

文章编号:1005-1538(2017)02-0001-07

· 研究报告 ·

薄荷醇提取秦俑坑出土彩绘遗迹的性能评估研究

韩向娜¹, 容波², 张秉坚³, 葛洪⁴

(1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083; 2. 秦始皇帝陵博物院, 陕西临潼 710600;
3. 浙江大学文物与博物馆系, 浙江杭州 310027; 4. 咸阳市文物保护中心, 陕西咸阳 712023)

摘要:薄荷醇作为新型的考古发掘现场临时固型提取材料,已经在秦俑一号坑的考古工地上得到了成功应用,但是关于薄荷醇实施提取的安全性能评估还需要深入研究。本实验开展了薄荷醇在秦俑一号坑考古发掘现场的遗迹(土壤和彩绘漆皮)上的实验室性能评估;采用压汞法研究了薄荷醇处理前后秦俑土颗粒的孔隙结构变化;采用超景深三维视频显微镜考察了薄荷醇施加并挥发过程中秦俑土和彩绘漆皮的显微结构变化;采用 GC-MS 分析了薄荷醇的残留;对薄荷醇挥发过程中在文物遗迹基底上的再结晶现象进行了讨论。研究结果表明,薄荷醇提取遗迹后不会破坏秦俑土的物理结构,彩绘漆皮形貌完好,作为考古发掘现场遗迹提取材料,薄荷醇在出土秦俑彩绘遗迹上使用时是安全的。

关键词:薄荷醇;秦俑;遗迹提取;安全性能研究

中图分类号: G878.8 **文献标识码:** A

0 引言

随着考古发掘的进行,在秦俑一号坑的工地上,不但出土了大量的陶俑、陶马和青铜箭镞等器物,还出土了许多严重糟朽、质地脆弱,只剩下残损痕迹的遗迹、遗物,如漆皮碎片、彩绘压痕等。这些极端脆弱的遗迹,一触即碎,不能长久暴露,需要在出土后及时将其安全提取,转移到修复室进行后续保护,而在现场提取文物的关键技术就是临时固型技术。所谓临时固型技术,是指在现场对脆弱遗迹或支撑强度低的脆弱器物先进行预加固,待器物或遗迹具有一定强度后,将其安全转移到实验室,之后再将其预加固材料去除。临时固型技术在考古发掘现场具有及时、有效,最大程度保存现场文物原貌的功能,并且在文物安全转移后可以方便地将临时固型材料可逆去除,并不妨碍后续保护措施的实施,既保证了待提取文物的安全性又兼顾了整体稳定性,是重要、高效的考古发掘现场文物保护措施。早期,国内外常用的临时固型材料有石膏^[1]、聚氨酯泡沫^[2]、环

十二烷^[3,4]等。石膏是使用非常广泛的临时固型材料。但是石膏加固后不便提取和运输,且容易污染文物,并会带来硫酸根离子,增加盐害发生的风险。聚氨酯泡沫,质量较轻,但是使用时会释放毒素,并且易燃。相比前两种材料,环十二烷是一种具有挥发性的有机小分子材料,熔融后具有一定的粘结力,能够临时将文物进行加固,待文物存放在适宜的保存环境中后,实现全可逆、零残留的人为可控去除。目前,环十二烷已经成为国际上使用最广泛的考古现场出土文物临时固型材料,被称为“万能保护材料”^[5]。但是随着环十二烷的使用,其对人类健康的安全问题逐渐引起了研究者的关注和担忧。虽然环十二烷对人体的毒性未知,但现有科学数据已经证实环十二烷具有生物富集性,大规模使用时需要慎重^[6]。因此寻找更安全、有效的环十二烷的代替材料非常必要。薄荷醇在室温下可以升华,具有挥发性,是临时固型材料的良好候选者。薄荷醇是世界上使用量最大的香料,在食品、医药、香料等领域具有广泛应用。薄荷醇的毒理毒性数据非常清楚健

收稿日期:2016-07-01;修回日期:2016-09-02

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助(2012CB720905,2012CB720902),北京科技大学中央高校基本科研业务费资助(FRF-TP-16-023A1)

作者简介:韩向娜(1984—),女,2013 年毕业于中国科学院上海硅酸盐研究所材料物理与化学专业,北京科技大学讲师,研究方向为文物保护材料的研发与性能评价。E-mail: jayna422@126.com

全,在一定的防护措施下可以做到安全无毒^[7,8]。相比环十二烷,薄荷醇价格低廉,国内易得,这些得天独厚的优点成为选择薄荷醇作为新型考古发掘现场临时固型材料的重要原因。

在前期的实验中,进行了薄荷醇作为临时固型材料的可行性研究,并与现在广泛使用的环十二烷进行了对比试验,结果证明薄荷醇具有和环十二烷相似的物理性质,是环十二烷的良好代替者^[9]。并在秦俑一号坑发掘现场进行了数月的现场试验,使用薄荷醇抢救并保护了一批珍贵的文物遗迹,取得了良好的效果^[10]。2010 年之后,薄荷醇逐渐代替了环十二烷,在秦俑一号坑、秦陵百戏俑坑等考古工地发挥着抢救文物遗迹的作用^[11]。

作为一种新型的临时固型提取材料,薄荷醇引入文物保护领域,其对文物的安全性就一直是考古工作者和文物保护工作者关心的焦点问题。周珺、容波等人使用红外光谱^[12]和核磁共振^[13]的方法研究了薄荷醇在土块上的残留,结果显示薄荷醇使用后无残留。但是,薄荷醇的残留与试剂的纯度、文物基底的性质、挥发条件的控制、挥发是否完全、检测方法是否恰当等均有关关系,因此薄荷醇的残留,尤其是对残留的定性和定量还需要进一步研究。王春燕^[14]等人研究了薄荷醇对秦俑彩绘遗迹表面的影响,采用了扫描电镜的方法,观察到薄荷醇加固并挥发后遗迹表面没有发生变化,认为薄荷醇提取彩绘遗迹过程中,遗迹未因薄荷醇发生变化。但是扫描电镜使用时,需要抽真空,无法观察到薄荷醇与彩绘基底的作用过程,而该作用过程恰恰是理解薄荷醇使用安全性的关键。综上所述,薄荷醇的安全性还需要继续深入研究。本研究重点对薄荷醇在秦俑彩绘遗迹上使用的安全性问题进行科学凝练,设计恰当的实验方法和表征手段,在实验室对薄荷醇的安全性进行科学有效的评估。

在秦俑坑考古现场,彩绘遗迹很普遍附着在不同覆土层上。如果要提取彩绘遗迹,就需要将极其脆弱的彩绘层与覆土一起提取,而彩绘层一般包括颜料、漆皮。评估薄荷醇作为提取材料的安全性,需要分别研究薄荷醇在覆土和彩绘漆皮上的安全性。

在本实验中采用压汞法分析了薄荷醇使用前后秦俑土颗粒的孔隙结构变化,评估薄荷醇是否会对秦俑土造成物理损害。采用常温常压环境下,超景深三维视频显微镜,直接观察薄荷醇在彩绘漆皮样品上从固化、挥发到去除的整个过程。对比原始彩绘漆皮和薄荷醇加固并去除后漆皮的裂隙宽度,以此来评估薄荷醇对脆弱漆皮的影响。同时还观察薄荷醇挥发过

程中在彩绘漆皮上的再结晶行为,并讨论了薄荷醇的再结晶是否存在破坏文物基底的风险。采用气相色谱质谱(GC-MS)的方法对薄荷醇的残留进行了定性分析。通过以上分析方法,从而获得对薄荷醇作为临时固型提取材料时对秦俑彩绘文物安全性的深入理解。

1 实验样品和方法

1.1 实验样品和试剂

秦始皇陵园北侧附近的黄土,干燥后使用,标记为秦俑土。秦俑一号坑出土的彩绘漆皮样品,出土地点是 T23-G8,右背肩部漆皮,漆皮较薄,较碎,呈黄褐色。左旋薄荷醇(98%,熔点 42℃,阿拉丁试剂,以下简称为薄荷醇)。

1.2 实验仪器和方法

1) 显微结构分析。采用超景深三维视频显微镜(VHX-2000,日本 KEYENCE)分别观察薄荷醇施加并挥发过程中秦俑土和彩绘漆皮的显微结构变化,观察薄荷醇在样品上的结晶情况,并分析该结晶是否会对秦俑土和彩绘漆皮造成损害。

2) 孔隙结构分析。采用压汞法测试秦俑土样品的孔隙率和孔隙分布,以此研究薄荷醇使用前后是否会对秦俑土的造成破坏。实验中采用 AutoPore IV 9500 全自动压汞仪测试。压力范围为:0.52 ~ 59954.39psia。

3) 残留分析。在玻璃板上滴加熔融的薄荷醇,放置一定时间,待玻璃板质量恢复至原始恒重,认定薄荷醇挥发完全。使用二氯甲烷淋洗玻璃板,收集淋洗液,采用 GC-MS 分析是否存在薄荷醇残留。GC-MS 采用日本 ShimadzuGC201,柱子使用 GCMS-QP2010。

2 结果与讨论

2.1 薄荷醇在秦俑土上的安全性分析

在考古现场使用薄荷醇时,是将熔融的薄荷醇液体施加在覆有纱布的彩绘遗迹上。若彩绘层较薄,薄荷醇不可避免地会直接接触到周围覆土,因此在实验中考察了薄荷醇与秦俑土的作用情况。薄荷醇接触到土颗粒后,会迅速固化,部分薄荷醇会成核长出晶体,如图 1a 所示。放置 14 天后,薄荷醇晶体发育长大成为针状(图 1b)。由显微照片图 1c 可知,薄荷醇在秦俑土颗粒堆积的孔隙中生长,一旦接近土颗粒表面晶须的生长就会停止。3D 照片(图 1d)也印证了薄荷醇晶体的生长方式。薄荷醇针状晶体的出现,是否会破坏现存秦俑土颗粒的结构?为此,对薄荷醇加固前和使用薄荷醇加固并挥发完

全后的秦俑土的孔隙结构进行了压汞法测试。结果如图 2,薄荷醇处理后的秦俑土保持着和初始土一样的峰型分布,孔径在 1474 ~ 3553nm 范围的孔隙有轻微的变化,而孔径大于 3553nm 和小于 1474nm

的孔隙几乎没有任何改变。结合表 1 可知,薄荷醇处理后,秦俑土的孔隙率上升了 0.47%,几乎可以忽略。基本可以判定,薄荷醇的使用不会对秦俑土的物理结构造成破坏。

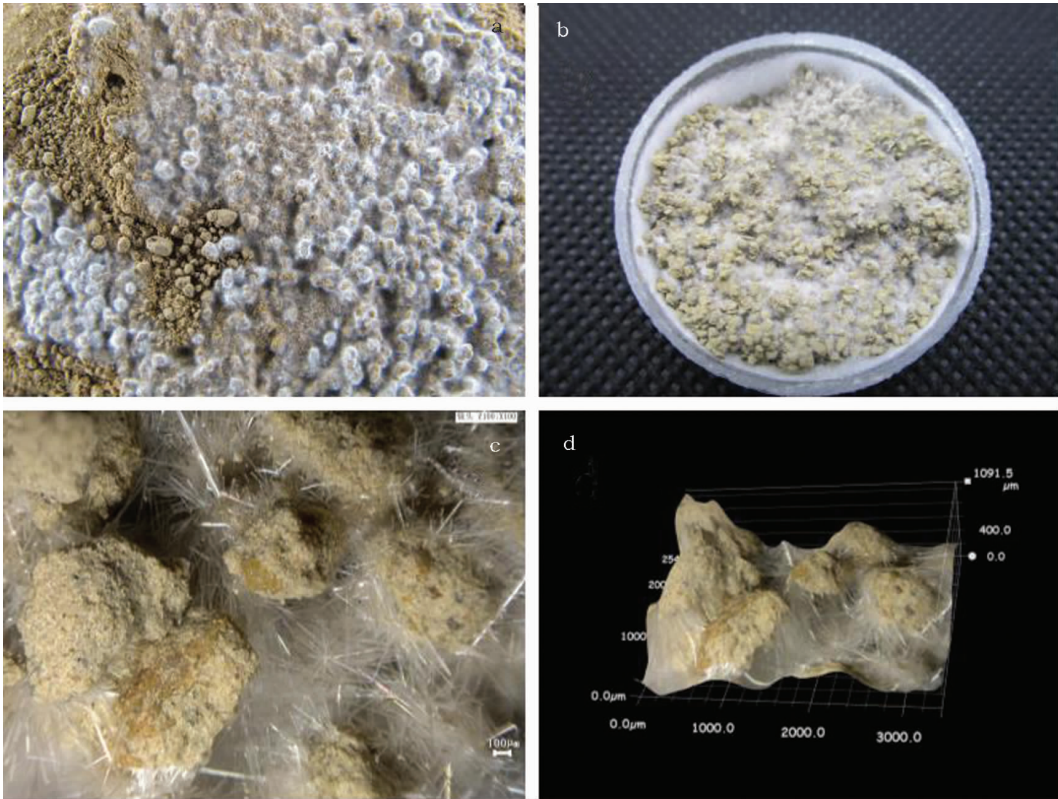


图 1 薄荷醇加固秦俑土
a. 加固后初始状态; b. 挥发 14d 后; c. 挥发 14d 后的显微照片; d. c 的 3D 照片

Fig.1 Qin soil treated with menthol

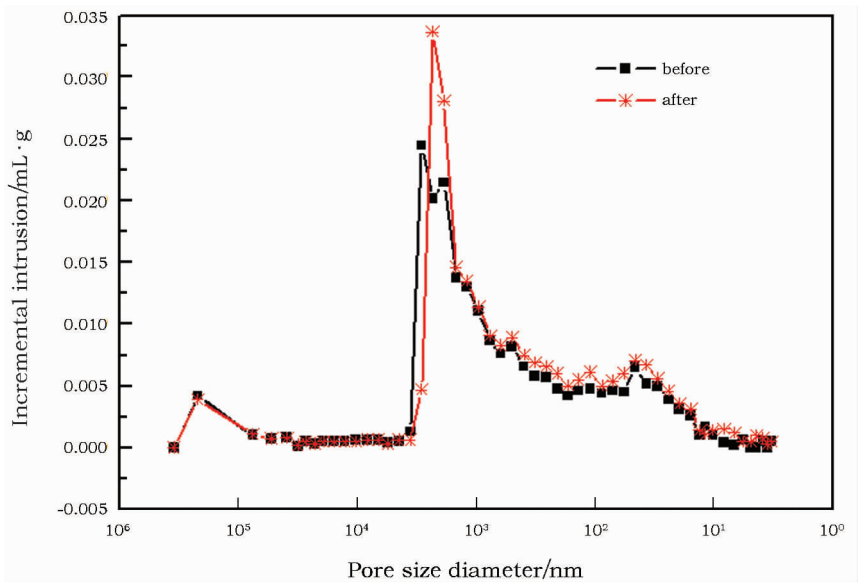


图 2 秦俑土施加薄荷醇前后的孔隙分布

Fig.2 Pore size distribution of Qin soil before and after treated with menthol

表 1 薄荷醇处理前后秦俑土孔隙率

Table 1 Porosity Qin soil before and after treated with menthol

数据	加固前	加固后
孔隙率/%	36.95	37.42

2.2 薄荷醇在彩绘漆皮上的安全性分析

秦俑出土的彩绘漆皮遗迹,大部分漆皮糟朽严重,出现不同程度的断裂、破碎和灰化现象。薄荷醇施加在质地极端脆弱的彩绘漆皮遗迹上,是否会加大漆皮的原有裂隙,加剧漆皮的断裂,在实验室对这一问题进行了研究。对比图 3a 和图 3d 彩绘漆皮样

品上原有的 3 个大小不一的空洞和 1 条狭长裂隙,在薄荷醇加固并去除后依然存在,并且 1、2 和 3 号空洞的最大直径分别保持在 316 μm 、81 μm 和 128 μm ,和原状无异;4 号裂隙的宽度从 51 μm 变化到 52 μm ,推测归因于测量误差,基本认定和原状无异。由图 3a 和图 3b 的对比可知,薄荷醇的使用不会改变彩绘漆皮的裂隙和断裂形貌,因此薄荷醇在彩绘漆皮上使用是安全的。图 3b 和图 3c 是薄荷醇在彩绘漆皮上固化后的再结晶状况,随着薄荷醇的挥发,薄荷醇晶须在漆皮上迅速成长壮大并连成一片,最后将漆皮全部覆盖。

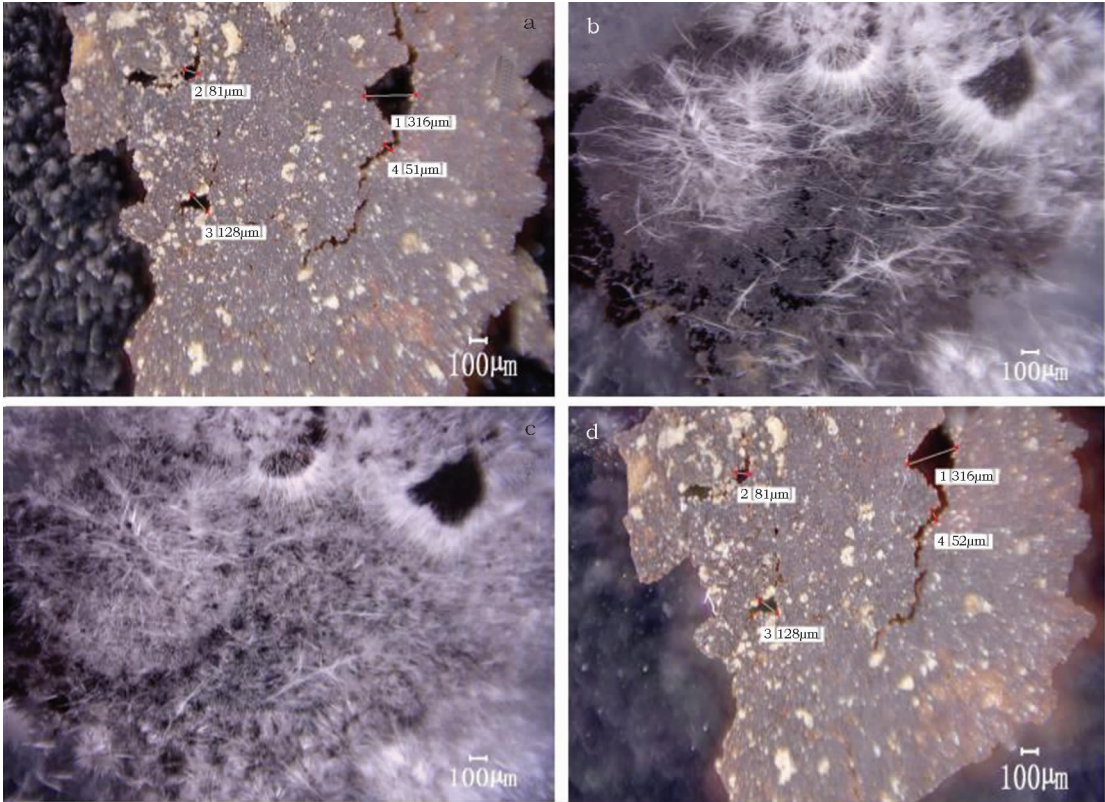


图 3 薄荷醇处理前后彩绘漆皮的超景深三维视频显微镜照片

a. 彩绘漆皮处理前的初始状态; b. 薄荷醇挥发时在彩绘漆皮上的结晶; c. 结晶生长; d. 薄荷醇完全挥发后彩绘漆皮的状态

Fig. 3 Three - dimensional micrographs of polchromy before and after menthol treatment

2.3 薄荷醇再结晶的显微形貌观察

薄荷醇加固漆皮后,在挥发过程中生长出白色的晶须,这种再结晶现象是否会对文物基底造成破坏,为此研究了薄荷醇的固化和再结晶过程。商品或者试剂装的薄荷醇是无色或白色针状晶体。薄荷醇熔融后固化,凝结成为白色不透明或者半透明的块体。图 4a 表明,薄荷醇在固化过程中体积会收缩,最终在表面形成一个明显的坑洞(图 4b)。体积收缩率与施工工艺有关,多次涂刷工艺下薄荷醇的收缩率最小,且得到的块体的力学强度最高。图 5a 是在敞口的烧杯中,薄荷醇成长为纤维状晶须,如显

微照片图 5b 所示,晶须纤细,表面光滑,没有微裂纹、分叉、破碎或断裂,且无团聚。薄荷醇的晶须质地柔软、轻盈,与文物基底相比几乎没有硬度。晶须向着敞开空间生长,并倾向于附壁生长(图 4a)。在前期的研究中,仔细考察了薄荷醇在几种典型的考古出土脆弱文物基底上使用时,新长出的薄荷醇晶须的形貌以及与基底的作用情况,发现薄荷醇晶须柔软脆弱不会对文物本体造成破坏^[15]。在考古现场实际使用时,薄荷醇常采用多次涂刷的工艺,熔融的薄荷醇凝结成块状,均匀涂覆在文物表面,大部分情况下如图 6 所示,在后续可控去除过程中,没有发

现晶须生长的现象。

值得注意的是,有文献报道薄荷醇升华迁移后沉积在碳、玻璃、石英等衬底材料上的过程是非常复杂的,是异质外延生长^[16]。可以通过设计吸附剂的孔径、囊泡结构,疏水性表面改性来抑制薄荷醇晶须的生长并控制薄荷醇的药物缓释^[17]。然而,薄荷醇

能够作为考古发掘现场临时固型提取材料是因为其高挥发性,任何不挥发或者低挥发性物质的加入都是对临时固型行为的干扰,并会增加后续科技考古分析的难度以及影响永久保护措施的实施,因此其他应用领域中控制薄荷醇晶须生长的手段借鉴到文物保护领域的时候需要特别慎重。

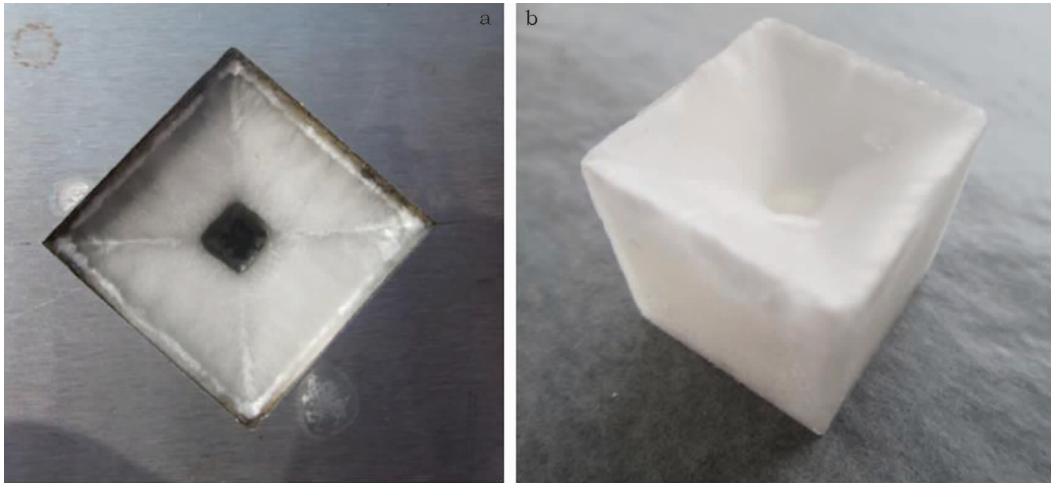


图 4 薄荷醇的固化情况
a. 薄荷醇的固化后体积收缩; b. 脱模后得到的薄荷醇块体,表面有明显的收缩形成的坑洞

Fig.4 The solidification of menthol

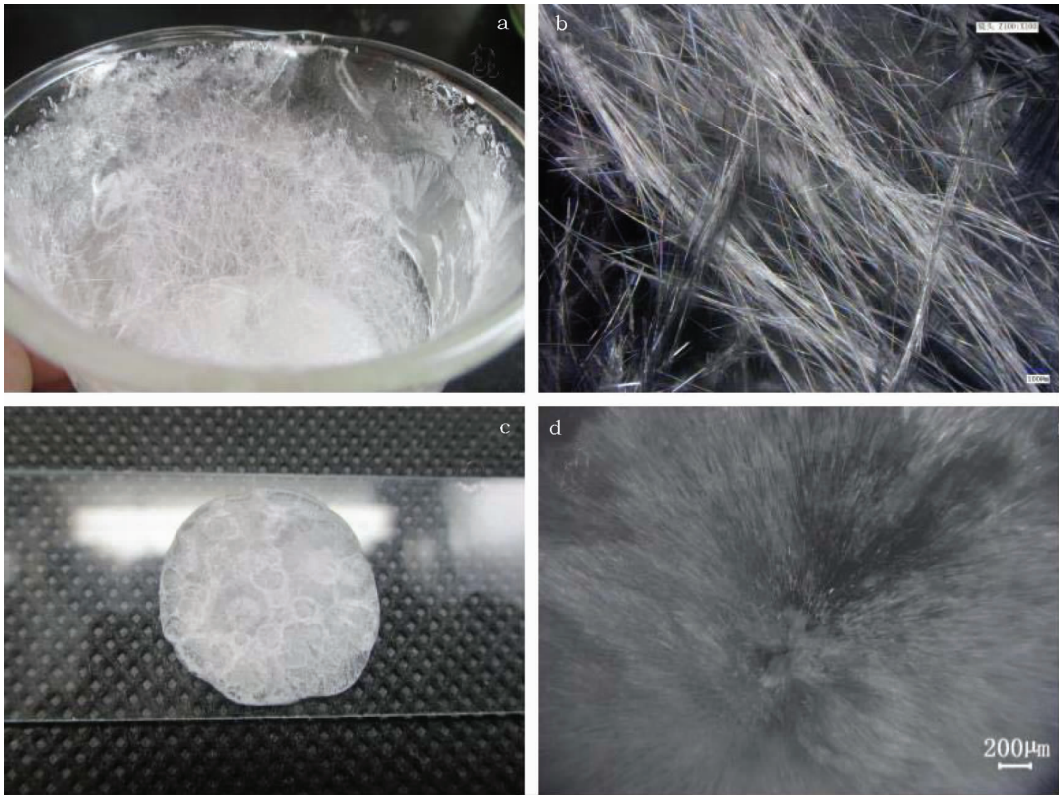


图 5 薄荷醇在不同条件下的结晶情况
a. 薄荷醇在敞口烧杯中自由生长的晶须; b. 晶须的显微照片;
c. 薄荷醇在玻璃板上固化后的结晶; d. 玻璃板上结晶的显微照片

Fig.5 Crystal growth of menthol in different conditions

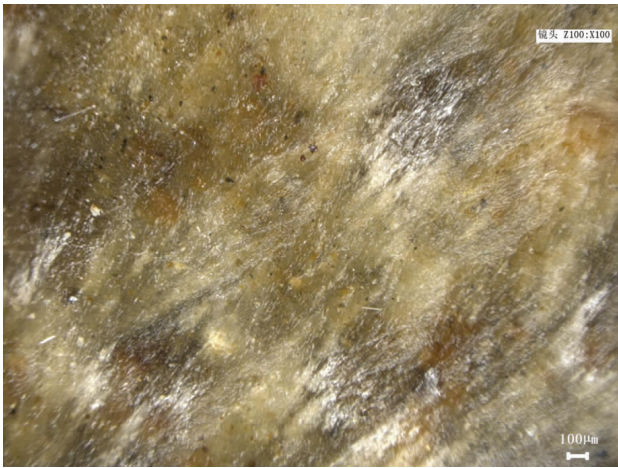


图 6 薄荷醇在秦俑土上加固后的显微照片

Fig. 6 Micrograph of surface of menthol treated Qin soil

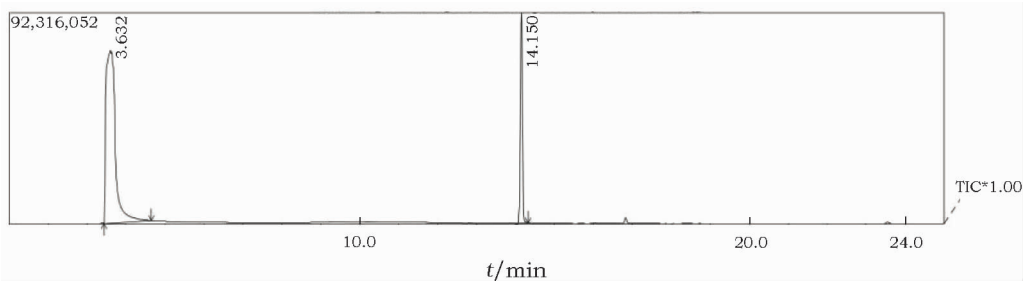


图 7 薄荷醇处理过的玻璃板放置 70 天后的残留物的 GC 图

Fig. 7 Residues analysis of menthol treated glass slide after 70 days sublimation by GC method

3 结论和展望

本实验从薄荷醇提取秦俑彩绘遗迹的应用角度出发,将考古现场的实际情况进行科学凝练,在实验室采用恰当的表征方法将薄荷醇在秦俑土和彩绘漆皮遗迹上的安全问题分别进行科学有效的评估。结果显示,薄荷醇使用前后秦俑土的孔隙结构几乎没有发生改变,说明薄荷醇不会对秦俑土的物理结构造成破坏;薄荷醇的使用前后彩绘漆皮的原有裂隙宽度没有变化,微观形貌没有任何改变,可以认为薄荷醇在彩绘漆皮上使用是安全的;薄荷醇在挥发过程中会向着敞开空间生长出晶须,晶须柔软脆弱与文物基底相比几乎没有硬度,不会对文物本体造成破坏。本实验在残留方面的研究还不深入,薄荷醇在限定条件下的残留的定量分析还需要进一步的系统研究。

薄荷醇具有及时、有效的现场保护和提取效果,在除秦俑以外的其他考古工地推广使用前,还需要针对提取文物的特异性设计量身定做的实验程序,用以评估薄荷醇的有效性和安全性。

2.4 残留分析

作为临时固型材料,薄荷醇使用后能否完全可逆,去除后是否存在残留,残留是否有害,或有妨碍到后续的科学分析检测等等,是文物保护工作者非常关心的内容。图 7 是薄荷醇经过自然放置 70 天后的气相色谱图,经过质谱检索可知,保留时间 3.633 处为溶剂二氯甲烷的峰,14.150 处为 L-薄荷醇的峰。虽然在 GC-MS 中检测出薄荷醇,但由于没有进行标样标定,不能定量薄荷醇的残留量。在秦俑使用薄荷醇时,通常会采用加热通风等方法加速薄荷醇的挥发,目前还没有发现薄荷醇的有害残留。但是,薄荷醇的存在是否会对敏感的彩绘胶结物的鉴定造成干扰,薄荷醇在限定挥发条件下的残留定量研究还需要进一步实验。

参考文献:

- [1] H. V. 雷可夫基文. 考古发掘工地石膏封护提取文物的方法及实践[J]. 侯改玲译. 考古与文物, 2000 (6): 80-83.
Rechovsky H V. The method and practice of plaster lifting for cultural relics in archaeology site[J]. HOU Gai-ling translated. Archaeol Cult Rel, 2000 (6): 80-83.
- [2] 杨 璐, 黄建华. 考古发掘现场文物保护中的整体提取技术[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(1): 65-71.
YANG Lu, HUANG Jian-hua. Block lifting in conservation and field archaeology[J]. Sci Conserv Archaeol, 2008, 20(1): 65-71.
- [3] 夏 寅, Weichert Maja, 张志军, 等. 环十二烷法提取修复石铠甲[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 17(2): 31-35.
XIA Yin, Weichert M, ZHANG Zhi-jun, et al. Application of cyclododecane on one stone armour set excavation and restoration[J]. Sci Conserv Archaeol, 2005, 17(2): 31-35.
- [4] Brown M, Davidson A. The use of cyclododecane to protect delicate fossils during transportation[J]. J Vertebr Paleontol, 2010, 30(1): 300-303.
- [5] Rowe S, Rozeik C. The uses of cyclododecane in conservation[J]. Rev Conserv, 2008, 9: 17-31.
- [6] 罗宏杰, 韩向娜, 黄 晓, 等. 环十二烷在文物保护中的应用进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(11): 48-55.

LUO Hong – jie, HAN Xiang – na, HUANG Xiao, *et al.* Progress in uses of cyclododecane in art conservation [J]. *Mater China*, 2012, **31**(11): 48 – 55.

[7] 王 晖,陈 丽,张瑞涛,等. 薄荷醇的皮肤安全性评价[J]. *中药药理与临床*, 2008, **24**(3): 32 – 35.

WANG Hui, CHEN Li, ZHANG Rui – tao, *et al.* The evaluation of menthol on cutaneous safety [J]. *Pharmacol Clinics Chin Mater Med*, 2008, **24**(3): 32 – 35.

[8] 程阔菊,王 晖,陈 昱. 薄荷醇的安全性研究进展[J]. *辽宁中医杂志*, 2010, **37**(2): 377 – 380.

CHENG Kuo – ju, WANG Hui, CHEN Ken. Advances in research on the safety of menthol [J]. *Liaoning J Tradit Chin Med*, 2010, **37**(2): 377 – 380.

[9] HAN Xiang – na, RONG Bo, HUANG Xiao, *et al.* The use of menthol as temporary consolidant in Qin Shihuang’s terracotta army excavation [J]. *Archaeometry*, 2014, **56**(6): 1041 – 1053.

[10] HAN Xiang – na. The use of menthol on the archaeological site at the Mausoleum of the First Qin emperor [J]. *Stud Conserv*, 2014, **59**(Suppl 1): s223 – s224.

[11] 王春燕,罗晓艳,容 波,等. 薄荷醇及其衍生物在考古现场脆弱遗迹加固中的应用[J]. *北方文物*, 2013(4): 43 – 45.

WANG Chun – yan, LUO Xiao – yan, BONG Bo, *et al.* Application of menthol and its derivatives in fragile sites in the archaeological site of reinforcement [J]. *North Cult Rel*, 2013(4): 43 – 45.

[12] 周 珺. 薄荷醇在提取秦俑一号坑脆弱遗迹的安全性研究. 硕士学位论文[D]. 西安:西北大学, 2015:48.

ZHOU Jun. Research on the using of menthol in extracting fragile relics of Terracotta Warriors in safety aspects [D]. Xi’an: North-west University, 2015:48.

[13] 容 波,韩向娜,黄 晓,等. 薄荷醇提取发掘现场脆弱遗迹及其安全性研究[J]. *江汉考古*, 2016, **1**(142): 84 – 94.

RONG Bo, HAN Xiang – na, HUANG Xiao, *et al.* Menthol used in temporary consolidate the fragile remains in archaeological excavation site and laboratory research [J]. *Jiangnan Archaeol*, 2016, **1**(142): 84 – 94.

[14] 王春燕,惠 娜,容 波,等. 薄荷醇及其衍生物对彩绘遗迹表面的影响[J]. *文博*, 2013(4): 75 – 76,35.

WANG Chun – yan, HUI Na, RONG Bo, *et al.* Effect of menthol and its derivatives on the surface of the painting remains [J]. *Rel Museol*, 2013(4): 75 – 76,35.

[15] Xiangna Han, Xiao Huang, Bingjian Zhang. Morphological studies of menthol as a temporary consolidant for urgent conservation in archaeological field [J]. *J Cult Herit*, 2016, **18**(2): 271 – 278.

[16] Morris W L, Chang R. Vapor phase nucleation and growth of menthol on carbon, glass and fused quartz substrates [J]. *J Cryst Growth*, 1976, **36**(1): 83 – 92.

[17] ZHANG Jun, YU Mei – hua, YUAN Pei, *et al.* Controlled release of volatile (–)-menthol in nanoporous silica materials [J]. *J Incl Phenom Macro*, 2011, **71**(3): 593 – 602.

A study on the safety of using menthol to extract polychrome relics at the Qinshihuang’s terracotta army excavation site

HAN Xiang – na¹, RONG Bo², ZHANG Bing – jian³

(1. Institute of Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Emperor Qinshihuang’s Mausoleum Site Museum, Lintong 710600, China;
3. Department of Cultural Heritage and Museology, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China)

Abstract: As a new temporary consolidation and extraction material in archaeological excavation, menthol has been used successfully in the No. 1 pit at Emperor Qinshihuang’s Mausoleum Site Museum. However, it is necessary to investigate related safety issues. In this paper, the safety issues related to applying menthol to relics from the No. 1 pit of Emperor Qinshihuang’s Mausoleum Site were assessed. The site soil and polychrome lacquer were analyzed. The pore configuration of the site soil, the polychrome lacquer surface morphology and the cracks in the polychrome lacquer before and after treatment with menthol were compared. Whisker growth on the substrate during menthol sublimation was observed and discussed whether it is hazard to fragile remains. A GC – MS method was used to analyze the residue left from methanol treatment. The re – crystallization on the relics is discussed during the evaporation of menthol. Overall this study showed that the physical structures of site soil and polychrome lacquer were unchanged. So it is safe to use menthol on unearthed polychrome relics in the Qinshihuang’s Terracotta Army site.

Key words: Menthol; Qin Shihuang’s terracotta army; Relics extraction; Safety study

(责任编辑 潘小伦)