

第十章 珍珠的漂白工艺

一、珍珠漂白的基本原理

(1)珍珠是马氏珠母贝生命活动的分泌物，是由许多文石结晶薄片与有机质薄片重叠黏结而成。由于育珠母贝特征性状不同，养殖海区水质条件、养殖插核技术等的影晌，通常珍珠只有极少数呈银白色，绝大部分呈现各种不良颜色，而且不均匀地分布在珍珠层内。如污珠多呈褐黑色，棱柱质珠呈土黄色，含有深黄色色素物质的南珠呈现金黄色，更为大量的珍珠呈现水黄色。珍珠呈色不均匀性及个体差异性特别大。珍珠内含有不良色素物质的种类、数量和分布特点等也不尽相同，从解剖珍珠观察知道，呈褐黑色的有机质主要分布在珠核与珍珠层之间，引起其他不良色素物质多分布在珍珠层内。

(2)珍珠漂白的目的，主要是去除珍珠内的不良颜色物质或通过化学、物理方法使其改色变白。通常使有色物质脱色变白有以下几种方法：①溶解脱色；②光致脱色；③热分解脱色；④化学漂白脱色等。为了能达到漂白的良好效果，在珍珠漂白过程中几乎把上述四种方法都采用了。钻孔后珍珠浸泡在漂白溶液内，在一定的温度、光照的条件下进行漂白。根据珍珠层结构的特点，珍珠纵向结构致密，横向结构疏松，所以钻了孔的珍珠漂液易于从孔口横向进入珍珠层内存在色素物质的地方。在助剂的帮助下，漂液充分湿润色素物质，部分色素物质溶解于漂液，在抽洗更换漂液时被漂液带出而被清除掉，使珍珠得到部分脱色；某些不稳定的色素物质在光照条件下会产生光异构或光化学作用，使珍珠部分脱色；存在于珍珠层内某些色素物质可能比较稳定顽固，它们在一般的条件下不易与漂液进行化学作用，而必须在某一外界条件下，如色素物质吸收了一定能量并转化为色素物质分子的内能，色素物质分子得以活化从而参与漂液的化学反应（氧化或还原），达到变性改色使珍珠变白。珍珠漂白过程以化学漂白为主，光照、热分解和溶解脱色均为辅助方法。

(3) 珍珠漂白要求用尽快的时间去除珍珠层内不良色素物质或使其改色变白。在漂白过程中，珍珠结构不可受破坏，珍珠表面不得受腐蚀，更不能损伤南珠的光泽，甚至要想方设法去提高珍珠的光泽。根据化学反应的原理，提高漂液的浓度、温度，可以加快化学反应速度和缩短漂白时间。但是漂液浓度过高，温度超过一定范围，化学反应过激，会产生过大的内应力，使珍珠层破裂或使南珠表面受腐蚀，出现“长麻”现象，甚至脱层现象。漂液的 pH 和光照条件均对珍珠漂白影响很大，所以选好了漂白配方以后还要掌握好其他使用条件，才能发挥好漂白作用。

(4) 存在于珍珠层内有色物质种类很多，既有有机物也有无机物等，只使用单一漂白配方是难于彻底去除有色物质，使珍珠达到理想的白度。每一个漂白配方都不是万能的，要用多配方接力的方法，发挥多配方的优势，在保证不损坏珍珠结构和光泽的前提下，尽可能使用多配方接力的方法提高珍珠的白度。

(5) 珍珠漂白过程中有溶解脱色和化学反应改色变白两种效应。溶解脱色越彻底，珍珠白度越好，加工好的珍珠返黄现象越轻微。但是过量溶解脱色会导致南珠结构疏松变脆，或破坏珍珠光泽。漂白污珠时，要特别注意这种情况。通过化学反应改色变白，化学反应越完全，反应生成物越白，越稳定，珍珠的白度就越好，久置返黄现象就越轻微，珍珠加工质量就越好。

二、影响珍珠漂白的因素

珍珠漂白效果的好坏主要取决于漂液配方的合理组成。运用恰当，漂白效果好；否则会破坏珍珠层，损坏珍珠。然而，漂液配方无论是在国外还是在国内都是高度保密的，公开发表的基本上仅给你一个思路而已，在实际中使用效果不佳。为了能找到一个理想的南珠漂白配方，需要进行大量的试验工作。

影响珍珠漂白效果的因素很多，主要有漂白剂双氧水的浓度、漂白温度、酸碱度、表面活性剂、稳定剂、光照、更换漂液的时间和次数等。为了确定漂白配

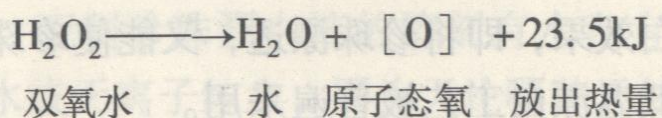
方中各组成的合理用量，采用单因素变化法对影响珍珠漂白的各因素进行了选择性的试验，马红艳、张小丽也做了类似的试验，试验结果如下：

（一）过氧化氢的浓度

在工业上，漂白象牙、珊瑚、羊毛、丝和羽毛等，双氧水是常用的一种漂白剂，用双氧水漂白珍珠则是1922—1924年日本受意大利珊瑚漂白的启发才开始的。

双氧水的分子式为 H_2O_2 ，分子量为34.02，有效含氧量47.03%，它的分解很复杂。过氧化氢是一种弱酸，条件不同，既可以表现氧化性，也可以表现出还原性，珍珠的漂白究竟是由于氧化反应还是还原反应？还无法得出确切的结论。有人认为不限于狭义的氧化反应，而以整个广义的化学反应来看，马红艳认为珍珠漂白反应主要利用的是过氧化氢分解产生新生氧（原子态氧）的氧化作用。

双氧水的分解化学式为，



双氧水中含游离态的氧原子，具强大的氧化性，可漂白物质。双氧水的浓度越高，式中的反应向右进行，就意味着珍珠的漂白在迅速地进行，漂白在短时间内结束。然而当浓度超过所需漂白的用量，会导致珍珠受损。所以要调节好双氧水的浓度，既能达到一定的白度和反应速率，又要使其对珠质的损伤限制在最低限度。

在其他因素不变的条件下，试验了过氧化氢浓度从2%~5%时，珍珠的漂白速度及珍珠的白度变化。实验证明，双氧水的浓度愈高，珍珠的漂白速度也愈快；但是，白度与双氧水浓度的关系不是成正比的，一般双氧水的浓度为3%左右，珍珠已能达到理想的白度，浓度再高，白度增加不多，随着漂白时间的延长，珍珠被腐蚀的现象有所增加。当然，浓度的高低亦不是绝对的，还应根据其他因素如

溶剂、助剂的具体情况而定，一般为 3.0%~3.5%。

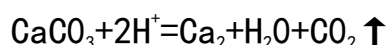
(二) 漂白温度

孔蓓(1993)曾对珍珠做过加热试验，表明在加热至 80℃以后，珍珠光泽、透明度明显降低，同时会产生裂纹。珍珠的差热分析结果表明，珍珠吸附水的脱水温度范围在 50~100℃之间，故在不损坏珍珠的前提下，珍珠漂白温度应低于 50℃。

在珍珠漂白过程中，当双氧水浓度保持一定时，随着温度的升高，双氧水的分解速度、漂白作用会增强，漂白所需的时间相应缩短。然而为了增强漂白作用而提高反应温度，又会对珍珠有一定的损坏。当过氧化氢浓度为 3%左右时，温度不应超过 40℃。实验证明，一般情况下 20~25℃之间比较适宜，30℃左右会有不同程度损坏珍珠的情况发生。在漂白液配方适宜的情况下，如有过氧化氢活化剂存在，采用低温漂白(<20℃)既能达到理想的漂白效果，即将珍珠漂透，又能使珍珠的受损率降到最低。因此，低温漂白工艺被普遍采用。

(三) 漂白液的酸碱度

化学分析表明，珍珠主要成分是碳酸钙。因此，珍珠遇酸、遇碱都会发生化学反应，损坏珍珠。



而将珍珠长时间置于强碱溶液中，珍珠有机质中的壳角蛋白也会发生变质，破坏珍珠结构使其失去光泽。因此，漂白液 pH 的选择，在珍珠漂白过程中是十分重要的。

作为漂白剂使用的双氧水是微酸性物质，当用蒸馏水将其稀释成浓度为 3%左右时，一般其 pH=4~5，如果直接用稀释过的双氧水来漂白珍珠，不免会损伤珍珠。因此，在制备漂白液时一定要预先将它中和。

在漂白过程中，溶液的 pH 并不是固定不变的，要注意调配使其稳定。另外，不同 pH 调节剂的效果还是有差别的。通常采用的调节剂有氨水、碳酸氢钠、硅酸钠及三乙醇胺。实验证明，漂白液用硅酸钠或三乙醇胺调节时，pH 比较稳定。而当漂白液中有胺存在下，漂白液的 pH 在 8~9 时，效果较好。

(四) 漂白液的渗透性能

如前所述，珍珠需要漂去的是珍珠层中的致色物质及污物。由于珍珠结构比较致密，漂白剂(H_2O_2)的渗透力较差，很难渗透到珍珠内层与着色物质作用，为了便于漂白剂的渗透，一方面漂白前要将珍珠打孔，另一方面还要在漂白剂中加入渗透能力较强的有机试剂，其中一部分作为溶剂，另一部分作为表面活性剂。

(1) 溶剂 配制珍珠漂白液的溶剂有水和有机溶剂，其中水必须为蒸馏水或无离子纯水，因为无论哪种天然水都含有一定的杂质，杂质的存在不仅会影响珍珠的质量，亦会增加漂液时各种化学药品的消耗量。常用的有机溶剂有醚类（乙醚、二乙醚）、醇类（甲醇、乙醇）、酮类（丙酮）和四氢呋喃等。许多有机溶剂对各种天然及合成物质、油脂、胶等有良好的溶解能力，在珍珠漂白中可以很好地去掉珍珠中的油污、杂质等，可以一种或几种同时使用。

资料介绍，若把所需的水部分换成有机溶剂，则可大大提高漂白液的渗透能力，即可理解为有机溶剂较多的漂白液的渗透能力强，漂白速度效果好。然而，实验结果表明：其他条件相同、水相为主时漂白效果最好，受损率低；而以有机相为主时，效果差，珍珠易遭受腐蚀。由于有机溶剂挥发性较强，多为易燃、有刺激气味，有的有毒，部分还会被双氧水氧化而生成有害于珍珠的产物，如醇类易被双氧水氧化成酸而腐蚀珍珠，同时试剂成本较高，并需要有较好的通风设备。综合考虑溶剂对人体、环境和珍珠本身的操作安全性，溶剂主要采用蒸馏水、有机溶剂为助剂，优点是成本低廉，易于操作。

(2) 表面活性剂 表面活性剂具有良好的润湿、渗透、乳化、分散、增溶和

洗涤作用，能提高漂白效果，因而在珍珠漂白过程中被采用。

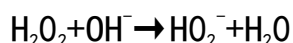
一般在漂白过程中，所产生的气体容易汇集成小气泡附着在珍珠的表面，影响漂白效果，同时也成为珍珠表面产生裂纹的原因。为了驱散附着在珍珠表面的气泡，经常需要搅拌。加了表面活性剂后，珍珠表面大量聚集的气泡会变成微小气泡扩散开来，使珍珠表面经常接触到“新鲜”的双氧水，从而提高漂白效果。

表面活性剂以有机化合物为主，分离子型和非离子型两大类。实践证明，在珍珠漂白过程中，非离子型表面活性剂的使用效果最好，如司盘类和吐温类，其用量虽少(0.1%~0.2%)，却发挥着渗透和洗涤等特殊功效。

(五) 稳定剂

珍珠的去污漂白是在光照下，利用 H_2O_2 、溶剂和助剂协同进行的。通常认为起漂白作用的主要成分，是漂白剂 H_2O_2 的活化分解产物——氢过氧负离子 HO_2^- 。但活性过氧基 HO_2^- 极不稳定，易继续分解，并且工艺条件中碱、杂质、光、热等能加速此反应，使 H_2O_2 的利用率很低。采用稳定剂可以抑制 HO_2^- 的无效分解，提高 H_2O_2 的利用率，珍珠的表面质量也有所提高。

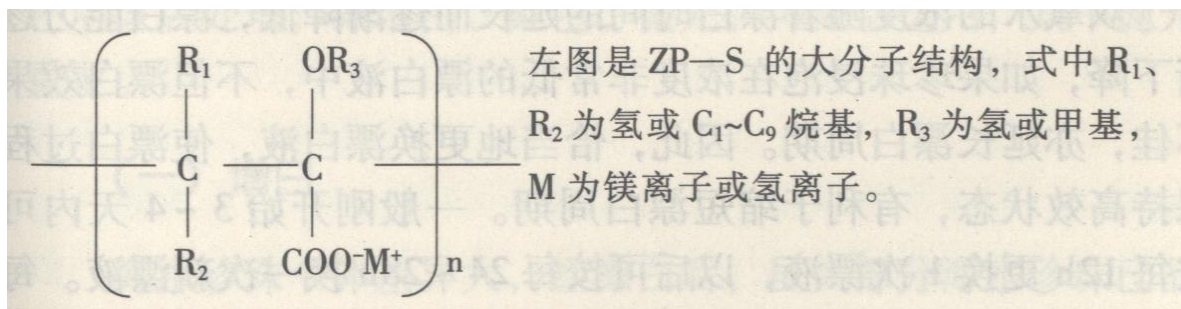
珍珠的主要成分是 CaCO_3 ，为防止 CaCO_3 溶蚀，漂白反应一般控制在弱碱性条件下进行。 H_2O_2 是一种弱酸，在碱作用下会迅速活化分解：



其产物 HO_2^- 是漂白珍珠的主要成分，能氧化去除珍珠内的色素物质。但 HO_2^- 极不稳定，易继续分解产生 O_2 。因此，在珍珠漂白过程中， HO_2^- 的分解反应和氧化色素反应互相竞争。

漂白用水含有痕量重金属离子（如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等），它们也将不同程度地催化 H_2O_2 产生无效分解。另外，光和热等亦能加速 HO_2^- 分解。经过试验，选择 ZP—S 作珍珠漂白稳定剂，以抑制 H_2O_2 无效分解。

ZP—S 稳定剂的作用机理：



由于大分子链上含有许多羟基和羧基，使 ZP—S 极易溶于水。并且因羟基和羧基上氧的孤对电子作用，使稳定剂在溶液内易发生分子间整合和分子内整合。螯合效应使溶液中 Mg^{2+} 除与 $-COO^-$ 形成离子键外，部分 Mg^{2+} 还可形成配位键，从而在大分子链间能产生较稳定的螯合环。镁螯合环的络合稳定常数小于重金属离子，所以螯合环上的 Mg^{2+} 可以被重金属离子所取代，络合作用使重金属离子丧失催化 H_2O_2 的能力。另一方面，由于 Mg^{2+} 的缺电子性，使整个大分子链形成一个电子接收胶团，而 HO_2^- 的电子云密度极高，很易被吸附在络合胶体上。静电吸附作用使活性中间体 HO_2^- 处于受控状，但并未改变 HO_2^- 的氧化特性， HO_2^- 遇到具有还原性的色素物质仍能发生反应，于是漂液中原来的竞争机制发生变化， HO_2^- 的分解反应得到抑制。

另外，ZP—S 的大分子网状结构能吸附漂液中的杂质（包括色素物质），使珠面不受异物沉积，所以珍珠具有更好的光泽。

（六）其他因素

影响珍珠漂白效果的其他因素还有光照、更换漂液的时间、次数及搅拌情况等。

光线能促使双氧水分解，各种荧光灯、紫外线灯光均可促进过氧化氢对珍珠的漂白。在漂白过程中，通常采用普通白色荧光灯加以照射，以促使双氧水分解、调节漂白温度和缩短漂白时间，从而提高漂白效果。

双氧水的浓度随着漂白时间的延长而逐渐降低，漂白能力逐渐下降，如果珍珠浸泡在浓度非常低的漂液中，不但漂白效果不佳，亦延长漂白周期。因此，

恰当地更换漂液，使漂白过程保持高效状态，有利于缩短漂白周期。一般刚开始3~4天内可按每12h更换1次漂液，以后可按每24~28h换一次新漂液。每天进行1次挑珠，要及时把漂好的珍珠挑出。挑珠要固定专人负责，而挑珠的地方光线要好并稳定。

在漂白过程中经常搅拌，不仅可以使漂液湿润、浸透珍珠，而且可以使附在珍珠表面上的污垢和气泡易于脱落，此时由于乳化分散作用，已被乳化分散的污垢和气泡就不再附于珍珠表面，从而加速漂白清洗过程，提高漂白效果。

总之，珍珠漂白是一个很复杂的化学过程，各种因素的变化都将对珍珠漂白效果产生影响，但是它们的作用并不是孤立的，只有各种条件搭配合理，才能获得理想的漂白效果，各种试剂的最佳组合和适宜条件的控制是提高珍珠漂白质量的关键。

珍珠经过漂白后，为使珍珠的色泽持久，还要进行去液处理，即清洗珍珠，除去残留在珍珠内的漂液，以免引起珠面发麻、泛白点及慢慢变黄的现象。方法有：①蒸馏水浸泡；②真空抽洗；③超声波清洗等。

值得一提的是，现有的以 H_2O_2 为主要氧化剂的南珠漂白工艺很难完全去除珍珠中的黄色色调，张刚生认为这是由于类胡萝卜素引起的，推测珍珠层中至少有一部分类胡萝卜素位于文石（珍珠质）晶体内，因而很难用氧化剂使珍珠层中的类胡萝卜素完全降解。对这类黄色珍珠的漂白问题一直是个世界性的难题，研究并开发更有效的珍珠漂白技术将是一个艰巨的课题。

三、珍珠漂白的后处理

为了进一步改善海水珍珠色泽，经去污漂白的海水珍珠一般还应该后处理，即增白、染色、抛光，可灵活选用，其中抛光最重要。

（一）增白

海水珍珠个体差异大，经漂白后，虽大部分海水珍珠已晶莹洁白，但由于有

些海水珍珠含有一些化学性质稳定的色素（指在一般条件下双氧水不起作用的物质），漂白后总是不同程度显黄，为了去掉残存的黄色，可对这部分海水珍珠进行增白处理。

增白通常采用荧光增白剂，采用光学互补原理来达到增加光下海水珍珠白度的目的。荧光增白剂也叫光学漂白剂，它能吸收肉眼看不见的紫外线光，转变为400~500nm的紫蓝光，正好与黄色为互补色，变为白光，从而增加海水珍珠的白度和亮度。荧光增白剂的增白效果只是光学上增亮补色，并不能代替化学漂白。如底色深暗的海水珍珠，若不经漂白，单用荧光增白剂，不能获得满意的效果。只有经漂白或底色为白色的海水珍珠，采用荧光增白才能取得满意的效果。

据潘炳炎介绍，适合于珍珠的荧光增白剂有增白剂SBRN、增白剂AT、增白剂DT、增白剂KOM等，溶解增白剂的溶剂必须具备以下条件：

(1)能溶解较多的增白剂而不影响增白剂的荧光度，增白剂在溶剂内溶解后需有鲜艳的蓝色荧光。

(2)有较高的渗透性能，具有能把已溶解的增白剂渗透和扩散到珍珠层内部，使增白剂通过珍珠层反射出鲜艳的光泽。

(3)海水珍珠经过溶剂反复浸泡，烘干后通过日晒试验，海水珍珠基本上与未晒前相似，而且不泛黄。

增白剂要化学性质稳定，不堆积在海水珍珠表面，而影响光泽。

（二）染色

海水珍珠染色，又称调色、着色、衬色。不管名称如何，都离不开着色剂，只不过是温度、时间、浓度的不同而已。在海水珍珠优化处理时为了使色彩均一，一般都要经过染色。海水珍珠经过适当的染色后，无论在彩虹、白度、光亮度等方面都有显著的提高，所以海水珍珠染色在海水珍珠优化处理中占有重要的地位。海水珍珠染色可以通过染料染色，或者蛋白质变性改色、放射性同位素改色，

甚至是激光染色，一般还是染料染色的居多。

海水珍珠的染色方法根据所用的染料、溶剂的不同可分为水染、油染、酒精染三种。不管哪种方法都有长处和短处，但共同的一点，就是把染料用溶剂渗透到珠核和珍珠层之间。

由于海水珍珠的特殊的化学性质，所以进行染色处理时，溶液的 pH 只能在 7~8 之间，温度 50℃ 以下。海水珍珠的染色剂必须满足以下条件：

- (1) 颜色鲜艳、漂亮，最好带有蓝紫荧光的红色、蓝色染料；
- (2) 日晒牢度高，暴露在空气中，经长期日晒，不易褪色、变色；
- (3) 染色在室温下（不超过 50℃）进行，酸碱度为中性或微碱性。

（三）抛光

抛光是海水珍珠优化工艺中的最后一道工序，它反应加工水平的高低，其结果直接影响海水珍珠的光洁度与光泽。抛光速度与抛光料配比的选择是决定抛光质量的关键。

抛光设备（滚筒型、振动式、磨盘式）与抛光材料的不断改进，提高了海水珍珠的抛光水平。最初的海水珍珠抛光是将海水珍珠放入浸过松节油的软皮子上打磨，再用硅藻研磨，最后用橄榄油和熟皮打光。后来多采用小竹叶青三角片、小木块、小核桃壳、熟羊皮小块、石蜡和海水珍珠混在抛光机里一起抛光。

目前最先进的抛光技术所采用的抛光材料来自于日本的一种农作物内芯，有人说是一种玉米棒芯，经特殊加工制作而成。可以在较短时间内不损伤、不污染海水珍珠，又能尽现海水珍珠的光泽。

海水珍珠是一种有机宝石，海水珍珠的抛光的原理有别于其他类宝石的抛光原理。其他类宝石如钻石、红宝石、蓝宝石、玉石的抛光过程是一种磨削的过程，是一个机械作用（磨细）、化学作用（形成表面塑性层或溶化层及分子层重新流布）和物理化学作用（抛光剂、水和宝石表层物质之间的物化反应）的综合作用

过程。而海水珍珠抛光是一种添补的过程，即将光亮物质（如蜡质）添加到海水珍珠表面微小孔隙中的过程。