

探究用聚乙二醇处理 饱水古代湿木色泽变化的原因

赵桂芳 嵇益民 马菁毓 杨 森

前 言

我国历史悠久，在灿烂的历史长河中，我们的祖先用他们勤劳的双手和聪明的才智创造了历史。随着生产、生活、生存的需要，我们的先民们用木材制造了各种各样的器物，这些器物在历史中起到了重要的作用，今天出土更有其特殊的意义。为了延续历史，研究历史，对出土并已腐朽的饱水木器只有采取科学的方法才能长久保存。出土的饱水木质文物在地下经历千百年来地下水、微生物、土壤的酸碱性、环境及自身质地的优劣等因素的影响，特别是在南方出土的木质文物基本是饱水和半饱水的状态，由于水的存在，器物出土后仍还保持着原貌，但木质内部的显微结构发生了显著变化，木质较朽，强度较低，由于木质文物是有机质地，加之是饱水文物易生霉菌，因此只有将饱水木质文物脱水，才是惟一最好的保存方法。并且脱水后的器物应该在一个相对稳定的环境中保存，才能延缓其老化过程。

一、饱水木质文物用聚乙二醇脱水后色泽是否一定变黑

1. 问题的提出

饱水木质文物的脱水常用的方法有几种，如：有机溶剂法、高分子材料渗透加固法、自然干燥法、真空冷冻干燥法等，但由于文物的特殊性，每种脱水方法都有其局限

性。近数十年来人们开始用高分子树脂聚乙二醇（简称 PEG）来处理饱水木器，达到了理想的效果。因为 PEG 是水溶性高分子树脂、蒸汽压低、无毒、稳定性好、具可逆性、用它作为填充细胞脱水安全可靠。而且 PEG 分子中含有羟基、并能和糟朽的木材组织形成氢键，因而处理后器物能够稳定并较好地保持原貌。但是否所有的饱水木器经 PEG 渗透加固后器物色泽一定变黑，这是一个模糊的认识，过去一些文章中都提到用 PEG 处理的木器，器物表面色泽变黑，这就给人们一种误解，似乎 PEG 是造成脱水后木质文物变黑的原因，但事实上造成器物变黑的原因又是什么，是不是所有 PEG 处理过的木器色泽一定变黑，带着这些疑问，近两年来我们结合出土竹木漆器规模化保护研究课题实验研究并解释了上述的问题。

2. Fe^{3+} 离子是造成饱水木器脱水后色泽加深的主要原因

出土的饱水木器，绝大部分是在南方出土，南方地区有些地方是红色土壤，土壤内存在着大量的铁成分，加之墓葬内有时也有铁器存在，因此在地下埋葬数千年的木质文物内已积存了部分铁离子就已成为事实。而且 Fe^{2+} 离子在出土后很容易被氧化成 Fe^{3+} 离子。那么，铁离子的存在对木质文物色泽到底存在什么影响，我们先从理论上探讨这个问题。

由于木材的化学成分是由纤维素、半纤维素、木素等组成，在木材学上认为在木材分子中存在着发色基团如羟基、羧基、不饱和双键等，同时分子中还存在着像羧基这样的助色基团，木材中的一些基团在一定的条件下会与许多化学试剂作用，从而会改变木材的颜色。

木材学还认为木材中的鞣酸类、酚类、磺酮类以及木质素与木材中的 Fe^{3+} 离子发生化学反应引起木材变色，一般情况下使木材颜色变深甚至呈黑褐色，同时 Fe^{3+} 离子的存在又引起一些变色反应的发生。当然引起木材色泽改变的因素还包括微生物、光辐射、化学试剂的作用、温度与湿度变化以及 pH 值等的影响，从理论上可知 Fe^{3+} 离子是造成木材色泽加深的主要因素之一。

二、实验研究

1. 测浸出液中铁离子的浓度

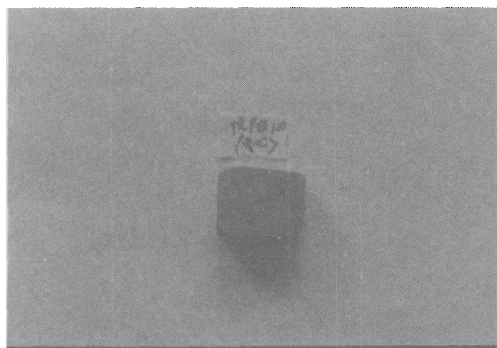
为了了解要脱水的饱水湿木中铁离子的浓度情况，结合课题研究，我们选择了南方地区和北方地区，不同时代出土饱水湿木进行实验比较。我们将福建泉州、浙江河姆渡、河南信阳、四川成都饱水湿木的浸渍液（浸渍了相当一段时间）取出，经处理后用 TU—1800pc 紫外可见分光光度计测量各地饱水湿木样品已溶解的铁离子浓度，经检测各种浸泡液中铁离子的浓度数值分别如下。

在我们测试的几个样品中，四川成都汉代饱水湿木浸渍液中铁离子的含量是 119.47mg/ml，其次是福建泉州宋代香樟木浸渍液中铁含量是 33.089mg/ml，浙江河姆渡新石器时期的香樟木浸渍液中铁离子的含量为 1.07 mg/ml，而河南信阳战国饱水枫

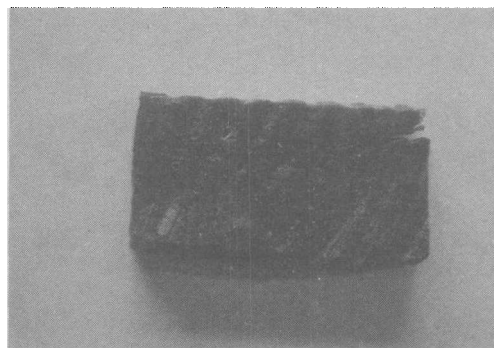
杨木块浸渍液中铁离子含量为 0.230 mg/ml, 这个测定结果告诉我们湿木样品浸渍液中色泽及试块本身的色泽相一致, 四川成都和福建泉州饱水湿木浸渍液和试块为深黑色, 而河南信阳饱水湿木的浸渍液和样品为浅黄色。

2. 样品中铁离子浓度和用 PEG 脱水加固后色泽的关系

我们用聚乙二醇 4000 分子量和 2000 分子量不同浓度对福建泉州宋代饱水湿木和河南信阳的饱水样品进行了恒温水浴含浸加固, 经过一定含浸时间后, 取出进行真空冷冻干燥。干燥后, 泉州的试块色泽暗黑, 而河南信阳的样品色泽仍和脱水前一样为浅黄色。这就说明经 PEG 处理过的古代饱水朽木用 PEG 处理后色泽的加深同 PEG 无关, 从测试铁离子的数据看, 它是同铁离子的浓度大小有关的。从下面经 PEG 处理过的泉州、河南信阳试样的照片可以明显地看出试块色泽的差异。



河南木试块 (脱水后)



泉州木试块 (脱水后)

3. 饱水湿木中铁离子的去除问题

通过检出铁离子的浓度, 有些需要在脱水前去除铁离子。如果不先去除铁离子, 那么在脱水后木材样品色泽加深, 因此有些还要进行二次脱色。二次脱色会对文物造成不利的影 响, 因而我们不主张二次脱色, 但就目前来看, 我们在脱水前要用脱色剂草酸对饱水木器进行脱色, 但由于时间短, 仅能去除极少量的铁离子, 或溶于酸的物质。通过蒸馏水浸泡法和用络合剂 EDTA 或 PVPP 等, 只能在短时间内去除一定量的铁离子。但由于样品尤其是木器, 都有一定的体积、厚度, 因此在短时间内想完全去除木器内的铁离子难度较大, 它需要时间或更好的方法, 而且有时器物在进行脱水前没有更多的时间去 做去离子工作, 尤其对大型饱水木器的脱铁离子必须继续深入研究, 找出一种有效的方法能在短时间内解决这个问题, 这样可能更有实际意义, 使本来就不应成为黑色的木材恢复到它的本色。这样脱水后的木器从外观上看也较为理想, 同时避免了二次脱色的问题。

三、结论

结合课题实验, 我们做了关于 PEG 处理过的古代饱水湿木的脱水及色泽加深问题

的研究。研究表明：其一古代饱水湿木经 PEG 处理后样品色泽的加深与使用的 PEG 基本无关；其二造成脱水后木质样品色泽加深的主要原因是饱水湿木内铁离子的浓度较大；其三在脱水前设法去除湿木内铁离子，使木材恢复到本色，但避免二次脱色是今后需要继续研究解决的问题。

附记：参加本项课题研究的课题组成员有胡继高（顾问）、高峰、卢衡、李国清、陈青；参加工作的其他成员有杨森、周霄、孙延忠、刘意欧、田兴玲、胡源。

参考文献

- [1] 北京林学院主编：《木材学》。
- [2] 李坚：《木材保护学》。

（作者单位：中国文物研究所）