

文化遗产保护中先进清洁材料的研究进展

牛贺强 武发思 苏伯民

(敦煌研究院, 甘肃敦煌, 736200)

摘要 文化遗产作为重要社会文化资源, 在成百上千年的岁月中持续不断的老化, 危及其长久保存。文物保护需要在修复实践中全面系统地筛选、研发出先进材料和方法来以新代旧。过去几十年中, 材料和胶体科学提供了有效解决方案来延缓和抑制老化降解, 使文物保护得到了长足的发展。本文聚焦文物保护中先进清洁材料的研发及应用状况, 主要介绍了在壁画、油画、石质、木质、金属和纸质等几类文物或艺术品中的清洁应用案例, 重点综述了纳米结构清洗液、凝胶、微乳液和生物清洁材料的应用状况, 剖析了文物保护领域中目前存在的问题, 并对未来应用前景和趋势进行了展望。

关键词 文化遗产保护 先进材料 清洁 凝胶 微乳液 纳米材料

引言

文化遗产是具有重要价值的文化信息资源, 也是遗迹遗物的真实见证。在成百上千年的保存中, 除制作材料性质和组成成分差异外, 文物都不可避免地受环境因素(温度、相对湿度、光照等)、人为因素(污染、故意破坏、错误干预或保护性破坏)、微生物劣化、自然灾害(洪水、火灾、地震)和气候变化等多因素耦合影响, 严重威胁文化遗产的保存。面对这一威胁, 保护工作者在过去几十年中不断研发优良的保护材料和方法以应对这些挑战。与医学类似, 通过开展大量的模拟实验试块模拟, 不断实践总结开展被动保护、主动干预、科学保护和预防性保护的解决方案。在文物诊断中^[1]已投入大量财力物力, 其中最新应用的智能技术致力于监测文物的保存状态^[2]。此外, 还实施了预防保护措施, 旨在将保护干预降至最低(最小干预)^[3, 4]。然而, 文物老化不可避免, 需要不断研发先进材料来阻止特定老化过程。在后期研究中取代修复实践中落后的方法, 量身定制系统解决方案和功能性材料来保护修复文物, 是研究领域面对的一个公开挑战。

本文重点梳理用于文物保护中先进清洁材料的研发和应用的主要进展, 重点介绍了壁画、油画、帆布画、纸和木材等文物表面污渍的清洁状况和存在问题, 并对清洁材料的发展前景和应用趋势进行展望, 以期更好地解决文物保护中的清洁挑战。

1 清洁的定义和传统方法

清洁是文化遗产保护中最常见、精细而重要的操作之一。除了恢复文物的外观外，清洁对文物的保存也有积极作用，因为污渍不仅会改变文物外观，还会侵入文物表层甚至诱发表面老化降解，会不可逆转地改变文物的原始组成部分。必须定期清除文物表面各种污染物，包括灰尘、污垢、可溶盐、之前修复干预中使用的老化材料（黏合剂、清漆、保护涂层）、氧化层、过度彩绘、人为涂写等。因此，文物清洁涉及去除许多不同的物质，从无机盐到小的疏水化合物，从天然聚合物（蛋白质、多糖、聚萜烯等）到合成树脂（丙烯酸、乙烯基等），强调的是清洁必须有选择性（即仅去除不需要的材料），并对文物基底材质无害。清洁系统的其他要求包括生态兼容性（环保性）和低毒性，以解决环境保护和修复者的健康问题。

过去，保护修复人员采用反复试验方法，将许多天然和普通材料用于清洁，如生物液体（唾液、胃液、胆汁甚至尿液）、食物（酒、醋、大蒜液和面包）或草木灰和肥皂^[5]。其中有些材料含有表面活性剂、酶和螯合剂，这与当前大多数先进清洁配方中使用的现代化学材料相似。然而，专门为保护文化遗产而设计的清洁材料在20世纪80年代才研发出来^[5, 6]。直到21世纪初，污渍和一般有害物质的清除主要使用有机溶剂，亦可采用稠状的天然或合成聚合物，主要依赖Hildebrand等^[7-9]提出的溶解度参数选择溶剂混合物，以膨胀或溶解不需要的化合物，以及后来经Teas^[10]简化的溶解度参数和平衡溶胀容量^[9, 11]，但这种传统方法存在明显缺点，即清洁材料会损害文物本体，溶剂毒性对修复者健康和环境均有危害，通常需多次蘸大量去离子水去除，或溶解如纤维素醚或聚丙烯类糊状聚合物^[5, 12, 13]。该方法几乎无选择性，清洁操作控制性差，极易残留，最后还需大量水或其他溶剂进行冲洗。近年来在文化遗产保护领域中，引入新型纳米材料、凝胶和其他材料克服了这一难点，并为保护者提供了可改变文物清洁程序的先进系统和方法^[6, 14, 15]。

2 纳米结构流体

纳米结构流体（NSF）是基于表面活性剂特殊性质的胶体体系。在临界浓度以上，水中的表面活性剂分子分散聚集形成胶束，即纳米级超分子聚集体，其疏水核可作为小疏水分子的增溶点。向表面活性剂水溶液中添加一种或多种有机溶剂，可产生不同的胶体系统，这些胶体系统的性质根据组分的化学性质及其相对含量不同而不同。油包水的微乳液是由纳米颗粒组成的热力学稳定流体，纳米颗粒是由表面活性剂分子（通常是共表面活性剂，如中长链醇）组成的栅栏状物在连续水相中分散的、不溶于水的有机溶剂液滴。通常NSF包含60%~90%的水，这大大降低了其环境影响和毒性，与传统的溶剂混合物不同^[16-19]。

首次使用NSF（水包油o/w微乳）保护文化遗产可追溯到1986年，一种水性清洗液包含正十二烷、正戊醇和十二烷基硫酸钠（SDS）水性清洗液用于文物清洁，有效去除意大利佛罗伦萨文艺复兴时期壁画表面的有害蜡渍^[20]。此后研发几种不同的NSF，并将其作为新型清洁系统应用于文物保护，以去除各种不需要的污垢、小非极性分子、清漆、合成聚合物涂层。关于NSF纳米结构的一些主要特性^[18, 21, 22]以及支撑其清洁效果的物理化学过程^[23-29]已被揭示。非极性分子在胶束疏水核心中溶解并主导去污性能的NSF，促进低分子量污渍（如脂肪酸、甘油三酯、碳氢化合物等）^[30, 31]的

去除，还可调节NSF与聚合物膜（如黏合剂、保护涂层、固化剂和文物表面常见清漆）的相互溶解作用。结果表明，当使用水基NSF从亲水性固体表面（石膏、石头、金属）去除疏水性聚合物涂层时，可能发生脱湿现象，因为从溶剂溶液中浇注的聚合物薄膜容易脱湿，而从水性乳液中浇注的聚合物乳液可以通过NSF的作用膨胀和软化，其原因是薄膜中存在大量两亲性添加剂（图1）^[28]。在一定条件下，NSF中溶剂和表面活性剂协同作用，使薄膜膨胀和软化，提高了大分子链的流动性而导致脱湿。另一方面，表面活性剂具有双重作用：①降低界面能，从而降低引发脱湿过程的能量成本；②渗入薄膜有助于进一步降低玻璃化转变温度^[27]。Baglioni M^[25]证明在诱导脱湿方面，非离子表面活性剂（如乙醇乙氧基化物）比离子型两亲物更有效，疏水性和分子构象可进一步增加这一趋势^[31]。与传统化学溶剂相比，这种互相作用机制的主要优势是：NSF能使聚合物脱湿、膨胀和分离后，将其安全地移除^[25]，而不会将已溶解的污渍扩散到文物表层材质孔隙中。

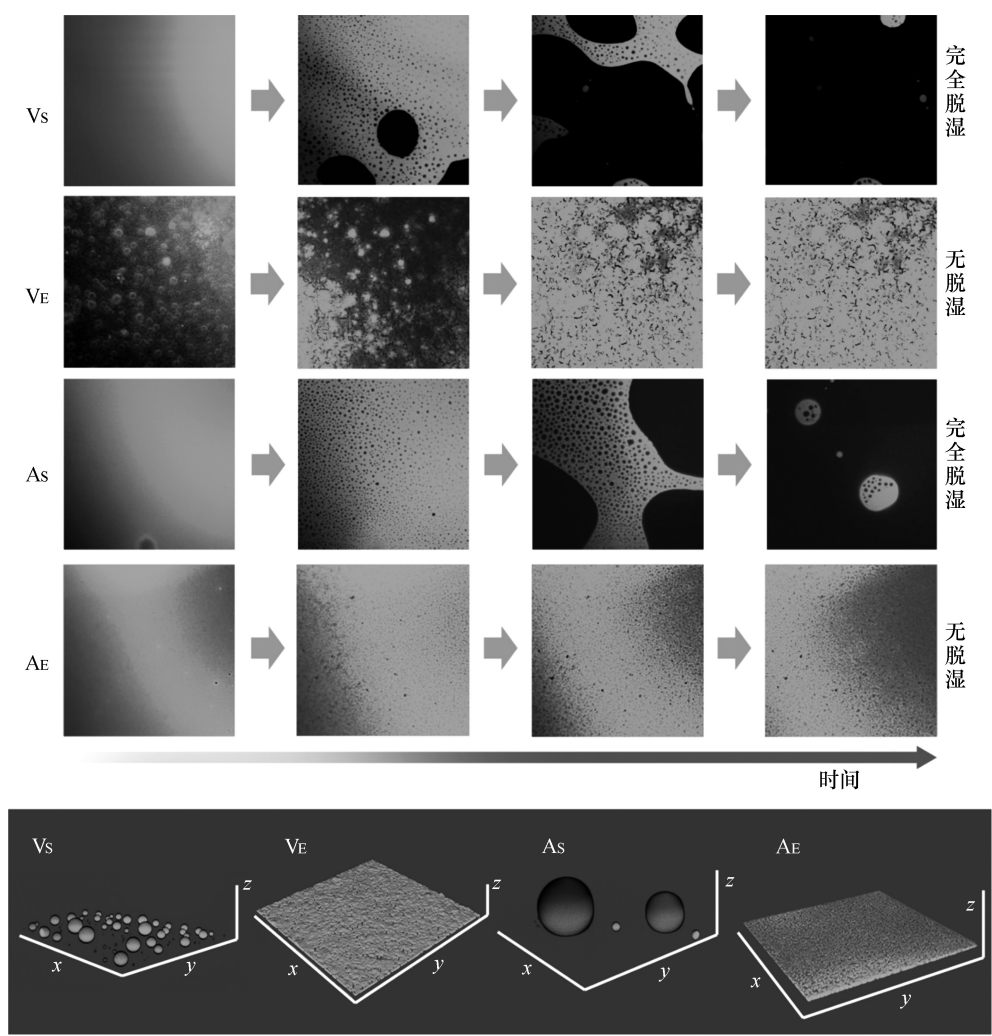


图1 在玻片上浇注2~4 μm 厚聚合物薄膜上的共焦激光扫描显微镜成像实验^[28]
薄膜与NSF一起孵育，并随时间观察其形态变化。从溶剂溶液（Vs和As）中浇注的乙烯基和丙烯酸聚合物完全脱湿，而从水乳液（VE和AE）中浇注的相同聚合物在与NSF孵育10min后仍然完好无损。底图显示与NSF相互作用10min后，3D重建的四种聚合物的形态^[28]

过去几十年，含水NSF在去除文艺复兴时期^[14]和中世纪壁画^[15]、中美洲和中东考古遗址^[32]中有害的老化聚合物涂层（过去保护干预或故意破坏留下的）进行了研究测试。表面的聚合物涂层会改变石质文物和壁画的界面性质^[33]，但在后期逐渐老化中会进一步损坏文物表面。近年来随着材料学发展，研发了几种“绿色”无毒的碳酸烷基酯^[18, 34, 35]，以及易于生物降解的^[22, 31]或自动分裂的表面活性剂^[15]。这类易降解的表面活性剂除减少在处理过的文物表面上非挥发性残留物数量外，还能进一步降低NSF对环境的影响^[36]。

最近出现用油包水（w/o）微乳液清洁水敏性文物表面污渍的方法^[37-41]。w/o微乳液是一种胶体系统，其纳米水滴通过一种或多种表面活性剂稳定在有机溶剂的连续相中。油包水清洁文物的原理是通过降低水含量并将水滴限制在非极性溶剂中，来控制水溶液输送到水敏感表面。分散的水相中含螯合剂或pH缓冲液，再加上表面活性剂的作用，能有效去除亲水性污垢^[42]。该方法存在的缺点是：①使用大量表面活性剂，以稳定非极性溶剂中的水滴，可能会在文物表面留下有害残留物；②环硅酮最近被确定为有毒化合物。

3 凝胶和网状聚合物

通过将液体系统限制在凝胶和高黏度聚合物分散体（HVPD）中，也可以实现对水敏感文物表面清洁的控制^[5, 14]。如上文所述，用以增加溶剂和水溶液黏度的增稠剂清洁文物，易在文物表面残留，且清洁操作可控性差。然而课题组在修复实践中引入的刚性多糖凝胶，如结冷胶或琼脂糖^[5, 42, 43]，清洁壁画表面烟熏污染可解决残留物问题（图2），但由于多糖凝胶的刚性无法适应三维立体结构的彩塑或其他艺术中常见的不规则表面^[44-46]。因此后期需研发柔软性凝胶材料解决清洁不规则文物表面污渍的难题。

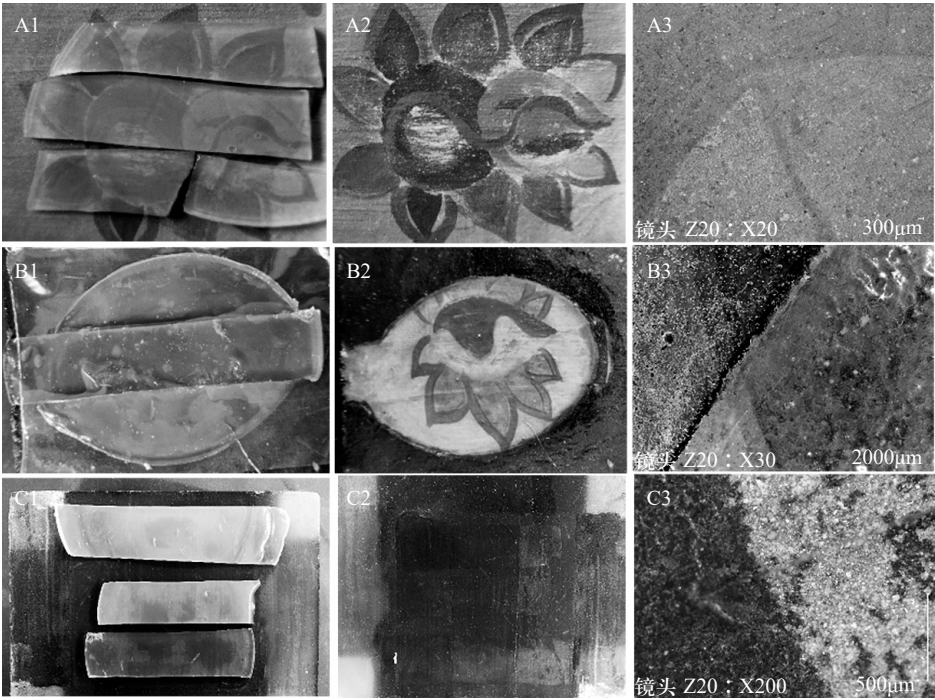


图2 结冷胶和琼脂凝胶清洁壁画表面烟熏污染状况
A1 ~ C1为清洁过程，A2 ~ C2为清洁后状况，A3 ~ C3为显微镜显示的清洁细节

为克服这些限制，研发出基于化学（共价键）或物理网络（二次键）的高级凝胶材料^[14]，需满足两个主要指标：①凝胶或凝胶状网络必须具有高黏弹性，以便后期有利于处理、有效和均匀地黏合，最重要的是能够在不需要清洗步骤的情况下，轻松完整地去除且无残留；②凝胶必须能够加载大量水或溶剂，并以高度受控的速率释放清洁组分。

最近提出一类用于文物清洁的化学凝胶，是基于聚甲基丙烯酸羟乙酯的化学高分子聚合物网络结构，该网络与聚乙烯吡咯烷酮（pHEMA/PVP SIPNs）的线性链半互穿。这些黏弹性水凝胶具有很高的保水性，可以装载水溶液或o/w NSF（见图3），以可控和安全的方式选择性地从水敏感文物表面去除不需要的层或污渍^[47]。这些线性半互穿SIPN通常以2mm厚片材的形式合成，凝胶的机械和流变性能保持不变，应用之后易于处理。该凝胶已成功用于清洁易碎的帆布画、壁画、油画和纸制品的污渍^[6, 14, 47, 48]。

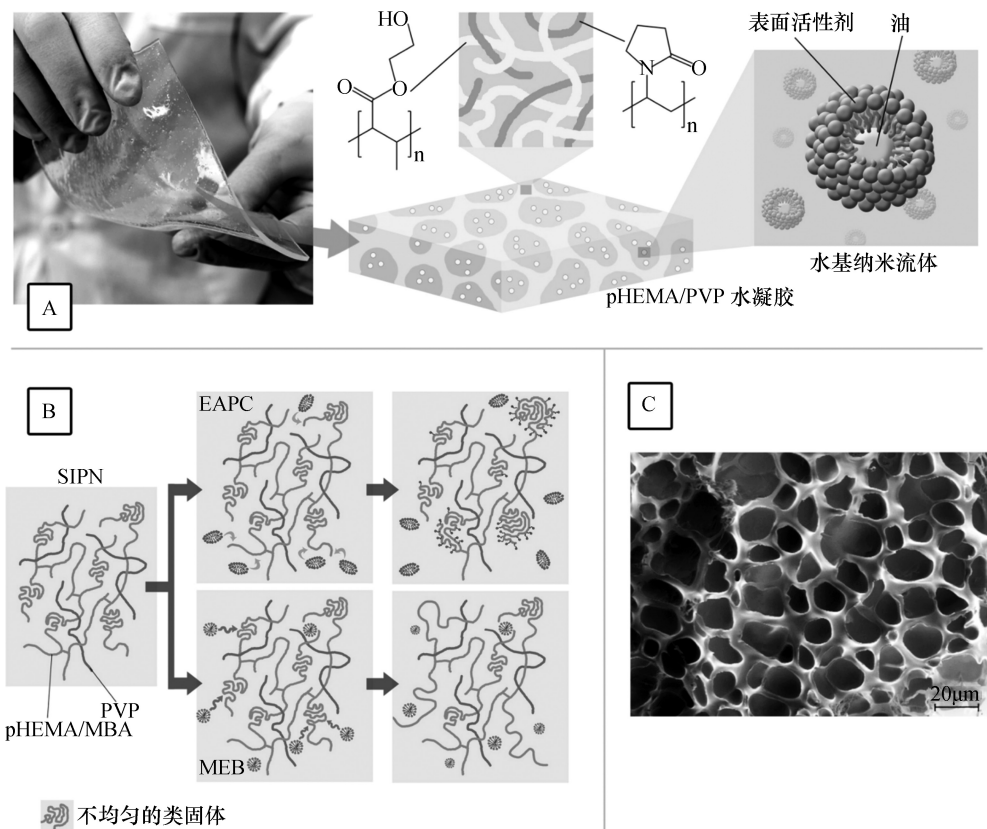


图3

NSF可加载到pHEMA/PVP SIPN中形成柔性片材，其孔径允许超分子聚集体扩散到凝胶基质中，而不会显著改变凝胶或NSF（A）^[49]；离子型表面活性剂倾向于吸附在类固体区域上，而非离子型表面活性剂能够迁移和膨胀类固体聚合物滴，且凝胶的机械和流变性能保持不变（B）；冻干pHEMA/PVP SIPN的扫描电子显微镜图像（C），显示了微米级的开放孔隙允许胶束有效扩散^[50]

用于文物清洁的另一类保持性凝胶系统，包括基于聚乙烯醇（PVA）的分散体和凝胶是一种绿色、可持续和生物相容性聚合物。PVA能够通过不同的合成途径，如铸件干燥、冻融和化学合成^[47, 51-53]形成3D网络。基于PVA的系统在21世纪初被引入文物保护，当时基于硼酸盐/PVA相互作用的HVPD被用于限制水溶液和水醇混合物。黏性分散体在表面使用后容易被剥离，不残留，这对于传统增稠剂体现出重大进步^[14, 51, 54-56]。在几个案例研究中对这些HVPD进行了评估，并取得

了良好结果,但考虑到硼酸盐带给保护者的健康问题,这些HVPD材料被放弃,并且最近研发了基于PVA的替代配方。通过冻融循环获得PVA的水凝胶,能够形成PVA微晶的物理网络,将聚合物链连接在一起,无须添加交联剂。在配方中加入不同分子量和水解度的PVP或PVA,可以赋予PVA 3D网络不同的性质^[48, 53]。由此获得PVA/PVA“双链”网络的新型凝胶,被研发并有效用于去除毕加索、波洛克和利希滕斯坦绘画中的表面污垢和老化清漆^[47, 57-59]。与单PVA凝胶相比,双链PVA网络也更均匀地适应不规则和纹理表面,特别适合应用到现当代绘画^[48]。

与pHEMA/PVP类似,基于PVA的水凝胶也可以装载水性NSF,这是由于胶束能够通过聚合物网络扩散,而不会显著改变其结构或凝胶^[49, 51, 58]。NSF和高保水性凝胶的结合,代表了当今修复者可用的最先进、有效的清洁方案之一。NSF负载的水凝胶可用于增强对水敏感表面上的清洁作用的高度控制。最后,新配制的PVA分散液可直接浇注在文物表面,干燥成膜后剥离表面,有效去除顽固污垢或其他不需要的材料。该方法已用于去除青铜文物中的腐蚀和蚀变铜锈,使用限制在PVA分散液中的螯合剂^[58]。

4 生物清洁

从21世纪初,研究出现新型生物技术清洁文物表面污渍,效果较好,可替代传统清洁方法。Ranalli G^[59]证明微生物及其代谢过程可有效用于文物清洁,极具应用前景。生物清洁是基于生态友好和安全的要求,通过优化微生物代谢中的自然和生物反应来清洁文物表面污渍,是替代传统清洁的一种有趣方法而备受关注^[60, 61]。在过去20年出现了利用生物清洁技术从石质文物中去除硝酸盐、硫酸盐和黑色结壳^[62],以及去除壁画表面老化层(有机化合物)^[63]等经典应用案例。我国文物保护工作者利用微生物技术在丝织品和纸质文物清洗加固中进行了有益探索。如荆州文物保护中心研发了古代丝织品保护生物技术^[64],成功用于长沙马王堆汉墓出土的丝锦袍和荆州谢家桥楚国一号墓出土的荒帷等出土丝织品的揭展、清洗和加固修复(图4);为解决古书画揭展问题,首

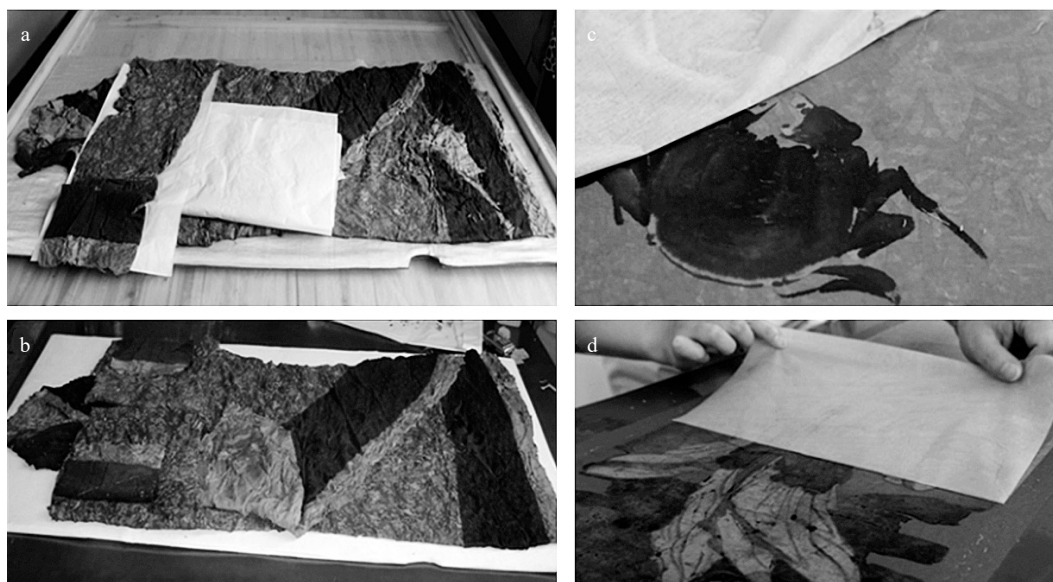


图4 生物技术在丝织品和纸质文物保护修复中应用^[66]

(a) (b) 长沙马王堆丝锦袍修复前后对比; (c) (d) 生物酶用于书画揭展

都博物馆于2015年成功研制出生物酶揭展古书画技术^[65]，利用芽孢杆菌发酵制作含淀粉酶的胞外液作为生物揭展剂，取得了较好效果（图4）。尽管关于这一主题的研究不断涌现，但目前生物清洁系统的可用性及其大规模应用仍然是一个挑战性问题^[66]。

结 语

文物保护中先进清洁材料的研发是一个巨大的项目，仍存在一些挑战和许多可以探索的研究。尽管本文讨论了各种不同材料研发和清洁应用现状，但该领域的研究还远未结束。文物保护中科学清洁的主要趋势是研发越来越多绿色环保的先进清洁材料和清洁技术。然而，用于文物保护中清洁材料的关键问题是，清洁应用后应确保其长久稳定和耐久性，降低维护成本，并提高各类文物的可及性。长期以来文物保护面临的挑战数量和类型仍然巨大，气候变化和自然灾害的问题时刻危害户外文物。在此，文物保护者强烈呼吁材料科学家研发优良的新型先进材料，以更好地保护我们人类祖先留下的宝贵文化遗产。

参 考 文 献

- [1] Borg B, Dunn M, Ang A, et al. The application of state-of-the-art technologies to support artwork conservation: Literature review [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2020, 44: 239-259.
- [2] Daffara C, Marchioro G, Ambrosini D. Smartphone diagnostics for cultural heritage [C] // *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology VII*. SPIE, 2019, 11058: 260-270.
- [3] Lucchi E. Review of preventive conservation in museum buildings [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 29: 180-193.
- [4] Bülow A E, Stitt J, Brokerhof A W. I can see further now: preventive conservation in a changing heritage world [J]. *Studies in conservation*, 2018, 63 (s1): 35-42.
- [5] Stoner J H, Rushfield R. *Conservation of easel paintings* [M]. 2nd ed. London: Routledge, 2020.
- [6] Baglioni P, Chelazzi D. *Nanoscience for the conservation of works of art* [M]. London: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [7] Mollet H, Grubenmann A. *Formulation technology: emulsions, suspensions, solid forms* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [8] Hildebrand J H, Scott R L. *The solubility of nonelectrolytes* [M]. New York: Reinhold publishing corporation, 1964.
- [9] Lambert B, Joen H, Bronwyn O, et al. A review of solvent action on oil paint [J]. *Heritage Science*, 2020, 8 (1): 43.
- [10] Teas J P. Graphic analysis of resin solubilities [J]. *Journal of paint technology*. 1968, 40 (516): 19-25.
- [11] Zumbühl S. Parametrization of the solvent action on modern artists' paint systems [J]. *Studies in Conservation*, 2014, 59 (1): 24-37.
- [12] Stulik D, Miller D, Khanjian H, et al. *Solvent gels for the cleaning of works of art: the residue question* [M]. Los Angeles: Getty Publications, 2004.
- [13] Wolbers R. *Cleaning painted surfaces: aqueous methods* [M]. London: Archetype Publications, 2000.
- [14] Chelazzi D, Giorgi R, Baglioni P. Microemulsions, micelles, and functional gels. How colloid and soft matter preserve works of art [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, 57, 7296-7303.
- [15] Chelazzi D, Bordes R, Giorgi R, et al. The use of surfactants in the cleaning of works of art [J]. *Current opinion in colloid & interface Science*, 2020, 45: 108-123.
- [16] Carretti E, Dei L, Baglioni P. Solubilization of acrylic and vinyl polymers in nanocontainer solutions. Application of microemulsions and micelles to cultural heritage conservation [J]. *Langmuir*, 2003, 19 (19): 7867-7872.
- [17] Carretti E, Giorgi R, Berti D, et al. Oil-in-Water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: two case studies [J]. *Langmuir*, 2007, 23 (11): 6396-6403.

- [18] Baglioni M, Benavides Y J, Berti D, et al. An amine-oxide surfactant-based microemulsion for the cleaning of works of art [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2015, 440: 204-210.
- [19] Baglioni M, Poggi G, Benavides Y J, et al. Nanostructured fluids for the removal of graffiti-A survey on 17 commercial spray-can paints [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 34: 218-226.
- [20] Borgioli L, Caminati G, Gabrielli G, et al. Removal of hydrophobic impurities from pictorial surfaces by means of heterogeneous systems [J]. *Science and technology for cultural heritage*, 1995, 4 (2): 67-74.
- [21] Baglioni M, Berti D, Teixeira J, et al. Nanostructured surfactant-based systems for the removal of polymers from wall paintings: a small-angle neutron scattering study [J]. *Langmuir*, 2012, 28 (43): 15193-15202.
- [22] Baglioni M, Raudino M, Berti D, et al. Nanostructured fluids from degradable nonionic surfactants for the cleaning of works of art from polymer contaminants [J]. *Soft Matter*, 2014, 10 (35): 6798-6809.
- [23] Raudino M, Selvolini G, Montis C, et al. Polymer films removed from solid surfaces by nanostructured fluids: microscopic mechanism and implications for the conservation of cultural heritage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (11): 6244-6253.
- [24] Baglioni M, Montis C, Brandi F, et al. Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures—implications for cultural heritage conservation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19 (35): 23723-23732.
- [25] Baglioni M, Montis C, Chelazzi D, et al. Polymer film dewetting by water/surfactant/good - solvent mixtures: a mechanistic insight and its implications for the conservation of cultural heritage [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57 (25): 7355-7359.
- [26] Raudino M, Giamblanco N, Montis C, et al. Probing the cleaning of polymeric coatings by nanostructured fluids: a QCM-D study [J]. *Langmuir*, 2017, 33 (23): 5675-5684.
- [27] Montis C, Koynov K, Best A, et al. Surfactants mediate the dewetting of acrylic polymer films commonly applied to works of art [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11 (30): 27288-27296.
- [28] Baglioni M, Alterini M, Chelazzi D, et al. Removing polymeric coatings with nanostructured fluids: influence of substrate, nature of the film, and application methodology [J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6: 311.
- [29] Baglioni M, Rengstl D, Berti D, et al. Removal of acrylic coatings from works of art by means of nanofluids: understanding the mechanism at the nanoscale [J]. *Nanoscale*, 2010, 2 (9): 1723-1732.
- [30] Baglioni M, Poggi G, Ciolli G, et al. A Triton X-100-based microemulsion for the removal of hydrophobic materials from works of art: SAXS characterization and application [J]. *Materials*, 2018, 11 (7): 1144.
- [31] Baglioni M, Guaragnone T, Mastrangelo R, et al. Nonionic surfactants for the cleaning of works of art: insights on acrylic polymer films dewetting and artificial soil removal [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12 (23): 26704-26716.
- [32] Baglioni M, Giorgi R, Berti D, et al. Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience [J]. *Nanoscale*, 2012, 4 (1): 42-53.
- [33] Carretti E, Dei L. Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49 (3): 282-289.
- [34] Mizia F, Notari M, Rivetti F, et al. Carbonati alchilici: solventi della nuova generazione [J]. *Chimica & Industria*, 2001, 83 (3): 47-54.
- [35] Baglioni M, Poggi G, Giorgi R, et al. Selective removal of over-paintings from “Street Art” using an environmentally friendly nanostructured fluid loaded in highly retentive hydrogels [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 595: 187-201.
- [36] Chauhan V, Holmberg K, Bordes R. A reverse degradation vs. temperature relationship for a carbonate-containing gemini surfactant [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 531: 189-193.
- [37] 和玲, 梁军艳, 王娜, 等. 软物质材料用于文化遗产的保护 [J]. *中国材料进展*, 2012, 31 (11): 22-32.
- [38] 赵丹丹, 成倩, 郭宏. 微乳液在清除文物失效保护材料中的应用研究——以壁画清洗为例 [J]. *中国文化遗产*, 2020 (4): 83-88.
- [39] Ormsby B, Keefe M, Phenix A, et al. Mineral spirits-based microemulsions: A novel cleaning system for painted surfaces [J].

- Journal of the American Institute for Conservation, 2016, 55 (1): 12-31.
- [40] Bartoletti A, Maor T, Chelazzi D, et al. Facilitating the conservation treatment of Eva Hesse's Addendum through practice-based research, including a comparative evaluation of novel cleaning systems [J]. *Heritage Science*, 2020, 8: 1-27.
- [41] Ormsby B, Learner T. The effects of wet surface cleaning treatments on acrylic emulsion artists' paints—a review of recent scientific research [J]. *Studies in Conservation*, 2009, 54 (S1): 29-41.
- [42] 牛贺强, 武发思, 王卓. 三种凝胶材料清洁烟熏壁画的模拟试验及效果评估 [J] . 文物保护与考古科学, 2022, 34 (5) : 53-62.
- [43] 牛贺强, 武发思, 王丽琴, 等. 凝胶材料在文物表面污渍去除中的研究进展 [J] . 应用化学, 2021, 38 (11) : 1441-1453.
- [44] Casoli A, Di Diego Z D, Isca C. Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 (23): 13252-13263.
- [45] Domingues J A L, Bonelli N, Giorgi R, et al. Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating p (HEMA) /PVP networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (8): 2746-2755.
- [46] Mastrangelo R, Chelazzi D, Poggi G, et al. Twin-chain polymer hydrogels based on poly (vinyl alcohol) as new advanced tool for the cleaning of modern and contemporary art [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117 (13): 7011-7020.
- [47] Bonelli N, Montis C, Mirabile A, et al. Restoration of paper artworks with microemulsions confined in hydrogels for safe and efficient removal of adhesive tapes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115 (23): 5932-5937.
- [48] Giorgi R, Baglioni M, Baglioni P. Nanofluids and chemical highly retentive hydrogels for controlled and selective removal of overpaintings and undesired graffiti from street art [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409: 3707-3712.
- [49] Baglioni M, Domingues J A L, Carretti E, et al. Complex fluids confined into semi-interpenetrated chemical hydrogels for the cleaning of classic art: A rheological and SAXS study [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (22): 19162-19172.
- [50] Carretti E, Grassi S, Cossalter M, et al. Poly (vinyl alcohol) – borate hydro/cosolvent gels: Viscoelastic properties, solubilizing power, and application to art conservation [J]. *Langmuir*, 2009, 25 (15): 8656-8662.
- [51] Bonelli N, Poggi G, Chelazzi D, et al. Poly (vinyl alcohol) /poly (vinyl pyrrolidone) hydrogels for the cleaning of art [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 536: 339-348.
- [52] Mazzuca C, Severini L, Missori M, et al. Evaluating the influence of paper characteristics on the efficacy of new poly (vinyl alcohol) based hydrogels for cleaning modern and ancient paper [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 155: 104716.
- [53] Baglioni P, Berti D, Bonini M, et al. Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage [J]. *Advances in colloid and interface science*, 2014, 205: 361-371.
- [54] Angelova L V, Terech P, Natali I, et al. Cosolvent gel-like materials from partially hydrolyzed poly (vinyl acetate) s and borax [J]. *Langmuir*, 2011, 27 (18): 11671-11682.
- [55] Berlangieri C, Andrina E, Matarrese C, et al. Chelators confined into 80pvac-borax highly viscous dispersions for the removal of gypsum degradation layers [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2017, 89 (1): 97-109.
- [56] Buemi L P, Petruzzellis M L, Chelazzi D, et al. Twin-chain polymer networks loaded with nanostructured fluids for the selective removal of a non-original varnish from Picasso's "L'Atelier" at the Peggy Guggenheim Collection, Venice [J]. *Heritage Science*, 2020, 8 (1): 1-16.
- [57] Bartoletti A, Barker R, Chelazzi D, et al. Reviving WHAAM! a comparative evaluation of cleaning systems for the conservation treatment of Roy Lichtenstein's iconic painting [J]. *Heritage Science*, 2020, 8 (1): 1-30.
- [58] Guaragnone T, Casini A, Chelazzi D, et al. PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze [J]. *Applied Materials Today*, 2020, 19: 100549.
- [59] Ranalli G, Zanardini E. Biocleaning on Cultural Heritage: New frontiers of microbial biotechnologies [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2021, 131 (2): 583-603.

-
- [60] Ranalli G, Alfano G, Belli C, et al. Biotechnology applied to cultural heritage: biorestitution of frescoes using viable bacterial cells and enzymes [J]. Journal of applied microbiology, 2005, 98 (1): 73-83.
- [61] Ranalli G, Zanardini E, Rampazzi L, et al. Onsite advanced biocleaning system for historical wall paintings using new agar - gauze bacteria gel [J]. Journal of applied microbiology, 2019, 126 (6): 1785-1796.
- [62] Cappitelli F, Zanardini E, Ranalli G, et al. Improved methodology for bioremoval of black crusts on historical stone artworks by use of sulfate-reducing bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72 (5): 3733-3737.
- [63] Baglioni P, Chelazzi D, Giorgi R, et al. Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification [J]. Langmuir, 2013, 29 (17): 5110-5122.
- [64] 古伟锋. 化腐朽为神奇千年丝织品华彩再现——“生物化学技术在古代丝织品保护中的应用研究”成果展示 [J]. 科技成果管理与研究, 2013 (4): 88-89.
- [65] 闫丽, 楼朋竹, 武望婷, 等. 生物揭展剂在古书画文物揭展中的应用 [J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29 (3): 1-5.
- [66] 武发思, 张永, 苏敏, 等. 生物技术在文物保护修复中的应用研究进展 [J]. 文物保护与考古科学, 2022, 34 (1): 133-143.