -淀粉酶进行过类似实验, IIA 型也是 Sigma 公司的产品, 性能与 XIA 型相似, 目前已经停产。对于 XIA 型而言, 0.1% (W/V) 的浓度意味着 12.5—25unit/ml。对于 IIA 型而言, 因其活性较大故仅需较小浓度, 实验过程中, 一般将 100mg 晶体配制成 2,000ml 水溶液, 其浓度为 0.005% (W/V), 即 35—75unit/ml

## 实验

实验中采用双重蒸锅水浴装置来控制温度, 实验器皿为不锈钢制, 实验用水为去离子水, 试样为沾染有淀粉污迹的丝织品 (淀粉污迹和丝织品均有一定年份, 丝织品的残损程度与绣片相近)。

为了对实验过程实行监测, 每隔 0.5 小时对试样进行观察。出于对残损试样安全性的考虑, 实验时间严格控制在 2 小时以内。在实验过程中, 可以用钝头针轻轻按压试样表面淀粉污染严重的区域, 促使淀粉污迹瓦解, 加速反应进行。实验结束后, 将试样从酶溶液中取出, 用冷却离子水漂洗若干次, 再用 0.1% 的 HAc 溶液 (pH4.0) 中和试样

中残存的酶，使酶彻底失活。

实验结果如下：

表 1 IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶的实验结果

		0.5hr	1.0hr	1.5hr	2.0hr
实验 1 T 37℃ pH6.9 C 0.005% w/v	反应速度	较快	快	淀粉污迹降解	淀粉污迹继续降解
	淀粉污迹去除程度	几乎全部	全部	全部	全部
实验 2 T 20℃ pH6.9 C 0.005% w/v	反应速度	10min 后变慢	慢	慢	慢
	淀粉污迹去除程度	小部分	小部分	大部分	全部
实验 3 T 37℃ pH6.0—5.5 C 0.005% w/v	反应速度	20min 后变得非常缓慢	非常缓慢	不反应	不反应
	淀粉污迹去除程度	痕量	非常少	非常少	非常少
实验 4 T 37℃ pH6.9 C 0.0025% w/v	反应速度	较慢	中等	中等	变得缓慢
	淀粉污迹去除程度	小部分	小部分	大部分	几乎全部

表 2 XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶的实验结果

		0.5hr	1.0hr	1.5hr	2.0hr
实验 5 T 37℃ pH 6.9 C 0.1% w/v	反应速度	5min 后变慢	加快	稳定	稳定
	淀粉污迹去除程度	小部分	小部分	大部分	几乎全部
实验 6 T 20℃ pH6.9 C 0.1% w/v	反应速度	25min 后变慢	慢	慢	慢
	淀粉污迹去除程度	痕量	小部分	小部分	大部分
实验 7 T 37℃ pH6.0—5.5 C 0.1% w/v	反应速度	不反应	不反应	不反应	不反应
	淀粉污迹去除程度	未去除	未去除	未去除	未去除
实验 8 T 37℃ pH6.9 C 0.05% w/v	反应速度	慢	慢	慢	慢
	淀粉污迹去除程度	小部分	小部分	大部分	大部分

注：37℃时，胶黏剂迅速软化溶胀；20℃时，胶黏剂只是轻微软化溶胀。淀粉的溶胀使其比表面积增大，从而加快酶的催化反应速度。

## 实验结果讨论

实验结果表明：只要条件适宜， $\alpha$ -淀粉酶的确能够有效去除纺织品文物上沾染的年代久远的淀粉污迹。

针对两种不同类型的  $\alpha$ -淀粉酶，本案例只是考查了两个温度条件、两个浓度条件

和两个 pH 条件, 实际上, 完全可以根据试样的具体情况, 对上述三要素进行有机合理的更改组合, 使实验效果达到最佳。例如, 如果试样的保存状况相对完好, 可以适当降低实验温度, 适当延长实验时间, 从而降低丝线流失的可能性; 只要试样强度许可, 可以通过提高酶的浓度来缩短实验时间, 从而避免不必要的破坏。

实验体系的 pH 值至关重要。一方面, 一旦实验体系的 pH 值偏离了最佳点, 酶的活性立即丧失。另一方面, 对于那些染色纺织品, 为了维持染料的色牢度, 往往需要营造一个弱酸性的环境。一般来说, pH6.9 可以适合大部分纺织品的要求。

实验结果表明: IIA 型和 XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶均能有效作用于淀粉污迹, 使之得以降解去除, 具体比较实验 4 和实验 5, 两者实验条件和实验结果都比较一致。

在使用 XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶时, 发现温度条件为 37℃ 时, 试样在处理之后手感有些偏硬, 表面有些发白; 如果把实验温度降低至 20℃ 上述现象不会发生。据分析, 这是因为 XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶未经精制, 其中含有大量的玉米淀粉添加剂, 在淀粉酶的作用下, 玉米淀粉在温度较高时也会发生降解, 生成不可溶的产物, 附着在试样表面, 使得手感变硬, 颜色发白。所以对 XIA 型  $\alpha$ -淀粉酶的使用必须持谨慎态度, 尽可能在低温下进行实验。

经过 IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶处理的试样, 只要淀粉污迹得以去除的区域, 都无一例外地呈现良好的光泽度和柔软度;

经过处理而未能有效去除淀粉污迹的试样, 在不同温度条件下, 结果有所差别——体系温度为 37℃ 时, 试样干燥之后变脆了许多, 体系温度为 20℃ 时, 则不会发生脆化现象。

通过分析实验结果, 决定采用 IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶对 17 世纪的绣片进行处理。这是因为:

IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶为精制品, 其中不含玉米淀粉添加剂, 可以避免不必要的副产物, 影响实验效果;

IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶具有较高的活性, 用它来对绣片进行处理, 可以做到用量少、效率高。

## 绣片的处理

根据上述实验结果, 可以得知最佳实验条件为: IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶、浓度 0.005% W/V、温度 37℃、pH6.0—5.5。

处理过程如下:

预先将绣片浸泡在 35℃ 的去离子水中, 尽可能溶解其中的明胶蛋白成分;

分别将四块绣片进行酶浴, 即用酶—水溶液充分浸泡绣片;

正如所预料的, 经历 10min 酶浴之后, 淀粉污迹开始降解, 可以明显看到大块的淀

粉污迹瓦解成细小的沉淀；

用软刷和钝头针轻轻接触绣片表面，旨在剔除嵌在纤维之间的已经降解的淀粉，这样可以加速反应的进行；

酶浴时间控制在 90 min ~ 105min 之间；

用去离子水充分漂洗，尽可能将附着在绣片表面的细小沉淀彻底去除；

用 0.1% HAc 溶液 (pH4.0) 充分漂洗，使残留在绣片中的酶彻底失活。

经过上述处理，绣片上的蛋白质和淀粉污染物都得以有效去除，丝线恢复了往日的光泽，色彩也变得鲜艳起来，绣片不再变形，变得柔软可折叠，总而言之，绣片的整体外观大大改善。后来，绣片被装裱成镜框的形式，用于陈列展示。

## 结果的评价

事实表明，采用 IIA 型  $\alpha$ -淀粉酶去除 17 世纪绣片上的淀粉污迹是比较成功的，至少迄今为止，尚无更好的办法可以取代。

当然，也有不尽如人意之处，正如所担心的，丝线的确出现了部分流失现象，但如果将处理时间尽可能缩短，也许能够有效避免这种现象的发生，这有待于进一步研究。

## 注意事项

$\alpha$ -淀粉酶会导致过敏反应，在使用过程中，必须戴手套、口罩和护目镜，尽量避免吸入和直接接触。

在处理多余的酶溶液时，可以用 pH > 10.5 的碱性溶液进行中和，使酶完全失活。

(作者单位：中国丝绸博物馆)