

基于 UPLC/Q-TOF MS 对故宫纺织品文物中红色染料成分的分析鉴定

张林玉¹ 田可心² 王允丽³ 杜振霞^{1*}

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 北京师范大学附属中学 高三, 北京 100052;

3. 故宫博物院科技部, 北京 100009)

摘 要: 对清代红色纺织品的染料进行提取,通过超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用技术(UPLC/Q-TOF MS)对纺织品染料提取液进行分离检测,将其提取液和中国古代常用于染红的植物提取液的指纹图谱进行对比分析,发现该红色纺织品由苏木经过铝盐媒染而成。随后利用该方法对古代常用红色植物染料(红花、苏木、茜草)中的主要色素成分进行分析鉴定,从中分离出红花红色素、氧化苏木素、茜素等多种色素成分,为古代红色纺织品染料来源的判断提供科学依据。

关键词: 古代红色纺织品; 天然染料; 超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用技术

中图分类号: TO657. 63 **DOI:** 10. 13543/j. bhtxbzr. 2017. 05. 008

引言

染料分析在古代纺织品文物保护研究中占有重要地位,对了解古代染色工艺的发展以及历史文物的修复与保护都具有十分重要的意义^[1-2]。我国的纺织品染色历史悠久,其中天然植物染料应用最为广泛。在春秋战国时期我国的草木染技术就已经相当成熟,古代人民还根据不同植物染料特性发展出直接染色法、媒染法、还原法和套染法等^[3]。由于天然染料品种多样、成分复杂、稳定性差,经过长时间的自然老化,染料分子容易发生物理或化学变化,而纺织品文物十分宝贵,样品量稀少,这给古代纺织品染料成分分析造成了很大的困难^[4-6]。通常古代纺织品中的染料成分鉴定需要将染料分子从纺织品中完整地剥离出来再进行进一步检测,因此如何剥离和分析成为染料分析鉴定中的重要环节。

故宫博物院是中国明清两代的皇家宫殿,其中陈列了大量珍贵的纺织品文物。由于纺织品文物在存储和展示过程中容易受到环境的影响发生褪色或者损坏,因此分析纺织品中的染料来源有助于对文

物进行科学的保护,同时对纺织品文物的修复也具有重要的意义。红色在中国古代具有特殊的审美寓意,尤其受到明朝时期皇家帝王的喜爱。红色系植物染料包括茜草、苏木、红花等^[7]。本文从清宫旧藏红色纺织品入手,利用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用技术(UPLC/Q-TOF MS)结合 Waters UNIFI 软件首次对来自故宫的清代红色纺织品的染料成分以及红色天然染料植物中的色素成分进行分析,通过对比古代样品染料提取液和天然染料植物提取液的指纹图谱,鉴定该红色纺织品的染料来源,同时对古代常用红色天然染料进行分离检测,为古代纺织品文物的鉴定和保护奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中所用的清代红色纺织品以及植物样品红花、茜草、苏木均来自于故宫博物院科技部;甲醇、乙腈,色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司;甲酸,色谱纯,美国阿拉丁公司;乙二胺四乙酸(EDTA), >99.5%,天津福晨化学试剂公司。

Milli-Q 水净化装置,美国 Millipore 公司;电感耦合等离子体质谱,ICP-MS 7700,美国 Agilent 公司;超高效液相色谱-飞行时间质谱联用仪配有 ESI 电离源,Xevo G2-S Q-ToF,美国 Waters 公司。

1.2 样品处理

纺织品中染料成分的提取 称取 1 mg 红色布料,

收稿日期: 2017-03-21

基金项目: 质检公益性行业科研专项项目(201510024)

第一作者: 女,1992年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: duzx@mail.buct.edu.cn

剪碎,置于 1 mL 玻璃小瓶中,加入 900 μL 体积比 1:1 甲醇/丙酮的溶液,甲酸 50 μL , 10 mmol/L 的 EDTA 水溶液 50 μL , 70 $^{\circ}\text{C}$ 超声提取 50 min,用 1 mL 注射器吸取提取液,过膜,氮吹,再用 30 μL 甲醇/丙酮溶液复溶待测。

植物染料成分的提取 选取中国古代用于染红的几种天然植物进行色素的提取。由于古代染色工艺中通常采用水煮的方式提取植物染料得到染液,因此本文实验中同样使用超纯水作为植物提取液进行染料成分的提取。红花染料的提取方式根据色素性质的不同而在古代染色工艺的基础上做了相应调整:称取苏木 100 mg、茜草 100 mg,各加入超纯水 2 mL,加热至 70 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$,超声提取 30 min,过膜后待测;称取红花粉末 2 g,分 5 次加入 500 mL 冷水,反复搅拌淘洗,除去其中大量的红花黄色素,再向剩余残渣中加入 10 mL 丙酮溶液,超声 30 min 提取其中的红花红色素,提取液经过膜后待测。

1.3 色谱和质谱条件

色谱条件 BEH C18 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm),柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,流动相 A 为含有 0.1% 甲酸的水溶液,B 为乙腈,流速 0.25 mL/min,梯度洗脱 0 ~ 0.3 min:95% A;0.3 ~ 9.3 min:95% ~ 5% A;9.3 ~ 10.3 min:5% A;10.3 ~ 10.5 min:5% ~ 95% A;10.5 ~ 12 min:95% A。进样量:1 μL 。

质谱条件 电喷雾电离源 (ESI),负离子模式全扫描检测,扫描范围 m/z 50 ~ 1200,源温 120 $^{\circ}\text{C}$,锥孔电压 40 V,脱溶剂气温度 450 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气流速 800 L/h,二级质谱碰撞能量 20 ~ 40 eV。实时校正液为 0.4 ng/L 亮氨酸脑啡肽 (每隔 30 s 进样一次)

2 结果与讨论

2.1 媒染剂金属离子

天然染料根据染料的性质不同,使用不同的染色方法以获得牢固的颜色。其中,媒染法染色是利用金属离子作为媒介,与染料分子之间产生络合作用,再连接于纤维分子上。古代常用的媒染剂为铬盐、铜盐、绿矾和明矾等^[8]。红色纺织品文物的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 结果显示,该纺织品中含有较多的 Al 元素,含量远远超过了 Cu、Cr、Fe 等金属元素。由此可以推断该红色纺织品是经过铝盐媒染而得。为了使染料分子在提取的过程中更容易从纺织品纤维上被剥离出来而不破坏染料分子结构,本文参考文献[9]使用的甲醇/甲酸这种温和的

染料提取体系进行了改进,在萃取剂中加入了一定量的 EDTA 溶液,萃取效果得到改善。使用甲醇/甲酸/EDTA 作为提取液提取古代纺织品中的红色染料成分,提取后的萃取液颜色明显深于未加入 EDTA 萃取液提取后的颜色。EDTA 分子可以破坏染料分子和金属离子之间的络合作用,使染料分子更加完全地被剥离出来。因此,对于纺织品中的媒染性染料提取可以使用 EDTA 作为萃取液的改善剂。

2.2 古代红色纺织品提取液中的染料成分

红布样品提取液的色谱局部图和苏木提取液的色谱局部图以及二者在 3.12 min 和 3.83 min 对应的一级质谱图如图 1 所示。纺织品提取液和苏木提取液在保留时间 3.12 min 和 3.83 min 出现的物质对应的主要分子离子峰 $m/z = 303.0826$ 和 $m/z = 283.0570$ 相同 (图 1(c) ~ (f))。对这两个样品中的两种物质进行二级质谱检测,结果发现苏木提取液 3.12 min 和 3.83 min 所对应物质的 MSMS 质谱图和红布提取液 MSMS 质谱图一致,图 2 为红布提取液的 MSMS 图。在 3.12 min 流出的主要物质的质荷比为 303.0826,根据其精确质量数推断其元素组成为 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$,对应苏木中主要成分原苏木素 $\text{B}^{[10]}$ 。对该物质进行二级质谱打碎后,向 UNIFI 软件中导入原苏木素 B 的分子结构文件进行定性分析,UNIFI 软件结合其二级质谱结果分析其碎片离子峰,符合该物质的断裂机理,如图 2(a) 所示。同理,对 3.83 min 流出的物质进行推断,该物质的质荷比为 283.0570,对应为氧化苏木素,其二级质谱断裂机理如图 2(b) 所示。根据以上染料色素成分的分析对比,认为该红色纺织品使用的染料中包含苏木染料。苏木通常经过明矾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 媒染可以得到红色,在明代学者宋应星的《天工开物》中就有对苏木染红的记载,“木红色用苏木煎水,入明矾、梣子”,这也可以证明 2.1 节中 Al 元素的出现是因为苏木在染色过程中使用到铝盐作为媒染剂。

2.3 古代常用红色系植物染料中的染料成分

古代红色植物染料主要有红花、苏木和茜草 3 种,本文对这 3 种植物染料的染色成分进行了提取并上机检测,以鉴定不同植物染料中的主要色素成分。红花中含有红花黄色素和红花红色素两种色素,其中黄色素约占 20% ~ 30% (质量分数),溶于水和酸性溶液;而红色素含量极低,只有 0.3% ~

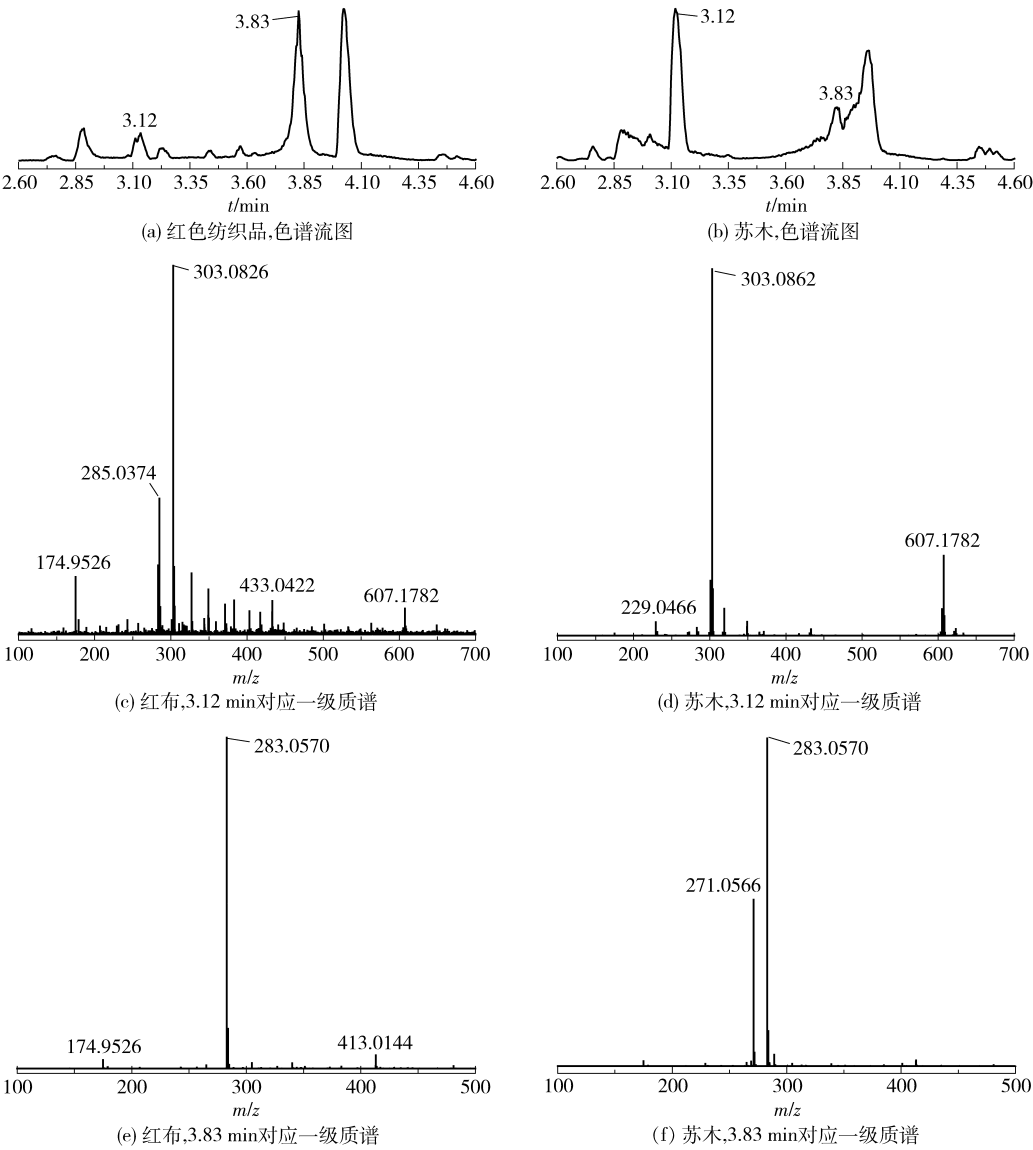


图1 红色纺织品提取液和苏木提取液 UPLC-MS 色谱流图以及 3.12 min、3.83 min 对应一级质谱

Fig.1 UPLC-MS chromatography traces of the extracts of ancient red textiles and *Caesalpinia sappan* Linn. and their mass spectra of RT 3.12 min and 3.83 min

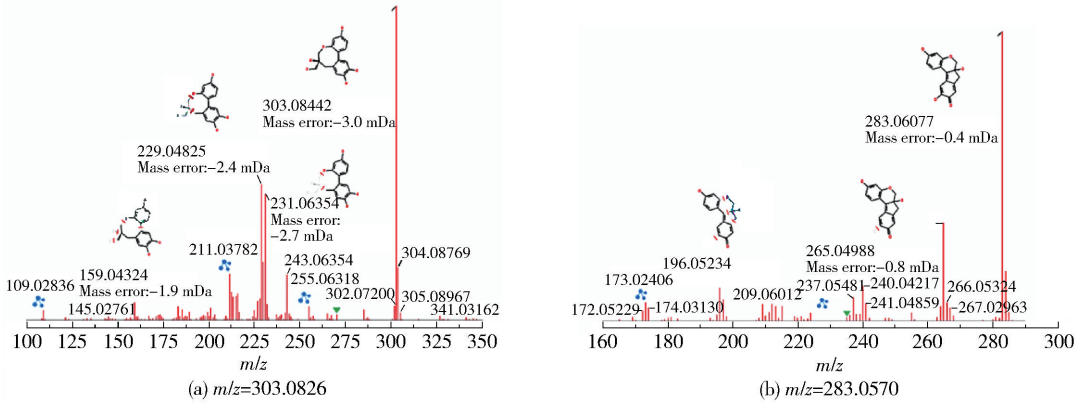


图2 红色纺织品提取液中 m/z = 303.0826 和 283.0570 对应的二级质谱图

Fig.2 MSMS spectra (m/z 303.0826 and m/z 283.0570) in the extracts of ancient red textiles

0.6%,难溶于冷水或乙醇,溶于碱性溶液或丙酮、二甲基甲酰胺^[11]。为染出鲜艳红色需要除去红花中的黄色素,古人利用这两种色素的酸碱特性,使用“杀花法”得到红色染液进行直接染色^[12]。实验中,红花提取液在保留时间 4.84 min 出现主要色谱峰(图 3(a)),该物质质荷比为 909.2097,根据文献^[8]和对应碎片离子峰可推断其分子式为 C₄₃H₄₁O₂₂,对应红花红色素的准分子离子峰 [M-H]⁻。苏木中含有一种隐色素为巴西苏木素(brazilin),能在空气中

被氧化成红色的氧化苏木素(brazilein)^[10],苏木的芯材浸液可以得到红色染液,经过铝盐媒染后具有较高的色牢度。苏木提取液中对应的主要色素成分如表 1 所示。茜草根部分富含蒽醌类色素,结合不同的媒染剂如铬盐或铝盐可以得到不同的颜色,通常茜草染色过程中使用铝盐作为媒染剂可以得到较为鲜艳的红色。茜草提取液色谱图如图 3(b)所示,其主要成分分析结果如表 1 所示,包括门衣司亭、卢西定、茜素等。

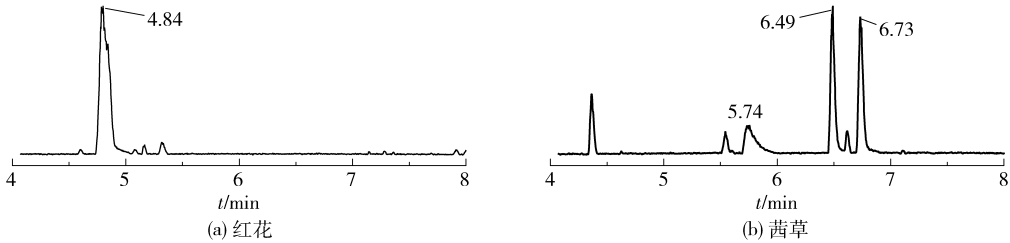


图 3 红花提取液和茜草提取液 UPLC-MS 色谱流图

Fig.3 UPLC-MS chromatography trace of the extracts of *Carthamus tinctorius* L. and *Rubia cordifolia* L.

表 1 常用红色植物染料提取液色谱及质谱信息

Table 1 Retention time(RT) and MS ¹⁻² fragmentation data for the extracts of three plants which are used as red dyes							
植物染料	保留时间/min	质荷比(m/z)	精确分子质量 偏差/10 ⁻⁶	分子式	二级质谱主要碎片 离子质荷比(m/z)	化合物推断	文献来源
红花	4.84	909.2097	0.2	C ₄₃ H ₄₂ O ₂₂	750.1653[M-H-C ₆ H ₁₂ O ₅] ⁻ , 501.1036[M-H-Glu-C ₁₃ H ₉ O ₅] ⁻ , 407.0977[M-H-Glu-C ₁₈ H ₁₁ O ₇] ⁻ , 287.0559[M-H-Glu-C ₂₂ H ₂₁ O ₁₁] ⁻	红花红色素	[13]
	3.12	303.0875	0.3	C ₁₆ H ₁₆ O ₆	255.0662[M-H-OH-CH ₂ OH] ⁻ , 231.0662[M-H-C ₃ H ₄ O ₂] ⁻ , 215.0349[M-H-C ₄ H ₈ O ₂] ⁻ , 159.0454[M-H-2OH-C ₆ H ₄ O ₂] ⁻	原苏木素 B	[11,14-16]
苏木	3.83	283.0605	0.3	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	240.3965[M-H-C ₂ H ₃ O] ⁻ , 196.0503[M-H-C ₃ H ₃ O ₃] ⁻ , 173.0222[M-H-C ₆ H ₆ O ₂] ⁻ , 109.0282[M-H-C ₁₀ H ₆ O ₃] ⁻	氧化苏木素	[10,15-16]
	5.74	283.0246	-0.6	C ₁₅ H ₇ O ₆	239.0347[M-H-COO] ⁻ , 211.0396[M-H-COO-CO] ⁻ , 195.0448[M-H-COO-CO-OH] ⁻	门衣司亭	[12-15]
茜草	6.49	269.0452	-1.2	C ₁₅ H ₉ O ₅	241.0498[M-H-CO] ⁻ , 223.0396[M-H-CH ₂ OH-OH] ⁻ , 195.0450[M-H-CH ₂ OH-OH-CO] ⁻	卢西定	[12-15]
	6.73	239.0346	-1.6	C ₁₄ H ₇ O ₄	211.0394[M-H-CO] ⁻ , 195.0447[M-H-OH-CO] ⁻	茜素	[17-20]

3 结论

(1)清代红色纺织品中使用的植物染料为苏木,经过铝盐媒染而成,鉴于苏木的主成分为巴西苏木素类、原苏木素类化合物,光照下易降解,为防止褪色,建议使用卤素灯作为展示用灯。

(2)通过对古代常用红色植物染料中色素成分的分离与鉴定,从中分析出红花红色素、氧化苏木素、茜素等多种主要的色素成分。通过纺织品提取液和植物染料提取液指纹图谱的对比,可确认主要染料成分,判断古代纺织品染料来源,增强了分析结果的可靠性,为古代纺织品中染料成分的分析 and 鉴定提供了直接依据。

参考文献:

- [1] Surowiec I, Szostek B, Trojanowicz M. HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects[J]. *Journal of Separation Science*, 2007, 30(13): 2070–2079.
- [2] Petroviciu I, Berghe I V, Cretu I, et al. Identification of natural dyes in historical textiles from Romanian collections by LC-DAD and LC-MS (single stage and tandem MS)[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2012, 13(1): 89–97.
- [3] 周启澄,王璐,张斌. 中国传统植物染料现代研发与生态纺织技术[M]. 上海:东华大学出版社,2015.
Zhou Q C, Wang L, Zhang B. Chinese traditional plant dyestuff modern research and ecological textile technology [M]. Shanghai: Donghua University Press, 2015. (in Chinese)
- [4] Niemeyer H M, Agüero C. Dyes used in pre-hispanic textiles from the middle and late intermediate periods of San Pedro de Atacama (northern Chile): new insights into patterns of exchange and mobility[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2015, 57:14–23.
- [5] Colombini M P, Andreotti A, Baraldi C, et al. Colour fading in textiles: a model study on the decomposition of natural dyes[J]. *Microchemical Journal*, 2007, 85(1): 174–182.
- [6] Shibayama N, Wypyski M, Gagliardi-Mangilli E. Analysis of natural dyes and metal threads used in 16th–18th century Persian/Safavid and Indian/Mughal velvets by HPLC-PDA and SEM-EDS to investigate the system to differentiate velvets of these two cultures[J]. *Heritage Science*, 2015, 3(1):12.
- [7] Han J, Wanrooij J, van Bommel M, et al. Characterisation of chemical components for identifying historical Chinese textile dyes by ultra high performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionisation mass spectrometer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1479: 87–96.
- [8] 韩婧, 张晓梅. 模拟古代丝织品上天然染料剥色研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2012, 24(1): 5–11.
Han J, Zhang X M. Studies on the extraction of dyes on ancient textiles [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2012, 24(1): 5–11. (in Chinese)
- [9] 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[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77: 2022–2025.
- [10] Rondão R, de Melo J S S, Pina J, et al. Brazilwood reds: the (photo)chemistry of brazilin and brazilin[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(41): 10650–10660.
- [11] Degano I, Łucejko J J, Colombini M P. The unprecedented identification of Safflower dyestuff in a 16th century tapestry through the application of a new reliable diagnostic procedure[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2011, 12(3):295–299.
- [12] 上海市纺织科学研究院文物研究组. 长沙马王堆一号汉墓出土纺织品的研究[M]. 天津:文物出版社, 1980.
Cultural relics research team of Shanghai textile research institute. A study of textiles unearthed in the tomb of the Han dynasty in Changsha[M]. Tianjin: Cultural Relics Press, 1980. (in Chinese)
- [13] 宗晓菲, 张慧荣, 李博, 等. 红花中色素类化合物的电喷雾多级串联质谱研究[J]. *质谱学报*, 2012, 33(6):357–362.
Zong X F, Zhang H R, Li B, et al. Study on pigments in plant extracts from *Carthamus tinctorius* L. by ESI-MSⁿ [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2012, 33(6): 357–362. (in Chinese)
- [14] 赵焕新, 王元书, 刘爱芹, 等. 苏木研究进展[J]. *齐鲁药事*, 2007, 26(2):102–105.
Zhao H X, Wang Y S, Liu A Q, et al. Research progress of *Caesalpinia sappan* lignum[J]. *Qilu Pharmaceutical Affairs*, 2007, 26(2):102–105. (in Chinese)
- [15] Min B S, Cuong T D, Hung T M, et al. Compounds from the heartwood of *Caesalpinia sappan* and their anti-inflammatory activity[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2013, 22(24):7436–7439.

- [16] Chen Y P, Liu L, Zhou Y H, et al. Chemical constituents from Sappan Lignum[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2008, 17(1): 82–86.
- [17] Montoro P, Carbone V, de Dìoz Zuniga Quiroz J, et al. Identification and quantification of components in extracts of *Uncaria tomentosa* by HPLC-ES/MS[J]. Phytochemical Analysis, 2004, 15(1): 55–64.
- [18] Kramell A, Li X, Csuk R, et al. Dyes of late Bronze Age textile clothes and accessories from the Yanghai archaeological site, Turfan, China: determination of the fibers, color analysis and dating[J]. Quaternary International, 2014, 348: 214–223.
- [19] 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[J]. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(6): 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 [J]. Scientia Sinica Technologica, 2016, 46(6): 625–632. (in Chinese)
- [20] DeRoo C S, Armitage R A. Direct identification of dyes in textiles by direct analysis in real time-time of flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(18): 6924–6928.

Characterization of natural dyes in ancient red textiles of the Qing Dynasty by ultra-high performance liquid chromatography – quadrupole-time of flight-mass spectrometry

ZHANG LinYu¹ TIAN KeXin² WANG YunLi³ DU ZhenXia^{1*}

(1. Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Senior Three, The High School Affiliated to Beijing Normal University, Beijing 100052;

3. The Palace Museum, Beijing 100009, China)

Abstract: Characterization of the dyes used in ancient textiles is an important step in archaeological research and the restoration of cultural relics. However, the minute amounts of ancient materials available present a challenge for analysis. In this paper, extracts of the red dyes from the textiles of the Qing-Dynasty Imperial Palace were analyzed by ultra-high performance liquid chromatography – quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC/Q-TOF MS). Comparing the data with those for extracts of the possible plants sources obtained under the same conditions shows that the ancient red textiles were dyed with the extracts of *Caesalpinia sappan* Linn. Three plants which were used as red dyes in ancient China were also extracted and analyzed with UPLC/Q-TOF MS based on UNIFI software. UPLC/Q-TOF MS is an effective tool for identification of natural dyes in ancient textiles. These conclusions provide basic data for the future study of ancient dyeing technology.

Key words: ancient red textiles; natural dyes; ultra-high performance liquid chromatography – quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC/Q-TOF MS)

(责任编辑: 吴万玲)