分类号：K878　　单位代码：10335

密　级：　　学　　号：12240009

浙江大学

博士学位论文

中文论文题目：基于质谱分析的丝绸之路沿线彩绘文物和纺织品中有机着色剂研究

英文论文题目：**Organic Colorants in Painted Artworks and Textiles along the Silk Road based on Mass Spectrometry Analysis**

申请人姓名：赵思涵

指导教师：张晖

专业名称：考古学

研究方向：文物保护

所在学院：艺术与考古学院

论文提交日期　2025 年 6 月 16 日

基于质谱分析的丝绸之路沿线彩绘文物和纺织品中有机着色剂研究

论文作者签名： 赵思源

指导教师签名： 张晖

论文评阅人 1：隐名评阅

评阅人 2：隐名评阅

评阅人 3：隐名评阅

评阅人 4：隐名评阅

评阅人 5：隐名评阅

答辩委员会主席：郑幼明/研究馆员/浙江省博物馆

委员 1：李涛/教授/武汉大学历史学院

委员 2：王敏/教授/浙江大学化学系

委员 3：张颖岚/教授/浙江大学艺术与考古学院

委员 4：王瑞雷/长聘副教授/浙江大学艺术与考古学院

委员 5：

答辩日期：2025 年 6 月 10 日

Organic Colorants in Painted Artworks and Textiles along the Silk Road based on Mass Spectrometry Analysis

Author's signature: Sihan Zhao

Supervisor' s signature: _____

External Reviewers: Anonymous

Anonymous

Anonymous

Anonymous

Anonymous

Examining Committee Chairperson:

Youming Zheng

Examining Committee Members:

Tao Li

Ming Wang

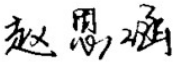
Yinglan Zhang

Ruilei Wang

Date of oral defence: June 10, 2025

浙江大学研究生学位论文独创性声明

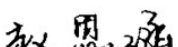
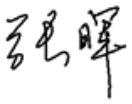
本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期： 2025 年 6 月 16 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 导师签名：

签字日期： 2025 年 6 月 16 日 签字日期： 2025 年 6 月 16 日

致谢

五年前和海思路 999 号、梅陇路 130 号告别，如今关于天目山路 148 号和文三路 232 号的故事即将谢幕。从应用化学到文物保护，我选择了自己热爱的方向，五年前曾立下豪言壮语，要尽最大努力无愧于心。现在，我回忆起这五年发生的点点滴滴，纵有万般不舍，但仍满怀感激。

首先，感谢我的导师张晖老师在求学路上的帮助与支持。从论文选题、开题报告的撰写到论文的完成，每一个环节都离不开张老师的细致指导。此外，张老师始终关注我们的学业进展，鼓励我们去参加学术会议、申报各项奖学金及荣誉，让我们有机会了解更多学术前沿，有勇气挑战本领域的学术难题，有信心走向更广阔的天地。

感谢克孜尔石窟研究所的杨杰老师、周智波老师，陕西考古院的贺章老师，中国丝绸博物馆的刘剑老师，以及浙江大学农生环测试中心的葛志伟老师，感谢你们在本论文研究过程中给予的专业指导和帮助。此外，感谢浙江大学艺术与考古学院的每一位老师，用谆谆教诲为我们提供丰富自由的知识沃土。

感谢香港北山堂基金会在本学年对我的资助。对我而言，不仅仅是物质上的帮助，更是学业上的鼓励与鞭策，让我在完成本论文写作时有一份责任感，要精益求精，要尽最大努力为中国传统艺术的研究与文物保护提供一点价值。

感谢这五年陪伴着我一路走来的好友。感谢课题组的诸位同学在学业上对我的支持和帮助，感谢这五年来所有相处过的室友们在生活中对我的照顾与包容，感谢在艺术与考古学院结识的各位姐妹们，让我在浙里感受到温暖。

最后，特别感谢我的父母，你们始终是我最坚实的后盾。你们的理解、支持与无条件的爱，让我有勇气追寻自己的梦想，坚定地走属于自己的路。

回望这段求学旅程，每一程山水都有良师益友相伴，每一段时光都因他们的存在熠熠生辉。

摘要

彩绘文物与纺织品作为文化遗产的重要组成部分，其着色剂承载了文物的图像内容，蕴含着丰富的色彩信息，并且具有显著的地域特征。通过对古代着色剂种类及来源的研究，可以深入探究古代不同地区彩绘和纺织品的制作工艺，从而为地区间文化交流和经济贸易提供重要实证。

在传统认知中，彩绘文物主要使用色彩鲜艳、稳定性优良的矿物颜料，纺织品则依赖于染色性能良好的动植物染料。相较于彩绘文物中的矿物颜料和纺织品中的有机染料，古代彩绘文物中有机着色剂的研究相对匮乏。然而，最近的研究揭示了壁画、彩塑等彩绘文物中也可能存在有机着色剂，这一发现与传统认知相悖。

有机着色剂的发现相对稀少，一方面是因为文物中有机着色剂难以保存。有机着色剂所含化合物在紫外线、温湿度等因素影响下容易发生化学反应，导致有机着色剂褪色。另一方面是因为鉴别文物中的有机着色剂具有很大的挑战性。考虑到文物的珍贵价值，通常仅有微量文物样品可用于实验分析。有机着色剂成分复杂，拉曼光谱、红外光谱等光谱法在分析时存在一定的局限性，通常需要借助分离技术才能确保检测结果的准确性和可靠性，进一步增加了分析难度。

本文将丝绸之路沿线地区彩绘文物及纺织品中的有机着色剂作为主要研究对象。在丝绸之路沿线，分布着众多古代遗址、墓葬以及石窟寺等文化遗产，保存了大量精美的壁画和彩塑，出土了许多唐五代及以前时期的彩绘俑、纺织品等。此外，丝绸之路沿线地区气候干燥，非常适合有机质文物的保存。因此，相较于其他地区，该地区的有机着色剂往往保存得更为完好，为深入研究古代着色剂的成分、来源及其应用提供了宝贵的实物证据。

针对文物中有机着色剂难以鉴定的问题，本文通过质谱为研究有机着色剂的成分和结构提供新的解决方案。针对彩绘文物中的有机着色剂，首先采用原位无损的显微和光谱技术区分无机矿物颜料和有机着色剂，再使用超高效液相色谱-质谱联用（UPLC-MS）技术对有机着色剂进行精确分析。针对纺织品中的有机着色剂，则采用解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）成像技术实现无损分析，不仅可以精确鉴定化学成分，还能获取这些着色剂的空间分布信息。

本文研究内容包括：（1）梳理天然有机着色剂的种类、制作工艺及其历史发展脉络，分析主要色素的化学结构。制作染液和色淀模拟样品，建立有机着色剂的质谱数据库。（2）对新疆龟兹石窟壁画展开现场调查，选择保存状况良好的洞窟，利用便携式设备对壁画颜料进行无损原位分析。通过 UPLC-MS 和 DESI-MS 分析中国境内丝绸之路沿线的新疆龟兹石窟壁画、阿斯塔那墓葬出土彩塑及纺织品、陕西墓葬壁画中的有机着色剂。（3）汇总丝绸之路沿线各古文化遗址、古墓葬、石窟寺中出土或遗存的彩绘文物和纺织品中的有机着色剂，探寻丝绸之路各节点关于染色技术、文化和染料贸易的交流和传播。

本研究成功构建了一套以质谱方法为主的分析彩绘文物和纺织品中有机着色剂的方法体系。通过 UPLC-MS 在上述文物中检测出黄檗、紫胶、靛蓝、藤黄、茜草等有机着色剂，通过 DESI-MS 在克孜尔 171 窟佛龛侧壁发现黄檗仿金工艺，这是首次在石窟寺壁画、墓葬壁画中检测到植物着色剂黄檗的多项应用。此外，通过 DESI-MS 成像技术在纺织品中无损检测出茜草、靛蓝、黄檗、苏木等有机染料，探索出一种适用于出土纺织品中天然有机染料检测的新方法。

另外，结合文献记载和考古发掘资料，本文揭示了丝绸之路沿线有机着色剂的来源及使用情况。在该地区，茜草、靛蓝、黄檗、茜草、胭脂虫的使用频率尤为突出，并且其存在具有连续性和普遍性。黄檗来源于中原地区，藤黄、紫胶来源于南亚及东南亚，胭脂虫来源于地中海地区，茜草、靛蓝极有可能来源于本土植物，这些有机着色剂的共同出现，反映出丝路贸易和物质交流的繁荣。此外，有机着色剂的使用与丝绸之路沿线文化的发展有着密切关系，比如紫胶与佛教文化的传播有紧密的联系。本研究为古代染色工艺的传承与文化交流提供科学依据，同时促进了彩绘文物和纺织品的本体保护和工艺传承。

关键词：有机着色剂；彩绘文物；纺织品；丝绸之路

ABSTRACT

Painted artworks and textiles represent a significant aspect of cultural heritage, with their colorants not only carry both the image and color information, but also have significant regional characteristics. By investigating the types and sources of ancient colorants, we can delve deeper into the techniques employed in color painting production, thereby providing crucial evidence for inter-regional cultural exchanges and economic trade.

According to historical texts, painted artworks mainly use mineral pigments with bright colors and excellent stability, while textiles rely on plant and animal dyes with good dyeing properties. Compared with the mineral pigments in painted relics and the organic dyes in textiles, the research on organic colorants in ancient painted relics is relatively insufficient. However, recent studies have revealed that organic colorants may also be present in painted artifacts such as wall paintings and painted sculptures, a finding that contradicts traditional understandings.

The rarity of organic colorants can be attributed to several factors: firstly, it is difficult to preserve organic colorants in cultural artifacts. Organic materials are particularly susceptible to degradation and challenging to preserve due to denaturation, oxidation, hydrolysis, cross-linking, and other factors. Secondly, identifying organic colorants in cultural relics is very challenging. Given the precious value of these relics, only trace amounts of samples are typically available for experimental analysis. In addition, organic colorants have complex composition, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and other spectroscopic methods in the analysis of certain limitations, usually need to use separation technology to ensure the accuracy and reliability of the results, which further increases the difficulty of analysis.

This paper focuses on organic colorants in painted artworks and textiles along the Silk Road. The Silk Road, a historic artery of cultural and commercial exchange, is dotted with numerous grotto temples, housing a wealth of exquisite wall paintings and painted figurines. This area has also yielded a significant number of painted figurines, textiles from the Tang Dynasty and earlier, providing valuable insight into the ebb and

flow of the Silk Road. In addition, the climate along the Silk Road is dry, which is very suitable for the preservation of organic cultural relics. Therefore, the organic colorants in this region are often better preserved, providing valuable evidence for the in-depth study of the composition, origin and application of ancient colorants.

In response to the challenge of identifying organic colorants in cultural relics, this paper provides a new solution to study the composition and structure of organic colorants by mass spectrometry. For organic colorants in painted relics, it is necessary to distinguish inorganic mineral pigments and organic colorants by in-situ non-destructive techniques, and then analyze the organic colorants by ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS). For organic dyes in textiles, the non-destructive analysis of textiles can be achieved directly by desorption electrospray ionization mass spectrometry (DESI-MS), which can not only accurately identify the chemical composition, but also obtain the spatial distribution information of these colorants.

The research of this paper includes: (1) Sort out the types, production processes, and historical development of natural organic colorants, and analyze the chemical structures of the main pigments. Prepare simulated dye and lake samples, and establish a mass spectrometry database of organic colorants. (2) Use portable equipment to conduct non-destructive in-situ analysis of the colorants of the wall paintings of the Kucha Grottoes. Analyze the organic colorants in the wall paintings of the Kucha Grottoes, the painted sculptures and textiles unearthed from Astana tombs, and the wall paintings of tombs in Shaanxi along the Silk Road in China by UPLC-MS and DESI-MS. (3) Summarize the organic colorants in the painted artifacts and textiles in various ancient cultural sites along the Silk Road, explore the exchanges and dissemination of dyeing techniques, culture and dye trade of the Silk Road.

In this study, a methodological framework for the analysis of organic colorants in painted artworks and textiles, primarily utilizing mass spectrometry, has been successfully developed. Organic colorants such as Chinese cork tree, lac, madder,

gamboge and indigo were detected in the above artifacts by UPLC-MS. Moreover, tin foil showed yellow color just as gold leaf, which is known as “fake gold”, and Chinese cork tree was identified on the yellow tin leaves by DESI-MS and UPLC-MS. This is the first time that Chinese cork tree has been detected as a plant colorant in grottoes and murals for several applications. In addition, DESI-MS was used to non-destructively detect organic dyes such as madder, indigo and brazilwood in the textiles, and obtain the spatial distribution information of these organic dyes.

In addition, combined with literature records and archaeological data, this paper reveals the sources and uses of organic colorants along the Silk Road. In this region, the frequency of the use of madder, indigo, Chinese cork tree, lac and cochineal was particularly prominent, and its presence was continuous and universal. Chinese cork tree originated from the Central Plains, gamboge and lac from South and Southeast Asia, cochineal from the Mediterranean region, madder and indigo most likely from native plants, and the common presence of these organic colorants reflects the prosperity of trade and material exchange along the Silk Road. Moreover, the use of organic colorants is closely related to the development of cultures along the Silk Road, for example, lac is closely related to the spread of Buddhist culture. This study provides a scientific basis for the inheritance of ancient dyeing process and cultural exchange, and at the same time promotes the protection and craft inheritance of painted artworks and textiles.

Keywords: organic colorants; painted figurines; textiles; the Silk Road

图录

图 1.1 油画的局部照片、通过 MA-XRF 获取的 Cu、K 元素分布图及 XRF 谱图 8
图 1.2 便携式光纤光谱仪光路图 11
图 1.3 LC-MS 原理示意图 13
图 1.4 纺织品局部照片、通过 DESI-MS 获取的化合物离子成像图 18
图 1.5 DESI 雾化器及 DESI-MS 获取的质谱图 19
图 2.1 茜草的实物图 27
图 2.2 红花的实物图 27
图 2.3 苏木的实物图 28
图 2.4 紫胶的实物图 29
图 2.5 姜黄的实物图 31
图 2.6 藤黄的实物图 32
图 2.7 黄檗的实物图 32
图 2.8（1）槐花、（2）槐米的实物图 33
图 2.9 栀子的实物图 33
图 2.10 山矾叶的实物图 34
图 2.11 紫草的实物图 36
图 2.12 五倍子的实物图 37
图 2.13 胡桃皮的实物图 37
图 2.14（a）苯醌、（b）萘醌、（c）蒽醌的化学结构 38
图 2.15（a）类黄酮类化合物、（b）黄酮、（c）黄酮醇、（d）黄烷酮、（e）花青素、（f）异黄酮、（g）黄烷醇的基本化学结构 41
图 2.16 （a）红木素、（b）藏红花素、（c）姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素的化学结构 42
图 2.17 （a）小檗碱、（b）巴马汀、（c）药根碱、（d）黄连碱的化学结构 43

图 2.18 （a）巴西苏木素、（b）巴西苏木红素、（c）苏木精、（d）氧化苏木精的化学结构 43
图 2.19 （a）靛蓝素的氧化还原反应过程，（b）6,6'-二溴靛蓝的结构式 44
图 2.20 （a）没食子酸、（b）鞣花酸的化学结构 45
图 3.1 便携式光纤荧光光谱仪连接示意图 56
图 3.2（1）47 窟左甬道内侧壁里端第二身佛像袈裟（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）检测点 K47-1 的显微照片及 XRF 谱图 58
图 3.3（1）47 窟左甬道外侧壁中部红色颜料（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）检测点 K47-2、K47-3 的显微照片，（3）红色颜料的 XRF 谱图，（4） 检测点 K47-2、K47-3 的荧光光谱图 59
图 3.4（1）47 窟后室涅槃台中段三角垂帐纹（左上：自然光照射下；右上：紫外光照射下）、右甬道外侧壁里端摩诃萨埵的蓝裤（左下）、右甬道内侧壁外端比丘的衣领（右下），（2）检测点 K47-4、K47-5、K47-6 的显微照片 60
图 3.5 69 窟后室券顶（1）法轮，（2）飞天头饰，（3）花朵，（4）飞天裙摆，（5）边框，（6）天宫栏墙纹 61
图 3.6 69 窟后室券顶（1）绿色颜料、（2）黄色颜料的 XRF 谱图 62
图 3.7 69 窟后室（1）右端壁外端比丘，（2）正壁上部涅槃佛的背光，（3）左端壁金刚力士上身，（4）左端壁金刚力士左侧背景（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下） 62
图 3.8 69 窟主室右侧壁外端第一身人物衣服 63
图 3.9（1）80 窟后甬道券顶的菱形格、平行四边形纹，（2）平行四边形纹对应位置的显微照片 64
图 3.10 （1）80 窟左甬道外侧壁佛塔上部的花朵装饰（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）花朵装饰对应位置的显微照片 ... 65
图 3.11 （1）80 窟后甬道正壁涅槃佛的身光（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）身光对应位置的显微照片，（3）身光对应位置

的荧光光谱图 66
图 3.12（1）110 窟主室右侧壁“逾城出家”故事画的检测位置，（2）对应位置的显微照片 67
图 3.13（1）110 窟主室左侧壁“龙王赞叹”故事画的检测位置，（2）对应位置的显微照片 68
图 3.14（1）110 窟西侧佛龛的菱形格及佛身光，（2）对应位置的显微照片及检测点 K110-11 的 XRF 谱图 69
图 3.15（1）110 窟左侧壁券腹菱形图案中的鸟及对应位置的显微照片，（2）110 窟左侧壁券腹菱形格图案中的蓝色花瓣及对应位置的显微照片、XRF 谱图 70
图 3.16（1）171 窟主室正壁拱券顶龛侧壁金属箔及其显微照片，（2）金属箔的 XRF 谱图，（3）侧壁金属箔紫外照片 71
图 3.17（1）171 窟后甬道券顶的红色菱形格，（2）菱形格上红色颜料对应位置的显微照片，（3）菱形格上红色颜料对应位置的荧光光谱图 ... 72
图 3.18 171 窟后甬道前壁佛塔塔顶的幡（对应 K171-3）、塔身的佛龛中的佛像面部（对应 K171-4）、塔中的凹面圆柱（对应 K171-5、K171-6）、塔身下的方形基台（对应 K171-7、K171-8） 73
图 3.19 171 窟后甬道前壁佛塔覆钵上的蓝色颜料及对应位置 K171-5、K171-6 的显微照片 74
图 3.20 库木吐喇 23 窟后甬道右端壁交脚立姿魔王的铃铛（对应 KMTL23-1）、魔王的裤子（对应 KMTL23-2），主室正壁佛龛侧壁的菱形格（对应 KMTL23-3），主室右侧壁说法图中人物的衣纹（对应 KMTL23-4）及对应位置的显微照片 75
图 3.21 库木吐喇 23 窟右甬道券腹的两组半菱形格（分别对应 KMTL23-5、KMTL23-6）及对应位置的显微照片 75
图 3.22 样品 KZR-1、KZR-2、KZR-3、KZR-4 的显微照片 79
图 3.23 （1）样品 KZR-4 中橙色颜料、（2）样品 KZR-4 中两种蓝色颜料的拉曼光谱图 80
图 3.24（1）样品 KZR-5 的显微照片，（2）样品 KZR-5、KZR-6 中绿色颜

料的拉曼光谱图，（3）样品 KZR-5、KZR-6 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图 83
图 3.25 样品 KZR-7、KZR-8、KZR-9、KZR-10、KZR-11、KZR-13 的显微照片 84
图 3.26（1）样品 KZR-8、KZR-11、KZR-13 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图，（2）样品 KZR-8 黄色颜料、KZR-11 橙色颜料、KZR-13 中蓝色颜料的拉曼光谱图 85
图 3.27（1）样品 KZR-14 的显微照片，（2）KZR-14 橙色颜料的拉曼光谱图，（3）样品 KZR-14 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图 87
图 3.28 样品 SMSM-1 至 SMSM-6 的显微照片 88
图 3.29 样品 SMSM-3、SMSM-4、SMSM-5、SMSM-6 中橙色颜料的拉曼光谱图 89
图 3.30 样品 KZR-15 的（1）显微照片，（2）BSE 图像和元素分布图 96
图 3.31 克孜尔 171 窟壁画佛龛侧壁锡箔样品的显微照片、DESI-MS 成像图及质谱图 97
图 4.1 天王俑的照片及取样位置 103
图 4.2 （1）样品 A1-1、A3、A4-1 中的黄色颜料（雌黄）、（2）样品 A9-1 中的绿色颜料（氯铜矿）、（3）样品 A4-2、A7-2、A8-2、A10-1 的黑色颜料（炭黑）、（4）样品 A1-3、A6-2、A10-1 的白色颜料（石膏）、（5）样品 A1-4、A5、A9-5 的橙色颜料（铅丹）拉曼光谱图 105
图 4.3 样品 A2 的（1）显微照片、（2）拉曼光谱图、（3）剖面的剖面显微照片、（4）BSE 图像和元素分布图；样品 A9-2 的（5）显微照片、（6）拉曼光谱图、（7）剖面的剖面显微照片、（8）BSE 图像和元素分布图 107
图 4.4 样品 A1-2 的（1）显微照片、（3）剖面显微照片、（5）BSE 图像和元素分布图；（4）样品 A1-2、A6-1、A9-3 的拉曼光谱图，（5）样品 A8-1 的拉曼光谱图 108
图 4.5（1）样品 A11-1 中的白色颗粒、绿色颗粒、蓝色颗粒的拉曼谱图；（2）样品 A11-1 的显微照片；（3）样品 A11-1、A11-2 中的黄色颗粒

及合成颜料 PY3 的拉曼谱图；（4）A11-2 的显微照片；（5）A11-2、A12 中的红色颗粒及合成颜料 PR17 的拉曼光谱图 110
图 4.6 样品 A8-3、A9-6、A13-1 中检测到的化合物的提取离子流色谱图 114
图 4.7 固定在 DESI 板的纺织品样品 120
图 4.8 纺织品残片的显微照片 121
图 4.9 正离子模式下，样品 A1 中的小檗碱、药根碱、羟基小檗碱，样品 A3 中的小檗碱、药根碱、巴马汀、二氢巴马汀、羟基巴马汀，样品 A7 中的小檗碱、药根碱、莲心季铵碱的成像图 122
图 4.10 负离子模式下，样品 A4 中的金圣草黄素/鼠李柠檬素、芦丁、槲皮素、木犀草素的成像图 123
图 4.11 负离子模式下，样品 A6 中的茜草素、甲基异茜草素、茜草酸、羟基茜草素、6-羟基甲基异茜草素，样品 A7 中的茜草素、甲基异茜草素、茜草酸、羟基茜草素、化合物的成像图 124
图 4.12 负离子模式下，样品 A9 中的紫胶酸、紫胶酮酸的成像图 124
图 4.13 负离子模式下，样品 A2 中的去氧土大黄苷、土大黄苷、巴西苏木红素、巴西苏木素的成像图 125
图 4.14 负离子模式下，样品 A5 中的 gambogenin、藤黄酸、羟基藤黄酸、紫檀芪、安哥拉紫檀素、紫檀素 AC、巴西苏木红素、巴西苏木素、苏木酚的成像图 126
图 4.15 正离子模式下，样品 A8 中的靛蓝素的成像图 126
图 5.1 陕西墓葬壁画样品的取样位置 132
图 5.2 陕西墓葬壁画样品的显微照片 134
图 5.3（1）样品 TJ-2、TJ-3、TJ-4、BYZ-4 中的黄色颜料的拉曼光谱图，（2）样品 TJ-4 和 BYZ-4 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图 135
图 5.4（1）样品 TJ-1、TJ-3、BYZ-2、BYZ-3 中的红色颜料的拉曼光谱图，（2）样品 TJ-1 和 BYZ-3 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图 136
图 5.5 样品 BYZ-1 中检测到的（1）黄柏碱/木兰花碱、（2）莲心季铵碱

/oblongine、（3）羟基小檗碱、（4）小檗碱的一级质谱图（左）、二级质谱图（右）和化学结构式 138
图 5.6 样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 中检测到的黄柏碱/木兰花碱、莲心季铵碱/oblongine、羟基小檗碱、小檗碱的提取离子流色谱图（EIC） 139
图 6.1 目前发现有机着色剂的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺 ... 145
图 6.2 目前发现茜草的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺 147
图 6.3 目前发现靛蓝的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺 148
图 6.4 目前发现黄檗、藤黄的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺 ... 150
图 6.5 目前发现胭脂虫的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬 152
图 6.6 目前发现紫胶的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺 153

表录

表 2.1 天然有机着色剂中常见的醌类化合物及其结构 40
表 2.2 常见有机着色剂及其化合物 50
表 2.3 DESI 正、负离子模式下几种喷雾溶剂下目标化合物的成像情况 ... 52
表 3.1 龟兹石窟壁画的颜料样品列表 77
表 3.2 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-1 中的成分信息 .. 81
表 3.3 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-1 中的成分信息 .. 82
表 3.4 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-5、KZR-6 中的成分信息 84
表 3.5 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 KZR-8、KZR-11、KZR-13 中的成分信息 86
表 3.6 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 KZR-14 中的成分信息 87
表 3.7 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 SMSM-2、SMSM-4 中的成分信息 90
表 3.8 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 SMSM-1、SMSM-3、SMSM-5、SMSM-6 中的成分信息 94
表 3.9 克孜尔 171 窟金属箔样品列表 95
表 3.10 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-15 中的成分信息 97
表 4.1 阿斯塔那墓葬出土彩绘样品列表 101
表 4.2 阿斯塔那墓葬出土彩绘样品的 XRF 测试结果 106
表 4.3 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A11-2 中的成分信息 . 112
表 4.4 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A8-3、A9-6、A13-1 中的成分信息 113
表 4.5 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A14、A15 中的成分信息 115
表 4.6 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 A14、15 中的成分信息 117

表 4.7 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A16 中的成分信息.....118
表 4.8 阿斯塔那墓葬出土纺织品样品列表..... 119
表 4.9 通过 UPLC-PDA-MS 检测到的纺织品中的成分信息.....127
表 5.1 陕西墓葬壁画样品信息..... 131
表 5.2 陕西墓葬壁画样品的 XRF 测试结果.....134
表 5.3 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 中的成分信息.....137
表 6.1 丝绸之路沿线出土或遗存文物中有机着色剂的使用情况..... 142

中英文术语表

英文	中文
alizarin	茜草素
xanthopurpurin	异茜草素
purpurin	羟基茜草素
6-hydroxyrubiadin	6-羟基甲基异茜草素
munjistin	茜草酸
6-hydroxyrubiadin primveroside	6-羟基甲基异茜草樱草糖苷
lucidin primveroside	-
6-hydroxyrubiadin rutinoside	6-羟基甲基异茜草芸香苷
6-hydroxyrubiadin acetyl-rutinoside	6-羟基甲基异茜草乙酰芸香苷
rubiadin	甲基异茜草素
pseudopurpurin	伪羟基茜草素
nordamnacanthal	-
ruberythric acid	茜根酸
rubiadin primveroside	甲基异茜草素樱草糖苷
3-deoxysappanchalcone	3-去氧苏木查尔酮
protosappanin A	原苏木素 A
protosappanin B	原苏木素 B
protosappanin D	原苏木素 D
protosappanin E	原苏木素 E
sappanone A	苏木酮 A
sappanone B	苏木酮 B
3-deoxysappanone B	3-去氧苏木酮 B
santalin AC	紫檀素 AC
brasilein	巴西苏木红素
brazilin	巴西苏木素
sappanchalcone	苏木查尔酮
hematein	氧化苏木精
quercetin	槲皮素
sappanol	苏木酚
magnocuranine	木兰箭毒碱
lotusine	莲心季铵碱

英文	中文
oblongine	-
berberine	小檗碱
jatrorrhizine	药根碱
phellodendrine	黄柏碱
magnoflorine	木兰花碱
methylberberine	甲基小檗碱
hydroxyberberine	羟基小檗碱
palmatine	巴马汀
dihydropalmatine	二氢巴马汀
tetrahydropalmatine	四氢巴马汀
hydroxypalmatine	羟基巴马汀
shikonin	紫草素
acetylshikonin	乙酰紫草素
isovalerylshikonin	异戊酰紫草素
dimethylacrlshikonin	二甲基丙烯酰紫草素
deoxyshikonin	去氧紫草素
β-hydroxyisovalerylshikonin	β-羟基异戊酰基紫草素
alkannan	紫草烷
alkannin	紫草醌
isobutylshikonin	异丁酰紫草素
2-methylbutyrylshikonin	2-甲基正丁酰紫草素
isorhamnetin	异鼠李素
kaempferol rutinoside	山柰酚芸香苷
rutin	芦丁
isorhamentin rutinoside	异鼠李芸香苷
kaempferol	山柰酚
chrysophanol	大黄酚
rhein	大黄酸
rhapontigenin	丹叶大黄素
piceatannol	白皮杉醇
emodin	芦荟大黄素
physcion	大黄素甲醚
chrysophanol-O-glucoside	大黄酚-O-葡萄糖苷

英文	中文
emodin-O-glucoside	芦荟大黄素-O-葡萄糖苷
resveratrol-O-glucoside	白藜芦醇-O-葡萄糖苷
deoxyrhapontigenin-O-glucoside	脱氧土大黄苷-O-葡萄糖苷
resveratrol-O-galloyl-glucoside	白藜芦醇-O-没食子酰基葡萄糖苷
curcumin	姜黄素
demethoxycurcumin	去甲氧基姜黄素
bisdemethoxycurcumin	双去甲氧基姜黄素
rhamnocitrin	鼠李柠檬素
rhamnetin	鼠李素
quercitrin	槲皮苷
rhamnetin-3-O-rhamnoside	鼠李素-3-O-鼠李糖苷
quercetin-3-O-glucoside	槲皮素-3-O-葡萄糖苷
rhamnetin-O-rutinoside	鼠李素-O-芸香苷
rhamnocitrin-O-rhamninoside	鼠李柠檬素-O-鼠李三糖苷
quercetin-O-rhamninoside	槲皮素-O-鼠李三糖苷
rhamnetin-O-rhamninoside	鼠李素-O-鼠李三糖苷
rhamnazin-O-rhamninoside	鼠李秦素-O-鼠李三糖苷
kaempferol-O-rhamninoside	山奈酚-O-鼠李三糖苷
rhamnazin	鼠李秦素
catechin	儿茶素
afzelechin	-
4-hydroxybenzoic acid	4-羟基苯甲酸
ellagic acid	鞣花酸
tetragalloyl-glucose	四没食子酰葡萄糖
benzoic acid,3,4,5-trihydroxy-2oxo1,3-propanediyl ester	-
luteolin	木犀草素
juglanin B	胡桃苷 B
juglanin C	胡桃苷 C
hydroxyjuglone	羟基胡桃醌
juglone	胡桃醌
carthamin	红花红色素
hydroxysafflower yellow A	羟基红花黄色素 A

英文	中文
safflower yellow A	红花黄色素 A
safflower yellow B	红花黄色素 B
carthamin degradation product 449	红花红色素降解产物 449
carthamin degradation product 477	红花红色素降解产物 477
apigenin	芹菜素
kaempferol-O-glucoside	山奈酚-O-葡萄糖苷
laccaic acid A	紫胶色酸 A
laccaic acid B	紫胶色酸 B
laccaic acid C	紫胶色酸 C
laccaic acid D	紫胶色酸 D
laccaic acid E	紫胶色酸 E
aleuritic acid	紫胶酮酸
kermesic acid	胭脂酮酸
carminic acid	胭脂红酸
shellolic acid	虫胶酸
jalaric acid	壳脑醛酸
butolic acid	紫铆醇酸
laccijalaric acid	紫胶壳脑醛酸
laccishellolic acid	紫胶壳脑酸
epishellolic acid	表虫胶酸
Laksholic acid	壳脑醇酸
oxidised aleuritic acid	氧化紫胶酮酸
oxidised laccijalaric acid	氧化紫胶壳脑醛酸
oxidised jalaric acid	氧化壳脑醛酸
oxidised shellolic acid	氧化虫胶酸
oxidised epishellolic acid	氧化表虫胶酸

缩略语

	名称	缩略语
紫胶树脂中二酯	laccijalaric-butolic	Ljal-But
	laccijalaric-(9,10-dihydroxytetradecanoic)	Ljal-(9,10-diOH-C14)
	jalaric-(9,10-dihydroxytetradecanoic)	Jal-(9,10-diOH-C14)
	aleuritic-laccilaksholic acid	Al-Llak
	shellolic-oxidised aleuritic	Shel-(Ox-Al)
	laccijalaric-(16-hydroxyhexadec-9-enoic)	Ljal-(16OH-C16:1)
	laccijalaric-(9,10-dihydroxyhexadecenoic)	Ljal-(9,10-diOH-C14:1)
	jalaric-(16-hydroxyhexadec-9-enoic)	Jal-(16OH-C16:1)
	laccijalaric-oxidised aleuritic	Ljal-(Ox-Al)
	jalaric-oxidised aleuritic	Jal-(Ox-Al)
	shellolic-aleuritic	Shel-Al
	laccijalaric-(16-hydroxyhexadecanoic)	Ljal-(16OH-C16)
	jalaric-(16-hydroxyhexadecanoic)	Jal-(16OH-C16)
	laccijalaric-(9,10-dihydroxyhexadecanoic)	Ljal-(9,10-diOH-C16)
	laccijalaric-aleuritic	Ljal-Al
	jalaric-aleuritic	Jal-Al
	laccishellolic-aleuritic	Lshel-Al
	laksholic-aleuritic	Lak-Al
	epilaksholic-aleuritic	Elak-Al
三酯	jalaric-aleuritic-butolic	Jal-Al-But
	laccijalaric-(16-hydroxyhexadec-9-enoic)-butolic	Ljal-(16OH-C16:1)-But
	shellolic-aleuritic-butolic	Shel-Al-But
	jalaric-aleuritic-jalaric	Jal-Al-Jal
	jalaric-aleuritic-shellolic	Jal-Al-Shel
	jalaric-aleuritic-aleuritic	Jal-Al-Al
四酯	jalaric-aleuritic-aleuritic-shellolic	Jal-Al-Al-Shel
	laccijalaric-aleuritic-aleuritic-jalaric	Ljal-Al-Al-Jal
	jalaric-aleuritic-aleuritic-jalaric	Jal-Al-Al-Jal
	shellolic-aleuritic-aleuritic-shellolic	Shel-Al-Al-Shel

目录

致谢 I

摘要 II

图录 VII

表录 XII

中英文术语表 XV

缩略语 XIX

1 绪论 1

1.1 研究背景及意义 1

1.2 文物中有机着色剂的研究进展 3

1.2.1 纺织品中有机染料的研究进展 3

1.2.2 彩绘文物中有机着色剂的研究进展 4

1.3 文物中着色剂的检测技术 5

1.3.1 显微技术 6

1.3.2 光谱技术 7

1.3.3 液相色谱-质谱联用技术（LC-MS） 12

1.3.4 热裂解气相色谱-质谱联用技术（Py-GC/MS） 14

1.3.5 解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS） 17

1.3.6 基质辅助激光解吸电离质谱（MALDI-MS） 19

1.3.7 飞行时间二次离子质谱（TOF-SIMS） 20

1.3.8 小结 21

1.4 研究内容及技术路线 23

1.4.1 研究内容 23

1.4.2 研究技术路线 24

2 古代常见有机着色剂及其质谱分析 25

2.1 引言 25

2.2 天然有机着色剂的种类 26

2.2.1 红色系 26

2.2.2 黄色系 31
2.2.3 绿色系 34
2.2.4 蓝色系 34
2.2.5 紫色系 35
2.2.6 棕黑系 36
2.3 天然有机着色剂的色素种类 38
2.3.1 醌类色素 38
2.3.2 类黄酮色素 41
2.3.3 类胡萝卜素 42
2.3.4 原小檗碱类 42
2.3.5 二氢吡喃类色素 43
2.3.6 靛类色素 44
2.3.7 鞣质类色素 44
2.4 天然有机着色剂的质谱分析 45
2.4.1 模拟样品的制备 46
2.4.2 前处理及测试条件 48
2.4.3 模拟样品的测试结果 50
2.5 小结 52
3 新疆龟兹石窟壁画中有机着色剂的分析研究 54
3.1 新疆石窟壁画中有机着色剂的研究现状 54
3.2 龟兹石窟壁画中有机着色剂的现场调查 55
3.2.1 调查思路 55
3.2.2 仪器及测试条件 56
3.2.3 克孜尔 47 窟壁画现场调查结果 57
3.2.4 克孜尔 69 窟壁画现场调查结果 60
3.2.5 克孜尔 80 窟壁画现场调查结果 63
3.2.6 克孜尔 110 窟壁画现场调查结果 66
3.2.7 克孜尔 171 窟壁画现场调查结果 70
3.2.8 库木吐喇 23 窟壁画现场调查结果 74

3.2.9 讨论 76
3.3 基于液相色谱-质谱联用技术分析龟兹石窟壁画中有机着色剂 77
3.3.1 分析思路 77
3.3.2 样品简介 77
3.3.3 样品前处理及仪器测试条件 78
3.3.4 测试结果 79
3.4 基于解吸电喷雾电离质谱分析克孜尔 171 窟壁画的金属箔 95
3.4.1 分析思路 95
3.4.2 样品简介 95
3.4.3 样品前处理及仪器测试条件 95
3.4.4 测试结果 96
3.5 小结 98
4 新疆阿斯塔那墓葬出土文物中有机着色剂的分析研究 100
4.1 阿斯塔那墓葬出土文物中着色剂的研究现状 100
4.2 基于液相色谱-质谱联用技术分析阿斯塔那墓葬出土彩绘俑的有机着色剂 100
4.2.1 分析思路 100
4.2.2 样品简介 101
4.2.3 样品前处理及仪器测试条件 103
4.2.4 测试结果 104
4.3 基于解吸电喷雾电离质谱分析阿斯塔那墓葬出土纺织品的有机着色剂118
4.3.1 分析思路 118
4.3.2 样品简介 119
4.3.3 仪器测试条件 119
4.3.4 样品数据采集 119
4.3.5 测试结果 120
4.4 小结 129
5 陕西墓葬壁画中有机着色剂的分析研究 130
5.1 陕西墓葬壁画中有机着色剂的研究现状 130

5.2 基于液相色谱-质谱联用技术分析陕西墓葬壁画中有机着色剂 130
5.2.1 分析思路 130
5.2.2 样品简介 131
5.2.3 样品前处理及仪器测试条件 133
5.2.4 测试结果 133
5.3 小结 140
6 丝绸之路沿线有机着色剂的来源及使用情况 141
6.1 引言 141
6.2 植物着色剂 145
6.2.1 红色着色剂 146
6.2.2 蓝色着色剂 147
6.2.3 黄色着色剂 149
6.3 昆虫着色剂 151
6.3.1 胭脂虫 151
6.3.2 紫胶 152
6.4 小结 155
7 结论与展望 157
7.1 结论 157
7.2 论文创新点 158
7.3 展望 159
参考文献 161
附录 1 古代常见有机着色剂的 LC-MS 数据 186
附录 2 龟兹石窟壁画中有机着色剂的 LC-MS 数据 206
附录 3 阿斯塔那墓葬出土纺织品中有机染料的 DESI-MS 数据 215
附录 4 仪器及其测试条件 216
作者简历及在校期间的科研成果 218

1 绪论

1.1 研究背景及意义

文物是中华文明源远流长和生生不息的实物见证，是传承弘扬中华优秀传统文化的历史根脉。其中，彩绘文物和纺织品展现了中国传统色彩，蕴藏着中国传统美学，体现了中国人极致的审美表达。着色剂是这些文物的重要组成部分，承载着文物的图像内容和色彩信息。此外，许多有机着色剂来源于特定地区的动植物资源，具有明显的地域特征，是当时文物制作工艺、跨区域交流和技术传播的关键证据。

目前，对于彩绘文物和纺织品中着色剂的研究多集中于彩绘文物中的矿物颜料和纺织品中的有机染料。长期以来，学界普遍认为古代纺织品使用动植物染料进行染色，彩绘文物则主要使用色彩鲜艳、稳定性优良的矿物颜料。然而，最近的研究表明壁画、彩塑等彩绘文物中可能存在有机着色剂，这一发现与对着色剂的传统认知相悖，其背后的主要原因可归结为两点。

其一，文物中有机着色剂的鉴定具有极大的挑战性。

与稳定性优良的无机矿物颜料不同，文物中残存的有机着色剂含量非常少。考虑到文物的珍贵价值，通常仅有微量文物样品可用于实验分析。此外，有机着色剂成分复杂，拉曼光谱、红外光谱等光谱法在分析有机着色剂上存在一定的局限性，通常需要借助分离技术才能确保检测结果的准确性和可靠性，进一步增加了分析难度。

因此，本研究将具有高分离和高分辨能力的超高效液相色谱-质谱联用（UPLC-MS）技术和可以实现无损成像分析的解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）技术作为主要的分析方法，为研究有机着色剂的成分和结构提供新的解决方案。针对彩绘文物中的有机着色剂，首先使用原位无损的显微和光谱技术在彩绘的颜料层中区分无机矿物颜料和有机着色剂，再使用 UPLC-MS 技术对有机着色剂进行分析。针对纺织品中的有机着色剂，可以直接采用 DESI-MS 成像技术实现无损分析，不仅能够精确鉴定化学成分，还能获取这些着色剂的空间分布信息。

其二，由于保存环境的限制，大多数文物中的有机着色剂难以保存。有机着色剂的分子结构在紫外线、温湿度等因素影响下发生光化学反应、氧化还原反应、水解反应等，导致有机着色剂褪色。

因此，本研究将聚焦于丝绸之路沿线地区出土或遗存的彩绘文物及纺织品中的有机着色剂。丝绸之路是古代连接欧亚大陆的重要通道，其历史可追溯至公元前 2 世纪，因中国丝绸的大量输出而得名。陆上丝绸之路始于长安（即现今的西安）和洛阳，途径河西走廊、西域，穿越中亚、伊朗高原，最终抵达地中海沿岸的罗马帝国。这一路线沿途分布着众多城市和贸易集散地，如楼兰、龟兹等，成为东西方文明交汇的重要节点。通过丝绸之路，中国的丝绸、瓷器、茶叶、造纸术、火药等产品和技术传入西方，极大地推动了欧洲和中亚的科技进步与经济发展；而西域的葡萄、石榴、香料，以及中亚的音乐、舞蹈、宗教等文化元素也传入中国，丰富了中华文化的内涵。此外，佛教、伊斯兰教等宗教思想，希腊、罗马的艺术风格，都在这条道路上传播，促进了沿线各国的文化交流与融合。在丝绸之路沿线的遗址中，保存了大量壁画、彩塑等彩绘文物，并出土了许多唐五代及以前的纺织品和文书等，这些文物成为了丝绸之路兴衰的见证。

本文将新疆龟兹石窟壁画、阿斯塔那墓葬彩塑、西安地区墓葬壁画等中国境内丝绸之路沿线的彩绘文物和纺织品作为主要研究对象。一方面，丝绸之路是宗教和文化传播的重要路径。佛教、基督教、伊斯兰教等多种宗教沿着这条路线传播，并在沿线地区留下了丰富的文化遗产。特别是佛教，在中国西部的新疆地区以及中亚一带建立了大量的石窟寺，如敦煌莫高窟、龟兹石窟等。这些石窟内保存了大量的壁画，描绘了宗教故事、佛像及供养人像等内容，反映了当时的社会生活和信仰体系。另一方面，丝绸之路沿线部分地区的干旱气候条件对有机着色剂的长期保存极为有利，从而使得通过质谱分析技术检测到有机着色剂的存在成为可能。

通过分析这些文物中的有机着色剂种类及其制作工艺，并结合文献记载和考古发掘资料，本文进一步研究了丝绸之路沿线各古文化遗址、古墓葬、石窟寺中出土或遗存的文物制作材料的来源及传播路线。这不仅有助于探寻丝绸之路各节点关于染色技术、色彩文化和染料贸易的交流与传播，还为彩绘文物的本体保护

和工艺传承提供了科学依据。

1.2 文物中有机着色剂的研究进展

在古代，矿物颜料因其鲜艳的色彩和卓越的稳定性而被广泛应用于彩绘文物的绘制。这些颜料主要由各种无机金属盐和金属氧化物构成，通常以矿物形式存在于自然界中，多作为颜料而非水溶性染料使用。矿物颜料的主要特点是色彩持久、不易褪色，因而创造出历经岁月仍鲜明的彩绘文物。在古代壁画中，常见的矿物颜料有赭石、铅丹、朱砂、氯铜矿、石青、青金石等。这些颜料不仅赋予了壁画视觉上的美感，还承载着丰富的艺术内涵。例如，朱砂象征吉祥和辟邪，常用于宗教壁画，青金石则以其深邃的蓝色体现了贵族阶层的尊贵地位。

有机染料被广泛应用于纺织品的着色中，染料与被染物质（如纤维）之间形成牢固的化学键或物理吸附，确保颜色可以固着在被染物质上，从而赋予物质持久的颜色。有机染料主要分为合成染料与天然染料，天然染料的使用历史悠久，来源丰富多样。人工合成染料是工业革命后随着化学工业的发展而诞生的，其色彩鲜艳、种类繁多，并且具有较好的色牢度。

人工合成染料诞生之后，学界根据其使其他物质着色的方式来区分染料和颜料。当使其他物质以染色方式着色时，称为染料；而使其他物质以涂刷成膜方式着色时，称为颜料。

由于目前彩绘文物中有机着色剂的着色方式未知，因此本文统一将纺织品中的有机着色物质称为有机染料，而在彩绘文物中称之为有机着色剂。

1.2.1 纺织品中有机染料的研究进展

通过对古代纺织品染料的研究，可以深入了解不同时期的染色技术、审美观念以及文化交流情况。曾启雄[1]在其著作《中国失落的色彩》中，通过系统研究大量古籍，详细梳理了中国传统色彩体系及其染色技法。Cardon[2]在 Natural Dyes-sources, tradition, technology and science 一书中汇总了全球范围内的天然有机染料，详尽介绍了每种染料的染色特点、色素成分和染色工艺等。

国外对纺织品染料的科技分析始于 20 世纪 70 年代，并在近年来取得了诸多成果。例如，Tamburini 通过分析茜草、紫胶、姜黄、藤黄、黄檗、红花、苏木

等 28 种有机染料，建立了一个针对中国纺织品中常见天然染料的数据库[3]，并成功应用于鉴定敦煌出土的 31 种纺织品中的染料[4]。Witkowski[5]等人在中世纪纺织品中检测到了靛蓝、苏木、地衣（orchil）等多种染料。Szostek[6]等人则对华沙国家博物馆早期收藏的科普特纺织品进行了分析，鉴定出木犀草素、芹菜素、鼠李素、山柰酚、茜草素等色素，从而确定了染料的具体种类。

国内关于染料的科技分析研究起步稍晚，始于 20 世纪 80 年代。最早的研究案例是对马王堆一号汉墓出土纺织品上染料的分析[7]。近年来，中国丝绸博物馆开展了大量相关研究，结合文献记录、科技分析及染料提取和染织工艺实践，成功复原并归纳了清乾隆年间的丰富纺织品色彩[8]。此外，在新疆出土纺织品中检测到靛蓝、茜草、黄檗等有机着色剂[9-11]。张云[12]等人在故宫的缂丝挂屏中鉴定出了黄檗、红花、靛蓝等天然着色剂。

目前，用于古代纺织品中染料的检测方法主要有光纤反射光谱（FORS）、荧光光谱、高效液相色谱-质谱联用（HPLC-MS）、表面增强拉曼光谱（SERS）等技术。这些方法为天然染料的科学研究提供了技术支持，将在 1.3 展开详细介绍。

1.2.2 彩绘文物中有机着色剂的研究进展

在彩绘文物中发现的有机着色剂种类较少。Fostiridou[13]等人在希腊（公元前 3-2 世纪）墓葬出土的彩塑上检测到胭脂虫和茜草。Ribechini[14]等人在 Khor Rori 的陶器上检测出靛蓝和茜草染料。Stathopoulou[15]等人在贝纳基博物馆中的一个图符上检测到了胭脂虫。Aceto[16]汇总了全球范围内关于彩绘文物上有机着色剂的科技分析的案例，结果表明在彩绘文物上存在的有机着色剂主要有茜草、紫胶、胭脂虫、靛蓝，并且这些着色剂的使用存在连续性。此外，苏木、印度黄、藤黄、红花等着色剂鲜少出现。

在国内，研究人员在壁画上检测出靛蓝[17-19]。此外，阿斯塔那墓葬出土的木质彩绘颜料中发现了藤黄和靛蓝等植物染料[20]。

关于彩绘文物中有机着色剂的研究相对较少，一方面是因为彩绘文物年代久远，有机着色剂的耐光性和耐候性通常不如矿物颜料，容易受到光照、氧化以及老化降解等因素的影响，导致其发生褪色和降解。另一方面，有机着色剂成分复

杂，所有有机着色剂都是含有多种化合物的混合物，因此需要分离技术才能使得结果准确可靠。此外，有机着色剂含量甚微，大多数染料具有很高的摩尔消光系数，这意味着它们可以在低浓度下产生颜色，因此只需使用少量即可，进一步增加了这些染料的分析难度，尤其是在老化产物与矿物颜料成分难以区分的情况下，给天然有机着色剂的识别带来了困难。

在早期研究中，尽管在某些彩绘文物中发现了有机着色剂，由于难以识别其具体种类，报告中只能使用“有机颜料”“疑似”等词语。近年来，随着表面增强拉曼光谱（SERS）、液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）和其他质谱技术的发展，对彩绘文物中有机着色剂的科学鉴定变得更加精确、灵敏。如今，应该不再满足于简单地识别“有机颜料”，而是致力于揭示有机着色剂的具体成分及其分布情况。

1.3 文物中着色剂的检测技术

在纺织品中，着色剂通常以有机染料为主，可以通过表面增强拉曼光谱（SERS）、液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）等分析技术直接鉴别出染料的具体种类。然而，检测彩绘文物中的着色剂的情况则更为复杂，因为首先需要在彩绘的颜料层中区分无机矿物颜料和有机着色剂。特别是对于石窟寺壁画、墓葬壁画等文物，需要优先使用原位无损的技术，以免对文物造成破坏。

在初步筛选阶段，可以采用显微镜、X 射线荧光光谱（XRF）、紫外摄影、光纤荧光/反射光谱（FOFS / FORS）等无损检测技术。一旦确定样品中含有有机着色剂，需要通过精确的分析检测技术对其成分和结构进行深入研究。常用分析技术有红外光谱、拉曼光谱、液相色谱-质谱联用技术、热裂解气相色谱-质谱联用技术等。这些方法在有机着色剂的分析中各有利弊，为得到更为完整、精准的结果，往往采用多种分析方法互补。

近年来，一些新型质谱成像技术如解吸电喷雾电离质谱、基质辅助激光解吸电离质谱、飞行时间二次离子质谱等技术为获取有机着色剂的空间分布信息提供了新的手段，在有机着色剂的分析中展现出巨大的潜力。随着现代仪器分析技术的发展，对文物样品的复杂性和信息量的要求也在不断提高，单一的分析技术已

经无法满足复杂有机染料和胶结材料的分析需求。

1.3.1 显微技术

（1）光学显微镜

光学显微镜是观察文物表面微观结构的重要工具，根据观测对象和工作原理的不同，可分为体视显微镜、偏光显微镜和超景深显微镜等多种类型[21]。每种显微镜在文物保护与修复中都有其独特的优势和应用场景。体式显微镜操作简单，样无需对样品进行复杂的前处理，并且对样品的材质和形态没有过多限制，常用于日常检查和初步评估文物状态。

偏光显微镜将普通光源转换为偏振光，利用颜料晶体的形状、折射率及消光特性来区分不同类型的颜料。这种方法特别适合分析矿物颜料或含有晶体结构的材料，能够提供关于颜料成分和内部结构的详细信息。苏伯民、夏寅[22, 23]等人通过偏光显微镜对彩绘颜料进行分析研究，并建立相应的数据库。

超景深显微镜结合了高分辨率和超大景深的特点，能够在一次成像中清晰地展示不同深度平面上的细节，特别适用于表面凹凸不平或有复杂纹饰的文物。超景深显微镜可以通过调整焦距，将多个不同平面的图像叠加成一张清晰完整的图片，放大倍数可达数千倍。此外，该类显微镜同样不需要对样品进行特殊处理，可以应用于任何类型的文物样品。

（2）扫描电子显微镜-能谱仪（SEM-EDS）

扫描电子显微镜通过使用聚焦的电子束对样品表面进行扫描，从而激发样品表面产生包括二次电子和背散射电子在内的多种信号。这些信号经过探测器的收集与处理，能够重建出样品表面的微观结构特征。对导电性不好的样品，需要进行喷金、喷碳、贴导电胶带等前处理。

能谱仪（EDS）作为 SEM 的联用分析附件，其功能在于检测样品表面产生的特征 X 射线。EDS 通过能量分散的方式将不同能量的特征 X 射线进行分离，形成能谱图。通过对能谱图中不同能量峰值的分析，可以准确获取样品中包含的元素种类及其相对含量。

SEM-EDS 技术对于彩绘文物的分析尤为重要，不仅能够直接对彩绘文物中的颜料颗粒进行分析，还能深入探究彩绘层的结构特征。特别是在面对彩绘文物

颜料层的重层现象时，SEM-EDS 技术展现出其独特的优势。通过对彩绘文物颜料进行包埋处理，利用 SEM-EDS 技术观察颜料层的剖面结构，结合背散射图像的灰度变化，可以详细了解颜料层与基底的层位关系以及重层彩绘的具体情况[24]。此外，SEM-EDS 技术对各层颜料中的元素进行定性分析，为彩绘文物的保护与修复提供科学依据。目前，SEM-EDS 已经成为彩绘文物颜料分析中不可或缺的技术手段[25-27]。

1.3.2 光谱技术

（1）X 射线荧光光谱（XRF）

X 射线荧光光谱（XRF）是一种常用的元素成分检测技术。该技术基于 X 射线与物质相互作用的原理，当入射 X 射线激发样品原子内层电子时，会产生具有元素特征的能量辐射。通过检测这些特征 X 射线的能量分布，即可实现对样品成分的定性分析。

目前，XRF 光谱仪器主要包含便携式 XRF 和微区 X 射线荧光光谱仪（MA-XRF）两种类型。便携式 XRF 设备可在现场对彩绘文物实施非破坏性检测，准确测定颜料层中的元素组成及其相对含量，为识别显色元素和推断化学组成提供重要的数据支撑。

针对大尺寸文物样品，微区 X 射线荧光光谱仪（MA-XRF）可进行元素分布成像研究。该技术通过系统扫描样品表面，采集各检测点的光谱信息并进行数据处理，最终获得样品表面元素的空间分布特征图像，可以直观地显示该元素在样品中的位置和强度，为文物材料研究提供更为全面的元素分布信息，有助于全面了解文物的材料成分、结构以及以往修复情况的信息。目前，MA-XRF 在国际上已经广泛应用于油画[28-31]、壁画[32]等文物的元素检测中，并取得了丰富的研究成果。如图 1.1 所示，通过 MA-XRF 可以获取油画的元素分布图和 XRF 谱图，从判断出使用颜料的种类。在国内，故宫博物院[33]通过 MA-XRF 对壁画、书画、百宝镶嵌、掐丝珐琅等文物进行了无损的元素分布成像分析。

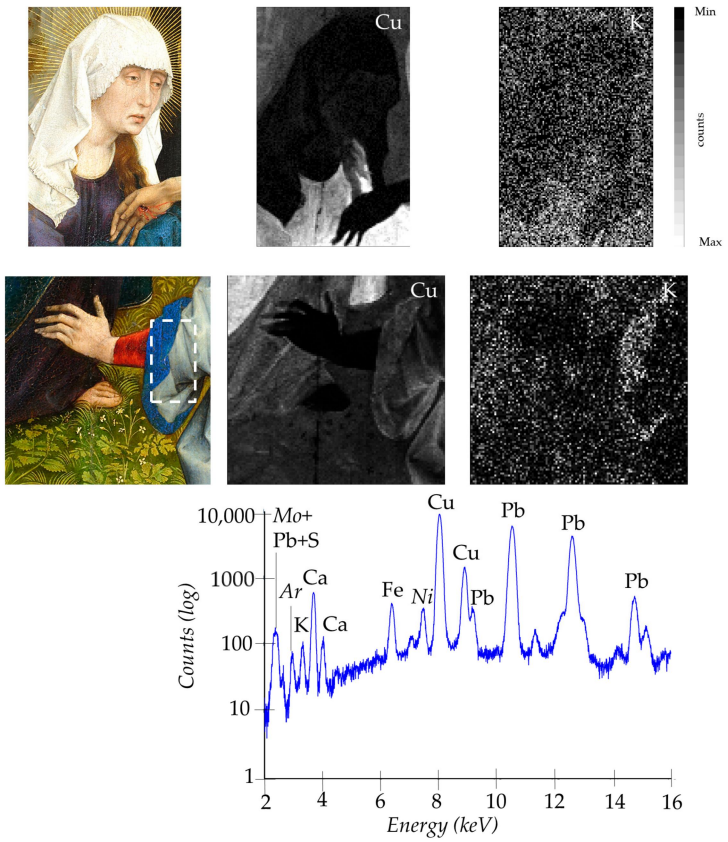


图 1.1 油画的局部照片、通过 MA-XRF 获取的 Cu、K 元素分布图及 XRF 谱图[29]

（2）拉曼光谱

拉曼光谱技术基于光散射原理，其核心在于单色激光和样品分子间的非弹性相互作用。这种相互作用不仅引起光子传播路径的改变，更导致光子能量的转移，从而产生特征性光谱信号。由于各类物质的分子振动模式和转动能级具有特异性，其产生的拉曼频移也各不相同。该技术利用这种独特的光谱特征成为表征物质结构的重要手段，尤其是在颜料鉴定与分析中。

共聚焦显微拉曼光谱技术集成了光谱分析与显微观测的双重功能，该技术可实现样品 50 至 100 倍的光学放大，并对微观区域进行精确检测。该技术的空间分辨率可通过共聚焦针孔或狭缝实现，在横向（XY）和纵向（Z）轴上进行空间滤波，控制特定体积内样品的拉曼信号采集[34]。这种方法不仅具有极高的精确度，而且能够有效地鉴别混合颜料中的各个组分。通过观察颜料样品所产生的拉曼光谱中特有的峰值，并与已知的标准图谱进行对比，可以直观且准确地确定染料的具体成分。

1997 年，I. M. Bell[35]等人通过拉曼光谱分析了 60 多种天然染料和合成染料，并据此建立了一个相应的拉曼光谱数据库，该数据库与 L. Burgio[36]等人建立的涵盖颜料、清漆、矿物的拉曼光谱数据库相辅相成，共同为文化遗产保护领域的材料分析提供了宝贵的数据资源。继此之后，K. Castro[37]等人建立了在线的艺术品材料的拉曼数据库 E-VISART。拉曼光谱技术因其能够提供物质的分子结构信息而被广泛应用于壁画、彩塑、青铜器[38-40]等文物中颜料的分析检测。2012 年，Abdel[41]等人利用拉曼光谱结合气相色谱-质谱联用技术对埃及一座修道院教堂的两个科普特圣像进行了深入分析，首次在埃及壁画中检测到靛蓝的存在。

在拉曼光谱分析中，染料分子产生的强烈荧光是一个普遍存在的技术难题，这一现象限制了该技术在有机染料鉴定中的应用范围。何秋菊[42]等人研究了 532、633 和 785 nm 三种激发波长对纺织品中羟基茜草素、靛蓝素等常用天然染料色素的拉曼光谱及荧光特性的影响。研究表明，不同波长的激发光源会导致染料产生差异化的荧光响应。以羟基茜草素为例，其分子结构中含有的羰基发色团和 π 电子体系的非键电子在 486 nm 处产生特征吸收，当采用 532 nm 或 633 nm 激发时会产生显著的荧光干扰，而使用 785 nm 近红外光源则可有效避免荧光干扰。因此，在实际分析中需要根据待测染料的特性，合理选择紫外、可见或近红外波段的激发光源以降低背景干扰。

表面增强拉曼散射（SERS）技术的出现为有机染料的荧光干扰问题提供了有效的解决方案。Fleischmann[43]等人于 1974 年首次观察到表面增强拉曼效应。当样品分子吸附在银、金或铜等贵金属纳米颗粒表面时，其拉曼信号强度可获得 10^4-10^7 倍的显著增强。这种增强效应不仅大幅提高了检测灵敏度，同时由于染料分子在金属表面的吸附作用导致荧光淬灭，从而有效解决了传统拉曼光谱分析中的问题。

SERS 技术凭借其优异的信号增强能力和荧光抑制特性，在染料分析领域展现出独特的优势。通过对样品特征峰的识别并与标准谱图比对，可实现染料成分的准确鉴定。该方法具备高度的灵敏性、分析快捷、对样品的需求量较少等优点。美国大都会艺术博物馆已将该技术广泛应用于植物染料的研究工作[44]。此外，SERS 技术也成功应用于西藏纺织品中小檗碱[45]以及荷兰挂毯中茜素[46]等文物

中染料的色素成分的鉴别分析。然而，SERS 技术也存在局限性，例如需要取样和前处理，无法鉴别混合着色剂的种类及同一着色剂中不同的色素种类。此外，制备性能优异的 SERS 基底也存在一定的技术挑战。

（3）红外光谱

红外光谱学是一种基于物质分子对红外辐射吸收的分析技术，其核心在于红外光与分子振动或转动能级的相互作用。通过测量物质对特定波长红外光的吸收，该技术能够实现对化合物的定性、定量分析以及结构鉴定。在红外光谱分析中，特征吸收谱带与样品分子内的特定功能基团之间存在明确的对应关系，为分子结构的解析提供了重要信息[47]。

红外光谱技术在颜料分析中容易受到基质干扰的影响，其他成分的存在也可能对颜料的识别造成干扰，这限制了红外光谱在微量颜料鉴定中的应用，使其更多地被用于文物基质的检测。J.Lee[48]等人通过傅立叶变换红外光谱法（FT-IR）和飞行时间二次离子质谱（TOF-SIMS）建立了纺织品数据库，其中 FT-IR 用于识别纺织纤维材料，TOF-SIMS 用于识别纺织品的天然染料。在彩绘文物的分析中，红外光谱被用于检测动物胶、植物胶等胶结材料[49, 50]以及石英、白云石、白云母等矿物[51, 52]。然而，传统的衰减全反射（ATR）和压片法都需要一定量的样品，限制了其在微量样品分析中的应用。

近年来，微区傅里叶变换红外光谱（μ-FTIR）技术以其高灵敏度、无需制样、可以实现无损检测的特点，显著提高了红外光谱在文物分析检测中的应用前景[53]。李博等人通过μ-FTIR 在西安元代墓葬壁画中成功检测到蓝色颜料靛蓝[17]。虽然傅里叶变换红外光谱大大提高了检测的灵敏度和分辨率，但红外光谱谱图较为复杂，不适合分析成分复杂的文物样品。

（4）光纤荧光光谱（FOFS）和光纤反射光谱（FORS）

光纤光谱技术利用光纤作为信号耦合装置，将待测光导入光谱仪进行分析。在光纤内部，光线通过全反射原理被限制在光纤芯中向前传播，即使光纤路径发生弯曲，光线也不会逸出光纤之外。该仪器的核心组件包括光源、光纤、检测系统和数据处理系统。其中，检测区域的大小取决于光纤的截面直径，通常范围从 1 毫米到几厘米不等[54]。作为一种原位无损检测方法，光纤光谱技术具备高效率、

操作简便、抗干扰能力强、重复性好等优点。然而，当前市场上的商用微型光谱仪多为通用型产品，性能仍有待提升。

光纤反射光谱法（FORS）基于物质表面对光的漫反射，光通过光纤传导至样品表面，经表面反射后，反射光再次通过光纤传输至检测装置，最终由数据采集系统获取相应的反射光谱数据。光纤的灵活性使得在现场搭建系统变得非常便捷，能够对彩绘文物上的颜料进行光谱采集。通过分析颜料的荧光特征反射波长和反射曲线的形状、特征峰或一阶导数峰对颜料进行鉴定。Tamburini[4]等人利用FORS 和多光谱成像对苏木、茜草、紫胶、红花、藤黄、槐黄等 29 种亚洲染料染成的纺织品进行分析并建立相应的光谱数据库，并将其应用于公元 7-10 世纪敦煌纺织品染料的无损分析。李广华[55]等人通过 FORS 技术建立了中国传统颜料的光谱数据库，将其应用于彩绘文物的颜料分析。

光纤荧光光谱法（FOFS）基于物质的荧光现象。当含有共轭体系的化合物在紫外光或短波长可见光的照射下，其刚性平面结构将发出具有不同颜色和强度的荧光。图 1.2 是便携式光纤荧光光谱仪的光路图，激光器发出的光通过光纤传输到探头，当激光照射在样品表面时，样品中的原子或分子吸收光的能量，导致其电子从低能级跃迁至高能级，然而，这些处于激发态的电子很快会通过辐射跃迁返回到基态，在这个过程中释放出特定波长的光，即荧光。滤光片会移除激光器发射的光，因此只有样品发射的荧光被光谱仪检测到，从而确保了检测结果仅反映样品的荧光特性而不包含原始激发光的信息。目前，荧光光谱法已成功应用于壁画、油画、纺织品等艺术品中，用于鉴定着色剂[56-58]。Nakamura[59]等人使用荧光光谱法在公元 8 世纪的丝织品中检测到日本茜草、槐米等天然有机着色剂。

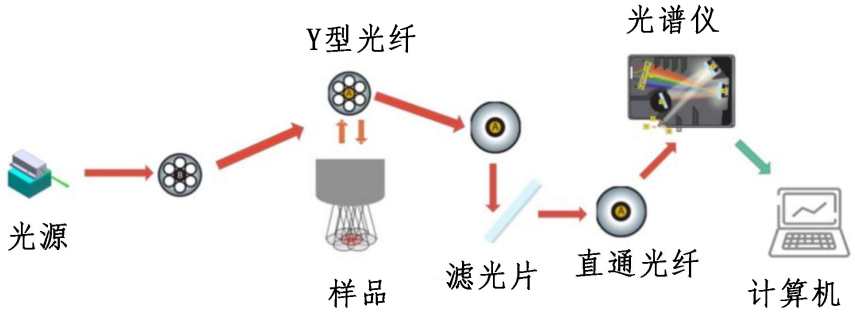


图 1.2 便携式光纤光谱仪光路图

光纤荧光光谱（FOFS）和光纤反射光谱（FORS）均无需接触样品，具有无

损、快速检测的特点。然而，这两种方法都存在局限性。由于文物保存状况的影响，反射和荧光光谱特征不如分子光谱指向明确；鉴定混合颜料非常困难，通常需要复杂算法辅助。此外，FOFS 不能识别没有荧光特征的着色剂，且在着色剂浓度较高时产生自淬灭现象。

1.3.3 液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）

在 20 世纪 70 年代，薄层色谱法（TLC）是分离和鉴定天然着色剂的主流技术。该方法基于混合样品中不同组分在流过吸附剂时，由于对吸附剂的吸附能力存在差异，会反复经历吸附与解吸，从而实现样品中不同组分的分离[60]。TLC 具有能够分离混合染料、操作简便、无需复杂设备等优势，因此在过去被广泛应用于纺织品染料的鉴定中[61-63]。然而，TLC 依赖于未知染料样品和标准染料展开后的斑点形状、颜色和 R_f 值进行鉴定，灵敏度和精确度不甚理想。

随着高效液相色谱（HPLC）技术的不断发展，HPLC 逐渐取代了 TLC，成为分离复杂天然染料样品的首选方法，1985 年，Wouters[64]通过 HPLC 技术成功实现了蒽醌类染料的分离和测定，而后将 HPLC 技术广泛应用于文物中染料的分析和鉴定，并在古代纺织品中鉴别出槐米、茜草、靛蓝等多种染料[65]。在国内，陈元生[66]、解玉林[67]、张雪莲[68]、何秋菊[69]等学者也利用 HPLC 技术对纺织品中的染料进行分析和鉴定。此外，1990 年，真贝哲夫首次使用 HPLC 技术分析彩绘文物中的胶结材料，苏伯民[70]等人随后将该技术应用于克孜尔石窟壁画中胶结材料的分析，并成功检测出动物胶的存在。

然而，液相色谱在定性分析时需要与标准品保留时间进行比对，缺少样品的分子结构信息，导致对未知的复杂混合样品的定性分析变得困难。相比之下，质谱技术虽然在结构鉴定方面能力出众，但本身并不具备分离能力，因此不能直接用于复杂混合样品的鉴定。为了克服这些限制，将液相色谱的高分离能力与质谱的高分辨能力相结合的液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）成为了分析复杂文物样品的有效手段。

（1）LC-MS 技术的基本原理

如图 1.3 所示，在液相色谱部分，混合物中的各化合物依据其在流动相与固定相之间的不同分配系数经历吸附和解吸过程。由于各成分的亲和性差异，它们

在色谱柱内的移动速度各异，导致不同的保留时间，从而实现各组分的有效分离，并依次从色谱柱中流出。

质谱部分则负责对这些分离出的组分进行精确的定性和定量分析。通常采用电喷雾电离（ESI）将样品转化为带电荷的离子。进入质谱仪后，根据各自的质量电荷比（m/z），这些离子在电场和磁场的作用下表现出不同的运动轨迹，进而得以分离。对于复杂的样品分析，多级质谱提供了进一步的解析能力：一级碎片离子能够提供关于样品分子量的信息，而二级及更高级别的碎片离子则有助于分析样品的分子结构特征。这种方法的优势在于即使没有单一标准品作对照，也能实现高效、准确的分析。

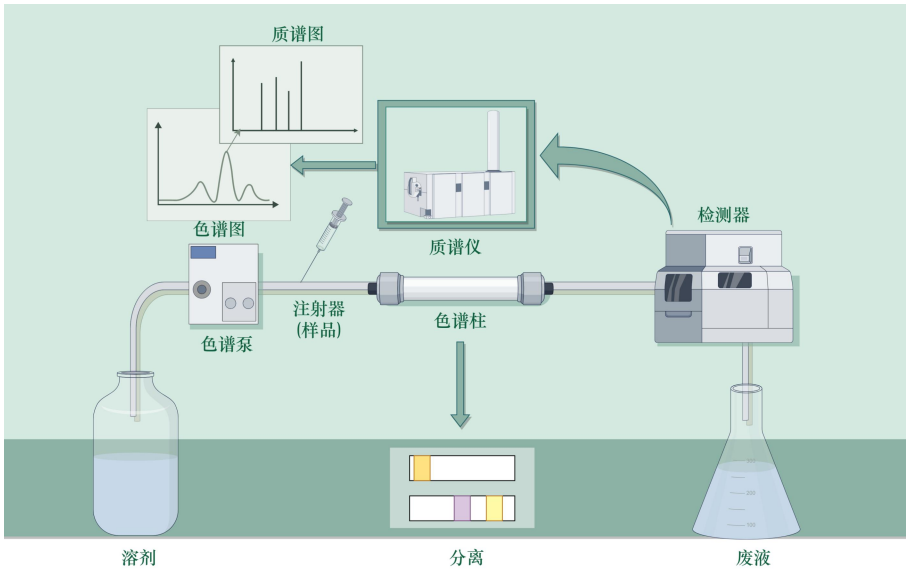


图 1.3 LC-MS 原理示意图

（2）LC-MS 分析纺织品中有机染料的进展

液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）已成为纺织品有机染料分析的重要工具。Tamburini[3]通过 HPLC-ESI-Q-ToF 技术对 28 种亚洲染料参考样品进行分析，包括茜草、紫胶、姜黄、藤黄、黄檗、红花、苏木等相对常见的染料。他利用实验数据建立了一个中国常见天然染料的化合物的质谱数据库，该数据库在考古纺织品的鉴定中发挥了重要作用。数据库涵盖了蒽醌、萘醌、类黄酮、生物碱、查耳酮、类胡萝卜素、黄嘌呤、多酚等多种分子类别的天然有机着色剂。Tamburini 还通过人工老化后重复分析样品，从而确定了哪些分子可以作为鉴定古代纺织品中染料的标记物。该数据库被用于鉴定大英博物馆内来自公元 7-10 世纪敦煌的

31 种纺织品中的染料。这些纺织品染料种类广泛，表明它们可能有不同的来源。这些数据与无损分析获得的数据相结合，为丝绸之路纺织品研究提供了宝贵的信息资源[4]。此外，Puchalska[71]等人通过 HPLC-MS 技术分析了 19 世纪日本挂毯的蓝色纤维，检测出两种主要的着色剂靛蓝和亚甲基蓝。Witkowski[5]等人通过 HPLC-ESI-MS/MS 技术在中世纪纺织品中检测到了靛蓝、苏木、地衣（orchil）等染料。Szostek[6]等人通过 HPLC-MS 技术分析了华沙国家博物馆早期收藏的科普特纺织品的纤维样品，鉴定出木犀草素、芹菜素、鼠李素、山柰酚、茜草素等色素，从而判断出染料的种类。

在国内，张云[12]等人通过超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱（UPLC-QTOF-MS）技术在故宫的缂丝挂屏中鉴定出黄檗、红花、靛蓝等天然着色剂。此外，LC-MS 技术也被用于出土纺织品中有机染料的鉴定[9-11]。

（2）LC-MS 分析彩绘文物中有机着色剂的进展

尽管 LC-MS 在彩绘文物有机着色剂研究中的应用相对较少，但已有一些重要的研究成果。Stathopoulou[15]等人通过 LC-DAD 和 LC-MS 技术在贝纳基博物馆中的一个图符中检测到了胭脂虫染料。Lluveras-Tenorio[72]等人通过 HPLC-DAD 与 GCMS 在清朝建筑群北五省会馆中的壁画样品中检测出靛蓝素和没食子酸，这两种化合物分别是靛蓝和单宁染料的分子标记。Ribechini[14]等人通过 HPLC-DAD-MS 技术表征了在 Khor Rori 发现的带有粉红色-紫色材料的陶器，结果表明这种材料上存在靛蓝和靛玉红以及多种溴化靛蓝和靛红衍生物，另外在陶器碎片上检测出茜草染料。在国内，刘剑[73]等人通过 HPLC-PDA-MS 技术表征了故宫博物院的墙纸上使用的黄色染料。通过与标准染料样品对比，鉴定出该黄色染料含有芦丁（槲皮素-3-O-芸香苷），推测其是从槐米中提取的。

1.3.4 热裂解气相色谱-质谱联用技术（Py-GC/MS）

气相色谱-质谱联用技术（GC-MS）是另一种适用于分析有机材料的色谱-质谱联用技术。LC-MS 主要用于分析高沸点、难挥发、热稳定性差、分子质量较大的化合物，而 GC-MS 则更适合于相对分子质量较小、低沸点、易挥发的化合物。因此，在分析文物中的有机材料时，如果需要使用 GC-MS 来分析分子量较大的化合物，通常必须经过复杂的预处理。这些步骤包括水解和衍生化，目的

是将天然聚合物如蛋白质、干性油、多糖等分解成它们的组成成分，即氨基酸、脂肪酸、单糖等。随后，根据材料的具体类型，采用相应的衍生化方法，以使这些分解后的小分子化合物适合通过 GC-MS 进行分析。但是前处理过程较为繁琐，耗时长，并且在处理过程中可能会出现样品流失的情况。

热裂解气相色谱-质谱联用技术（Py-GC/MS）可以通过热裂解器对样品进行升温处理，使大分子物质分解为小分子物质，从而实现对分子量较大的样品的分析。这种方法简化了样品预处理，降低了污染和分析物损失的风险，并且可以分析微量样品，得到有效的指纹图谱，符合文物样品微损分析的检测要求。在文化遗产保护领域中，Py-GC/MS 被广泛应用于分析彩绘文物中胶结材料，如干性油、动物胶等蛋白质类胶结材料、植物胶等多糖类胶结材料。此外，有学者也将 Py-GC/MS 技术应用于有机着色剂的分析中。

（1）Py-GC/MS 分析彩绘文物中胶结材料的进展

干性油是彩绘文物中常见的胶结材料，在空气中容易干燥氧化，形成具有弹性的固态膜。干性油的主要成分是甘油三酯，其干燥性能与共轭双键的数量有关，例如含有共轭双键的桐油比其他没有共轭双键的干性油干燥得更快。在脂质鉴定中，通过评估脂肪酸含量的特征比率值并将其与参考样品对比，可以区分干性油和其他脂质。主要的比率值包括 A/P 和 P/S。壬二酸和棕榈酸的量之比（A/P）是区分干性油的关键参数，因为动物脂质在老化过程中形成的二元羧酸量远少于干性油。一般而言，A/P＞1 表示干性油，A/P＜0.3 是典型的动物脂质，而 0.3＜A/P＜1 则表示动物脂类和干性油的混合物，如蛋彩画[74]。二元羧酸（辛二酸、壬二酸和癸二酸）的总量∑D 也是识别脂质类型的指标，如果干性油是唯一的脂质材料，则二元羧酸占总脂肪酸含量的 30%以上。棕榈酸与硬脂酸的量之比（P/S）可用于区分干性油的种类，因为这两种饱和脂肪酸在处理和老化过程中化学性质相对稳定。例如，亚麻籽油的 P/S 值一般为 1-2，核桃油为 2.2-2.8，罂粟籽油为 3-8，鸡蛋中脂质为 2.5-3.5[75]。在国内，和玲[76]等人通过 Py-GC/MS 对古代壁画中的油性胶结材料进行了分析，发现亚麻油、核桃油、罂粟油和桐油这四种干性油的不饱和脂肪酸在老化成膜后的主要产物均为壬二酸二甲酯，其中 m/z 217 是干性油的特征峰，通过四种干性油的棕榈酸与硬脂酸的量之比（P/S）可以甄别

干性油的具体种类。

常见的蛋白类胶结材料有动物胶、鸡蛋（蛋清和蛋黄）、血料等。蛋白质的热解会形成复杂的碎片，但可以通过识别特定分子鉴定蛋白质样品。1993 年，Chiavari[77]等人通过 Py-GC/MS 分析了蛋白、蛋黄、兔皮胶、酪素等多种胶结材料，结果表明动物胶的特征化合物是吡咯，蛋黄的特征化合物是 C16、C18 和其他小分子量游离脂肪酸，蛋黄的特征化合物是油酸和硬脂酸，蛋白的特征化合物为吲哚和含硫化合物，酪素的特征化合物是吡咯啉。在国内，肖博[78]等人曾通过 Py-GC/MS 分析西藏邦纳寺、唐加寺、大昭寺的壁画中的胶结材料，判断出三处藏式壁画所用的胶结材料均为动物胶。王娜[79]等人通过 Py-GC/MS 分析了猪血、动物胶、鸡蛋等中国古代彩绘、建筑等常用的蛋白质类胶结材料，汇总出各类材料的特征裂解产物，适用于各类蛋白质材料的快速、准确识别。

常用的植物胶主要包括阿拉伯胶、淀粉糊、黄芪胶和桃胶等，结构上属于非晶态的多糖，由五碳醛糖、六碳醛糖和糖醛酸通过糖苷键连接在一起。植物胶在聚合物分子的平均分子量中呈现可变的分布，而组成糖的百分比含量则基本保持恒定，取决于植物的种类。由于各种植物胶的单糖组成不同，因此可以通过识别单糖鉴定植物胶。Chiantore[80]等人通过 Py-GC/MS 分析阿拉伯胶和黄芪胶，使用六甲基二硅胺（HMDS）作为甲基化试剂，在阿拉伯胶中检测到阿拉伯糖和半乳糖的裂解产物，在黄芪胶中检测到半乳糖、阿拉伯糖和葡萄糖的裂解产物。在国内，王娜[81]等人通过 Py-GC/MS 分析了小麦淀粉糨糊、桃胶、阿拉伯胶，汇总这些材料的特征裂解产物，在故宫旧藏的漆器文物和书画文物样品中鉴定出淀粉。

（2）Py-GCMS 分析有机着色剂的进展

尽管利用热裂解气相色谱-质谱联用（Py-GC/MS）技术分析有机着色剂的研究案例相对较少，但该技术在国际上已有较早的应用。Wang L[82]等人通过 Py-GC/MS 对紫胶进行了表征，检测到了倍半萜烯酸、亚油酸和蜡组分的甲基衍生物，并且对印度紫胶和泰国紫胶样品中的树脂酸组分进行了平均分布测定，发现印度紫胶和泰国紫胶中倍半萜烯酸、亚油酸和其他脂肪酸的平均比例分别为 53:34:13 和 51:35:14，显示出轻微差异。此外，通过主成分分析（PCA）对 Py-GC/MS 测定的所有酸性组分的摩尔百分率分布进行分析，可以更清晰地区分两个不同产

地的紫胶样品。Colombini[83]等人采用两种 GC-MS 方法对新鲜和老化的紫胶进行了表征：一种方法是基于以六甲基二硅胺（HMDS）为甲基化试剂的热裂解，另一种则是基于微波辅助的碱性水解作为预处理。实验结果表明，由于热裂解过程中会产生大量离子碎片，并且紫胶中的紫胶酮酸和倍半萜类化合物易发生氧化反应，导致了其鉴别难度增加。然而，紫铆醇酸得以保留，成为了识别紫胶的唯一标记。周智波[84]等人通过 Py-GC/MS 在克孜尔石窟壁画中检测出紫胶。Casas-Catalán[85]等人通过 Py-GC/MS 分析了茜草、藏红花、靛蓝、姜黄这四种天然有机染料并总结出染料的 Py-GC/MS 特征识别组分。Chiavari[86]、Doménech-Carbó[87]通过 Py-GC/MS 分别在 17 世纪的画作、玛雅遗址出土文物中检测到靛蓝颜料。

Py-GC/MS 技术在分析有机着色剂方面展现出了其独特的优势，但是在应用过程中也存在一些局限性。在热裂解过程中，不同染料可能会产生相似的裂解产物，增加了准确鉴定的难度。这种相似性可能会导致误判，特别是对于结构相似的着色剂。此外，当面临新的着色剂时，必须对其特征化合物进行鉴定，包括染料所含化合物和其降解产物的标记物，以及解析目前尚未鉴定的特征标记物的分子结构，这也是研究中的一个难点。

1.3.5 解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）

色谱-质谱联用技术在分析有机材料上具有显著优势，但其无法提供样品化合物的空间分布信息，且属于微损分析。解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）作为一种非破坏性质谱成像技术，能够同时解决这两大难题。在 DESI 操作台上，在大气压条件下，喷雾溶剂从雾化器内套管直接喷射到样品表面，使样品表面的化合物发生离子化并进入气相。随后，雾化器外套管吹出的氮气有效地去除了含样品的带电液滴中的溶剂。经过去溶剂化的离子通过离子传输管被导入质谱仪的检测系统。质谱仪能够精确测量样品表面上各像素点处离子的质荷比。利用质谱成像软件，可以针对任意指定质荷比的离子进行搜索，并根据其信号强度及位置信息绘制出该离子在样品表面的分布图。

2018 年，Watts[88]等人通过 DESI-MS 分析了一幅 17 世纪巴洛克时期的油画横截面中的胶结材料。研究发现，在正离子模式下，检测到丙烯酸颜料中存在的

表面活性剂辛基酚乙氧基化物[$OP(EO)_9$]（m/z 621）；在负离子模式下，检测到油画和蛋彩画中的羧酸的$[M-H]^-$峰，包括油酸（m/z 281）、硬脂酸（m/z283）、壬二酸（m/z 187）、棕榈酸（m/z255）等。实验表明，DESI-MS 成像技术已展现出可以高效区分含脂质的胶结材料与现代丙烯酸颜料的能力，并能检测和识别文物样品剖面中的胶结材料。然而，DESI-MS 尚不能区分油和蛋彩画，以及此次实验中未包括的其他胶结材料（例如树脂和蜡）。周智波[89]等人通过 DESI-MS 成像技术在克孜尔石窟 171 窟壁画中锡箔包埋样品的剖面中检测到壬二酸，壬二酸是老化后的干性油的标记物，因此可以推断出干性油作为锡箔的胶结材料。

DESI-MS 成像技术也可以应用在纺织品的染料分析中。如图 1.4 所示，魏乐[90]等人通过 DESI-MS 分析了梅坞屋顶上的印花织物，使用 100%甲醇作为喷雾溶剂，在纺织品中检测到了金胺 O、孔雀石绿和伊红 Y 等工业合成染料。Sandström[91]等人通过 DESI-MS 对 14 种早期合成染料进行原位分析，优化实验参数，并补充了对使用天然染料染色的纺织品的分析[92]。

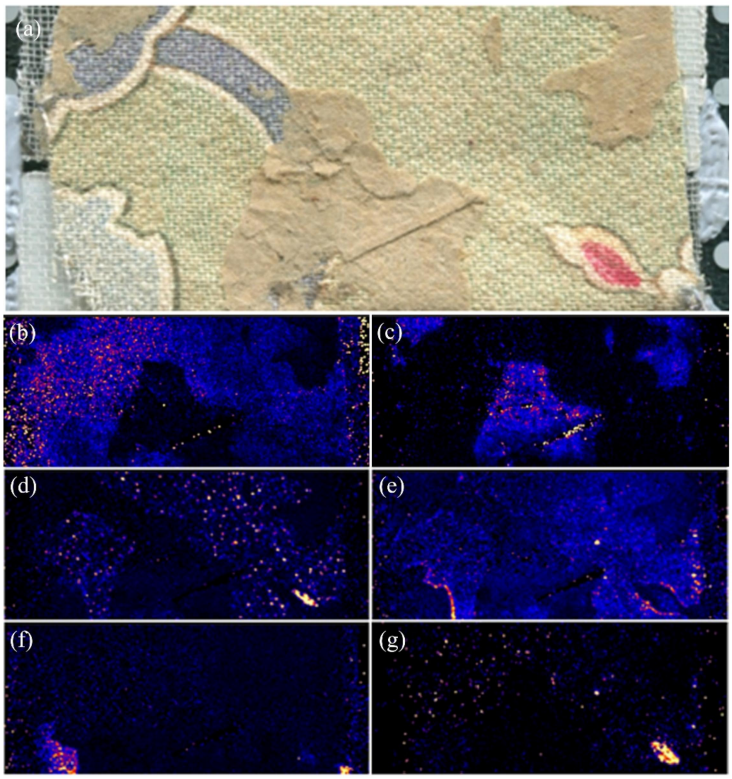


图 1.4 纺织品局部照片、通过 DESI-MS 获取的化合物离子成像图[90]

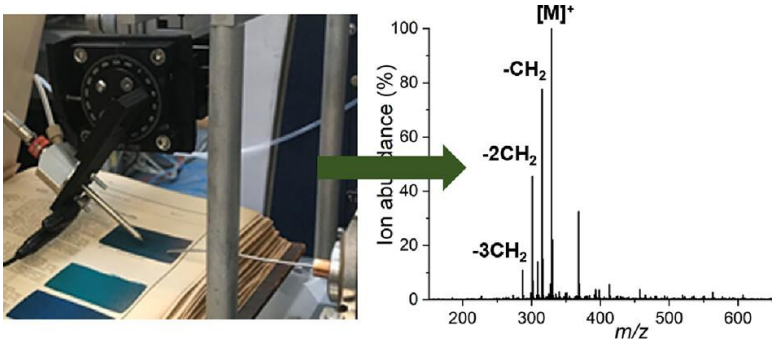


图 1.5 DESI 雾化器及 DESI-MS 获取的质谱图[91]

综上，DESI-MS 作为一种非破坏性质谱成像技术，在文化遗产保护领域中展现出巨大潜力，尤其是在分析纺织品、彩绘文物中的着色剂以及复杂样品（叠涂、重绘、多层等）时，它不仅能够通过精确质量数鉴定化学成分，还能获取这些成分的空间分布信息。

1.3.6 基质辅助激光解吸电离质谱（MALDI-MS）

基质辅助激光解吸电离质谱（MALDI-MS）可以灵敏地检测不挥发和不稳定的大分子，例如 DNA、蛋白质和聚合物等。将样品分散在基质分子中形成晶体，再用激光对晶体进行照射。在极短的时间内，激光提供高强度脉冲式能量，基质对光子的吸收导致自由射流膨胀，产生高电荷的基质/分析物簇，这些簇在离子转移管中被去溶剂化，产生多电荷离子，进入质谱前端毛细管。MALDI-MS 的优势是样品制备和分析快速、灵敏度高，样品-基质混合物直接施加在样品探针尖端上，简化制样流程。此外对盐也具有很高的耐受性。

目前，在文物保护领域中，MALDI-MS 主要被用于表征绘画作品中的胶结材料。Fremout[93]等人采用 MALDI-TOF-MS 表征蛋白质胶结材料，研究表明 MALDI-MS 可以有效地区分蛋清、蛋黄、牛奶酪素、鲟鱼胶与哺乳动物胶。Der Werf[94]等人通过 MALDI-TOF-MS 同时研究 15 世纪末的意大利板画样品中的蛋白质和脂质。通过使用超声波辅助甲醇/氯仿萃取，分离脂质和蛋白质，并在蛋白质提取液经胰蛋白酶消化后对两个部分进行分析。脂质可以通过特定标记物识别，例如三酰基甘油（TAGs）和磷脂（PLs），而蛋白质可以通过肽质量指纹谱识别。这种方法成功鉴定了版画中胶结材料（如蛋黄、蛋清、动物胶、酪素和干性油）中的蛋白质和脂质。Kuckova 等人将 MALDI-TOF-MS 与纳米液相色谱-电喷雾电离飞行时间质谱（nano-LC-ESI-Q-TOF）应用于鉴定 16 世纪彩塑颜料

的包埋样品中的蛋白质。MALDI-TOF-MS 操作简单快速，直接在样品剖面进行酶切，结果显示其中含有动物胶和鸡蛋蛋白，nano-LC-ESI-Q-TOF 证实了 MALDI-TOF-MS 的结果。在该研究中，研究者发现 MALDI-MS 技术具有显著的高效率，每天能够处理数十个样品。相比之下，nano-LC-ESI-Q-TOF 的检测较为耗时，每天仅能完成 8 个样品的检测。

此外，MALDI-MS 也可用于分析有机染料，Sabatini[95]等人通过 MALDI-MS 分析茜草、胭脂虫、印度紫胶等蒽醌类染料，用 HF 萃取少于 0.5 mg 的样品用于表征。该方法检测快速，可以重复分析样品，在几分钟内可以完成正负两种离子模式的测试。结果表明，正离子模式更适合用于茜草和印度紫胶的检测，负离子模式更适合用于胭脂虫的检测，并且颜料中的胶结材料不会影响染料的鉴定。关明[96]等人利用 MALDI-MS 技术对克亚克库都克烽燧遗址出土的唐代纺织品染料进行分析，检测出天然染料黄檗、靛蓝、茜草。

2019 年，Kramell[97]等人首次将 MALDI-MS 成像技术应用于纺织品中靛蓝和蒽醌类染料的种类及空间分布的研究中。他们评估了两种不同的样品制备技术，以适应 MALDI-MS 成像的需求。第一种方法是将纺织品纤维包埋在 Technovit7100 中，然后切成超薄切片，并加入 MALDI 基质进行分析。这种方法能够直接在超过 2000 年历史的纺织品上检测出靛蓝类染料。另一种方法是用萃取溶剂润湿 TLC 板，将纺织品残片放置于两个 TLC 板之间进行压印，从而将染料转印到 TLC 板上。但是这种方式对染料的含量有一定要求，并且由于着色剂的扩散，可能会导致整体印记变得模糊以及出现染料的离位现象。

1.3.7 飞行时间二次离子质谱（TOF-SIMS）

飞行时间二次离子质谱（TOF-SIMS）是一种质谱成像技术，具备同时鉴别无机和有机化合物的能力。在高真空的条件下，该技术利用一次离子束对样品进行轰击，致使一次离子将部分能量传递至样品晶格原子。一些原子开始向样品表面迁移，将所携带的能量传递给表面离子，导致表面离子发生溅射，产生二次离子，随后二次离子通过离子传输光路在入口狭缝处汇聚，调节入口狭缝的宽度可控制进入质谱仪的离子束宽度，最后通过质荷比实现质谱分离。TOF-SIMS 技术具有高灵敏度、高选择性、良好的横向分辨率等技术优势。

TOF-SIMS 技术在文化遗产保护领域的应用由来已久。2004 年， Keune[98]等人首次将 TOF-SIMS 应用于绘画样品分析中，揭示了颜料的元素和胶结材料中各成分的种类及分布，横向分辨率约为 1 μm。结果表明，以脂肪酸和脂肪酸铅皂形式存在的棕榈酸和硬脂酸及其比值证实了画作使用亚麻籽油作为胶结材料。由于胶结材料与颜料颗粒混合，其脂肪酸在图像中的显示不如矿物颜料的颗粒清晰，离子强度和图像对比度相对较低。脂肪酸和硬脂酸的分布与铅的分布相关，推测从老化干性油中提取的脂肪酸在铅白色颗粒表面高度集中，并发生反应形成脂肪酸铅皂。Sanyova[99]等人使用 TOF-SIMS 成像技术研究了伦勃朗的画作，除了无机颜料和脂质外，还证实了淀粉和蛋白质的存在。Atrei[100]等人通过 TOF-SIMS 和 PCA 分析模拟样品和画作中的蛋白质类胶结材料，但发现很难区分动物胶（如兔胶）和酪素。Atrei[101]等人进一步将 TOF-SIMS 与免疫学方法 Dot-ELISA 结合，用于表征 13 世纪彩绘木板中使用的胶结材料。Dot-ELISA 通过山羊抗兔 IgG 可以选择性地结合兔胶，结果表明样品中存在兔胶和酪素的混合物，结合这两种方法可以准确识别绘画中的蛋白质类胶结材料。Tognazzi[102]等人使用 TOF-SIMS 成像结合拉曼光谱、SEM-EDS 等技术，成功分析出一幅画作的颜料和胶结材料。

除了绘画作品中的颜料和胶结材料，TOF-SIMS 还可用于分析纺织品。2008 年，Lee[103]等人使用 TOF-SIMS 技术对韩国古代纺织品的天然染料进行分析，研究表明 TOF-SIMS 不仅可以获取天然染料中化合物的分子离子及碎片离子，还可以获取金属媒染剂的元素离子。刘婕[104]等人采用 TOF-SIMS 技术对新疆汉代羊毛织物染料进行表征，检测出朱砂、靛蓝。

尽管 TOF-SIMS 在文物材质分析中具有显著优势，但在没有适当参考材料的情况下，样品的定性分析仍然具有挑战性。此外，TOF-SIMS 技术要求样品表面必须平整，并且能够放置在真空环境中，对样品的制备有一定的要求。

1.3.8 小结

针对于文物中的着色剂，常用的检测技术有显微技术、光谱法和质谱法，其中显微技术是文物鉴定中必不可少的一环。SEM-EDS 和 XRF 适用于无机颜料的甄别。拉曼光谱法不需要繁琐的萃取过程，可以实现快速、无损检测着色剂，然

而在分析有机着色剂时，由于有机着色剂容易老化导致光谱信号较弱，加之拉曼光谱容易受到荧光干扰，而许多有机着色剂的色素具有荧光性，从而限制了拉曼光谱在有机染料鉴定中的应用。尽管 SERS 可以解决这一问题，但是 SERS 需要取样和前处理，并且无法鉴别混合着色剂种类及同一着色剂中不同色素种类，也存在一定的局限性。红外光谱技术在实际应用中易受到基质干扰的影响，识别文物中的着色剂存在一定难度。另外，拉曼光谱和红外光谱只能获取特征峰，需要与标准物对比后得出结论，无法直接获得分子结构信息。光纤荧光光谱和光纤反射光谱难以定性，只能提供初步推断，更适合于初步的现场无损调查。因此，在鉴定文物中的着色剂时，必须采用光谱法和质谱法互补。

色谱-质谱联用技术同时具备高分离性能和高灵敏度，极大地提高了分析的准确度和对复杂有机物的分辨能力，能够精确鉴定出有机染料中含有的化合物结构。GC-MS 主要分析易挥发、稳定的物质，而 Py-GC/MS 技术将分子量较大的样品在高温下裂解成小分子物质后进行检测，扩大了 GC-MS 的分析范围，近年来已经被广泛应用于文物样品中胶结材料的分析。在分析有机着色剂时，由于多种染料在热裂解过程中可能会产生类似的裂解产物，增加了准确鉴定特定染料的难度。

LC-MS 技术适合于分离分析高沸点、热稳定差、相对分子质量较大的物质，纺织品和彩绘文物中的有机着色剂通常可以采用 LC-MS 技术分析。LC-MS 技术不受极性和非挥发性化合物的存在的限制，能够一次识别有机成分，降低了丢失特定信息的可能性。超高效液相色谱（UPLC）以及高分辨质谱等技术的发展，为文物有机着色剂提供了更精确的分析手段。然而这些方法也有弊端，LC-MS 技术不能分析可能存在于天然树脂中或在老化过程中形成的聚合物级分或不溶级分。此外，来源于不同产地、同科不同种的动植物有机染料的成分与含量也会有一定的差异，因此染料质谱库的创建和可用性也影响着检测的成功与否。另外，样品前处理条件也非常重要。通常情况下，仅有微量文物样品可用于实验分析，而文物样品的有机成分老化降解严重，往往含有无机成分，在前处理过程中，由于成分复杂，可能会发生交联、缩合等反应，因此前处理条件需要确保分析样品的有机成分保持完整。

虽然色谱-质谱联用技术可以鉴别出有机材料的种类，却无法获取文物中有机着色剂的空间分布信息，因此质谱成像技术如 MALDI-MS、DESI-MS、TOF-SIMS 等在分析纺织品和彩绘文物中的着色剂上具有巨大潜力，可以为文物的制作材料和工艺提供更全面的信息。目前，MALDI-MS 可以用于以蛋白质为主的胶结材料和有机染料的检测，能够快速分析文物样品，极大地提高了分析效率。但是在成像的应用上还需要继续摸索，包埋、压印等制样方式均对文物造成了一定的破坏。TOF-SIMS 化学成像可以同时检测有机和无机组分,并确定其空间分布，已应用于蛋白质、脂质胶结材料和颜料的检测和定位。但是 TOF-SIMS 要求样品表面必须平整，并且能够放置在真空环境中，这为样品的准备和处理带来了一定的要求。另外，在没有合适的着色剂数据库时，样品的定性分析仍然具有挑战性。相比之下，DESI-MS 在大气压下可以直接离子化样品表面上的物质，不需要复杂的样品前处理，只需将样品固定在 DESI 板上即可进行分析。这种技术不仅能够通过精确的质量数鉴定化学成分，而且能够提供这些成分的空间分布信息，这对于分析纺织品、彩绘文物中的着色剂以及复杂样品（如叠涂、重绘、多层等）尤为重要。因此，在质谱技术中，液相色谱-质谱联用技术是目前应用较广泛的分析有机着色剂的质谱方法。样品提取技术的选择和质谱方法的改进也是需要进一步研究的方向。此外，新型质谱技术的应用也有潜力推动文化遗产保护领域的发展，如 DESI-MS 可以用来分析文物中有机着色剂的空间分布。

综上，在现场调查中，选择手持式 XRF、FOFS、便携式显微镜及紫外灯对文物中的着色剂展开原位无损调查。在实验室分析中，选择拉曼光谱、SEM-EDS、液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）和解吸电喷雾电离质谱（DESI）对彩绘文物和纺织品中的有机着色剂进行分析，建立以质谱为主的分析有机着色剂的方法体系。

1.4 研究内容及技术路线

1.4.1 研究内容

（1）梳理我国古代植物及昆虫染料发展脉络，并归纳总结我国古代染料制作工艺；通过实地调研了解我国壁画、彩塑等彩绘文物的颜料保存情况以及周边

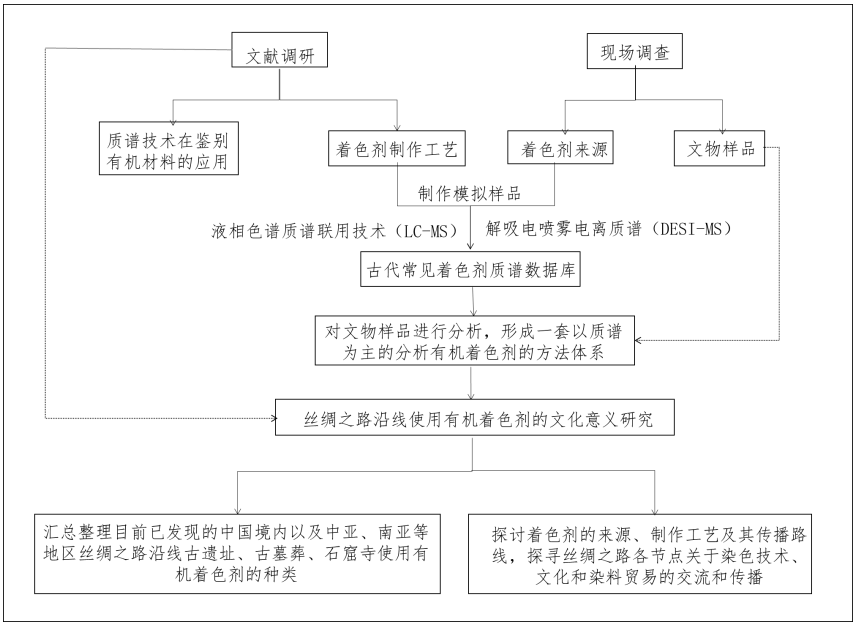
的植物生长情况，通过X射线荧光光谱（XRF）及光纤荧光光谱（FOFS）等便携式仪器在石窟寺壁画等现场初步鉴别无机颜料和有机着色剂，取微量有机样品带回实验室分析。

（2）根据前期调研结果，将常见植物染料、昆虫染料按照传统制作工艺进行调配、染色，得到模拟样品，通过高效液相色谱质谱联用技术、解吸电喷雾电离质谱技术对模拟样品进行分析，建立常见染料的质谱数据库，通过质谱成像获取染料在样品中的空间分布。根据前期模拟实验的结果，为搜集的文物样品选择合适的样品提取、色谱条件、质谱技术进行分析，尽可能得到更多样品含有的有机材料的信息，为文物的保护提供数据支撑，形成一套可以快捷、精确地识别彩绘文物中的有机着色剂的质谱方法体系。

（3）结合调研、实验结果、文献以及考古资料等材料，汇总丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺的彩绘文物及纺织品中的有机着色剂，绘制丝绸之路沿线染料地图，探讨染料的来源、制作工艺及其可能的传播路线。通过这一工作，为丝绸之路各节点在染色技术、色彩文化和染料贸易方面的交流和传播提供全新的视角和理解。

1.4.2 研究技术路线

拟采取文献调研、实地调研、模拟实验、分析检测相结合的方法开展相关研究。研究技术路线如下：



2 古代常见有机着色剂及其质谱分析

2.1 引言

在绪论部分，已经明确研究对象、背景及其重要性。通过梳理光谱、质谱技术在文物着色剂分析中的应用，采用以下分析策略：在现场调查中，选择手持式XRF、FOFS、便携式显微镜及紫外灯对文物中的着色剂展开原位无损调查。在实验室分析阶段，选择拉曼光谱、SEM-EDS、液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）对彩绘文物中的有机着色剂进行分析。同时，为了进一步拓展分析手段并提高检测效率，引入了解吸电喷雾电离质谱（DESI）技术，用于对纺织品中的有机染料进行快速分析，并通过LC-MS对DESI的分析结果进行验证，建立以质谱为主的分析有机着色剂的方法体系。

目前，关于文物中着色剂的拉曼光谱数据库和FOFS数据库[105]已有丰富的研究成果，无需重新建立数据库。尽管LC-MS技术在天然有机着色剂分析方面已有众多文献报道，但由于不同研究中使用的萃取剂、仪器型号和条件可能存在差异，导致质谱数据也会有所不同。因此，我们需要通过模拟样品来重新摸索实验条件，以获得更准确的分析结果。而DESI-MS技术在文物着色剂分析方面的应用还相对较少，同样需要通过标准样品来摸索实验条件。

本章的核心内容是建立古代常见有机着色剂的质谱数据库。首先通过梳理天然有机着色剂的种类及其制作工艺，制作一批天然有机着色剂模拟样品。在此基础上，再优化前处理及仪器测试条件，获取模拟样品的质谱数据，最终将样品的质谱数据与文献中的质谱数据相结合，建立一个针对于纺织品和彩绘文物中常见有机着色剂的质谱数据库，为后续分析新疆克孜尔石窟壁画、森姆塞姆石窟壁画、阿斯塔那墓葬出土彩绘俑、纺织品及陕西墓葬壁画中的有机着色剂提供重要的参考和依据。

2.2 天然有机着色剂的种类

古代天然有机着色剂可以根据来源、颜色和应用方式进行分类。根据来源主要分为植物着色剂、动物着色剂两大类。植物着色剂从树皮、根部、花瓣、叶片、果实等多个部位提取，不仅涵盖了中国本土广泛种植的植物，还包括一些从国外引入的植物品种。丰富的植物着色剂不仅在色彩多样性上不断充实，而且对古代纺织品等艺术品的创作有着不可替代的作用。动物着色剂来源于动物的分泌物或尸体，它们色彩艳丽，不仅用于纺织品的染色，还应用于化妆品和艺术品的制作，展现了古代人民利用自然资源的智慧。

根据颜色，着色剂可进一步细分为红色、黄色、蓝色、绿色、紫色、棕黑色等色系，如红色系的红花、苏木、茜草，黄色系的姜黄、藤黄、槐米，靛蓝以及绿色系的鼠李等。通过巧妙地混合不同色系的着色剂，古代工匠能够调制出更加丰富多样的色调。

2.2.1 红色系

（1）茜草

茜草属（*Rubia Linn.*）植物品种多样且分布广泛。其中，有一些茜草种类根部富含茜素和茜紫素等天然红色色素，是优质的天然红色着色剂。染色茜草主要分为东洋茜（*Rubia Cordifolia L.*）、西洋茜（*Rubia Tinctorum L.*）、印度茜（*Rubia munjista*）三种。东洋茜又称为四叶茜草，可细分为中国茜、日本茜等，主要含有茜紫素，茜素含量较少[106]。西洋茜又称为六叶茜草，起源于波斯和地中海东部，含有含量相近的茜素和茜紫素。印度茜原产于印度南部、斯里兰卡和缅甸北部，主要生长在沿海的沙质土壤上[107]。

茜草（*Rubia Cordifolia L.*）作为中国的本土植物染料（图 2.1），在中国染色史上占据着举足轻重的地位。根据《诗经·郑风》和《说文解字》可知，茜草在早期被称为“茅蒐”“茹藘”[108]。在六安战国荒帷上检测出茜草染料[109]，由此可见在战国时期茜草已经被用于纺织品的染色。汉代文献中也曾多次提及茜草，《史记·货殖列传》记载了“千亩卮茜、千畦姜韭，此其人皆与千户侯等”[110]，

指出汉代茜草种植面积之广，“千亩卮茜”成为了财富和社会地位的象征。《汉官仪》则提到“染园出卮茜，供染御服”[111]。



图 2.1 茜草的实物图

西洋茜（*Rubia Tinctorum L.*）和印度茜（*Rubia munjista*）在全球范围内有着广泛的应用。西洋茜在十字军东征期间被引入意大利和法国，在 16 世纪和 17 世纪进一步向北推进，在 17 世纪成为欧洲最重要的染料之一，直至 20 世纪初才被合成茜草取代[107]。印度茜的应用至少可以回溯到 5000 多年前的印度[112]。

（2）红花

红花（*Carthamus Tinctorius L.*）是菊科红花属植物，用途广泛，其起源地颇具争议，赵丰[113]认为红花的起源中心是地中海地区，先传入南亚和中亚，在公元 3 世纪传入中国中原地区。红花不仅在中国有着悠久的应用历史，在印度、埃及等地也有着重要的地位。在古埃及，红花被用于为棉花和丝绸上色，并且在宗教仪式中作为软膏成分，甚至在 4000 多年前的木乃伊中发现了红花种子和花环的存在[114]。



图 2.2 红花的实物图

红花具有药用价值。早在东汉的《金匮要略》就有记载：“妇人六十二中风，乃腹中血气刺痛，红蓝花酒主之”[115]。说明至少从汉代开始，中原地区已经开

始使用红花药材。北魏《齐民要术》中已经详细记载了红花的栽培技术[116]。

红花不仅是重要的中药材，也是中国古代主要的红色植物着色剂之一，含有红花红色素和红花黄色素。尽管红花早在地中海和中欧地区种植，但其作为染料的应用却在中国和印度更为广泛[117]。东晋《与燕王书》提到“山下有红蓝足下先知否，北方人采取其花染绯黄，抨取其上英鲜者作烟支”[118]，说明此时已经使用红花染色，但是在制备染料时由于技术限制，工匠尚不能很好去除红花中的黄色素，导致红花染料质量不佳。直到唐宋时期，随着染色工艺的提升，工匠们学会了如何通过“去黄”来获得更纯净的红色素，从而能够染出真红色。明代《天工开物》中更为详尽地记录了红花的染色步骤：“大红色其质红花饼一味，用乌梅水水煮出，又用碱水澄数次，或稻草灰代碱，功用亦同。澄得多次，色则鲜甚”[119]。

（3）苏木

苏木（*Caesalpinia sappan L.*），又名苏枋，是豆科苏木属植物，原产于东南亚及中国岭南地区（图 2.3）。早在晋代，《南方草木状》中就记录了“苏木，树类槐花，黑子，出九真，南人以绛，渍以大庚之水，则色愈深”[120]。这表明至少在晋代，岭南地区的工匠已经开始使用苏木进行染色。到了唐代，苏木作为红色染料的地位提升，官服中的“绛色”或“绯色”是使用苏木染制而成[121]。进入明清时期，苏木染色不仅限于红色，还逐渐扩展到其他颜色的应用，并且其染色工艺也变得更加成熟和多样化，《本草纲目》提到“苏木，人用染绛色”[122]。《天工开物》则详细记录了苏木用于制造多种颜色的过程[119]。



图 2.3 苏木的实物图

苏木的影响不仅仅局限于亚洲。早在公元 1085 年左右，苏木就已经传入欧洲并在法国得到应用，凭借其浓郁的红色和低廉的价格受到广泛欢迎。然而，16

世纪后，随着巴西红木（Brazilwood）的发现，这种来自南美洲的染料逐渐取代了苏木的地位，欧洲中断了与亚洲苏木的贸易联系[123]。

（4）紫胶

紫胶（*Kerria lacca*），又名紫铆、紫丱、紫矿，是紫胶虫在寄生植物上吸取树液后分泌的一种紫红色物质（图 2.4），含有紫胶树脂、紫胶蜡和紫胶色素。紫胶原产于印度、柬埔寨和泰国[124]。

在中国，紫胶的最早记载可以追溯到公元 4 世纪初的《吴录》，该书记载了紫胶的存在[125]。到了唐代，紫胶的记载更为丰富，唐代《外台秘要》提到了“**紫铆树出真腊国，真腊国呼为勒怯**”，不仅提供了紫铆的药方，还引录了用紫铆制作胭脂的方法[126]。表明至少在唐代，紫胶已经作为有机着色剂和药物在中国得到了应用。明代《天工开物》也提到了“**燕脂古造法，以紫矿染棉者为上，红花汁及山榴花汁次之**”[119]。通过对比不同的染料来源，《天工开物》强调了紫胶染色效果的优越性。



图 2.4 紫胶的实物图

紫胶可以用于彩塑及纺织品的染色。Dyer 等人[127]在公元前 3 世纪的希腊彩塑中检测出由埃及蓝、紫胶等混合调制的紫色颜料。此外，在 15-16 世纪的挂毯和地毯[128, 129]、12-15 世纪的手稿彩绘[130, 131]及蛋彩画[132]中都检测到紫胶。

（5）胭脂虫

胭脂虫是一类可以生产胭脂红酸的介壳虫，主要以雌性胭脂虫为主。根据种类，可以分为克美兹胭脂虫（*Kermes vemilio*）、波兰胭脂虫（*Porphyrophora polonica*）、亚美尼亚胭脂虫（*Porphyrophora hamelii*）和美洲胭脂虫（*Dactylopius coccus*）。这些昆虫因其独特的特性而被广泛应用于化妆品、医药等诸多领域[133, 134]。

克美兹胭脂虫（*Kermes vemilio*）主要成分包括胭脂酮酸（＞75%）和黄胭脂酮酸以及胭脂红酸，主要出现在亚美尼亚、土耳其和伊朗地区。它们寄生于地中海地区的橡树（*Quercus coccifera L.*），收获期通常在春季。从 Kermes（*Kermes vemilio P.*）的雌虫中提取出来的胭脂染料色彩最为艳丽，因此备受重视。克美兹胭脂虫是欧洲和中东地区已知最古老的红色昆虫染料，也是古代美索不达米亚最重要的红色染料之一[135]。希腊作家荷马在其作品中提到，早在公元前 8 世纪，克美兹胭脂虫已经从希腊出口至土耳其的萨迪斯。目前发现最早将克美兹胭脂虫应用于纺织品的例子是在德国霍赫多夫战车墓中的凯尔特人斗篷，可追溯至公元前 6 世纪。Osticioli 等人在两幅 15 世纪教堂壁画《最后的晚餐》和《施洗者圣约翰的斩首》中鉴定出了克美兹胭脂虫色淀颜料 [136]。

波兰胭脂虫含有高达 30%的胭脂酮酸以及胭脂红酸，亚美尼亚胭脂虫主要成分是胭脂红酸（＞95%）。波兰胭脂虫和亚美尼亚胭脂虫广泛分布于整个古北区，包括中东欧和喜马拉雅山脉上方的亚洲一带，该地区主要为干燥的草原环境[133]。波兰胭脂虫通常寄生在植物（*Scleranthus perennis L.*）的根部，获取较为困难。然而，从波兰胭脂虫体内提取的红色素非常鲜艳，许多工匠对其评价甚至高于克美兹胭脂虫。几个世纪以来，波兰胭脂虫是欧洲红色染料的重要来源之一。而亚美尼亚胭脂虫主要生长在亚美尼亚和阿塞拜疆等高加索地区，一般寄生于两种草（*Aeluropus littoralis* 和 *Phragmites australis*）的根茎部。波兰胭脂虫自公元前 1 世纪开始就在中欧被用作纺织品染料[137]。公元 500 年左右，开始对波兰胭脂虫征税，并将其广泛应用于纺织品染色。在 14 世纪拜占庭时期的教会纺织品以及瓦维尔大教堂收藏的 15 世纪意大利天鹅绒织锦中都发现了波兰胭脂虫[138, 139]。亚美尼亚胭脂虫在欧洲和中亚地区的使用历史可以追溯到公元前 8 世纪[140]。Hajdas 等人报道了迄今为止所知年代最为久远的由亚美尼亚胭脂虫染色的绒毛地毯，该地毯的发现地点为 1949 年在巴泽雷克山谷的一座斯基泰贵族墓葬[141]。此外，在希腊马其顿塞萨洛尼基的一组公元前 3 至 2 世纪的希腊化陶俑葬礼雕像中也检测出亚美尼亚胭脂虫色淀颜料[13, 142]。

美洲胭脂虫主要成分胭脂红酸（＞95%），还含有微量的黄胭脂酮酸和胭脂酮酸。原产于南美洲和墨西哥的热带和亚热带地区。这种昆虫体内的红色染料含

量很高，估计是其他物种的 10 倍左右[143]。16 世纪西班牙人征服墨西哥后，美洲胭脂虫迅速被引入欧洲和其他地区，取代了欧洲本土的胭脂虫成为纺织染色领域的主流。除了用于染色纺织品外，美洲胭脂虫也被用于绘画，如“萨波特克红”就是通过将美洲胭脂虫制成的红色色淀与赤铁矿和朱砂混合而成[144]。

2.2.2 黄色系

黄色是古代数量最多、应用最广的着色剂色系，在《国产植物染料》中提到的可以染黄色染料有十余种，包括黄栌、姜黄、藤黄、黄檗、栀子黄、槐米等[145]。

（1）姜黄

姜黄（*Curcuma longa L.*），又名宝鼎香、毫命，是姜黄属植物的干燥根茎（图 2.5）。最早记载姜黄的文献是《唐本草》，在明代《本草纲目》中提到“近时以扁如干姜形者，为片子姜黄；圆如蝉腹形者，为蝉肚郁金，并可浸水染色”[122]。不仅区分了姜黄的不同形态，还特别指出其作为染料的应用方法，只需将姜黄浸入水中即可获得鲜艳的颜色。根据明清时期的文献记载，姜黄的主要产地集中在两广地区（广东和广西）及福建[146]。这些地区的气候条件适宜姜黄的生长，使当地成为了姜黄的重要供应地。



图 2.5 姜黄的实物图

（2）藤黄

藤黄（*Garcinia hanburyi*），又名玉黄、月黄，是藤黄科藤黄属植物分泌的黄色树脂（图 2.6）。关于藤黄最早的文献记载可以追溯到晋代郭义恭的《广志》。在唐代《海药本草》中有更明确的记载：“出岳、鄂等州诸山崖。树名海藤。花有蕊，散落石上，彼人收之，谓之沙黄。就树采者，轻妙，谓之腊草。今人讹为铜黄，铜、藤音谬也。此与石泪采之无异。画家及丹灶家时用之”[147]，不仅明确了藤黄的产地和采集方式，还指出了当时人们对其名称的误读，并强调了藤黄

在绘画和炼丹中的重要应用。至少在唐代，湖南、湖北等地的藤黄已经用于绘画。《本草纲目》详细记录了从海藤树中提取藤黄的工艺流程[122]。此外，在《南村辍耕录》《物理小识》中均有藤黄制作工艺的记载。



图 2.6 藤黄的实物图

（3）黄檗

黄檗（*Phellodendron amurenes*），又名檗木、黄柏，是芸香科黄檗属落叶乔木，其树干内皮呈现出鲜黄色（图 2.7）。早在三国时期的《广雅》中就有“檗，皮可染者”的记载[148]。东汉魏伯阳的《周易参同契》中记载了“若檗染为黄兮，似蓝成绿组”[149]，表明黄檗可以用于染黄，在《齐民要术》《本草纲目》《物理小识》《天工开物》中均有黄檗染色的记载。《御定渊鉴类函》中提到：“硬黄潜确书硬黄纸，唐人以黄柏染之，取其辟蠹，其质如浆光泽莹”[150]，说明唐代已经使用黄檗染制纸张，并且黄檗可以有效防止蠹虫侵害。



图 2.7 黄檗的实物图

（4）槐米、槐花

槐（*Sophora japonica L.*）是豆科槐属植物，其干燥花和花蕾分别被称为槐花和槐米（图 2.8），两者均含有芸香苷（芦丁），可用于染色。关于槐最早的文献记载可以追溯到汉代的《神农本草经》[151]，书中详细记录了槐的药用功效。槐作为染料的历史则始于唐代。唐代《本草拾遗》提到“花堪染黄”[152]，这表

明至少在唐代，人们已经开始利用槐花进行染色。在宋代《本草衍义》中还描述了一种独特的染色方法：“今染家亦用。收时折其未开花，煮一沸，出之釜中，有所澄下稠黄滓渗漉为饼，染色更鲜明”[153]，不仅证实了未开花的槐米也可用于染色，还提供了一种具体的加工处理方式，使得染色效果更加鲜艳。《天工开物》中记载了使用槐花与明矾、青矾一同染色能够得到大红官绿色和油绿色[119]。明代《本草纲目》对槐米进行了更为详细的描述：“其花未开时，状如米粒，炒过煎木染黄甚鲜”[122]，为后来槐米的命名奠定了基础。到了清代，槐米作为一个独立的概念正式出现在文献中[154]。



图 2.8（1）槐花、（2）槐米的实物图

（5）栀子

栀子（*Gardenia jasminoides*），又名木丹、鲜支、山栀，是茜草科栀子属植物，广泛分布于中国江南地区（图 2.9）。在汉代文献中，栀子常与茜草一同提及，二者均作为当时重要的染料植物。《史记·货殖列传》[110]的记载反映出汉代栀子种植面积之广及其经济价值。此外，《汉官仪》提到“染园出卮茜，供染御服” [111]，表明当时栀子是帝王专用服饰染料之一。尽管栀子在汉代享有盛誉，但由于其染色后的色牢度较差，在隋唐之后逐渐被其他性能更佳的黄色染料所取代。到了明代，宋应星编著的《天工开物》中已经没有栀子染色的相关记载，推测当时栀子在染料领域的重要性已大大减弱。



图 2.9 栀子的实物图

（6）山矾

山矾，属于山矾属植物的常绿乔木，是宋代广泛使用的天然着色剂之一（图2.10）。其名称源自宋代文人黄庭坚，在他的《山矾花诗序》中有这样的描述“野人采郑花以染黄，不借矾而成色，故名山矾”[155]，由于这种植物在染色过程中无需使用明矾即可达到良好的染黄效果，黄庭坚因此将其命名为“山矾”。在明代《本草纲目》中提到“山矾生江淮湖蜀野中……其叶味涩，人取以染黄及收豆腐”[122]，再次证实山矾可用于染黄。



图 2.10 山矾叶的实物图

2.2.3 绿色系

绿色系的植物染料相对较少，其中最常见的绿色有机着色剂是鼠李（*Rhamnus utilis*），又名冻绿，是一种优良的天然染料。鼠李属植物种类繁多，分布广泛，主要分布在亚洲地区[156]。鼠李的色素主要存在于嫩果实、叶子和茎部，含有大黄素、大黄酚等成分。目前我国最早记载鼠李染料的文献是晋代郭义恭的《广志》，其中讲到“鼠李，朱李，可以染”，表明至少在晋代，鼠李属植物已经被用于染色。此外，南宋郑樵《通志》也明确指出鼠李可以用于染绿[156]。到了明清时期，鼠李的应用达到了顶峰，南北各地几乎都使用它来染制绿色。

由于鼠李的产地有一定限制，因此在实际染色过程中，古人更多地选择使用黄色和蓝色套染的方法来制作绿色。在19世纪之前，欧洲一直依赖于蓝色和黄色染料调配绿色染料。在鼠李传入欧洲后，鼠李被称为“中国绿”，并引发了研究热潮[157]。随着19世纪后期苯胺染料的问世，鼠李迅速退出了历史舞台，被合成染料所取代。

2.2.4 蓝色系

蓝色天然有机着色剂主要为靛蓝，其并非直接由植物合成，而是从吲哚糖苷

前体衍生而来的产物。这种前体存在于多种热带、亚热带和温带植物中，涉及蓼科的蓼蓝（*Polygonum tinctorium*）、十字花科的菘蓝（*Isatis tinctoria L.*）、豆科的木蓝（*Indigofera tinctoria L.*）、爵床科的马蓝（*Strobilanthes cusia*）以及芥蓝等植物。在欧洲、北非和西亚，最常用的靛蓝提取植物是菘蓝；而在热带和亚热带地区，则主要从木蓝中获取靛蓝[107]。

在中国，靛蓝的应用历史悠久。《大戴礼记·夏小正》记载“五月启灌蓝蓼”[158]，表明早在战国或两汉时期已经开始种植蓼蓝，并且掌握了它的生长习性。北魏《齐民要术》记录了使用蓝草制作靛蓝的过程[116]，明代《天工开物》则更为详尽地描述了制靛工艺：“凡造淀，叶者茎多者入窖，少者入桶与缸。水浸七日，其汁自来。每水浆一石下石灰五升，搅冲数十下，淀信即结。”[119]

在国外，靛蓝的使用可以追溯到公元前 2000 年前的印度，当时已经有关于靛蓝使用的书面记载。大约在公元前 2300 年，古埃及也开始进口来自印度的靛蓝用于染色[107]。这种天然染料因其鲜艳持久的颜色，在古代世界贸易中占据了重要地位。直到 1897 年，随着合成靛蓝技术的成功开发，天然靛蓝的贸易逐渐减少。

2.2.5 紫色系

在古代中国，直接用于染制紫色的植物种类相对较少，其中最为广泛记载的是紫草（*Lithospermum erythrorhizon*）。紫草是一种多年生草本植物，其根部外皮呈深紫色，可以作为染料使用（图 2.11）。紫草中的主要色素成分为紫草醌及其衍生物，这些化合物易溶于有机溶剂，但难溶于水，因此属于媒染性染料。紫草的使用可以追溯到春秋战国时期，并在晋代《尔雅·释草》[159]中有相关记载。为了获得理想的紫色，紫草通常与椿木灰及明矾一起媒染，使织物呈现出独特的紫红色。除了紫草之外，还有一些其他植物被用于染制紫红色，如野苋、瑞木、黑豆、紫檀等植物，通过不同的植物染料组合，可以获得不同深浅的紫红色。



图 2.11 紫草的实物图

在西方，直到中世纪才开始广泛使用紫草作为染料。在美索不达米亚的新巴比伦时期，紫草的使用受到限制，因为它可以替代较为昂贵的“贵族紫”。在法国，紫草曾被禁止使用。古罗马人也使用过紫草，但它并不像胭脂虫和茜草那样常见。尽管在古代某些地区和时期受到一些限制，紫草作为染料在全球范围内仍然发挥了重要作用。

古代地中海腓尼基沿岸产出的骨螺（*Murex brandaris*）是另一种重要的紫色染料来源。这种昂贵的骨螺能够提取出极为稀有的紫液进行染色，由于其罕见性和高昂成本，罗马帝国特将其用于皇帝服饰的染色，因而被称为“帝王紫”[160]，骨螺可能在中国春秋战国期间出现。《荀子·王制》提到“**东海则有紫蚨鱼盐焉，然而中国得而衣食之**”[161]，紫蚨可能是一种可以用于染色的骨螺。根据史料记载，战国时齐国的染紫最为著名，又称“齐紫”。战国韩非所著《韩非子·外储说左上》提到“**五素不得一紫**”[162]，《史记·苏秦列传》也记载了“**齐紫，败素，而贾十倍**”[163]。齐桓公非常喜爱紫色服饰，致使“齐紫”一时间闻名遐迩。后来齐桓公采纳了管仲的建议，不再穿着紫色服饰。并且他明确表示了对这种紫色染料气味的反感，这与骨螺染料特有的“紫臭”相吻合。

2.2.6 棕黑系

（1）五倍子

五倍子（*Rhus chinensis Mill.*）又名倍子，是漆树科植物盐肤木、青麸杨或红麸杨上的一种虫瘿（图 2.12）。五倍子可以用作染料，当直接使用五倍子时，可以赋予织物灰黄色调，但其色泽较为暗淡。五倍子富含单宁酸，由于这些单宁分子中含有羟基和羧基，它们能够与多种金属离子形成络合物，从而改变最终的色彩效果。当五倍子与皂矾媒染后，便能产生深邃的黑灰色调，并且该色素能够

在纤维上牢固固着，使其成为古代最常用的黑色染料[164]。



图 2.12 五倍子的实物图

在中国，五倍子的应用同样历史悠久。宋代《图经本草》记载“**其实青，至熟而黄。九月采子，曝干，染家用之**”[165]，描述了五倍子从生长到被用作染料的过程，包括其颜色变化、采集时间以及处理方法。明代《本草纲目》：“**皮工造百药煎，以染皂色，大为时用**”[122]，由此可见古人已经熟练掌握了五倍子染料的制作工艺。

（2）胡桃皮

胡桃皮，又名青龙衣，是未成熟的胡桃果实的外果皮（图 2.13）。它含有单宁，和五倍子类似，因此也可以与多种金属离子形成络合物，是我国古代天然染料的来源之一。明代《本草纲目》记载：“**胡桃皮主治止水痢春月斫皮汁沐头至黑煎水可染褐**[122]”，表明胡桃皮不仅具有药用价值，煮水后可用于染制棕褐色。



图 2.13 胡桃皮的实物图

我国植物着色剂染色历史悠久，染料种类繁多，所染色泽丰富。常见植物染料种类也随着历史变迁而有所变化。根据文献记载，茜草、苏木、红花、姜黄、栀子、槐花、黄檗、紫草等是我国古代常用的植物着色剂。这些植物着色剂在染色过程中可以产生丰富的色彩，而其色泽随着染色工艺的不同而呈现出多样的效

果。这种染料的使用不仅是为了给艺术品着色，同时也在一定程度上反映了当时社会文化和审美观念。这些植物着色剂在古代的染色技艺中发挥着重要作用，它们不仅为艺术品赋予了美丽的色彩，同时也在传统文化中有着深厚的历史渊源。这些染料的研究不仅有助于了解古代染色工艺的发展演变，还对保护和传承传统手工艺有着重要的价值。因此，对这些古代植物着色剂的深入研究具有很大的学术和文化价值。

2.3 天然有机着色剂的色素种类

本文主要通过质谱技术获得着色剂所含化合物的分子特征和构型来判断纺织品和彩绘文物中有机着色剂的具体种类，因此根据化学结构对有机着色剂进行分类对于后续的质谱解析具有一定的参考价值，以下将具体介绍醌类、类黄酮、类胡萝卜素、原小檗碱类生物碱、靛蓝、二氢吡喃和鞣质等结构的天然色素。

2.3.1 醌类色素

醌类化合物的典型化学结构特征是具有两个双键和两个羰基的六元环状二酮，由于高度共轭体系的存在，π电子可以吸收较长波长的紫外线，使得醌类化合物呈现出颜色。醌类染料的三个主要类别分别是苯醌、萘醌、蒽醌，化学结构如图 2.14 所示。苯醌分为邻苯醌和对苯醌，天然存在的多数为对苯醌，还原时容易转化为对苯二酚。萘醌是在苯醌的 2,3-C 位置上连接另一个苯环的化合物。蒽醌是含有具有两个羰基的蒽核的化合物，由于醌结构允许不同的取代模式，因此自然界中存在数百种衍生物，尤其是蒽醌类化合物。醌类染料主要用作媒染染料，其分子结构上的羰基（C=O）和相邻的酚基（Ar-OH）可以与纤维形成化学键，从而使染料牢牢地作用在纤维上。

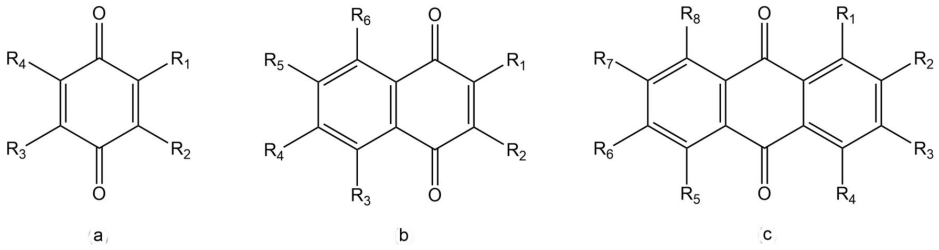


图 2.14（a）苯醌、（b）萘醌、（c）蒽醌的化学结构

一般来说，醌类化合物的颜色取决于影响分子内氢键和空间效应的不同环上羟基和电子供体/电子受体的位置、性质和数量，一些取代基如氨基会对染料的颜色特性产生重大影响。表 2.1 列出了天然有机染料中常见的醌类化合物及其结构。在三种醌类中，蒽醌化合物是种类最多的，如茜草中的茜素、异茜草素、红紫素、甲基异茜草素、茜草酸、伪羟基茜草素、茜根酸，胭脂虫中的胭脂酮酸、胭脂红酸，大黄中的大黄酸、大黄素等。其次是萘醌类化合物，主要有紫草中的紫草素、紫草醌以及胡桃科的胡桃醌。苯醌化合物的种类是最少的，目前在植物中含有的苯醌类着色剂是红花中的红花素。

Kermes 胭脂虫含有 75%～100%的胭脂酮酸（kermesic acid, ka），其余为黄酮甲酸（flavokermesic acid, fk）[166]。而波兰胭脂虫，亚美尼亚胭脂虫和美洲胭脂虫的主要显色分子均为胭脂红酸（carminic acid, ca），但各物种含有的胭脂红酸的比例以及少量的色素成分使得它们能够在文物样本中被区分[140]。不同胭脂虫中胭脂红酸的含量略有不同，其中亚美尼亚胭脂虫含有最高比例的胭脂红酸（>95%），其余则为非常少量的胭脂酮酸和黄酮甲酸以及二者的衍生物（dcII, dcIV, dcVII）[167]；波兰胭脂虫中胭脂红酸的占比则相对较少（<90%），这种 *Porphyrophora* 科属胭脂虫体内还含有相当量的胭脂酮酸和黄酮甲酸（二者含量总和约为 20%）[168]，及其衍生物 dcII, dcIV, dcVII，pp6[169]；而美洲胭脂虫中胭脂红酸的占比则与亚美尼亚胭脂虫相当，约为 94%～98%，并含有少量的胭脂酮酸，黄酮甲酸，及其衍生物 dcII, dcIII，dcIV, dcVII[168]。因此根据胭脂红酸和一些特征成分（ka,fk,dcII,pp6）的相对丰度可实现对不同种类胭脂虫来源的鉴定。

紫胶虫则与其他四种昆虫染料的成分有所区别。来自 *Kerria lacca* 的紫胶染料含有一系列不同的蒽醌色素，包含 5 种紫胶色酸 A-E（laccaic acids A-E，la），其中紫胶色酸 A（laccaic acid A）占 70%以上，紫胶色酸 B（laccaic acid B）不足 20%，而紫胶色酸 C，D，E 的含量则相对较少，其中紫胶色酸 D 即为黄酮甲酸[166]。由于紫胶是由 Kerria lacca 物种的雌虫分泌而来，其染料中除了含有水溶性的色素成分，还含有大量黏性的虫胶树脂。虫胶树脂占主要比重，成分复杂，主要含有虫胶酸和萜烯酸类代表物质壳脑酸[171]。HPLC-MS 等技术可以通过获取染料的特征化合物区分不同种类昆虫染料[172]。

表 2.1 天然有机着色剂中常见的醌类化合物及其结构[170]（R1-R8 型的编号与图 2.1 对应）

类型	醌类化合物	分子式	颜色	R1 型	R2 型	R3 型	R4 型	R5 型	R6 型	R7 型	R8 型
蒽醌类化合物	茜草素	$C_{14}H_8O_4$	红	OH	OH	H	H	H	H	H	H
	羟基茜草素	$C_{14}H_8O_5$	红	OH	OH	H	OH	H	H	H	H
	甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_4$	黄	OH	CH_3	OH	H	H	H	H	H
	茜草酸	$C_{15}H_8O_6$	红	OH	COOH	OH	H	H	H	H	H
	茜根酸	$C_{25}H_{26}O_{13}$	黄	OH	-pr	H	H	H	H	H	H
	胭脂红酸	$C_{22}H_{20}O_{13}$	红	OH	Glucose	OH	OH	H	OH	COOH	CH_3
	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	红	OH	H	OH	OH	H	OH	COOH	CH_3
	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	黄	OH	H	CH_2OH	H	H	H	H	OH
	大黄素甲醚	$C_{16}H_{12}O_5$	黄	OH	H	CH_3	H	H	OCH_3	H	OH
	大黄酸	$C_{15}H_8O_6$	黄	OH	H	COOH	H	H	H	H	OH
萘醌类化合物	紫草素	$C_{16}H_{16}O_5$	红、黄、棕	H	H	HO	H	H	H	-	-
	紫草醌	$C_{16}H_{16}O_5$	红、橙、棕	H	H	HO	H	H	H	-	-
	胡桃醌	$C_{10}H_6O_3$	棕	H	H	HO	H	H	H	-	-
苯醌类化合物	红花素	$C_{25}H_8O_3$	黄、绿、红	O	O	H	HO	-	-	-	-

2.3.2 类黄酮色素

类黄酮化合物是天然黄色有机染料的重要来源，通常用作媒染染料，可以获得从黄色到绿黄色、棕色的颜色。自然界中已知的类黄酮有 4000 多种，在芸香科、豆科等植物中含量丰富[173]。大多数黄酮类化合物以糖苷化合物的形式存在于植物中，在染色过程中，这些类黄酮化合物大多会分解成糖和糖醛酸。黄酮和黄酮醇（3-羟基黄酮）是黄酮类化合物中赋予黄色的主要发色团[174]，另外母核上的羟基、烃氧基、甲氧基等取代基作为助色团使得化合物呈现黄色。如图 2.15a 所示，类黄酮类化合物由 C_6-C_3-C_6 基本碳架组成，根据 C_3 结构的氧化程度和 B 环的连接位置等特点，类黄酮可分为下列黄酮、黄酮醇、黄烷酮等亚组，它们的基本化学结构见图 2.15。

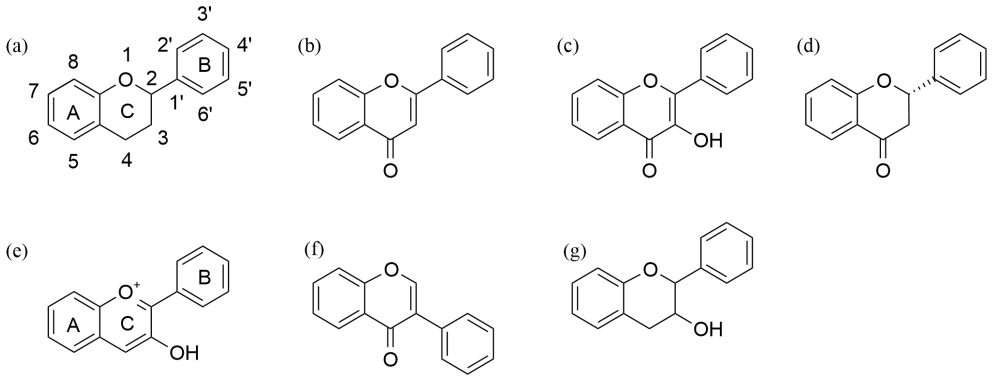


图 2.15（a）类黄酮类化合物、（b）黄酮、（c）黄酮醇、（d）黄烷酮、（e）花青素、（f）异黄酮、（g）黄烷醇的基本化学结构

黄酮是植物和花朵呈现出黄色的发色团。目前，在黄酮染料中，最具有代表性的化合物是木犀草素，木犀草素存在于多种中草药中，同时也是黄色染料 weld（*Reseda luteola L.*）的主要着色成分。和黄酮相比，黄酮醇在 C 环上多了 3-羟基。典型的黄酮醇着色成分有存在于黄栌、槐米、鼠李、山矾、胡桃等植物染料的槲皮素，存在于红花、槐米、鼠李中的山柰酚，存在于槐米、山矾中的芦丁，存在于黄栌中的漆黄素，存在于鼠李中的鼠李素等。

黄烷酮在 2，3 位置没有双键，并且在 2 位置上有一个手性中心。这类化合物比较罕见，通常以糖苷形式存在，很少用作染料。异黄酮是黄酮类化合物的异构体，染料木素是典型的异黄酮化合物[175]。

花青素的基本结构是一个芳香环（A）和一个杂环（C）相连，其中氧原子通过 C=C 键和芳香环（B）相连。在自然条件下花青素一般不以游离态存在，常与鼠李糖、葡萄糖、阿拉伯糖等通过糖苷键结合成花色苷[176]。

2.3.3 类胡萝卜素

类胡萝卜素是一类和胡萝卜素具有相似化学结构的化合物，即具有四萜结构及其衍生物。类胡萝卜素是最复杂的一类天然食用色素，大约有 750 种不同的结构[177]。常见的类胡萝卜素着色剂是红木中的红木素、藏红花中的藏红花素、姜黄中的黄色色素姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素，图 2.16 是这些类胡萝卜素色素的化学结构。

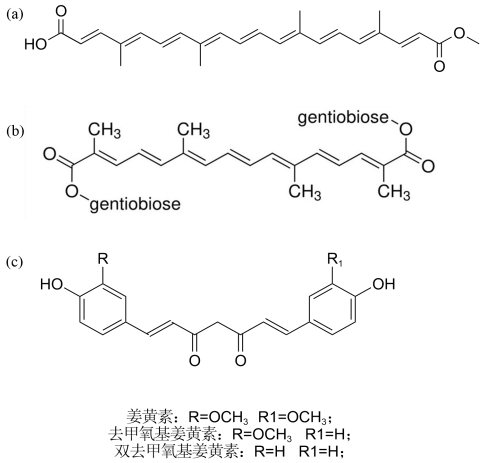


图 2.16 （a）红木素、（b）藏红花素、（c）姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素的化学结构

2.3.4 原小檗碱类

在黄色染料中，还有一类重要的色素是原小檗碱类生物碱，由两个异喹啉环稠合而成。图 2.17 是属于这一类别的小檗碱、巴马汀、药根碱、黄连碱的化学结构，它们结构的区别在于母核中的 D 环的氧化程度有所不同。季铵是水溶性的，因此可以被用作直接染料，但是在光照环境下相对不稳定。目前含有原小檗碱类生物碱的植物有日本黄檗、川黄檗、黄连、日本小檗、黄藤等，Y. Sasaki 等人[178]通过研究发现在植物染料老化后，可以根据不同生物碱的含量区分黄檗的具体种类，比如黄藤中不含小檗碱，含有巴马汀和药根碱；只有黄连属植物含

有黄连碱；川黄檗含有含量极高的小檗碱。

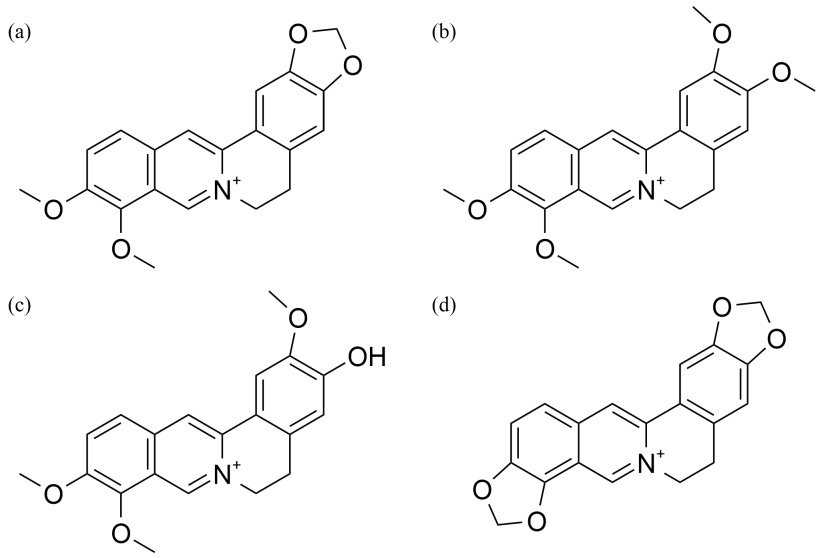


图 2.17 （a）小檗碱、（b）巴马汀、（c）药根碱、（d）黄连碱的化学结构

2.3.5 二氢吡喃类色素

二氢吡喃类在结构上与类黄酮密切相关，是含氧杂环化合物。在天然染料中，苏木中的巴西苏木素及苏木精都是这类色素。其中，如图 2.18a 所示，巴西苏木素是由一个吡喃酮、一个五元环和两个芳香环组成，巴西苏木素几乎无色，在光照和有氧环境中容易氧化，导致氢离子的损失，从而结构转变形成巴西苏木红素（图 2.18b），呈现出橙红色。如图 2.18c 所示，苏木精比苏木素多一个羟基，在空气中氧化成氧化苏木精（图 2.18d），呈现出红棕色[179]。

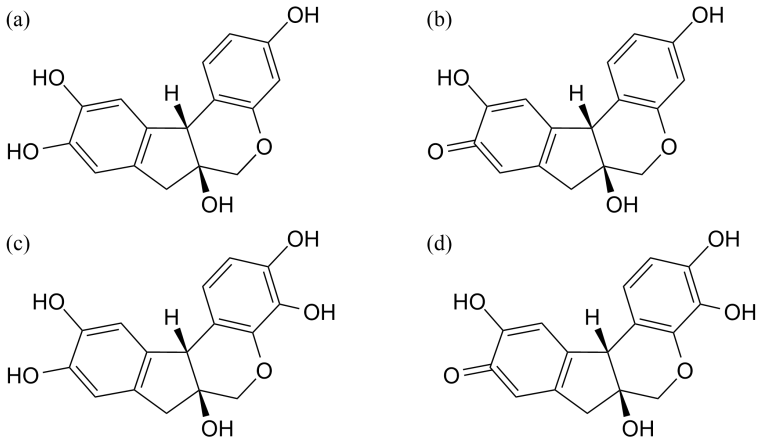
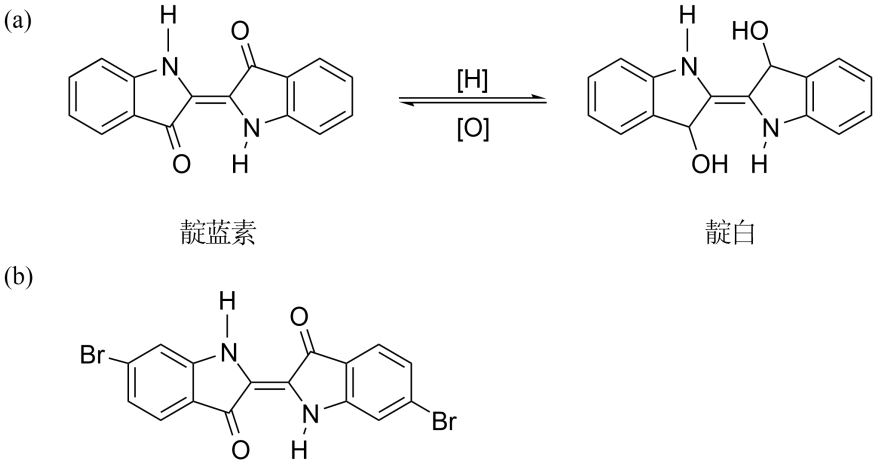


图 2.18 （a）巴西苏木素、（b）巴西苏木红素、（c）苏木精、（d）氧化苏木精的化学结构

2.3.6 靛类色素

目前，靛蓝是唯一的天然蓝色染料，它来源于蓼蓝、菘蓝、木蓝、马蓝等含有吲哚酸成分的植物的叶子。靛蓝素是多环芳香族化合物，含有两个羰基，呈现出蓝紫色，难溶于水。如图 2.19a 所示，靛蓝素必须通过还原反应还原成具有水溶性的靛白进行染色，染色后，靛白在空气中氧化成原来的靛蓝素[177]。此外，从软体动物中提取出的紫色染料泰尔紫（Typian purple）的主要色素是 6,6'-二溴靛蓝，结构见图 2.19b，也属于这一类别[180]。



靛蓝素 靛白

图 2.19 （a）靛蓝素的氧化还原反应过程，（b）6,6'-二溴靛蓝的结构式

2.3.7 鞣质类色素

鞣质是一种水溶性酚类化合物，分子量在 500~3000，可以从植物的果实、叶子、树皮、根等部分提取。鞣质分为可水解鞣质和缩合鞣质，其中可水解鞣质是糖和有机酸形成的聚酯，分为没食子鞣质和鞣花鞣质，水解后分别得到没食子酸和鞣花酸，图 2.20 是它们的结构式。含有鞣质的染料通常需要媒染剂才能固色，因此这类染料的颜色会随着媒染剂的变化而改变，最终颜色是由染料和媒染剂共同决定，古代常见的此类染料是五倍子，鞣质是五倍子中主要的生物活性化合物[181]。

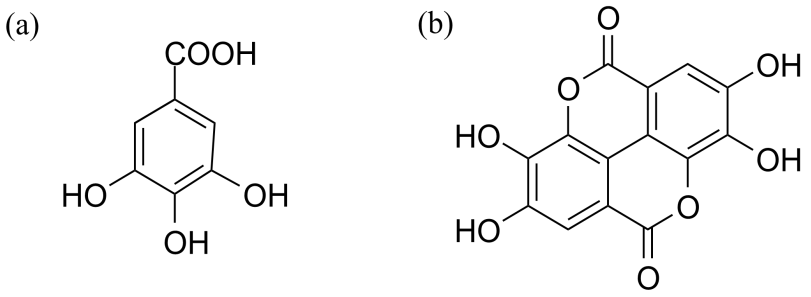


图 2.20 （a）没食子酸、（b）鞣花酸的化学结构

2.4 天然有机着色剂的质谱分析

近年来，LC-MS 技术在天然有机着色剂分析方面取得了显著进展。例如，Diego[3]通过 LC-MS 技术分析了 28 种常见的亚洲纺织品染料，Lech[182]等人通过 LC-MS 技术鉴定了 10 种天然染料，并将其应用于 15 至 17 世纪纺织品染料的鉴定，这些研究为本工作提供了重要的参考价值。然而，上述研究主要集中在纺织品中的有机染料上，由于纺织品中的纤维分子与染料结合更为紧密，彩绘文物中着色剂的结合方式和保存条件存在差异，因此对于彩绘文物中的天然有机着色剂的研究仍需进一步摸索。

相比之下，DESI-MS 技术在文物着色剂分析方面的应用相对较少，Wei[90]等人将 DESI-MS 技术应用于故宫博物院梅坞屋顶上的印花织物分析，检测到了金胺 O、孔雀石绿和伊红 Y 等工业合成染料，并不涉及更难保存的天然有机着色剂。因此，DESI-MS 技术在天然有机着色剂分析中的潜力仍有待挖掘。

此外，不同研究中使用的萃取溶剂、仪器型号和测试条件存在差异，导致质谱数据也会有所不同。然而，LC-MS 分析的关键在于精确分子量及二级质谱数据，DESI-MS 分析的关键在于精确分子量，因此萃取溶剂的选择尤为关键。

本研究通过制备彩绘文物的模拟样品，重新摸索萃取条件，以获得更理想的分析结果。此外，考虑到部分古代常见着色剂购买困难，本研究综合梳理了天然有机着色剂的发展脉络和色素种类，选择了最具代表性的样本进行分析。

基于对常见天然有机着色剂的历史发展脉络及其化合物特征的详细梳理，本研究最终选择了 15 种植物来源的着色剂：红花、苏木、茜草、槐米、黄檗、姜

黄、大黄、藤黄、靛蓝、紫草、飞燕草、胡桃皮、山矾叶、鼠李果和五倍子；以及 2 种动物来源的着色剂：紫胶和波兰胭脂虫。这些标准样品不仅涵盖了常见的色系，还囊括了多种类型的色素，确保了分析结果具有代表性。此外，对于一些难以获取或已经不再使用的古代有机着色剂，本研究从现有文献中总结并整理了它们的精确分子量和二级质谱信息，补充了实验样本的缺失，也确保了质谱数据的全面性和完整性。

通过对模拟样品进行 LC-MS 和 DESI-MS 分析，优化实验条件，获取古代常见有机着色剂的质谱信息，结合以往的案例研究建立一个针对于彩绘文物和纺织品中有机着色剂的质谱数据库，为未来对龟兹石窟壁画、阿斯塔那墓葬出土文物、陕西墓葬壁画的有机着色剂研究提供参考依据。

2.4.1 模拟样品的制备

《本草纲目》《物理小识》《天工开物》等古代文献中详细记载了用于纺织品染色的有机染料的制作工艺。于非闇在《中国画颜色的研究》中提到，在中国画中藤黄最好用笔蘸水使用，槐花则捏成饼晒干备用，栀子和苏木需随用随煎水。尽管这些记录为理解传统绘画颜料的应用提供了宝贵见解，但并未直接涉及彩绘文物中有机着色剂的具体制作工艺。

在彩绘文物中，有机着色剂与无机基底相结合，与色淀类似。色淀技术是将有机染液负载在无机基质上，使其不再溶于介质，从而表现出类似于颜料的特性。因此，本研究先制备染液，再利用这些染液制备色淀，模拟彩绘文物中的有机着色剂。通过对模拟样品进行质谱分析，从色淀中萃取色素成分，相当于从真实的彩绘文物中萃取色素成分。以下制法均来源于各类文献[8]，并在实际操作中根据具体情况对配比进行了适当调整。

（1）染液的制法

紫胶：按照 1:20 的比例将砸碎的紫胶浸泡在纯净水中，静置一夜后，在 80℃的水浴锅中水浴 30 分钟，过滤得到紫红色染液。

波兰胭脂虫：按照 1:100 的比例将波兰胭脂虫浸泡在纯净水中，浸泡一晚。

红花：按照 1:20 的比例称取红花与纯净水，加入柠檬酸调节 pH 至 5~6，浸

泡一晚。次日揉搓过滤 10 次，倒出黄水，洗净后再加入 10 倍水，调节 pH 至 8~9，浸泡 2 小时，制得红色染液。

茜草：按照 1:10 的比例称取茜草与纯净水，浸泡一晚。次日倒出黄水，洗净后再加入适量水和 0.1%醋酸，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程可进行 3-4 次。过滤后混合染液备用，并调节 pH 值使之成为中性。

苏木：按照 1:10 的比例称取苏木与纯净水，浸泡一晚，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

紫草：按照 1:60 的比例称取紫草和乙醇，浸泡 9 小时，过滤去渣，按照 1:1 比例加水稀释，制得染液。

靛蓝：将 1g 靛蓝泥加入 20ml 水中，先后加入 0.075g 氢氧化钠（固色剂），0.1g 连二亚硫酸钠（还原剂），搅拌均匀，静置 1 小时。

黄檗：取 50g 黄檗，按照 1:10 的比例加入纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

姜黄：按照 1:10 的比例称取姜黄与纯净水，将姜黄捣碎，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，过滤去渣，制得染液。

槐米：称取适量槐米，炒干水分后按 1:20 的比例加入纯净水，在电炉上大火煮至沸腾后转小火加热 30 分钟。

藤黄：按照 1:100 的比例称取藤黄与纯净水，将藤黄原料研磨，溶于水，形成染液。

鼠李：将鼠李果砸碎，按照 1:10 的比例称取鼠李果与纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

大黄：按照 1:10 的比例称取大黄与纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

飞燕草：按照 1:10 的比例称取飞燕草与纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

胡桃皮：将胡桃皮砸碎，按照 1:10 的比例称取胡桃皮与纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

山矾叶：将山矾叶剪碎，按照 1:10 的比例称取山矾叶与纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

五倍子：按照 1:10 的比例称取五倍子与纯净水，在电炉上煮沸后小火加热 30 分钟，萃取过程进行 3 次，过滤后混合染液备用。

（2）色淀的制法

明矾（硫酸铝钾，$KAl(SO_4)_2$）是古代最常用的沉淀剂，利用明矾的铝离子（Al^{3+}）和碱（多为草木灰，即碳酸钾，K_2CO_3）之间反应生成的水合氧化铝，与色素分子络合后形成色淀颜料[183]，因此选择明矾作为无机基质。

配制 2%明矾水，加入碳酸钠调节 PH=7，静置一晚至溶液出现明显的分层，滤去上层清液，留下底部白色沉淀部分，混合均匀待用。

按照 19：150 的比例混合明矾液和染液，搅拌均匀静置一天至出现明显分层。滤去上层清液，保留底部沉淀，40℃低温烘干。取出烘干后的粉块，研磨至颗粒细腻。

2.4.2 前处理及测试条件

在前文，已经确定了分析策略，即采用液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）对彩绘文物中的有机着色剂进行分析。同时，为了进一步拓展分析手段并提高检测效率，引入了解吸电喷雾电离质谱（DESI）技术，用于对纺织品中的有机染料进行快速分析，并通过 LC-MS 对 DESI 的分析结果进行验证。

值得注意的是，由于本研究涉及的文物样品来源不同，且分析工作分多个时期完成，导致测试条件并非完全一致。因此，在液相色谱-质谱联用（LC-MS）分析中，同一批次样品中同一化合物的保留时间保持一致，而不同批次样品的保留时间可能存在差异。所使用的质谱仪器均为高分辨质谱，其在分析过程中能够提供高精度的分子量信息。在 LC-MS 分析中，主要依据精确分子量及二级质谱数据对化合物进行鉴定；而在 DESI-MS 分析中，则通过精确分子量对化合物进行鉴定。

（1）UPLC-MS 样品前处理

在进入液相色谱前，需要将样品中有机着色剂的色素成分萃取出来，在纺织

品中，一般使用 HCl/MeOH/H_2O（2:1:1）的溶剂萃取染料，但是靛蓝这种还原染料并不适用。Surowiec[184]等人改进了萃取方法，将常规的酸水解方法与使用二甲基甲酰胺（DMF）的方法相结合。使用 MeOH/DMF（1:1）可提高类黄酮类、蒽醌类化合物和靛蓝的收率，借助超声波或微波进行水解也可以提高收率。Degano[185]等人为了克服强酸性条件引起的问题，例如糖苷键的断裂、脱水或脱羧或分子标记的裂解以及酚羧酸化合物的酯化，开发了更加温和的萃取方法，将氢氟酸，甲酸，草酸，三氟乙酸、乙酸等有机酸与 EDTA 形成的络合剂作为溶剂。

针对于彩绘文物中的有机着色剂，考虑到色素与基底的作用力非常弱，因此选择了甲醇：水（1：1）和氯仿：甲醇（2：1）两种萃取溶剂，若效果不佳，则采用吡啶-草酸-水溶液进行萃取。具体操作如下：

取 0.1-0.2 毫克样品，加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液或氯仿：甲醇（2：1）混合溶液，在 80℃下超声处理 30 分钟，使用 14000g 转速离心 5 分钟后，取 30 微升上清液待测。若萃取效果不佳，则重新加入 200 微升的混合溶剂（47.5%吡啶、47.5%水、5% 0.1M 草酸），在 80℃下超声处理 20 分钟，使用 14000g 转速离心 5 分钟后，将上清液转移至 1.5 毫升的离心管中，在氮气流下吹 1 小时将溶剂吹干。随后，在离心管中加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液，再次以 14000g 转速离心 5 分钟，最后取 30 微升上清液待测。

（2）DESI-MS 样品前处理

将染料提取液用甲醇稀释 10 倍，混匀后滴在 DESI 标准板上待测。一般情况下可以根据目标化合物的极性选择不同的喷雾溶剂，通常使用标准溶剂如甲醇、乙腈，并可能添加一定比例的水。因此，本研究选择不同配比的喷雾溶剂：95%甲醇+0.1%甲酸、95%甲醇、90%甲醇、90%乙腈+0.1%甲酸、90%乙腈。

（3）仪器及测试条件

①超高效液相色谱-三重四极杆-飞行时间质谱联用仪（UPLC-Triple-TOF-MS）

②解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）

具体测试条件见附录 3。

2.4.3 模拟样品的测试结果

（1）UPLC-Triple-TOF-MS

表 2.2 是这些常见有机着色剂及其化合物列表，模拟样品的质谱结果详见附录 1。结果表明，针对于古代常见植物来源的着色剂，可以直接使用甲醇：水（1：1）和氯仿：甲醇（2：1）提取出色素成分，无需使用极性更强的萃取溶剂。而对于昆虫染料，甲醇：水（1：1）和氯仿：甲醇（2：1）仅能萃取出紫胶树脂的水解成分，无法萃取出紫胶色酸、胭脂虫酸等色酸，因此在对疑似昆虫着色剂的文物样品选择了极性更强的萃取溶剂（47.5%吡啶、47.5%水、5% 0.1M 草酸）进行萃取。

表 2.2 常见有机着色剂及其化合物

有机着色剂	化合物
茜草	茜草素/异茜草素、6-羟基甲基异茜草素、茜草酸、6-羟基甲基异茜草樱草糖苷/lucidin primveroside、6-羟基甲基异茜草芸香苷、甲基异茜草、伪羟基茜草、nordamnacanthal、茜根酸、甲基异茜草素樱草糖苷
苏木	3-去氧苏木查尔酮、原苏木素 A、苏木酮 A/巴西苏木红、巴西苏木素/苏木查尔酮、氧化苏木精、槲皮素、苏木酮 B、原苏木素 B/苏木酚、原苏木素 E、原苏木素 D
黄檗	木兰箭毒碱、莲心季铵碱/oblongine、小檗碱、药根碱、黄柏碱/木兰花碱、甲基小檗碱、羟基小檗碱、巴马汀、二氢巴马汀、四氢巴马汀、羟基巴马汀
紫草	紫草素、乙酰紫草素、异戊酰紫草素、二甲基丙烯酰紫草素、β-羟基异戊酰基紫草素、紫草烷、2-甲基正丁酰紫草素、异丁酰紫草素、去氧紫草素
槐米	异鼠李素、山柰酚芸香苷、芦丁、异鼠李芸香苷、山柰酚、槲皮素
大黄	大黄酚、芦荟大黄素、大黄素甲醚、大黄酚-O-葡萄糖苷、芦荟大黄素-O-葡萄糖苷、白藜芦醇-O-葡萄糖苷、脱氧土大黄苷-O-葡萄糖苷、白藜芦醇-O-没食子酰基葡萄糖苷、丹叶大黄素、白皮杉醇
藤黄	藤黄酸、羟基新藤黄酸、藤黄酸 B、羟基藤黄酸、新藤黄酸、藤黄素
姜黄	姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素

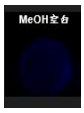
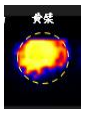
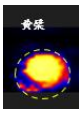
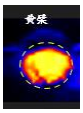
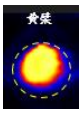
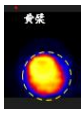
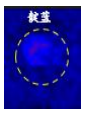
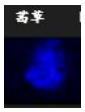
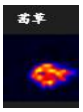
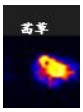
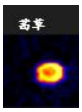
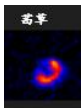
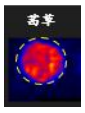
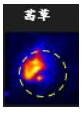
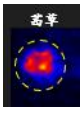
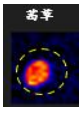
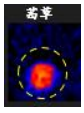
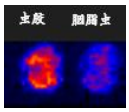
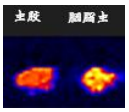
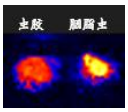
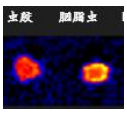
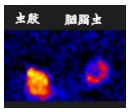
有机着色剂	化合物
鼠李	鼠李柠檬素、鼠李素、槲皮苷、鼠李素-3-O-鼠李糖苷、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、芦丁、鼠李素-O-芸香苷、鼠李柠檬素-O-鼠李三糖苷、槲皮素-O-鼠李三糖苷、鼠李素-O-鼠李三糖苷、鼠李秦素-O-鼠李三糖苷、芦荟大黄素、山奈酚、槲皮素、异鼠李素、山奈酚-O-鼠李三糖苷
山矾	儿茶素、异槲皮苷、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、芦丁、afzelechin、槲皮素
飞燕草	异槲皮苷、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、异鼠李素-3-O-葡萄糖苷
五倍子	benzoic acid,3,4,5-trihydroxy-2oxo1,3-propanediyl ester、四没食子酰葡萄糖、4-羟基苯甲酸、鞣花酸
红花	羟基红花黄色素 A、红花红色素、山奈酚芸香苷、红花黄色素 B、红花红色素降解产物 449、红花红色素降解产物 477、芹菜素、山奈酚、山奈酚-O-葡萄糖苷、芦丁
胡桃皮	胡桃醌、羟基胡桃醌、胡桃苷 B、胡桃苷 C、木犀草素、槲皮素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮苷
靛蓝	靛蓝素
紫胶	紫胶色酸 A-E、紫胶酮酸、虫胶酸等
波兰胭脂虫	胭脂酮酸、胭脂红酸等

（2）DESI-MS

如表 2.3 所示，综合比较 DESI 正、负离子模式下几种喷雾溶剂下目标化合物的成像情况：靛蓝素只有在 95%甲醇条件下才有响应，其余化合物在这几种喷雾溶剂下的响应较好，差异不明显，因此最终确定 95%甲醇作为文物样品的喷雾溶剂。

DESI-MS 可以直接使用 HDI maging1.7 软件进行质谱成像数据处理，将上述古代常见的有机着色剂的化合物作为目标化合物，筛选出信号强度高的分子离子，从而判断有机着色剂的种类。

表 2.3 DESI 正、负离子模式下几种喷雾溶剂下目标化合物的成像情况

化合物	95% 甲 醇 + 0.1%甲酸	95%甲醇	90%甲醇	90% 乙 腈 + 0.1%甲酸	90%乙腈
空白对照					
小檗碱					
靛蓝素					
茜草素					
茜草酸					
胭脂酮酸					

2.5 小结

本章主要围绕古代常见有机着色剂的种类及其质谱分析展开，旨在建立一个针对纺织品和彩绘文物中有机着色剂的质谱数据库。

通过梳理天然有机着色剂的种类、制作工艺及其历史发展脉络，本章详细介绍了多种天然有机着色剂，包括红色系（如茜草、红花、苏木）、黄色系（如姜黄、藤黄）、蓝色系（靛蓝）和绿色系（鼠李）等，展示了古代人民利用动植物资源创造传统色彩的智慧。

基于色素的化学结构对有机着色剂所含化合物进行分类，重点讨论了醌类、类黄酮、类胡萝卜素、原小檗碱类生物碱、靛蓝、二氢吡喃和鞣质等结构类型的天然色素。这些信息对于后续的质谱解析具有重要的参考价值。

在质谱分析方面，根据古代文献记载的传统工艺制作染液和色淀模拟样品，并详细说明了 UPLC-MS 和 DESI-MS 两种主要分析技术的具体前处理步骤及仪器设置参数。特别指出，针对不同来源的文物样品，需采用不同的萃取溶剂以确保最佳提取效果。通过对模拟样品进行 LC-MS 和 DESI-MS 分析，优化了实验条件，获取了质谱数据。结果显示，甲醇：水（1：1）和氯仿：甲醇（2：1）能够有效提取大多数植物来源的色素成分；而对于昆虫染料，则需要更强极性的萃取溶剂。

综上所述，本章建立了一个针对于彩绘文物和纺织品中有机着色剂的质谱数据库，为研究新疆克孜尔石窟壁画、库木吐喇石窟壁画、阿斯塔那墓葬出土彩绘俑、纺织品及陕西墓葬壁画中的有机着色剂提供了宝贵的参考数据。

3 新疆龟兹石窟壁画中有机着色剂的分析研究

3.1 新疆石窟壁画中有机着色剂的研究现状

龟兹石窟群，位于古代龟兹国境内，包括克孜尔石窟、库木吐喇石窟、森姆塞姆石窟等九处石窟。其中，克孜尔石窟最具代表性和地方特色，该石窟坐落于新疆阿克苏地区拜城县克孜尔乡的悬崖上，始建于公元3世纪末期，并在公元8至9世纪间逐渐停建[187]。至今，克孜尔石窟保存了近万平方米的壁画，是我国地理位置最西端、开凿时间最早、持续时间最长的石窟之一。库木吐喇石窟作为龟兹石窟群中的第二大石窟，始建于公元5世纪，并在11世纪左右被废弃[190]。森姆塞姆石窟则是龟兹石窟群的第三大石窟。

作为丝绸之路沿线的重要节点，龟兹石窟的绘画艺术不仅融合了中原文化的精髓，还吸纳了古印度、波斯、希腊等外来文化的元素，成为文化艺术交融的杰出典范。多元文化的汇聚，对龟兹壁画的风格产生了深刻的影响。此外，绘画所使用的材料种类繁多，具有极高的研究价值。

1938年，Gettens对流失海外的克孜尔石窟壁画残片进行了分析，并检测到了矿物颜料的存在，这是针对龟兹石窟壁画颜料的首次科学探索。到了20世纪70年代，Riedere在克孜尔石窟的壁画残片中成功鉴定出了靛蓝。近年来国内也有一些学者对克孜尔石窟壁画上的材料进行了科学分析，苏伯民[70]曾通过X射线衍射和偏光显微镜对克孜尔石窟壁画样品的颜料和胶结材料成分进行分析，首次在克孜尔石窟中鉴定出壁画所使用的胶结材料是动物胶；周智波[186]等通过X射线衍射光谱仪、拉曼光谱、扫描电镜能谱仪鉴定出克孜尔石窟第189窟的蓝色颜料为青金石，通过酶联免疫吸附测定、透射傅立叶红外光谱鉴定出颜料样品中的胶结材料为植物胶，然而上述研究都针对无机矿物颜料和胶结材料。

目前关于龟兹石窟壁画中的有机着色剂的分析研究较少，但是根据现场调查的结果，有机着色剂在龟兹石窟壁画的应用可能相当广泛。

3.2 龟兹石窟壁画中有机着色剂的现场调查

3.2.1 调查思路

对于龟兹石窟壁画中有机着色剂的分析研究，首先要在石窟中精准定位并鉴别有机着色剂与无机颜料的具体分布。鉴于龟兹石窟历经了旷日持久的变迁，包括战乱、人为破坏、壁画盗窃以及诸如地震、洪灾等自然灾害的侵袭，加上数千年的风化和风力侵蚀的持续影响，壁画已经遭受了严重破损。有机着色剂因其分子结构中包含了不稳定的化学键或者易于氧化的官能团，在光照、氧气、温湿度变化的影响下更容易发生化学反应，导致结构改变或分解，从而引起颜色的褪变。这一特性使得有机着色剂相较于稳定性较高的无机颜料而言，在壁画中留存的可能性显著降低，进而增加了研究人员在富含无机颜料的壁画区域中探寻有机着色剂的遗存的难度。

鉴于上述复杂情况，本研究采取了一套多种技术联用的无损原位分析策略，旨在非破坏性条件下精确定位并区分壁画中的有机着色剂与无机颜料。首先，采用便携式 X 射线荧光光谱仪（P-XRF）获取壁画上颜料的元素信息，获取矿物颜料及其他材料的元素组成，初步判定矿物颜料的种类。其次，采用手持式显微镜观察颜料的形貌特征，如颗粒、染色、光泽、纹理、老化现象等，结合元素分析结果，进一步辨别矿物颜料及有机着色剂的种类及使用工艺。此外，采用紫外灯可以判定有机着色剂的分布情况，结合光纤荧光光谱仪可以初步推断有机着色剂的类型。在整个调查过程中，需要根据壁画的具体保存情况进行灵活调整，例如在天然光较强的区域不适合使用紫外灯和光纤荧光光谱仪；由于手持式显微镜缺少足够的景深，在表面不平整的壁画上难以获取清晰的显微照片；在现场没有脚手架的情况下，无法检测位于高处（如券顶）的壁画颜料；分析时需要避开破损严重的壁画区域，以免造成壁画碎片的脱落。

在全面的现场勘查基础上，在初步筛选出含有有机着色剂残留的区域上选取了不影响壁画整体价值与完整性的微小样本，以进一步确定其具体材料与制作工艺，这一过程严格遵循文物保护原则，确保最小干预与最大信息获取之间的平衡。

基于龟兹石窟壁画的现状评估，包括壁画的保存状态、洞窟的开放程度以及克孜尔石窟研究所的工作安排，重点对克孜尔石窟的 47 窟、69 窟、80 窟、110

窟、171 窟，以及库木吐喇 23 窟进行了深入的现场调查。

3.2.2 仪器及测试条件

（1）手持式显微镜（OM）

使用 Dino-Lite Edge AM4115T-FUW 便携式数码显微镜观察壁画上颜料颗粒、色泽、染色及老化痕迹，显微镜的放大倍率范围为 20~220 倍。

（2）便携式 X 射线荧光光谱仪（P-XRF）

使用赛默飞尼通（Niton）XL3t950 型手持式 X 射线能谱仪获取壁画材料的元素组成，该仪器配备高性能微型 X 射线管和 Ag 靶，工作电压为 50 kV，电流强度 200 μA。其高性能 SDD 探测器能够精确测定从 Mg 到 U 之间的 43 种元素含量。在“土壤模式”下，设定测量时间为 60 秒。

（3）紫外灯

为识别壁画中有机材料的存在和分布，采用了一款手提式长波紫外灯，其波长设定为 365 nm。在紫外线照射下，有机染料通常会显示出独特的荧光反应，从而帮助定位和初步判断有机成分的位置。由于洞窟内前室、主室光线较强，这种自然光照条件会显著干扰紫外灯的效果，因此紫外灯的使用主要集中在处于光线微弱的甬道和后室。

（4）光纤荧光光谱仪（FOFS）

光纤荧光光谱仪由上海复享光学公司定制开发，专门用于复杂场景下的精细光谱分析。整套系统包括 Nova2S-EX 光谱仪、SPL-LASER-405 激光器、FIB-Y-600-TB-NIR（Y）型光纤、直通光纤、425 nm 滤光片及其固定支架、用于数据处理的计算机。如图 3.1 所示，仪器的搭建过程为直通光纤连接光谱仪与滤光片，Y 型光纤则连接滤光片与光源，光谱仪通过专用连接线与计算机相连。光路测试时积分时间为 60 ms，平滑程度和平均次数各为 2。

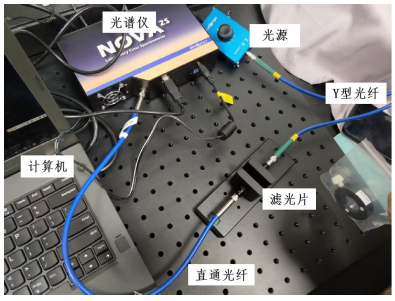


图 3.1 便携式光纤荧光光谱仪连接示意图

3.2.3 克孜尔 47 窟壁画现场调查结果

（1）47 窟简介

克孜尔 47 窟，约建于公元 4 世纪晚期至 5 世纪中叶[187]，位于谷西区，属于大像窟，现存主室、甬道和后室。

主室正壁前的大型立佛已不存在，仅留下像台遗迹。左甬道外侧壁的壁画大面积脱落，里端残存 1 副本生故事和 1 身立佛，上部绘有仿椽纹和平行四边形纹。内侧残存 5 身立佛和 2 身坐佛，里端第 2 身立佛下部有 1 身供养比丘。右甬道外侧壁壁画大多脱落，外端残存一身人物和宝珠、花蕾，里端绘有本生故事“摩诃萨埵投身施虎”[188]。

后室正壁上设有涅槃台，但塑像已毁。涅槃台前壁绘有忍冬纹和三角垂帐纹，上部的叠涩有卷草纹和联珠纹。右端壁和左端壁上部残留有坐佛、举哀比丘等形象，以及宝珠、花蕾等装饰。右甬道内侧壁、左甬道内侧壁和涅槃台前壁均存在重绘现象[188]。

（2）47 窟现场调查结果

在 47 窟左甬道内侧壁里端的第二身佛像的袈裟下部，在清理前原本掩埋于沙土中，呈现出深红色，而长期暴露在外的上部则为棕黑色。尽管这两部分颜色不同，但主要元素成分相同，且同属一尊佛像的袈裟，因此可以推断，袈裟上部的棕黑色和下部的深红色原本使用了同一种颜料。

在颜料保存情况更好的袈裟下部发现了金属箔花型装饰，如图 3.2（1）所示，这些装饰周围明显不同于袈裟底色的深红色，并且在紫外光下呈现出较强的荧光，这表明可能使用了有机材料。通过元素分析也证实了这一推测，金属箔花型装饰周围的 XRF 谱图如图 3.2（2）所示，主要元素为 Au 和 Pb，表明该处使用的是金箔。此外，深红底色的主要元素也是 Pb，因此可以推断 Pb 主要源自深红底色，推测为铅丹，而上部棕黑色则是铅丹变色的产物。

另外，在显微镜下可以观察到较明显的金箔，金箔旁边及下方均有鲜红色颜料，并且没有颗粒感，具有明显的胶状质感，并呈现出类似龟壳裂纹的形态，是典型的紫胶的微观结构特征，因此可以初步推测这里使用了紫胶作为贴箔材料。

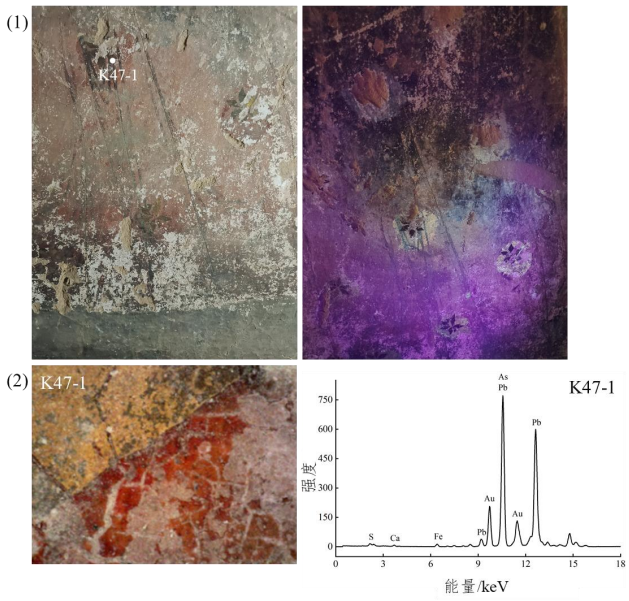


图 3.2（1）47 窟左甬道内侧壁里端第二身佛像袈裟（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）检测点 K47-1 的显微照片及 XRF 谱图

此外，在 47 窟左甬道外侧壁中部也发现了红色有机颜料，如图 3.3（1）所示。由于周围大部分壁画已经脱落，无法辨认具体的壁画内容，仅从壁画的层次结构可以看出这里存在重绘的现象。红色颜料分为两层：检测点 K47-2 对应颜料位于上层，呈现出暗红色；上层脱落的部分暴露出下层的鲜红色颜料，即检测点 K47-3 对应的位置。此处壁画呈现出较强的荧光，并且如图 3.3（3）的 XRF 谱图所示，没有明显的矿物颜料的显色元素，表明极有可能使用了有机着色剂。

通过图 3.3（2）的显微照片和图 3.3（3）的荧光光谱图可知，检测点 K47-2 的荧光特征峰位于 618 nm，对应颜色较为暗淡的红色颜料，且颜料没有明显的胶状感，可能来源于一种红色植物颜料；而检测点 K47-3 的荧光特征峰位于 633 nm，对应颜色更加鲜艳的红色颜料，颜料呈现出类似龟壳裂纹的形态，是典型的紫胶的微观结构特征，因此可以推断这两层颜料分别使用了两种来源不同的红色有机着色剂。

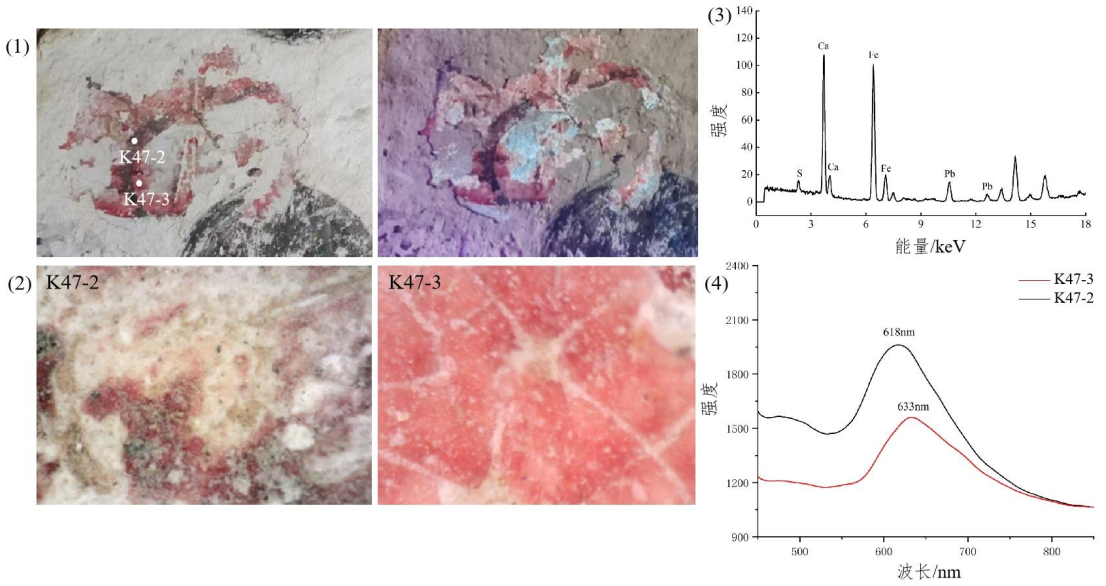


图 3.3（1）47 窟左甬道外侧壁中部红色颜料（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）检测点 K47-2、K47-3 的显微照片，（3）红色颜料的 XRF 谱图，（4） 检测点 K47-2、K47-3 的荧光光谱图

除了红色有机颜料外，在 47 窟还找到了蓝色有机颜料的存在。如图 3.4（1）所示，三处分别位于后室涅槃台中段的三角垂帐纹（对应 K47-4）、右甬道外侧壁里端摩诃萨埵的蓝裤（对应 K47-5）以及右甬道内侧壁外端比丘的衣领（对应 K47-6），检测点的显微照片见图 3.4（2）。其中，在后室涅槃台中段的三角垂帐纹处，可以看到非常强的荧光效应。通过 XRF 检测可知此处并没有矿物颜料的显色元素，在显微镜下呈现出淡蓝色，没有矿物颜料的颗粒感，因此推测可以使用了蓝色植物颜料靛蓝。而在右甬道外侧壁里端摩诃萨埵的蓝裤上，在显微镜下可以明显观察到两种颜料——一种是有明显颗粒感的亮蓝色矿物颜料（青金石），另一种是颜料更为暗淡的蓝色颜料，这里极有可能是使用了靛蓝与青金石混合调制。在右甬道内侧壁外端比丘衣领上的深蓝色颜料，在显微镜下呈现出的颜色和 K47-5 的暗蓝色一致。通过光纤荧光光谱仪测量，这里的荧光特征峰位于 495 nm 和 750 nm，结合实验室模拟样品的数据，可以推断这里极有可能使用了靛蓝作为蓝色颜料。

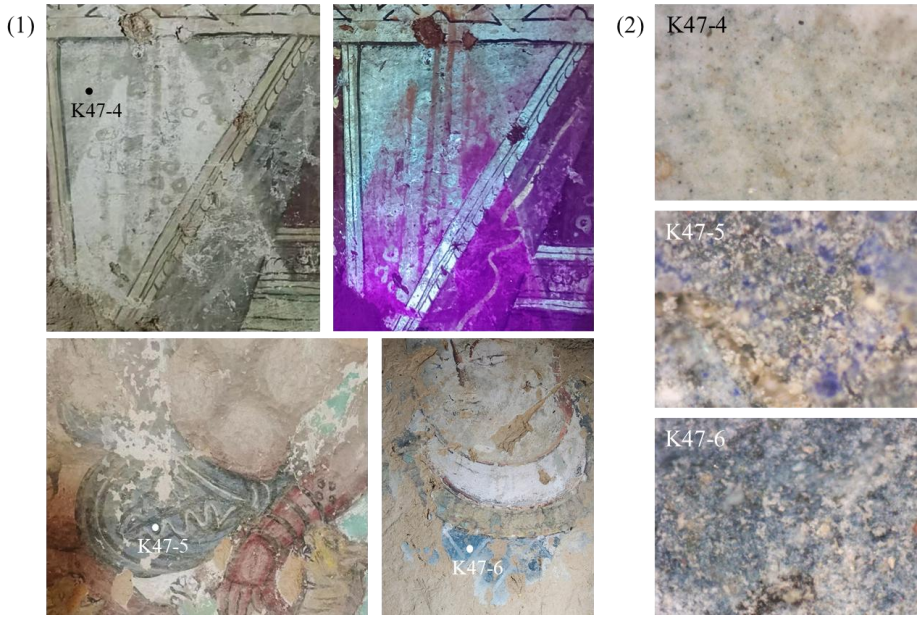


图 3.4（1）47 窟后室涅槃台中段三角垂帐纹（左上：自然光照射下；右上：紫外光照射下）、右甬道外侧壁里端摩诃萨埵的蓝裤（左下）、右甬道内侧壁外端比丘的衣领（右下），（2）检测点 K47-4、K47-5、K47-6 的显微照片

3.2.4 克孜尔 69 窟壁画现场调查结果

（1）69 窟简介

克孜尔 69 窟，约建于公元 7 世纪中期[187]，位于谷西区，属中心柱窟类型，结构包含前室、主室、甬道和后室。

主室正壁中部开龛，塑像已无存，左右侧壁描绘有比丘、龟兹供养人、金刚力士、燃灯佛授记等。可辨认的故事包括本生故事画“摩诃萨埵舍身饲虎”“须大拿乐善好施”等，戒律画“沙弥守戒自杀”“溺水比丘舍身持戒”，佛传故事则有“树下诞生”。前壁描绘了“鹿野苑初转法轮场景”，包括佛、比丘、天人和龟兹王及其王后的供养像。券顶中脊和两侧券腹绘有菱格本生故事画和戒律画。右甬道和左甬道的壁画残存不多，可见立佛、帝释天、天人、比丘形象以及箭头纹饰。后室保留有涅槃台遗迹，残存涅槃佛的背光以及大雁衔环纹。右端壁和左端壁分别有比丘和金刚力士的描绘。券顶绘 4 身飞天，右侧绘 1 顶华盖[188]。

在克孜尔石窟的众多洞窟中，克孜尔 69 窟是发现相对较晚的，它是由朝鲜族画家韩乐然于 1947 年发现并清理[189]，由于长期掩埋，克孜尔 69 窟免受自然侵蚀与人为破坏，从而得以保存相对完好的壁画。此外，69 窟的主室券顶的壁

画是在简单打磨的凿面基础上，仅覆盖一层薄薄的白粉便开始绘制，省去了制作地仗层时常见的粗草泥层与细泥层的多步骤工艺。这种壁画创作技法与同时期新1窟后甬道券顶、48窟券顶类似，可能与当时龟兹时局的变化、开窟重心的转移有关[188]。

（2）69窟现场调查结果

如图 3.5所示，在69窟后室券顶上，可见飞天的头饰及裙摆部分、法轮、花朵、边饰天宫栏墙纹及边框等位置上有大面积的黄绿色颜料，黄色颜料被叠涂在绿色颜料之上，部分区域的黄色颜料已经出现了剥落现象。通过XRF对黄色颜料和黄色颜料已经脱落露出的绿色颜料进行元素分析，如图 3.6所示，无论黄色颜料是否脱落，这些区域的主要元素均为Cu，同时还含有Fe、Pb、Ca、S等元素。Cu元素在此处很可能是绿色颜料的显色成分，而对于黄色颜料，其元素组成中并没有明显的显色元素，这表明黄色颜料很可能是有机颜料。

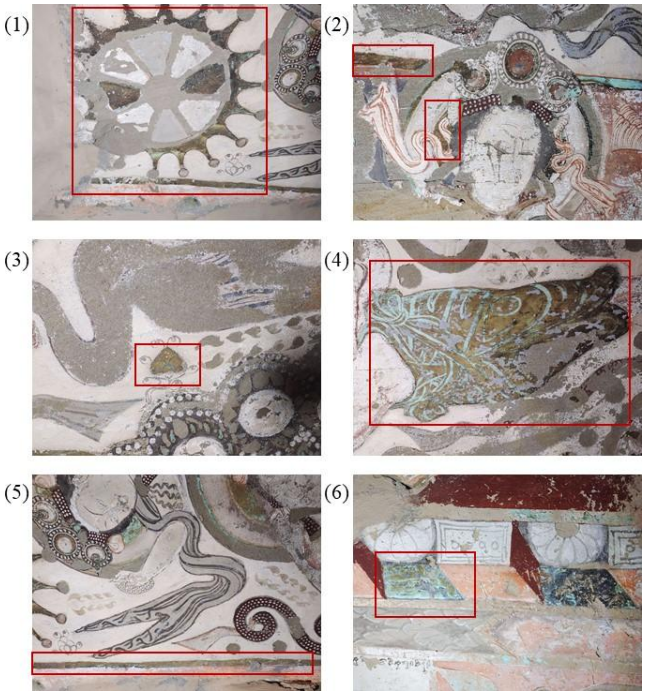


图 3.5 69窟后室券顶（1）法轮，（2）飞天头饰，（3）花朵，（4）飞天裙摆，（5）边框，（6）天宫栏墙纹

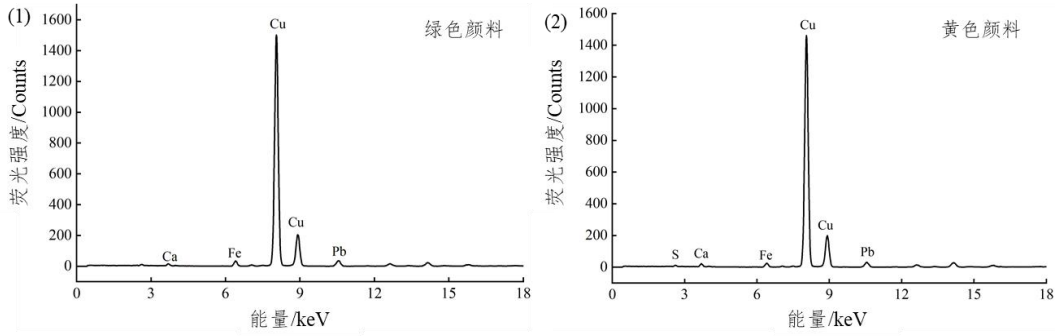


图 3.6 69 窟后室券顶（1）绿色颜料、（2）黄色颜料的 XRF 谱图

在 69 窟的后室中，还注意到一种特殊的淡粉红色颜料在紫外光照射下呈现出强烈的荧光效应，这种颜料出现在很多位置，如图 3.7 所示。在右端壁外端比丘头顶的红色背景中，夹杂着一些粉红色颜料，正是这些粉红色颜料在紫外光下发出强烈的荧光；在正壁上部涅槃佛的背光上有一圈粉红色颜料，在紫外灯照射下也出现了荧光；此外，在左端壁金刚力士的耳饰及其左侧背景中，都可以观察到这些相似颜色的颜料。通过使用光纤荧光光谱仪对这些粉红色颜料进行检测，发现这些粉红色颜料的荧光特征峰均位于 610 nm 处，这一共同的荧光特征表明这些粉红色颜料很可能属于同一种红色有机颜料。

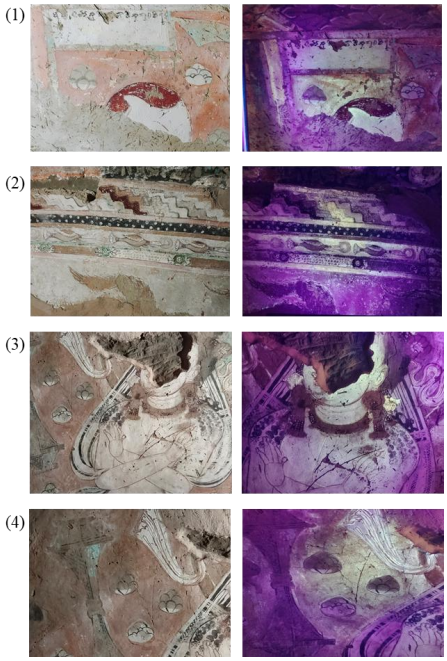


图 3.7 69 窟后室（1）右端壁外端比丘，（2）正壁上部涅槃佛的背光，（3）左端壁金刚力士上身，（4）左端壁金刚力士左侧背景（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下）

除了 69 窟后室券顶，在 69 窟主室右侧壁外端第一身人物衣服上也观察到了黄色颜料的存在，如图 3.8 左图所示，在黄色颜料之上，还可以看到灰色和紫红色颜料的分布。通过 XRF 对黄色颜料进行元素分析，主要元素为 Pb，同时还含有 Fe、Ca、S 等元素，结果表明可能为含 Pb 的无机矿物颜料。此外，通过紫外灯照射，可以清晰地看到人物衣服上非常明显的荧光（见右图）。通过对比自然光和紫外光下的照片，可以判断出这些荧光来源于灰色颜料，灰色颜料可能来自褪色的有机颜料，也可能原本就是白灰色的颜料。然而，由于主室内可以照射进自然光，导致自然光对荧光的检测产生干扰，因此无法使用光纤荧光光谱仪进一步分析。



图 3.8 69 窟主室右侧壁外端第一身人物衣服
（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下）

3.2.5 克孜尔 80 窟壁画现场调查结果

（1）80 窟简介

克孜尔 80 窟，约建于公元 6 世纪中叶至 7 世纪上半叶[187]，位于谷西区，属中心柱窟类型，现存主室和甬道。

主室右侧壁仅残存两尊天人，并绘有一行菱格纹。左侧壁绘有两栏因缘佛传，每栏 3 铺，上部有一列仿椽纹和一列平行四边形纹，里端绘有一行菱格纹。券顶中脊绘有天相图，两侧券腹各绘有 6 列菱格因缘故事和一列半菱格本生故事，下部绘有平行四边形纹和忍冬纹。现存的因缘故事包括“龙王守护”“梵志燃灯供养”等，本生故事则有“兔焚身施仙人”“鸽焚身施迷路人”等[188]。

右甬道和左甬道的内外侧壁均绘有两列佛塔，每列六幅，下行为塔中舍利，上行为塔中坐佛。甬道的券顶绘有菱形格，侧壁上部与券顶交接处绘有平行四边

形纹。后甬道正壁绘有佛涅槃，以及密迹金刚、迦叶和四大力士的形象。左右两端分别绘有善爱乾闼婆王及其眷属，以及梵天和帝释天，前壁则描绘了八王分舍利的情景[188]。

（2）80 窟现场调查结果

80 窟后甬道券顶上的菱形格共有四组重复排列，每组菱形格上使用了三种色彩：背景色、用于划分的线条以及点缀的白点。在紫外灯照射下，除了一组以绿色为主的菱形格外，其余三组菱形格内均有荧光发出。为了进一步分析，使用光纤荧光光谱仪对这三组菱形格的背景色、线条进行了检测，检测点见图 3.9。在线条上的检测点 K80-2、K80-5 的荧光特征峰位于 623nm 处，K80-3 的荧光特征峰位于 610 nm 处，在背景上的检测点 K80-1 和 K80-4 没有荧光，K80-6 的荧光特征峰位于 623 nm 处。此外，在菱形格下面的平行四边形纹及其下方的红色背景在紫外灯下也呈现出荧光，检测点 K80-7 和 K80-8 的荧光特征峰位于 626 nm 处。根据实验室模拟样品的数据，荧光峰位于 623 nm、626 nm 的颜料极有可能是红色昆虫颜料，这一点通过显微照片得到了证实，图 3.9 下方分别是 K80-7 和 K80-8 位置的显微照片，可以看到这些区域都具有非常明显的胶状质感，呈现出类似龟壳裂纹的形态，这是紫胶特有的微观结构特征。

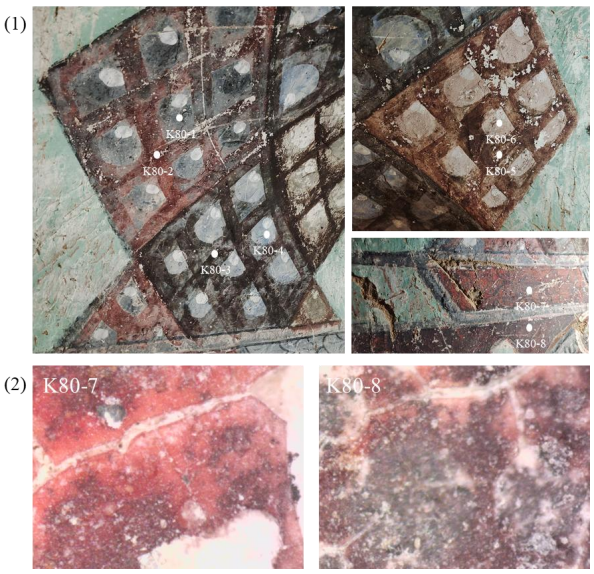


图 3.9（1）80 窟后甬道券顶的菱形格、平行四边形纹，（2）平行四边形纹对应位置的显微照片

80 窟左甬道外侧壁佛塔上部有大面积的花朵装饰，如图 3.10 所示，除了黑

色之外，特别值得关注的是蓝色花蕊和红色花蕊。蓝色花蕊在紫外灯下呈现出微弱的荧光。通过光纤荧光光谱仪测量，蓝色花蕊（检测点 K80-9）发射出 484 nm 和 740 nm 的荧光，基于实验室模拟样品的数据，740 nm 的荧光峰极有可能来自植物颜料靛蓝。从图 3.10（2）的 K80-9 显微照片可以清楚地观察到，除了亮蓝色的青金石颗粒外，还存在一些颜色较淡的暗蓝色区域，这些应当是使用了靛蓝和青金石混合调制颜料，后续将通过拉曼光谱和液质联用技术进行进一步分析。此外，红色花蕊在紫外灯下呈现出橙色荧光。通过光纤荧光光谱仪测量，红色花蕊（检测点 K80-10）发射出 600 nm 的荧光，这表明极有可能是红色有机颜料。这一点也通过 XRF 光谱得到进一步证实，红色花蕊的主要元素为 Ca、S、Fe, 其中 Fe 的含量并不高，因此可以认为这里没有明显的矿物颜料显色元素。通过显微照片可以看出该区域也具有明显的胶状质感，并呈现出类似龟壳裂纹的形态，因此，可以推断红色花蕊部分使用的颜料是紫胶。荧光峰不在通常预期的 620 nm 以上的位置，可能是由于紫胶颜料经历了显著的老化过程所致。

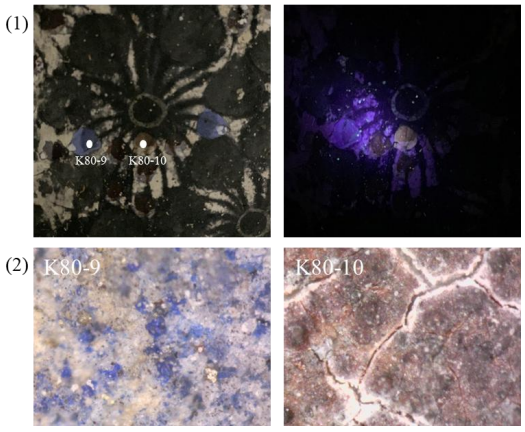


图 3.10 （1）80 窟左甬道外侧壁佛塔上部的花朵装饰（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）花朵装饰对应位置的显微照片

在 80 窟后甬道正壁的涅槃佛身光上（如图 3.11（1）所示），检测点 K80-11 和 K80-12 所处位置为两种不同的粉红色，并且在紫外光下均呈现出荧光。光纤荧光光谱图见图 3.11（3），检测点 K80-11 的荧光特征峰为 630 nm，对应颜色更加鲜艳的颜料；检测点 K80-12 的荧光特征峰为 618 nm，对应颜色更加暗淡的颜料。这些荧光特征表明这两种颜料均为红色有机颜料。结合图 3.11（2）的显

微照片，K80-11 对应的颜料同样呈现出类似龟壳裂纹的形态，是典型的紫胶的微观结构特征，而 K80-12 对应的颜料没有明显的胶状感，可能为红色植物颜料。

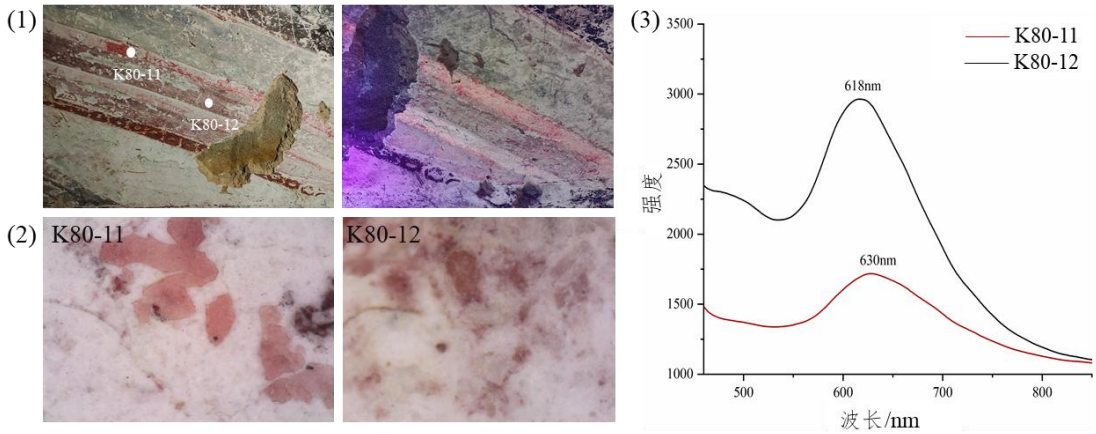


图 3.11 （1）80 窟后甬道正壁涅槃佛的身光（左图：自然光照射下；右图：紫外光照射下），（2）身光对应位置的显微照片，（3）身光对应位置的荧光光谱图

3.2.6 克孜尔 110 窟壁画现场调查结果

（1）110 窟简介

克孜尔 110 窟，约建于公元 6 世纪中叶至 7 世纪上半叶[187]，位于谷内区，属方形窟，由前室和主室组成，是绘制佛传故事最多的一个洞窟。

80 窟主室的正壁与左、右侧壁的下部各绘有一列本生故事，但部分壁画已经脱落或模糊不清。本生故事上方则绘有 3 栏佛传故事，左、右侧壁每栏 7 铺，正壁 6 铺。其中，左侧壁上栏的佛传故事全部被揭取，中栏可见“吉祥施座”“二商主供养”等故事，下栏则是“佛涅槃”。右侧壁上栏中可识别的故事有“托胎灵梦”“占梦”及“树下诞生”，中栏有“树下观耕”“出游四门”等情节，下栏则有“降伏火龙”。正壁中部有一部分塌毁，但上栏残存的故事包括“宫中娱乐”，中栏有“牧女奉乳糜”[188]。

画幅的上部装饰有卷草纹和平行四边形纹，叠涩面上则绘有莲花图案。前壁的左侧壁下部绘有本生故事，上方则是三角垂帐纹。右侧壁下部残留了 4 尊龟兹供养人的形象，上方同样绘有三角垂帐纹。券顶大部分残损，中脊上绘有天相图，两侧券腹绘有多列菱格坐佛以及树木、动物、禅定比丘和坐禅猴子等图案。正壁上方半圆端面原绘有“降魔成道”，但已被揭取。前壁上方半圆端面则绘有“弥

勒菩萨兜率天宫说法”的场景，画幅下部还绘有忍冬纹[188]。

（2）110 窟现场调查结果

110 窟故事画数量众多，重点挑选了画面相对较为完整的“逾城出家”“刈草人布施”故事画以及西侧佛龛、左侧壁券腹的菱形图案进行调查。

在主室右侧壁的“逾城出家”故事画中，采用了紫外灯、便携式显微镜、XRF 以寻找有机颜料的使用情况。在 6 个位置发现了紫胶的应用，如图 3.12（1）所示，图 3.12（2）则是相应的显微照片。从这些照片中，可以清楚地观察到车匿比丘的灰白色衣带（对应 K110-2）、蓝色衣服上的紫黑色衣纹（对应 K110-1），蓝色背景上的三角形内的黑点点缀（对应 K110-3），天神的蓝色飘带上的紫黑色衣纹及黑点点缀（分别对应 K110-5 和 K110-4）、白色帔帛上的黑点点缀（对应 K110-6）在显微镜下呈现出紫胶特有的胶状质感以及类似龟壳裂纹的独特特征。

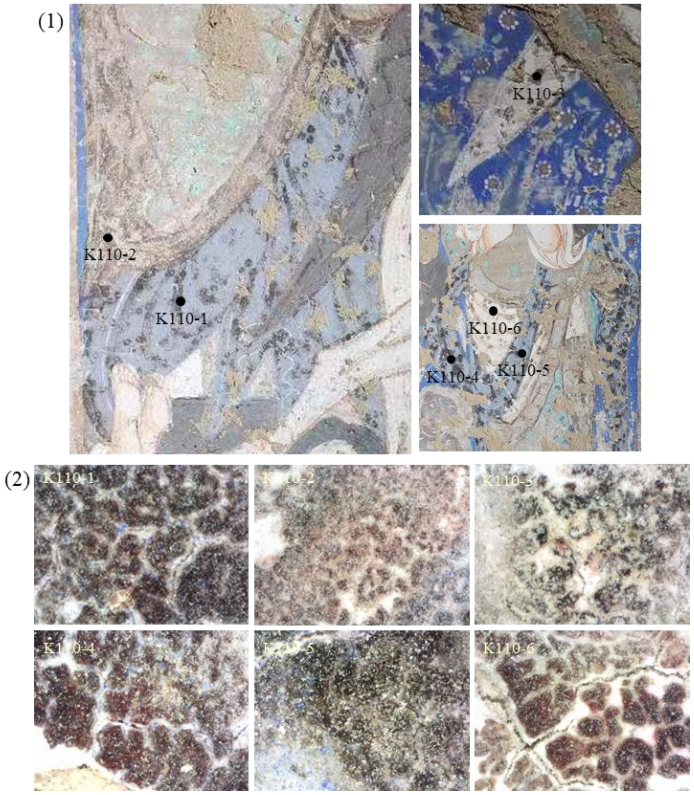


图 3.12（1）110 窟主室右侧壁“逾城出家”故事画的检测位置，（2）对应位置的显微照片

在主室左侧壁的“刈草人布施”故事画中共找了 4 处有机颜料的应用，如图

3.13（1）所示，图（2）则是相应的显微照片。从这些照片中，同样可以清楚地观察到蓝色衣服上的黑色衣纹（对应 K110-7）、立姿释迦的项圈（对应 K110-10）以及背后的树干（对应 K110-9）在显微镜下呈现出紫胶独有的特征。此外，在背后的树上有蓝色花蕊（对应 K110-8），花蕊呈现出两种蓝色。通过显微镜发现在更淡的蓝色区域中，可以清楚地辨认出除了亮蓝色的青金石颗粒外，还有大面积的没有明显颗粒感的暗蓝色区域，极有可能是由靛蓝与青金石混合调制而成的蓝色颜料。

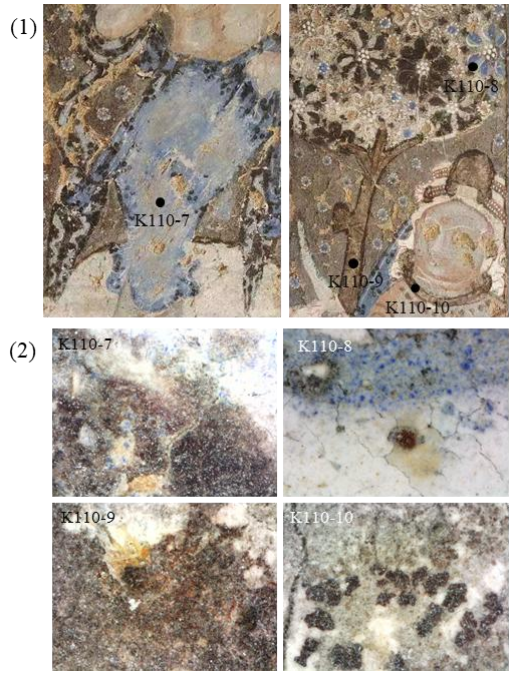


图 3.13（1）110 窟主室左侧壁“龙王赞叹”故事画的检测位置，（2）对应位置的显微照片

110 窟西侧佛龛内的壁画保存完好，券顶和侧壁上绘有菱形格，七个一组重复排列，正壁则绘有佛身光，如图 3.14 所示，在菱形格和佛身光中共发现了三处紫胶的应用。黑点装饰 K110-11 所在的菱形格背景呈现灰色，黑点装饰与背景的元素组成完全相同，XRF 谱图如图 3.14（2）所示，主要元素为 Pb，因此灰色背景应为含铅颜料的变色产物。通过显微照片可见黑点装饰上具有明显的紫胶的胶状质感，因此可以推断这个菱形格是含铅颜料打底，再以紫胶点缀。另外，棕点装饰 K110-12 所在的菱形格背景为蓝色颜料青金石，而棕色装饰同样也是使用紫胶点缀。此外，在正壁的佛身光上，最外层的一圈呈现出黄色，并带有红棕

色的波浪纹，背景和波浪纹的元素组成也完全一致，主要元素为 As，因此黄色背景应为含砷颜料（可能为雌黄）。通过显微镜观察，波浪纹上同样具有紫胶的胶状质感，因此这里也使用了紫胶来绘制波浪纹，由此可见在这个佛龛中，紫胶主要用于点缀。

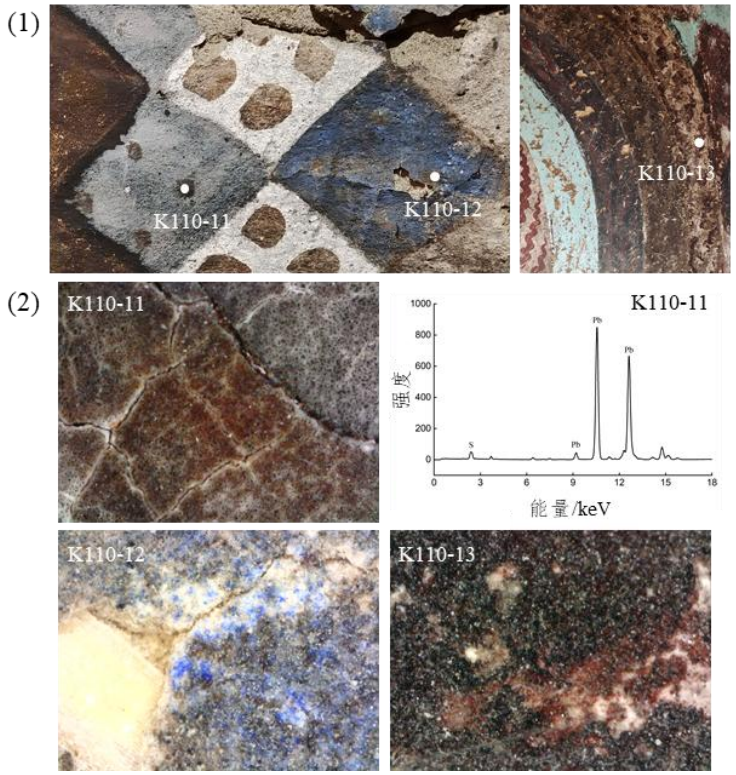


图 3.14（1）110 窟西侧佛龛的菱形格及佛身光，（2）对应位置的显微照片及检测点 K110-11 的 XRF 谱图

110 窟侧壁券腹上的图案以菱形山峦为基本单元，共选择了 6 组菱形图案进行调查。由于天然光能够透过木门照射到券腹的壁画上，导致有机材料更容易发生褪色和老化现象，因此在菱形图案上找到的有机颜料非常有限，仅有两处可以加以讨论。如图 3.15（1）所示，第一处是在背景为蓝色的菱形图案中的鸟嘴上使用的颜料，颜料在显微镜下呈现为黑色的胶状物质，没有明显的显色元素，推测可能是老化的紫胶。如图 3.15（2）所示，第二处是在背景为绿色的菱形图案中的花朵，花瓣为蓝色，但是在显微照片中可以清晰地观察到在绿色颜料之上还有蓝色和粉色颜料，并且这两种颜料的分布高度重合，因此这里使用了蓝色和粉色颜料混合调制花瓣的颜色。通过 XRF 谱图分析可知，此处主要含有 Cu，来源

于背景的绿色颜料氯铜矿，而没有其他显色元素，因此粉色颜料很可能是有机颜料，具体种类还需要进一步分析。

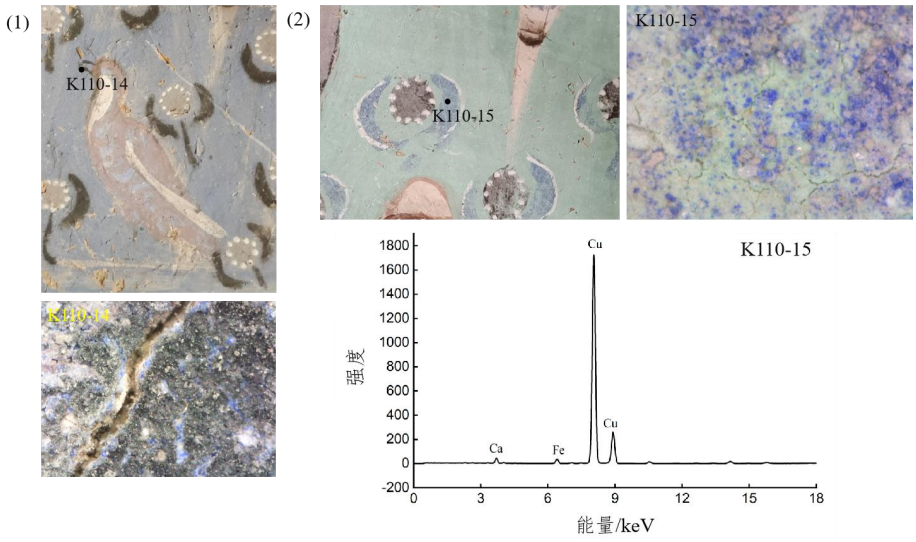


图 3.15 （1）110 窟左侧壁券腹菱形图案中的鸟及对应位置的显微照片，（2）110 窟左侧壁券腹菱形格图案中的蓝色花瓣及对应位置的显微照片、XRF 谱图

3.2.7 克孜尔 171 窟壁画现场调查结果

（1）171 窟简介

克孜尔 171 窟，约建于公元 5 世纪中叶至 6 世纪中叶[187]，位于谷东区，属中心柱窟类型，结构包含前室、主室和甬道。

主室正壁中部有一个拱券顶龛，龛内正壁绘有佛头光和背光，龛外上方分布着菱格排列的泥塑彩绘山峦，两侧绘有菱格图案。左、右侧壁均绘有两栏因缘佛传，每栏三幅，可识别的故事包括“舞师女皈佛”“迦叶皈依”，并绘有平行四边形纹和卷草纹装饰。前壁左侧下部绘有 1 身比丘和 2 身龟兹供养人，上部绘有一幅因缘佛传；右侧下部绘有 3 位龟兹供养人，上部绘有一幅因缘佛传。券顶中脊绘有天相图，两侧券腹分别绘有 6 列菱格因缘故事和 1 列半菱格本生故事。可识别的故事包括“梵志燃灯供养”“鬼子母失子”等因缘故事，以及“鸽焚身施迷路人”等本生故事[188]。

右甬道和左甬道的内、外侧壁各绘有 2 列塔中坐佛，券顶中脊绘有 1 行 5 只大雁，券腹两侧绘有菱格图案，下部绘有一列平行四边形纹和一条色带。后甬

道的正壁原绘有佛涅槃，但壁画已被揭取。左端壁绘有 1 身比丘，前壁绘有 2 列塔中坐佛，每列 11 幅，券顶有菱格图案[188]。

（2）171 窟现场调查结果

如图 3.16 所示，在 171 窟正壁中部的拱券顶龛侧壁上残留了一些棕黑色金属箔。通过 XRF 光谱分析确认了金属箔的主要元素为 Sn，即金属箔为锡箔，而表面呈现出的棕黑色可能是由于锡箔的老化。然而，通过显微观察发现，在部分锡箔的表面上覆盖了一层黄色物质，透过黄色物质的缝隙可以看到被覆盖的锡箔表面原本为银色。结合对侧壁锡箔的紫外照片分析，可以观察到在紫外灯下，侧壁上的锡箔分为数块长方形箔规律排列，其中有些锡箔上显示出较强的荧光，而有些锡箔上没有荧光，这两种锡箔交错排列。由此可以推断，当时工匠们可能是在锡箔上涂覆了一层黄色有机材料以模仿金箔的色泽，形成了所谓的“金箔”，并与未经特殊处理的锡箔交错排列。目前锡箔表面呈现出棕黑色是因为表面的黄色物质老化，而锡箔本身发生了氧化变黑的现象。在两块锡箔拼接之处，下层的锡箔表面的黄色物质得以较好地保存下来，因此图（1）中观察到的表面有黄色的锡箔极有可能处于两块锡箔拼接的地方。

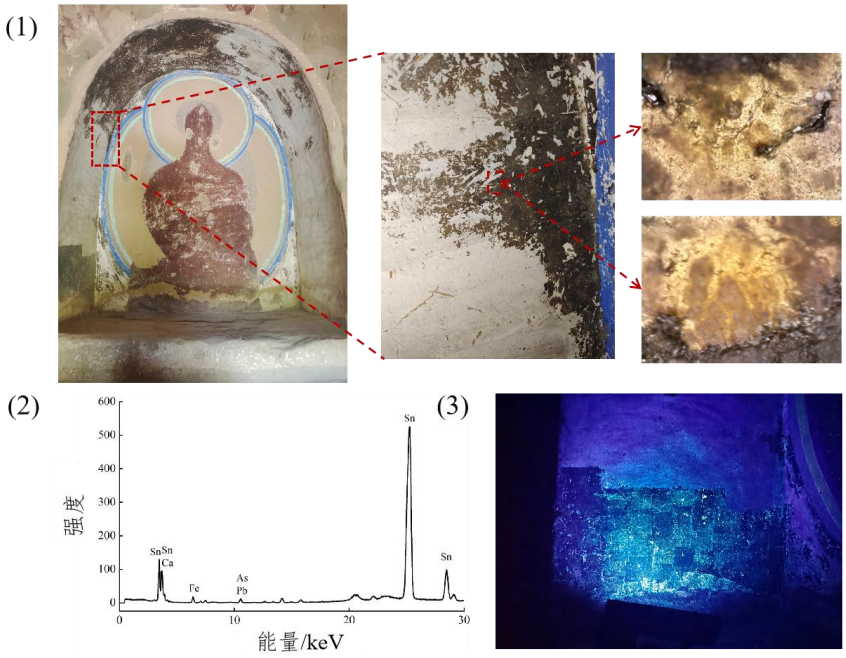


图 3.16（1）171 窟主室正壁拱券顶龛侧壁金属箔及其显微照片，（2）金属箔的 XRF 谱图，（3）侧壁金属箔紫外照片

在 171 窟后甬道中发现了许多红色有机颜料的使用情况。券顶的菱形格共有七组重复排列，每组菱形格上使用了三种色彩：背景色、用于划分的线条以及点缀的白点。如图 3.17 所示，其中有一组背景色为粉红色、线条为鲜红色的菱形格在紫外灯照射下有荧光发出。为了进一步分析，使用光纤荧光光谱仪对这组菱形格的背景色、线条进行了检测，并且结合显微照片观察，发现在背景上的检测点 K171-1 的荧光特征峰位于 616 nm，对应颜色较为暗淡的红色颜料，且颜料没有明显的胶状感，可能来源于一种红色植物颜料；在线条上的检测点 K171-2 的荧光特征峰位于 633 nm，对应颜色更加鲜艳的红色颜料，颜料呈现出类似龟壳裂纹的形态，是典型的紫胶的微观结构特征，因此可以推断这个菱形格分别使用了两种来源不同的红色有机颜料。

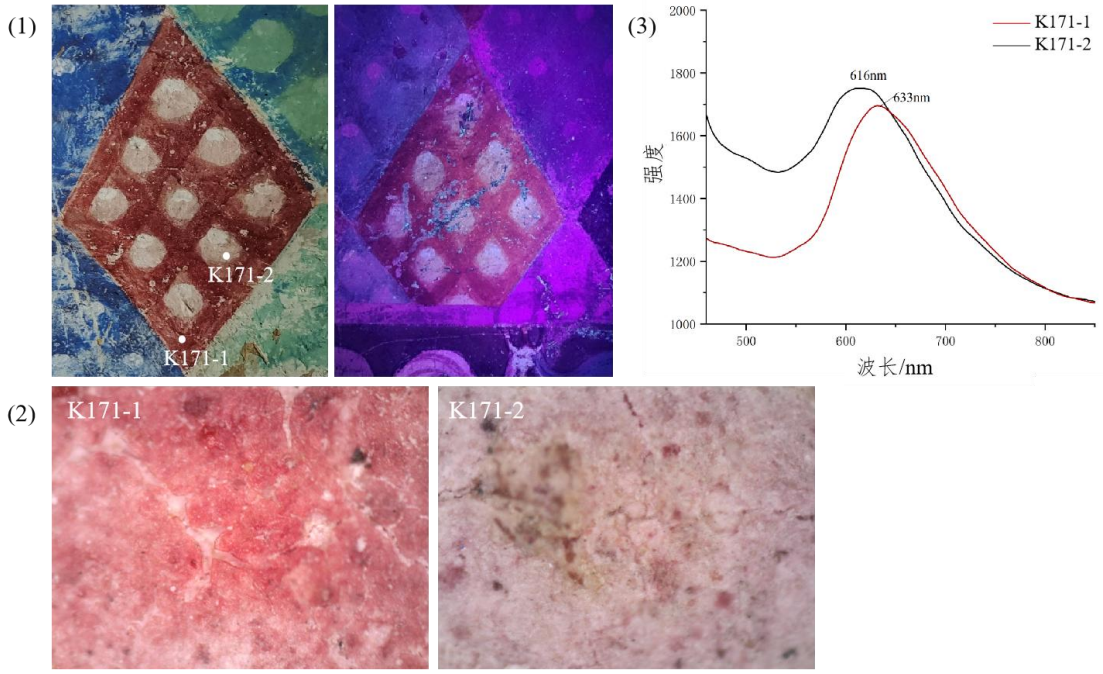


图 3.17（1）171 窟后甬道券顶的红色菱形格，（2）菱形格上红色颜料对应位置的显微照片，（3）菱形格上红色颜料对应位置的荧光光谱图

在 171 窟后甬道前壁发现了多处类似菱形格中的红色颜料，如图 3.18 所示，前壁绘有多组佛塔，在佛塔塔顶的幡上（对应 K171-3）、塔身的佛龛中的佛像面部（对应 K171-4）、塔中的凹面圆柱（对应 K171-5、K171-6）、塔身下的方形基台（对应 K171-7、K171-8）中均发现了红色颜料。通过 XRF 光谱仪分析，

这些位置并未检测到矿物颜料的显色元素，通过显微镜观察以及荧光光谱分析，K171-3、K171-5、K171-8，它们的荧光特征峰位于 630 nm 左右，对应颜色更加鲜艳的红色颜料，颜料呈现出类似龟壳裂纹的形态，与 K171-2 极有可能为同种颜料。而 K171-4、K171-6、K171-7 的荧光特征峰位于 615 nm 左右，对应颜色较为暗淡的红色颜料，且颜料没有明显的胶状感，与 K171-1 极有可能为同种颜料。此外，菱形格和佛龛都是重复排列的，这也表明在 171 窟后甬道中大量同时使用了两种来源不同的红色有机颜料。



图 3.18 171 窟后甬道前壁佛塔塔顶的幡（对应 K171-3）、塔身的佛龛中的佛像面部（对应 K171-4）、塔中的凹面圆柱（对应 K171-5、K171-6）、塔身下的方形基台（对应 K171-7、K171-8）

如图 3.19 所示，在佛塔的覆钵部分，观察到了两种不同的蓝色颜料。覆钵的主体（对应 K171-9）使用了一种有明显颗粒感的亮蓝色矿物颜料，而边缘部分（对应 K171-10）呈现出淡蓝色，没有矿物颜料的颗粒感。通过荧光光谱仪测得边缘部分在 750 nm 左右一个微弱的荧光特征峰。结合现场调研及实验室模拟样品的数据，推测在绘制覆钵的过程中，先用蓝色矿物颜料作为底色，然后再在其表面涂刷了一层蓝色有机颜料靛蓝。

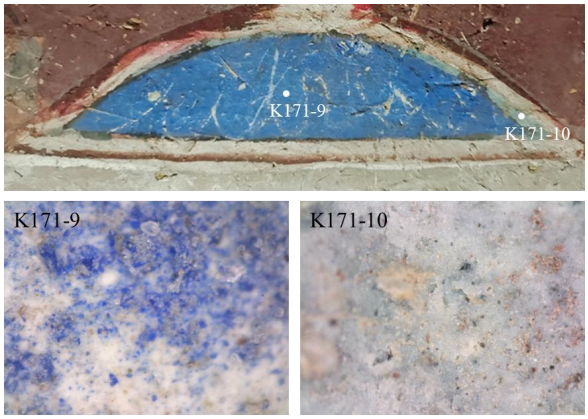


图 3.19 171 窟后甬道前壁佛塔覆钵上的蓝色颜料及对应位置 K171-5、K171-6 的显微照片

3.2.8 库木吐喇 23 窟壁画现场调查结果

（1）库木吐喇 23 窟简介

库木吐喇 23 窟，约建于公元 6 世纪[190]，位于窟群区，属中心柱纵券顶窟，结构包含前室、主室和甬道。

主室正壁中部有拱形龛，佛龛侧壁及龛顶绘有菱形格。前壁右端壁绘有 1 身立佛及 2 身跪姿天人。右侧壁绘有 2 列说法图，每列 3 幅，还有 1 列平行四边形纹、红色墙基纹以及白绿相间的竖条纹。券顶中脊绘有天相图，两侧下沿各有一层叠涩，券腹绘有 4 列菱格因缘故事。左甬道和左甬道的内侧壁均绘有 3 身立佛，立佛的两侧各绘有 2 道火焰纹。后甬道正壁绘有“八王分争舍利”，右端壁绘有 1 身交脚立姿的魔王，前壁绘有焚棺图。甬道顶部均绘有菱形格[191]。

（2）库木吐喇 23 窟现场调查结果

在库木吐喇 23 窟中，利用 XRF 光谱仪、手持式显微镜以及光纤荧光光谱仪对壁画上的颜料进行分析，确认了红色昆虫颜料紫胶的使用情况。如图 3.20 和图 3.21 所示，共找到了五处，分别是后甬道右端壁交脚立姿魔王的铃铛（对应 KMTL23-1）、魔王的裤子（对应 KMTL23-2），主室正壁佛龛侧壁的菱形格（对应 KMTL23-3），主室右侧壁说法图中人物的衣纹（对应 KMTL23-4）、右甬道券腹的红色半菱形格（对应 KMTL23-6）。这些位置均未检测到矿物颜料的显色元素，并且荧光光谱显示荧光特征峰均位于 630 nm 左右，并且通过显微照片可以清晰观察到这些位置呈现出胶状质感以及类似龟壳裂纹的形态，因此极有可能

使用了紫胶作为红色颜料。

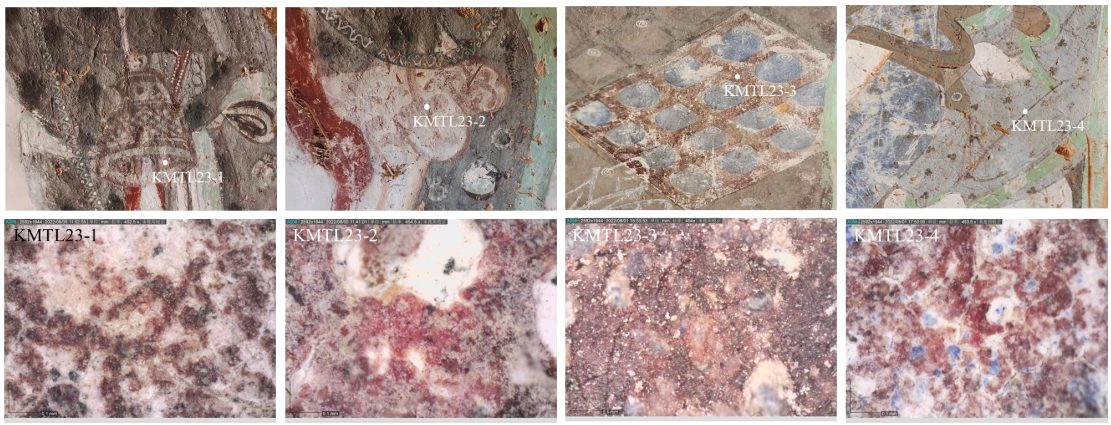


图 3.20 库木吐喇 23 窟后甬道右端壁交脚立姿魔王的铃铛（对应 KMTL23-1）、魔王的裤子（对应 KMTL23-2），主室正壁佛龛侧壁的菱形格（对应 KMTL23-3），主室右侧壁说法图中人物的衣纹（对应 KMTL23-4）及对应位置的显微照片

除了红色有机颜料外，在右甬道券腹的菱形格上还发现了黄色颜料。如图 3.21 所示，在底色为绿色的半菱形图案上，通过显微镜观察可见用以划分的线条呈现出暗黄色，覆盖在绿色颜料之上。通过 XRF 对黄色和绿色颜料进行元素分析，两个区域的主要元素均为 Cu，同时还含有 Ca、S 等元素。Cu 元素在此处很可能是绿色颜料的显色成分，而对于黄色颜料，其元素组成中并没有明显的显色元素，这表明黄色颜料很可能是有机颜料。

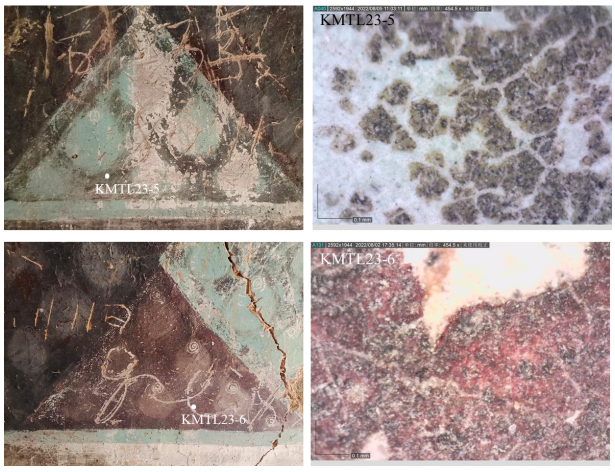


图 3.21 库木吐喇 23 窟右甬道券腹的两组半菱形格（分别对应 KMTL23-5、KMTL23-6）及对应位置的显微照片

3.2.9 讨论

在本次现场调查中，重点选择了壁画保存状况良好的洞窟。通过手持式显微镜、紫外灯、XRF 光谱仪及光纤荧光光谱仪等便携式设备对壁画上的颜料进行了细致的无损原位分析。结果显示这几个洞窟都保留有丰富的有机着色剂残留。

（1）推测在克孜尔 47 窟、80 窟、110 窟、171 窟以及库木吐喇 23 窟中，都发现了紫胶的广泛使用。特别在 47 窟中，金花下的紫胶证实了其不仅作为颜料使用，也作为金箔的贴箔材料。此外，紫胶的使用呈现出明显的共性，主要集中在菱形格、佛身光以及装饰性部位，比如人物的铃铛、项圈、裤子，蓝色衣服的衣纹等位置。

（2）推测在克孜尔 47 窟、80 窟、171 窟中，紫胶与同一种红色植物颜料同时使用。紫胶在显微镜下呈现出胶状质感及类似龟壳裂纹的形态，其荧光特征峰位于 630 nm 左右，而另一种红色颜料的色泽更加暗淡，没有胶状质感以及矿物颜料特有的显色元素，其荧光特征峰均位于 616 nm 左右。此外，在克孜尔 69 窟和 110 窟中，均发现了颜色相近的粉红色颜料，其具体种类和来源需要进一步分析。

（3）在克孜尔 69 窟和库木吐喇 23 窟中，均发现了绿色矿物颜料上覆盖了一层黄色有机颜料，尤其是在 69 窟的后甬道中，这种现象尤为明显。这可能与 69 窟长期被掩埋，较少受到自然侵蚀和人为破坏有关，从而使得有机着色剂得以较好地保存。黄色有机着色剂的具体种类同样需要后续分析。

（4）在克孜尔 47 窟、80 窟、110 窟、171 窟中，均发现了蓝色植物颜料靛蓝和青金石的混合使用情况，推测这可能是一种常见的绘画技法。此外，在 47 窟还发现了靛蓝单独使用的情况。

上述分析都是基于显微观察、元素分析、荧光检测等手段，并结合文献资料、前期实验室模拟样品的数据进行初步推断。为了确定其具体材料与制作工艺，将从含有有机着色剂残留的区域中选取微小样本进一步分析。

3.3 基于液相色谱-质谱联用技术分析龟兹石窟壁画中有机着色剂

3.3.1 分析思路

在对以克孜尔石窟为主的龟兹石窟壁画上的有机着色剂进行现场调查后，与克孜尔石窟研究所的相关专家进行了深入讨论。在严格遵循文物保护原则的前提下，从克孜尔石窟 47 窟、69 窟、171 窟、175 窟以及森姆塞姆石窟 1 窟、11 窟、30 窟、32 窟内含有有机着色剂残留的壁画区域中，选取了壁画画面边缘处起翘的部分进行取样，样本量小于 1 毫克，确保不会对壁画的整体价值和完整性造成影响。

将这些极其珍贵的壁画样品带回实验室后，首先通过显微镜观察样品的基本情况，并对样品进行了包埋处理以便剖面观察。在分析样品中的颜料时，先通过 X 射线荧光光谱、扫描电镜-能谱仪以及拉曼光谱来确定无机颜料的种类，随后通过液相色谱-质谱联用技术分析有机颜料的种类。

此外，考虑到龟兹石窟壁画广泛采用了金属箔作为装饰元素，其表面可能还涂覆有机染料或其他有机成分。尽管液相色谱-质谱联用技术和气相色谱-质谱联用技术可以鉴别出有机材料的种类，但它们无法提供壁画中有机材料的层位信息。因此，使用 DESI-MS 成像技术来检测金属箔表面的有机物质，这一部分将在下一节中详细阐述。

3.3.2 样品简介

本研究选取了疑似含有有机着色剂的 20 个龟兹石窟壁画的颜料样品进行分析，其中包括来自克孜尔石窟的 14 个样品和来自森姆塞姆石窟的 6 个样品，样品编号、取样位置及样品特征见表 3.1，其中样品 KZR-9、KZR-10、KZR-13、SMSM-1 是贴箔样品，在金属箔下方残留有机着色剂。

表 3.1 龟兹石窟壁画的颜料样品列表

样品编号	洞窟	取样位置	样品特征	现场 XRF 结果
KZR-1	克孜尔 47 窟	后室涅槃台中部	红色胶状	Fe、Ca、As、S、Pb
KZR-2	克孜尔 47 窟	右甬道外侧壁	红色	Ca、Pb、S
KZR-3	克孜尔 47 窟	右甬道外侧壁花朵	鲜红色	Ca、Fe、S

样品编号	洞窟	取样位置	样品特征	现场 XRF 结果
KZR-4	克孜尔 47 窟	右甬道外侧壁花朵	蓝色	Ca、S
KZR-5	克孜尔 69 窟	后甬道券顶天人裙裤	黄绿色	Cu、Cl、Ca、S
KZR-6	克孜尔 69 窟	后甬道券顶天人裙裤	黄绿色	Cu、Cl、Ca、S
KZR-7	克孜尔 171 窟	甬道须弥山纹饰	红色	Ca、S、Fe
KZR-8	克孜尔 171 窟	后甬道人物脸	粉红色	S、Ca、As、Pb、Fe
KZR-9	克孜尔 171 窟	佛龛上方须弥山纹饰	红棕色箔	Ca、S、Fe、Sn
KZR-10	克孜尔 171 窟	主室右侧壁上方纹饰	棕黑色箔	Ca、S、Fe、Sn
KZR-11	克孜尔 171 窟	佛龛侧壁	红色胶状	-
KZR-12	克孜尔 171 窟	左甬道上方	红色胶状	-
KZR-13	克孜尔 171 窟	佛龛台上	棕色箔	Ca、S、Fe、Au
KZR-14	克孜尔 175 窟	正壁	暗红色	Ca、S、Fe
SMSM-1	森姆塞姆 1 窟	佛龛处黑色纹饰带	黑色箔	Ca、K、S、Fe、Sn
SMSM-2	森姆塞姆 1 窟	后甬道前壁	橙色	-
SMSM-3	森姆塞姆 11 窟	正壁	暗红色	Pb、S、As、Ca
SMSM-4	森姆塞姆 30 窟	后甬道须弥山纹饰	暗红色	S、Pb、Fe、Ca、K
SMSM-5	森姆塞姆 30 窟	后甬道须弥山纹饰	鲜红色	Ca、S、Fe、K
SMSM-6	森姆塞姆 32 窟	正壁	暗红色	S、Pb、Fe、Ca、As、K

3.3.3 样品前处理及仪器测试条件

（1）样品前处理

包埋样品制备：在 2×2 厘米的模具中，采用 TECHNOVIT 2000LC 聚丙烯树脂对样品进行包埋处理。在紫外灯下固化后，样品包埋于树脂中，使用抛光机打磨出样品的剖面，并按照顺序使用 1500、1800、2400、3200、4000、6000、8000 和 12000 目的砂纸逐步进行研磨，确保样品表面清晰可见。

UPLC-MS 样品前处理：对于疑似含有昆虫染料的样品，取 0.1-0.2 毫克样品，加入 200 微升的混合溶剂（47.5%吡啶、47.5%水、5% 0.1M 草酸），在 80℃下超声处理 20 分钟，使用 14000g 转速离心 5 分钟后，将上清液转移至 1.5 毫升的离心管中，在氮气流下吹 1 小时将溶剂吹干。随后，在离心管中加入 60 微升甲

醇：水（1:1）混合溶液，再次以 14000g 转速离心 5 分钟，最后取 30 微升上清液待测；对于疑似含有植物染料的样品，取 0.1-0.2 毫克样品，加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液，在 80℃下超声处理 30 分钟，使用 14000g 转速离心 5 分钟后，取 30 微升上清液待测。

（2）仪器及测试条件

①超景深显微镜（OM）

②X 射线荧光光谱仪（XRF）

③扫描电镜-能谱仪（SEM-EDS）

④显微拉曼光谱

⑤超高效液相色谱-三重四极杆-飞行时间质谱联用仪（UPLC-Triple-TOF-MS）

⑥超快速液相色谱–二极管阵列检测器–质谱联用技术（UFLC-PDA-MS）

具体测试条件见附录 3。

3.3.4　测试结果

（1）克孜尔 47 窟样品的测试结果

样品 KZR-1 至 KZR-4 来自克孜尔 47 窟，KZR-1 位于后室涅槃台中部，KZR-2、KZR-3、KZR-4 位于右甬道外侧壁，其中 KZR-4 位于重绘部分。如图 3.22 所示，KZR-1、KZR-2、KZR-3 均为单层颜料，在现场调查中，通过手持式 XRF 未检测出显色元素，推测可能是有机着色剂。

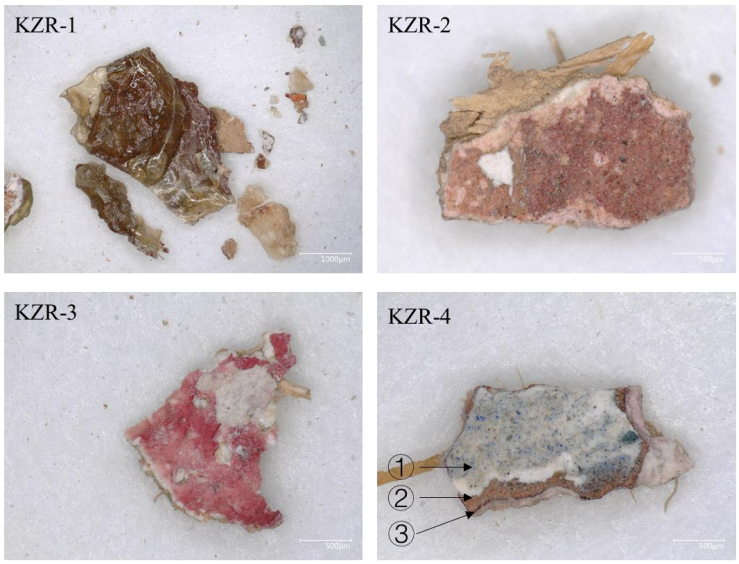


图 3.22 样品 KZR-1、KZR-2、KZR-3、KZR-4 的显微照片

样品 KZR-4 为重层颜料，在第一层蓝色颜料中，有两种不同的蓝色颗粒，一种有明显颗粒感的亮蓝色矿物颜料，另一种呈现淡蓝色，没有矿物颜料的颗粒感。淡蓝色物质在 540、592、1144、1244、1359、1581 和 1697 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与靛蓝（$C_{16}H_{10}N_2O_2$）的拉曼谱图一致[192]，亮蓝色颗粒在 247、536、1091、1643 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与青金石（$(Na, Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, Cl, S)_2$）的拉曼谱图一致。其中，247 cm^{-1}处的特征峰归因于 S_3^-的弯曲振动，536 cm^{-1}处的特征峰归因于 S_3^-的对称拉伸振动，1090 cm^{-1}处的特征峰归因于 SO_4^{2-}的反对称拉伸振动[193]。因此，蓝色颜料是由青金石和靛蓝混合调制而成。第二层为橙色颜料，通过拉曼光谱证实其为铅丹。第三层为红色颜料，由于其荧光太强，未获得有效的拉曼光谱图，推测其为有机着色剂。

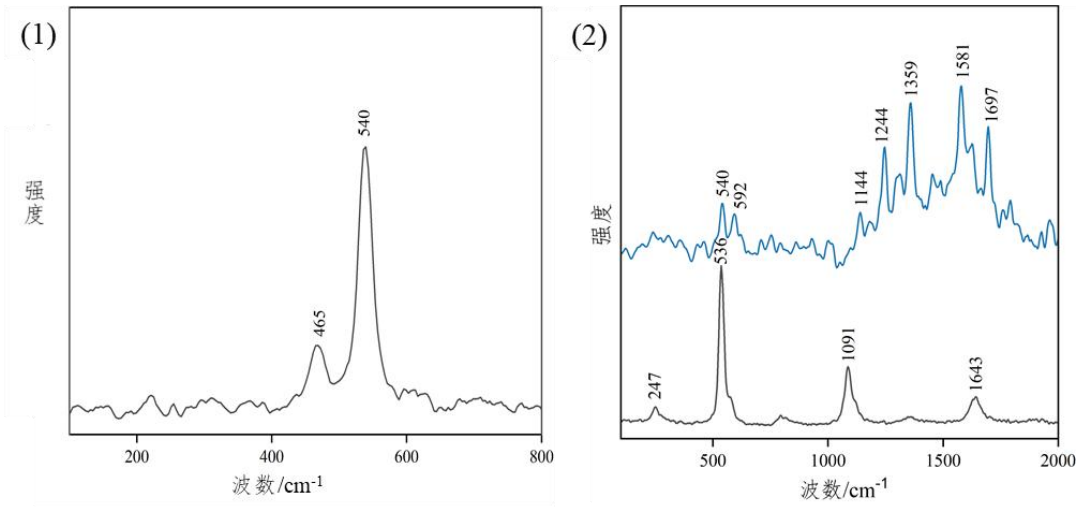


图 3.23 （1）样品 KZR-4 中橙色颜料、（2）样品 KZR-4 中两种蓝色颜料的拉曼光谱图

通过 UPLC-Triple-TOF-MS 进一步鉴定这些样品所含有机着色剂的具体种类。其质谱结果如附录 2 和表 3.2 所示。在 4 个样品中都检测出紫胶的成分，主要有紫胶色酸 D、紫胶酮酸、紫胶壳脑醛酸、虫胶酸等化合物，表明这些样品中的红色颜料均来源于紫胶。此外，在样品 KZR-1 检测到茜草素/异茜草素、甲基异茜草素、6-羟基甲基异茜草芸香苷、茜根酸等化合物，表明 KZR-1 中含有紫胶、茜草两种红色有机着色剂。如表 3.3 所示，在样品 KZR-4 中检测到靛蓝素，进一步证实了拉曼光谱的结果，表明该蓝色颜料是靛蓝和青金石混合调色。

表 3.2 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-1 中的成分信息

保留时间（min）	化合物	分子式	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
6.0	氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	261.1125	
5.5	氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	277.1081	61, 107, 122, 139, 169, 185
4.2	氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	293.1023	83, 109, 123, 175, 231
5.3	紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	263.1289	189
4.7	壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	279.1232	97, 117, 119, 145, 200
3.3	虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295.1184	66, 104, 119, 160, 175, 204
6.9	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	313.0360	
5.2	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303.2176	62, 97, 99, 104, 109, 127, 129, 139, 171, 178, 237, 242, 285, 299, 303
3.4	laccaic acid	$C_{26}H_{21}NO_{18}$	634.0690	111, 134, 175, 211, 272, 287, 305, 346, 367, 499, 591, 634
7.0	Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	521.3074	
6.2	Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	551.3215	145, 179, 185, 247, 285, 297, 303, 551
8.6	Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	563.3172	
9.9	Jal-(16OH-C16)/Ljal-(9,10-diOH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	533.3435	
7.7	Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	549.3407	

保留时间（min）	化合物	分子式	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
8.9	Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	565.3337	79, 224, 279, 280, 505
9.6	Lak-Al/Elak-Al	$C_{31}H_{52}O_9$	567.3493	79, 224, 281, 282, 506, 507
2.0	茜草素/异茜草素	$C_{14}H_8O_4$	239.0341	
2.0	甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_4$	253.0499	62, 80, 107, 124, 235
4.4	6-羟基甲基异茜草樱草糖苷	$C_{26}H_{28}O_{14}$	563.1395	237, 251, 269, 282
2.9	6-羟基甲基异茜草芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	577.1594	
5.7	6-羟基甲基异茜草乙酰芸香苷	$C_{29}H_{32}O_{15}$	619.1701	124, 202, 248, 495, 539
4.5	茜根酸	$C_{25}H_{26}O_{13}$	533.1288	239
5.2	甲基异茜草素樱草糖苷	$C_{26}H_{28}O_{13}$	547.1453	253

表 3.3 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-1 中的成分信息

保留时间（min）	化合物	分子式	$[M+H]^+$测量值	二级碎片离子
7.5	靛蓝素	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	263.0811	51, 77, 132, 205, 206, 235, 262

（2）克孜尔 69 窟样品的测试结果

样品 KZR-5、KZR-6 来自克孜尔 69 窟后室券顶上飞天的裙摆部分。在现场调查中，通过 XRF 对黄色颜料和黄色颜料已经脱落露出的绿色颜料进行元素分析，这些区域的主要元素均为 Cu，很可能是绿色颜料的显色成分，而对于黄色颜料，其元素组成中并没有明显的显色元素，这表明黄色颜料很可能是有机着色剂。

首先，将两个样品进行包埋处理，采用超景深显微镜及 SEM-EDS（图 3.24）进一步观察，发现黄色颜料层位于上层，未含显色元素，而绿色颜料层位于下层，主要含有 Cu，拉曼光谱也证实了绿色颜料是氯铜矿。因此，这两个黄色样品均是通过黄色着色剂涂在氯铜矿上来调制出黄绿色。

后续采用了 UPLC-MS 技术对黄色着色剂的具体种类进行了分析。其质谱结果如表 3.4 所示。在正离子模式下，在样品 KZR-5 中检测到了 3 种化合物：黄柏碱（$C_{20}H_{24}NO_4^+$）、莲心季铵碱/oblongine（$C_{19}H_{24}NO_3^+$）、小檗碱（$C_{20}H_{18}NO4^+$），在样品 KZR-6 中检测到了 2 种化合物，羟基小檗碱（$C20H18NO5^+$）和小檗碱，其中，莲心季铵碱与 oblongine 是同分异构体，由于其相对分子质量相同，难以通过 UPLC-MS 进行区分。这些化合物都来自黄色植物着色剂川黄檗，表明后室券顶上飞天的裙摆部分是由氯铜矿作为底层，再叠涂川黄檗制成的黄色颜料绘制而成，这是首次在石窟寺壁画中检测到黄檗这种植物着色剂。

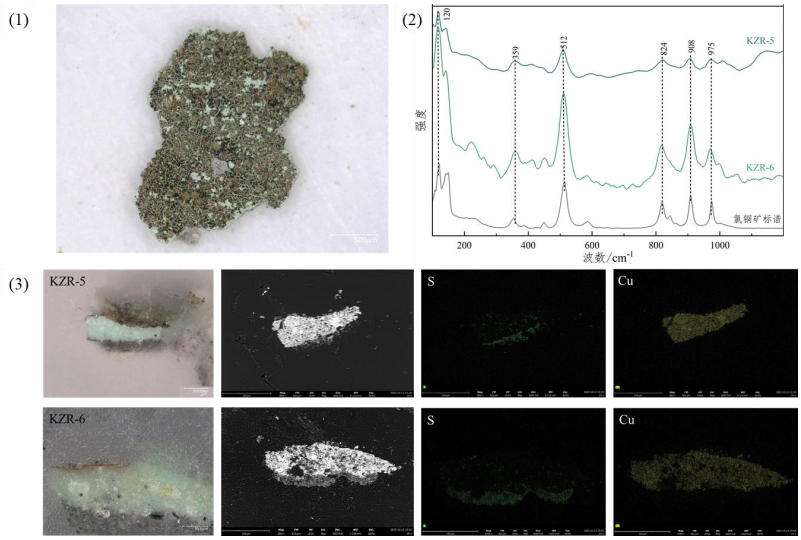


图 3.24（1）样品 KZR-5 的显微照片，（2）样品 KZR-5、KZR-6 中绿色颜料的拉曼光谱图，（3）样品 KZR-5、KZR-6 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图

表 3.4 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-5、KZR-6 中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	二级碎片离子
KZR-5	7.5	黄柏碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1700	192, 177, 148
	9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1751	-
KZR-6	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1230	321, 320, 318, 306, 304,
	10.9	羟基小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_5^+$	352.1180	336, 334, 322, 320, 308, 294, 290, 273
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1230	321, 320, 306, 304, 292, 278

（3）克孜尔 171 窟样品的测试结果

七个样品 KZR-7 至 KZR-13 来自克孜尔 171 窟，其中 KZR-7、KZR-8、KZR-12 位于甬道，KZR-9、KZR-11、KZR-13 位于主室佛龛，KZR-10 位于主室右侧壁。通过显微观察，如图 3.25 所示，KZR-7、KZR-8 为颜料样品，KZR-9、KZR-10、KZR-13 是金属箔，在现场调查中，发现金属箔的贴箔材料可能为有机着色剂，KZR-11、KZR-12 是棕黑色胶滴。

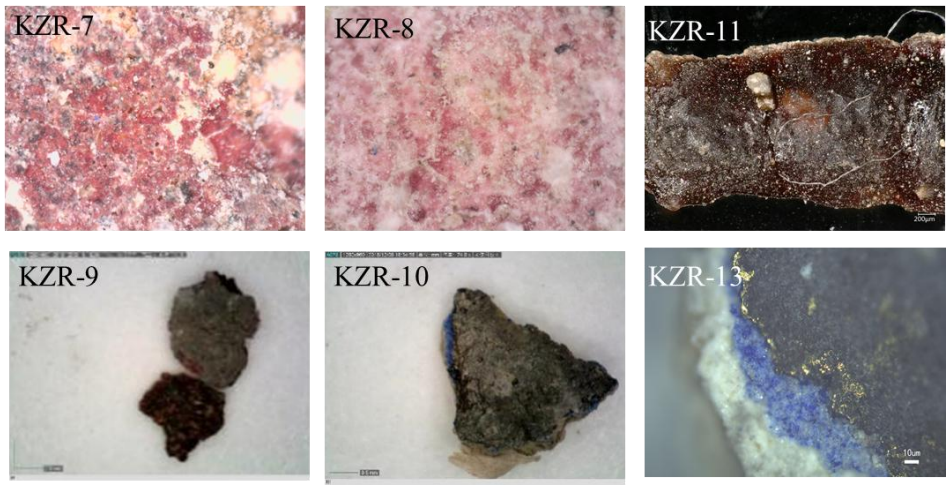


图 3.25 样品 KZR-7、KZR-8、KZR-9、KZR-10、KZR-11、KZR-13 的显微照片

鉴于样品量极为有限，本研究选取了 KZR-8、KZR-11、KZR-13 三个具有代表性的样品进行包埋。如图 3.26 所示，KZR-8 样品有红色、黄色两层颜料层，

经 SEM-EDS 分析，红色颜料层未检出显色元素，而黄色颜料层主要含有 As 元素。拉曼光谱进一步确认了黄色颜料为雌黄。样品 KZR-11 样品是棕红色胶滴，该样品同样具有橙色、红色两层颜料层，橙色颜料层主要含有 Pb 元素，通过拉曼光谱进一步确认了橙色颜料是铅丹。样品 KZR-13 表面有金箔，金箔下是一层蓝色颜料，在包埋样品的剖面可以观察到金箔和蓝色颜料中含有一层红色胶结材料，通过拉曼光谱进一步证实蓝色颜料是青金石。

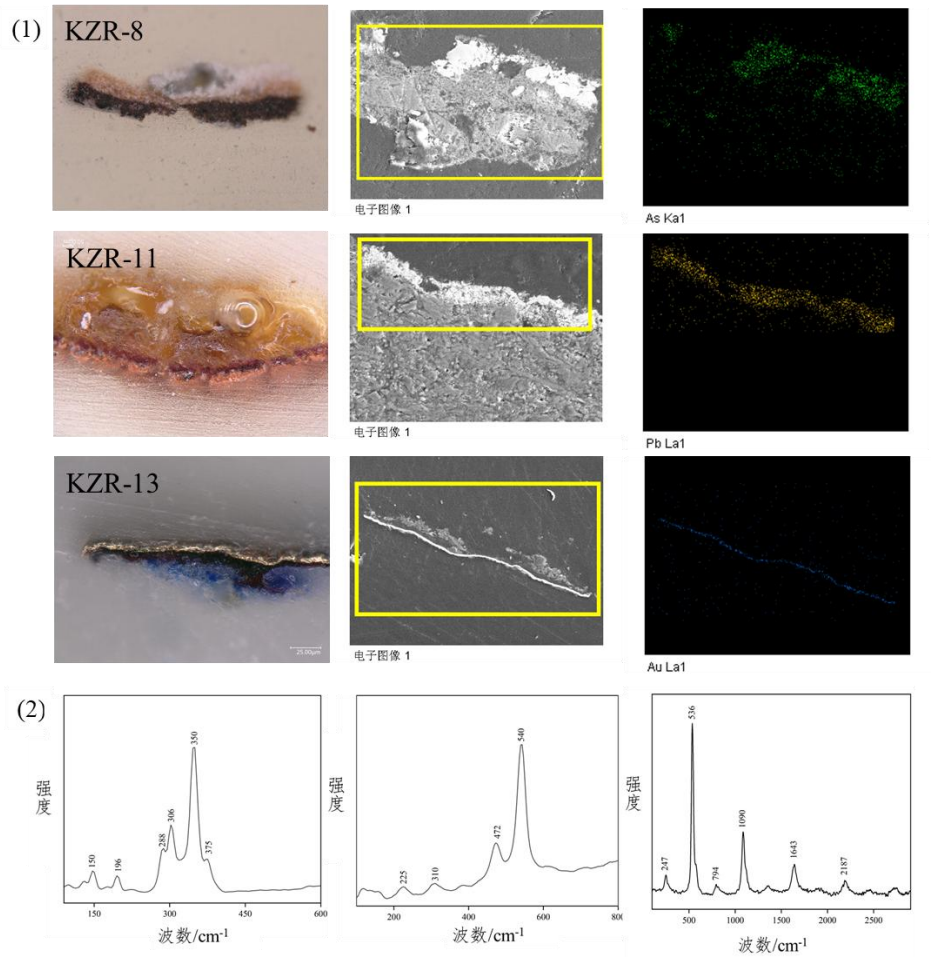


图 3.26（1）样品 KZR-8、KZR-11、KZR-13 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图，（2）样品 KZR-8 黄色颜料、KZR-11 橙色颜料、KZR-13 中蓝色颜料的拉曼光谱图

通过 UPLC-Triple-TOF-MS 和 UPLC-PDA-MS 两种质谱进一步鉴定红色颜料的具体种类。其质谱结果如附录 2 和表 3.5 所示。通过 UPLC-Triple-TOF-MS 在 KZR-7 至 KZR-12 等 6 个样品中检测出紫胶树脂的成分，主要有紫胶酮酸、紫胶壳脑醛酸、虫胶酸等化合物，表明这些样品中的红色颜料均来源于紫胶。根

据附录 2 的数据，甲醇水溶液并未将样品中的紫胶色酸提取出来，而是得到了紫胶树脂中的直链脂肪酸及酯类化合物。后续使用混合溶液吡啶：水：0.1M 草酸（95:95:10）提取样品 KZR-8、KZR-11、KZR-13 中的色素，通过 UPLC-PDA-MS 检测出紫胶色酸 A-E 以及胭脂酮酸，如表 3.5 所示，说明当时使用紫胶制作颜料、胶滴、金属箔的贴箔材料时都未将色素成分单独提取出来。

表 3.5 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 KZR-8、KZR-11、KZR-13 中的成分信息

样品	保留时间（min）	化合物	分子式	$[M-H]^-$测量值
KZR-8	9.50	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	536
	9.57	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	495
	6.41,9.56	紫胶色酸 C	$C_{25}H_{17}NO_{13}$	538
	9.37,11.21	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	313
	6.50,9.69	紫胶色酸 E	$C_{24}H_{17}NO_{11}$	494
	10.40	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303
	7.85	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	329
	5.56	虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295
KZR-11	9.48	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	536
	9.55	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	495
	7.52	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303
	9.64,14.05	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	329
	11.26,11.41	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	313
KZR-13	10.41	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303
	14.05	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	329
	5.62	虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295

（4）克孜尔 175 窟样品的测试结果

样品 KZR-14 来自克孜尔 175 窟主室，如图 3.27 所示，该样品有红色-橙色两层颜料层，红色颜料层位于上层，通过 SEM-EDS 未检测到显色元素，橙色颜料层位于下层，主要含有 Pb 元素，拉曼光谱进一步证实了橙色颜料是铅丹。

通过 UPLC-Triple-TOF-MS 和 UPLC-PDA-MS 两种质谱进一步鉴定红色颜料的具体种类。其质谱结果如附录 2（10）和表 3.6 所示，通过质谱检测到了紫胶色酸及树脂所含的化合物，表明样品 KZR-14 中的红色颜料均来源于紫胶。根据附录 2（10）的数据，甲醇水溶液并未将样品中的紫胶色酸提取出来，而是得到了紫胶树脂中的直链脂肪酸及酯类化合物，如紫胶酮酸（$[M-H]^-$=m/z 303.2177）、虫胶酸（$[M-H]^-$=m/z 295.1187）、壳脑醛酸（$[M-H]^-$=m/z 279.1238）等。通过表 3.6 可知，样品中的色酸成分（紫胶色酸 D、胭脂酮酸）是通过混合溶液吡啶：水：0.1M 草酸（95:95:10）提取出来的。

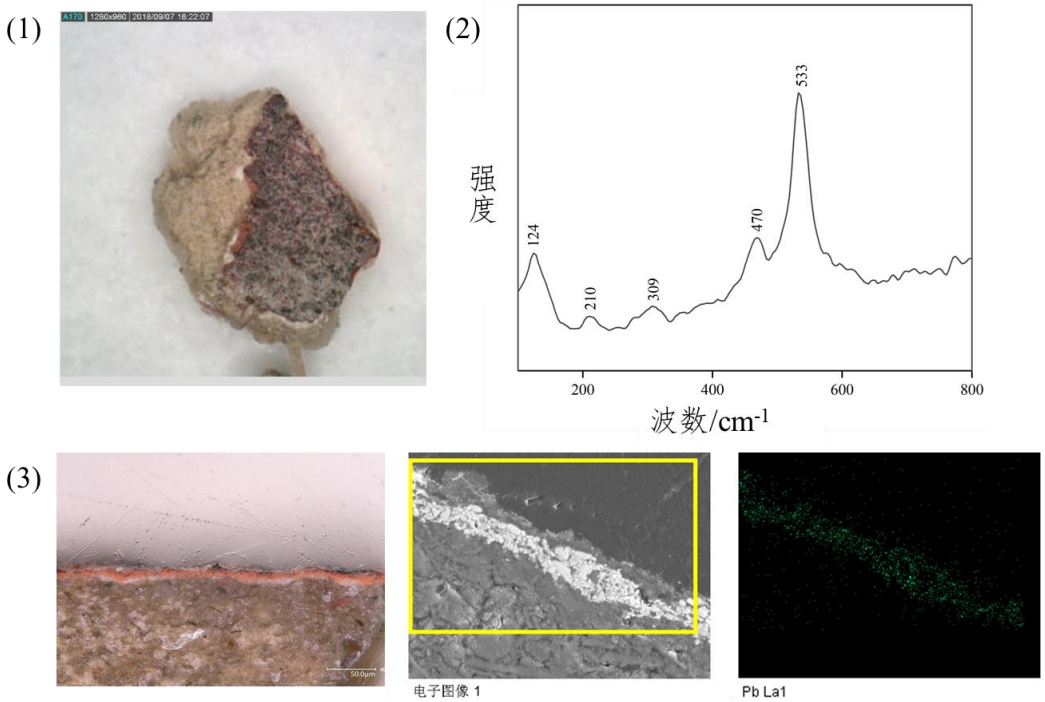


图 3.27（1）样品 KZR-14 的显微照片，（2）KZR-14 橙色颜料的拉曼光谱图，（3）样品 KZR-14 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图

表 3.6 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 KZR-14 中的成分信息

保留时间（min）	化合物	分子式	$[M-H]^-$测量值
9.34,11.32	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	313
10.40	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303
12.29	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	329
5.93	虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295

（5）森姆塞姆石窟样品的测试结果

在克孜尔石窟，紫胶不仅作为颜料使用，还应用于壁画中的胶滴及金属箔的胶结材料。通过现场无损检测设备的调查，在库木吐喇石窟壁画中同样检测到了紫胶的存在。基于这些发现，推测紫胶在整个龟兹石窟群中普遍存在。为进一步验证这一假设，在森姆塞姆石窟进行了紫胶的寻找与分析。从该石窟的 6 个不同洞窟中采集了 6 个疑似含有紫胶的样品，以进行后续详细分析。

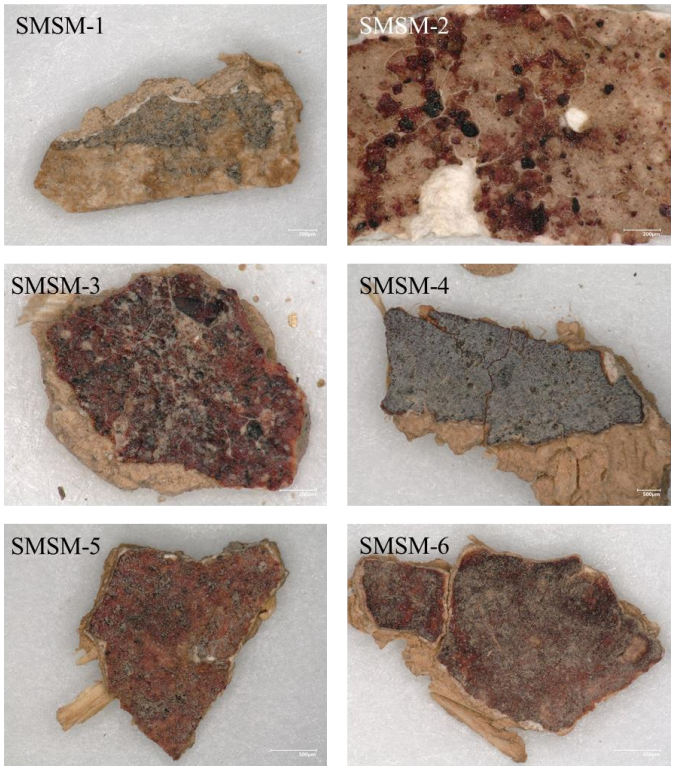


图 3.28 样品 SMSM-1 至 SMSM-6 的显微照片

在样品 SMSM-3、SMSM-4、SMSM-5、SMSM-6 中，都出现了和样品 KZR-11、KZR-14 相同的现象，即在红色颜料之下还有一层橙色颜料，通过拉曼光谱证实了这些橙色颜料均为铅丹（图 3.29）。

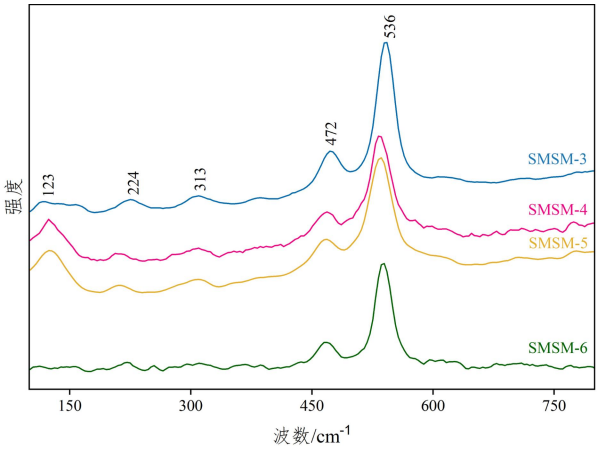


图 3.29 样品 SMSM-3、SMSM-4、SMSM-5、SMSM-6 中橙色颜料的拉曼光谱图

通过 UPLC-Triple-TOF-MS 和 UPLC-PDA-MS 两种质谱进一步鉴定红色颜料的具体种类。其质谱结果如表 3.7 和表 3.8 所示。通过 UPLC-Triple-TOF-MS 在样品 SMSM-2、SMSM-4 中检测出紫胶树脂的成分，主要有紫胶酮酸、紫胶壳脑醛酸、虫胶酸等化合物，表明这些样品中的红色颜料均来源于紫胶。甲醇水溶液并未将样品中的紫胶色酸提取出来，而是得到了紫胶树脂中的直链脂肪酸及酯类化合物。后续使用混合溶液吡啶：水：0.1M 草酸（95:95:10）提取样品 SMSM-1、SMSM-3、SMSM-5、SMSM-6 中的色素，通过 UPLC-PDA-MS 检测出紫胶色酸 A-E 以及胭脂酮酸，说明在森姆塞姆石窟，使用紫胶制作颜料和金属箔的贴箔材料时同样未将色素成分单独提取出来。

表 3.7 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 SMSM-2、SMSM-4 中的成分信息

样品编号	保留时间 （min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
SMSM-2	15.7	氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	261.1137	261.1132	1.8
	13.9	氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	277.1089	277.1082	2.6
	5.9	氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	293.1037	293.1031	2.1
	3.7	虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295.1193	295.1187	1.9
	14.4	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303.2180	303.2177	1
	25.3	Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	521.3124	521.3120	0.8
	19.0	Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	551.3232	551.3226	1.2
	20.3	Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	579.3170	579.3175	-0.9
	22.4	Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	563.3216	563.3226	-1.7
	19.1	Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	581.3341	581.3331	1.6
	23.9	Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	549.3416	549.3433	-3.1
	22.9	Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	565.3434	565.3382	9.1

样品编号	保留时间 （min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
SMSM-4	15.8	氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	261.1136	261.1132	1.5
	13.7	氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	277.1085	277.1082	1.2
	2.6	氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	293.1037	293.1031	2.1
	14.6	紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	263.1294	263.1289	2.1
	10.9	壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	279.1243	279.1238	1.8
	2.6	虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295.1192	295.1187	1.5
	5.5	壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	281.1401	281.1395	2.3
	15.5	氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	301.2026	301.2021	1.7
	14.4	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303.2182	303.2177	1.5
	26.8	Ljal-(9,10-diOH-C14:1)	$C_{29}H_{44}O_7$	503.3027	503.3014	2.5
	29.0	Ljal-But	$C_{29}H_{46}O_6$	489.3230	489.3222	1.7
	26.4	Ljal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_7$	505.3166	505.3171	-1

样品编号	保留时间 （min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
SMSM-4	25.2	Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	521.3125	521.3120	0.9
	19.0	Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	551.3225	551.3226	0
	26.0	Ljal-(9,10-diOH-C14:1)	$C_{31}H_{46}O_7$	529.3154	529.3171	-3.3
	20.3	Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	579.3175	579.3183	1.5
	29.5	Ljal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_6$	515.3378	515.3364	-2.7
	27.5	Ljal-(9,10-diOH-C14:1)/ Jal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_7$	531.3327	531.3320	-1.3
	22.4	Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	563.3226	563.3223	-0.5
	19.1	Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	581.3331	581.3337	1
	30.6	Ljal-(16OH-C16)	$C_{31}H_{50}O_6$	517.3535	517.3532	-0.5
	28.6	Jal-(16OH-C16)/ Ljal-(9,10-diOH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	533.3484	533.3479	-0.9
	23.9	Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	549.3433	549.3435	0.4
	22.8	Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	565.3382	565.3383	0.2
	18.8	Lak-Al/Elak-Al	$C_{31}H_{52}O_9$	567.3539	567.3543	0.7

样品编号	保留时间 （min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
SMSM-4	30.4	Ljal-(16OH-C16:1)-But	$C_{45}H_{74}O_8$	741.5311	741.5285	-3.5
	28.7	Jal-Al-But	$C_{45}H_{76}O_{11}$	791.5315	791.5343	3.6
	27.7	Shel-Al-But	$C_{45}H_{76}O_{12}$	807.5264	807.5284	2.5
	23.4	Jal-Al-Jal	$C_{46}H_{68}O_{13}$	827.4587	827.4607	2.4
	22.4	Jal-Al-Shel	$C_{46}H_{68}O_{14}$	843.4536	843.4551	1.7
	26.7	Jal-Al-Al	$C_{62}H_{98}O_{16}$	1097.6782	1097.6774	-0.7
	25.2	Jal-Al-Al-Jal	$C_{62}H_{98}O_{17}$	1113.6731	1113.6734	0.3
	24.5	Jal-Al-Al-Shel	$C_{62}H_{98}O_{18}$	1129.6680	1129.6699	1.7
	23.9	Shel-Al-Al-Shel	$C_{62}H_{98}O_{19}$	1145.6630	1145.6668	3.3

表 3.8 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 SMSM-1、SMSM-3、SMSM-5、SMSM-6 中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物	分子式	[M-H]⁻测量值
SMSM-1	15.04	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	537
	15.11	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	496
	16.97	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	304
	20.32	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	330
SMSM-3	9.35, 11.27	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	314
	10.38	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	304
	7.84, 12.35	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	330
	5.61	虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	296
SMSM-5	15.03	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	537
	14.50, 15.11	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	496
	10.16	紫胶色酸 C	$C_{25}H_{17}NO_{13}$	539
	3.36, 18.23	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	314
	16.96	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	304
	20.33	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	330
	9.19	虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	296
SMSM-6	9.46	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	537
	9.47	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	496
	6.48, 9.39	紫胶色酸 C	$C_{16}H_{10}O_7$	539
	10.40	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	304
	7.91, 12.31	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	330
	5.66, 7.74	虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	296

3.4 基于解吸电喷雾电离质谱分析克孜尔171窟壁画的金属箔

3.4.1 分析思路

在现场调查中，观察到171窟正壁中部的拱券顶龛侧壁上残留了棕黑色金属箔。通过XRF光谱分析确认了金属箔的主要元素为Sn，即金属箔为锡箔，在部分锡箔的表面上覆盖了一层黄色物质，透过黄色物质的缝隙可以看到被覆盖的锡箔表面原本为银色。结合对侧壁锡箔的紫外照片分析，可以观察到在紫外灯下，侧壁上的锡箔分为数块长方形箔规律排列，其中有些锡箔上显示出较强的荧光，而有些锡箔上没有荧光，这两种锡箔交错排列。由此可以推断，当时工匠们可能是在锡箔上涂覆了一层黄色有机材料以模仿金箔的色泽，形成了所谓的“金箔”，并与未经特殊处理的锡箔交错排列。目前锡箔表面呈现出棕黑色是因为表面的黄色物质老化，而锡箔本身发生了氧化变黑的现象。在两块锡箔拼接之处，下层的锡箔表面的黄色物质得以较好地保存下来。

考虑到DESI-MS可以获取化合物的分布信息，因此主要采用DESI-MS分析锡箔表面黄色有机材料的具体种类。此外，DESI-MS无法获取化合物的二级质谱，采用LC-MS验证DESI-MS结果的可靠性。

3.4.2 样品简介

本研究选取了克孜尔171窟佛龛侧壁两块锡箔拼接之处的样品进行分析，样品编号、取样位置及样品特征见表 3.9。

表 3.9 克孜尔171窟金属箔样品列表

样品编号	洞窟	取样位置	样品特征	现场XRF结果
KZR-15	克孜尔171窟	佛龛侧壁	棕黑色箔	Sn、Ca

3.4.3 样品前处理及仪器测试条件

（1）样品前处理

包埋样品制备：在2×2厘米的模具中，采用TECHNOVIT 2000LC聚丙烯树脂对样品进行包埋处理。在紫外灯下固化后，样品包埋于树脂中，使用抛光机打磨出样品的剖面，并按照顺序使用1500、1800、2400、3200、4000、6000、8000

和 12000 目的砂纸逐步进行研磨，确保样品表面清晰可见。

DESI-MS 制备：无需前处理，只需将金属箔粘贴在 DESI 板。

UPLC-MS 样品前处理：取 0.1 毫克样品，加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液，在 80℃下超声处理 30 分钟，使用 14000 g 转速离心 5 分钟后，取 30 微升上清液待测。

（2）仪器及测试条件

①超景深显微镜（OM）

②扫描电镜-能谱仪（SEM-EDS）

③解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）

④超高效液相色谱-三重四极杆-飞行时间质谱联用仪（UPLC-Triple-TOF-MS）

具体测试条件见附录 3。

3.4.4 测试结果

（1）显微观察及元素分析

如图 3.30 所示，这四张显微照片显示样品 KZR-15 的表面呈现出灰黑色，而其背面以及第二层的表面呈现出黄色。此外，通过 SEM-EDS 再次确认这些金属箔为锡箔，并且观察到该样品有两层锡箔，再次证实了该样品取样位置是两块锡箔拼接之处。

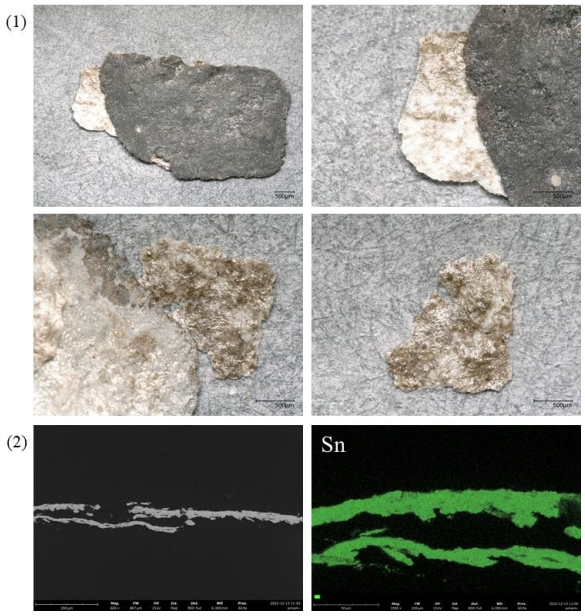
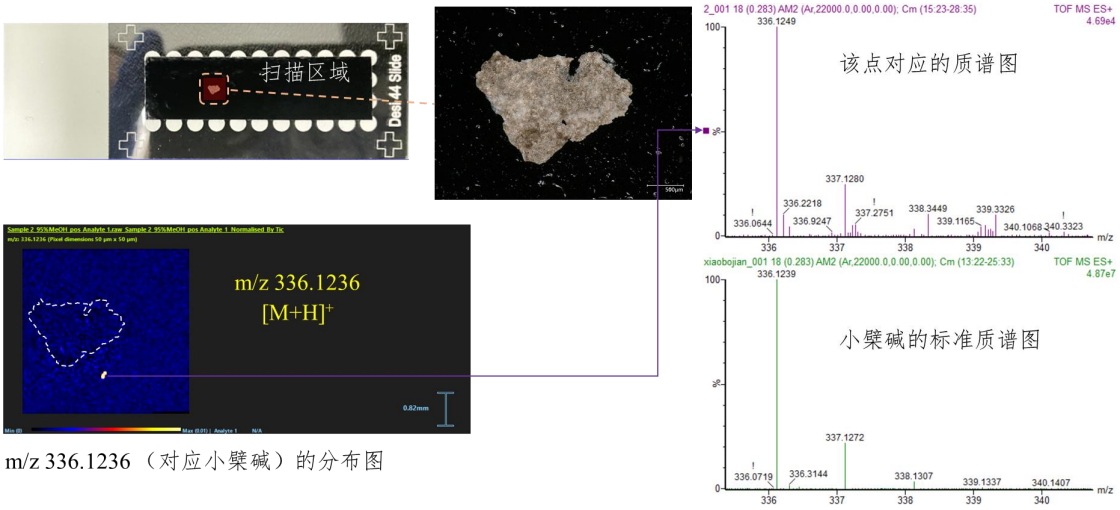


图 3.30 样品 KZR-15 的（1）显微照片，（2）BSE 图像和元素分布图

（2）DESI-MS 分析

通过 DESI-MS 成像技术对该样品表面的物质进行了分析。结果表明锡箔表面含有小檗碱，是黄色染料黄檗的主要成分，质谱结果见图 3.31。在分布图中，与小檗碱对应的质谱质量主要分布在右侧的小点上，该点的质谱图与小檗碱标准品一致。但是由于锡箔上小檗碱的含量极低，因此只检测到这个点含有小檗碱。为确保结果准确无误，通过 LC-MS 技术进一步确认。



m/z 336.1236（对应小檗碱）的分布图

图 3.31 克孜尔 171 窟壁画佛龛侧壁锡箔样品的显微照片、DESI-MS 成像图及质谱图

（3）LC-MS 分析

通过 UPLC-Triple-TOF-MS 进一步鉴定该样品表面的黄色有机着色剂是川黄檗。其质谱结果如表 3.10 所示。在该样品中检测出小檗碱，但是未检出药根碱等其他生物碱。这是首次在石窟寺壁画中发现植物染料黄檗作为锡箔仿金的材料。

表 3.10 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 KZR-15 中的成分信息

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	二级碎片离子
7.9	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1235	320, 292, 278

《天工开物》中提到：“红花子煎压出油，或以银箔贴扇面，用此油一刷，

火上照干，立成金色”[119]，即红花种子可榨油，该油可用于在银箔上刷涂一层，经火烤干燥后即可呈现出金色效果。在国外，麦加贴金（Mecca Gilding）是一种仿金工艺，其做法是在抛光的银箔或锡箔上涂刷一层黄色清漆，不仅能够模仿出金色表面，还能有效防止金属氧化。中世纪文献中有相关记载，表明当时人们通过在锡箔上涂抹清漆、黄色颜料或者将其浸泡于葡萄酒中来实现仿金[194]。例如，在西班牙国王厅的镀金装饰中发现，其使用的锡箔上覆盖了一层有机清漆，红外光谱分析推测这层物质可能是干性油[195]。在西班牙的一些陶瓷雕像和俄罗斯圣像画作品中也观察到了银箔上涂有清漆的现象[196, 197]。这些研究表明，仿金工艺历史悠久且广泛存在，但针对这些材料的具体成分和应用方式的研究仍显不足，未来需要更多的案例研究和材料分析。

3.5 小结

（1）在现场调查阶段，利用便携式显微镜、紫外灯、X 射线荧光光谱仪（XRF）及光纤荧光光谱仪（FORS）等设备，对克孜尔石窟 110 窟、69 窟、47 窟、80 窟、171 窟、库木吐喇 23 窟的壁画颜料进行了无损原位分析。调查结果显示，克孜尔石窟多个洞窟中广泛使用了紫胶，尤其在佛龛侧壁、菱形格、佛身光等装饰性部位，紫胶不仅作为颜料，还充当了金箔的贴箔材料。此外，还发现了紫胶与红色植物颜料的共用现象，以及黄色有机颜料覆盖在绿色矿物颜料上的情况。

（2）在对克孜尔石窟进行现场勘查时，发现克孜尔石窟多个洞窟的佛龛侧壁上有金属箔，通过手持式 X 射线荧光光谱（XRF）检测出金属箔为锡箔，而通过便携显微镜观察锡箔表面有一层黄色，推测使用了仿金技术，即在锡箔表面涂刷了一层材料，使得锡箔呈现出和金箔类似的金黄色调。由于 XRF 测试未发现黄色矿物颜料的呈色元素，这层黄色材料极有可能是有机物质，因此通过解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）成像技术对佛龛侧壁的锡箔样品的表面进行了分析。结果表明锡箔表面含有小檗碱，是黄色染料黄檗的主要成分，这是首次在石窟寺壁画中发现植物染料黄檗作为锡箔仿金的材料。

（3）在对克孜尔石窟壁画、森木塞姆石窟壁画中的样品进行显微观察和元

素分析时，发现多个样品颗粒感不明显，没有矿物颜料的呈色元素，因此推测这些样品为有机着色剂。通过液相色谱-质谱联用技术对这些壁画样品进行分析，在克孜尔石窟壁画、森木塞姆石窟壁画中检测到黄檗、紫胶、茜草、靛蓝等有机着色剂。其中黄檗的检测为首次在石窟寺壁画中发现，拓展了对古代壁画颜料使用的认知。通过质谱数据能够精准鉴定出有机颜料的具体种类，为壁画的修复与保护提供了科学依据。

4 新疆阿斯塔那墓葬出土文物中有机着色剂的分析研究

4.1 阿斯塔那墓葬出土文物中着色剂的研究现状

阿斯塔那墓葬位于吐鲁番盆地附近，是古代高昌王国官民的公共墓地。从1959年至1975年，对阿斯塔那墓葬群进行了13次抢救性发掘，出土了大量晋至唐代的彩绘泥塑、纺织品、文书、陶器、木器、金属器等文物。其中彩绘泥塑数以千计，这些彩塑在继承本地区优秀文化传统的基础上，融合了犍陀罗艺术、中原艺术等多种文化元素，形成了具有鲜明地域特色的雕塑艺术。

这些彩塑文物以唐代为主，少数为唐代以前的北凉时期，它们反映了唐代高昌国居民的文化思想、社会风貌以及日常生活和艺术风格等方面。这些题材和内容与同时期中原地区的俑塑类似，体现出当时高昌地区与中原地区在文化历史背景上的一致性。

近年来，国内学者对阿斯塔那墓葬出土彩塑的颜料进行了一些分析研究，郑会平[198]等人通过拉曼光谱和X射线荧光光谱分析阿斯塔那出土彩绘俑的颜料，分析出这批彩塑为泥胎，表面以硬石膏为底，并施以彩绘，使用了密陀僧、氯铜矿、雌黄、朱砂、铅丹、土红等无机颜料；司艺[20]等人分析阿斯塔那墓葬出土木质彩绘的颜料，检测到了铅丹、赤铁矿、氯铜矿等矿物颜料和藤黄、靛蓝等植物染料。然而，上述研究仅依赖于拉曼光谱技术，在检测某些有机成分时存在一定的局限性。拉曼光谱虽然对于无机颜料的识别具有较高的灵敏度和特异性，但对于有机着色剂的检测则相对复杂，其荧光背景较强，会干扰拉曼信号的准确获取。

4.2 基于液相色谱-质谱联用技术分析阿斯塔那墓葬出土彩绘俑的有机着色剂

4.2.1 分析思路

经过与新疆博物馆专家的沟通，主要选择了阿斯塔那60TAM336和72TAM187两个墓葬出土的彩绘俑残块作为研究对象。这些残块涵盖了阿斯塔那

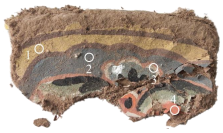
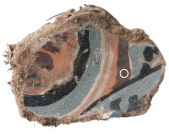
出土彩俑的所有颜色，即黄色、红色、白色、橙色、黑色、绿色、蓝色等。

考虑到这些样品中可能既包含矿物颜料，也包含有机着色剂，首先通过显微镜观察样品的基本情况，并对样品进行了包埋处理以便进行剖面观察。在分析样品中的颜料时，先通过 X 射线荧光光谱、扫描电镜-能谱以及拉曼光谱来确定无机颜料的种类，随后通过液相色谱-质谱联用技术分析有机着色剂的种类。

4.2.2　样品简介

本研究选取的样品为新疆阿斯塔那墓葬出土的彩绘文物样品，共计 16 件，分别来自编号 60TAM336 和 72TAM187 两个墓葬。其中样品 A1-A9 以及 A13-A16 为彩绘俑的残块，样品 A8 来自木俑、A16 来自草俑，其余则均来自陶俑。样品 A10-A12 取自编号 72ATM187 墓葬中出土的一尊完整的天王俑（见图 4.1）。该天王俑高约 82 厘米，身披彩绘铠甲与胸甲，并配有黑色条纹披风。20 世纪后期曾对此天王俑进行了修复和重绘，但没有留下详细的修复记录。因此，从天王俑上采集紫红、绿、黑、白四种颜色的微量样品进行进一步分析。样品详细信息如表 4.1 所示。

表 4.1 阿斯塔那墓葬出土彩绘样品列表

彩绘文物编号	墓葬编号	样品照片	样品编号	位置
A1	60TAM336		A1-1 黄色 A1-2 蓝色 A1-3 白色 A1-4 橙色	武士俑铠甲
A2	60TAM336		暗红	武士俑铠甲
A3	72TAM187		黄色	-
A4	72TAM187		A4-1 黄色 A4-2 黑色	男俑黄底黑斑纹足部

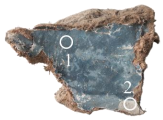
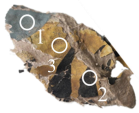
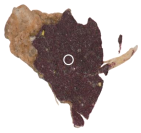
A5	72TAM187		橙色	-
A6	72TAM187		A6-1 蓝色 A6-2 白色	-
A7	60TAM336		A7-1 黄色 A7-2 黑色	-
A8	60TAM336		A8-1 蓝色 A8-2 黑色 A8-3 黄色	木俑
A9	60TAM336		A9-1 绿色 A9-2 红色 A9-3 蓝色 A9-4 白色 A9-5 橙色 A9-6 黄色	天王俑铠甲腹甲部
A10	72TAM187		A10-1 黑色 A10-2 白色	天王俑黑色颜料带
A11	72TAM187		A11-1 绿色 A11-2 紫红	天王俑臀甲
A12	72TAM187		暗红	天王俑腰背甲
A13	-		A13-1 黄色	-
A14	60TAM336		红色	武士俑胸甲
A15	72TAM187		红色	-
A16	-		紫色	草俑



图 4.1 天王俑的照片及取样位置

4.2.3 样品前处理及仪器测试条件

（1）样品前处理

包埋样品制备：在 2×2 厘米的模具中，采用 TECHNOVIT 2000LC 聚丙烯树脂对样品进行包埋处理。在紫外灯下固化后，样品包埋于树脂中，使用抛光机打磨出样品的剖面，并按照顺序使用 1500、1800、2400、3200、4000、6000、8000 和 12000 目的砂纸逐步进行研磨，确保样品表面清晰可见。

UPLC-MS 样品前处理：对于疑似含有昆虫染料的样品，取 0.1-0.2 毫克样品，加入 200 微升的混合溶剂（47.5%吡啶、47.5%水、5% 0.1M 草酸），在 80℃下超声处理 20 分钟，使用 14000 g 转速离心 5 分钟后，将上清液转移至 1.5 毫升的离心管中，在氮气流下吹 1 小时将溶剂吹干。随后，在离心管中加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液，再次以 14000 g 转速离心 5 分钟，最后取 30 微升上清液待测；对于疑似含有植物染料的样品，取 0.1-0.2 毫克样品，加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液，在 80℃下超声处理 30 分钟，使用 14000 g 转速离心 5 分钟后，取 30 微升上清液待测。

（2）仪器及测试条件

①超景深显微镜（OM）

②X 射线荧光光谱仪（XRF）

③扫描电镜-能谱仪（SEM-EDS）

④显微拉曼光谱

⑤超高效液相色谱-三重四极杆-飞行时间质谱联用仪（UPLC-Triple-TOF-MS）

具体测试条件见附录 3。

4.2.4 测试结果

（1）显微观察、元素分析和 Raman 分析

首先，通过拉曼光谱、X 射线荧光光谱仪、扫描电镜-能谱仪对每个彩绘样品的颜料成分进行了分析。如图 4.2（1）所示，样品 A1-1、A3 和 A4-1 中的黄色颜料显示出一致的拉曼光谱特征，在波数 150、196、288、306、350 和 375 cm^{-1} 处有明显的特征峰，这些特征峰与雌黄（As_2S_3）的标准谱图中的特征峰基本吻合[199]。XRF 测试结果（表 4.2）表明 As 是这三个颜料样品的主要显色元素，进一步确认了其黄色颜料为雌黄。

如图 4.2（2）所示，样品 A9-1 中的绿色颜料在 120、360、514、824、911 和 973 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与氯铜矿（$Cu_2(OH)_3Cl$）的标准谱图吻合[200]，XRF 测试结果显示该样品含有一定含量的 Cu、Cl，进一步验证了上述结论。

如图 4.2（3）所示，样品 A4-2、A7-2、A8-2、A10-1 中的黑色颜料显示出一致的拉曼光谱特征，在波数 1357 和 1577 cm^{-1}处出现明显的特征峰，与炭黑的标准谱图一致。其中，1357 cm^{-1}的峰来源于碳原子晶格缺陷，1577 cm^{-1}来源于碳原子 sp^2 杂化的面内拉伸振动。考虑到使用 532 nm 激光光源，样品在 960 cm^{-1} 位置上未观察到特征峰，推测黑色颜料应该由炭黑或植物源的藤黑制成，而不是骨黑[201]。

如图 4.2（4）所示，样品 A1-3、A6-2、A10-1 中的白色颜料都在 1012 和 1125 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与石膏（$CaSO_4$）的标准谱图一致[202]。

如图 4.2（5）所示，样品 A1-4、A5、A9-5 中的橙色颜料显示出一致的拉曼光谱特征，在波数 123、224、313、386、472 和 536 cm^{-1}处有明显的特征峰，这

些特征峰与铅丹（Pb_3O_4）的标准谱图中的特征峰基本吻合[203]。其中，536 cm^{-1}处的特征峰归因于 Pb-O 键的拉伸[204]。此外，XRF 测试结果表明这三个样品中含有含量非常高的 Pb，从而进一步确认了其橙色颜料为铅丹。

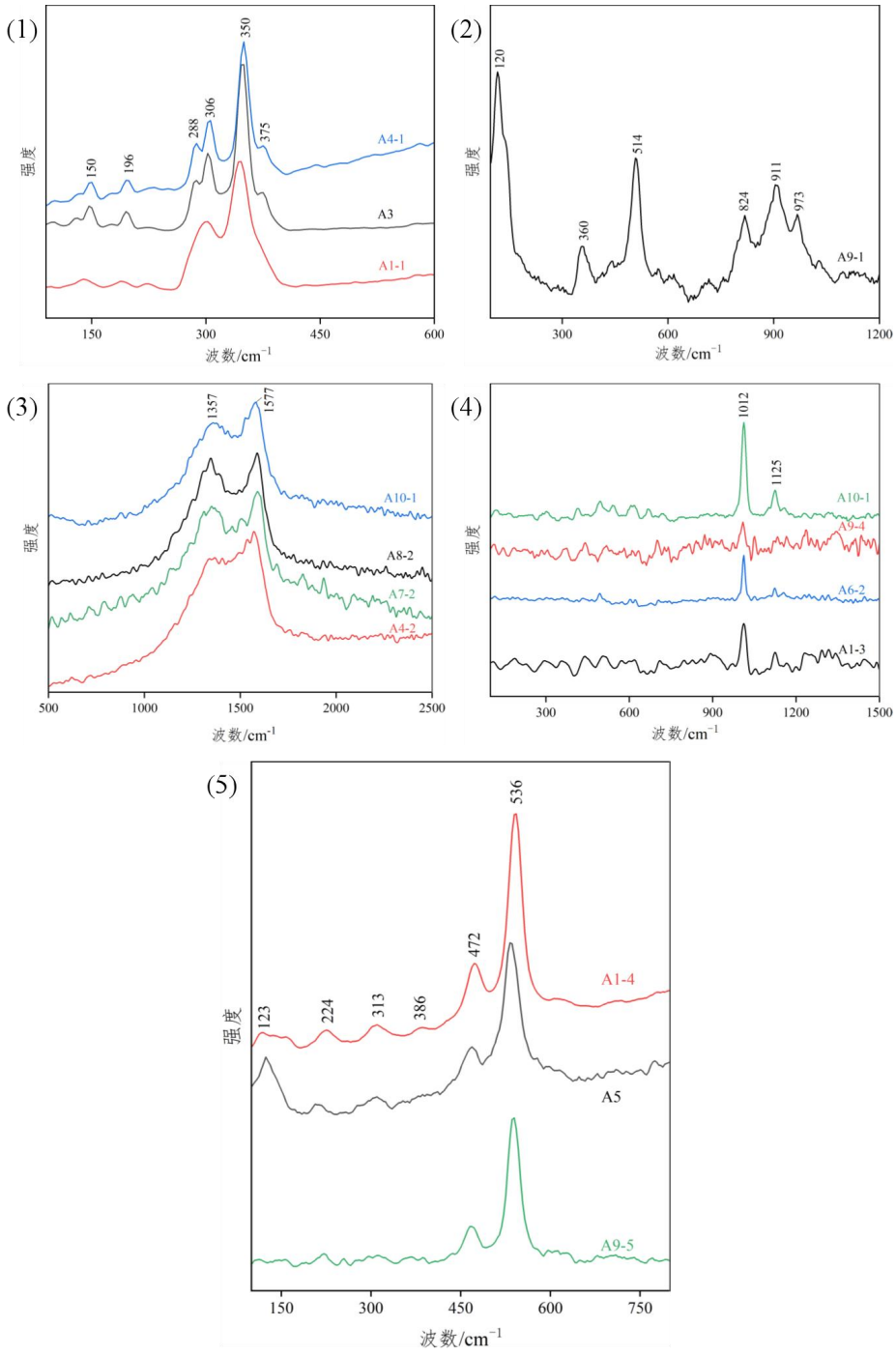


图 4.2 （1）样品 A1-1、A3、A4-1 中的黄色颜料（雌黄）、（2）样品 A9-1 中的绿色颜料（氯铜矿）、（3）样品 A4-2、A7-2、A8-2、A10-1 的黑色颜料（炭黑）、（4）样品 A1-3、A6-2、A10-1 的白色颜料（石膏）、（5）样品 A1-4、A5、A9-5 的橙色颜料（铅丹）拉曼光谱图

表 4.2 阿斯塔那墓葬出土彩绘样品的 XRF 测试结果

样品编号	元素													
	钙	硫	铅	铁	砷	硅	汞	钡	钾	铜	氯	钛	锌	其他
A1-1	58.6	24.1		6.6	4.7	3.2		1.4	1.0					0.4
A1-2	55.4		17.0	9.5		10.6		2.5	2.3					2.7
A1-4	6.7		82.7	1.6		7.4			1.1					0.5
A2	30.8		18.9	34.1		10.1		1.6	1.1					3.3
A3	55.8	24.1		3.8	8.0	4.7		1.3	1.1					1.2
A4-1	41.8	24.6		6.8	13.1	9.5		2.0	1.6					0.7
A5	25.7		53.2	9.8		5.8			2.4					3.1
A6-1	71.0	23.5		2.3				0.8	0.8					1.5
A7-1	22.6	8.7		36.6		23.6			5.3					3.2
A8-1	4.7		79.9	1.6		2.5		0.8	0.7	8.3				1.4
A8-3	27.4		60.4	1.6		6.9			0.8					2.9
A9-1	7.3		37.1	1.1		3.2	1.2	0.4	1.8	35.3	12.4			0.1
A9-2	39.5		30.9	5.4		12.4	6.4	1.5	2.2					1.7
A9-3	43.7		44.8	3.5		3.6			1.3					3.2
A9-5	14.6		66.8	3.0		6.7	4.0	1.3	2.4					1.2
A9-6	62.2	25.1		4.5		5.6		0.9	0.8					0.9
A11-1	10.3	9.4		21.8		8.1		35.2	2.5			5.7	5.4	1.4
A11-2	8.0	11.0		17.5		4.9		41.6	1.4			7.1	7.2	1.4
A12	13.7	9.2		16.6		8.3		33.4	2.5			9.4	3.9	3.0
A13-1	55.5	18.4	1.2	16.2		4.4			2.2			1.0		1.1

阿斯塔那墓葬出土彩绘俑也出现了古代匠人使用的无机颜料叠涂的技法。如图 4.3 所示，样品 A2 的表面及剖面显微照片显示了明显的红色和橙色两层颜料层。基于 EDS 元素分布图，上层丰度最高的元素为 Fe，下层丰度最高的元素为

Pb。红色颜料在波数 214、281 和 627cm^{-1}处出现明显的拉曼特征峰，与赭石（Fe_2O_3）的标准谱图一致[203]，而下层的橙色颜料的拉曼光谱特征与铅丹一致，说明赭石涂覆在铅丹上。此外，样品 A9-2 也有明显的红色和橙色两层颜料层，根据 EDS 元素分布图，上层丰度最高的元素为 Hg，下层丰度最高的元素为 Pb。红色颜料在波数 247、280 和 339 cm^{-1}处出现明显的拉曼特征峰，与朱砂（HgS）的标准谱图一致[205]，而下层的橙色颜料的拉曼光谱特征再次证实其为铅丹，说明朱砂也被叠涂在铅丹之上。这种将赭石或朱砂叠涂在铅丹上的技法，证明了当时古高昌王国的工匠已经掌握了熟练运用多种颜料以实现所需色彩的技术。

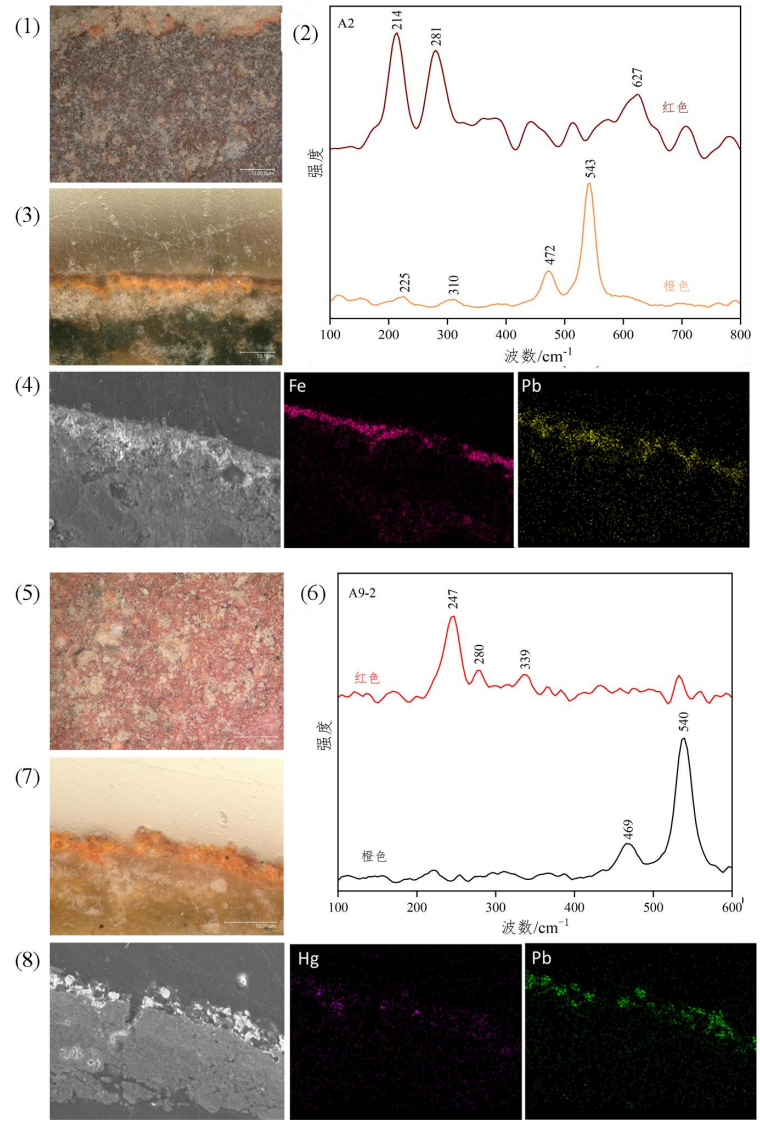


图 4.3 样品 A2 的（1）显微照片、（2）拉曼光谱图、（3）剖面的剖面显微照片、（4）BSE 图像和元素分布图；样品 A9-2 的（5）显微照片、（6）拉曼光谱图、（7）剖面的剖面显微照片、（8）BSE 图像和元素分布图

如图 4.4 所示，样品 A1-2、A6-1、A8-1 和 A9-3 呈现出四种不同深浅的蓝色色调。其中，通过显微镜可以观察到样品 A1-2 有两种不同的蓝色颗粒，一种有明显颗粒感的亮蓝色矿物颜料，另一种呈现淡蓝色，没有矿物颜料的颗粒感。淡蓝色物质在 540、592、1144、1244、1360、1580、1625 和 1697 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与靛蓝（$C_{16}H_{10}N_2O_2$）的拉曼谱图一致[192]，并且 XRF 测试结果表明 A1-2 没有 Cu 显色元素。亮蓝色颗粒在 247、536、1090、1643 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与青金石（$(Na, Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, Cl, S)_2$）的拉曼谱图一致[193]。进一步使用 SEM-EDS 分析了这一混合蓝色颜料，以确定其元素组成。结果显示，颜料层中含有 Si 和 Al 元素。综上所述，样品 A1-2 的蓝色色调是由青金石和靛蓝混合调制而成。此外，样品 A6-1 和 A9-3 显示出与样品 A1-2 中一致的拉曼光谱特征，均为靛蓝。

而样品 A8-1 在 240、393、757、825、927、1093、1418 和 1576 cm^{-1}处有明显的拉曼特征峰，与蓝铜矿（$Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$）的拉曼谱图一致[206]。XRF 测试结果表明该样品中含有一定含量的 Cu，从而进一步确认了其蓝色颜料为蓝铜矿。

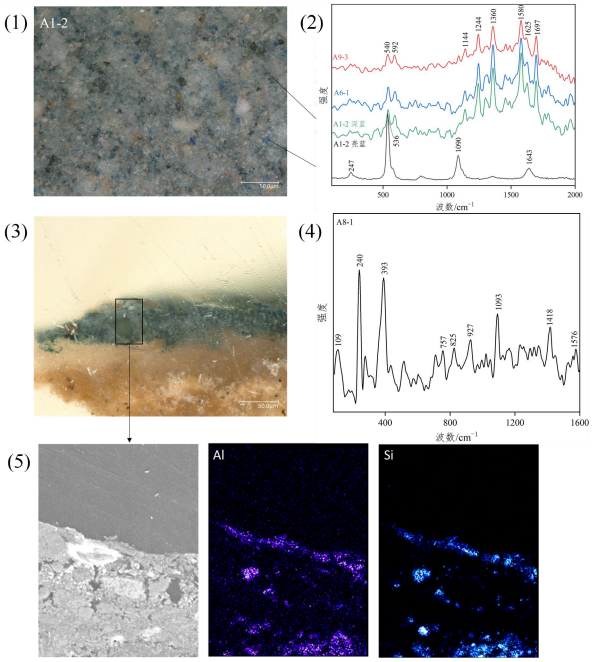


图 4.4 样品 A1-2 的（1）显微照片、（3）剖面显微照片、（5）BSE 图像和元素分布图；（4）样品 A1-2、A6-1、A9-3 的拉曼光谱图，（5）样品 A8-1 的拉曼光谱图

样品 A11、A12 都来自一件完整的天王俑。如图 4.5 所示，通过显微镜观察发现，样品 A11-1 主要由绿色颗粒组成，但也包含一些蓝色、黄色和白色颗粒，

分别用拉曼光谱分析了这些不同颜色的颜料颗粒。其中，绿色颗粒在 675、1078、1384 和 1503 cm^{-1}处有明显的特征峰，与 1939 年合成的酞菁绿（$C_{32}H_3Cl_{15}CuN_8$）的拉曼谱图一致[36]。蓝色颗粒在 585、675、1137、1330、1444 和 1515 cm^{-1}处有明显的特征峰，与 1935 年合成的酞菁蓝的拉曼谱图一致[207]。白色颗粒在 139 cm^{-1}处有明显的特征峰，且 XRF 测试结果显示样品中含有高含量的 Zn 和 Ba，这表明白色颗粒可能是锌钡白（$ZnO·BaSO_4$）。

此外，通过显微镜观察发现，样品 A11-1 主要由红色颗粒组成，但也包含一些黄色颗粒。样品 A11-1 和 A11-2 中的黄色颗粒在 740、1134、1188、1238、1301、1333、1384、1495、1611 和 1665 cm^{-1}处有明显的特征峰，与颜料数据库对比后发现，这些特征峰与黄色偶氮合成颜料耐晒黄（PY3）的拉曼特征基本相似，其中强度最高的位于 1134 cm^{-1}处的特征峰归因于 C-N 的对称拉伸振动。而 A11-2 和 A12 中的红色颗粒在 481、966、1160、1242、1285、1364、1424、1489 和 1612 cm^{-1}处有明显的特征峰，与颜料数据库对比后发现，这些特征峰与红色萘酚 AS 合成颜料颜料红 17（PR17）的拉曼特征基本相似，其中 1364 cm^{-1}处的特征峰与萘环有关。然而，由于许多合成颜料具有相似的化学结构，仅凭拉曼光谱难以区分具体种类。例如，PR8、PR17 和 PR22 的拉曼光谱仅显示出细微的差异，因为它们只在一个官能团上存在差异[208]。因此，必须通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 进一步分析以明确有机合成颜料的种类。

另外，在使用 532 nm 激发光源时，未能获取到黄色样品 A7-1 的拉曼谱图。然而，XRF 测试结果显示样品 A7-1 的主要元素组成为 Fe、Si 和 Ca，推测可能使用了黄赭（α-FeOOH）等含铁的颜料。此外，对于样品 A8-3、A9-6、A13-1、A14、A15、A16，既未检测到矿物颜料的显色元素，也未获得可辨别的拉曼光谱图，因此这些样品极有可能是有机颜料。

综上所述，通过前期使用显微镜、拉曼光谱、XRF、SEM-EDS 等技术，筛选出疑似有机着色剂的样品：A8-3、A9-6、A13-1、A14、A15、A16、A11、A12，并通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 对这些样品进行后续分析。

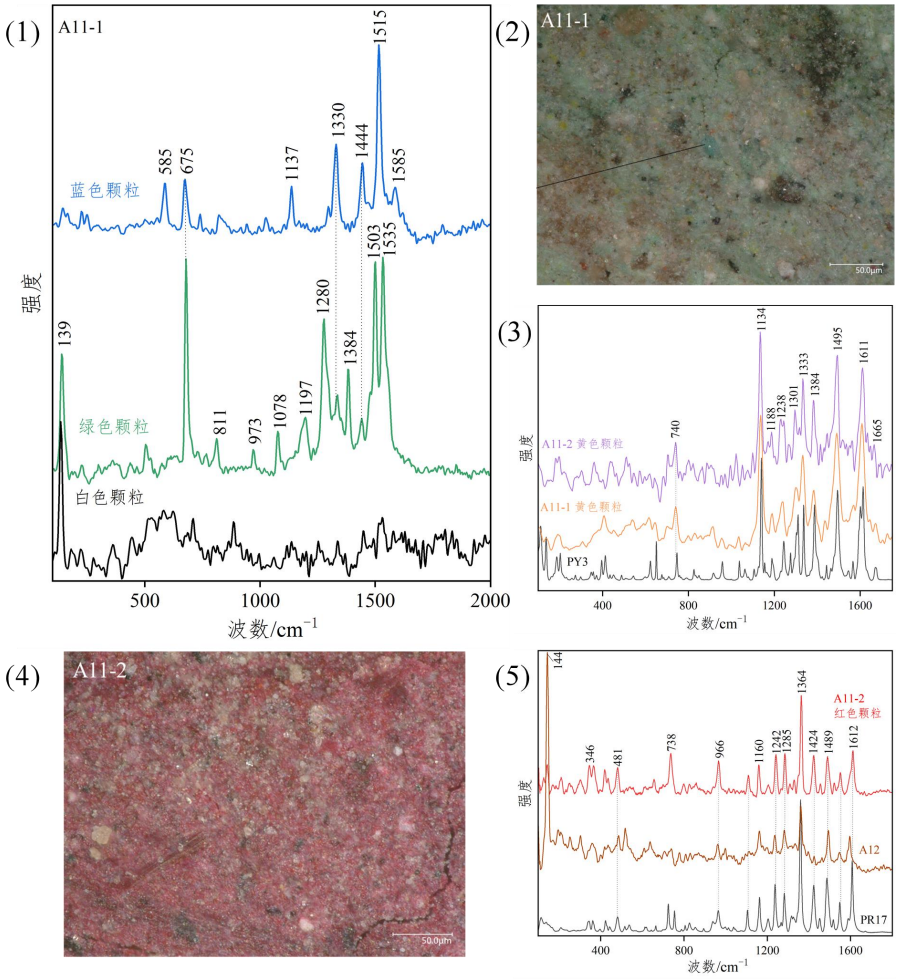


图 4.5（1）样品 A11-1 中的白色颗粒、绿色颗粒、蓝色颗粒的拉曼谱图；（2）样品 A11-1 的显微照片；（3）样品 A11-1、A11-2 中的黄色颗粒及合成颜料 PY3 的拉曼谱图；（4）A11-2 的显微照片；（5）A11-2、A12 中的红色颗粒及合成颜料 PR17 的拉曼光谱图

（2）LC-MS 分析

表 4.3 列出了通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 在样品 A11 中检测到的有机着色剂所含化合物的信息。由于样品 A12 与 A11 的红色颜料一致，并且 A11-1 中的酞菁蓝与酞菁绿已经通过拉曼光谱被准确识别，因此选择 A11-1 进行质谱分析。样品 A11-2 中的黄色颜料和红色颜料的拉曼特征分别与合成颜料 PR17 和 PY3 相似，因此在处理数据时，着重将 20 世纪至 21 世纪间常用的合成颜料作为检测目标，最终在该样品中检测到了以下有机化合物：PR8/14 ([M-H]$^-$=m/z 459.0866)、PR12/17 ([M-H]$^-$=m/z 439.1412)、PR4 ([M-H]$^-$=m/z 326.0338)、PR19 ([M-H]$^-$=m/z 455.1361)、PR22 ([M-H]$^-$=m/z425.1255)、PY1 ([M-H]$^-$-=m/z339.1099) 和 PY3

([M-H]$^-$=m/z393.0163)，这表明样品 A11-2 中的红色颜料和黄色颜料都是由多种有机合成颜料混合而成的。

考虑到不同有机化合物的相对丰度，PR8/14、PR12/17 和 PR4 相对于 PR19 和 PR22 丰度更高，结合拉曼数据，推测 PR8 和 PR17 是该混合红色颗粒的主要成分。对于黄色颗粒，虽然在样品 A11-1 和 A11-2 的拉曼光谱中没有观察到 PY1 的拉曼特征峰，但是通过质谱检测到的 PY1 的丰度相当高，表明 PY1 和 PY3 共同构成了这些黄色颗粒。

对于黄色样品 A8-3、A9-6、A13-1，其质谱结果如表 4.4 所示。在正离子模式下，在样品 A8-3 中检测到了 11 种化合物：黄柏碱/木兰花碱（$C_{20}H_{24}NO_4^+$）、莲心季铵碱/oblongine（$C_{19}H_{24}NO_3^+$）、小檗碱（$C_{20}H_{18}NO4^+$）、forbesione（$C_{28}H_{32}O_6$）、羟基新藤黄酸（$C_{38}H_{46}O_{10}$）、藤黄酸 B/异藤黄酸 B（$C_{33}H_{36}O_8$）、羟基藤黄酸（$C_{38}H_{44}O_9$）、新藤黄酸（$C_{38}H_{46}O_9$）、gambogenic acid/isogambogenic acid（$C_{38}H_{46}O_8$）、藤黄素/异藤黄素（$C_{38}H_{46}O_7$）、藤黄酸/异藤黄酸（$C_{38}H_{44}O_8$）。其中，黄柏碱与木兰花碱、莲心季铵碱与 oblongine、藤黄酸 B 与异藤黄酸 B、gambogenic acid 与 isogambogenic acid、藤黄素与异藤黄素、藤黄酸与异藤黄酸都是同分异构体，由于其相对分子质量相同，难以通过 UPLC-MS 进行区分。

此外，在样品 A9-6 中也检测到了除黄柏碱/木兰花碱之外的其余化合物，在样品 A13-1 中则检测到了黄柏碱/木兰花碱、莲心季铵碱/oblongine、小檗碱以及藤黄酸 B/异藤黄酸 B 四种化合物。这些样品的化合物的提取离子流色谱图（EIC）见图 4.6，由于样品的色谱质谱条件相同，因此在不同样品中检测到的相同化合物的保留时间也是一致的。

同前文所述，黄柏碱/木兰花碱、莲心季铵碱/oblongine、小檗碱来自黄色植物着色剂川黄檗，而 forbesione、羟基新藤黄酸、藤黄酸 B/异藤黄酸 B、羟基藤黄酸、新藤黄酸、gambogenic acid/isogambogenic acid、藤黄素/异藤黄素和藤黄酸/异藤黄酸来自黄色植物着色剂藤黄，即这三个黄色样品的色调是由川黄檗和藤黄混合调制的。

表 4.3 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A11-2 中的成分信息

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度	二级碎片离子
17.9	颜料红 8、14 PR8/14	$C_{24}H_{17}ClN_4O_4$	459.0870	459.0866	1	118585	441, 431, 321, 288, 257, 168, 137
18.0	颜料红 12、17 PR12/17	$C_{25}H_{20}N_4O_4$	439.1415	439.1412	0.7	265748	392, 302, 274, 231, 106
17.7	颜料红 19 PR19	$C_{25}H_{20}N_4O_5$	455.1362	455.1361	0.3	20525	408, 366, 275, 232, 122
17.6	颜料红 22 PR22	$C_{24}H_{18}N_4O_4$	425.1257	425.1255	0.5	7778	378, 348, 288, 260, 231, 216, 136, 106
16.6	颜料红 4（银朱 R）PR4	$C_{16}H_{10}ClN_3O_3$	326.0339	326.0338	0.2	233457	298, 172, 160
16.1	颜料黄 1 PY1	$C_{17}H_{16}N_4O_4$	339.1100	339.1099	0.2	127093	151
16.9	颜料黄 3 PY3	$C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_4$	393.0162	393.0163	-0.1	130347	171

表 4.4 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A8-3、A9-6、A13-1 中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）
	7.5, 7.8	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1704	342.1700	1.2
	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1762	314.1751	3.5
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1240	336.1230	3.0
	23.8	forbesione	$C_{28}H_{32}O_6$	465.2285	465.2272	2.8
	24.2	羟基新藤黄酸	$C_{38}H_{46}O_{10}$	663.3171	663.3164	1.1
	25.3, 25.4	藤黄酸 B/异藤黄酸 B	$C_{33}H_{36}O_8$	561.2489	561.2483	1.1
A8-3	25.8	羟基藤黄酸	$C_{38}H_{44}O_9$	645.3064	645.3058	0.9
	26.2	新藤黄酸	$C_{38}H_{46}O_9$	647.3215	647.3215	0
	26.2, 26.5	gambogenic acid/isogambogenic acid	$C_{38}H_{46}O_8$	631.3267	631.3266	0.2
	27.0, 27.1	藤黄素/异藤黄素	$C_{38}H_{46}O_7$	615.3322	615.3316	1.0
	27.2, 27.3	藤黄酸/异藤黄酸	$C_{38}H_{44}O_8$	629.3116	629.3109	1.0
	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1760	342.1700	2.9
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1244	314.1751	4.2
	23.8	forbesione	$C_{28}H_{32}O_6$	465.2283	465.2272	2.4
	24.2	羟基新藤黄酸	$C_{38}H_{46}O_{10}$	663.3172	663.3164	1.2
	25.3, 25.4	藤黄酸 B/异藤黄酸 B	$C_{33}H_{36}O_8$	561.2484	561.2483	0.2
A9-6	25.8	羟基藤黄酸	$C_{38}H_{44}O_9$	645.3064	645.3058	0.9
	26.2	新藤黄酸	$C_{38}H_{46}O_9$	647.3217	647.3215	0.3
	26.2, 26.5	gambogenic acid/isogambogenic acid	$C_{38}H_{46}O_8$	631.3263	631.3266	-0.5
	27.0, 27.1	藤黄素/异藤黄素	$C_{38}H_{46}O_7$	615.3319	615.3316	0.5

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）
A9-6	27.2, 27.3	藤黄酸/异藤黄酸	$C_{38}H_{44}O_8$	629.3113	629.3109	0.6
	7.5, 7.8	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1710	342.1700	2.9
A13-	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1746	314.1751	-1.6
1	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1239	336.1230	2.7
	25.3, 25.4	藤黄酸 B/异藤黄酸 B	$C_{33}H_{36}O_8$	561.2494	561.2483	2.0

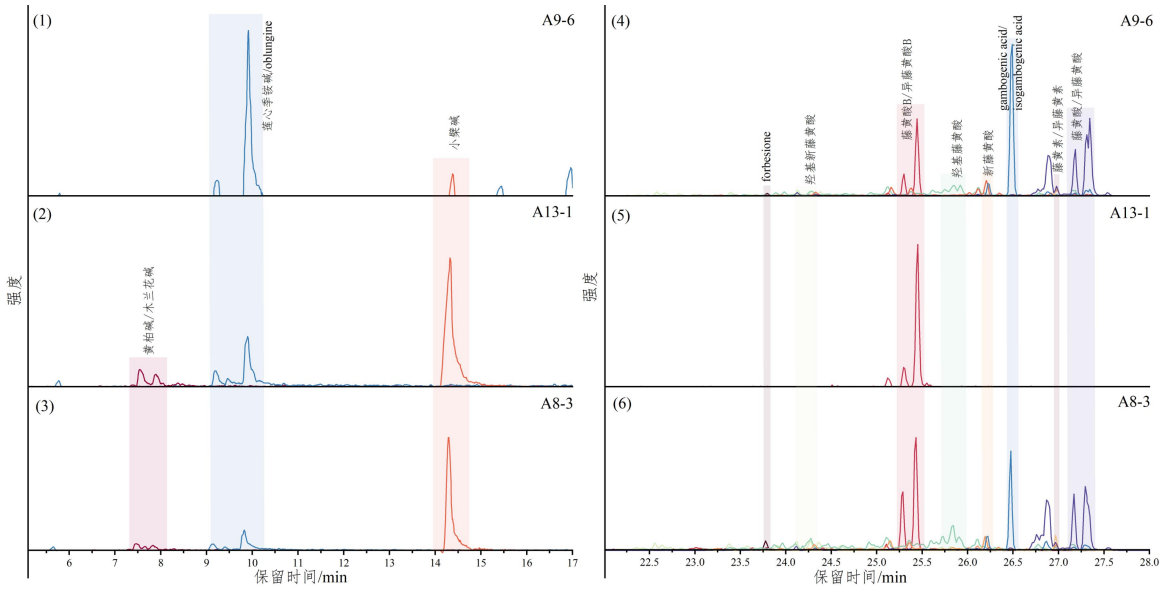


图 4.6 样品 A8-3、A9-6、A13-1 中检测到的化合物的提取离子流色谱图

对于红色颜料 A14 和 A15，其质谱结果如表 4.6 和表 4.5 所示，通过质谱检测到了紫胶色酸及树脂所含的化合物，表明 A14 和 A15 两个样品中的红色颜料均来源于虫胶。根据表 4.6 的数据，甲醇水溶液并未将样品中的紫胶色酸提取出来，而是得到了紫胶树脂中的直链脂肪酸及酯类化合物，如紫胶酮酸($[M-H]^-$=m/z 303.2177)、虫胶酸($[M-H]^-$=m/z 295.1187)、壳脑醛酸($[M-H]^-$=m/z 279.1238)等。通过表 4.5 可知，样品中的色酸成分（紫胶色酸 A-E、胭脂酮酸）是通过混合溶液吡啶：水：0.1M 草酸（95:95:10）提取出来的。

表 4.5 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A14、A15 中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
A14	11.4	壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	279.1238	279.1238	0.1
	9.2	氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	293.1032	293.1031	0.4
	5.8	虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295.1191	295.1187	1.2
	14.4	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303.2180	303.2177	0.8
	23.8	Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	549.3431	549.3433	-0.3
	19.0	Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	551.3222	551.3226	-0.6
	20.6	Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	565.3378	565.3382	-0.7
	19.0	Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	581.3332	581.3331	0.1
A15	20.5	氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	261.1144	261.1132	4.5
	14.5	紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	263.1297	263.1289	3.2
	14.3	氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	277.1089	277.1082	2.7
	11.4	壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_5$	279.1247	279.1238	3.3
	6.1	壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	281.1402	281.1395	2.5

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
A15	9.2	氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	293.1038	293.1031	2.4
	5.8	虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	295.1196	295.1187	3
	19.1	氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	301.2027	301.2021	2.2
	14.4	紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	303.2188	303.2177	3.6
	26.4	Ljal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_7$	505.3173	505.3171	0.4
	29.4	Ljal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_6$	515.3383	515.3378	0.9
	30.5	Ljal-(16OH-C16)	$C_{31}H_{50}O_6$	517.3538	517.3535	0.7
	25.2	Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	521.3124	521.3120	0.8
	28.5	Jal-(16OH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	533.3489	533.3484	1
	26.1	Ljal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_8$	547.3283	547.3276	1.2
	23.9	Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	549.3438	549.3433	1
	19.0	Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	551.3229	551.3226	0.6
	22.4	Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	563.3230	563.3226	0.8
	22.9	Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	565.3386	565.3382	0.6

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
A15	22.9	Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	565.3386	565.3382	0.6
	19.1	Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	581.3338	581.3331	1.2
	26.6	Jal-Al-Al-Jal	$C_{62}H_{98}O_{17}$	1113.6756	1113.6731	2.3

表 4.6 通过 UPLC-PDA-MS 检测到样品 A14、15 中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$测量值	二级碎片离子
A14	9.5	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	537	518, 492, 448, 389, 339, 281, 232, 173
	9.6	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	496	477, 451, 432, 378, 309, 235, 205
	6.5, 9.5	紫胶色酸 C	$C_{25}H_{17}NO_{13}$	539	520, 494, 490, 402, 279, 171
	9.3, 11.3	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	314	295, 269, 256, 218, 196, 171, 139
	6.5, 9.5	紫胶色酸 E	$C_{24}H_{17}NO_{11}$	495	476, 450, 432, 346, 318, 263, 171
	7.9	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	330	311, 283, 256, 223, 191, 143, 97
A15	9.5	紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	537	518, 492, 468, 393, 368, 303, 251, 189
	9.6	紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	496	477, 451, 407, 375, 328, 216, 154
	9.3, 11.3	紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	314	311, 295, 269, 241, 214, 185, 111
	7.9, 12.3	胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	330	314, 311, 293, 291, 261, 229, 211, 197, 171, 139, 99

样品 A16 是出土于阿斯塔那墓葬的一件褐紫色草俑样品，该样品的质谱结果如表 4.7 所示。在负离子模式下，在样品 A16 中检测到了 6 种化合物：紫草素（$C_{16}H_{16}O_5$）、去氧紫草素（$C_{16}H_{16}O_4$）、β-羟基异戊酰紫草素（$C_{21}H_{24}O_7$）、紫草烷（$C_{16}H_{18}O_4$）、trihydroxynaphthoquinone（$C_{38}H_{46}O_9$）和 tetrahydroxyxanthone/benzochromenone（$C_{13}H_8O_6$），结果表明该样品是紫草俑。

表 4.7 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 A16 中的成分信息

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）
10.9	紫草素	$C_{16}H_{16}O_5$	287.0920	287.0925	-1.9
27.5	去氧紫草素	$C_{16}H_{16}O_4$	271.0963	271.0976	-4.9
26.8	β-羟基异戊酰基紫草素	$C_{21}H_{24}O_7$	387.1433	387.1449	-4.2
15.1	紫草烷	$C_{16}H_{18}O_4$	273.1128	273.1132	-1.6
27.5	trihydroxynaphthoquinone	$C_{10}H_6O_5$	205.0144	205.0143	0.7
12.8	tetrahydroxyxanthone/ benzochromenone	$C_{13}H_8O_6$	259.0247	259.0248	-0.4

4.3 基于解吸电喷雾电离质谱分析阿斯塔那墓葬出土纺织品的有机着色剂

4.3.1 分析思路

经过与新疆博物馆专家的沟通，主要选择了阿斯塔那 72TAM227、73TAM191、72TAM228、72TAM189、73TAM222 五个墓葬出土的纺织品作为研究对象。这些纺织品涵盖了黄色、红色、棕色、蓝色等。

考虑到 DESI-MS 可以获取纺织品中着色剂所含化合物的空间分布信息，并实现无损分析，因此主要采用 DESI-MS 分析纺织品表面有机着色剂的具体种类。此外，DESI-MS 无法获取化合物的二级质谱，采用 LC-MS 验证 DESI-MS 结果

的可靠性。

4.3.2 样品简介

本研究选取的样品为新疆阿斯塔那墓葬出土的纺织品残片，共计 9 件。得益于该地区独特的地理和气候条件，许多有机质文物，尤其是纺织品得以完好无损地保存下来，其色泽仍然鲜艳如初。样品信息如表 4.8 所示。

表 4.8 阿斯塔那墓葬出土纺织品样品列表

墓葬编号	样品编号	颜色
72TAM227	A1	黄色
73TAM191	A2	棕色
72TAM228	A3	黄色
72TAM189	A4	黄色
73TAM222	A5	棕色
73TAM191	A6	红色
72TAM227	A7	红色、黄色
73TAM191	A8	蓝色
73TAM227	A9	红色、黄色

4.3.3 仪器测试条件

①超景深显微镜（OM）

②解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）

③超快速液相色谱-二极管阵列检测器-质谱联用技术（UFLC-PDA-MS）

具体测试条件见附录 3。

4.3.4 样品数据采集

样品需固定在 DESI 板上，传统的方法是使用双面胶将样品直接粘贴在 DESI 板上。由于出土纺织品属于珍贵文物，为了避免粘贴后无法回收而导致文物损坏，设计了一种特殊的固定方式，如图 4.7 所示。在盖玻片上开凿了 10 个 3×3mm 的正方形孔，将样品放置在 DESI 板上，然后用盖玻片覆盖样品，并通过胶带将

DESI 操作台与盖玻片固定。这种方法既能确保纺织品安全地固定在 DESI 板上，又能保证喷雾可以有效地将纺织品中的染料分子离子化。在采集中，以 100 um 像素大小获取选定区域的图像，扫描速度为 200 um/s。

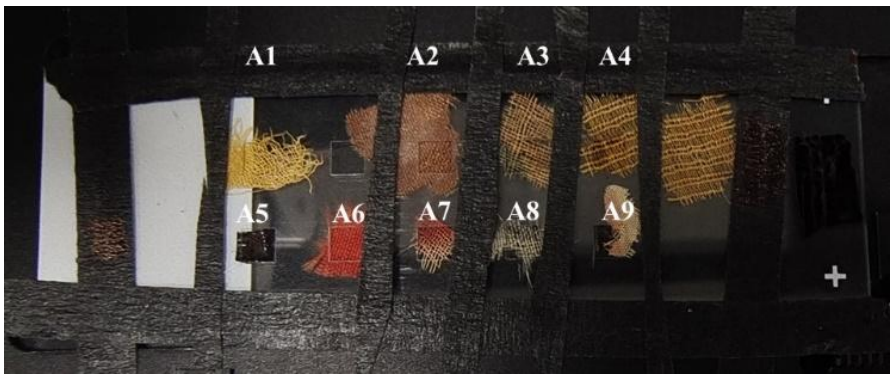


图 4.7 固定在 DESI 板的纺织品样品

使用 HDI maging1.7 软件进行质谱成像数据处理。9 件纺织品在正、负离子模式下的 MSI 扫描数据经过软件处理，将古代中国常见的有机染料的化合物作为目标化合物，筛选出分子离子信号强度高的化合物。

4.3.5 测试结果

（1）纺织品的显微观察

如图 4.8 所示，所有样品均为平纹编织，但结构的紧密程度和边缘的整齐度有所不同。大部分样品显示出不同程度的磨损和老化迹象，纤维断裂较为普遍。样品 A2、A5、A6、A9 的纤维排列较为紧密，结构较为稳定；而其他样品如 A1、A3、A4、A7 和 A8 的纤维排列较为松散，边缘不整齐。

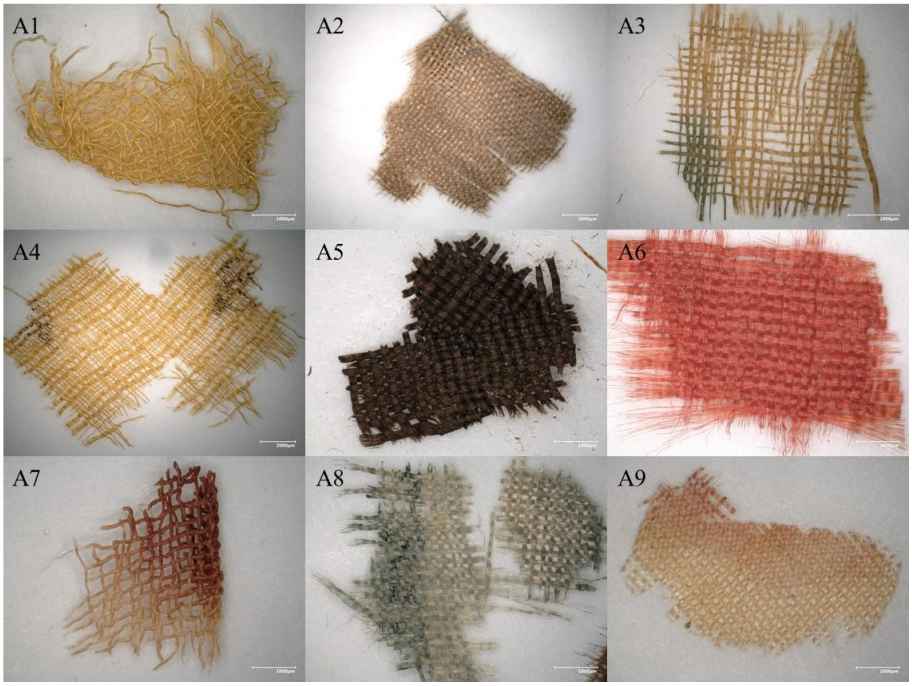


图 4.8 纺织品残片的显微照片

（2）黄色样品的 DESI-MS 分析

样品 A1、A3、A7 和 A9 中均含有黄色纤维。通过 DESI-MS 在正、负离子模式下进行扫描以获取质谱数据，并进一步处理这些数据以筛选出分子离子信号强度高的化合物。图 4.9 展示了从各样品中筛选出的信号较高的化合物，其中颜色由紫色到黄色逐渐变亮，颜色越亮的区域表明信号强度越高。

如图 4.9 所示，在正离子模式下，在样品 A1 中检测到了小檗碱（m/z 336.1230）、药根碱（m/z 338.1390）、羟基小檗碱（m/z 352.1190），而在样品 A3 中，除了小檗碱和药根碱外，还检测到了巴马汀（m/z 352.1540）、二氢巴马汀（m/z 354.1700）、羟基巴马汀（m/z 368.1490）。在样品 A7 中，则检测到了小檗碱、药根碱和莲心季铵碱（m/z 314.1750）。结果表明，这三种样品中的黄色染料来源于含有小檗碱的植物，这类植物包括日本黄檗、川黄檗、日本小檗和黄藤等，在植物染料老化后，可以根据不同生物碱的含量来区分具体的植物种类[178]。通过对比不同样品及不同化合物的分子离子强度，可以看出样品 A1 中的小檗碱含量高于药根碱，药根碱含量高于巴马汀，表明样品 A1 极有可能来源于

日本小檗；样品 A3 中的巴马汀、二氢巴马汀、羟基巴马汀的含量较高，极有可能来源于黄藤；样品 A7 中的小檗碱、巴马汀含量较低，可能是由于样品中的黄色染料区域少，导致检测到了化合物含量较低，样品 A7 中的黄色染料可能来源于日本黄檗或小檗。

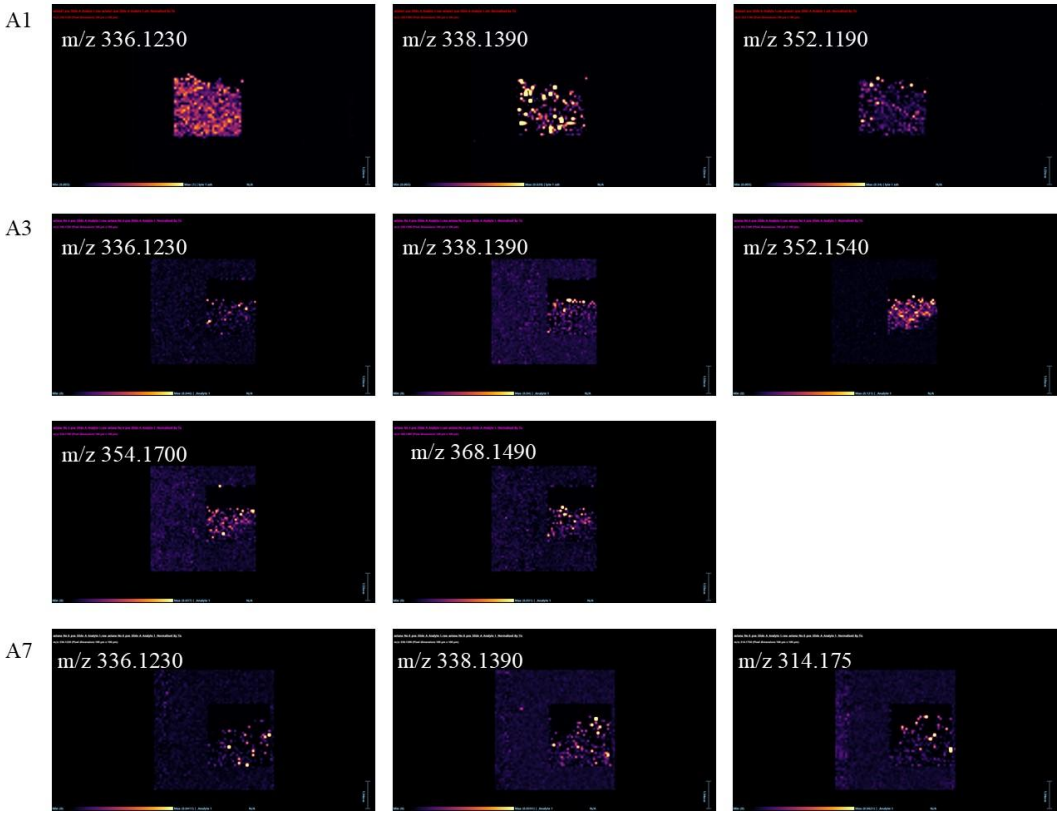


图 4.9 正离子模式下，样品 A1 中的小檗碱（m/z 336.1230）、药根碱（m/z 338.1390）、羟基小檗碱（m/z 352.1190），样品 A3 中的小檗碱（m/z 336.1230）、药根碱（m/z 338.1390）、巴马汀（m/z 352.1540）、二氢巴马汀（m/z 354.1700）、羟基巴马汀（m/z 368.1490），样品 A7 中的小檗碱（m/z 336.1230）、药根碱（m/z 338.1390）、莲心季铵碱（m/z 314.1750）的成像图

除此之外，样品 A4 和样品 A9 也含有黄色染料。如图 4.10 所示，在样品 A4 中检测到了芦丁（m/z 609.1460）、槲皮素（m/z 301.0350）、木犀草素（m/z 285.0410），此外，还检测到分子离子为 299.0560 的化合物，是金圣草黄素或鼠李柠檬素。上述化合物均可能来源于槐米、Weld 或鼠李，其具体种类尚无法分辨。而在样品 A9，并未检测到常见的黄色有机染料的化合物，可能是由于喷雾溶剂（甲醇水溶液）并未有效萃取出化合物，或者该染料并不包含在目标数据库

中，因此无法匹配到常见的有机染料。

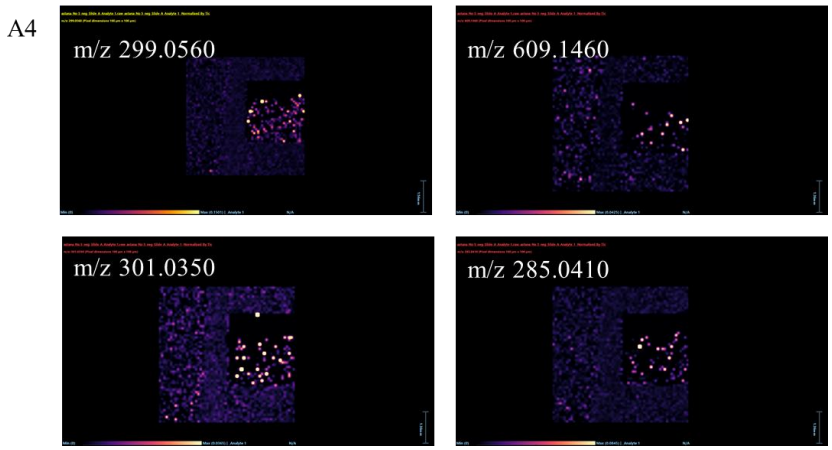


图 4.10 负离子模式下，样品 A4 中的金圣草黄素/鼠李柠檬素（m/z 299.0560）、芦丁（m/z 609.1460）、槲皮素（m/z 301.0350）、木犀草素（m/z 285.0410）的成像图

（3）红色样品的 DESI-MS 分析

样品 A6、A7 和 A9 中均含有红色纤维。如图 4.11 所示，在正离子模式下，在样品 A6 中检测到了茜草素（m/z 239.0350）、甲基异茜草素（m/z 253.0510）、茜草酸（m/z 283.0250）、羟基茜草素（m/z 255.0310）、6-羟基甲基异茜草素（m/z 269.0460），而在样品 A7 中，除了茜草素、甲基异茜草素、茜草酸、羟基茜草素外，还检测到了 m/z 为 267.0300 的化合物，为去甲虎刺醛。上述化合物均为茜草的化学成分，因此这两个样品中的红色染料都来源于茜草。

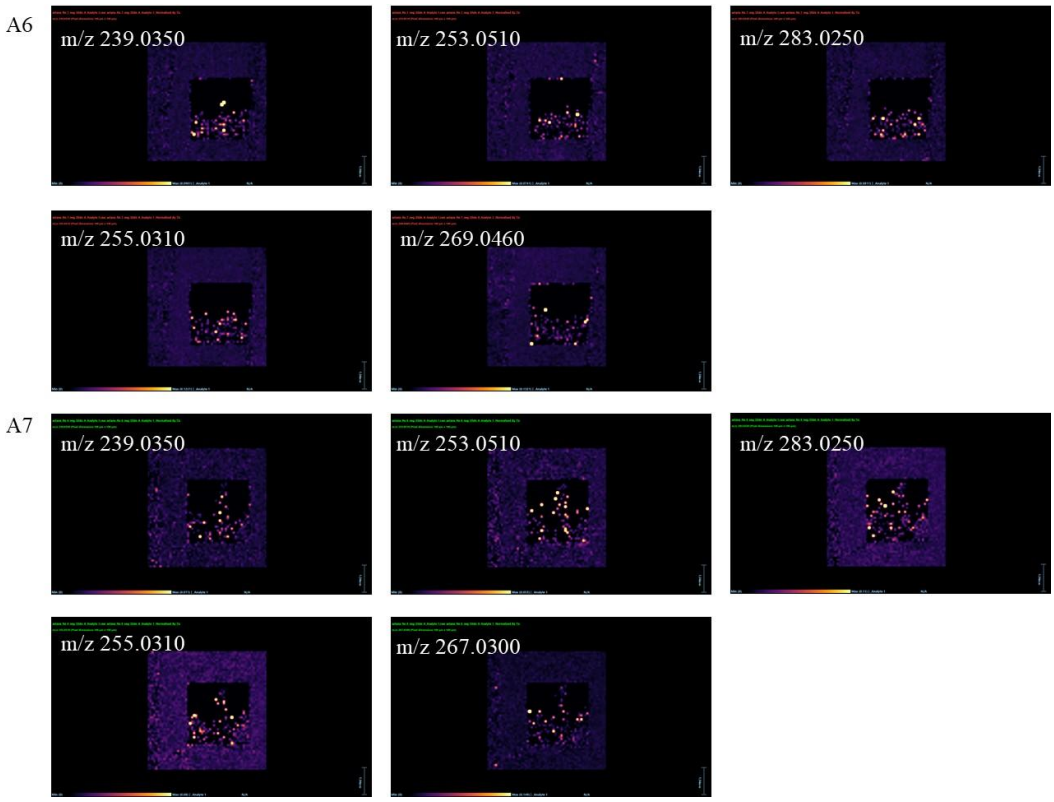


图 4.11 负离子模式下，样品 A6 中的茜草素（m/z 239.0350）、甲基异茜草素（m/z 253.0510）、茜草酸（m/z 283.0250）、羟基茜草素（m/z 255.0310）、6-羟基甲基异茜草素（m/z 269.0460），样品 A7 中的茜草素、甲基异茜草素、茜草酸、羟基茜草素、化合物（m/z 267.0300）的成像图

样品 A9 的测试结果与上述两个样品有所不同。在样品 A9 中，并未检测到红色植物染料的化学成分，仅检测到了紫胶酸（m/z295.1180）和紫胶酮酸（m/z 303.2170）两个化合物，这是昆虫染料紫胶的化学成分，表明该样品来源于紫胶。未能检测到紫胶色酸的原因可能是喷雾溶剂（甲醇水溶液）未能有效地提取出色酸成分。

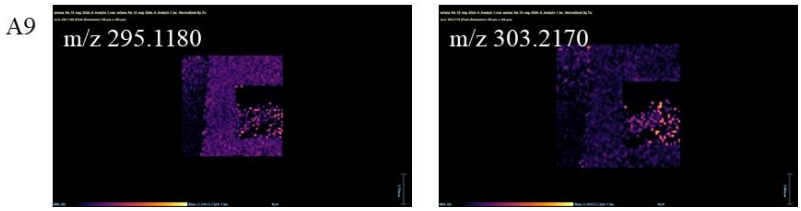


图 4.12 负离子模式下，样品 A9 中的紫胶酸（m/z 295.1180）、紫胶酮酸（m/z 303.2170）的成像图

（4）褐色样品的 DESI-MS 分析

样品 A2 和 A5 中均含有褐色纤维，其中 A5 的颜色比 A2 更深。与红色和黄色染料相比，褐色染料的成分更为复杂，因为褐色涵盖了许多不同的色调，因此，褐色染料经常需要使用多种染料进行调配以达到所需的色调，这两个样品的测试结果也印证了这一观点。

如图 4.13 所示，在负离子模式下，在样品 A2 中检测到了去氧土大黄苷（m/z 241.0870）、土大黄苷（m/z 257.0820）、巴西苏木红素（m/z 283.0610）、巴西苏木素（m/z 285.0770），前两个化合物是黄色植物染料大黄的化学成分，后两个化合物是红色植物染料苏木的化学成分，由此可见，该样品中的褐色是由大黄和苏木混合调制而成的。

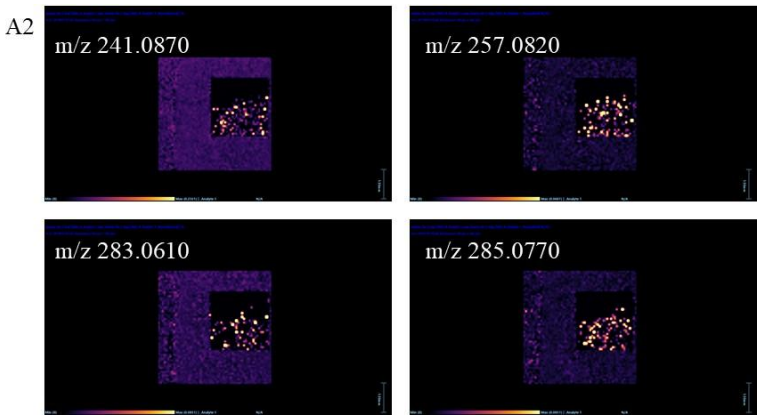


图 4.13 负离子模式下，样品 A2 中的去氧土大黄苷（m/z 241.0870）、土大黄苷（m/z 257.0820）、巴西苏木红素（m/z 283.0610）、巴西苏木素（m/z 285.0770）的成像图

A5 的情况与 A2 有所不同。如图 4.14 所示，在负离子模式下，在样品 A5 中检测到了 gambogenin（m/z 613.3170）、藤黄酸（m/z 627.2960）、羟基藤黄酸（m/z643.2910）、紫檀芪（m/z 255.1030）、安哥拉紫檀素（m/z 271.0980）、紫檀素 AC（m/z329.0670）、巴西苏木红素（m/z 283.0610）、巴西苏木素（m/z 285.0770）、苏木酚（m/z 303.0870）这九种化合物。其中前三种化合物是黄色植物染料藤黄的化学成分，中间三种化合物是植物染料紫檀的化学成分，后三种化合物是红色植物染料苏木的化学成分。由此可见，该样品中的褐色是由藤黄、紫檀、苏木混合调制而成的。

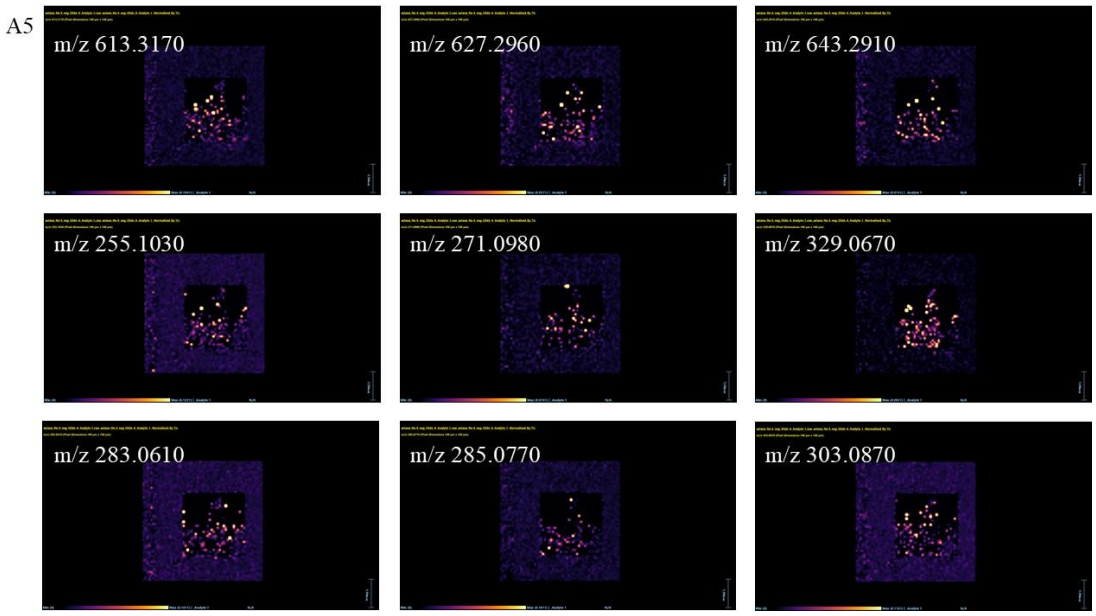


图 4.14 负离子模式下，样品 A5 中的 gambogenin（m/z 613.3170）、藤黄酸（m/z 627.2960）、羟基藤黄酸（m/z643.2910）、紫檀芪（m/z 255.1030）、安哥拉紫檀素（m/z 271.0980）、紫檀素 AC（m/z329.0670）、巴西苏木红素（m/z 283.0610）、巴西苏木素（m/z 285.0770）、苏木酚（m/z 303.0870）的成像图

（5）蓝色样品的 DESI-MS 分析

样品 A8 中含有淡蓝色纤维。如图 4.15 所示，在样品 A8 中检测到的靛蓝素含量非常低，出现这种情况的一个可能性是由于样品中的蓝色染料区域较少，导致检测到的化合物含量较低。

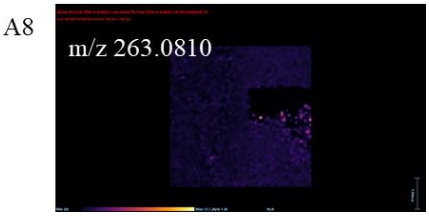


图 4.15 正离子模式下，样品 A8 中的靛蓝素（m/z 263.081）的成像图

（6）LC-MS 分析

表 4.9 列出了通过 UPLC-PDA-MS 在这批纺织品中检测到的有机着色剂所含化合物的信息。在正离子模式下，在样品 A1、A3、A7、A9 中检测到了小檗碱，表明这些黄色染料来自黄檗；在负离子模式下，在样品 A2 中检测到了巴西

苏木素、苏木酮 B、苏木酚，表明该样品使用了苏木；在样品 A4 中检测到了芦丁和槲皮素，这两种化合物存在于许多植物中；在样品 A5 中检测到了茜草素、异茜草素、羟基茜草素、茜草酸、伪羟基茜草素、紫檀素 AC，表明该样品使用了茜草和紫檀混合染料；在样品 A6 中检测到了茜草素、羟基茜草素、茜草酸、伪羟基茜草素等化合物，表明该样品使用了茜草；在样品 A7 中检测到了茜草素、羟基茜草素、巴西苏木素、3-去氧苏木酮 B、苏木酚、原苏木素 B，表明该样品使用了茜草和苏木混合染料；在样品 A9 中检测到了紫胶色酸 A-E、紫胶酮酸、胭脂酮酸，表明该样品使用了紫胶。该检测结果证实了 DESI-MS 检测的可靠性。

表 4.9 通过 UPLC-PDA-MS 检测到的纺织品中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	$[M+H]^+$ 测量值	二级质谱
A1	9.02	小檗碱	336	321, 320, 318, 306, 304, 292, 278
A3	9.06			
A7	9.05			
A9	9.05			
样品编号	保留时间（min）	化合物名称	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
A2	7.53	巴西苏木素	285	301, 300, 271
	5.96	苏木酮 B	301	257, 243, 239, 217, 213, 176
	8.45	苏木酚	303	179, 177, 151
A4	7.55	芦丁	609	301, 300, 271, 255
	9.31	槲皮苷	447	301
A5	13.41	茜草素	239	211, 210, 195, 167
	14.4	异茜草素	239	211, 195
	14.48	羟基茜草素	257	235, 227, 211, 195, 171
	14.41	茜草酸	285	239
	14.23	伪羟基茜草素	301	255, 237

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
A5	13.46	紫檀素 AC	329	311, 309, 301, 299, 293, 285, 275
A6	13.38	茜草素	239	211, 167
	14.46	异茜草素	239	211, 195
	15.66	甲基异茜草素	253	225, 209
	14.46	羟基茜草素	257	227, 183, 171
	11.29	6-羟基甲基异茜草素	271	254, 249
	14.46	茜草酸	285	239, 195
	14.22	伪羟基茜草素	301	255
A7	13.38	茜草素	239	211, 195, 167
	14.46	羟基茜草素	239	227, 171, 125
	6.05	巴西苏木素	285	257, 243, 239, 217, 176
	9.16	3-去氧苏木酮 B	285	241, 179, 151, 135
	6.11	苏木酚	303	285, 273, 259, 243, 231, 215
	7.47	原苏木素 B	303	285, 275, 227
A9	9.36	紫胶色酸 A	537	518, 492, 448, 381, 301, 268, 197
	9.46	紫胶色酸 B	496	477, 451, 407, 343, 283, 213
	6.45, 9.36	紫胶色酸 C	539	520, 494, 475, 402, 312, 220
	9.34, 11.28	紫胶色酸 D	314	293, 269, 239, 183, 138
	6.57	紫胶色酸 E	495	476, 450, 405, 341, 207
	10.40	紫胶酮酸	303	299, 285, 267, 249, 221, 201, 171, 127, 111
	13.43, 13.48	胭脂酮酸	329	311, 293, 285, 229, 211, 201, 171, 165, 129

4.4 小结

本章聚焦于新疆阿斯塔那墓葬出土文物中有机着色剂的研究，通过对彩绘俑、纺织品等文物的深入分析，揭示了有机着色剂的种类、分布及其在文物中的应用情况。阿斯塔那墓葬作为古代高昌国的重要墓葬群，其出土文物中有机着色剂的使用，反映了当时高昌国与中原地区及其他周边国家在文化交流与贸易往来上的密切联系。主要研究成果如下：

在彩绘俑的分析中，选取了来自不同墓葬的多个彩绘俑样品，利用拉曼光谱、X 射线荧光光谱仪、扫描电镜-能谱仪等技术对颜料成分进行了初步筛查，发现彩绘俑中使用了多种无机颜料，如铅丹、朱砂、氯铜矿等。进一步采用液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）对疑似有机颜料的样品进行分析，成功检测出黄檗、藤黄等有机着色剂。

在纺织品的分析中，采用解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）成像技术对阿斯塔那墓葬出土的纺织品进行了无损检测。通过质谱成像，能够在不破坏文物的前提下，获取纺织品中有机染料的空间分布信息。分析结果显示，纺织品中使用了茜草、靛蓝、黄檗、苏木等多种有机染料，这些染料的使用不仅丰富了纺织品的色彩，还体现了古代工匠在染色工艺上的高超技艺。例如，使用靛蓝与黄檗套染调制出不同的绿色。

此外，尽管缺少一件天王俑在 20 世纪的修复记录，但通过拉曼光谱和超高效液相色谱-串联质谱法（UPLC-MS/MS），成功鉴定出用于重绘天王俑的多种 20 世纪初的有机合成颜料，这有助于完善这些艺术品的修复记录，为彩绘文物的保护提供依据。

5 陕西墓葬壁画中有机着色剂的分析研究

5.1 陕西墓葬壁画中有机着色剂的研究现状

历史上先后有13个王朝在西安建都，使得西安拥有着大量珍贵的历史文化遗产。古墓葬包括了魏晋、十六国、北朝、隋唐、宋金、明清各个时期，序列完整，保存着许多极其宝贵的壁画遗存。这些墓葬壁画以图像的形式展现了古代生活习俗、服饰特色、建筑和礼仪规范等方面的实物资料。特别是西安的唐墓壁画，代表了当时最精湛的绘画技术。作为丝绸之路的起点，西安的唐墓壁画中融入了大量的胡风及胡化元素，如胡人胡物、胡乐胡舞等，展示了当时中西文化的融合和民族交往的史实[209]。

近年来，许多学者对陕西出土的墓葬壁画中的颜料进行了分析，主要集中在无机矿物颜料。比如邵安定[210]等人利用X射线衍射（XRD）、X射线荧光（XRF）以及拉曼光谱鉴别出神木石峁遗址出土壁画中含有铁红、绿土等矿物颜料；冯健[211]等人通过对西安理工大学曲江校区西汉墓葬壁画中的彩绘颜料进行了分析，检测到朱砂、石绿、汉紫、汉蓝、石青、钒铅矿等无机颜料。仅严静[19]等人通过拉曼光谱在唐代韩休墓壁画中发现了靛蓝，证明了西安墓葬壁画中存在有机着色剂。

5.2 基于液相色谱-质谱联用技术分析陕西墓葬壁画中有机着色剂

5.2.1 分析思路

经过与陕西考古研究院专家的沟通，主要选择了陶家北周墓地M20和西安白杨寨晚唐墓地M1373作为研究对象。陶家墓地M20位于西咸新区，是周隋时期名将段文振的家族墓地[212]。白杨寨墓地M1373位于西安市浐灞生态区，属于刘弘规家族墓地的一部分。根据墓葬形制及其位置关系，考古队推测墓主可能是刘弘规家族的第二代成员——晚唐时期权宦刘行深或其夫人[213]。该墓葬壁画内容丰富，色彩鲜艳，并具有明显的时代特征。

这些墓葬壁画的主要色调是黄色和红色，由于现场条件限制，仅能通过紫外灯判定墓葬壁画上有机着色剂的分布情况。在壁画的多处黄色颜料区域，都观察到了荧光现象。为了进一步对比呈现和不呈现荧光的黄色颜料，在壁画边缘处分别采集了微量样品带回实验室分析。

考虑到这些黄色颜料中可能既包含矿物颜料，也包含有机着色剂，首先通过显微镜观察样品的基本情况，并对样品进行了包埋处理以便进行剖面观察。在分析样品中的颜料时，先通过 X 射线荧光光谱、扫描电镜-能谱以及拉曼光谱来确定无机颜料的种类，随后通过液相色谱-质谱联用技术分析有机着色剂的种类。

5.2.2 样品简介

在陕西西咸新区陶家北周墓地 M20 和西安白杨寨晚唐墓地 M1373 两处墓葬壁画中的取样位置见图 5.1，具体的样品信息见表 5.1。其中，在陶家墓地 M20 墓葬壁画上共采集了 4 个黄色样品，在白杨寨墓地 M1373 墓葬壁画上共采集了 4 个黄色样品。

表 5.1 陕西墓葬壁画样品信息

墓葬名称	样品编号	样品照片	取样位置
陕西西咸新区陶家北周墓地 M20	TJ-1		墓道西壁第二持盾武士
	TJ-2		墓道西壁盾牌
	TJ-3		墓道东壁第二立盾武士

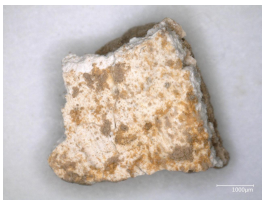
陕西西咸新区陶家北周墓地 M20	TJ-4		门阙旁花
	BYZ-1		墓室东壁女舞伎腿部
	BYZ-2		墓室东壁地毯花
西安白杨寨晚唐墓地 M1373	BYZ-3		墓室东壁地毯花
	BYZ-4		墓室北壁凸棱



图 5.1 陕西墓葬壁画样品的取样位置

5.2.3 样品前处理及仪器测试条件

（1）样品前处理

包埋样品制备：在 2×2 厘米的模具中，采用 TECHNOVIT 2000LC 聚丙烯树脂对样品进行包埋处理。在紫外灯下固化后，样品包埋于树脂中，使用抛光机打磨出样品的剖面，并按照顺序使用 1500、1800、2400、3200、4000、6000、8000 和 12000 目的砂纸逐步进行研磨，确保样品表面清晰可见。

UPLC-MS 样品前处理：取 0.1-0.2 毫克样品，加入 60 微升甲醇：水（1:1）混合溶液，在 80℃下超声处理 30 分钟，使用 14000 g 转速离心 5 分钟后，取 30 微升上清液待测。

（2）仪器及测试条件

①超景深显微镜（OM）

②X 射线荧光光谱仪（XRF）

③扫描电镜-能谱仪（SEM-EDS）

④显微拉曼光谱

⑤超高效液相色谱-三重四极杆-飞行时间质谱联用仪（UPLC-Triple-TOF-MS）

具体测试条件见附录 3。

5.2.4 测试结果

（1）显微观察

如图 5.2 所示，陕西墓葬壁画样品呈现出有明显褪色的淡黄色，并且在样品 TJ-1、TJ-3、BYZ-2 和 BYZ-3 中混杂着红色颜料颗粒，这使得它们呈现出偏粉的黄色色调。此外，如图 5.3 和图 5.4 中的样品剖面照片所示，这些样品中的黄色颜料层相对较薄，而白灰层相对较厚。另外，样品 BYZ-3 的剖面照片显示其颜料层的红色颗粒很少，并且没有出现明显的颜料叠层，这表明该颜料可能是混合调制的，而非分层叠压。

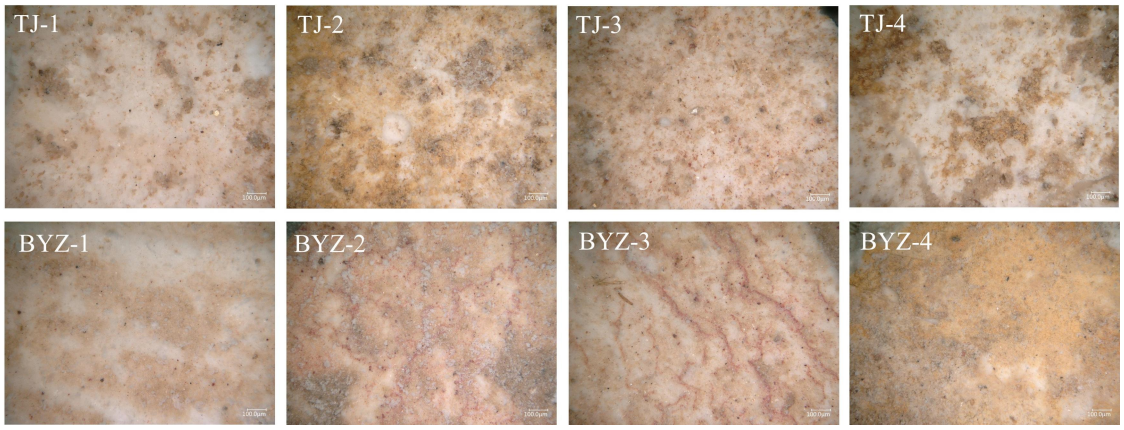


图 5.2 陕西墓葬壁画样品的显微照片

（2）无机颜料的成分分析

如表 5.2 所示，通过 XRF 光谱仪检测了 8 个黄色样品的元素组成。结果显示，钙的含量最高，而硫的含量非常低，这表明了白灰层并非硫酸钙，极有可能是碳酸钙。此外，硅、钾、钛、锰、钡等元素都不是常见矿物颜料的显色元素，它们更有可能来源于地仗层。除了 BYZ-4 之外，其余 7 个样品中铁、铅的含量并不高，但这些是矿物颜料中常见的显色元素，含铁的颜料有赭石、铁黄等，含铅的颜料有密陀僧、铅丹等。而在样品 TJ-2、TJ-3、TJ-4、BYZ-4 中，还检测到了钒，结合铅的存在，推测这些样品中可能含有钒铅矿。

表 5.2 陕西墓葬壁画样品的 XRF 测试结果

样品编号	元素										
	钙	硫	硅	铁	钾	钡	铅	钛	锰	钒	其它
TJ-1	90.1		2.0	1.5	0.4	0.9	4.8				0.3
TJ-2	80.0	3.7		1.0			12.5		0.2	2	0.6
TJ-3	88.1		2.0	2.1	0.5		5.9	0.3	0.1	0.8	0.2
TJ-4	81.8		2.3	3.2	0.8		9.3	0.7	0.2	1.3	0.4
BYZ-1	91.5	0.5	2.3	2.2	0.4		2.5	0.2	0.1		0.3
BYZ-2	89.2	0.3	3.7	3.1	0.8		2.1	0.4	0.1		0.3
BYZ-3	93.5	0.1	2.0	2.2	0.4		1.3	0.2	0.1		0.2
BYZ-4	63.7			1.3	0.5	0.6	29.5		0.3	3.3	0.8

图 5.3（1）是样品 TJ-2、TJ-3、TJ-4、BYZ-4 中的黄色颜料的拉曼光谱图，在波数 320 和 817 cm^{-1}处有明显的特征峰，这些特征峰与钒铅矿（$Pb_5(VO_4)_3Cl$）的标准谱图中的特征峰基本吻合[214]。其中，320 cm^{-1}处的特征峰归因于其弯曲振动，而 817 cm^{-1}处相对强烈的特征峰与 VO_4 的伸缩振动相关。如图 5.3（2）所示，在样品 TJ-4 和 BYZ-4 的剖面上，颜料层非常薄，但通过元素分布图可以确认铅和钒的存在，这一结果与 XRF 元素检测结果保持一致。综上所述，样品 TJ-2、TJ-3、TJ-4 和 BYZ-4 中的黄色颜料是矿物颜料钒铅矿。而由于样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 的黄色颜料具有较强的荧光，无法获取有效的拉曼光谱进行分析，这些样品极有可能是有机染料，需要通过 UPLC-MS 技术进一步分析。

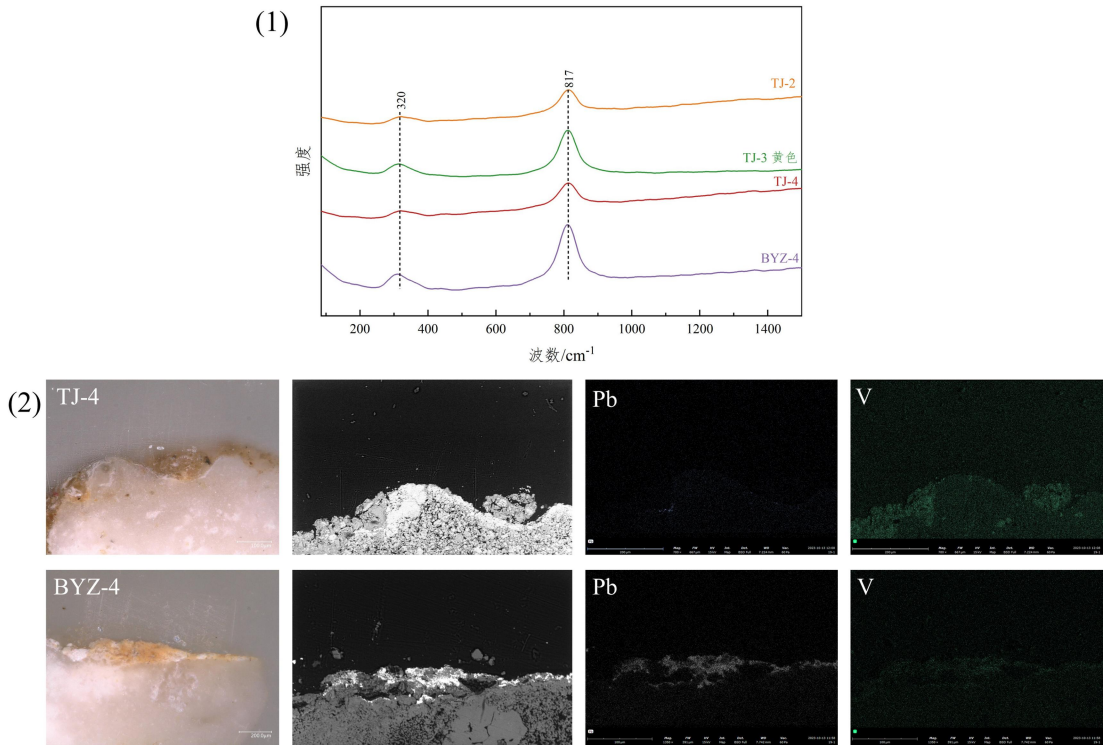


图 5.3（1）样品 TJ-2、TJ-3、TJ-4、BYZ-4 中的黄色颜料的拉曼光谱图，（2）样品 TJ-4 和 BYZ-4 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图

除了黄色颜料之外，在样品 TJ-1、TJ-3、BYZ-2、BYZ-3 的颜料层中还有红色颗粒。图 5.4（1）是红色颗粒的拉曼光谱，在波数 228、295、411、609 和 1318 cm^{-1}处有明显的特征峰，这些特征峰与赭石（Fe_2O_3）的标准谱图中的特征峰基本吻合[215]。将赭石与黄色颜料混合调制出偏粉色色调，并不仅仅局限于使用矿

物颜料钒铅矿，植物染料同样可以用于调制此类色调。如图 5.4（2）所示，在样品 TJ-1 和 BYZ-3 的剖面的颜料层上，可以观察到铁的含量非常少。结合 XRF 的元素结果可见，这些样品中的铁含量并没有显著超过其他样品中的铁含量，这表明赭石的用量十分有限。

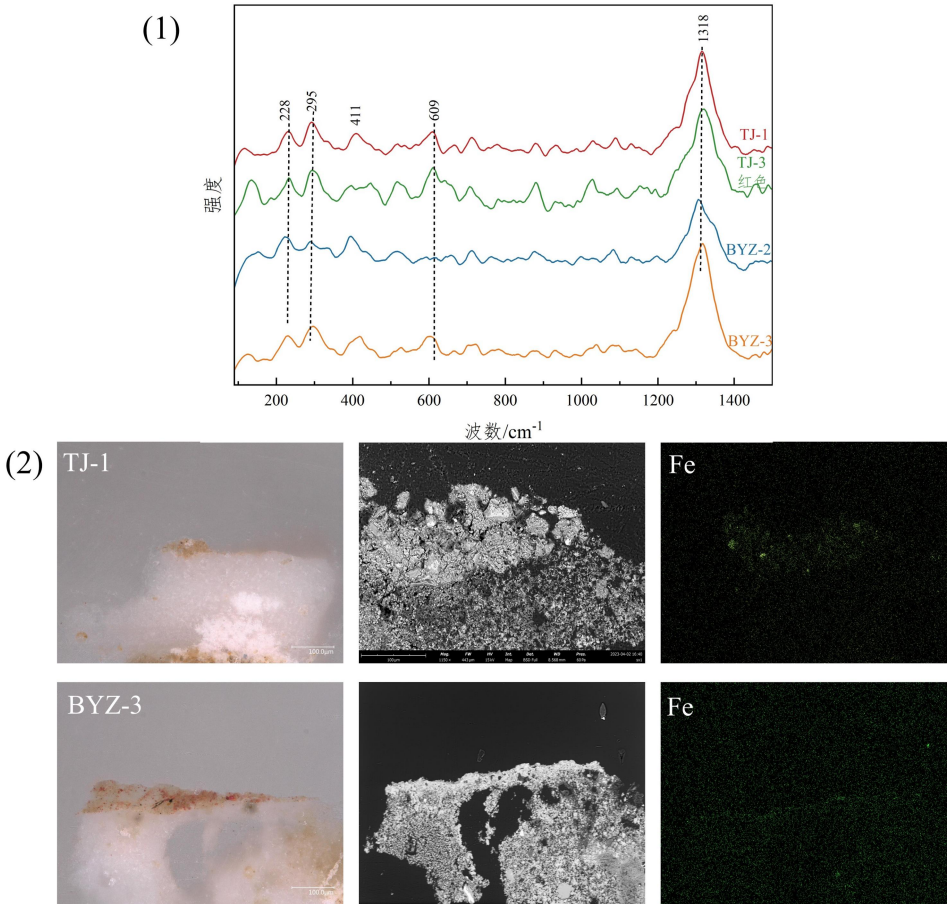


图 5.4（1）样品 TJ-1、TJ-3、BYZ-2、BYZ-3 中的红色颜料的拉曼光谱图，（2）样品 TJ-1 和 BYZ-3 的剖面显微照片、BSE 图像和元素分布图

（2）有机着色剂的成分分析

通过上述无机颜料的分析，在样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 中既未检测到矿物颜料的显色元素，也未获得可辨别的拉曼光谱图，因此这些样品极有可能是有机颜料。为了进一步确认其成分，采用了超高效液相色谱-三重飞行时间质谱/质谱（UPLC-Triple TOF-MS/MS）技术对其分析。

如表 5.3 所示，在正离子模式下，在样品 BYZ-1 中检测到了四种化合物：黄柏碱/木兰花碱、莲心季铵碱/oblongine、羟基小檗碱、小檗碱。图 5.5 展示了

样品 BYZ-1 中这四种化合物的一级质谱图、二级质谱图和化学结构式。黄柏碱/木兰花碱的准分子离子的质量测量值为 342.1708Da，莲心季铵碱/oblongine 的准分子离子的质量测量值为 314.1744Da，羟基小檗碱的准分子离子的质量测量值为 352.1195Da，其二级质谱离子碎片为 294.0765、308.0923、336.0855Da；小檗碱的准分子离子的质量测量值为 336.1236Da，其二级质谱离子碎片为 278.0847、292.1007、306.0768、320.0962Da。此外，从化合物的结构式可知，黄柏碱和木兰花碱是同分异构体，莲心季铵碱和 oblongine 是同分异构体，他们的相对分子质量相同，且难以通过 UPLC-MS 进行区分。

表 5.3 通过 UPLC-Triple-TOF-MS/MS 检测到样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 中的成分信息

样品编号	保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）
TJ-1	7.5, 7.8	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1716	342.1700	4.7
	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1749	314.1751	-0.6
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1229	336.1230	-0.3
BYZ-1	7.5, 7.8	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1708	342.1700	2.3
	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1744	314.1751	-2.2
	11.0	羟基小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_5^+$	352.1195	352.1180	4.3
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1236	336.1230	1.8
BYZ-2	7.5, 7.8	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1720	342.1700	5.8
	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1761	314.1751	3.2
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1233	336.1230	0.9
BYZ-3	7.5, 7.8	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{24}NO_4^+$	342.1713	342.1700	3.8
	9.1, 9.8	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{24}NO_3^+$	314.1758	314.1751	2.2
	14.3	小檗碱	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	336.1236	336.1230	1.8

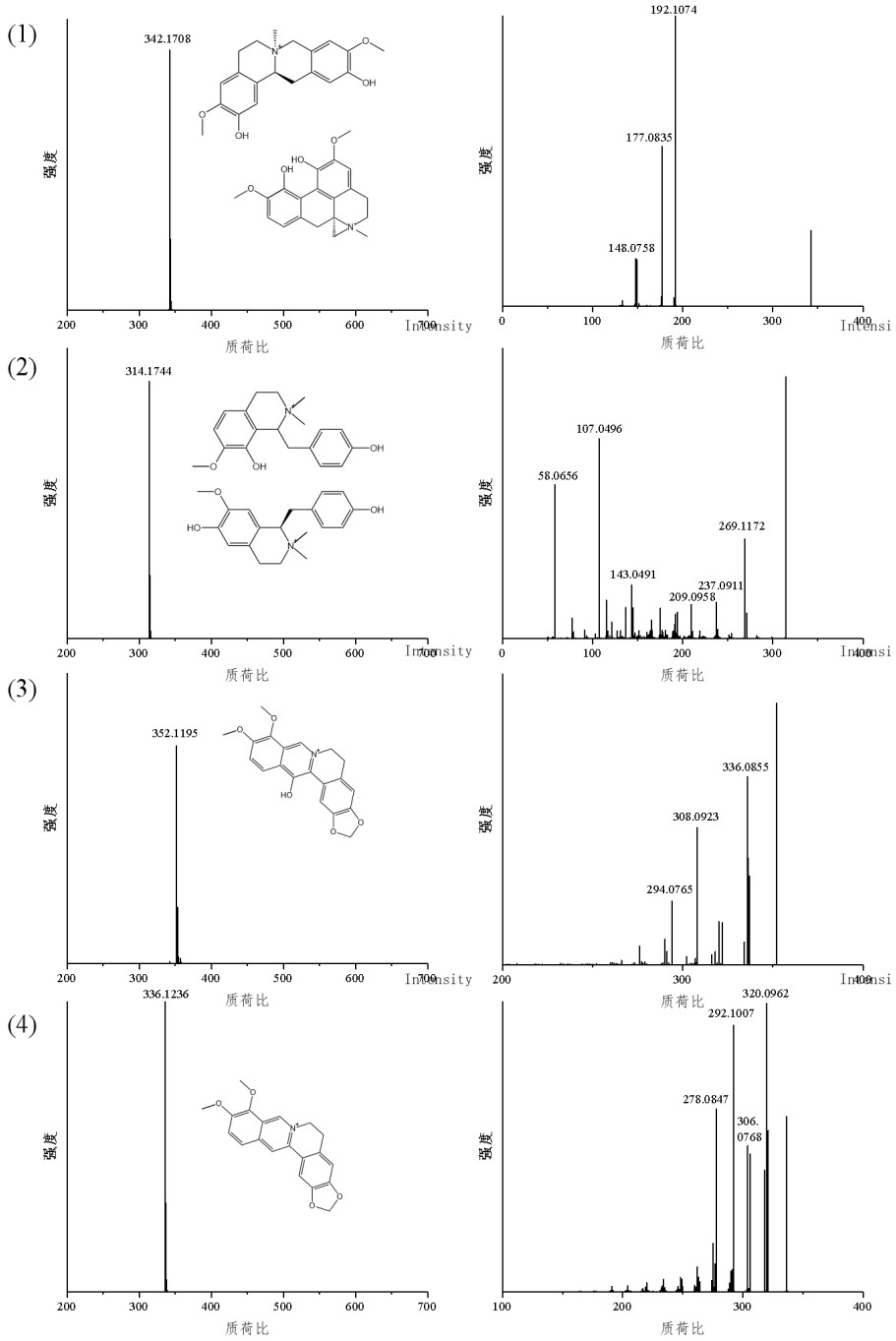


图 5.5 样品 BYZ-1 中检测到的（1）黄柏碱/木兰花碱、（2）莲心季铵碱/oblongine、（3）羟基小檗碱、（4）小檗碱的一级质谱图（左）、二级质谱图（右）和化学结构式

此外，在样品 TJ-1、BYZ-2 和 BYZ-3 中也检测到了黄柏碱/木兰花碱、莲心季铵碱/oblongine 和小檗碱三种化合物。这些样品的化合物的提取离子流色谱图（EIC）见图 5.6，由于样品的色谱质谱条件相同，因此在不同样品中检测到的

相同化合物的保留时间也是一致的。

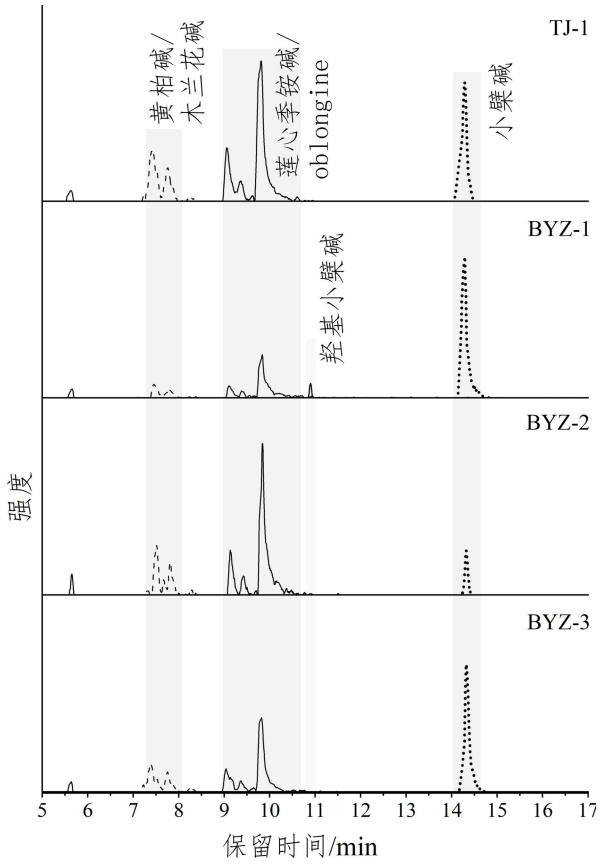


图 5.6 样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 中检测到的黄柏碱/木兰花碱、莲心季铵碱/oblongine、羟基小檗碱、小檗碱的提取离子流色谱图（EIC）

结果表明，样品 TJ-1、BYZ-1、BYZ-2、BYZ-3 中的黄色染料来源于含有小檗碱的植物，这类植物包括日本黄檗、川黄檗、日本小檗和黄藤等，这类染料自西汉时期起就在亚洲被广泛使用[216, 217]。在植物染料老化后，可以根据不同生物碱的含量来区分具体的植物种类[178]。除黄藤外，这些植物的主要生物碱均为小檗碱。而相对于小檗碱，日本小檗含有较低含量的药根碱和巴马汀。此外，日本黄檗的巴马汀含量高于川黄檗。考虑到在这些样品中未检测到药根碱和巴马汀，推测这些样品中的黄色染料很可能来源于川黄檗。

5.3 小结

本章主要研究了陕西墓葬壁画中有机着色剂的使用情况，通过对多处墓葬壁画的分析，揭示了有机着色剂在这些壁画中的应用，为理解唐代及以前时期陕西地区的绘画材料提供了新的视角。主要研究成果包括：

在样品采集与分析方面，选取了陶家北周墓地 M20 和西安白杨寨晚唐墓地 M1373 等墓葬壁画中的黄色颜料样品进行研究。通过对样品的显微观察、X 射线荧光光谱分析、扫描电镜-能谱分析及拉曼光谱分析，初步确定了无机颜料的种类，如钒铅矿等。钒铅矿曾在秦兵马俑[211]以及西汉、魏晋、唐代的位于陕西的墓葬壁画[214, 218]中检测到，表明在公元前 221 年至公元 907 年，钒铅矿在陕西被广泛用作黄色颜料。然而，在哥特式壁画中曾检测到钒铅矿，这表明它在中国之外也有使用。上述最早的样品可以追溯到萨珊晚期（公元 224 年至 651 年）[219, 220]，晚于秦代（公元前 2 世纪），因此中国使用的钒铅矿不太可能来自西方进口。此外，在陕西省秦岭山脉附近发现的早期钒铅矿增强了这种颜料在当地采购的可能性[221]。

此外，采用液相色谱-质谱联用技术（LC-MS）对有机颜料成分进行深入分析，成功检测出黄檗等有机着色剂，这是首次在墓葬壁画中检测到黄檗。另外，黄檗在墓葬壁画中的使用不仅限于黄色颜料的呈现，还可能与其他颜料混合使用，以达到特定的色彩效果。陕西地区作为丝绸之路的起点，其墓葬壁画中黄檗的使用可能与中原地区的染料传播有关，将在第六章深入探讨。

6 丝绸之路沿线有机着色剂的来源及使用情况

6.1 引言

古代丝绸之路作为古代东西方文化交流的重要纽带，在促进了商品与技术流通的同时，也推动了文化艺术的交融与发展。有机着色剂，不仅为丝绸之路上的彩绘文物和纺织品增添了丰富的色彩，还承载了深厚的历史文化内涵。这些着色剂的使用和传播不仅反映了当时染色技术的发展水平，也揭示了不同地区间的文化交流与经济贸易状况。

目前，在丝绸之路沿线地区出土或遗存的文物中，通过现代科学分析检测技术，已鉴定出多种有机着色剂。在丝路沿线发现并研究这些珍贵的有机着色剂遗存主要得益于两方面：其一，古丝绸之路沿线地区频繁的贸易往来与文化交融；其二，西北地区独特的干燥气候为有机质文物的长期保存提供了有利条件。

本研究通过 LC-MS 技术在克孜尔石窟壁画、森姆塞姆石窟壁画、陕西陶家及白杨寨墓葬壁画、阿斯塔那墓葬出土彩绘俑中检测出紫胶、茜草、靛蓝、川黄檗等有机着色剂，为彩绘文物中有机着色剂的使用提供了科学的认识，并且是首次通过科学分析确认了在古代彩绘文物中川黄檗被作为黄色颜料使用。

在本章中，将结合更多丝绸之路沿线地区有机着色剂的研究案例，综合考虑不同考古遗址的时空联系，以及着色剂种类、地理分布、历史背景和文化内涵等信息，探讨着色剂的来源、制作工艺及其可能的传播路线，为丝绸之路各节点在染色技术、色彩文化和染料贸易方面的交流和传播提供全新的视角和理解。

如表 6.1、图 6.1 所示，整理了在丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺出土或遗存的彩绘文物及纺织品中所分析出的有机着色剂的使用情况。

表 6.1 丝绸之路沿线出土或遗存文物中有机着色剂的使用情况

考古遗址	年代	样品特征	红色着色剂	黄色着色剂	蓝色着色剂
吐鲁番洋海墓葬群	公元前 13-11 世纪	纱线[222]	茜草		靛蓝
	公元前 11-10 世纪	纱线[222]	茜草		靛蓝
扎滚鲁克墓地	公元前 10-6 世纪	毛织品[223]	克美兹胭脂虫		靛蓝
新疆黑山岭遗址	公元前 9-5 世纪	毛织品[224]	茜草		靛蓝
新疆艾斯克霞尔墓地	公元前 8-5 世纪	毛织品[225]	茜草		靛蓝
巴泽雷克墓地	公元前 5-3 世纪	毛织品[226]	克美兹胭脂虫		
新疆帕米尔吉尔赞喀勒	公元前 5-3 世纪	毛织品[10]	茜草		靛蓝
拜火教墓地		丝织品[10]	茜草	黄檗	靛蓝
苏贝希墓地	公元前 4 世纪	毛织品[223]	波兰胭脂虫		
胜金店墓地	公元前 3 世纪	毛织品[227]	胭脂蚧、茜草	黄檗	靛蓝
山普拉墓地	公元前 1 世纪-公元 4 世纪	毛织品[228]	胭脂蚧、克美兹胭脂虫、亚美尼亚胭脂虫、波兰胭脂虫		靛蓝
营盘遗址	公元前 2-公元 5 世纪	毛织品[229]	紫胶、茜草、亚美尼亚胭脂虫		
		丝织品[229]	茜草	川黄檗	靛蓝

考古遗址	年代	样品特征	红色着色剂	黄色着色剂	蓝色着色剂
尼雅遗址	公元 3-5 世纪	毛织品[223] [230] [231]	胭脂蚧、紫胶、波兰胭脂虫、茜草	黄檗	靛蓝
		丝织品	胭脂蚧		
尉犁老开屏墓地	公元 2-5 世纪	丝织品[229]		川黄檗	
		棉织物[229]	茜草	木犀草、川黄檗	
若羌 LE 古城墓地	公元 2-5 世纪	丝织品[229]	紫胶、茜草	木犀草、川黄檗	靛蓝
		毛织品[229]	克美兹胭脂虫、茜草、		靛蓝
印度阿旃陀石窟壁画	公元 5-6 世纪	壁画颜料[232]	紫胶		
吐谷浑慕容智墓葬	公元 691 年	丝织品[233]	茜草、波兰胭脂虫	川黄檗	靛蓝
陕西陶家墓地	公元 6 世纪	壁画颜料		川黄檗	
克孜尔石窟	公元 5-7 世纪	壁画颜料、贴箔材料	紫胶、茜草	川黄檗	靛蓝
森姆塞姆石窟	公元 5-9 世纪	颜料、贴箔材料	紫胶		
阿斯塔那墓葬	公元 7-9 世纪	彩绘俑颜料	紫胶	藤黄、川黄檗	靛蓝

考古遗址	年代	样品特征	红色着色剂	黄色着色剂	蓝色着色剂
阿斯塔那墓葬	公元 7-9 世纪	丝织品	紫胶、茜草、苏木、紫檀	黄檗	靛蓝
敦煌莫高窟	公元 7-10 世纪	丝织品[234]	紫胶、红花	黄檗	靛蓝
		壁画颜料[235]	紫胶		
	公元 868 年	《金刚经》纸张[236]		黄檗	
尉犁县克亚克库都克烽燧遗址	公元 7-10 世纪	纺织品[96]	茜草	黄檗	靛蓝
米兰遗址	公元 8-9 世纪	毛织品	紫胶		
陕西白杨寨墓地	公元 9-10 世纪	壁画颜料		川黄檗	
印度 Nako 寺院壁画	公元 11-12 世纪	壁画颜料[237]	紫胶	藤黄	

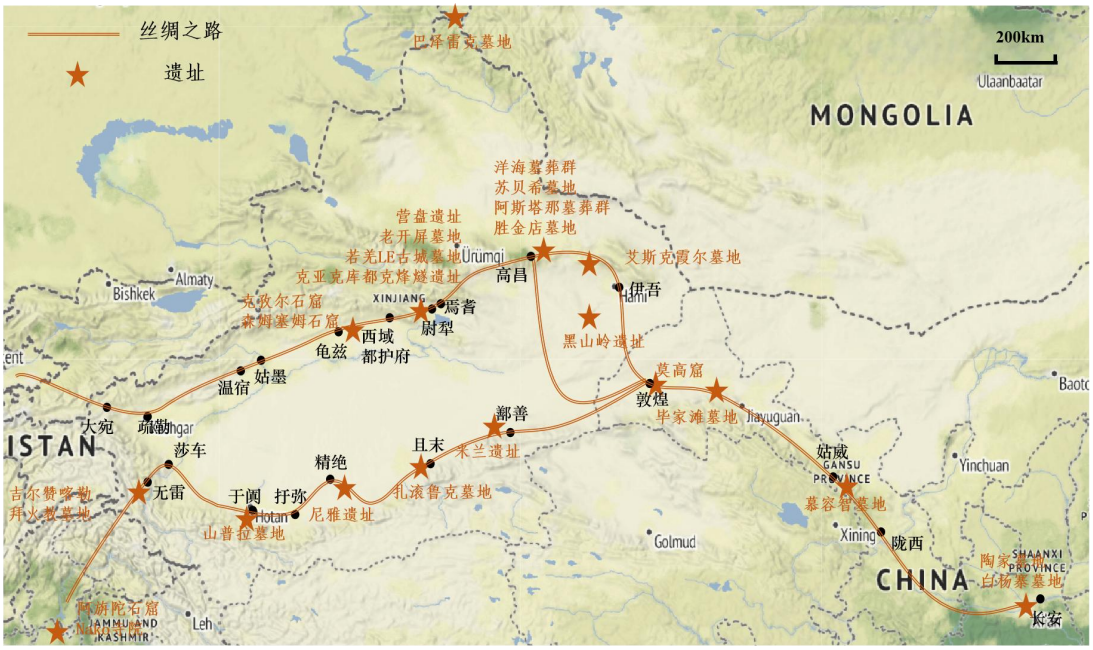


图 6.1 目前发现有机着色剂的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺

6.2 植物着色剂

通过汇总丝绸之路沿线考古遗址出土或遗存文物中使用的有机着色剂可知，茜草、靛蓝和黄檗的使用频率尤为突出，并且恰好对应色彩学中的红、黄、蓝三原色。作为基础色系，红、黄、蓝三色具有不可替代性，无法通过其他颜色的混合获得，还能通过不同比例的调配衍生出丰富的色彩谱系，如黄色与蓝色套染可得绿色，红色与蓝色结合可呈现紫色，充分展现了古代工匠精湛的色彩运用技艺。

考古发现进一步证实了这一色彩体系的广泛应用。在甘肃毕家滩五凉墓地出土纺织品中，红色染料均来源于茜草，并且发现了黄檗染色的织物[238]。毕家滩墓地位于河西走廊，是西域连接中原的重要通道。研究表明，在公元 543 年以前，新疆高昌的衣物疏主要来源于河西地区，这与高昌地区汉人移民的河西背景密切相关，同时也反映了河西地区对高昌文化的深远影响。西北地区出土衣物疏的地点与河西地区到高昌地区的丝绸之路路线高度吻合[239]。

此外，新疆尼雅遗址（西汉精绝国的故址）、营盘遗址[240]、若羌 LE 古城遗址、尉犁县克亚克库都克烽燧遗址（唐代军事设施遗址）、新疆黑山岭遗址（西周末期至春秋战国时期的绿松石矿业遗址）、吐鲁番胜金店西汉墓地、新疆帕米

尔吉尔赞喀勒拜火教墓地等地的考古发现，均揭示了茜草、靛蓝和黄檗在纺织品染色中的广泛应用。这些遗址出土的纺织品中，红色着色剂多来源于茜草，蓝色染料为靛蓝，黄色则主要来自黄檗，绿色则通过黄檗与靛蓝的套染实现。这些遗址的考古发现不仅揭示了茜草、靛蓝和黄檗在纺织品染色中的广泛应用，还反映了古代丝绸之路沿线地区在染色工艺（原材料选择、染料成分）上的高度一致性[224]。

其他地区纺织品染料的研究相对较少，可能是因为保存环境不利于有机质文物的保存。目前发现的有三门峡虢国西周晚期墓地出土的红色麻织品是赭石染色[241]，当时人们用多种矿物颜料给服装着色，即“石染”。马王堆一号汉墓出土的绛紫绢地“长寿绣”丝绵袍是由茜草和黄檗染色[242]。连云港尹湾汉墓出土的纺织品是由苏木染色[243]。

6.2.1 红色着色剂

丝绸之路沿线出土或遗存文物中主要的红色着色剂是茜草（图 6.2），其历史可以追溯到公元前 13-11 世纪的吐鲁番洋海墓葬群。此后，在扎滚鲁克墓地、黑山岭遗址等多处墓葬出土的纺织品中也都发现了茜草的存在。因此，可以推断茜草应当来自当地的植物资源。茜草的主要种类包括日本茜草、西茜草和印度茜草，它们之间可以通过茜草素、羟基茜草素和 6-羟基甲基异茜草素的有无进行区分[244]。日本茜草含有大量的 6-羟基甲基异茜草素，西茜草主要含有茜草素，印度茜草含有大量羟基茜草素以及少量茜草素、茜草酸等，在新疆主要分布的是西茜草。然而，通过茜草素、羟基茜草素和 6-羟基甲基异茜草素的含量来确定具体物种需要非常谨慎。这些化合物的浓度在很大程度上取决于染色过程，并且也受到植物生长条件的影响。此外，保存条件也会引发化合物不同程度的劣化。因此，也不能排除在染色过程中使用不同植物来源的染料混合的可能性。

目前，仅在克孜尔石窟 47 窟壁画上通过 LC-MS 明确检测到了茜草，其与紫胶混合使用，并未在彩绘文物中检测到茜草单独使用的实例。在唐代的粟特织锦上也曾发现了紫胶与西茜草套染的现象[245]。考虑到龟兹石窟大面积使用紫胶是由于紫胶具有黏性，容易上色。在克孜尔 47 窟中，可能使用茜草和紫胶混合进

行调色以达到特定的色彩效果。

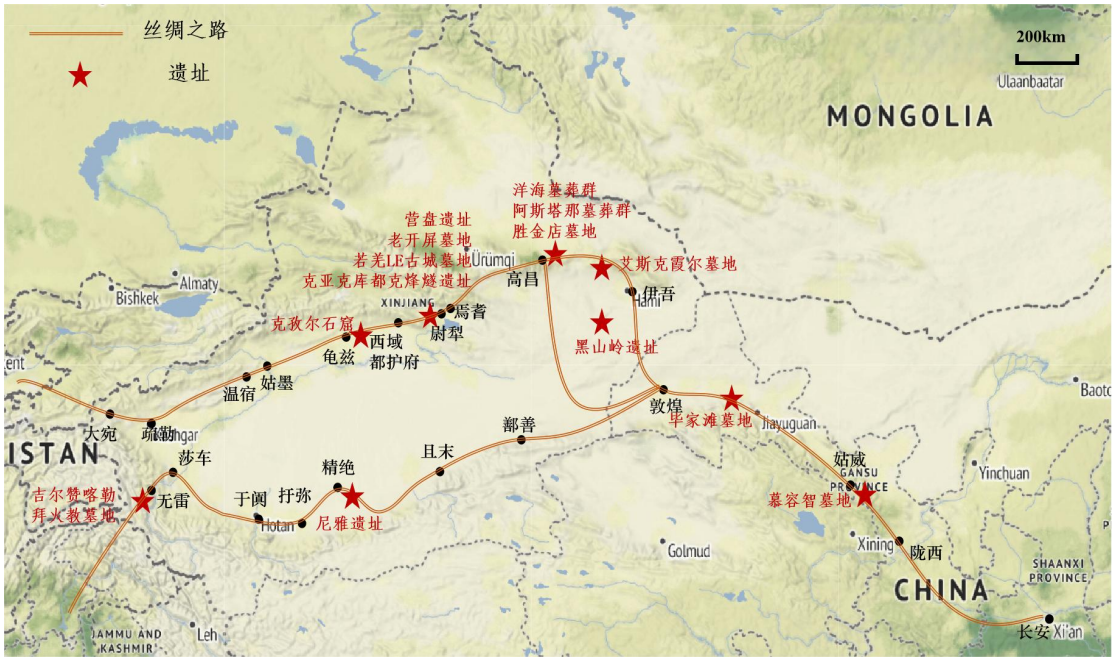


图 6.2 目前发现茜草的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺

红花在公元 3 世纪后传入中国，但是目前仅在敦煌洞窟中发现的丝绸样品中检测到红花，并且丝绸的背面呈现出鲜艳的粉红色，而正面却没有这种颜色。这是因为红花是一种对光非常敏感的染料，这或许也可以解释为什么红花在古代纺织品中较少被检测到。此外，早期在制备染料时由于技术限制，工匠尚不能很好去除红花中的黄色素，导致红花染料质量不佳。直到唐宋时期，随着染色工艺的提升，工匠们学会了如何通过“去黄”来获得更纯净的红色素，从而能够染出真红色。

6.2.2 蓝色着色剂

靛蓝来源于多种植物，包括蓼蓝、菘蓝、木蓝、马蓝、芥蓝等。这些植物都含有靛蓝素，通过质谱或光谱技术难以区分具体的植物来源。靛蓝的历史可以追溯到公元前 13-11 世纪的吐鲁番洋海墓葬群，当时的靛蓝应当来自当地的植物资源。文献记载显示，新疆地区的主要含靛植物为菘蓝，极有可能是丝绸之路沿线蓝色着色剂的重要来源。

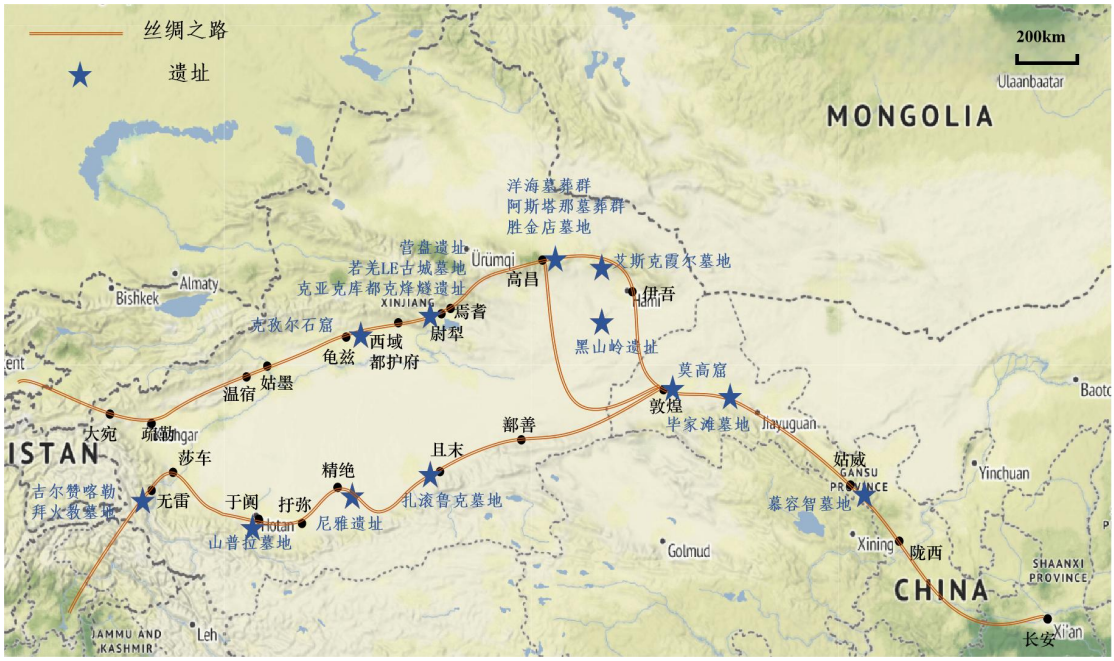


图 6.3 目前发现靛蓝的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺

靛蓝主要用于纺织品的染色，在丝绸之路沿线出土的纺织品中普遍检测到了靛蓝素的存在。此外，靛蓝也被广泛应用于彩绘文物的蓝色颜料中。例如，在天梯山石窟北凉洞窟壁画和莫高窟第 257 窟壁画中均分析出了靛蓝颜料[18, 246]。在玛雅晚期，靛蓝与坡缕石粘土混合制成蓝色颜料“玛雅蓝”[38]。

本研究不仅在克孜尔石窟壁画、阿斯塔那墓葬出土彩绘俑中确认了靛蓝的存在，首次发现了这两处彩绘文物中靛蓝与青金石混合调制的蓝色色调。这种调色技术后来在一幅 19 世纪的壁画中再次出现，该壁画使用了靛蓝、青金石等混合颜料绘制[247]。

在 19 世纪人工合成颜料群青诞生之前，天青石是最昂贵的蓝色颜料。在古代，青金石出现在克孜尔石窟壁画、敦煌莫高窟壁画、马蹄寺石窟壁画中[248]。其来源稀缺，必须通过丝绸之路从阿富汗进口。青金石的颜色非常浓郁，直接使用可能会显得过于厚重。加入靛蓝可以稀释青金石的色彩，使其更适合表现柔和的蓝色。靛蓝的颜色较为浅淡，加入青金石可以增强其色彩的深度和厚重感，使其更适合表现阴影或暗部。通过混合使用，艺术家可以在同一画面中实现不同质感的对比，增强画面的视觉表现力。这种将靛蓝与青金石混合的调色技术，能够

产生独特的蓝色色调，既丰富了绘画作品的色彩层次，又在一定程度上降低了对昂贵的青金石的依赖。

6.2.3 黄色着色剂

丝绸之路沿线出土或遗存文物中主要的黄色着色剂是黄檗，其历史可以追溯到公元前 5-3 世纪的新疆帕米尔吉尔赞喀勒拜火教墓地。此后，在营盘遗址、胜金店墓地等多处墓葬出土的纺织品中也都发现了黄檗的存在。

此外，黄檗常用于宗教书籍的染黄。《佛光大辞典》中提到“日黄总簿”[249]，即寺院中用于记录日常事务和用品的总账簿为了防止蠹虫侵害，是由黄檗染过的纸制成的，因此称为“黄簿”。1997 年，Gibbs 等人[236]通过 HPLC 技术在现存最早有明确纪年（公元 868 年）的印刷品——敦煌藏经洞出土的《金刚经》的纸张中检测到黄檗。

黄檗是含有小檗碱的植物的统称，这类植物包括日本黄檗、川黄檗、日本小檗和黄藤等[216, 217]。在植物染料老化后，可以根据不同生物碱的含量来区分具体的植物种类[178]。除黄藤外，这些植物的主要生物碱均为小檗碱。而相对于小檗碱，日本小檗含有较低含量的药根碱和巴马汀。此外，日本黄檗的巴马汀含量高于川黄檗。考虑到在克孜尔石窟壁画、陕西陶家和白杨寨墓葬壁画、阿斯塔那墓葬出土彩绘俑的黄色样品中未检测到药根碱和巴马汀，推测这些样品中的黄色着色剂很可能来源于川黄檗。并且在营盘遗址、尉犁老开屏墓地、若羌 LE 古城墓地、吐谷浑慕容智墓葬等墓葬中检测到的均为川黄檗。

尽管黄檗在纺织品染色中已有悠久的历史，但本研究首次在壁画、彩塑等彩绘文物中检测到川黄檗，扩展了川黄檗作为植物着色剂的使用范围。另外，也首次发现川黄檗还被用于克孜尔石窟壁画中锡箔的仿金。这种技法与《开工开物》中记载的使用红花油仿金的技法截然不同。川黄檗出现在丝绸之路沿线多处石窟寺及古墓葬，表明当时川黄檗容易获取。尽管文献中指出川黄檗主要来源于中原地区，但也不排除当地也有种植的可能性。

此外，在阿斯塔那墓葬出土的彩绘俑中，发现了一种黄色颜料是由黄檗和藤黄混合调制而成。藤黄源自南亚和东南亚的藤黄属植物树皮，尽管尚不完全明确

其作为颜料的确切时间，但已有文献记载。唐代李洵所著的《海药本草》中提到了在唐代，藤黄在中国南方已有种植，生长于鄂州和岳州的悬崖上，并且已经用作绘画颜料。该地区藤黄的出现，可能源于其从南亚和东南亚的引入，这些地区被认为是藤黄属植物的产地。《百草镜》也提到了“藤黄出外洋及粤中，乃藤脂也，以形似笔管者良”。司艺[20]等人也在阿斯塔那墓葬出土的木质彩绘中检测到了藤黄，但由于仅采用了拉曼光谱技术，因此该样品中是否还存在黄檗仍未知。藤黄的出现表明其在公元 7-9 世纪已通过贸易路线传入中国西北地区。尽管藤黄作为绘画颜料多次出现在古代文献中，但目前并未发现更多实例。一方面，这可能是由于藤黄的使用并未在中国其他地区广泛传播，可能与其来源有限、运输成本高以及本土颜料的替代性有关。中国本土已有丰富的矿物和植物颜料（如石黄、密陀僧等），这些颜料更容易获取且成本较低，可能抑制了藤黄的进一步推广。另一方面，由于藤黄作为有机颜料，荧光较为强烈，仅通过拉曼光谱很难精确检测，其检出需要结合质谱技术，这增加了检测的复杂性和成本，这也限制了其在考古发现中的出现频率。

在传统印度壁画中，藤黄常与靛蓝混合使用，以调制出绿色色调[237]，并且在 12 世纪的印度壁画中检测到藤黄。值得注意的是，藤黄多次出现在 17 至 19 世纪的朝鲜佛教绘画中[250-252]，表明藤黄在当时是朝鲜传统的黄色颜料之一。

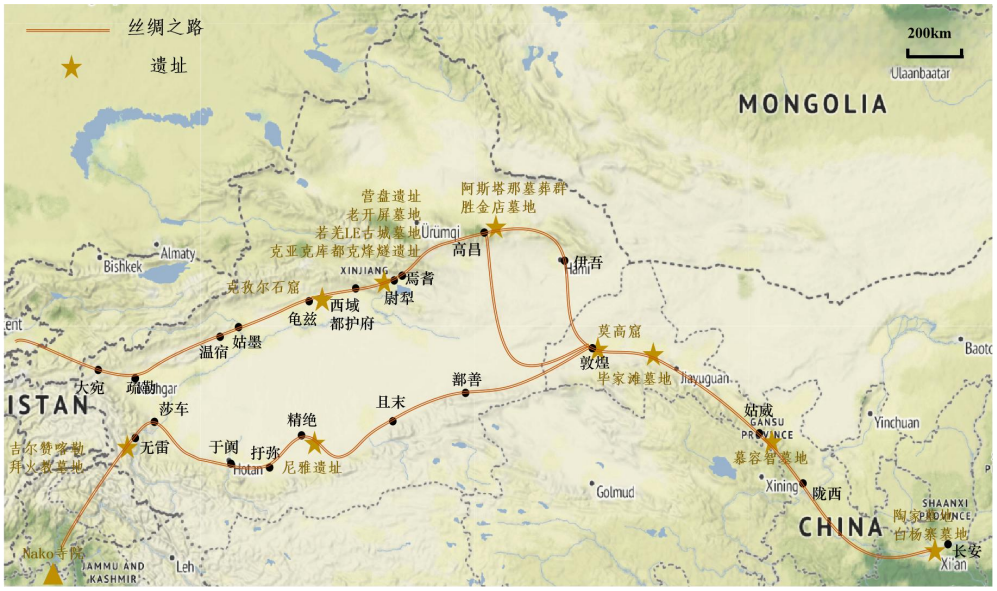


图 6.4 目前发现黄檗、藤黄的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺

6.3 昆虫着色剂

除了植物来源外，昆虫来源的着色剂也是丝绸之路沿线地区红色有机着色剂中的重要类别。昆虫类染料作为纺织品染料的历史源远流长，至少可以追溯到公元前 2000 年，当时它们已被用于染色羊毛和丝绸。通过使用不同的染色工艺和媒染剂，这些染料能够产生从紫色到橙色等色彩[133]。早在公元前 15 世纪，腓尼基人就开始交易昆虫染色的羊毛织品，这表明在史前时期的欧洲，昆虫染料已经成为重要的染料来源之一[253]。

6.3.1 胭脂虫

目前，在丝绸之路沿线的考古遗址中，使用昆虫着色剂的最早证据来自塔克拉玛干沙漠南缘扎滚鲁克墓出土的一根粉红色毛线。该样品含有大量的胭脂红酸和少量的胭脂酮酸，表明其来源于克美兹胭脂虫。de Graaff 和 van Bommel 等人也在山普拉墓出土的羊毛裙上的粉红色毛线中检测到了克美兹胭脂虫[228]。这些发现表明，克美兹胭脂虫很可能在铁器时代早期就已经传入新疆，并被用于毛织品染色。然而，克美兹胭脂虫通常仅寄生于地中海地区的橡树上。

最近的一项研究中指出，扎滚鲁克人可能与西部的草原游牧民族，即安纳托利亚和颜那亚牧民混合的 MLBA 人种之间有着紧密联系[254]。他们的聚居地分别位于今天的土耳其和乌克兰，巧合地对应了克美兹胭脂虫和波兰胭脂虫的起源地[135, 168]。此外，Balakina 等人在巴泽雷克墓地出土的羊毛裙中也检测到了克美兹胭脂虫和波兰胭脂虫。邵会秋指出，扎滚鲁克出土的考古器物上装饰的翻转动物纹和怪兽题材的动物纹等图案，与阿尔泰巴泽雷克的文化风格一致，进一步表明两种文化在公元前 5 至 3 世纪期间存在密切关系，甚至可能起源于草原文化的同一个集群[255]。此后，在吐鲁番盆地出土的几条红色毛线中也发现了胭脂虫染料，如苏贝希墓地的羊毛裙用波兰胭脂虫染色。苏贝希文化与扎滚鲁克文化也存在诸多相似之处，如墓葬形制和随葬木器等元素在两个文化中均有发现，以及扎滚鲁克遗址出土的彩陶器纹饰也是苏贝希文化的典型纹饰[255]。这些发现表明扎滚鲁克文化不仅与阿尔泰的巴泽雷克文化存在内部联系，也部分融入了吐鲁番盆地的

苏贝希文化。因此，胭脂虫在巴泽雷克、苏贝希和扎滚鲁克等地均有发现并非偶然，而是受到草原民族和文化在中亚交流影响的结果。

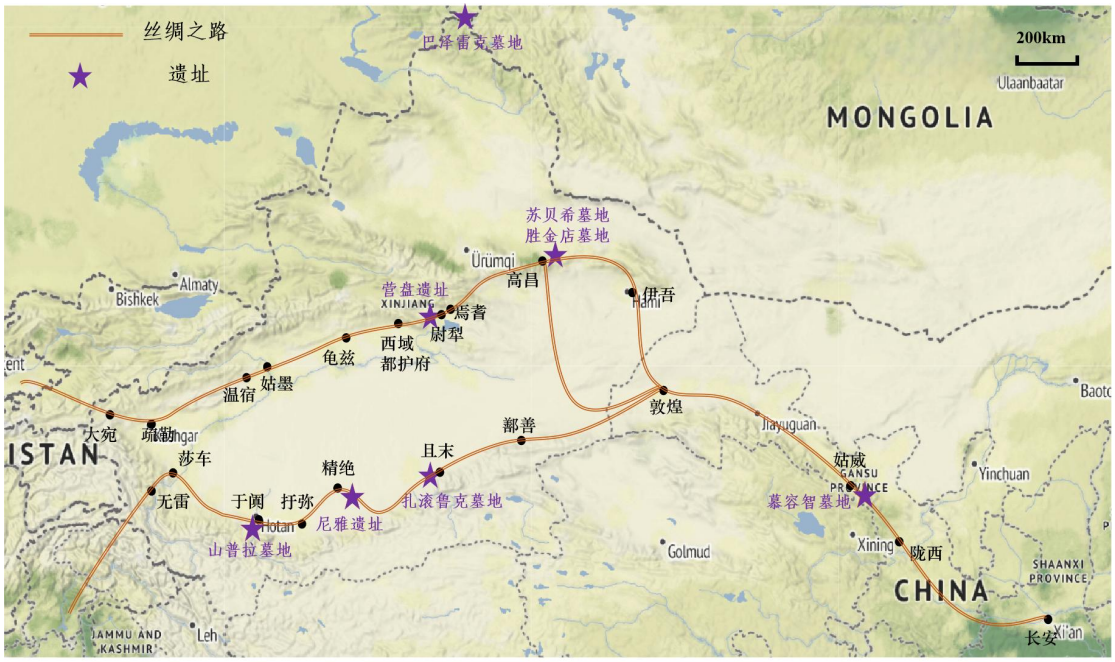


图 6.5 目前发现胭脂虫的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬

6.3.2 紫胶

在丝绸之路沿线地区，检测出使用紫胶着色剂的年代最早的实例是新疆营盘遗址和尼雅遗址出土的红色纱线。营盘遗址作为古代丝绸之路楼兰道的重要节点，东接丝路东线的河西走廊，西连丝路南道的且末、精绝等国，北通丝路北道的高昌及天山以北诸国。根据碳 14 测年结果，营盘遗址中发现的红色羊毛袜子可追溯至公元 2 世纪。这表明紫胶早在公元 2 世纪便已传入新疆，尽管尚无法确定其是以染料形式还是染色纺织品的形式进入该地区的。

西汉时期，印度和中国之间沿丝绸之路的贸易往来频繁，产自中原地区的丝绸在孔雀王朝时期（公元前 322-183 年）就已经通过新疆出口到印度[256]，而印度的棉花和棉布等商品也沿着丝绸之路进入了新疆地区[257]。在新疆丝路南道的尼雅遗址附近发现的印有印度佛教图案的棉布进一步证明了东汉或更晚时期印度与新疆之间的密切交流，尼雅遗址恰好位于印度文化影响最为明显的于阗地区以东[258]。在中国西北地区的阿斯塔那墓葬（高昌古国墓址）、米兰遗址（若羌

古国墓址）、敦煌等地出土的纺织品中相继发现紫胶作为染料的使用。

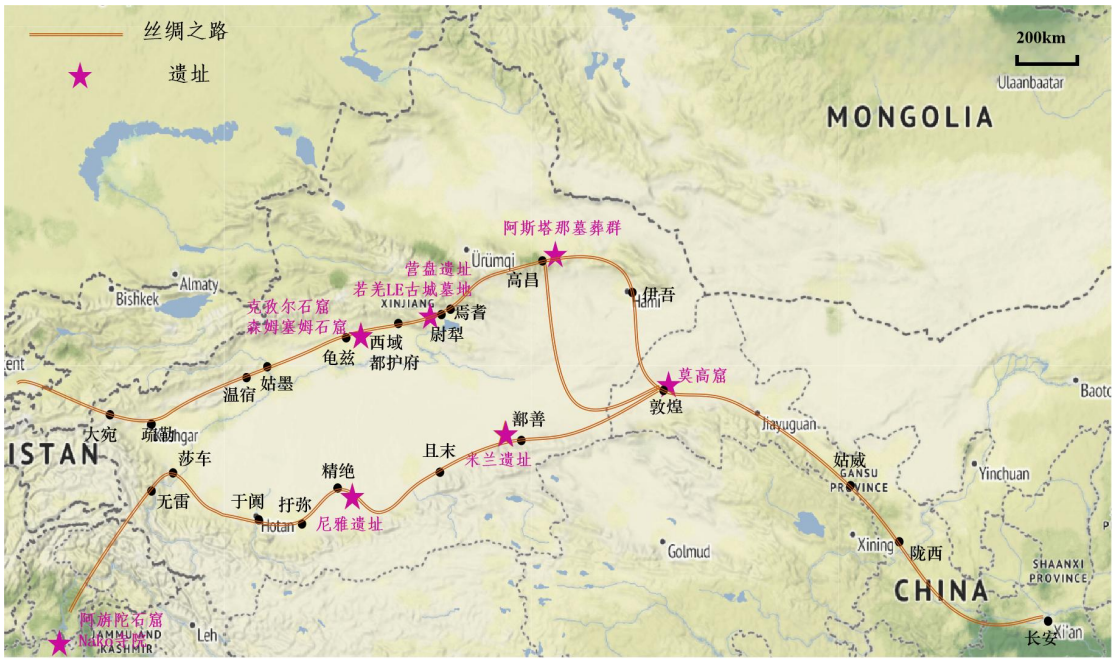


图 6.6 目前发现紫胶的丝绸之路沿线古遗址、古墓葬、石窟寺

紫胶不仅用于纺织品染色，还被用作壁画、彩塑等彩绘文物的着色剂。Shimadzu 在印度阿旃陀石窟 2 窟（公元 450-500 年）主室右侧壁上发现了紫胶[232]。Bayerová在印度北部的 Nako 寺院壁画（公元 11-12 世纪）中同样发现了紫胶的存在[237]，该寺曾是喜马拉雅山脉西部的主要佛教中心之一。此外，Dhar 推测在拉达克的巴斯戈弥勒寺中也采用了紫胶用作颜料[259]。本研究在克孜尔石窟（公元 5-7 世纪）、森姆塞姆石窟（公元 5-9 世纪）壁画均明确检测到紫胶，并且在对龟兹石窟壁画进行现场调查时，发现紫胶被广泛应用于壁画绘制中，既作为红色颜料使用，还被用作贴箔材料。在盖蒂保护研究所和敦煌研究院对敦煌莫高窟 85 窟（公元 9-10 世纪）的调查中，发现紫胶作为一种红色颜料覆盖在矿物颜料上，以改变画面的色调[235]。本研究在古代高昌国的公共墓地阿斯塔那墓葬群中出土的唐代彩塑俑（公元 7-9 世纪）上也检测到了紫胶的存在。高昌古国位于吐鲁番盆地，不仅是丝绸之路的一个重要交汇点，也是西域的一个典型的佛教国家。这些发现表明，紫胶作为有机着色剂，不仅限于印度次大陆的应用，而是随着佛教文化的传播，广泛应用于丝绸之路沿线地区的彩塑、壁画中。

相比之下，胭脂虫来源的红色着色剂在中国西北地区的壁画、彩塑等彩绘文物中尚未发现。根据现有研究，公元 3 世纪之后，胭脂虫在纺织品上的应用也变得非常稀少。

从宗教角度来看，紫胶在佛教壁画中的广泛应用与胭脂虫染料的相对稀少，深刻反映了佛教教义对艺术创作材料的选择性影响。这一现象的形成可追溯至佛教传入中国的历史进程：西汉晚期，印度佛教向北越过帕米尔高原传入中国西北地区，最早在新疆塔里木盆地广泛传播。作为西域的佛教文化重镇，以弘扬佛法为目的的石窟寺营建始于龟兹地区，其中克孜尔石窟与森姆塞姆石窟最具代表性。经过数百年的传播与发展，佛教在龟兹地区达到鼎盛，并沿丝绸之路向东进入高昌、敦煌，最后传入中原地区。这一传播过程不仅推动了宗教思想的融合，更促进了古印度与西域间的文化艺术交流。龟兹石窟壁画在继承印度艺术传统的基础上，形成了独特的艺术风格，其中紫胶的多样化运用技法便是重要体现。

紫胶在佛教经典中具有特殊地位，被列为八大色之一。唐代《一切经音义》记载：“紫矿，火烧如蜜蜡，其膩亦堪为胶，胶黏宝钿作五天”[260]，指出紫胶作为胶结材料用于装饰品的制作。同书又载：“此华树汁其色甚赤，用染皮氈，名曰紫矿”[260]，说明紫胶可用于皮制品和棉织物的染色。《佛说宝藏神大明曼拏罗仪轨经》中提到“用紫矿安悉香龙脑香及白檀香，于宝贤面前，作护摩一千专心供养”[261]，表明紫胶在佛教仪轨中作为香料用于护摩仪式。《不空罥索心咒王经三卷》则规定“其僮仆者所有衣服皆作赤色，以燕脂和紫矿汁”[262]，体现了紫胶在特定服饰染色中的使用规范。

值得注意的是，佛教经典对僧侣使用紫胶染衣持审慎态度。《根本说一切有部毗奈耶》明确指出：“紫矿红蓝郁金香，朱砂大青及红茜。黄丹苏方八大色，苾刍不应将染衣”[263]，强调僧侣应保持俭朴的生活方式，避免使用鲜艳染料。这一戒律与紫胶在佛教石窟壁画中的广泛应用看似矛盾，实则体现了佛教在宗教戒律与艺术表达间的辩证统一。戒律主要规范僧侣的日常生活，特别是衣着的朴素要求，以防止世俗虚荣心的滋生。而壁画作为宗教艺术形式，其使用紫胶等鲜艳颜料旨在增强艺术表现力，吸引信众关注，更好地展现佛教教义与佛国庄严。

佛教戒律在实际执行中展现出一定的灵活性。《根本说一切有部毗奈耶》记载：“我于发爪窣睹波中间空者，为作门户，复安檐屋并造塔基，复以赤石涂拭其柱，于塔壁上紫矿图画。佛言，随意”[263]，表明在宗教建筑装饰中使用紫胶绘画得到认可。壁画作为公共艺术形式，其根本目的在于弘扬佛法而非个人炫耀，因此使用紫胶并不违背戒律的核心精神，而是适应文化需求的变通之举。紫胶在佛教石窟壁画中的使用，既体现了其作为颜料的功能性价值，也彰显了其在佛教艺术中的象征意义与文化内涵，充分展现了佛教在宗教戒律与艺术表达之间的平衡。

佛教的兴盛不仅带来了宗教思想的传播，更推动了包括农业技术、艺术创作和物质文化在内的多方面交流。Shevchenko 等人在阿斯塔那出土的灯具沉积物中发现了芝麻油和牛酥油等燃料，这些物质均与佛教文化有着密切关联。其中芝麻油是佛教仪式中不可或缺的供品[264]，牛酥油则与当地佛教徒的丧葬习俗相关[265]。这一发现不仅证实了佛教文化对物质生活的深远影响，也暗示了芝麻等作物的农业种植可能随着佛教东传而得到发展。在这一背景下，紫胶作为佛教艺术中的重要材料，其大规模应用于壁画创作也就不难理解了。这种应用既是对印度艺术传统的继承，也是佛教文化在地化过程中的创新体现。

6.4 小结

本章深入探讨了丝绸之路沿线多个考古遗址的彩绘文物和纺织品中有机着色剂的来源及其使用情况。研究表明，使用的有机着色剂种类相对集中，红色、黄色和蓝色着色剂主要为茜草、黄檗和靛蓝等植物染料以及紫胶和胭脂虫等昆虫染料。这些发现与 Aceto[16]汇总的全球范围内关于彩绘文物上有机着色剂的科技分析的结果高度一致，表明茜草、紫胶、胭脂虫和靛蓝等几种着色剂在全球不同地区和不同时期都有广泛的使用，其存在具有连续性和普遍性。

上述有机着色剂的来源相对广泛，从中原地区的黄檗，到南亚及东南亚的藤黄、紫胶，再到地中海地区的胭脂虫染料，再加上可能源自本土的茜草和靛蓝，这些着色剂不仅揭示了当时染色技术的发展水平，也展示了不同地区间的文化交

流与经济贸易。例如，中印之间沿着丝绸之路的活跃贸易，尤其是丝绸、棉布等纺织品的交易，自然会促进包括染料在内的商品的大量流通。丝绸之路上的一些绿洲城市，如楼兰、尼雅等，当时是重要的商业中心，经济繁荣，拥有丰富的自然资源。不同地区的着色剂制作技术、纺织技术和绘画技法沿着丝绸之路相互传播并得到改进。

有机着色剂的使用与丝绸之路沿线文化的发展有着密切关系。例如，紫胶不仅在印度等地广泛流行，还通过丝绸之路传入中国，成为佛教壁画中重要的红色颜料，体现了佛教文化对特定染料使用的偏好，这种偏好的形成与佛教教义和艺术表达的需求密切相关，紫胶在佛教经典中具有特殊地位，被列为八大色之一。因此，随着佛教沿着丝绸之路传播，紫胶成为佛教石窟寺壁画创作中的重要材料。

有机着色剂的传播范围远不止丝绸之路，在东亚地区也屡有发现。例如，在日本奈良时期（公元 7-8 世纪）的高松塚墓室壁画[266]和正仓院收藏的唐制工艺品[267] 均检测出紫胶染料的成分。不仅如此，正仓院还收藏了当时从中国进口的紫胶虫原料[268]。此外，在日本 12 世纪的佛经封面上检测出了小檗碱，表明其曾使用黄檗染色。然而，目前尚无法确定这些丝绸究竟是使用 12 世纪日本本土生长的黄檗染色，还是在中国染色后运往日本的[269]。由此可见，有机着色剂也参与了东亚其他地区如日本的文化交流和技术传播。

7 结论与展望

7.1 结论

本研究通过对中国境内丝绸之路沿线地区彩绘文物和纺织品中有机着色剂的系统分析，揭示了古代着色剂技术的发展历程及其传播路径。通过科学检测技术和细致的现场调查，不仅扩展了对古代着色剂种类和应用范围的理解，也为文化遗产保护和修复提供了新的方法和技术支持。

以下是本研究的主要结论：

（1）在现场调查环节，通过手持式显微镜、紫外灯、XRF 光谱仪及光纤荧光光谱仪等便携式设备对克孜尔石窟和库木吐喇石窟壁画上的颜料进行了细致的无损原位分析，结果表明这套便携式设备不仅可以区分有机着色剂与矿物颜料的分布，还可以推测出有机着色剂的种类。例如，在多个洞窟中发现了紫胶的广泛使用，尤其是在菱形格、佛身光以及装饰性部位。此外，在克孜尔 47 窟、80 窟、171 窟中，紫胶与红色植物颜料同时使用的情况被发现。在克孜尔 69 窟和库木吐喇 23 窟中，绿色矿物颜料上覆盖了一层黄色有机颜料的现象尤为明显。在克孜尔 47 窟、80 窟、110 窟、171 窟中，均发现了蓝色植物颜料靛蓝和青金石的混合使用情况。

（2）通过液相色谱-质谱联用技术（UPLC-MS）在克孜尔石窟、森木塞姆石窟壁画中分析出黄檗、紫胶、靛蓝等有机着色剂，在阿斯塔那墓葬出土彩绘俑中分析出黄檗、藤黄、20 世纪初合成颜料等有机着色剂，在陕西墓葬壁画中分析出黄檗，这项研究是首次通过科学分析确认了在古代彩绘文物中川黄檗被作为黄色颜料使用，扩展了植物着色剂的使用范围。

（3）尽管色谱-质谱联用技术在分析有机材料上具有显著优势，但其无法提供样品化合物的空间分布信息，并且属于微损分析。解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）作为一种非破坏性质谱成像技术，能够同时解决这两大难题。本研究首次将 DESI-MS 成像技术应用于新疆博物馆藏阿斯塔那墓葬出土的唐代纺织

品残片的检测中，成功检测出茜草、黄檗、靛蓝、苏木等染料，实现了对纺织品快速、无损的质谱成像分析，探索出一种适用于出土纺织品中天然有机染料检测的新方法。此外，通过 DESI-MS 在克孜尔石窟 171 窟佛龛侧壁中的金属箔上分析出小檗碱，表明黄檗被用于锡箔的“仿金”工艺中。

（4）结合文献记载和考古发掘资料，进一步研究丝绸之路沿线有机着色剂的来源及使用情况。目前在丝绸之路沿线出土或遗存的彩绘文物和纺织品中，茜草、靛蓝、黄檗、紫胶、胭脂虫的使用频率尤为突出。黄檗来源于中原地区，藤黄、紫胶来源于南亚及东南亚，胭脂虫来源于地中海地区，茜草、靛蓝极有可能来源于本土植物，这些有机着色剂的共同出现，得以一窥这一时期丝路贸易和物质交流的繁荣。此外，有机着色剂的使用与丝绸之路沿线文化的发展有着密切关系，比如紫胶与佛教文化的传播有紧密的联系。

7.2 论文创新点

以往的研究主要聚焦于纺织品的有机染料和彩绘文物上的矿物颜料，但由于技术瓶颈，彩绘文物中的有机着色剂研究尚未充分展开。这些有机着色剂来源于特定地区的动植物，具有一定的地域特征，可以为彩绘制作工艺、丝绸之路沿线地区文化交流和经济贸易等方面提供实证。本研究通过液相色谱-质谱联用技术和解吸电喷雾电离质谱成像技术，精准获取彩绘文物和纺织品中有机着色剂的具体种类及其空间分布信息，构建一套以质谱方法为主的分析彩绘文物和纺织品中有机着色剂的方法体系。具体创新点如下：

（1）便携式设备用于现场识别。针对彩绘文物中有机着色剂在现场识别困难的问题，本研究提出了一套适用于彩绘文物中有机着色剂的现场原位无损分析体系，包括手持式显微镜、多光谱成像、X 射线荧光光谱仪（XRF）及光纤荧光光谱等仪器，不仅可以区分有机着色剂与矿物颜料的分布，还可以推测出有机着色剂的种类。这一创新使得在不破坏文物的前提下进行现场分析成为可能，极大地提高了检测效率和准确性。

（2）彩绘文物中有机着色剂的种类鉴定。针对彩绘文物中有机着色剂分析具体种类困难的问题，本研究通过模拟实验优化了实验方案，并首次在克孜尔石

窟壁画中检测到了川黄檗作为着色剂以及锡箔的仿金材料。此外，本研究还在陕西墓葬壁画中首次检测到川黄檗作为着色剂，并在其他彩绘文物中成功检测到茜草、靛蓝、紫胶、藤黄等有机着色剂。这些发现不仅扩展了对丝绸之路沿线彩绘文物中有机着色剂应用范围的认识，也为古代染料技术的发展提供了新的证据。

（3）纺织品中有机染料的无损分析。针对纺织品中有机染料分析的技术优化，本论文首次将解吸电喷雾电离质谱成像技术（DESI-MS）应用于唐代纺织品的分析中，成功检测到了茜草、苏木、黄檗、紫胶、紫檀等多种有机染料，不仅获取了有机着色剂的具体种类和空间分布信息，还实现了无损分析。这一突破性进展为纺织品染料分析提供了一个全新的高效、非破坏性的方法。

7.3 展望

本研究成功构建了一套以质谱方法为主的分析彩绘文物和纺织品中有机着色剂的方法体系，并对中国境内丝绸之路沿线地区彩绘文物和纺织品中有机着色剂进行系统分析，但还有进一步完善的空间，未来的研究可以集中在以下几个方面：

（1）扩展文物中有机着色剂的研究范围，提高对文物中有机着色剂的关注。由于此前有机着色剂的识别相对困难，许多可能的应用实例尚未被报告，并不意味着有机着色剂的存在罕见。相对于有机染料在古代纺织品中的染色作用，有机着色剂在古代壁画彩绘中的使用被严重低估。今后在彩绘文物的研究和保护中，特别是对于考古出土的文物，应更加重视那些因技术瓶颈而长期未能深入研究的有机着色剂，为出土文物的保护提供科学依据。此外，后续研究应增加对不同地区和时期的彩绘文物和纺织品的分析，尤其是那些尚未充分研究的区域，如中亚、南亚等地。通过更多的样本案例深入分析其具体的传播路线，进一步揭示不同历史时期和地区之间使用有机着色剂的差异性和共通性。

（2）深化技术应用，解决有机着色剂中胶结材料难以鉴定的问题。目前文物中胶结材料的鉴定主要采用热裂解气相色谱-质谱联用技术（Py-GC/MS）。但是在本研究中，样品中的有机着色剂的存在会干扰胶结材料的特征裂解产物的鉴定，因此还需要进一步将其他先进的质谱技术应用在有机着色剂及其胶结材料的

分析中，如纳米结构启动质谱（NIMS）、飞行时间二次离子质谱（TOF-SIMS）等，以提高检测精度和效率。

（3）研究有机着色剂主要色素的老化机理。当前通过有机着色剂原本存在的特征色素成分（如黄檗中的小檗碱、藤黄中的藤黄酸、茜草中的茜草素）来鉴别种类的方法，仅适用于尚未完全褪色的文物样品。未来应深入探讨主要色素成分的老化机理，解析老化后的色素成分，以便能够分析完全褪色的彩绘及纺织品中的着色剂种类。

（4）有机着色剂的具体制作工艺尚未得出明确的结论。色淀颜料是通过将可溶性的染料与不可溶的化学物质混合，使其发生化学反应制成有色沉淀物，通常含有 Al、Ca 等金属元素。然而在本研究中，通过 SEM-EDS 技术并未在彩绘文物的有机着色剂中检测到这些元素的存在。未来将扩展样品范围，采用更先进的分析技术来确定有机着色剂的着色工艺，为有机着色剂的使用和发展提供了更新的视角。

参考文献

[1] 曾启雄. 中国失落的色彩 [M]. 康涅狄格州: 耶鲁国际文化出版社, 2003.

[2] CARDON D. Natural Dyes-sources,tradition, technology and science [M]. London: Archetype Publication Ltd., 2007.

[3] TAMBURINI D. Investigating Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th-10th century AD) by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry - Towards the creation of a mass spectra database [J]. Dyes and Pigments, 2019, 163: 454-74.

[4] TAMBURINI D, DYER J. Fibre optic reflectance spectroscopy and multispectral imaging for the non-invasive investigation of Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th-10th century AD) [J]. Dyes and Pigments, 2019, 162: 494-511.

[5] WITKOWSKI B, GANECZKO M, HRYSZKO H, et al. Identification of orcein and selected natural dyes in 14th and 15th century liturgical paraments with high-performance liquid chromatography coupled to the electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI/MS/MS) [J]. Microchemical Journal, 2017, 133: 370-9.

[6] SZOSTEK B, ORSKA-GAWRYS J, SUROWIEC I, et al. Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV–Vis and mass spectrometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1012(2): 179-92.

[7] 高汉玉. 长沙马王堆一号汉墓出土纺织品的研究 [M]. 北京: 文物出版社, 1980.

[8] 刘剑, 王业宏. 乾隆色谱 :17-19 世纪纺织品染料研究与颜色复原 [M]. 浙江大学出版社, 2020.

[9] 张林玉, 田可心, 王允丽, et al. 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 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(05): 52-7.

[10] 周旸, 贾丽玲, 刘剑. 新疆帕米尔吉尔赞喀勒拜火教墓地出土纺织品分析检测 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(04): 55-64.

[11] 魏乐. 液相色谱质谱联用法研究红花染纺织品褪色分子机理 [J]. 文物保护与考古科学, 2022, 34(01): 10-9.

[12] 张云, 谷岸, 陈杨, et al. 故宫院藏缂丝挂屏中染料的快速筛查分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2020, 32(01): 70-6.

[13] FOSTIRIDOU A, KARAPANAGIOTIS I, VIVDENKO S, et al. Identification of pigments in Hellenistic and Roman funeral figurines [J]. Archaeometry, 2016, 58(3): 453-64.

[14] RIBECHINI E, PéREZ-ARANTEGUI J, PAVAN A, et al. First evidence of purple pigment production and dyeing in southern Arabia (Sumhuram, Sultanate of Oman) revealed by mass spectrometric and chromatographic techniques [J]. Journal of Cultural Heritage, 2016, 19: 486-91.

[15] STATHOPOULOU K, VALIANOU L, SKALTSOUNIS A-L, et al. Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (Dactylopius coccus) detected in historical objects [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 804: 264-72.

[16] ACETO M. Pigments—the palette of organic colourants in wall paintings [J]. Archaeological and Anthropological Sciences, 2021, 13(10): 159.

[17] 李博, 刘珈如, 郭宏, et al. 西安新发现的两座元代墓葬壁画颜料研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2023, 35(06): 110-8.

[18] 张文元, 苏伯民, 殷耀鹏, et al. 天梯山石窟北凉洞窟壁画颜料的原位无损分析 [J]. 敦煌研究, 2019, (04): 128-40.

[19] 严静, 刘呆运, 赵西晨, et al. 唐韩休墓壁画制作工艺及材质研究 [J]. 考古与文物, 2016, (02): 117-27.

[20] 司艺, 蒋洪恩, 王博, et al. 新疆阿斯塔那墓地出土唐代木质彩绘的显微激

光拉曼分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2607-11.

[21] 吕梦蝶. 文物保护研究中显微技术和成像技术综述 [J]. 首都博物馆论丛, 2022, (00): 211-8.

[22] 夏寅. 偏光显微法在颜料研究中的发展现状与趋势 [J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(S1): 131-5.

[23] 苏伯民, 马清林, 周广济, et al. 甘肃玉门火烧沟遗址出土颜料分析 [J]. 敦煌研究, 2002, (04): 19-22+110.

[24] 惠娜, 王亮, 王春燕, et al. 扫描电子显微镜及能谱仪在彩绘文物分析中的应用 [J]. 文博, 2015, (01): 99-103.

[25] 马少春, 孙永辉, 鲍鹏, et al. 弦歌台大成殿文物建筑彩绘颜料成分分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2023, 35(05): 97-105.

[26] 李思凡, 郭宏, 陈坤龙, et al. 重庆涞滩二佛寺石刻彩绘颜料分析 [J]. 中国文化遗产, 2020, (06): 79-84.

[27] 孙凤, 许惠攀, 王若苏, et al. 基于极少量采样的彩绘文物颜料成分分析 [J]. 分析化学, 2022, 50(03): 465-71.

[28] DOS SANTOS H C, CALIRI C, PAPPALARDO L, et al. Real-time MA-XRF imaging spectroscopy of the Virgin with the Child painted by Antonello de Saliba in 1497 [J]. Microchemical Journal, 2018, 140: 96-104.

[29] MAZZINGHI A, RUBERTO C, CASTELLI L, et al. MA-XRF for the Characterisation of the Painting Materials and Technique of the Entombment of Christ by Rogier van der Weyden [J]. Applied Sciences, 2021, 11(13): 6151.

[30] SAVERWYNS S, CURRIE C, LAMAS-DELGADO E. Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings [J]. Microchemical Journal, 2018, 137: 139-47.

[31] SCIUTTO G, FRIZZI T, CATELLI E, et al. From macro to micro: An advanced macro X-ray fluorescence (MA-XRF) imaging approach for the study of painted surfaces [J]. Microchemical Journal, 2018, 137: 277-84.

[32] KOKIASMENOU E, CALIRI C, KANTARELOU V, et al. Macroscopic XRF

imaging in unravelling polychromy on Mycenaean wall-paintings from the Palace of Nestor at Pylos [J]. Journal of Archaeological Science: Reports, 2020, 29: 102079.

[33] 段佩权, 李广华, 陈垚, et al. 基于广域X射线荧光扫描成像技术(MA-XRF)的文物科学分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2021, 33(01): 81-7.

[34] 许永建, 罗荣辉, 郭茂田, et al. 共聚焦显微拉曼光谱的应用和进展 [J]. 激光杂志, 2007, (02): 13-4.

[35] BELL I M, CLARK R J H, GIBBS P J J S A P A M, et al. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ≈ 1850 AD) [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997, 53: 2159-79.

[36] BURGIO L, CLARK R J H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001, 57(7): 1491-521.

[37] CASTRO K, PéREZ-ALONSO M, RODRíGUEZ-LASO M D, et al. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 382(2): 248-58.

[38] VANDENABEELE P, BODé S, ALONSO A, et al. Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(10): 2349-56.

[39] 冯圆媛, 王欣亚, 曹龙, et al. 泾渭秦墓出土战国时期彩绘陶器绘彩工艺分析 [J]. 考古与文物, 2024, (06): 123-8.

[40] 付倩丽, 康卫东, 张尚欣, et al. 陕西绥德县博物馆馆藏青铜瓿锈蚀物的拉曼光谱分析 [J]. 光散射学报, 2020, 32(04): 375-80.

[41] ABDEL-GHANI M, STERN B, EDWARDS H G M, et al. A study of 18th

century Coptic icons of Ibrahim Al-Nasekh using Raman microscopy and gas chromatography-mass spectrometry: Indigo as an organic pigment in Egyptian panel paintings [J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62: 98-109.

[42] 何秋菊, 王丽琴. 拉曼光谱法鉴定文物及艺术品中染料的研究进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(02): 401-7.

[43] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-6.

[44] LEONA M, STENGER J, FERLONI E. Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(10): 981-92.

[45] LEONA M, LOMBARDI J R. Identification of berberine in ancient and historical textiles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(7): 853-8.

[46] CHEN K, LEONA M, VO-DINH K-C, et al. Application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for the identification of anthraquinone dyes used in works of art [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(4): 520-7.

[47] 孙凤, 李依林, 马彦妮, et al. 红外光谱在文物保护中的应用介绍 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(06): 112-7.

[48] LEE J, CEGLIA A, KIM K-J, et al. Characterization of dyed textiles using TOF-SIMS and FT-IR [J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(6): 653-7.

[49] 杨璐, 黄建华, 王丽琴, et al. 文物彩绘常用胶料的氨基酸组成及红外光谱特征研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2011, 23(01): 36-9.

[50] 张彤, 康葆强, 刘瀚文, et al. 清宫藏庆成灯角片彩绘颜料分析研究 [J]. 中国文物科学研究, 2020, (02): 88-96.

[51] 周本源, 马清林. 甘肃秦安大地湾遗址出土白色块状颜料成分分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(04): 87-99.

[52] 杨涛, 赵岗. 大足石刻彩绘颜料检测分析报告 [J]. 大足学刊, 2018, (00):

348-80.

[53] 郑利平, 王丽琴, 赵星. 微区光谱分析技术在文物颜料保护中的研究进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(08): 2357-63.

[54] 赵星, 王丽琴. 光导纤维反射光谱法在文物、艺术品分析和保护中的进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(01): 21-6.

[55] 李广华, 陈垚, 马越, et al. 光纤反射光谱在彩绘文物颜料鉴别中的应用研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(06): 96-105.

[56] CLEMENTI C, MILIANI C, VERRI G, et al. Application of the Kubelka–Munk Correction for Self-Absorption of Fluorescence Emission in Carmine Lake Paint Layers [J]. Applied spectroscopy, 2009, 63: 1323-30.

[57] CLARO A, MELO M J, DE MELO J S S, et al. Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry [J]. Journal of Cultural Heritage, 2010, 11(1): 27-34.

[58] SASAKI Y, FUJII K, SASAKI K. Non-destructive analysis for 17th century traditional Japanese textile : white ground satin with design of snow, crests, and chrysanthemums, F, 2008 [C].

[59] NAKAMURA R, TANAKA Y, OGATA A, et al. Scientific evidence by fluorescence spectrometry for safflower red on ancient Japanese textiles stored in the Shosoin Treasure House repository [J]. Studies in Conservation, 2014, 59(6): 367-76.

[60] 刘帅, 赵恒谦, 杨天艺, et al. 纺织品类文物材质与染料分析方法 [J]. 文物保护与考古科学, 2021, 33(02): 110-9.

[61] 张晓梅, 魏西凝, 雷勇, et al. 古代丝织品及古建彩画蓝色染料的微量及无损分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12): 3254-7.

[62] 戚军超, 申艾君, 韩凯英. 袁世凯蓝呢礼服上蓝色染料的分析研究 [J]. 中原文物, 2011, (05): 102-4.

[63] KHARBADE B V, AGRAWAL O P. Analysis of Natural Dyes in Indian Historic Textiles [J]. Studies in Conservation, 1988, 33(1): 1-8.

[64] WOUTERS J. High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles [J]. Studies in Conservation, 1985, 30(3): 119-28.

[65] WOUTERS J. Dye analysis of Chinese and Indian textiles : with special emphasis on the recognition of Miscanthus tinctorius and Sophora japonica and the composition of green and blue colours [J]. Dyes in History and Archaeology, 1994, 12: 12-22.

[66] 陈元生, 解玉林, 熊樱菲, et al. 山普拉墓群出土毛织品上蓝色染料的分析研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2000, (01): 15-21.

[67] 解玉林, 熊樱菲, 陈元生, et al. 周-汉毛织品上红色染料主要成分的鉴定 [J]. 文物保护与考古科学, 2001, (01): 1-7.

[68] 张雪莲, 唐静娟, 熊贤礼, et al. 古代织品染料的分析 [J]. 文物保护与考古科学, 1996, (01): 1-8.

[69] 何秋菊. 一组古代丝织品上蓝色植物染料的分析鉴定 [J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(03): 59-66.

[70] 苏伯民, 真贝哲夫, 胡之德, et al. 克孜尔石窟壁画胶结材料的 HPLC 分析 [J]. 敦煌研究, 2005, (04): 57-61+116.

[71] PUCHALSKA M, 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]. Journal of mass spectrometry : JMS, 2005, 39: 1441-9.

[72] LLUVERAS-TENORIO A, BONADUCE I, SABATINI F, et al. The organic materials in the Five Northern Provinces' Assembly Hall: disclosing the painting technique of the Qing dynasty painters in civil buildings [J]. Applied Physics A, 2015, 121(3): 879-89.

[73] LIU J, JI L, CHEN L, et al. Identification of yellow dyes in two wall coverings from the Palace Museum: Evidence for reconstitution of artifacts [J]. Dyes and Pigments, 2018, 153: 137-43.

[74] COLOMBINI M P, MODUGNO F, FUOCO R, et al. A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders [J]. Microchemical Journal, 2002, 73(1): 175-85.

[75] COLOMBINI M P, MODUGNO F, GIACOMELLI M, et al. Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography–mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 846(1): 113-24.

[76] 和玲, 聂麦茜, CHIAVARI G. 热裂解气相色质谱应用于古代壁画中油类黏合剂的分析 [J]. 西安交通大学学报, 2006, (10): 1134-8.

[77] CHIAVARI G, GALLETTI G C, LANTERNA G, et al. The potential of pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry in the recognition of ancient painting media [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993, 24(3): 227-42.

[78] 肖博, 魏书亚, 宋燕. 应用热辅助甲基化—热裂解气相色谱技术(THM-Py-GC/MS)对壁画中蛋白质类胶结材料的分析鉴定 [J]. 中国文物科学研究, 2018, (01): 70-6.

[79] 王娜, 谷岸, 闵俊嵘, et al. 文物中常用蛋白质类胶结材料的热裂解-气相色谱/质谱识别 [J]. 分析化学, 2020, 48(01): 90-6.

[80] CHIANTORE O, RIEDO C, SCALARONE D. Gas chromatography–mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2009, 284(1): 35-41.

[81] 王娜, 谷岸, 屈雅洁, et al. 文物中多糖类胶结材料的热裂解-气相色谱/质谱识别 [J]. 色谱, 2022, 40(08): 753-62.

[82] WANG L, ISHIDA Y, OHTANI H, et al. Characterization of Natural Resin Shellac by Reactive Pyrolysis−Gas Chromatography in the Presence of Organic Alkali [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(7): 1316-22.

[83] COLOMBINI M P, BONADUCE I, GAUTIER G. Molecular Pattern

Recognition of Fresh and Aged Shellac [J]. Chromatographia, 2003, 58(5): 357-64.

[84] ZHOU Z, SHEN L, LI C, et al. Investigation of gilding materials and techniques in wall paintings of Kizil Grottoes [J]. Microchemical Journal, 2020, 154: 104548.

[85] CASAS-CATALáN M J, DOMéNECH-CARBó M T. Identification of natural dyes used in works of art by pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry combined with in situ trimethylsilylation [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 382(2): 259-68.

[86] CHIAVARI G, FABBRI D, PRATI S, et al. Identification of Indigo Dyes in Painting Layers by Pyrolysis Methylation and Silylation. A Case Study: “The Dinner of Emmaus” by G. Preti [J]. Chromatographia, 2005, 61(7): 403-8.

[87] DOMéNECH-CARBó M T, OSETE-CORTINA L, DOMéNECH-CARBó A, et al. Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105: 355-62.

[88] WATTS K E, LAGALANTE A F. Method development for binding media analysis in painting cross-sections by desorption electrospray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2018, 32(16): 1324-30.

[89] ZHOU Z B, SHEN L, WANG N, et al. Identification of Organic Materials Used in Gilding Technique in Wall Paintings of Kizil Grottoes [J]. Chemistryselect, 2020, 5(2): 818-22.

[90] WEI L, MA Y, GUO Z, et al. Application of Advanced Analytical Techniques in Organic Cultural Heritage: A Case Study of Ancient Architecture Relics in the Palace Museum (Beijing) [J]. Coatings, 2022, 12(5): 636.

[91] SANDSTRöM E, VETTORAZZO C, MACKAY C L, et al. Development and Application of Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry for

Historical Dye Analysis [J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(11): 4846-54.

[92] SANDSTRöM E, VETTORAZZO C, MACKAY C L, et al. Historical Textile Dye Analysis Using DESI-MS [J]. Heritage, 2023, 6(5): 4042-53.

[93] FREMOUT W, KUCKOVA S, CRHOVA M, et al. Classification of protein binders in artist's paints by matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry: an evaluation of principal component analysis (PCA) and soft independent modelling of class analogy (SIMCA) [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(11): 1631-40.

[94] VAN DER WERF I D, CALVANO C D, PALMISANO F, et al. A simple protocol for Matrix Assisted Laser Desorption Ionization- time of flight-mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) analysis of lipids and proteins in single microsamples of paintings [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 718: 1-10.

[95] SABATINI F, LLUVERAS-TENORIO A, DEGANO I, et al. A Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry Method for the Identification of Anthraquinones: the Case of Historical Lakes [J]. Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2016, 27(11): 1824-34.

[96] 关明, 康晓静, 魏乐, et al. 新疆尉犁县克亚克库都克烽燧遗址出土的纺织品染料的科学分析 [J]. 西部皮革, 2021, 43(13): 36-9.

[97] KRAMELL A E, GARCíA-ALTARES M, PöTSCH M, et al. Mapping Natural Dyes in Archeological Textiles by Imaging Mass Spectrometry [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 2331.

[98] KEUNE K, BOON J J. Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden [J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(5): 1374-85.

[99] SANYOVA J, CERSOY S, RICHARDIN P, et al. Unexpected Materials in a Rembrandt Painting Characterized by High Spatial Resolution Cluster-TOF-SIMS Imaging [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(3): 753-60.

[100] ATREI A, BENETTI F, GLIOZZO E, et al. Chemical characterization of protein based binders in painting samples by means of ToF-SIMS: Tests on ancient and model samples [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2014, 369: 9-15.

[101] ATREI A, BENETTI F, POTENZA M, et al. Characterization of organic binders in a 13th century painted wooden panel: Comparison of ToF-SIMS and Dot-ELISA results [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2018, 430: 63-8.

[102] TOGNAZZI A, LAPUCCI R, MARTINI S, et al. TOF-SIMS characterization of pigments and binders in 'the Martyrdom of St. Catherine', in Zejtun (Malta) [J]. Surface and Interface Analysis, 2011, 43(8): 1152-9.

[103] LEE Y, LEE J, KIM Y, et al. Investigation of natural dyes and ancient textiles from korea using TOF-SIMS [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(4): 1033-6.

[104] 刘婕, 陈相龙, 梁汉东, et al. 新疆汉代羊毛织物染料的飞行时间二次离子质谱表征 [J]. 质谱学报, 2024, 45(03): 386-95.

[105] 高路月. 古代壁画中天然有机染料的多种光谱分析 [D]; 浙江大学, 2021.

[106] 陈磊. 基于表面增强拉曼光谱快速鉴定和分析纺织品文物中天然染料的研究 [D]; 浙江理工大学, 2019.

[107] GILBERT K G, COOKE D T. Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential [J]. Plant Growth Regulation, 2001, 34(1): 57-69.

[108] 张博. 中国古代茜草染红的文化史探赜 [J]. 色彩, 2024, (08): 78-80.

[109] 柏小剑. 潮湿墓葬环境出土丝织品的植物染料鉴定技术研究 [D]; 中国科学技术大学, 2014.

[110] 司马迁. 货殖列传 [M]. 李晓 译. 昆明: 云南人民出版社, 2023.

[111] 应劭. 汉官仪二卷 [M]. 上海: 上海古籍出版社, 2002.

[112] HAHN O. The Colourful Past - Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs, F, 2005 [C].

[113] 赵丰. 红花在古代中国的传播、栽培和应用——中国古代染料植物研究之一 [J]. 中国农史, 1987, (03): 61-71.

[114] WEISS E A. Castor, Sesame and Safflower. [M]. London: Leonard Hill, 1971.

[115] 张仲景. 金匮要略 [M]. 北京, 2004.

[116] 贾思勰. 石声汉 译. 北京: 中国商业出版社, 1984.

[117] COSTANTINI R, BERGHE I V, IZZO F C. New insights into the fading problems of safflower red dyed textiles through a HPLC-PDA and colorimetric study [J]. Journal of Cultural Heritage, 2019, 38: 37-45.

[118] 洪斌. 读习凿齿《与谢侍中书》——兼论东晋南朝时期的红花 [J]. 古今农业, 2023, (04): 30-6.

[119] 宋应星. 天工开物 [M]. 李经邦 译. 哈尔滨: 北方文艺出版社, 2023.

[120] 嵇含. 南方草木状 [M]. 广州: 广东科技出版社, 2009.

[121] 韩燕燕, 孙旸, 杨萌. 天然苏木染料在纺织品染色中的应用 [J]. 山东纺织科技, 2021, 62(05): 8-11.

[122] 李时珍. 本草纲目 [M]. 北京: 华夏出版社, 2013.

[123] DAPSON R W, BAIN C L. Brazilwood, sappanwood, brazilin and the red dye brazilein: from textile dyeing and folk medicine to biological staining and musical instruments [J]. Biotechnic & Histochemistry, 2015, 90(6): 401-23.

[124] GIBSON A J. The story of lac [M]. Journal of the Royal Society of Arts, 1942.

[125] 王进玉. 中国古代对紫铆的开发应用 [J]. 中国科技史料, 2000, (03): 222-7.

[126] 王焘. 外台秘要 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1955.

[127] DYER J, TAMBURINI D, SOTIROPOULOU S. The identification of lac as a pigment in ancient Greek polychromy-The case of a Hellenistic oinochoe from Canosa di Puglia [J]. Dyes and Pigments, 2018, 149: 122-32.

[128] OTŁOWSKA O, ŚLEBIODA M, KOT-WASIK A, et al. Chromatographic and spectroscopic identification and recognition of natural dyes, uncommon dyestuff components, and mordants: Case study of a 16th century carpet with

chintamani motifs [J]. Molecules, 2018, 23(2): 339.

[129] ZAFFINO C, BERTAGNA M, GUGLIELMI V, et al. In-situ spectrofluorimetric identification of natural red dyestuffs in ancient tapestries [J]. Microchemical Journal, 2017, 132: 77-82.

[130] CASTRO R, POZZI F, LEONA M. Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45: 1172-9.

[131] NABAIS P, MELO M J, LOPES J A. Microspectrofuorimetry and chemometrics for the identifcation of medieval lake pigments [J]. Heritage Science, 2018, 6(13): 6-13.

[132] KIRBY J, SPRING M, HIGGITT C. The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate [J]. National Gallery Technical Bulletin, 2015, 26: 71-87.

[133] CARDON D. Natural Dyes-sources, tradition, technology and science [M]. London: Archetype Publications Ltd, 2007.

[134] SUTHERLAND K, DEL RIO J. Characterisation and discrimination of various types of lac resin using gas chromatography mass spectrometry techniques with quaternary ammonium reagents [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1338: 149-63.

[135] SEYHAN S A, DEMIRBAĞ C, DöLEN E. Identification of the main dyestuffs obtained from Kermes (Kermes vermilio) in the Northwest of Turkey [J]. Ovidius University Annals of Chemistry, 2019, 30(1): 1-4.

[136] OSTICIOLI I, PAGLIAI M, COMELLI D, et al. Red lakes from Leonardo's Last Supper and other Old Master Paintings: Micro-Raman spectroscopy of anthraquinone pigments in paint cross-sections [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy, 2019, 222: 117273.

[137] SCHMIDT-PRZEWOŹNA K. The history of Red in Poland: Polish cochineal

Porphyrophora polonica and other natural dyer [J]. Colour culture science, 2018: 33-41.

[138] MANTZOURIS D, KARAPANAGIOTIS I, KARYDIS C. Identification of Cochineal and other dyes in Byzantine Textiles of the 14th century from Mount Athos [J]. Mediterranean Archaeology Archaeometry, 2016, 16(2).

[139] LECH K, JAROSZ M. Novel methodology for the extraction and identification of natural dyestuffs in historical textiles by HPLC–UV–Vis–ESI MS. Case study: chasubles from the Wawel Cathedral collection [J]. Analytical bioanalytical chemistry, 2011, 399(9): 3241-51.

[140] FERREIRA E S, HULME A N, MCNAB H, et al. The natural constituents of historical textile dyes [J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33(6): 329-36.

[141] HAJDAS I, BONANI G, SLUSARENKO I Y, et al. Chronology of Pazyryk 2 and Ulandryk 4 kurgans based on high resolution radiocarbon dating and dendrochronology-a step towards more precise dating of Scythian burials [M]. Impact of the environment on human migration in Eurasia. Springer. 2004: 107-16.

[142] MANTZOURIS D, KARAPANAGIOTIS I. Armenian cochineal (P orphyrophora hamelii) and purpurin‐rich madder in ancient polychromy [J]. Coloration Technology, 2015, 131(5): 370-3.

[143] GREENFIELD A B. A Perfect red: Empire, Espionage and the Quest for the Colour of Desire [M]. Random House, 2006.

[144] KERPEL D M. The hidden aesthetic of red in the painted tombs of Oaxaca [J]. RES: Anthropology Aesthetics, 2010, 57(1): 55-74.

[145] 杜燕孙. 国产植物染料染色法 (第二版) [M]. 国产植物染料染色法（第二版）, 1939.

[146] 王颖. 中国古代染黄植物名实考辨 [D]; 广西民族大学, 2017.

[147] 李珣. 海药本草 辑校本 [M]. 尚志钧 辑. 北京: 人民卫生出版社, 1997.

[148] 王念孙. 广雅疏证 [M]. 北京: 中华书局, 2004.

[149] 魏伯阳. 周易参同契 [M]. 北京: 中华书局, 2023.

[150] 张英. 渊鉴类函 [M]. 上海: 上海古籍出版社, 2008.

[151] 顾观光. 神农本草经 [M]. 哈尔滨出版社, 2007.

[152] 陈藏器. 《本草拾遗》辑释 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2004.

[153] 寇宗奭. 本草衍义 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1990.

[154] 胡婷婷, 李金洋, 左亚锋, et al. 槐花和槐米的本草考证 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2023, 25(11): 138-46.

[155] 赵翰生. 宋代以山矾染色之史实和工艺的初步探讨 [J]. 自然科学史研究, 1999, (01): 87-94.

[156] 赵丰. 冻绿—中国绿——中国古代染料植物研究之二 [J]. 中国农史, 1988, (03): 77-82.

[157] 黄田. 长时段视野中的欧洲“中国绿”研究热潮 [J]. 全球史评论, 2023, (02): 217-36+365.

[158] 方向东. 大戴礼记汇校集解（上下） [M]. 北京: 中华书局, 2008.

[159] 郭璞. 尔雅注疏 [M]. 邢昺疏. 上海: 上海古籍出版社, 2010.

[160] COOKSEY C J. Tyrian Purple: 6,6’-Dibromoindigo and Related Compounds [J]. Molecules, 2001, 6(9): 736-69.

[161] 荀况. 荀子校释（上下） [M]. 王天海 译. 上海: 上海古籍出版社, 2005.

[162] 韩非. 韩非子新校注 [M]. 陈奇猷 译. 上海: 上海古籍出版社, 2000.

[163] 司马迁. 史记 [M]. 北京: 中华书局, 2019.

[164] 徐菲, 赵志军, 王慧, et al. 棉织物五倍子传统染色配方色彩复原探析 [J]. 染整技术, 2018, 40(01): 7-10+21.

[165] 苏颂. 图经本草 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 1988.

[166] ROSENBERG E. Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography–mass spectrometry [J]. Analytical bioanalytical Chemistry, 2008, 391(1): 33-57.

[167] SERRANO A, VAN DEN DOEL A, VAN BOMMEL M, et al. Investigation of crimson-dyed fibres for a new approach on the characterization of cochineal

and kermes dyes in historical textiles [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 897: 116-27.

[168] COOKSEY C J. The red insect dyes: carminic, kermesic and laccaic acids and their derivatives [J]. J Biotechnic Histochemistry, 2019, 94(2): 100-7.

[169] LECH K, JAROSZ M. Identification of Polish cochineal (Porphyrophora polonica L.) in historical textiles by high-performance liquid chromatography coupled with spectrophotometric and tandem mass spectrometric detection [J]. Analytical bioanalytical chemistry, 2016, 408(12): 3349-58.

[170] DULO B, PHAN K, GITHAIGA J, et al. Natural Quinone Dyes: A Review on Structure, Extraction Techniques, Analysis and Application Potential [J]. Waste and Biomass Valorization, 2021, 12(12): 6339-74.

[171] TAMBURINI D, DYER J, BONADUCE I. The characterisation of shellac resin by flow injection and liquid chromatography coupled with electrospray ionisation and mass spectrometry [J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 1-15.

[172] ACETO M. Pigments—the palette of organic colourants in wall paintings [J]. Archaeological Anthropological Sciences, 2021, 13(10): 1-23.

[173] PANCHE A N, DIWAN A D, CHANDRA S R. Flavonoids: an overview [J]. Journal of nutritional science, 2016, 5: e47.

[174] FERREIRA E S, HULME A N, MCNAB H, et al. The natural constituents of historical textile dyes [J]. Chemical Society reviews, 2004, 33(6): 329-36.

[175] ELLIS L W. Archaeological method and theory : an encyclopedia [M]. Routledge, 1999.

[176] DEVEOGLU O, KARADAG R. A Review on the Flavonoids – A Dye Source, F, 2019 [C].

[177] SAXENA S, RAJA A S M. Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues [M]//MUTHU S S. Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing: Eco-friendly Raw Materials, Technologies, and Processing Methods. Singapore; Springer Singapore. 2014: 37-80.

[178] SASAKI Y, SASAKI K. Analysis of Protoberberines in historical textiles: Determining the provenance of East Asian textiles by analysis of Phellodendron [J]. E-Preservation Science, 2013, (10): 83-9.

[179] NGAMWONGLUMLERT L, DEVAHASTIN S. Brazilein as an alternative pigment: Isolation, characterization, stability enhancement and food applications [J]. Food Chemistry, 2023, 398: 133898.

[180] WOLK J L, FRIMER A A. A Simple, Safe and Efficient Synthesis of Tyrian Purple (6,6′-Dibromoindigo) [J]. Molecules, 2010, 15(8): 5561-80.

[181] 梁正, 徐强, 张倩, et al. 五倍子化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(18): 5908-19.

[182] LECH K, FORNAL E. A mass spectrometry-based approach for characterization of red, blue, and purple natural dyes [J]. Molecules, 2020, 25(14).

[183] CASTRO R, POZZI F, LEONA M, et al. Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45(11-12): 1172-9.

[184] SUROWIEC I, QUYE A, TROJANOWICZ M J J O C A. Liquid chromatography determination of natural dyes in extracts from historical Scottish textiles excavated from peat bogs [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1112 1-2: 209-17.

[185] DEGANO I, LA NASA J. Trends in High Performance Liquid Chromatography for Cultural Heritage [J]. Topics in Current Chemistry, 2016, 374(2): 20.

[186] 周智波, 杨杰, 高愚民. 克孜尔石窟出土蓝色颜料研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(04): 109-15.

[187] 廖旸. 克孜尔石窟壁画分期与年代问题研究 [J]. 龟兹学研究, 2006, (00): 248-95.

[188] 新疆龟兹石窟研究所. 克孜尔石窟内容总录 [M]. 新疆美术摄影出版社, 2000.

[189] 廖旸. 克孜尔石窟69窟、新1窟探讨 [J]. 宗教信仰与民族文化, 2007, (00): 216-51.

[190] 张林栩. 对库木吐拉23窟壁画中《蠡髻梵王》残缺美感的体悟与运用 [D]; 山东大学, 2023.

[191] 王卫东. 库木吐喇石窟内容总录 [M]. 文物出版社, 2008.

[192] PITARCH A, ALVAREZ-PéREZ A, CASTRO K, et al. Raman analysis assessed by Fourier-Transformed infrared and X-ray fluorescence spectroscopies: a multi-analytical approach of ancient chromolithographs from the 19th century [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(3): 411-8.

[193] WANG Y S. The chromophore fading and spectroscopy analysis of lazurite in annealing treatment [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 247.

[194] MOUNIER A, DANIEL F, BECHTEL F. Gilding Techniques in Mural Paintings: Three Examples from the Romanesque Period in France; proceedings of the Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th - 16th May 2008, Siena, Italy, Berlin, Heidelberg, F, 2011 [C]. Springer Berlin Heidelberg.

[195] DE LA TORRE-LóPEZ M J, DOMINGUEZ-VIDAL A, CAMPOS-SUñOL M J, et al. Gold in the Alhambra: study of materials, technologies, and decay processes on decorative gilded plasterwork [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45(11-12): 1052-8.

[196] PéREZ-RODRíGUEZ J L, MAQUEDA C, JUSTO A, et al. Characterization of decayed ceramic sculptures decorating the Pardon portico of Seville cathedral, Spain [J]. Applied Clay Science, 1994, 9(3): 211-23.

[197] SANDU I, BRACCI S, LOBEFARO M, et al. Integrated Methodology for the Evaluation of Cleaning Effectiveness in Two Russian Icons (16th-17th

Centuries) [J]. Microscopy research and technique, 2009, 73: 752-60.

[198] 郑会平, 何秋菊, 姚书文, et al. 新疆阿斯塔那唐墓出土彩塑的制作工艺和颜料分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(02): 31-8.

[199] CLARK R J H, MIRABAUD S. Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(1-3): 235-9.

[200] PEREZ-RODRIGUEZ J L, ROBADOR M D, CENTENO M A, et al. Wall paintings studied using Raman spectroscopy: A comparative study between various assays of cross sections and external layers [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 120: 602-9.

[201] CERRATO E J, ÍñIGUEZ L, COSANO D, et al. Multi-analytical identification of a painting workshop at the Roman archaeological site of Bilbilis (Saragossa, Spain) [J]. Journal of Archaeological Science: Reports, 2021, 38: 103108.

[202] RAO H, YANG Y, HU X, et al. Identification of an Ancient Birch Bark Quiver from a Tang Dynasty (A.D. 618–907) Tomb in Xinjiang, Northwest China [J]. Economic Botany, 2017, 71(1): 32-44.

[203] PETROVA O, PANKIN D, POVOLOTCKAIA A, et al. Pigment palette study of the XIX century plafond painting by Raman spectroscopy [J]. Journal of Cultural Heritage, 2019, 37: 233-7.

[204] KLISIŃSKA‐KOPACZ A. Non-destructive characterization of 17th century painted silk banner by the combined use of Raman and XRF portable systems [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2015, 46(3): 317-21.

[205] COSANO D, ESQUIVEL D, COSTA C M, et al. Identification of pigments in the Annunciation sculptural group (Cordoba, Spain) by micro-Raman spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 214: 139-45.

[206] PRICE M. A Renaissance of color: Particle separation and preparation of azurite for use in oil painting [J]. Leonardo, 2000, 33(4): 281-8.

[207] CHEN R, LV J, FENG J, et al. Discrimination of seal inks used for seals by confocal Raman microscopy [J]. Pigment & Resin Technology, 2014, 43(6): 389-93.

[208] FREMOUT W, SAVERWYNS S. Identification of synthetic organic pigments: the role of a comprehensive digital Raman spectral library [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(11): 1536-44.

[209] 卢昉. 长安地区唐墓壁画中的胡化元素 [J]. 文物世界, 2019, (06): 14-6.

[210] 邵安定, 付倩丽, 孙周勇, et al. 陕西神木县石峁遗址出土壁画制作材料及工艺研究 [J]. 考古, 2015, (06): 109-20+0.

[211] 冯健, 夏寅, BLAENSDORF C, et al. 西安理工大学曲江校区西汉壁画墓颜料分析研究 [J]. 西北大学学报(自然科学版), 2012, 42(05): 771-6.

[212] 赵汗青, 赵永生, 崔梦鹤. 陕西西咸新区空港新城陶家村北周墓发掘简报 [J]. 文博, 2022, (06): 23-38+2.

[213] 王曾, 李鑫, 李莎, et al. 陕西西安白杨寨晚唐壁画墓 M1373 发掘简报 [J]. 考古与文物, 2024, (01): 50-61+129.

[214] LIU Z, XU W, ZHANG Y, et al. Identification of the Pigments on the Mural Paintings from an Ancient Chinese Tomb of Tang Dynasty Using Micro-Raman and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy Analysis [J]. Minerals, 2023, 13(9): 1224.

[215] CERRATO E J, COSANO D, ESQUIVEL D, et al. A multi-analytical study of a wall painting in the Satyr domus in Córdoba, Spain [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 232.

[216] ABU-GHOSH S, SUKENIK N, AMAR Z, et al. Yellow dyes in archaeological textiles: Sources, locations, identification, and challenges [J]. Journal of Archaeological Science: Reports, 2023, 49.

[217] 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.

[218] GUO R, FENG J, LIU R, et al. Rare colour in medieval China: Case study of yellow pigments on tomb mural paintings at Xi'an, the capital of the Chinese Tang dynasty [J]. Archaeometry, 2022, 64(3): 759-78.

[219] HOLAKOOEI P, KARIMY A-H, HASANPOUR A, et al. Micro-Raman spectroscopy in the identification of wulfenite and vanadinite in a Sasanian painted stucco fragment of the Ghaleh Guri in Ramavand, western Iran [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 169: 169-74.

[220] PIOVESAN R, MARITAN L, NEGUER J. Characterising the unique polychrome sinopia under the Lod Mosaic, Israel: pigments and painting technique [J]. Journal of Archaeological Science, 2014, 46: 68-74.

[221] GUO Z, CAI S, ZHU Z, et al. Multi-analytical investigation into the materials and techniques of paintings on Northern Wei Dynasty (398–494 CE) coffin planks excavated from Shanxi, China [J]. Humanities and Social Sciences Communications, 2023, 10(1): 682.

[222] 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: 214-23.

[223] LIU J, LI W, KANG X, et al. Profiling by HPLC-DAD-MSD reveals a 2500-year history of the use of natural dyes in Northwest China [J]. Dyes and Pigments, 2021, 187: 109-43.

[224] 王岩. 新疆黑山岭遗址出土纺织品的工艺研究 [D]; 西北大学, 2022.

[225] 马叶桢. 新疆艾斯克霞尔墓地出土毛布大衣的保护修复 [J]. 东方收藏, 2021, (19): 85-6.

[226] BALAKINA G G, VASILIEV V G, KARPOVA E V, et al. HPLC and

molecular spectroscopic investigations of the red dye obtained from an ancient Pazyryk textile [J]. Dyes and Pigments, 2006, 71(1): 54-60.

[227] 陈玉珍, 赵静. 吐鲁番胜金店墓地15号墓葬出土毛织品的修复与研究 [J]. 吐鲁番学研究, 2018, (02): 103-11+3+57.

[228] DE GRAAFF J H, VAN BOMMEL M. Dyestuff analysis of the Central Asian woolen textiles [M]. Fabulous creatures from the desert sands Riggisberg, Abegg-Stiftung. Riggisberg; Abegg-Stiftung. 2001: 137-48.

[229] 高素芸. 巴州出土纺织品文物的科学分析 [D]; 浙江理工大学, 2023.

[230] KRAMELL A E, WERTMANN P, HOSNER D, et al. A multi-analytical techniques based approach to study the colorful clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia [J]. Journal of Archaeological Science: Reports, 2016, 10: 464-73.

[231] 宋会宇. 新疆尼雅遗址出土红色毛褐刺绣几何纹短鞘毡靴的复原研究 [D]; 西北大学, 2022.

[232] SHIMADZU Y. Painting Materials and Techniques of the Ajanta Wall Paintings [M]. Conservation and Painting Techniques of Wall Paintings on the Acient Silk Road. Cultural Heritage Science. 2021: 137-56.

[233] WEI Y, GU W, ZHONG L, et al. Investigation of Asian Dyes and Pigments from the Artifact of “Murongzhi” and the Silk Road in China [J]. ACS Omega, 2023, 8(2): 2508-19.

[234] TAMBURINI D. Investigating Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th-10th century AD) by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry-Towards the creation of a mass spectra database [J]. Dyes and Pigments, 2019, 163: 454-74.

[235] WONG L, AGNEW N. The Conservation of Cave 85 at the Mogao Grottoes, Dunhuang: A Collaborative Project of the Getty Conservation Institute and the Dunhuang Academy [M]. Los Angeles: Getty Publications, 2014.

[236] GIBBS P J, SEDDON K R, BROVENKO N M, et al. Analysis of ancient eyed

Chinese papers by high-performance liquid chromatography [J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(10): 1965-9.

[237] BAYEROVá T. Buddhist wall paintings at Nako monastery, North India: changing of the technology throughout centuries [J]. Studies in Conservation, 2017, 63(3): 171-88.

[238] 邓天珍, 常煜花, 魏彦飞, et al. 甘肃玉门毕家滩五凉墓地出土服饰的保护修复研究 [J]. 石窟与土遗址保护研究, 2022, 1(02): 102-12.

[239] 金弘翔. 魏晋南北朝时期衣物疏地域传统的形成与交流——兼谈高昌衣物疏的渊源 [J]. 西域研究, 2020, (01): 31-41+170-1.

[240] 郭丹华, 杨萌发, 刘剑, et al. 新疆营盘遗址出土丝织物染料和纤维品种及来源 [J]. 丝绸, 2024, 61(10): 115-22.

[241] 李清丽, 常军, 周旸. 虢国墓地 M2009 出土麻织品上红色染料的鉴定 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(03): 122-6.

[242] 董鲜艳, 蔺朝颖. 西汉绛紫绢地“长寿绣”丝绵袍制作工艺考析 [J]. 文博, 2022, (01): 99-106.

[243] 张晓宁, 龚德才, 龚钰轩. 连云港尹湾汉墓出土缯绣的染料研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(03): 52-8.

[244] MOURI C, LAURSEN R. Identification of anthraquinone markers for distinguishing Rubia species in madder-dyed textiles by HPLC [J]. Microchimica Acta, 2012, 179(1): 105-13.

[245] 陈伊琳. 《丝路文化交流专辑：纺织服装卷》（第 16-18 章）英译汉实践报告 [D]; 浙江理工大学, 2023.

[246] 张文元, 苏伯民, 善忠伟, et al. 莫高窟第 257、259 窟北魏壁画彩塑的科学分析 [J]. 文博, 2023, (01): 75-87.

[247] ARAYA C, JAQUE J, NARANJO N, et al. Raman Characterization of Pigments in Painted Beams and a Wall Painting Discovered in the San Francisco Church in Santiago, Chile [J]. Spectroscopy Letters, 2014, 47(3): 177-83.

[248] 赵逵, 王珂. 青金石道路上的新疆——甘肃石窟研究 [J]. 艺术与设计(理论), 2023, 2(05): 128-32.

[249] 慈怡法师. 佛光大辞典 [M]. 北京: 北京图书馆出版社, 2004.

[250] LEE N R, YUN J H, KIM S J. Raman spectroscopy of yellow organic pigments of large Korean Buddhist paintings from the late Joseon dynasty (17th–19th centuries) [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2023, 54(8): 836-46.

[251] MINI P V. Preparation techniques of pigments for traditional mural paintings of Kerala [J]. Indian Journal of Traditional Knowledge, 2010, 9(4): 635-9.

[252] JANGJON L, YUJIN G, JONGSU L, et al. Scientific Analysis of the Historical Characteristics and Painting Pigments of Gwaebultaeng in Boeun Beopjusa Temple [J]. Korean Journal of Heritage: History & Science, 2019, 52(4): 226-45.

[253] PFEIFFER R H, SPEISER E A. One hundred new selected Nuzi texts [J]. The Annual of the American Schools of Oriental Research, 1935, 16: 1-168.

[254] WANG W J, DING M, GARDNER J D, et al. Ancient Xinjiang mitogenomes reveal intense admixture with high genetic diversity [J]. Science Advances, 2021, 7(14): 6690-703.

[255] 邵会秋. 新疆扎滚鲁克文化初论 [J]. 边疆考古研究, 2008, 7: 170-83.

[256] SEN T. Buddhism, Diplomacy, and Trade: The Realignment of Sino-Indian Relations, 600-1400 [M]. University of Hawaii Press, 2003.

[257] DALE S F. Silk road, cotton road or.... Indo-Chinese trade in pre-European times [J]. Modern Asian Studies, 2009, 43(1): 79-88.

[258] GAO H Y. Chinese textile designs [M]. Viking Adult, 1992.

[259] DHAR S. Documentation and Emergency Treatment of Wall Paintings in the Chamba Lakhang (Maitreya Temple): Developing a Methodology to Conserve Mural Paintings in India’s Ladakh District [M]. Conservation of ancient sites on the Silk Road: Proceedings of an international conference on the

conservation of grotto sites. 2010: 286-96.

[260] 徐时仪. 一切经音义 [M]. 上海: 上海古籍出版社, 2008.

[261] 法天. 佛说宝藏神大明曼拏罗仪轨经 [M]. 北京: 北京汇聚文源文化发展有限公司, 2015.

[262] 宝思惟. 不空罥索心咒王经 [M]. 北京: 北京汇聚文源文化发展有限公司, 2015.

[263] 义净. 根本说一切有部毗奈耶 [M]. 北京: 北京汇聚文源文化发展有限公司, 2015.

[264] SHEVCHENKO A, YANG Y, KNAUST A, et al. Open sesame: Identification of sesame oil and oil soot ink in organic deposits of Tang Dynasty lamps from Astana necropolis in China [J]. PloS one, 2017, 12(2): e0158636.

[265] BRYANT E, BRYANT E F. The quest for the origins of Vedic culture: The Indo-Aryan migration debate [M]. Oxford University Press, 2001.

[266] 文化財研究所奈良文化財研究所. 高松塚古墳の調査 [M].

[267] 上村六郎, 亀田孜, 木村康一, et al. 密陀絵の研究 [J]. 古文化財の化学, 1954, 9: 15-21.

[268] 成濑正和, 张乐. 正仓院宝物使用颜料的特征; proceedings of the 2018 中国传统色彩学术年会, 北京, F, 2018 [C].

[269] ZHANG X, MOURI C, MIKAGE M, et al. Preliminary Studies Toward Identification of Sources of Protoberberine Alkaloids used as Yellow Dyes in Asian Objects of Historical Interest [J]. Studies in Conservation, 2010, 55(3): 177-85.

附录 1 古代常见有机着色剂的 LC-MS 数据

茜草

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
12.2	茜草素/异茜草素	$C_{14}H_8O_4$	239.0350	239.0369	8.1	1054
21.3	6-羟基甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.0452	-1.1	21610
12.6	茜草酸	$C_{15}H_8O_6$	283.0248	283.0269	7.5	4307
9.7	6-羟基甲基异茜草樱草糖苷/lucidin primveroside	$C_{26}H_{28}O_{14}$	563.1406	563.1425	3.3	4817
11.6	6-羟基甲基异茜草芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	577.1563	577.1559	-0.7	9128

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.1	茜草素/异茜草素	$C_{14}H_8O_4$	239.0350	239.0363	5.7	660
5.2	甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_4$	253.0506	253.0503	-1.4	2511
9.3	6-羟基甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.0452	-1.4	179457
5.3	茜草酸	$C_{15}H_8O_6$	283.0248	283.0267	6.8	2405
6.0	伪羟基茜草素	$C_{15}H_8O_7$	299.0197	299.0194	-1.2	6550
2.0	6-羟基甲基异茜草樱草糖苷/lucidin primveroside	$C_{26}H_{28}O_{14}$	563.1406	563.1389	-3.1	4625
4.4	6-羟基甲基异茜草芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	577.1563	577.1561	-0.3	45667
1.0	nordamnacanthal	$C_{15}H_8O_5$	267.0299	267.0302	0.9	562
0.9	茜根酸	$C_{25}H_{26}O_{13}$	533.1301	533.1266	-6.5	4671
0.8	甲基异茜草素樱草糖苷	$C_{26}H_{28}O_{13}$	547.14571	547.1511	9.9	14111

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
9.0	6-羟基甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.0604	1.1	3004
8.4	6-羟基甲基异茜草樱草糖苷/lucidin primveroside	$C_{26}H_{28}O_{14}$	565.1552	565.1531	-3.8	4162
11.6	6-羟基甲基异茜草芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	579.1708	579.1714	0.9	15623

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
4.8	羟基茜草素	$C_{14}H_8O_5$	257.0445	257.0442	-1	648
9.3	6-羟基甲基异茜草素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.06	-0.2	16593
2.4	茜草酸	$C_{15}H_8O_6$	285.0394	285.0417	8.2	1800
7.2	伪羟基茜草素	$C_{15}H_8O_7$	301.0343	301.0342	-0.2	2556
3.2	6-羟基甲基异茜草樱草糖苷/lucidin primveroside	$C_{26}H_{28}O_{14}$	565.1552	565.154	-2	2657
4.4	6-羟基甲基异茜草芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	579.1708	579.1707	-0.3	56386

苏木

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
14.2	3-去氧苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_4$	269.0819	269.0819	-0.3	733995
8.1	原苏木素 A	$C_{15}H_{12}O_5$	271.0612	271.0613	0.5	639468
7.3	苏木酮 A/巴西苏木红素	$C_{16}H_{12}O_5$	283.0612	283.0615	0.9	1498619
5.7	巴西苏木素	$C_{16}H_{14}O_5$	285.0769	285.0769	0.3	6130388
10.1	氧化苏木精	$C_{16}H_{12}O_6$	299.0561	299.0563	0.5	3474626

保留时间	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
12.3	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0353	-0.4	32470
9.0	苏木酮 B	$C_{16}H_{14}O_6$	301.0718	301.072	0.7	3658724
6.1	原苏木素 B /苏木酚	$C_{16}H_{16}O_6$	303.0874	303.0875	0.3	9847445
12.2	原苏木素 E	$C_{32}H_{26}O_{11}$	585.1402	585.1408	0.9	6532935
11.8	原苏木素 D	$C_{32}H_{28}O_{12}$	603.1508	603.151	0.3	3137627

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.0	3-去氧苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_4$	269.0819	269.0823	1.2	909141
3.4	原苏木素 A	$C_{15}H_{12}O_5$	271.0612	271.0615	1.1	671295
3.6	苏木酮 A /巴西苏木红素	$C_{16}H_{12}O_5$	283.0612	283.0617	1.7	3116571
4.6	巴西苏木素/苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_5$	285.0769	285.0771	0.9	5009134
4.1	氧化苏木精	$C_{16}H_{12}O_6$	299.0561	299.0566	1.6	2286156
4.9	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0359	1.6	106678
3.7	苏木酮 B	$C_{16}H_{14}O_6$	301.0718	301.0723	1.9	2886331
2.4	原苏木素 B /苏木酚	$C_{16}H_{16}O_6$	303.0874	303.0877	1	6357589
4.6	原苏木素 E	$C_{32}H_{26}O_{11}$	585.1402	585.1408	0.9	6230342
4.5	原苏木素 D	$C_{32}H_{28}O_{12}$	603.1508	603.1514	1	3984990

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
13.1	3-去氧苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_4$	271.0965	271.0963	-0.6	1057625
8.1	原苏木素 A	$C_{15}H_{12}O_5$	273.0758	273.0758	0.3	328760
6.9	苏木酮 A /巴西苏木红素	$C_{16}H_{12}O_5$	285.0758	285.0758	0.2	2097010

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
11.3	巴西苏木素/苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_5$	287.0914	287.0916	0.6	6816731
10.1	氧化苏木精	$C_{16}H_{12}O_6$	301.0707	301.0708	0.4	1062439
12.2	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.05	0.1	27123
5.7	苏木酮 B	$C_{16}H_{14}O_6$	303.0863	303.0866	0.8	2000181
6.1	原苏木素 B /苏木酚	$C_{16}H_{16}O_6$	305.102	305.1018	-0.4	1917878
12.2	原苏木素 E	$C_{32}H_{26}O_{11}$	587.1548	587.1548	0.1	5528852
10.7	原苏木素 D	$C_{32}H_{28}O_{12}$	605.1654	605.1649	-0.7	16751

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.3	3-去氧苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_4$	271.0965	271.0964	-0.4	1103585
3.5	原苏木素 A	$C_{15}H_{12}O_5$	273.0758	273.0759	0.4	228292
3.7	苏木酮 A /巴西苏木红素	$C_{16}H_{12}O_5$	285.0758	285.076	0.8	3694737
4.6	巴西苏木素/苏木查尔酮	$C_{16}H_{14}O_5$	287.0914	287.0914	-0.2	5871132
3.7	氧化苏木精	$C_{16}H_{12}O_6$	301.0707	301.0707	0.2	650439
4.9	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.05	0.1	38359
3.8	苏木酮 B	$C_{16}H_{14}O_6$	303.0863	303.0863	-0.1	1123406
2.5	原苏木素 B /苏木酚	$C_{16}H_{16}O_6$	305.102	305.1017	-0.9	739433
4.7	原苏木素 E	$C_{32}H_{26}O_{11}$	587.1548	587.1546	-0.4	2579790
4.2	原苏木素 D	$C_{32}H_{28}O_{12}$	605.1654	605.164	-2.3	13222

黄檗

（1）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
7.9	木兰箭毒碱	$C_{19}H_{23}NO_4$	330.17	330.1699	-0.2	69766
8.1	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{23}NO_3$	314.1751	314.1752	0.5	9080471
12.5	小檗碱	$C_{20}H_{17}NO_4$	336.123	336.1233	0.9	48738588
11.6	药根碱	$C_{20}H_{19}NO_4$	338.1387	338.1388	0.4	4331463
6.6	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{23}NO_4$	342.17	342.1698	-0.5	20321369
14.7	甲基小檗碱	$C_{21}H_{19}NO_4$	350.1387	350.1381	-1.6	141060
10.3	羟基小檗碱	$C_{20}H_{17}NO_5$	352.118	352.1179	0	2519273
13.5	巴马汀	$C_{21}H_{21}NO_4$	352.1543	352.154	-1	3143423
11.0	二氢巴马汀	$C_{21}H_{23}NO_4$	354.17	354.1698	-0.5	516385
9.4	四氢巴马汀	$C_{21}H_{25}NO_4$	356.1856	356.1858	0.4	6917918
9.6	羟基巴马汀	$C_{21}H_{21}NO_5$	368.1493	368.1492	-0.1	275013

（2）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.3	莲心季铵碱/oblongine	$C_{19}H_{23}NO_3$	314.1751	314.1752	0.4	11979755
4.8	小檗碱	$C_{20}H_{17}NO_4$	336.123	336.1238	2.3	52427306
4.6	药根碱	$C_{20}H_{19}NO_4$	338.1387	338.1386	-0.3	11769372
2.6	黄柏碱/木兰花碱	$C_{20}H_{23}NO_4$	342.17	342.1697	-0.9	15174506
6.2	甲基小檗碱	$C_{21}H_{19}NO_4$	350.1387	350.1382	-1.3	134755
4.2	羟基小檗碱	$C_{20}H_{17}NO_5$	352.118	352.1182	0.6	4639976
5.4	巴马汀	$C_{21}H_{21}NO_4$	352.1543	352.1541	-0.6	384901

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
4.4	二氢巴马汀	$C_{21}H_{23}NO_4$	354.17	354.1696	-1.2	1080864
3.8	四氢巴马汀	$C_{21}H_{25}NO_4$	356.1856	356.1858	0.3	6106691
3.9	羟基巴马汀	$C_{21}H_{21}NO_5$	368.1493	368.1488	-1.1	107093

紫草

（1）负离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
11.6	紫草素	$C_{16}H_{16}O_5$	287.0925	287.0924	-0.3	217599
13.1	乙酰紫草素	$C_{18}H_{18}O_6$	329.1031	329.1026	-1.5	3371
16.3	去氧紫草素	$C_{16}H_{16}O_4$	271.0976	271.0972	-1.3	17155
24.7	β-羟基异戊酰基紫草素	$C_{21}H_{24}O_7$	387.1449	387.144	-2.5	5830
12.2	紫草烷	$C_{16}H_{18}O_4$	273.1132	273.1127	-2.1	4247

（2）负离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
9.5	紫草素	$C_{16}H_{16}O_5$	287.0925	287.0923	-0.7	115467
11.3	乙酰紫草素	$C_{18}H_{18}O_6$	329.1031	329.1027	-1.1	52446
13.5	异戊酰紫草素	$C_{21}H_{24}O_6$	371.15	371.1498	-0.6	420236
12.5	二甲基丙烯酰紫草素	$C_{21}H_{22}O_6$	369.1344	369.1338	-1.6	91076
10.8	β-羟基异戊酰基紫草素	$C_{21}H_{24}O_7$	387.1449	387.1447	-0.6	259790
6.9	紫草烷	$C_{16}H_{18}O_4$	273.1132	273.1128	-1.7	13719
13.5	2-甲基正丁酰紫草素	$C_{21}H_{24}O_6$	371.15	371.1498	-0.6	420236
12.9	异丁酰紫草素	$C_{20}H_{22}O_6$	357.1344	357.1341	-0.8	312514

槐米

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M-H]⁻ 测量值	[M-H]⁻ 理论值	偏差（ppm）	丰度
14.9	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	315.051	315.0511	0.2	753201
9.4	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	593.1512	593.1518	1	9698507
8.3	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.1466	0.9	13274174
9.7	异鼠李芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	623.1618	623.1626	1.3	12650700
14.3	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.0406	0.3	312116
12.2	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0357	0.9	4547002

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M-H]⁻ 测量值	[M-H]⁻ 理论值	偏差（ppm）	丰度
6.1	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0659	1	5328147
3.6	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.1658	595.1663	0.8	10898698
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1608	0.3	15172457
3.7	异鼠李芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.1763	625.1766	0.5	11772036
5.6	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.0554	1.3	3309990
4.9	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0502	1	15404191

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M+H]⁺ 测量值	[M+H]⁺ 理论值	偏差（ppm）	丰度
9.7	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0659	1	4136685
9.4	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.1658	595.1663	0.8	4546961
8.3	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1608	0.3	10369545
9.7	异鼠李芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.1763	625.1766	0.5	8208649

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
9.4	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.0554	1.3	2821007
8.3	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0502	1	6053950

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.7	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0657	0.3	3629165
3.6	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.1658	595.1656	-0.3	3005594
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1604	-0.5	8583069
3.7	异鼠李芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.1763	625.1763	0	5259823
3.6	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.0552	0.6	2226203
4.9	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0502	0.7	8598034

大黄

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
14.0	大黄酚	$C_{15}H_{10}O_4$	253.0506	253.0508	0.5	18775
8.5	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.0456	0.1	2822
15.7	大黄素甲醚	$C_{16}H_{12}O_5$	283.0612	283.0612	-0.1	4593
14.0	大黄酚-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_9$	415.1035	415.1038	0.7	7390
13.7	芦荟大黄素-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431.0984	431.0988	1	17950
10.4	白藜芦醇-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{24}O_{10}$	435.1297	435.1311	3.2	176
0.9	脱氧土大黄苷-O-葡萄糖苷	$C_{22}H_{26}O_{10}$	449.1453	449.1409	-9.9	1540
0.9	白藜芦醇-O-没食子酰基葡萄糖苷	$C_{27}H_{26}O_{12}$	541.1352	541.1368	3	3897

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.3	大黄酚	$C_{15}H_{10}O_4$	253.0506	253.0506	-0.2	3274
9.3	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.0453	-1.1	11275
6.2	大黄素甲醚	$C_{16}H_{12}O_5$	283.0612	283.0607	-1.7	1846
5.5	大黄酚-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_9$	415.1035	415.1031	-0.8	1437
5.3	芦荟大黄素-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431.0984	431.0982	-0.4	10118
0.8	脱氧土大黄苷-O-葡萄糖苷	$C_{27}H_{26}O_{12}$	541.1352	541.1362	2	564

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
14.0	大黄酚	$C_{15}H_{10}O_4$	255.0652	255.0653	0.5	15565
28.7	丹叶大黄素	$C_{15}H_{14}O_4$	259.0965	259.094	-9.6	1622
13.7	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.0601	-0.2	7908
15.7	大黄素甲醚	$C_{16}H_{12}O_5$	285.0758	285.0756	-0.5	8193

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.2	白皮杉醇	$C_{14}H_{12}O_4$	245.0808	245.0788	-8.4	48127
10.8	大黄酚	$C_{15}H_{10}O_4$	255.0652	255.0654	0.7	4465
26.7	丹叶大黄素	$C_{15}H_{14}O_4$	259.0965	259.0943	-8.6	2626
5.3	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.0604	1.1	3632
11.5	大黄素甲醚	$C_{16}H_{12}O_5$	285.0758	285.076	0.9	3808

姜黄

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
20.8	姜黄素	$C_{21}H_{20}O_6$	367.1187	367.1187	-0.2	8502063
20.4	去甲氧基姜黄素	$C_{20}H_{18}O_5$	337.1082	337.1081	-0.3	2880455
20.0	双去甲氧基姜黄素	$C_{19}H_{16}O_4$	307.0976	307.0975	-0.4	2492728

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.6	姜黄素	$C_{21}H_{20}O_6$	367.1187	367.1187	-0.1	8978442
8.3	去甲氧基姜黄素	$C_{20}H_{18}O_5$	337.1082	337.108	-0.3	7243755
8.1	双去甲氧基姜黄素	$C_{19}H_{16}O_4$	307.0976	307.0979	1	5299669

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
20.7	姜黄素	$C_{21}H_{20}O_6$	369.1333	369.1332	-0.2	10413719
20.4	去甲氧基姜黄素	$C_{20}H_{18}O_5$	339.1227	339.1228	0.1	3727157
20.0	双去甲氧基姜黄素	$C_{19}H_{16}O_4$	309.1121	309.1123	0.4	4034973

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.6	姜黄素	$C_{21}H_{20}O_6$	369.1333	369.1329	-1	7580886
8.4	去甲氧基姜黄素	$C_{20}H_{18}O_5$	339.1227	339.1225	-0.5	5724133

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.1	双去甲氧基姜黄素	$C_{19}H_{16}O_4$	309.1121	309.1121	-0.1	5879053

鼠李

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
19.9	鼠李柠檬素	$C_{16}H_{12}O_6$	299.0561	299.0553	-2.9	13144
13.0	鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	315.051	315.0502	-2.5	13801
9.8	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0923	-2.3	43516
11.3	鼠李素-3-O-鼠李糖苷	$C_{22}H_{22}O_{11}$	461.1089	461.1076	-2.9	2163
8.6	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.0869	-2.7	4085
8.4	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.1449	-2	506320
9.7	鼠李素-O-芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	623.1618	623.1603	-2.3	26883
0.9	鼠李柠檬素-O-鼠李三糖苷	$C_{34}H_{42}O_{19}$	753.2248	753.2296	6.4	13160
7.6	槲皮素-O-鼠李三糖苷	$C_{33}H_{40}O_{20}$	755.204	755.2014	-3.5	1157
8.5	鼠李素-O-鼠李三糖苷	$C_{34}H_{42}O_{20}$	769.2197	769.2179	-2.3	1667
0.9	鼠李秦素-O-鼠李三糖苷	$C_{35}H_{44}O_{20}$	783.2353	783.2398	5.8	2647
21.3	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.0445	-3.9	3310
12.3	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.0396	-3.2	5111
9.6	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0375	7.1	2927
13.0	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	315.051	315.0502	-2.5	13801

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
4.4	鼠李柠檬素	$C_{16}H_{12}O_6$	299.0561	299.056	-0.2	73934

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M-H]⁻ 测量值	[M-H]⁻ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.3	鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	315.051	315.0507	-1	10299
3.8	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0932	-0.3	12007
4.4	鼠李素-3-O-鼠李糖苷	$C_{22}H_{22}O_{11}$	461.1089	461.108	-1.9	1049
3.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.088	-0.5	4799
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.146	-0.2	858892
3.7	鼠李素-O-芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	623.1618	623.1616	-0.3	95307
7.4	山柰酚-O-鼠李三糖苷	$C_{33}H_{40}O_{19}$	739.2091	739.2082	-1.3	575
4.1	鼠李柠檬素-O-鼠李三糖苷	$C_{34}H_{42}O_{19}$	753.2248	753.2251	0.4	1423
3.5	槲皮素-O-鼠李三糖苷	$C_{33}H_{40}O_{20}$	755.204	755.2039	-0.2	2349
3.2	鼠李素-O-鼠李三糖苷	$C_{34}H_{42}O_{20}$	769.2197	769.2173	-3	389
5.2	鼠李秦素-O-鼠李三糖苷	$C_{35}H_{44}O_{20}$	783.2353	783.232	-4.2	389
9.3	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.0453	-0.9	54016
10.1	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.0401	-1.2	52507
4.9	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0351	-0.9	40240
5.3	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	315.051	315.0507	-1	10299

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
12.0	鼠李柠檬素	$C_{16}H_{12}O_6$	301.0707	301.0707	0	5516
9.8	鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0657	0.3	6230
9.8	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1083	1.1	3378
8.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.103	0.5	25288
8.4	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1605	-0.3	154225
9.8	鼠李素-O-芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.1763	625.1765	0.4	11824
9.2	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.0604	1	1159

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.5	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.0553	0.8	7495
8.4	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0498	-0.3	75900
9.8	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0657	0.3	6230

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
4.4	鼠李柠檬素	$C_{16}H_{12}O_6$	301.0707	301.0707	0.1	44334
3.7	鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0659	0.9	18292
7.2	鼠李秦素	$C_{17}H_{14}O_7$	331.0812	331.0814	0.6	574
3.2	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1082	0.8	4823
3.2	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.1028	0.2	37374
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1609	0.3	242343
3.7	鼠李素-O-芸香苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.1763	625.1765	0.3	33260
9.3	芦荟大黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.0605	1.3	4676
3.6	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.0554	1.3	5873
3.2	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0501	0.4	111365
3.7	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.0656	317.0659	0.9	18292

山矾

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
6.1	儿茶素	$C_{15}H_{14}O_6$	289.0718	289.0715	-1	56499
7.5	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0933	0	451924
8.7	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.0879	-0.7	46284

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M-H]⁻ 测量值	[M-H]⁻ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.4	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.1455	-0.9	187186

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M-H]⁻ 测量值	[M-H]⁻ 理论值	偏差（ppm）	丰度
2.4	儿茶素	$C_{15}H_{14}O_6$	289.0718	289.0718	0.2	60361
2.9	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0936	0.7	357749
3.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.0882	-0.1	72516
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.1466	0.8	387762

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M+H]⁺ 测量值	[M+H]⁺ 理论值	偏差（ppm）	丰度
16.1	afzelechin	$C_{15}H_{14}O_5$	275.0914	275.0913	-0.3	739464
7.5	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1076	-0.4	278598
8.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.1028	0.1	10071
8.4	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0498	-0.5	32310
8.4	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1605	-0.3	61218

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	[M+H]⁺ 测量值	[M+H]⁺ 理论值	偏差（ppm）	丰度
6.8	afzelechin	$C_{15}H_{14}O_5$	275.0914	275.0917	1	5502259
2.9	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1078	-0.1	207294
3.2	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.1031	0.8	17937

保留时间(min)	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.2	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0502	1	59293
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.1608	0.3	114206

飞燕草

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
7.4	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0937	1	137771
8.6	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.0887	1	91641

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
4.4	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0931	-0.3	188903
3.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.0888	1.2	55819

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
7.4	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1074	-1	154873
8.6	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.1026	-0.4	27750

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.2	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1082	0.8	64275
3.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.103	0.6	9601
3.7	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	$C_{22}H_{22}O_{12}$	479.1184	479.1184	-0.1	1109

五倍子

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
7.8	Benzoic acid,3,4,5-trihydroxy-2oxo1,3-propane diyl ester	$C_{17}H_{14}O_{11}$	393.0463	393.0467	0.9	555479
7.8	四没食子酰葡萄糖	$C_{34}H_{28}O_{22}$	787.1	787.0997	-0.3	4295342
0.9	4-羟基苯甲酸	$C_7H_6O_3$	137.0244	137.0243	-0.8	48213
7.9	鞣花酸	$C_{14}H_6O_8$	300.999	300.9989	-0.2	1304675

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M-H]^-$ 测量值	$[M-H]^-$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
2.1	4-羟基苯甲酸	$C_7H_6O_3$	137.0244	137.0245	0.3	46467
3.2	鞣花酸	$C_{14}H_6O_8$	300.999	300.9989	-0.4	1835

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
4.2	4-羟基苯甲酸	$C_7H_6O_3$	139.039	139.0388	-1	6698
7.9	鞣花酸	$C_{14}H_6O_8$	303.0135	303.013	-1.8	1735

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
2.1	4-羟基苯甲酸	$C_7H_6O_3$	139.039	139.0391	0.7	5431
3.2	鞣花酸	$C_{14}H_6O_8$	303.0135	303.0141	1.8	605

红花

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.2	羟基红花黄色素 A	$C_{27}H_{32}O_{16}$	611.1618	611.16202	0.4	3464434
14.7	红花红色素	$C_{43}H_{42}O_{22}$	909.2095	909.21001	0.6	500345
9.4	山奈酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	593.1512	593.15138	0.3	2043841
8.7	红花黄色素 B	$C_{48}H_{54}O_{27}$	1061.278	1061.27689	-1	14165
9.2	红花红色素降解产物 449	$C_{21}H_{22}O_{11}$	449.1089	449.10902	0.2	771310
7.5	红花红色素降解产物 477	$C_{22}H_{22}O_{12}$	477.1039	477.10424	0.8	1267678
14.0	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.04517	-1.4	62726
12.3	山奈酚	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.04018	-1	61665
9.7	山奈酚-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.09307	-0.5	419426

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.6	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	593.1512	593.15123	0.1	163400
3.6	红花红色素降解产物 449	$C_{21}H_{22}O_{11}$	449.1089	449.10904	0.2	50865
3.9	红花红色素降解产物 477	$C_{22}H_{22}O_{12}$	477.1039	477.10385	0	57226
5.5	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0456	269.04536	-0.7	183023
5.6	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.04038	-0.3	245277
3.8	山柰酚-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.09323	-0.1	98990
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.14662	0.8	732805

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
5.2	羟基红花黄色素 A	$C_{27}H_{32}O_{16}$	613.1763	613.17657	0.4	918784
14.8	红花红色素	$C_{43}H_{42}O_{22}$	911.2241	911.22417	0.1	15099
9.4	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.1658	595.16613	0.6	852316
5.7	红花黄色素 B	$C_{48}H_{54}O_{27}$	1063.293	1063.2921	-0.4	3593
5.2	红花红色素降解产物 449	$C_{21}H_{22}O_{11}$	451.1235	451.1237	0.5	564165
10.1	红花红色素降解产物 477	$C_{22}H_{22}O_{12}$	479.1184	479.11872	0.7	211574
14.0	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.06033	0.9	56624
9.4	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.05529	0.9	509280
9.4	山柰酚-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.10846	1.4	171520
8.4	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.16124	1	310251

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.6	山柰酚芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.1658	595.16538	-0.6	50829
3.7	红花红色素降解产物 449	$C_{21}H_{22}O_{11}$	451.1235	451.12337	-0.3	7079
3.9	红花红色素降解产物 477	$C_{22}H_{22}O_{12}$	479.1184	479.11809	-0.7	11963
5.5	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.0601	271.05999	-0.4	142283
5.6	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.05491	-0.4	97859
3.8	山柰酚-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.10795	0.3	16664
3.2	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.1607	611.16037	-0.5	202714

胡桃皮

（1）负离子模式 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
2.6	胡桃醌	$C_{10}H_6O_3$	173.0244	173.0243	-0.6	29746
5.5	羟基胡桃醌	$C_{10}H_6O_4$	189.0193	189.0191	-1.5	64044
17.9	胡桃苷 B	$C_{20}H_{24}O_4$	327.1602	327.1597	-1.5	252452
17.3	胡桃苷 C	$C_{20}H_{22}O_4$	325.1445	325.144	-1.7	51214
19.7	木犀草素	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.0398	-2.3	4740
8.7	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0346	-2.6	4832
8.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.088	-0.4	219189
9.7	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0927	-1.2	461137

（2）负离子模式 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.9	羟基胡桃醌	$C_{10}H_6O_4$	189.0193	189.0192	-0.6	40087
7.4	胡桃苷 C	$C_{20}H_{24}O_4$	327.1602	327.1592	-3.1	2889
5.9	木犀草素	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.0398	-2.4	639
4.9	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0347	-2.3	544
3.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.088	-0.4	12225
3.8	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0931	-0.4	17369

（3）正离子 甲醇：水=1：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
8.4	胡桃苷 C	$C_{20}H_{22}O_4$	327.1591	327.1588	-0.9	376461
8.7	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.05	0.1	7849
8.7	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.1029	0.3	6239
10.6	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1079	0.2	11780

（4）正离子 氯仿：甲醇=2：1

保留时间（min）	化合物名称	化学式	$[M+H]^+$ 测量值	$[M+H]^+$ 理论值	偏差（ppm）	丰度
3.8	木犀草素	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055	287.0552	0.7	8517
3.2	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.0499	303.0496	-0.9	6983
3.4	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.1028	465.103	0.6	4031
4.2	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.1078	449.1077	-0.3	18826

附录 2 龟兹石窟壁画中有机着色剂的 LC-MS 数据

（1）KZR-2

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	6.0	261.1127	-
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	5.5	277.1078	61, 107, 122, 139, 169, 233
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	4.2	293.1028	61, 83, 123, 147, 187, 249
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	5.7	263.1287	-
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	4.7	279.1235	97, 117, 119, 152, 169, 200, 232
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	3.3	295.1184	107, 119, 134, 175, 177, 203, 249, 251
壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	7.3	281.1387	-
紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	6.9	313.0347	91, 122, 225, 241
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	5.5	301.2012	61, 122, 255
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	5.2	303.2177	104, 127, 165, 201, 237, 267, 285, 303
Ljal-(9,10-diOH-C14:1)	$C_{31}H_{46}O_7$	6.7	529.3160	-
Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	6.4	579.3182	61, 248, 249. 277, 293, 579
Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	7.1	563.3208	-
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	6.1	581.3322	147, 233, 277, 303. 319, 535, 581
Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	9.4	549.3411	185, 217, 261, 294, 549
Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	7.1	565.3367	-

（2）KZR-3

化合物	分子式	保留时间（min）	[M-H]⁻ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	13.1	261.1156	-
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	12.2	277.1104	189, 233, 277
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	8.6	293.1056	83, 117, 205, 249, 293
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	10.5	279.1263	147, 217, 261, 279
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	5.4	295.1211	109, 175, 177, 251, 295
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	13.5	303.2205	285, 301, 303
紫胶色酸 B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	8.8	495.0607	-
紫胶色酸 A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	8.9	536.0882	-
Ljal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_7$	22.9	505.3213	-
Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	22.0	521.3165	217, 261
Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	17.0	551.3269	185, 247, 303, 551
Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	17.6	579.3218	-
Ljal-(9,10-diOH-C14:1)/Jal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_7$	25.2	531.3357	-
Ljal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_8$	23.2	547.3313	233, 277, 287, 519, 547
Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	19.9	563.3263	233, 277, 303, 563
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	16.8	581.3373	233, 277, 303, 581
Ljal-(16OH-C16)	$C_{31}H_{50}O_6$	25.7	517.3574	-
Jal-(16OH-C16)/Ljal-(9,10-diOH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	24.9	533.3521	217, 261
Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	23.3	549.3476	233, 261, 277
Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	20.2	565.3419	217, 261, 303, 565

（3）KZR-4

化合物	分子式	保留时间（min）	[M-H]⁻ 测量值	二级碎片离子
紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	7.0	313.0346	173, 241, 269
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	6.7	261.1127	62, 100
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	6.1	277.1078	62, 107, 123, 139, 169
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	4.2	293.1027	65, 83, 107, 121, 177, 187, 221, 249
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	5.3	263.1288	100
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	3.9	279.1237	62, 100, 123, 125, 141, 145, 171, 187
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	3.3	295.1182	135, 204, 249, 251, 295
壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	7.3	281.1396	-
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	5.5	301.2017	62, 102, 171, 301
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	5.2	303.2178	62, 100 ,125, 127, 143, 171, 201, 267, 285, 303
Ljal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_7$	9.1	505.3162	241, 259
Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	8.4	521.3112	147, 167, 217, 261, 303, 458, 521
Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	6.2	551.3219	175, 185, 203, 247, 301, 303
Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	6.4	579.3171	187, 233, 277, 317, 535, 579
Ljal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_6$	10.7	515.3377	134, 269, 515
Ljal-(9,10-diOH-C14:1)/Jal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_7$	9.6	531.3323	109, 121, 161, 217, 260, 261, 531
Ljal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_8$	7.3	547.3271	121, 217, 261, 267, 285, 388, 547
Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	6.9	563.3225	-
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	6.1	581.3332	233, 277, 285, 303, 581

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
Jal-(16OH-C16)/ Ljal-(9,10-diOH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	10.3	533.3483	121, 189, 217, 261, 271, 533
Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	7.7	549.3429	149, 217, 261, 303, 549
Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	6.6	565.3385	121, 189, 261, 303, 565
Jal-Al-But	$C_{45}H_{76}O_{11}$	10.3	791.5335	-
Shel-Al-But	$C_{45}H_{76}O_{12}$	9.8	807.5258	-
Jal-Al-Jal	$C_{46}H_{68}O_{13}$	7.4	827.4612	279, 303, 547, 565
Jal-Al-Shel	$C_{46}H_{68}O_{14}$	6.9	843.4548	233, 277, 303, 581
Ljal-Al-Al-Jal	$C_{62}H_{98}O_{16}$	9.1	1097.6799	261, 303, 547, 549, 565, 836, 852
Jal-Al-Al-Jal	$C_{62}H_{98}O_{17}$	8.3	1113.6741	261, 303, 565, 852

（4）KZR-7

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	15.6	261.1136	
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	14.3	277.1084	233
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	9.2	293.1036	-
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	14.5	263.1290	217, 147
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	11.4	279.1238	217, 189, 187
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	5.8	295.1189	251, 249, 177
壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	6.1	281.1393	237
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	15.4	301.2014	283
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	14.4	303.2179	285
Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	25.2	521.3122	-

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	19.1	551.3238	-
Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	22.0	579.3147	-
Ljal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_6$	29.4	515.3364	-
Ljal-(9,10-diOH-C14:1)/ Jal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_7$	27.3	531.3360	-
Ljal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_8$	26.5	547.3273	503, 285
Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	22.4	563.3191	457, 303, 277, 233
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	18.5	581.3322	277, 233
Jal-(16OH-C16)/ Ljal-(9,10-diOH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	28.5	533.3474	-
Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	23.9	549.3420	303, 285
Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	22.8	565.3363	303, 279, 261, 217
Lak-Al/Elak-Al	$C_{31}H_{52}O_9$	18.7	567.3523	-

（5）KZR-8

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	6.0	261.1128	217, 204, 175
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	6.0	277.1079	233, 215, 189, 171, 161, 106
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	4.0	293.1028	249, 221, 205, 175, 170, 123, 117, 109, 83
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	5.7	263.1285	235, 219, 201, 175, 119
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	7.0	279.1235	235, 217, 191, 189, 147
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	3.4	295.1182	251, 249, 175, 149
紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	7.8	313.0351	269, 241

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	11.7	301.2018	283, 265, 221
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	9.5	303.2173	285
Ljal-But	$C_{29}H_{46}O_6$	18.1	489.3201	-
Ljal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_7$	15.4	505.3162	293, 259, 241
Jal-(9,10-diOH-C14)	$C_{29}H_{46}O_8$	15.1	521.3116	279, 261, 217
Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	11.0	551.3231	321, 303, 301, 247, 203, 188, 185
Shel-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_{10}$	13.5	579.3177	317, 261, 217
Ljal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_6$	17.1	515.3372	469, 269, 251
Ljal-(9,10-diOH-C14:1)/ Jal-(16OH-C16:1)	$C_{31}H_{48}O_7$	16.8	531.3322	441, 279, 261, 217, 173
Ljal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_8$	15.3	547.3271	503, 277, 261, 233, 189
Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	13.1	563.3231	545, 507, 303, 285, 277, 233, 215
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	11.4	581.3335	303, 277, 233
Ljal-(16OH-C16)	$C_{31}H_{50}O_6$	17.6	517.3527	271
Jal-(16OH-C16)/ Ljal-(9,10-diOH-C16)	$C_{31}H_{50}O_7$	16.4	533.3482	287, 271, 261, 217
Ljal-Al	$C_{31}H_{50}O_8$	14.1	549.3434	303, 285
Jal-Al / Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	13.7	565.3386	303, 261, 217
Jal-Al-But	$C_{45}H_{76}O_{11}$	16.6	791.5340	529, 285, 261
Shel-Al-But	$C_{45}H_{76}O_{12}$	16.3	807.5303	529, 334, 277

（6）KZR-9

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	6.0	261.1126	217, 175, 159, 95
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	6.0	277.1077	233, 215, 189, 107
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	4.0	293.1031	249, 187, 107, 83
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	5.7	263.1288	201, 149, 133
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	7.0	279.1230	-
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	3.4	295.1189	277, 207, 177, 175, 109
壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	8.2	281.1396	237, 151
紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	7.9	313.0359	269, 225, 197, 195
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	11.7	301.2015	283, 265, 237, 221, 159, 141
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	9.5	303.2176	285, 171, 125
Ljal-But	$C_{29}H_{46}O_6$	18.1	489.3232	443, 409
Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	11.0	551.3244	303, 301, 247, 185
Ljal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_8$	17.5	547.3285	501, 427, 283
Jal-(Ox-Al)	$C_{31}H_{48}O_9$	13.1	563.3232	-
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	11.4	581.3348	347, 303, 277, 233, 131
Jal-Al / Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	11.9	565.3407	303, 301, 261, 149, 121

（7）KZR-10

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	7.8	293.10306	249, 231, 205, 111
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	11.1	263.12888	245, 227, 219, 217, 135
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	9.1	279.1238	261, 235, 233, 199, 191
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	8.3	295.11871	277, 251, 233, 205, 203
壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	8.2	281.13945	237, 219, 191, 179

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	13.2	301.20205	283, 241, 239, 221, 59

（8）KZR-11

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	13.4	277.1069	259, 233, 189
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	7.2	293.1021	249, 221, 205, 177, 175, 147, 123, 109, 83
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	19.5	263.1279	219, 201
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	9.5	279.1229	-
紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	11.2	313.0365	269, 239
胭脂酮酸	$C_{16}H_{10}O_8$	8.6	329.0314	285, 283, 239, 209, 179, 145
氧化紫胶酮酸	$C_{16}H_{30}O_5$	20.2	301.2004	171, 139
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	14.3	303.2161	285, 127

（9）KZR-12

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	9.5	303.2159	285, 201, 129

（10）KZR-14

化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$ 测量值	二级碎片离子
氧化紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_4$	6.0	261.1130	217, 175, 159, 95
氧化壳脑醛酸	$C_{15}H_{18}O_5$	6.0	277.1075	233, 189, 184, 171, 107
氧化虫胶酸/氧化表虫胶酸	$C_{15}H_{18}O_6$	4.0	293.1027	249, 205, 187, 175, 83
紫胶壳脑醛酸	$C_{15}H_{20}O_4$	5.7	263.1284	235, 219, 201, 159, 149, 133
壳脑醛酸/紫胶壳脑酸	$C_{15}H_{20}O_5$	7.0	279.1236	261, 217
虫胶酸/表虫胶酸	$C_{15}H_{20}O_6$	3.4	295.1180	251, 175
壳脑醇酸	$C_{15}H_{22}O_5$	8.2	281.1390	237
紫胶色酸 D	$C_{16}H_{10}O_7$	7.8	313.0350	269, 241
紫胶酮酸	$C_{16}H_{32}O_5$	9.5	303.2172	285, 201, 129
Ljal-But	$C_{29}H_{46}O_6$	18.1	489.3221	-
Al-Llak	$C_{30}H_{48}O_9$	11.0	551.3221	347, 303, 247, 185, 147
Shel-Al	$C_{31}H_{50}O_{10}$	11.4	581.3351	303, 277, 233
Jal-Al/Lshel-Al	$C_{31}H_{50}O_9$	13.7	565.3374	347, 303, 261, 129

附录 3 阿斯塔那墓葬出土纺织品中有机染料的 DESI-MS 数据

样品	化合物	$[M+H]^+$理论值	化合物	$[M+H]^+$理论值
A1	小檗碱	336.1230	药根碱	338.1390
	羟基小檗碱	352.1190		
A3	小檗碱	336.1230	药根碱	338.1390
	巴马汀	352.1540	二氢巴马汀	354.1700
	羟基巴马汀	368.1490		
A7	小檗碱	336.1230	药根碱	338.1390
	莲心季铵碱	314.1750		
A8	靛蓝素	263.0810		
样品	化合物	$[M-H]^-$理论值	化合物	$[M-H]^-$理论值
A2	去氧土大黄苷	241.0870	土大黄苷	257.0820
	巴西苏木红素	283.0610	巴西苏木素	285.0770
A4	金圣草黄素/鼠李柠檬素	299.0560	芦丁	609.1460
	槲皮素	301.0350	木犀草素	285.0410
A6	茜草素	239.0350	甲基异茜草素	253.0510
	茜草酸	283.0250	羟基茜草素	255.0310
	6-羟基甲基异茜草素	269.0460		
A7	茜草素	239.0350	甲基异茜草素	253.0510
	茜草酸	283.0250	羟基茜草素	255.0310
A9	紫胶酸	295.1180	紫胶酮酸	303.2170
A5	藤黄酸	627.2960	羟基藤黄酸	643.2910
	紫檀芪	255.1030	安哥拉紫檀素	271.0980
	紫檀素 AC	329.0670	巴西苏木红素	283.0610
	巴西苏木素	285.0770	苏木酚	303.0870
	gambogenin	613.3170		

附录 4 仪器及其测试条件

①超景深显微镜（OM）

使用 VHX-5000 显微镜（日本基恩士公司）对样品表面及剖面进行观察，放大倍数从 20 到 2000 倍。在表面不平整的情况下，使用景深合成功能。

②X 射线荧光光谱仪（XRF）

使用 EDX-7000 能量色散 X 射线荧光光谱仪（日本岛津公司）对样品进行元素分析。该设备配备了铑靶 X 射线管，以提供稳定且高效的 X 射线源。对于 Al 至 U 元素的分析，电压为 50 kV；对于 Na 至 Sc 元素的分析，电压为 15 kV。准直器设定为 1 mm，测试时间设定为 30 s。

③扫描电镜-能谱仪（SEM-EDS）

使用 Phenom XL G2 扫描电子显微镜（中国复纳科学仪器公司）和 PW-300-021 能量色散 X 射线光谱仪（美国赛默飞公司）对包埋样品进行元素分析。参数设定为：扫描电压为 15 kV，压力为 60 Pa，工作距离为 7 mm，采用背散射电子成像模式。

④显微拉曼光谱

使用 Gora 拉曼光谱仪（中国复享光学公司）进行拉曼光谱分析，配备 BX43 显微镜（日本奥林巴斯公司），激发光源为 532 nm 激光，激光强度约为 1-3 mWh，激光光斑约为 1 μm，波长范围设置为 86～2986 cm^{-1}，积分时间为 8-16 s，平均次数 3 次。

⑤超高效液相色谱-三重四极杆-飞行时间质谱联用仪（UPLC-Triple-TOF-MS）

使用超高效液相色谱（美国 Waters 公司），配备 ACQUITY UPLC CSH-C18 色谱柱（2.1 mm×100 mm，1.7 μm）。流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液，流动相 B 为 0.1%甲酸-乙腈混合溶液。虽然针对于不同批次样品使用了几种梯度程序，但由于固定相和流动相的类型没有变化，色谱峰总是以相同的顺序洗脱。进样体积设定为 3 μL，柱温维持在 40℃，流速为 0.25 μL/min。紫外检测器检测波长为 360 nm。

使用 TripleTOF 5600plus 飞行时间质谱系统（美国 AB SCIEX 公司），其一级 MS 分辨率达 40000 以上，二级 MS/MS 分辨率达 25000 以上。在负离子模式下，电压为-4.5 kV，温度为 550 ℃；在正离子模式下，电压为 5.5 kV，温度为 600 ℃。雾化气为 50 psi，气帘气为 35 psi。一级扫描去簇电压为 100 V，聚焦电压为 10 V，二级扫描采用 TOF MS～Product Ion～IDA 模式采集。

⑥超快速液相色谱–二极管阵列检测器–质谱联用技术（UFLC-PDA-MS）

使用二元高压梯度泵、二极管阵列检测器和自动进样器 LC20AD 组成的液相色谱系统（日本岛津公司），采用 Shim-pack XR-ODS 柱（3.0×75 mm，2.2 μm）（日本岛津公司）或 C18 反相色谱柱 Luna C18（2.0×150 mm，3.0 μm）（美国菲罗门公司）。流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液，流动相 B 为 0.1%甲酸-乙腈混合溶液。流速为 0.3 μL/min。虽然针对于不同的样品使用了几种梯度程序，但由于固定相和流动相的类型没有变化，色谱峰总是以相同的顺序洗脱。

使用线性离子阱质谱仪 LTQ-XL（美国赛默飞公司），质谱数据采集和处理由 Xcalibur2.1（美国赛默飞公司）完成，扫描范围为 100-1000 Da。电压为 2.5 kV；温度为 350 ℃；雾化气为 35 psi，辅助气为 15 psi，毛细管电压为-50 V。多级谱图 MSn 采集利用 DDA 程序进行碰撞诱导解离。

⑦解吸电喷雾电离质谱（DESI-MS）

使用四极杆飞行时间质谱 Xevo G3 QTof 系统（美国 Waters 公司），其质量分辨率约为 30000。此外，配备 DESI XS 离子源（美国 Waters 公司），包括高性能喷雾器、加热传输管路（HTL）和μBinary 溶剂管理器流体系统。溶剂流速为 2 μL/min，雾化气体压力为 1.35 bar，毛细管电压为 0.55 kV，喷雾头到样品表面的距离小于 1 mm，喷雾头到离子进口的距离为 3 mm，喷雾器角度为 70°，在负离子模式下，HTL 为 450 ℃；在正离子模式下，HTL 为 250 ℃。质谱仪采用正离子模式和负离子模式，扫描范围为 50-1200 Da，离子源温度为 120 ℃，锥孔电压为 80 V。

作者简历及在校期间的科研成果

赵思涵，女，1998 年 3 月生，山西大同人。

教育经历

2016.09-2020.06 华东理工大学 化学与分子工程学院 应用化学 本科

2020.06-2025.06 浙江大学 艺术与考古学院 考古学 硕博连读

在读期间发表学术论文

（1）Revealing Ancient Yellow Colorants in Painted Artworks along the Silk Road (6th-10th Century AD), Journal of Archaeological Science.2024,169,106039. 第一作者

（2）Non-invasive study of the dyes and pigments in the Chinese woodblock New Year paintings, Journal of Archaeological Science: Reports.2023,49,104061. 第一作者

（3）Pigments, Dyes and the Restoration History of the Painted Figurines of the Tang Dynasty from the Astana Tombs Revealed by Comprehensive Chemical Analysis, ChemistrySelect.2022,7, e202202342. 第一作者

在读期间参与科研项目

（1）国家社科基金项目“新疆克孜尔石窟壁画有机染料及其使用技法的研究”

（2）浙江大学学科交叉预研项目“丝绸之路沿线彩绘文物中有机染料的使用及其文化意义”