论文

应用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱及二极管阵列联用技术对唐代纺织品上植物染料的分析 和测定

李玉芳^①, 魏书亚^{①*}, 王亚蓉^②^① 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083;^② 中国社会科学院考古研究所, 北京 100083

* E-mail: swei@ustb.edu.cn

收稿日期: 2015-03-16; 接受日期: 2016-03-17; 网络出版日期: 2016-05-23

北京科技大学高端人才引进计划(编号: 061020170)资助项目

摘要 中国古代纺织品印染技术在唐代得到极大发展, 可用于染色的植物和染出的色彩数量均有所增加. 本研究运用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用分析(UPLC-Q-TOF-MS)和超高效液相色谱-紫外光电二极管阵列检测(UPLC-DAD)的方法对唐代纺织品所用植物染料进行了分析测定. 测定结果显示, 样品中红色和棕色丝线染料来源于茜草, 蓝色丝线染料来源于蓝草类植物, 紫色丝线由紫草染色而成.

关键词 唐代纺织品, 植物染料, 分析测定

1 引言

绚丽多彩的古代丝织品是珍贵的文化遗产. 早在新石器时代, 先民利用矿物颜料染色的同时, 也开始使用天然的植物染料. 使用天然植物染料给纺织品上色的方法称为草木染. 东汉《说文解字》、明代《天工开物》、《天水冰山录》都记载有多种色彩. 古人根据不同的染料特性而创造的染色工艺有直接染、媒染、还原染、防染、套色染等^[1]. 染料品种和工艺方法的多样性使古代印染行业的色谱十分丰富. 植

物染料的化学组成复杂、稳定性差, 长时间自然老化后, 其组分很容易发生化学变化, 这种现象使认识与保护这些珍贵的文化遗产变得非常困难. 一般说来, 今天所看到的出土纺织品, 其颜色已非原色, 而是变化之后的颜色. 还原其历史真面目, 综合研究古代天然有机染料老化机理和测定方法, 进而确定科学的保护方案, 是十分必要的.

2 研究回顾

唐代是我国纺织品印染的鼎盛时期, 纺织品颜

引用格式: 李玉芳, 魏书亚, 王亚蓉. 应用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱及二极管阵列联用技术对唐代纺织品上植物染料的分析 and 测定. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 625-632
Li Y F, Wei S Y, Wang Y R. Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in textiles of Tang Dynasty by Ultra Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Time of Flight-Mass Spectrometry and Diode Array Detector (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 625-632, doi: 10.1360/N092015-00089

色多种多样, 能染色的植物更是数不胜数^[2], 常见的颜色有蓝色、红色、黄色、紫色等. 我国古代对于能染蓝的植物统称为“蓝”, 主要包括蓼蓝、菥蓝、木蓝、马蓝等, 其中染蓝的主要色素成分为靛蓝, 分子式为 $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ^[3], 结构式如图 1 所示.

古代能染红的植物有很多, 主要有茜草、红花、苏木等. 其中茜草是我国历史最悠久的红色植物染料, 周代已应用于织物染色, 其主要上色成分为茜素, 分子式为 $C_{14}H_8O_4$, 此外还有红紫素($C_{14}H_8O_5$)、大叶茜草素($C_{17}H_{16}O_4$)、3-甲氧基大叶茜草素($C_{17}H_{18}O_5$)等蒽醌类化合物^[4,5]. 此外, 茜草根提取溶液中加入不同媒染剂会染出不同色泽, 如加入铬媒染剂可得深红色、加铜媒染剂可得棕红色、加铁媒染剂可得黄棕色等^[6]. 红花由西域传入我国, 《齐民要术》、《天工开物》等书中均对红花的提取及染色技术有详细记载. 红花中染红的色素成分为红花素, 含量仅为 0.3%~0.6%, 红花素分子式为 $C_{21}H_{22}O_{11}$. 与此同时, 红花中还含有约 30% 的黄色素, 无染料价值, 染色过程中需要去除^[3,7,8]. 苏木又称苏枋, 是明清时期非常流行的染红的植物染料, 与本文样品所处时代不同, 在此不作讨论. 图 2 为红色蒽醌类染料基本结构式, 不同 R 基团代表的化合物均不相同. 表 1 为常见的红色染料主要上染化合物结构式.

紫草染色可以追溯至战国时期, 且紫草是我国古代唯一能染紫色的植物^[9]. 紫草中染紫的主要成分为乙酰紫草素, 分子式为 $C_{18}H_{18}O_6$. 乙酰紫草素易溶于有机溶剂, 一般需要与媒染剂配合染色.

有机染料的常用分析方法是高效液相色谱-二极

图 1 (网络版彩图)靛蓝结构式

图 2 蒽醌类结构染料结构式

管阵列紫外检测法(HPLC-DAD-UV)和质谱法(MS). 国外不少学者曾采用这两种方法对于靛蓝类(蓝色)、黄酮类(黄色)和蒽醌类(红色)^[10-12]染料进行分析鉴定, 并取得了一系列成果. 然而, 这种方法虽然经色谱柱可将有机颜料中的成分分开, 但质谱仪检测时, 仍不能确定其为何种物质, 只能注明为某某染料成分 1, 某某染料成分 2 等, 而当有机颜料老化后, 其氧化产物更难明确断定. 国内曾有学者采用薄层色谱法、拉曼光谱法及高效液相色谱法对不同年代的纺织品所用染料进行鉴定^[13], 如马王堆汉墓出土纺织品所用蓝色染料为靛蓝^[14]、新疆营盘墓地出土红色及棕色纺织品中检测到茜素和红紫素^[15]、北京大学张晓梅等人^[1]采用薄层色谱和拉曼光谱对唐代丝绸样品蓝色染料进行分析鉴定, 并比较了这两种方法的利弊. 这些研究丰富了人们对古代所用染色材料的认知, 但是这些研究中少有中国唐代纺织品.

本研究选用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用分析(UPLC-Q-TOF-MS)仪和超高效液相色谱-光电二极管紫外检测器(UPLC-DAD)对唐代纺织品所用植物染料进行综合分析. UPLC-Q-TOF-MS 是在传统的 UPLC-DAD 分析上的更精细化的表征. 高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用分析(UPLC-Q-TOF-MS)的方法是通过超高效液相色谱系统与优质高分辨质谱结合, 实现了对样品更快速、更灵敏及分离度更高的色谱分离; 尤其是具有高质量分辨率和高灵敏度的质谱仪, 可精确测定分子量, 准确推测分子组成, 从而可准确测定成分复杂的染料

表 1 部分蒽醌类红色染料化合物结构式

化合物名称	分子式	分子量	分子结构							
			R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
茜素	$C_{14}H_8O_4$	240	OH	OH	H	H	H	H	H	H
红紫素	$C_{14}H_8O_5$	256	OH	OH	H	OH	H	H	H	H
异茜草素	$C_{14}H_8O_4$	240	H	OH	H	H	H	H	H	H
胭脂红酸	$C_{22}H_{20}O_{13}$	492	OH	Glucose	OH	OH	H	OH	COOH	CH ₃

样品^[18].

通过对唐代这一时期的纺织品植物印染情况的研究,不仅可以对这批纺织品文物的保护提供科学依据,更能够为唐代的植物染料应用及印染工艺等研究提供实物证据,丰富人们对古代文化遗产的科学认知.

3 实验研究

3.1 样品及分析方法

3.1.1 样品介绍

本研究选用纺织品为陕西省西安市大唐西市博物馆馆藏,根据纺织品织物结构判定为唐代红地双鹿缎(样品名称 LU,图 3(a))和紫地莲瓣纹绦(样品名称 PG,图 3(b)).样品红地双鹿缎中出现的双鹿与新疆纳斯塔纳唐墓出土《联珠鹿纹锦》造型相近,双鹿纹在唐代纺织品中也非常常见.样品紫地莲瓣纹绦中莲瓣纹造型也是唐代流行的典型纹饰,绦即平纹暗花类织物,是唐代比较常见的织物结构之一.样品采集时选择织物周边脱落或即将脱落的少量丝线,颜色有红色、蓝色、棕色、紫色等色调.样品及编号情况见表 2.

将纺织品文物置于超景深显微镜镜头下观察,在放大倍率为 2000 倍时可以清晰观察到样品纤维的保存情况,如图 4 所示.

图 3 研究样品照片
(a) 红地双鹿缎; (b) 紫地莲瓣纹绦

表 2 测试样品列表

样品名称	样品编号	样品描述
LU-1	1	红色, 丝织品
LU-2	2	蓝色, 丝织品
LU-3	3	棕色, 丝织品
PG	4	紫色, 丝织品

图 4 样品单根纤维在放大 2000 倍时的微观形态
(a) 样品 LU-1 的单根纤维保存状况; (b) 样品 LU-2 是单根纤维保存状况; (c) 样品 LU-3 的单根纤维保存状况; (d) 样品 PG 的单根纤维保存状况

从上图中可以判断 4 个样品保存状况均不理想,纤维破损严重,染料剥落现象明显,有些部分已看不出原始色彩.因此,对于这一批样品进行染料测定刻不容缓.

3.1.2 分析步骤及测试条件

(1) 分析步骤

选用盐酸/甲醇/水体系对纺织品染料进行提取,通过超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用分析(UPLC-Q-TOF-MS)(美国 Waters 公司)和超高效液相色谱-光电二极管紫外检测器(UPLC-DAD)和超高效液相色谱-光电二极管紫外检测器(UPLC-DAD)对染料色素成分进行分析测定.

(2) 测试条件

超高效液相色谱-质谱仪是对样品进行微量快速分离和分析的工具.该仪器为美国 Waters 公司超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-Q-TOF-MS), Waters ACQUITY 自动进样器, UPLC-LG 500 nm 光电二极管紫外检测器(UPLC-DAD), Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm×

1.7 μm), Waters Masslynx V4.1 数据处理工作站.

流动相: 溶剂 A1, 水; 溶剂 B1, 乙腈. 流动剂冲洗浓度, 如表 3 所示.

紫外检测器: 检测波长 190~450 nm. 进样量: 5 μL .

3.1.3 样品处理

(1) 试剂选择

盐酸(37%)、甲醇(色谱级)来源于国药集团化学试剂有限公司, 蒸馏水由北京科技大学实验楼提供.

(2) 样品染料提取

取单根丝线样品长度约 0.5 cm, 加入 400 μL

表 3 溶剂冲洗浓度梯度表

时间(min)	%A	%B
初始	95	5
1	95	5
9	0	100
13	0	100
13.1	95	5
15	95	5

37%盐酸:甲醇:水=2:1:1(体积比, 下同)溶液中, 100 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴 30 min, 后将试管冷却至室温, 放入烘箱内烘干, 将剩余物加入 50 μL 甲醇:水=1:1 的试剂中, 离心取上层液体 30 μL 进行检测^[2,3].

3.2 结果

3.2.1 样品染料测定

(1) LU-1 样品检测结果

LU-1 样品的 UPLC-Q-TOF-MS 检测结果如图 5 所示. 图 5 中(a)为样品的色谱图, 其中实线为茜草的标准谱图, 虚线为测试样品所得, 1 和 2 为与染料相关的吸收峰. 图 5(b)与(c)分别为 1 号峰与 2 号峰处的质谱检测结果. 图 5(d)为 1 号峰的紫外吸收峰.

红色样品 LU-1, 经过处理后(具体操作按 3.1.2 节所述)用 UPLC-Q-ToF-MS 进行分析, 所得液相色谱图及质谱图见图 5. 经分析, 在 LU-1 样品中与染料相关的峰主要测为峰 1(保留时间 $\text{RT}=6.06$ min)和峰 2($\text{RT}=6.48$ min), 两种物质的分子量分别为 239.0346 和 255.0294(表 4). 根据所测得的分子量并参考文献

图 5 (网络版彩图)样品 LU-1 的色谱图及质谱图
(a) 色谱图; (b), (c) 质谱图; (d) 1 号峰紫外线吸收峰

表 4 LU-1 样品通过 UPLC-Q-TOF-MS 检测到的化合物的测定(1 号和 2 号吸收峰)

峰编号	保留时间(min)	测得值 m/z [M-H] ⁻	理论值 m/z [M-H] ⁻	测定的分子式	测定的化合物	植物来源
1	6.06	239.0346	239.0344	C ₁₄ H ₈ O ₄	茜素/异茜草素	茜草
2	6.48	255.0294	255.0293	C ₁₄ H ₈ O ₅	红紫素	

可推断其分子式分别为 C₁₄H₈O₄ 和 C₁₄H₈O₅, 对应化合物应分别是茜素(alizarin)或其同分异构体异茜草素(xanthopurpurin)和红紫素(purpurin). 通过二极管阵列检测仪(UPLC-DAD)检测可知该化合物在 248, 280, 430 nm 处有吸收峰, 这与数据库中的茜素紫外吸收峰一致, 因此可以判定该化合物是茜素. 茜素是茜草的主要染色成分, 所以纺织品 LU-1 的红色部分是选用茜草进行染色.

(2) LU-2 样品检测结果

LU-2 样品的 UPLC-Q-TOF-MS 检测结果如图 6 所示. 图 6(a)为样品的色谱图, 其中实线为靛蓝的标准谱图, 虚线为测试样品所得, 1 为与染料相关的吸收峰. 图 6(b)为 1 号峰处的质谱检测结果.

蓝色样品 LU-2, 经过处理后用 UPLC-Q-TOF-MS 进行分析, 所得液相色谱图及质谱图(图6)经过分析, 在保留时间 RT 为 4.61 min 时有吸收峰, 其对应分子量为 263.0872, 与靛蓝理论值 263.0821 接近, 因此判定 LU-2 的检测结果显示出现了靛蓝. 该纺织品最初染色时可能选用蓝草、蓼蓝、木蓝等以靛蓝为主要上染成分的蓝草类植物.

(3) LU-3 样品检测结果

LU-3 样品的 UPLC-Q-TOF-MS 检测结果如图 7 所示. 图 7(a)为样品的色谱图, 其中实线为茜草的标准谱图, 虚线为测试样品所得, 1 和 2 为与染料相关的吸收峰. 图 7(b)和(c)分别为 1 号峰与 2 号峰处的质谱检测结果. 图 7(d)为 1 号峰的紫外吸收峰.

棕色样品 LU-3 经过处理后用 UPLC-Q-TOF-MS 进行分析, 结果中出现了分子式为 C₁₄H₈O₅ 和分子式为 C₁₄H₈O₄ 的化合物, 测定出的显色化合物列于表 5. 所得结果和红色样品 LU-1 相同, 所测得的两种物质应分别为茜素(或其同分异构体异茜草素)和红紫素. 通过 DAD 检测可知该化合物在 249, 280, 430 nm 处有吸收峰, 这与资料记载中的茜素紫外吸收峰一致, 因此可以判定该化合物是茜素. 棕色样品 LU-3 在制作之初所选用的主要染料是茜草, 有可能染色的方式和红色样品不同, 有待于以后深入研究.

(4) PG 样品检测结果

PG 样品的 UPLC-Q-TOF-MS 检测结果如图 8 所示. 图 8(a)为样品的色谱图, 其中实线为紫草的标准谱图, 虚线为测试样品所得, 图 8(b)为与染料相关的吸收峰.

紫色样品 PG 经过处理后, 用 UPLC-Q-TOF-MS 进行分析, 检测结果显示 PG 与染料相关的保留时间是 6.83 min, 测得分子量为 331.3386, 与乙酰紫草素的理论分子量 331.3319 相近. 乙酰紫草素是紫草中的有效染色成分, 因此该样品最初选用紫草进行染色.

4 结论

本研究利用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱及二极管阵列联用技术的方法对唐代纺织品所用植物染料进行了分析测定. 测定结果显示样品中红

图 6 (网络版彩图)样品 LU-2 的色谱图及质谱图

图 7 (网络版彩图)样品 LU-3 的色谱图及质谱图

(a) 色谱图; (b), (c) 质谱图; (d) 1 号峰紫外线吸收峰

表 5 LU-3 样品通过 UPLC-Q-TOF-MS 检测到的化合物(1 号和 2 号吸收峰)

编号	保留时间(min)	测得值 m/z [M-H] ⁻	理论值 m/z [M-H] ⁻	测定的分子式	测定的化合物	植物来源
1	6.25	239.0345	239.0344	C ₁₄ H ₈ O ₄	茜素/异茜草素	茜草
2	6.73	255.0301	255.0293	C ₁₄ H ₈ O ₅	红紫素

图 8 (网络版彩图)样品 PG 的色谱图及质谱图

(a) 样品的液相色谱图; (b) 1 号峰的质谱检测结果

色和棕色丝线染料均来源于茜草, 蓝色丝线染料来源于蓝草类植物, 紫色丝线则由紫草染色而成。虽然红色样品 LU-1 和棕色样品 LU-3 的颜色不同, 但是其

染料均来源于茜草, 推测其显色不同的原因可能与染色过程中的媒染剂的添加有关。这有待于在后续工作中对这一现象进行更深入的研究。

在蓝色样品 LU-2 中检测出了分子量为 262 的物质, 根据分子量可推断为靛蓝或靛玉红, 这两种物质为同分异构体. 染蓝的主要色素成分为靛蓝, 而靛玉红为靛蓝类植物染料中的主要杂质, 植物染料中靛玉红的含量会根据不同植物来源和不同染色工艺而有所改变, 因此不可能通过检测结果中的靛蓝/靛玉红的含量来判定该染料中靛蓝的植物来源.

紫色样品 PG 的检测结果显示出现了乙酰紫草素,

为紫草的主要提取物, 也是紫草的主要上色成分. 古书中记载有紫草是我国古代唯一能染紫的植物, 因此紫色样品 PG 的染色植物来源可以确定为紫草. 但是由于乙酰紫草素只能溶于有机溶剂, 且通常需与媒染剂配合来染色, 故在以后的研究中需要确定其所用的媒染剂及染色工艺. 本研究结果将为保护和科学认知唐代染色纺织品所用染料提供直接依据.

致谢 大唐西市博物馆为本研究提供样品, 北京化工大学尚飞老师提供仪器分析指导.

参考文献

- 何堂坤. 中华文化通志·科学技术典·纺织与矿冶志. 上海: 上海人民出版社, 1998. 106
- 吴淑生, 田自秉. 中国染织史. 上海: 上海人民出版社, 1986
- 虞孝林. 植物染料用于真丝绸的调研报告. 丝绸, 1980, 12: 42–43
- Puchalska M, Poleć-Pawlak K, Zadrozna I, et al. Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in historical art objects by high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry. J Mass Spectrom, 2004, 39: 1441–1449
- Derksen G C H, Beek T A, Groot A, et al. High-performance liquid chromatographic method for the analysis of anthraquinone glycosides and aglycones in madder root (*Rubia tinctorum* L.). J Chromatogr A, 1998, 816: 277–281
- 柏小剑. 潮湿墓葬环境中出土丝织品的植物染料鉴定技术研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2014
- 杜燕孙. 国产植物染料染色法. 上海: 商务印书馆, 1950
- 山东省科学技术委员会. 山东省科学技术志. 济南: 山东大学出版社, 1990. 490–491
- 郭鄂. 山海经注证. 北京: 中国社会科学出版社, 2004. 203
- Fabbri D, Chiavari G, He L. Analysis of anthraquinoid and indigoid dyes used in ancient artistic works by thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of tetramethylammonium hydroxide. J Anal Appl Pyrolysis, 2000, 56: 167–178
- Novotná P, Pacáková V, Zuzana B, et al. High-performance liquid chromatographic determination of some anthraquinone and naphthoquinone dyes occurring in historical textiles. J Chromatogr A, 1999, 863: 235–241
- Cristea D, Barea I, Vilarem G. Identification and quantitative HPLC analysis of the main flavonoids present in weld (*Reseda luteola* L.). Dyes Pigments, 2003, 57: 267–272
- 陈元生, 解玉林, 熊樱菲. 扎滚鲁克墓地出土毛织品上蓝色染料的分析鉴定研究. 上海博物馆集刊, 2000, 12: 677–684
- 上海市纺织科学研究院. 长沙马王堆一号汉墓出土纺织品的研究. 北京: 文物出版社, 1980. 81–100
- Liu J, Mouri C, Laursen R. Characterization of dyes in ancient textiles from Yingpan, Xinjiang. J Archaeol Sci, 2013, 40: 4444–4449
- 张晓梅, 魏西凝, 雷勇. 古代丝织品及古建彩画蓝色染料的微量及无损分析. 光谱学与光谱分析, 2010, 30: 3254–3257
- 傅强. 现代药物分离与分析技术. 西安: 西安交通大学出版社, 2011
- Wouters J. The scale insect dyes (Homoptera: coccioidea). Species recognition by HPLC and diode-array analysis of the dyestuffs. Ann Soc Entomol Fr, 1989, 4: 393–410
- Zhang X, Laursen R A. Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-Diode Array Detector-MS. Anal Chem, 2005, 77: 2022–2025

Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in textiles of Tang Dynasty by Ultra Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Time of Flight-Mass Spectrometry and Diode Array Detector

LI YuFang¹, WEI ShuYa¹ & WANG YaRong²

¹ *Institute of Historical Metallurgy and Materials, University of Science and Technology, Beijing 10083, China;*

² *Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100083, China*

Ancient Chinese textile dyeing technology has been greatly developed since the Tang Dynasty. The types of plant that can be used in dyeing has also increased during that period of time. In this study, Ultra Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Time of Flight-Mass Spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) and Diode Array Detector methods were used for analyzing and identifying of the dyestuff used on the two pieces of textile from the Tang Dynasty. The results show that the dyestuffs of the red and brown samples are derived from madder; the dyestuffs of the blue sample is derived from indigo, while the dyestuffs of the purple is derived from *Lithospermum rythrorhizon*.

Tang Dynasty textiles, natural organic dyestuffs, analysis and identification

doi: 10.1360/N092015-00089