

文章编号: 2096-0387 (2021) 02-0163-04

生物酶在古文物霉斑去除中的应用前景

闫丽¹, 吕静^{2*}, 傅萌¹

(1. 首都博物馆保护部, 北京 100045; 2. 中国石油大学(北京), 北京 10224)

摘要: 霉菌及其代谢产物不仅会造成文物表面的污渍, 损坏文物的品相和价值, 还会导致纺织品文物的老化降解, 影响其后续保存收藏, 对纺织品文物保护形成了巨大的威胁。本文阐述了国内外文物界清除霉斑的方法, 重点对生物法清洗文物霉斑和文物修复的进展进行了综述, 提出了利用生物酶高效清除霉斑的思路和方法。

关键词: 古文物; 生物酶; 霉斑去除

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

Prospect of Application of Biological Enzymes in Mildew Removal of Ancient Cultural Relics

YAN Li¹, LYU Jing^{2*}, FU Meng¹

(1. Biological Laboratory of Cultural Relics Conservation and Restoration Center, Capital Museum, Beijing 100045;
2. China University of Petroleum(Beijing), Beijing 10224)

Abstract: Mould and its metabolites will not only cause stain on the surface of cultural relics, damage the cultural relics' quality and value, but also lead to the aging and degradation of textile cultural relics, and affect their subsequent preservation and collection, which poses a great threat to the protection of textile cultural relics. This paper describes the methods of removing mould spots in cultural relics at home and abroad, and summarizes the progress of biological cleaning and restoration of cultural relics, and puts forward the ideas and methods of using biological enzymes to remove mould spots efficiently.

Keywords: antiquities; biological enzyme; mildew spot remove

文物作为文化的载体以实物的形态留存并传承下来, 是人类在发展过程中遗留保存下来的所有遗物和遗迹的总称。文物作为人类最宝贵的历史文化遗产, 从不同的侧面展示并反映了各个历史时期人类的社会活动和社会关系、人们的意识形态、人们当时所处的生态环境状况以及人类如何利用自然并改造自然等所有信息。因此, 保护文物并开展科学研究对于认清历史、揭示人类社会发展的规律进而认识并促进社会的发展均具有十分重要的意义。

淀粉、纤维素、木质素和蛋白质等碳水化合物属于有机组分, 是所有霉菌赖以生存的营养源。纸质品、纺织品、皮革、漆木竹器、骨类等有机质文物和复合

质文物藏品中存在各种各样的有机组分, 如果储存环境存在通风差、湿度高、灰尘较多、温度较高等问题, 将导致藏品极易滋生霉菌。霉菌污染文物后, 菌体在生长代谢过程中会产生色素, 同时分泌大量的有机酸, 严重污染和损伤文物, 导致文物霉烂; 霉菌生长过程中还会分泌粘液, 造成纸质品类和纺织品类文物发生粘连, 使文物的历史价值、科学价值以及艺术价值等都受到不可弥补的重大损失。

1 文物受霉菌损害现状研究

出土文物普遍存在霉菌斑污染的情况, 这主要是由于环境潮湿造成的。考古出土的文物, 如衣物丝织品和书画等, 普遍存在霉斑、无机盐沉淀等问题。现

基金项目: 北京市科学技术委员会资助项目(Z16111000116067)。

作者简介: 闫丽(1980—), 女, 黑龙江黑河人, 硕士, 副研究馆员, 研究方向: 微生物学和有机质文物保护。

通信作者: 吕静(1976—), 女, 河北保定人, 博士, 讲师, 研究方向: 微生物分子生物学。E-mail: lvjing@cup.edu.cn。

存的古书画都存在不同程度的损害,其表面会有不同种类的污染物,如霉斑、细菌、虫斑以及尘埃等。在这些污染物中,霉菌对文物的破坏最为严重,特别是在字画等纸质文物和丝织品等衣物文物中尤为明显。霉菌产生的霉污不仅会在文物表面留下各种形状不一的污渍,还会造成纺织品类文物的老化降解,严重影响纺织品类文物的价值和后续的保存收藏。霉菌被称为文物中致命的“癌细胞”,因此霉斑的清除已经成为国内外文物界普遍关注和研究的重点和难点问题。目前,针对考古发掘的文物存在的霉斑污染问题,国内外尚无成熟、可靠、安全、高效快速的解决方法可以借鉴。

2 霉菌损害文物机制研究

在霉菌的生长过程中,会代谢产生各种水解酶,如蛋白酶、脂酶等。其中,蛋白酶可以分解文物某些物质的结构,使得文物物质结构中的大基团游离出来,造成文物的某些部位机械强度下降,进而损坏文物的完整性;有些霉菌分泌产生内肽酶,可将蛋白质分子分解生成分子量较小的短肽;霉菌分泌产生的有机酸会造成纸质文物酸化,纸张因机械强度降低、变脆而寿命缩短;霉菌在生长繁殖过程中分泌的有色代谢产物形成的色斑不易清除,会造成文物表面形成各种不同颜色(黑、棕、褐、灰、紫等)的霉斑斑点,严重损坏文物品质,尤其是对珍贵的书法绘画作品造成不可估量的损失。生长在丝织品文物上的霉菌,不仅可以分解利用丝织品原料,如纤维素、几丁质、蛋白质等复杂的有机物,还可以在生长繁殖过程中产生有机酸类代谢产物(如乙二醇、柠檬酸、草酸、乳酸、醋酸等)、脂类、多糖、胞外多肽以及色素等次生代谢产物,从而对丝织品文物造成损伤破坏。霉斑的形成过程必须有氧气的参与,因此其形成的时间点只可能在入棺期间或出土以后。

3 文物霉菌处理的常用方法及研究进展

目前,国内外对各类文物的保护普遍采用化学方法或物理方法,但这些方法存在一些问题,如使用的保护剂(化学物质)残留、材料老化、不可逆等,对文物的保护存在一定程度的破坏,不利于文物的长期保护。而生物技术的使用,可以规避上述方法的缺陷,

解决文物腐朽、脆化等根本性难题。生物法具有可逆性,可以安全、科学、有效地延长文物寿命,且因采用无动力方式,故对文物无损伤。

国外关于古代丝织品的文物保护研究相对较少,而国内该方面的研究较多,且主要集中在解决古代丝绸的老化问题及其保护^[1]、丝织品文物菌斑中的菌种鉴定^[2]、霉菌的培养优化及生理特性分析^[3]、库房等保存环境的防霉措施^[4]以及清除霉斑的技术等方面^[5]。

国内外进行丝织品文物清洗时常使用人工合成的化学试剂,国外多采用漂白剂(次氯酸盐、过氧化氢)和表面活性剂(非离子型或阴离子型)等进行清洗^[6-8],国内采用湿洗法和干洗法两大类清洗方法。湿洗法是指在水中加入酸性或者碱性试剂、氧化剂或还原剂、洗涤剂、酶制剂、螯合剂等进行清洗;而干洗法则是直接用丙酮、甲苯、乙酸乙酯、石油、三氯乙烯等有机溶剂进行洗涤^[9-14]。目前,常采用漂剂漂洗方法(氧化、还原漂剂)移除纸质文物表面菌斑污痕,采用化学杀菌剂杀死菌体。霉斑的清洗主要采用化学清洗的方法,即利用电解槽正极产生的弱酸性电解水,在人工清洗的同时辅助超声波清洗的方法达到清除文物霉斑的目的^[15]。化学清洗霉斑的方法效果好、见效快、清洗能力强,但该方法使用的化学试剂易对古代丝织品的结构造成损伤,不仅会残留在纤维结构中造成二次污染,还容易造成环境污染并影响操作人员的健康。天然提取的生物清洗材料可以避免上述化学清洗方法的缺点,因此受到文物保护研究者的广泛关注,已成为未来研究的重要方向。

4 生物技术处理文物霉斑的优势及研究现状

4.1 技术优势

近年来,人们越来越认识到生物技术在文物清洗和修复中的应用优势。例如,利用生物酶和生物有机酸可以高效去除文物中难以清除的结晶盐。生物法因处理条件温和、对人体和环境无害、无残留和二次污染、机械强度低以及多数在室温条件下进行处理等优点,已在多个文物修复领域中应用,如丝织品文物的加固、生物酶揭裱书画文物、修复石质类文物、清除壁画表面污物等方面^[16-20]。

4.2 研究现状

随着国家立项支持及利用生物方法开展文物研究的热度增加,与生物技术处理文物霉斑相关的文章、专利、项目以及社会响应度等多方面都显著增加。统计《文物保护与考古科学》期刊1989—2012年的相关文章,可以看出1989—2008年20年间关于生物学方面的文章仅有6篇,而2009—2012年3年内生物方面的文章有18篇。2002年,《生物技术在文物保护领域的应用研究——出土丝织物加固处理》项目的提出,标志着我国文物保护研究中生物技术应用的正式开始。生物技术类课题在《文化遗产保护科学与技术研究课题汇编(1990—2008)》中立项8项。2011年,国家文物局发布的《文化遗产保护领域科学与技术研究课题指南(2011—2015)》中,将“生物技术等高新技术在馆藏文物保护中的应用研究”列入文物保护领域中。

我国在文物保护方面发表的生物学文章主要集中在以下4个方面。(1)纸质文物、壁画、文物环境中文物来源的微生物检测培养、鉴定及其防治。目前,去除霉斑的研究主要集中在污染霉菌的形态学和分子生物学鉴定方面;(2)生物法清洗、生物修复以及生物加固在文物中的应用研究。(3)将生物矿化的研究进展应用于石质文物的修复。(4)分子生物学的技术和方法在考古学中的应用。

将生物技术应用用于文物保护主要是指利用微生物新陈代谢产生的代谢物和生物活性物质,有目的地筛选分离出特异性菌株;在出土丝织品中加入多种不同的微生物,对各种不同菌群进行配伍和混合,形成微生物共生生态进而对出土文物进行生物清洗。这种清洗过程安全环保,清洗废液无毒无害、容易降解,能够达到安全、科学、有效延长文物寿命的目的。

微生物清洁文物是一个生物物理和生物化学协同作用的过程,此外还伴随着物理过程和化学过程。丝织品文物的霉斑清洗多采用化学清洗,利用电解槽正极产生的弱酸性电解水,在人工清洗的同时辅助超声波清洗的方法达到清除文物霉斑的目的^[21]。田金英等人^[5]利用弱酸化水和改良型超声清洗法清除故宫馆藏的丝织品霉斑,为丝织品霉斑清除工作提供了

新思路。这个方法不仅克服了丝织品失色问题,又没有引入任何化学物质。闫丽等人^[19]利用红茶菌发酵液清洗丝织文物表面的结晶盐,是清洗丝织品文物的一种温和方法。其原理是红茶菌发酵液中含有生物有机酸和生物酶,可将难溶的结晶盐转化为可溶性盐。郭敏等人^[21]利用生物技术清洗古代丝织品文物上的霉斑,该清洗过程具有环保、安全等优势。此外,田金英等^[22-23]采用冬瓜片擦洗清除霉斑;江西德安博物馆的研究人员利用蛋白酶、溶菌酶清除了南宋周氏墓出土的丝绸文物上的霉斑;宁夏博物馆用木瓜蛋白酶去除了贺兰县拜寺沟方塔废墟出土的西夏时期的丝织品污斑;龚德才等人^[24]利用纤维素酶、溶菌酶混合豆芽和冬瓜提取液清除文物上的大部分霉斑,效果明显。

首都博物馆基于生物酶法和分子生物学技术,研发了一种能够高效去除文物霉点和霉斑的绿色除霉生物酶制剂——溶壁酶。溶壁酶是根据污染文物霉菌的种类而确定的含有多种生物酶的复合酶,包括溶菌酶、 β -1,3-葡聚糖酶、 β -1,6-葡聚糖酶、甘露糖酶、糖苷酶、肽键内切酶、壳多糖酶、蛋白酶、漆酶、脱色酶以及制霉菌素。该配方具有效果优、见效快的优点,能够安全、高效、彻底去除霉菌及其代谢物产生的霉斑色素,可在文物除霉、清洗、修复和保藏中广泛应用。

5 结语

尽管我国研究人员已尝试使用生物酶清除文物的霉斑,但霉斑的处理仍是文物处理和保藏中的重点和难点问题。安全高效清除霉菌已成为文物界急需攻克的重大难题。污染文物的霉菌种类繁多,且霉菌产生的许多色素难以处理,使用单一或两三种生物酶清除霉斑的效果均不理想。因此,需要基于生物酶法和分子生物学技术研发出能够高效去除文物霉点和霉斑的绿色除霉生物酶制剂,从而安全、高效、彻底去除霉菌及其代谢物产生的霉斑,以满足文物清洗、修复和保藏的需求,这对于实现文物的历史再重现功能具有极其重要的作用和意义。

参考文献

[1] 周静洁,林红,陈宇岳.古代丝织品老化机理及其保护研究[J].

(下转第172页)

- Room-temperature synthesis and application for removal of methylene blue from aqueous solution[J].*Journal of Hazardous Materials*,2016,45(6):245-278.
- [13] 耿悠然, 国洁. 石墨烯-二氧化钛纳米管催化剂的光解水制氢性能研究[J]. *现代化工*, 2020,40(4):163-166.
- [14] Rahmawati F, Wulandari R, Murni I M, et al. The optical properties and photocatalytic activity of CdS-ZnS-TiO₂/Graphite for isopropanol degradation under visible light irradiation[J].*AIP Publishing LLC*,2016,1710(1):020005.
- [15] 唐宁梅. 量子点敏化石墨烯介孔 TiO₂ 包覆复合纳米材料 QD@MT/GR 制备及可见光催化性能研究[D]. 吉首: 吉首大学, 2019.

(上接第 165 页)

- 苏州大学学报(工科版),2007,27(1):60-64.
- [2] 田金英,王春蕾. 北京故宫文物霉菌调查研究[J]. *北方文物*, 2002(3):100-107.
- [3] 赵晓阳,王允丽. 霉菌试验用菌种生长形态和特征[J]. *航空标准化与质量*, 2005(3):35-39.
- [4] 周建华, 张晓镭. 真丝纺织品防霉抗菌技术[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2004,22(3):122-125.
- [5] 田金英,王春蕾,白志平. 古代文物丝织品霉斑清除的研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2005,17(4):1-6.
- [6] 周肠. 古代织物清洗的发展近况[J]. *南方文物*, 1998(2):117-119.
- [7] Timar-Balazsy A, Eastop D. *Chemical principles of textile conservation*[M]. London:Routledge, 1998.
- [8] Hansen E F, Dereliani S. Conservation I: Effects of wet cleaning on silk tapestries(Getty Conservation Institute)[J]. *Museum management and curatorship*, 1991,10(1):93-96.
- [9] 吴顺清, 陈子繁, 吴昊. 古墓中出土纺织物的清理与保护研究[A]. 中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第三次学术年会论文集[C]. 中国文物保护技术协会: 中国文物保护技术协会, 2004:19.
- [10] 张钟元, 黎华. 有机文物的保护: 纺织文物的清洗与修复保护[J]. *美术大观*, 2010(11):78-79.
- [11] 马清林, 陈庚龄, 韩鉴卿. 古代织物的斜面平台清洗与装匣保护[J]. *文物保护与考古科学*, 2001,13(2):42-45.
- [12] 王萍. 西夏丝织品的保护初探[J]. *文物保护与考古科学*, 1998(2):6-10.
- [13] 申桂云. 明朱氏墓出土丝绸的清洗及加固[J]. *博物馆研究*, 2003(4):82-87.
- [14] 黄俐君, 罗群. 明代孔雀补服的清洗与修复[A]. 中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会首届学术年会论文集[C]. 中国文物保护技术协会: 中国文物保护技术协会, 2001:1-7.
- [15] 张海燕. 超声波清洗技术[J]. *现代物理知识*, 2002,14(6):36-37.
- [16] 孙延忠, 陈青. 微生物技术在文物保护中的应用研究述略[J]. *文物保护与考古科学*, 2008,20(3):68-72.
- [17] 闫丽. 生物技术对丝织文物清洗保护研究初探[J]. *首都博物馆馆刊*, 2008(1):445-455.
- [18] 闫丽. 蛋白酶与表面活性剂对丝织文物上血渍协同清洗条件的优化[J]. *文物保护与考古科学*, 2011,23(4):34-40.
- [19] 闫丽, 傅萌, 赵瑞廷, 等. 红茶菌发酵液清洗丝织文物表面结晶盐的应用研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2011,23(1):7-12.
- [20] 闫丽, 高雅, 贾汀. 古代书画文物上污染霉菌的分离与鉴定研究[J]. *中国文物科学研究*, 2011(1):78-82.
- [21] 郭敏, 熊涛, 邱祖明, 等. 古代丝织品文物霉斑清洗的生物学方法探析[J]. *安徽农业科学*, 2010(34):19857-19860.
- [22] 田金英, 王春蕾, 白志平. 古代文物丝织品霉斑清除的研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2005(4):1-6.
- [23] 田金英, 王春蕾, 杨菁. 石青色丝织品文物霉斑清除研究[A]. 中国化学会应用化学会学科委员会. 文物保护与修复纪实: 第八届全国考古与文物保护(化学)学术会议论文集[C]. 中国化学会应用化学会学科委员会: 中国化学会, 2004:8.
- [24] 龚德才. 古代丝织品的血迹与霉斑污染的清洗研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2006.