

# 珍珠的漂白技术

宋慧春 范 雁

(苏州大学水产学院, 215151)

**摘 要** 根据珍珠固有的晶体结构和理化性质, 运用吸附漂白, 氧化漂白及荧光增白等综合机理, 建立了一种固液双相珍珠漂白增光技术。可将有色的出蚌原珠漂白加工成晶莹的玉白色, 而且珠光明显增强。漂白后的珍珠可以常年保存而无珠色泛黄、珠质剥落等弊病。该技术工艺流程简便合理, 配方科学独特。同时适用于象形珠、有核珍珠的贝壳珠核等漂白。

**关键词** 珍珠, 漂白, 吸附, 增光

珍珠是软体动物门双壳纲某些贝类的外套膜细胞在代谢过程中所分泌的一种生物矿化组织, 它具有独特的晶体结构, 是一个由几千层碳酸钙霏石型结晶与壳角蛋白薄层交替间隔有序排列而成的同心球。人工淡水养殖无核珍珠多呈近圆形、半圆形、椭圆形等, 比重 2.6~2.8 左右, 硬度一般在摩氏 3.5~4.5, 具有良好的抗压与抗热性能。颜色多为杂白色, 黄色, 红色三个系列, 尚有少数蓝色等。出蚌原珠 95% 以上都需要经过分类、钻孔、漂白、抛光、成串等一系列加工工序才能成为有价值的工艺珠。其中漂白工序是重要而关键的一道工艺, 直接影响珍珠的工艺品位, 所以一直是国内外珍珠界非常关注, 而又在不断学习改进的课题[潘炳炎 1986, 沈海光和曾生 1991]。珍珠漂白最早创始于 1922~1924 年间[丁德润 1987, 潘炳炎 1986], 由日本神户的藤堂安家将意大利用过氧化氢漂白珊瑚的方法经过改进移植用来漂白珍珠, 从中获取了巨大的经济效益, 并申请了专利, 从此开创了珍珠氧化漂白的先例。从那时至今, 经过了七十多年的发展, 这一技术在不断地实验研究改进, 除用化学方法研究外, 还有光照、加热等物理方法以及用微生物法、酶法等生化手段的漂白实验研究。

本研究采用了一种惰性无机纤维晶体的镁铝复合盐为退色增光剂, 运用吸附漂白, 氧化漂白, 荧光增白等综合机理, 建立了一种固液双相珍珠漂白方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

出蚌原珠采用褶皱冠蚌和三角帆蚌两种珍珠, 颜色有杂白色系列(W), 黄色系列(Y), 红色系列(R)珍珠。钻孔珠和未钻孔珠两种。由苏州渔牧工商公司、江苏太湖珍珠集团工艺品厂供给。象形珠表面有较大面积黄色污斑, 由苏州市吴县工艺品厂供给。有核珍珠珠核, 由背瘤丽蚌贝壳珍珠层经切割、球磨等加工而成, 颜色多呈淡黄色及黄色, 由苏州市吴江芦墟贝雕工艺厂供给。项链珠为长久佩戴过的项链珍珠, 4 级。珍珠表面因日久汗渍蒙尘, 光泽黯淡。

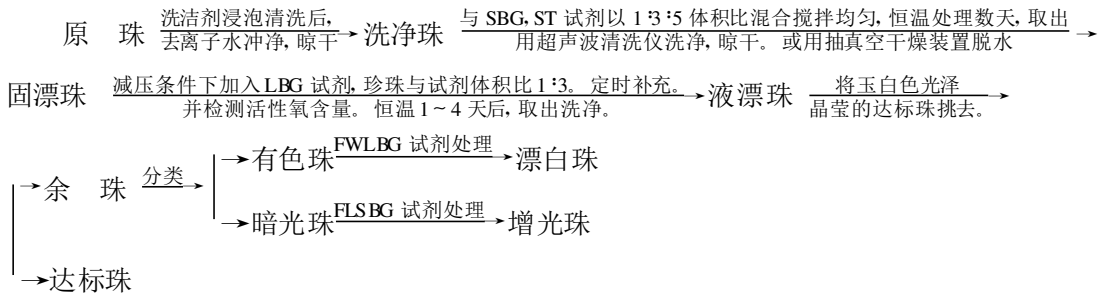
## 1.2 主要仪器装置

大型恒温水浴箱, 超声波清洗机, 混和搅拌机, 真空干燥装置, 减压抽滤加液装置, 化学分析检测装置等。

## 1.3 主要试剂

SBG 固相试剂以一种镁铝复合盐(TPG)为主体, 经过化学改性处理, 再干燥压碎过筛后, 成为细度在 200 目以上粉末。ST 浸润剂。pH 为 9~10。LBG 液相试剂以过氧化物为主体, 并加非离子型表面活性剂, 渗透助剂等, 配制成 pH 为 8~9 的缓冲液。FWLBG 试剂由荧光增白剂、非离子型表面活性剂、渗透助剂、调色剂等组成的具有荧光增白作用的液体。FLSBG 试剂是在 TPG 内加入弱碱性缓冲液等试剂溶液, 配制成为一种具增光效应的试剂[宋慧春 1999]。

## 1.4 工艺流程



将漂好珍珠用布袋装好, 放在避光干燥处保存, 定期观察品质变化。

## 1.5 建立衡量珍珠品质的指标

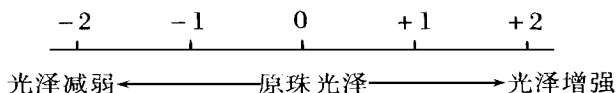
决定珍珠工艺品质的因素主要是颜色、光泽、形状、大小以及珠层[雷及时 1988]。因为珍珠近似球体的形状使得这些因素还难以用仪器测定, 迄今为止仍以目测为主。本研究所涉及到的主要是珍珠在漂白前后颜色、光泽等方面的变化, 为了能够对实验结果予以比较客观的观察描述, 本文建立了以下四项指标。

(1) 珠色: 描述珍珠颜色种类和深浅程度的指标。出蚌原珠颜色主要有三种系列。黄色系列珍珠(Y)有浅黄色、黄色、金黄色、深金黄色; 红色系列珍珠(R)有浅红色、红色、紫红色、紫色; 杂白色系列(W)指灰白、黄白、红白等其基本色调显白色的珍珠。经漂白后珍珠颜色变成玉白色、雪白色者为达到标准的珍珠。

(2) 漂白率: 描述经漂白技术处理后达到出口标准的玉白色珍珠的百分率。

$$\text{漂白率}(\%) = \frac{\text{达标珍珠克数}}{\text{漂白珍珠克数}} \times 100$$

(3) 珠光: 表示珍珠在漂白前后光泽变化的参数。通过目测仔细观察对比各类珍珠的亮度和透明感, 判断珠光增强或珠光减弱的变化, 可分为下列档次:



(4) 珠质剥落: 指经漂白加工等处理不恰当时, 珍珠表面有片屑状珍珠质脱落或有白色小斑点出现的现象。

## 2 结果

### 2.1 各类珍珠漂白结果

出蚌原珠经各个漂白工序处理后, 颜色逐渐变浅, 向橙白色、黄白色转化, 继而大部分珍珠变成了标准的玉白色。实验结果表明: 各类珍珠的平均漂白率褶纹冠蚌珍珠为 80.5%, 三角帆蚌珍珠为 74.7%, 贝瘤丽蚌珠核为 76.4%, 象形珠为 76%。浅色珍珠比深色珍珠易漂。经漂白后珍珠的珠光都有程度不同的增强, 由原珠光泽增加+1 至+2 个档次。无珠质剥落现象。对比分析各个珍珠实验样品的漂白率可见, 褶纹冠蚌珍珠漂白率高于三角帆蚌珍珠漂白率, 这似乎与它们的比重(褶纹冠蚌比重为 2.67, 三角帆蚌为 2.78)有关。贝瘤丽蚌珠核比重(2.84)虽高于三角帆蚌珍珠, 但因前者四周经过切割球磨等, 渗透性好于完整珍珠, 所以其漂白率略高于三角帆蚌珍珠。钻孔珍珠漂白率 81%, 略高于无孔珍珠漂白率 80%。结果还表明, 漂白率大小与实验中每瓶(反应皿)珍珠容量有某些关系, 单位反应皿珍珠容量少些, 漂白率略高一点。另外, 漂白率的大小与珍珠的级别、珠色的种类(R 或 Y 系列)、珍珠大小、形状似乎无关。

### 2.2 深色珠与暗光珠的漂白增光结果

对于深红色与深黄色珍珠漂白加工后, 最高漂白率为 61.3%, 最低为 50.3%, 平均为 55.8%。对于光泽较差的珍珠或失去光泽的项链珠经 FLSBG 增光工艺处理后, 增光效果明显, 可使 70% 左右差光珠的光泽提高+1 至+2 个档次。

### 2.3 漂白珍珠保存时间的观察

1998 年 12 月观察比较从 1990~1994 年漂白珍珠样品可见, 经该工艺处理的珍珠在避光干燥条件下可以保存长久, 六年之内珠光珠质保存完好无损。时间再延续, 珠色有略微泛黄的迹象, 而珠质仍未发现任何脱落现象。

## 3 结论与讨论

### 3.1 工艺特色

综合上述的工艺流程和实验结果, 所研究的固液双相珍珠漂白技术, 具有独特的工艺特色: 第一, 这种技术具有漂白增光双重功能, 对一般有色珍珠漂白率可以稳定地保持在 75%~80%, 重现性好。深色珍珠亦可以达到 50%~60%。经该工艺漂白珍珠光泽明显好于原珠, 特别对于某些光泽差的出蚌原珠和失光的项链珠有明显的增光或复光效果。第二, 该技术克服了常规纯氧化漂白珍珠法出现的珠色泛黄, 珍珠质片屑状脱落等弊病, 而且漂白的珍珠能够常年保存, 珠质完好无损。第三, 技术的工艺流程较简便, 配方科学独特, 所用试剂较易得, 成本较廉。

## 3.2 漂白机理的探讨

实验所用技术突破了传统的单一氧化漂白原理,根据珍珠固有的晶体结构与性质以及珠色产生的原因,运用吸附漂白,氧化漂白,荧光增白等综合机制,采用固液双相试剂交替作用于珍珠,有针对性地去除造成颜色的多种因子,使有色珍珠成为晶莹透剔的玉白色。

### 3.2.1 固相试剂漂白机理

配方中所用的固相试剂是多种试剂配制成的退色增光剂,其主要成分是一种镁铝复合盐类。大量实验证明它对珍珠不仅具有良好的漂白功能,而且具有明显的增光效应。这种双重功能来自于这种镁铝复合盐独特的结构,它是一种化学性质较稳定的惰性无机纤维状晶体,晶体纤维长 $1\mu\text{m}$ ,横截面直径约 $0.01\sim 0.025\mu\text{m}$ ,在这个细长的纤维内还贯穿着数十条孔道似的毛细管,所以表面积很大,能够产生良好的吸附性能。尤为可贵的是,这种复合盐类的晶体结构可以与珍珠的晶体形成互补的态式。珍珠每层碳酸钙霏石型晶体象正六边形的铺地砖,平面直径约 $2\sim 3\mu\text{m}$ ,壳角蛋白似“水泥”层被夹在两层“铺地砖”之间,起粘结作用,厚度仅有 $0.02\mu\text{m}$ 。当珍珠被固相试剂包埋后,在镁铝复合盐与珍珠相接触的界面上,虽然不发生化学反应,但复合盐孔道似的毛细管在珍珠界面上能发挥较强吸附力。二者的晶体之间也有可能互相嵌接形成某些共同通道,再辅以渗透助剂,就有条件将珍珠层中的变性蛋白质分子、色素分子、污垢杂质等吸附清除,使珍珠晶体变得纯白洁净且有透明感,达到漂白增光之功效。再用液相试剂继续短时间处理,提高漂白白度,而达到理想的结果。

为了能充分发挥固相试剂的物理吸附力,还需要有一定的工艺条件。例如,在具体操作过程中,要达到三个“均匀”:即各种固相试剂混和搅拌均匀;珍珠在固相试剂中分布均匀;整个漂白色体系温度均匀。力求整个体系中的每颗珍珠周围有均一组分、一定厚度的固相试剂所包围。大量实验表明,固相试剂体积(mL)与珍珠重量(g)比为 $3:1$ 较适宜,尽量采用多个反应皿,而每个反应皿中容纳较小珍珠漂白量的“少量多个”分装方式为好,使三个“均匀”容易操作控制。

### 3.2.2 液相试剂的漂白机理

配方中的液相试剂部分包括两种类型,一种是氧化漂液,一种是荧光增白液。

氧化漂液是以过氧化物为主剂,与多种助剂配制而成。主要依靠过氧化物在一定条件下释放出原子态氧使珍珠的色素分子和杂质分子氧化以达到漂白目的,在与固相试剂交替配合使用时,它可以发挥漂白快速的优势,在短时间内清除被固相试剂吸附到珍珠表层的杂质色素等。这种液相试剂需具有以下特性才能成为一个良好的珍珠漂白色体系:(1)能有效地控制原子态氧缓慢均匀的释放。(2)能克服珍珠界面的表面张力,浸润渗透到珍珠内部。(3)能够保持恒定的pH缓冲系统。(4)对珍珠表面无腐蚀作用,它不仅有漂白功能,也应对珍珠有增光效应,使漂白后珍珠透明洁净,呈现出明亮但不刺眼的光彩。为了能有效控制原子态氧缓慢地释放,除了加入适当的助剂并辅以一定漂白条件外,还应采用适当的方法定时检测并补充过氧化物,使原子态氧释放始终保持在同一水平的曲线上。另外,可采用底大口小的玻璃反应皿或在漂白色体系内加入洁净的空心玻璃短管填充物以避免珍珠堆积层过厚而影响活性氧与珍珠界面的有效接触。

在珍珠漂白的实践中,经常发现漂白后珍珠有一种淡黄色色彩映入视觉,而影响珍珠工艺品位。造成这种现象的原因有多个因素,其中之一是珍珠晶格结构所致[Feng等1985]。晶格的细微差别,就有可能只吸收照射到珍珠表面日光中的兰色光,呈现出兰光的补色—黄色光

[侯毓汾等 1985]。而晶格的结构不是吸附漂白或氧化漂白所能改变的。所以我们尝试用一种荧光补色的机制来消除这种影响珍珠工艺品位,令人不快的淡黄色色彩,这就是荧光漂白液的配方原理。通过对珍珠与贝壳珍珠层的固体荧光光谱的研究结果表明,珍珠质在 280 nm (紫外光)激发波长下,能够发射出 395 nm(紫外光区)和 465nm(兰光区)的荧光峰,但以 395 nm 为最大特征荧光峰[宋慧春等 1998],所以珍珠不易泛兰色。但如果我们设计在荧光增白液中加入某些调色剂等、使珍珠原有的 395 毫微米荧光峰向长波方向移动(红移)至 400~500 nm 兰紫光区,此时珍珠将有可能呈现兰色,以此来补偿由晶格原因造成的黄色,使之兰色与黄色迭加互补,而成为白光,从而达到漂白目的。这种荧光增白(补色)方法应用的关键是配方中试剂的选择,使之能够正好与珍珠的光学特性相吻合。

### 参 考 文 献

- 丁德润. 1987. 淡水珍珠培育与加工技术. 科技情报分析研究报告. 苏州市科技情报研究所, 42~43
- 沈海光, 曾 生. 1991. 缩短珍珠加工周期, 提高加工质量的试验. 湛江水产学院学报, 11(1): 16~20
- 宋慧春, 项苏留, 范 雁. 1998. 淡水无核珍珠荧光光谱的研究. 中国水产科学, 5(4): 1~5
- 宋慧春. 1999. 一种铝镁复合盐对珍珠增光作用的研究. 淡水渔业, 29(6): 19~21
- 侯毓汾, 吴祖望, 胡家振等. 1985. 颜色与有机分子结构. 北京: 化学工业出版社. 3~6
- 雷及时. 1988. 珍珠的奥秘. 北京: 中国对外经济贸易出版社. 74
- 潘炳炎. 1986. 珍珠加工技术. 北京: 农业出版社. 39~105
- Feng Q L, Su X W, Cui F Z, et al. 1995. Crystallographic orientation domains of flat tablets in Nacre. *Biomimetics*. 3(4): 159

## BLEACHING TECHNIQUE FOR THE PEARLS

SONG Hui-Chun, FAN Yan

(*Fisheries Collage of Suzhou University*, 215151)

**ABSTRACT** Based on the intrinsic crystal structure and physical and chemical properties of pearl, a new technique for bleaching and brightening pearls by means of comprehensive mechanism of adsorptive and oxidative bleaching and fluoreseering was proposed in this paper. The technique can be used to bleach colored or faded pearls and make them glittering and lustering. The bleached pearls might keep their glittering for a long period of time. No scraps were scraped off from the pearl surface. This process is simple, efficient and practicable. The liquid agents for bleaching are formulated uniquely and scientifically. It is also applicable to shape-like pearls and shell-pitted pearls.

**KEYWORDS** Pearl, Bleach, Adsorb, Brighten