

生物课题研究：

探究矿物与生物颜料褪色的真相

高一（2）班 郁立婷

「摘要」

纵观古今艺术史，有不少艺术作品流传至今，可当我们与历史史料进行比较并研究，这些名家之作好像并没有再现辉煌，其色与泽似是都发生了变化。贴近我们的生活，幼时的画作如今也失去了它往日艳丽的色彩。或许艺术创作的魔力在其创作完的一瞬间，但是保留其这份惊艳也是艺术研究者的宏愿。

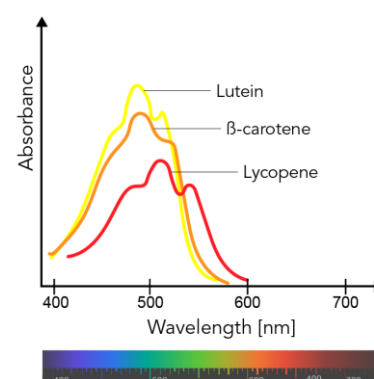
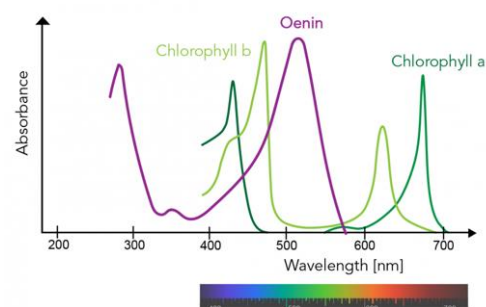
「前言」

那究竟为何绘画作品经历时间的沉淀会褪色呢？

如今我们所与绘画的颜料，根据绘画形式的不同会分成很多种。聚焦最易制成的水彩颜料与文艺复兴时期最常用的油画颜料，水彩颜料通常由色料、树胶粘合剂、甘油、牛胆等防腐剂、蒸发水制成；油画颜料顾名思义，主要由色素与油制成，同时还有一些添加剂等。无论什么颜料，必不可少等就是色剂。而早期的颜料制作工业没有发达的技术，颜料的色剂多是从矿物与生物中提取。姑且不谈世间颜色有无数种，那些最基本等色调是从何而来的呢？或许根据这些色剂的起源，我们可以得到它们最终失去原有色泽的原因。

「研究」

在植物中，我们主要能发现三种色素，分别是叶绿素，类胡萝卜素和类黄酮。根据调查得出，这是因为这些物质吸收并反映了不同波长的光，已呈现出不同的色彩。其中叶绿素分为叶绿素 a 和 叶绿素 b，它们的分子的结构非常相似，唯一区别在一个侧链的不同。由于两者都不会吸收光谱绿色部分中大量的光，所以它们会反射绿光，只不过叶绿素 a 反射的光偏深绿色，叶绿素 b 反射的光偏黄绿色。类胡萝卜素中只要有两种类型，胡萝卜素和叶黄素。类胡萝卜素反射光谱中红橙黄色部分的光。而类黄酮是一类在植物中发现的化合物，主要反射蓝色与紫色部分的光。众所周知，叶绿素吸收光的能量，在光合作用下，发生相应的化学反应。像叶绿素一样，类胡萝卜素从阳光中吸收能量，随后将能量传递给叶绿素分子以促进光合作用。在所有生物中，类胡萝卜素都充当抗氧化剂。抗氧化剂是可以减缓氧化会破坏细胞的反应。类黄酮还有助于保护植物免受



紫外线、霜冻、高温和干燥条件等压力。但是经过一系列加工和混合，其生物结构也遭到了一定的破坏，这也功能自然也会有所丧失了。

植物颜料在绘画上的应用并不多，更多运用在充当染料上。而也有研究表明真正的天然植物染极少掉色，其着色能力甚至好于化学染色。植物染经过化学加工后，受酸、碱、金属离子的影响较大，容易变色，但并不是褪色。

除了最常见的这三种植物色素，人们熟知的国画颜料还有由辰砂 HgS 制成的朱砂，雌黄 As_2S_3 制成的石黄， Fe_2O_3 制成的赭石等，还有生物颜料如石青、藤黄、胭脂、洋红（胭脂），其构造与水彩颜料极为相似。纵观唐宋时期创作的国画作品与敦煌那些遗留千年的壁画，它们中有一些失去了原有但色泽，但仍有许多保留这几千年前但风采。而那些持久的颜料变来源于矿物质与动物明胶。动物明胶通常有凝胶、成膜、乳化（使两种或两种以上互不相溶的组分的混合液体稳定）、发泡（使对象物质成孔）的特性。而矿物颜料的特点就在于其本省由有颜色的化学物质构成，而不是选择性的吸收于反射不同颜色的光，并且它们的物理、化学性质稳定。

以石青与朱砂为例。石青主要有扁青晶体制成，扁青主要含有碱式碳酸铜（ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ），氧化铜，二氧化碳与铅、锌、铜、钙等元素。与想象中不同，扁青默认为一种偏蓝的色彩，然而构成它的碱式碳酸铜却是一种细绿色无定形粉末，氧化铜是黑色或棕黑色粉末。两者合并后来得到了我们所看到的石青颜料。我们所见的红色朱砂主要由 $\alpha\text{-HgS}$ 形成，也就是硫化汞，其形状为红色六方体或粉末。并且硫化汞难溶于水，溶于硫化钠溶液，不溶于硝酸、盐酸，这也促使了这些颜料变得稳定，不易受其他物质或因素影响，更何况那些色粉是经过层层筛选而得的。



而针对我国古代壁画的褪色现象，陕西师范大学的研究者对此也进行了微观细致的研究。在《颜料层微观形貌对古代壁画褪色及显现影响》这篇论文中有提到：“我国古代壁画类文物彩绘大多绘制于墓穴、石窟及寺庙等的墙壁上，这些壁画长期受自然环境和内在原因影响会出现多种病害，其病害主要可以归纳为几个方面：起甲、脱落、酥粉、褪色模糊、霉菌、蓝藻等。一般认为，壁画褪色与颜料的氧化分解有关，即褪色一定是颜料发生变化的结果。事实上，颜色的变化除颜料变化外，也可能是颜料层微观形貌变化造成的，并非颜料自身变化！即颜料并未发生变化，也可能产生褪色现象。”对此，他们模拟实验研究了壁画颜料层胶料降解引起微观形貌变化与其颜色淡化的关联性，并得出结论：“出壁画颜料层中胶料降解引起的微观形貌变化是古代壁画颜料层颜色变浅的一个重要原因。同时，消除空气界面是褪色壁画的显现原因。”这也说明颜料制作中的添加剂也极大可能导致颜料后期的变色与褪色。

视角转向油画颜料，近几年，研究者与学者就著名画作褪色的现象做了许多调查与研究，其中就有针对梵高的名作《向日葵》进行几番探讨。《向日葵》主要运用的是铬酸铅颜料，这也是梵高的常用工具之一。根据 Chemistry

World 发表的文章说明：“梵高喜欢混合颜料以获得丰富的、引人注目的色彩，但他最喜欢的富含硫酸盐的染料，一种黄色铬酸铅和白色硫酸铅的混合物，在阳光下降解，使《向日葵》

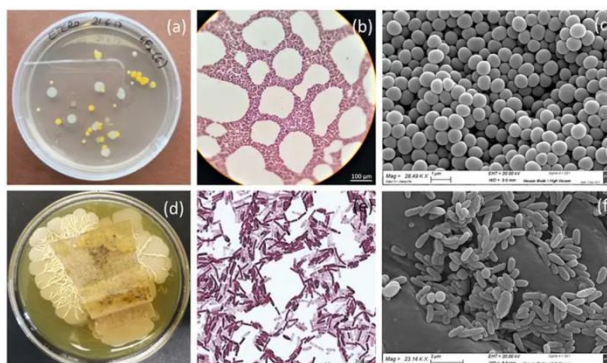


曾经鲜艳的黄色变得暗淡……比利时安特卫普大学的 Koen Janssens 解释说这是由于太阳光将颜料当中的六价铬 (Cr^{6+}) 还原为三价铬 (Cr^{3+})，但颜料不稳定的原因依旧成谜。”最后由那不勒斯费德里科二世大学的 Ana Muñoz-García 及其同事去研究颜料分解过程得出：

“基于密度泛函理论 (DFT) 的计算表明，该颜料具有不理想的形成能。由于混合颜料本身不稳定，而且硫酸盐很容易发生聚集，所以颜料会分离并回到最初的铬酸盐以及硫酸盐的状态。颜料中这些分离出来的硫酸盐正是罪魁祸首，因为它们会吸收紫外线，而紫外线会将铬还原为暗绿色的氧化物状态。纯净的硫酸盐在这个故事中扮演了坏人的角色。所有硫酸盐都趋向于聚集在一起，以此来减小颜料内部的应力。所以，由于分离作用，硫酸盐得以产生，又因为硫酸盐吸收了紫外线，我们才看到了分解过程。”。因此颜料的使用对于百年后这幅画作的“存亡”至关重要，混合颜料更容易导致化学变化，从而改变颜料的状态。

除此之外有些颜料本身也是催化剂，比如 Chemistry world 发表的 *Luxury blue paint pigment catalyses its own 'disease'* 这篇文章中说到：“深蓝色因其深蓝色而备受推崇，自中世纪以来就被用在油画中，但它会失去明亮的颜色，变得“病态”。现在，研究人员发现，这种被称为“深蓝色病”的现象很可能是由色素本身的催化活性引起的。”，化学家们在深蓝色或石英砂控制剂的存在下将甲醇脱水为二甲醚，并研究发现：当含有深蓝色时，二甲醚的生成量比石英砂对照时要多，转化率是石英砂对照的近 12 倍，表明催化剂具有催化活性。荷兰阿姆斯特丹大学的 Katrien Keune 与其团队认为，由于色素笼结构上的 Brønsted 和 Lewis 酸位点，深蓝色中的油结合剂可能被降解和氧化。

除上述内容之外，根据 New Scientist 上的文章，意大利费拉拉大学的 Elisabetta Caselli 和同事们对意大利画家 Carlo Bononi 于 1620 年完成的《Incoronazione della Virgine》的小片段进行了采样，这幅作品在 2012 年以前一直挂在圣玛利亚大教堂的天花板上。研究人员分离出了生活在画作上的葡萄球菌和芽孢杆菌的多种菌株，以及来自 4 个属的丝状真菌，包括曲霉属、青霉属、枝孢属和链孢属。他们还确定了诸如红土、黄土和红紫胶等色素可能是微生物的营养来源。所以我们所见的或许不只是一幅艺术作品，更是一个完整的生态系统，而如果不采取一定



Bacteria detected on the painting: Samples were collected from the front (a, b, c) and the back (d, e, f) of the painting. Caselli et al., 2018

的措施，这个微小又庞大的生态系统便会慢慢吞噬破坏这幅画作，导致一定的掉色现象（与褪色不同）。

「 结论 」

所以，综上所述，颜料的变化不只有褪色，更有掉色与变色。此时我们可以明确褪色，掉色与变色在概念上的不同。而促使颜料的褪色的原因主要在于画作经历长时间的光照后，太阳的能量或紫外线会与颜料中的某种成分发生一定的化学反应导致原有颜料变成了新物质。同时，光照也有可能导致微生物的滋生，使堆积的颜料变成一个完整的生态系统，而颜料中的生物、矿物成分会变成这些微生物的营养来源。颜料制作过程中添加的其他物质也有可能与色料本身发生问题，导致一些化学变化除了外界因素影响，颜料本身也可能是导致褪色，变色的原因之一，存在着一定的物质自身就是催化剂，导致颜料的变色。

针对这些问题，科学家们也在不断寻找解决办法，亦或许我们在艺术创作时可以注意材料的使用与作品的保护，研究所使用颜料的成分，或是避免后期受过多的光照，同时也要注意防止微生物的寄生。保护这些百年前的艺术作品无疑也是十分重要，这对后人的鉴赏和研究有着极大的价值。

Reference:

- <https://www.milanartinstitute.com/blog/what-s-in-it-and-why-it-s-important-to-know>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Watercolor_painting
- <https://www.opticsjournal.net/Articles/OJ84a3cde62c617fca/Abstract>
- <http://baijiahao.baidu.com/s?id=1649879338063252488&wfr=spider&for=pc>
- <https://baike.baidu.com/item/%E6%A4%8D%E7%89%A9%E6%9F%93%E6%96%99/2662055>
- <https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%B4%E4%BA%A7%E5%8A%A8%E7%89%A9%E6%98%8E%E8%83%B6/20602585?fr=aladdin#2>
- <https://baike.baidu.com/item/%E5%9B%BD%E7%94%BB%E9%A2%9C%E6%96%99%E5%88%B6%E4%BD%9C%E6%8A%80%E8%89%BA/6726433?fr=aladdin#3>
- <https://www.opticsjournal.net/Articles/OJ84a3cde62c617fca/Abstract>
- <https://zhidao.baidu.com/question/1613305089069109827.html>
- https://baike.baidu.com/item/%E7%A2%B1%E5%BC%8F%E7%A2%B3%E9%85%B8%E9%93%9C?fromModule=lemma_inlink
- https://baike.baidu.com/item/%E6%89%81%E9%9D%92/4563683?fromModule=lemma-qiyi_sense-lemma&fromtitle=%E7%9F%B3%E9%9D%92&fromid=18663506
- <https://www.chemistryworld.com/news/luxury-blue-paint-pigment-catalyses-its-own-disease/4011853.article>
- <https://tech.huanqiu.com/article/9CaKrnKfUmm>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Biological_pigment
- <https://www.nature.com/articles/057389b0>
- <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/plant-pigments>
- <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/plant-pigments>
- <https://www.science.org/content/article/pigment-red-cabbage-could-help-turn-your-favorite-foods-blue>
- <https://baike.baidu.com/item/%E5%9B%BD%E7%94%BB%E9%A2%9C%E6%96%99/10357883#2>
- <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/plant-pigments>

//配图来源于相应文章。