

海水珍珠漂白中发生斑点腐蚀原因及其抑制研究

张小丽

(湛江海洋大学珍珠研究室 524025)

提要 初步研究了海水珍珠漂白中引起珍珠产生斑点腐蚀的外因和内因。通过漂白剂浓度、配方 pH 值、漂白配方及漂白温度等因素对珍珠长麻的影响,阐述了珍珠发生斑点腐蚀的主要原因;解释了珍珠轻度腐蚀后斑点自然消失的现象;提出了抑制珍珠发生斑点腐蚀的途径和措施。

关键词 海水珍珠,漂白,斑点腐蚀

经养殖收获的马氏珠母贝珍珠大多含有不良色素,需经过漂白加工方可制成工艺品。珍珠在漂白过程中常会产生斑点腐蚀现象,俗称“长麻”。其原因可能与漂白工艺条件控制不善导致漂白过度有关。然而,以相同的工艺条件漂白不同产地、不同颜色的珍珠,长麻程度却不同。珍珠长麻后会在珍珠表面形成若干个大小不同的圆形斑点,俗称“麻点”。麻点部位呈奶白色、不透明、无光泽状。长麻严重者,则整颗珍珠都呈奶油色。这明显地破坏了珍珠璀璨晶莹的外

观,使商品价值大大降低。因此,探索珍珠长麻原因、抑制珍珠长麻现象,对提高珍珠加工质量至关重要。

此外,珍珠长麻后经放置一段时间,某些长麻珍珠(俗称“麻珠”)还会出现麻点消失现象,这种可逆行为是目前珍珠加工中一个使人感到不解的问题。

有关珍珠长麻方面的研究未见报道。本文研究了引起珍珠长麻的外因和内因,粗浅阐述了麻点消失的

收稿日期:2000-07-31;修回日期:2000-09-09

原因,提出了抑制珍珠长麻的途径和措施。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

浅色非厚层混合马氏珠母贝珍珠、灰褐色厚层马氏珠母贝珍珠,每份试验用珠 50 g 以上(同批试验中各份珠重相同)。

试验用水为蒸馏水。

1.2 试验条件

漂白温度: 32 ± 2 °C, 22 ± 2 °C, 珠液比(重量) 2:1。

单程漂白时间:1~4 d,全程漂白时间:10~30 d。

表面活性剂用量: 5×10^{-3} , 光照度:10 000 lx。

漂白液初始 pH 值:因配方或试验要求而异。

过氧化氢浓度:因配方或试验要求而异。

1.3 计算公式

$$\text{漂白率}(\%) = \frac{\text{净珠重}(\text{g})}{\text{试验珠重}(\text{g})} \times 100$$

$$\text{长麻率}(\%) = \frac{\text{麻珠重}(\text{g})}{\text{试验珠重}(\text{g})} \times 100$$

$$\text{麻点消失率}(\%) = \frac{\text{麻点消失的珍珠重}(\text{g})}{\text{麻珠重}(\text{g})} \times 100$$

净珠——污迹漂净,但珠体白度尚差,需改换有机漂白液续漂的珍珠。

麻珠——挑珠时一经发现长麻即终止漂白的珍珠。

1.4 试验设备及测试仪器

控温光照漂白装置、pH 计、XJB01 型连续变倍体视显微镜、XL30 型扫描电镜、UMA500 红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 漂白工艺对珍珠长麻的影响

珍珠漂白主要采用漂白剂(过氧化氢)、pH 值调节剂、表面活性剂、光亮剂等,并在一定的温度、光照条件下进行。对于工艺成熟的漂白方法,配方中的表面活性剂、光亮剂等助剂对珍珠长麻基本无影响;照

度对长麻的影响取决于温度的控制;漂白剂浓度、配方 pH 值以及漂白配方、漂白温度等因素对珍珠长麻有不同程度的影响。

2.1.1 漂白液中过氧化氢浓度对长麻的影响

当采用 ZP-II 工艺漂白珍珠时,生产中常根据珍珠不良色素含量情况,对配方中的过氧化氢用量进行增减以调节漂白速度。当漂白液中过氧化氢浓度由 0.7 增至 1.6 mol/L,漂白时间为 11 d 时,漂白浅色非厚层混合珍珠的长麻率随漂白时间变化情况见表 1。结果表明:随着漂白液中过氧化氢浓度增加,相同漂白时间下珍珠的长麻率增大,而在同一过氧化氢浓度下,随着漂白时间增加,长麻率并不完全呈上升趋势,其变化幅度取决于漂液中过氧化氢浓度的大小。当配方中过氧化氢浓度 <1.1 mol/L 时,长麻率基本为一定值;过氧化氢浓度 ≥ 1.1 mol/L 时,长麻率的变化相应较大。此外,实验表明:当漂白液中过氧化氢浓度较高时,会因过氧化氢无效分解反而导致漂白率下降,此时长麻率依然迅速增加(见表 3ZP-II 配方),说明较高的过氧化氢浓度不一定对漂白反应有利,相反会促使珍珠长麻更甚。同时也表明:珍珠长麻现象是漂白反应过激的结果。因此,为求漂白速度快而采用过份加大过氧化氢浓度的办法是不妥当的。

2.1.2 漂白液 pH 值对长麻的影响

因漂白剂过氧化氢是弱酸性物质,珍珠中的碳酸钙宝石结晶在酸性环境下会发生溶蚀。因此,漂白液中需加少量的碱剂以调节 pH 值。碱剂也是过氧化氢的活化剂,碱剂用量越大,漂液的漂白能力越强。所以,生产中有时也通过在一定范围内调节漂白液 pH 值来控制漂白速度。实验表明:对同一工艺条件在不同 pH 值下漂白,珍珠的长麻情况不同。表 2 列出了 ZP-II 工艺在 4 个 pH 值条件下漂白浅色非厚层混合珍珠的长麻情况,可见长麻率随漂白液 pH 值升高和漂白时间增加而升高。但 pH 值变化对长麻的影响显然比过氧化氢浓度变化的影响小,特别在较激烈的反应条件下,高过氧化氢浓度的影响比高 pH 值的影响大得多。

2.1.3 漂白配方对珍珠长麻的影响

过氧化氢浓度对珍珠长麻的影响在不同漂白配方中是不同的。表 3 显示即使漂白时间相同,并且 HZPH 工艺反应温度、过氧化氢浓度值比 ZP-II 工艺低,但两配方的长麻率都随漂白率增加而增大。不过,对不同的漂白工艺,过氧化氢的安全用量范围不同。在 HZPH 工艺中,当过氧化氢浓度仅为 0.6 mol/L 时,长麻率已达 9.5%;而在 ZP-II 工艺中过氧化氢浓度为 0.7 mol/L

表 1 不同 H₂O₂ 浓度和漂白时间对珍珠长麻率的影响

Tab.1 The rate of pearl erosion resulted from different H₂O₂ concentration and bleaching time

H ₂ O ₂ (mol/L)	珍珠长麻率(%)							
	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	11 d
0.7		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
1.0		1.2	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
1.1	1.2	2.4	5.2	5.2	5.2	5.2		
1.3	7.0	10.7	11.6	11.6	12.2			
1.6	8.4	13.8	13.8	15.0	15.0			

表 2 相同工艺条件下 pH 值变化对珍珠长麻率的影响

Tab.2 The rate of pearl erosion resulted from formulation pH variation under the same technical condition

pH ₀ 值	长麻率 (%)							
	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	
7.1	0.4	0.4	1.0	2.3	2.3	2.3	2.3	
7.3	1.1	2.0	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	
7.5	1.2	2.1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
7.6	1.3	3.8	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	

注: pH₀ 为漂白反应起始 pH 值, 随反应进行其值将上升 0.5 左右。

表 3 不同漂白配方中 H₂O₂ 浓度对珍珠长麻的影响

Tab.3 The rate of pearl erosion resulted from the H₂O₂ concentration in different bleacher formulatoin

漂白配方	H ₂ O ₂ 浓度 (mol/L)	漂白率 (%)	长麻率 (%)
HZIP-H (22 ℃)	0.3	25.8	1.8
	0.4	29.0	3.2
	0.6	38.2	9.5
ZP- II (32 ℃)	0.7	60.4	1.1
	1.0	74.1	2.7
	1.1	81.8	5.2
	1.3	98.1	12.2
	1.6	94.6	15.0

注: 试样为浅色非厚层混合珍珠, 漂白时间为 8 d。

时, 长麻率仅为 1.1%。显然, 漂白配方对珍珠长麻的影响相当大。

反应温度是加快漂白速度的一个重要因素。但每种漂白配方都有本身适宜的温度范围。生产表明, 在配方适宜的温度范围内, 反应温度对珍珠长麻的影响远不及漂白配方和过氧化氢浓度的影响大。当反应温度高于配方要求时, 相当于改变了漂白配方, 这时对珍珠长麻的影响会明显增加。

2.1.4 珍珠的质量对长麻的反应

在上述过氧化氢浓度试验、pH 值条件试验以及漂白配方试验中, 若将灰褐色厚层珍珠试样与浅色非厚层混合珍珠试验样在相同条件下进行漂白, 两者的情况完全不同。灰褐色厚层珍珠基本不生长麻现象, 即使在最高边界工艺条件下, 灰褐色厚层珍珠的长麻率不超过 1%。

此外, 按珠层厚度分级观察浅色非厚层混合珍珠试样中的长麻珍珠, 发现厚度较薄的珍珠数量较多, 且大多数珍珠麻点范围较大, 整颗长麻的珍珠绝大多数为极薄层珍珠。说明长麻现象不仅与漂白工艺条件有关, 更决定于待漂珍珠的质量, 珠层越薄、色度越

浅, 越易发生长麻现象。

2.1.5 反应溶剂对珍珠长麻的影响

因漂白反应速度取决于漂白液中漂白活性物质的浓度, 而不同的溶剂中过氧化氢分解产生漂白活性物质的效率不同。因此, 在不同的漂白溶剂中过氧化氢浓度和 pH 值对珍珠长麻的影响明显不同。对以甲醇、乙醇等为主溶剂的漂白液, 过氧化氢用量可比水性漂白液高, 并且要使用较高的 pH 值以提高过氧化氢分解成漂白活性物质的效率。据日本专利 (昭 46-333) 报道, 使用有机漂白液漂白珍珠时, 即使 pH 值高达 10 或者过氧化氢用量高达 30%, 珍珠亦极少发生长麻现象, 且表面光泽不会受损伤。

2.2 长麻珍珠的观察与分析

2.2.1 长麻珍珠久置观察

对于轻度长麻的珍珠经放置一段时间, 部分珍珠的麻点会自行消失。实验表明: 麻点消失率随放置时间增长而增加, 并且 8 个月内麻点消失率增长较快, 约 1 a 左右麻点消失率趋于稳定 (见图 1), 但长麻珍珠中麻点能消失 (或者麻点变得较淡, 对外观已无影响) 的珍珠所占比例较少。重度长麻的珍珠即使经及

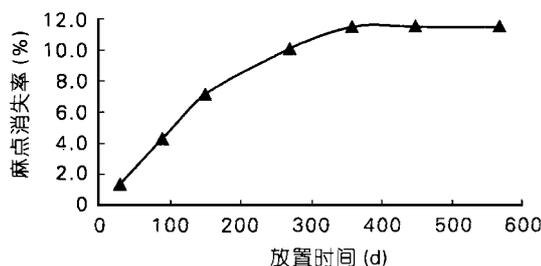


图 1 麻珠随放置时间变化情况

Fig.1 The change of eroded pearl with time passing

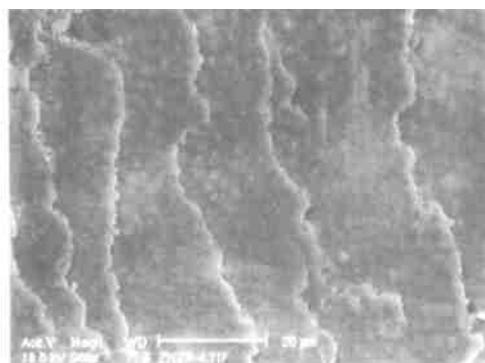


图 2 薄层白色全麻珍珠外表面电镜照片

Fig.2 SEM micrograph of the surface of white slim eroded pearl

时处理,也不能使麻点消失。

2.2.2 长麻珍珠的表面观察

用体视显微镜($\times 80$)观察珍珠麻点部位,可见在透明的结晶层之间夹着不透明或半透明雾状物,边缘呈丝状。

用扫描电子显微镜观察珍珠麻点部位的表面、截面和内表面可见:麻珠表面梯状隔合纹理非常清晰(见图2),与未长麻珍珠纹理无区别,其内表面和截面也与未长麻珍珠的状况相同,说明珍珠长麻后霰石结晶的层状构造未发生变化,结晶未受到破坏,这与过激漂白导致珍珠光泽消失、表面粗糙、结雾蒙层的情况显然不同。后者用扫描电子显微镜观察时,可见在珍珠表面产生了许多外宽内窄的小孔洞,孔洞周边呈梯式锯齿状,并随着漂白过激程度加大,产生的孔洞增多,孔洞的外沿相互联结形成裂纹(见图3)。

2.2.3 长麻珍珠的红外光谱分析

珍珠是由碳酸钙的霰石结晶和壳角蛋白成层状叠积形成。据日本的高山活夫和田浩尔报道:漂白中过氧化氢对珍珠的结晶部分没有影响,而使角质蛋白部分明显受到腐蚀。前述观察已证实长麻珍珠的结晶部分未受到破坏,于是作者采用红外光谱仪分析完全长麻的珍珠和未长麻珍珠的有机基质组成,结果表明:两者的特征吸收光谱图基本相同(见图4)。说明珍珠长麻后其壳角蛋白的化学组成变化很少。麻点的外观变化可能由位于结晶层之间壳角蛋白的微观构造变化引起。因珍珠是依靠肽链上酸性氨基酸中的羧基或硫酸酯与霰石结晶中的 Ca^{2+} 结合,并通过氢键或二硫键等粘合形成紧密的“墙式”层状结构。当受到外界较强氧化剂作用时,二硫键等可能受到影响,致使壳角蛋白的空间构象发生变化,有规则的紧密结构变成不规则和散漫的排列形式,从而使光线透过各个结晶薄板后在有机基质的吸收发生变化,导致珍

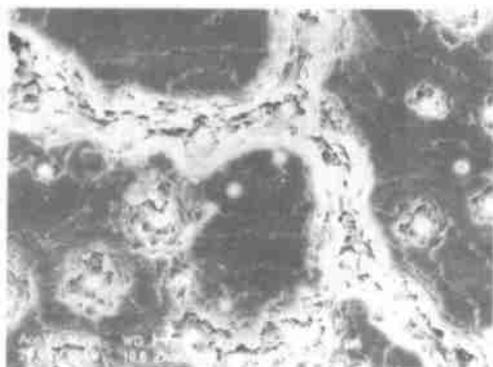


图3 过度加工受损伤的珍珠外表面电镜照片
Fig.3 SEM micrograph of the surface damaged pearl due to overprocessed

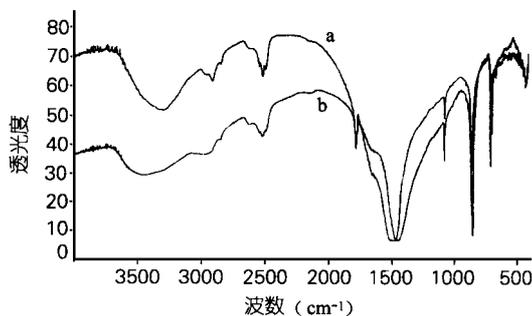


图4 完全长麻珍珠与未长麻珍珠红外光谱
Fig.4 IR spectras of eroded pearl and uneroded pearl
1. a——未长麻珍珠; b——薄层全麻珍珠; 2. 测试样均研磨成粉末状
1. a——Uneroded pearl; b——Slim eroded pearl
2. The sample of uneroded pearl and slim eroded pearl were ground to powder

珠表面光线的干涉也随之变化。同时,由于壳角蛋白的空间构象变化具有可逆性,只要肽链上的化学键未受到破坏,当外界作用因素消失、壳角蛋白的空间构象最终会回到最稳定状态,因此某些轻度长麻珍珠的麻点可自行消失。

2.3 抑制珍珠长麻的途径和措施

通过以上对影响珍珠长麻的各因素的研究,结合笔者长期积累的经验,总结抑制珍珠长麻的途径和措施如下:

(1) 因待漂珍珠的质量差异较大,且质量较差的珍珠最易产生麻点,因此应将待漂珍珠按颜色深浅、珠层厚薄分开漂白。

(2) 对浅色薄层珍珠应采用最温和的漂白工艺,并在较低过氧化氢浓度下漂白。而深色厚层珠也不宜采用过于激烈的反应条件,以免反应速度过快导致白度和光泽变差。一般来说,漂白浅色薄层珍珠的过氧化氢浓度比漂白深色厚层珍珠的过氧化氢浓度低 $1/2 \sim 2/3$ 。pH值的控制因配方不同而异,可略低于或相同于漂白深色厚层珠的pH值。

(3) 因有机溶剂能抑制珍珠表面碳酸钙霰石结晶溶解,降低漂白活性物质的反应活性,促进珍珠表面间隙中的有机基质膨化,对浅色薄层珠应尽量采用有机漂白工艺。而对深色厚层珠可选用有机漂白工艺褪去部分不良色素,再继续用水性漂白溶液在较低的过氧化氢浓度下漂白。

(4) 每次更换漂白液时都要细心挑出已基本漂净的珍珠洗净晾干放置若干天,将漂白液中过氧化氢浓度降低少许后再继续漂白已基本漂净的珍珠1~2次。

2.4 结论

2.4.1 珍珠长麻主要受珍珠质量的影响,浅色

研究报告 *REPORTS*

薄层珍珠易产生麻点,深色厚层珍珠在正常漂白工艺条件下一般不发生麻现象。

2.4.2 漂白浅色薄层珍珠时,长麻率随配方中过氧化氢浓度增加、pH值升高而增大,但过氧化氢浓度对珍珠长麻的影响比pH值的影响大得多,特别是处于较激烈的反应条件时。

2.4.3 漂白浅色薄层珍珠时,如果漂白反应较剧烈,长麻率随漂白时间增加而大幅度增加。如果漂白反应较温和,长麻率基本不随漂白时间增加而增大。

2.4.4 过氧化氢浓度、pH值对珍珠长麻的影响

受漂白配方的影响差异很大,受漂白溶剂的影响亦如此,不能一概而论。

2.4.5 只有极少数轻度长麻珍珠的麻点可自行消失,消失率随放置时间增长而增加,约1a左右趋于稳定。

2.4.6 珍珠长麻后霏石结晶和壳角蛋白组成基本未受到破坏。珍珠产生麻点的原因可能是壳角蛋白在外界氧化剂等的作用下发生空间构象变化,导致光线通过各结晶层间有机基质时吸收增大,光在珍珠各表层由透射、折射、反射等形成的干涉光发生变化。

A STUDY ON THE CAUSE OF PEARL EROSION DURING BLEACHING AND THE EROSION PREVENTION

ZHANG Xiaoli

(Pearl Research Division , Zhanjiang Ocean University 524025)

Received : July , 31 , 2000

Key Words : Sea water pearl , Bleaching , Pearl erosion

Abstract

An initial study on the internal and external causes of sea water pearl erosion during bleaching is conducted. By studying the effect of some factors on pearl erosion i.e. bleacher concentration, formulation pH, bleacher formulation and bleaching temperature, the main cause of erosion in sea water pearl bleaching is described; The reason for the disappeared erosion gentle pearl erosion naturally is explained; the way and measure of pearl erosion prevention are proposed.

(本文编辑:李本川)