文章编号:1005 - 1538(2019)05 - 0119 - 11

古代彩绘文物中的胶结物研究现状——基于 Web of Science 数据库研究论文的定量统计分析

李佳佳[1],张秉坚[1,2]
(1. 浙江大学文物与博物馆学系,浙江杭州 310028; 2. 浙江大学化学系,浙江杭州 310027)

摘要: 为了解古代彩绘文物中胶结物的研究现状和发展趋势,本研究利用 Web of Science 核心数据库,对古代彩绘中常见的胶结物(蛋白质类胶结物、植物胶、干性油、天然树脂、天然蜡)的研究论文进行了收集整理。通过对数据库中发文时间截至 2017 年的研究论文进行了系统检索,对期刊论文的年份、收录情况、期刊种类、作者、研究机构、被引数和影响因子等进行定量分析,并对中国学者的研究论文进行统计,以此了解国际国内彩绘文物胶结物的研究现状和发展水平。此外,还对近年来迅速发展的免疫分析技术在彩绘文物胶结物检测中的应用进行统计,以此了解免疫法在检测彩绘文物蛋白质类胶结物中的适用性。

关键词: 彩绘文物;胶结物;文献分析;研究现状;免疫法
中图分类号: K854.3 **文献标识码:** A

0 引 言

以壁画、泥塑彩绘、陶质彩绘、建筑彩画,以及各种材质的绘画等为代表的彩绘文物是人类物质文化的重要组成部分,是人类社会发展的见证物。彩绘文物的研究对古代艺术及历史的研究具有重要作用。天然矿物粉末是古代彩绘颜料的主要来源。胶结物作为颜料的调和剂,可以将颜料更好的附着在载体上,使颜料着色更加牢固,增加彩绘的耐久性。古代彩绘文物能够长期保存,与胶结物的恰当使用密不可分。但是由于彩绘文物样品珍贵、胶结材料含量很少,杂质较多、易老化,加之分析检测技术的局限性,使得彩绘类文物胶结材料的检测一直是文物研究领域中比较困难的课题。

古代彩绘中常见的胶结物包括动物胶、蛋类、酪素等蛋白质类胶结物,以及植物胶、干性油、天然树脂、天然蜡等。动物胶是指以动物的皮、骨或筋等为原料,经一系列工艺处理后制成的有一定黏度的蛋白质固形物。动物胶按原料来源可分为骨胶和皮胶,猪、牛、羊等哺乳动物以及鱼类的皮、骨等都可以作为胶结材料应用于各类彩绘艺术品中。蛋清是古代彩绘中常见的胶结材料,主要来源于鸡、鸭等家禽类的蛋制品。古代彩绘中,根据不同的工艺,有些时候不仅单独使用蛋清,也会单独使用蛋黄或是直接用整个鸡蛋作为胶结物。酪素是动物乳汁中所含的蛋白质遇酸凝固的析出物,羊、牛等动物的乳制品是古代彩绘胶结物中酪蛋白的主要来源。植物胶是来源于植物种子和树胶的一大类天然树脂的总称,彩绘中常见的植物胶有阿拉伯胶、黄芪胶、桃胶、松香等。桐油、亚麻籽油等干性油也被广泛应用于绘画艺术品中。彩绘中常见的天然树脂材料有大漆、达玛树脂、乳香树脂等。蜂蜡等天然蜡类材料也可作为彩绘的胶结物。

胶结物的研究对研究古代彩绘的制作工艺、保护及修复等具有重要意义。从 20 世纪 90 年代以来,各国的研究者将光谱学、生物免疫学等技术应用到彩绘文物胶结物的检测中来,取得了重要成果。本次统计研究的目的是通过对这些论文的定量分析,了解世界上彩绘文物胶结物和相关分析技术的研究现状和发展趋势。

收稿日期:2018 - 03 - 02;修回日期:2018 - 09 - 16
基金资助:国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题资助(2012CB720902),浙江省文物保护专项资金资助(2017)
作者简介:李佳佳(1990—),女,2019 年博士毕业于浙江大学文物与博物馆学系,研究方向为文物保护材料,现工作单位为浙江省古建筑设计研究院,E - mail:lijiajia@zju.edu.cn
通讯作者:张秉坚(1950—),男,浙江大学化学系教授、博导,研究方向为考古学、文物保存学、文物材料学,E - mail:zhangbj@zju.edu.cn

1 数据与方法

本研究选择 Web of Science 核心数据库为数据源,以有机胶结物为检索目标,对收录于各数据库的所有相关文献进行检索、收集整理和定量分析。Web of Science 核心合集收录了 12 000 多种世界权威的、高影响力的学术期刊,涵盖了自然科学、工程技术、生物医学、社会科学、艺术与人文等领域。本研究对收录于数据库中且发表日期在 2017 年 12 月 31 日之前的所有研究论文进行检索(检索规则见表1),各类胶结物的研究论文数量如图 1 所示,其中许多研究论文涉及两种及以上彩绘胶结物的研究。初始入围文献共 1 715 篇,去除重复收录文献以及与本研究主题无关文献后, 共计 807 篇文献为本研究的样本总数。研究选用 NoteExpress 软件作为数据分析的统计工具。

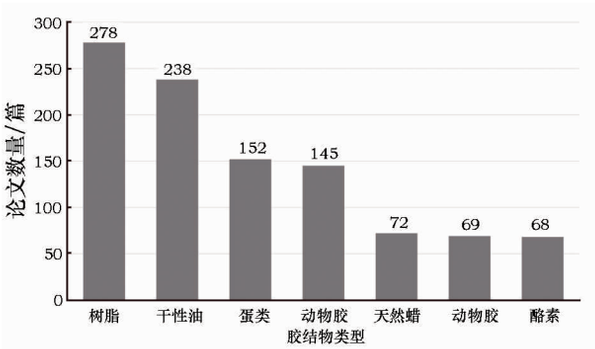

图 1 各类胶结物研究论文数量

Fig. 1 Number of research papers for 7 kinds of binders

表 1 检索规则

Table 1 Search rules

检索规则 1		检索规则 2		检索规则 3
TOPIC = ancient OR historical OR historic OR traditional OR cultural OR archaeological	AND	TOPIC = pigment OR painting	AND	TOPIC = binding OR binder TOPIC = albumin OR ovalbumin OR egg TOPIC = casein OR milk OR curd TOPIC = collagen OR gelatin OR animal glue OR bone glue OR skin glue OR fish glue TOPIC = gum TOPIC = drying oil OR linseed oil OR walnut oil OR poppy oil OR tung oil OR fatty acid TOPIC = resin OR lacquer OR colophony OR rosin TOPIC = wax

注:TOPIC 包括论文标题、摘要、作者关键词、keywords plus。

2 统计结果分析

2.1 论文年度分布

在 Web of Science 核心数据库收录的论文中,彩绘胶结物的研究论文最早发表年份是 1993 年。图 2 为彩绘胶结物研究文献的年度发表情况。

图 2 论文数量年度分布图

Fig. 2 Annual distribution of paper counts

彩绘文物胶结物研究的相关论文年均发文数为 32.28 篇,论文数量总体上呈增长趋势,因数据库收录时间较论文发表时间有所延迟,许多 2017 年出版的文献还未收录进入数据库中,使 2017 年论文总数偏低,其余年份如图 2 所示。

2.2 论文收录情况分析

统计论文的数据库收录情况,可以了解研究内容的主要学科类别。本次统计样本总数 807 篇中,615 篇文献(占文献总数的 76.21%)被科学引文索引扩展版(SCIE)收录,414 篇(51.30%)被科学引文索引(SCI)收录,240 篇(29.74%)被工程索引(EI)收录,148 篇(18.34%)被艺术与人文科学引文索引(A&HCI)收录,30 篇(3.72%)被社会科学引文索引(SSCI)收录。由此可知,收录彩绘文物胶结物研究的国际数据库,主要为自然科学类和工程类数据库。艺术人文和社会科学数据库收录的相对较少。

2.3　论文发表期刊分布

样本总数 807 篇文献中,70 篇为会议论文,其余 737 篇文献发表在 213 种期刊中,其中 126 种期刊发文数为 1 篇。表 2 为发文数前 10 位的期刊。

表 2　发文数量前 10 位的期刊

Table 2　TOP 10 journals by paper counts

序号	期刊	2016 年影响因子	收录范围	发文数量/篇
1	*Journal of Cultural Heritage*(《文化遗产》)	1.838	A&HCI; SCIE	44
2	*Microchemical Journal*(《微量化学》)	3.034	SCI; SCIE	42
3	*Journal of Raman Spectroscopy*(《拉曼光谱》)	2.969	SCI; SCIE	40
4	*Analytical and Bioanalytical Chemistry*(《分析与生物分析化学》)	3.431	SCI; SCIE; EI	31
5	*Studies in Conservation*(《保护研究》)	0.578	A&HCI; SCIE; EI	30
6	*Applied Physics A – Materials Science & Processing*(《应用物理 A – 材料科学与加工》)	1.455	SCI; SCIE	28
7	*Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy*(《分子光谱学 A – 分子与生物分子光谱学》)	2.536	SCI; SCIE	20
8	*Applied Spectroscopy*(《应用光谱学》)	1.529	SCI; SCIE; EI	16
9	*Heritage Science*(《遗产科学》)	—	SCIE; A&HCI	16
10	*Journal of Archaeological Science*(《考古科学》)	2.602	A&HCI; SCIE; SSCI	14
11	*Talanta*(《塔兰塔》)	4.162	SCI; SCIE; EI	14

以上 11 种期刊共发文 295 篇,占本研究论文总数的 36.56%。4 种期刊属于考古科学,3 种期刊属于化学类,3 种期刊属于光谱学,说明考古学、化学及光谱学类杂志是发表彩绘文物胶结物研究论文的主要期刊。

2.4　论文作者分析

807 篇文献共涉及作者 2 710 人(包括同一文章的共同作者),其中发表 2 篇及以上文献的作者共计 516 人。表 3 为发文数量前 10 位的作者。

表 3 中作者除一位来自美国,其余均来自欧洲,说明在彩绘文物胶结物研究领域,欧洲的机构和研究者占主导地位。多位作者属于同一研究团队,共同发表论文。

表 3　发文数量前 10 位的作者

Table 3　TOP 10 authors by paper counts

序号	作者	作者机构	发文数量/篇	以第一作者发文数/篇
1	COLOMBINI M P	比萨大学(意大利)	31	6
2	MAZZEO R	博洛尼亚大学(意大利)	16	3
3	EDWARDS H G M	布拉德福德大学(英国)	15	9
4	MILIANI C	佩鲁贾大学(意大利)	15	3
5	PRATI S	博洛尼亚大学(意大利)	15	5
6	BONADUCE I	比萨大学(意大利)	15	4
7	BRUNETTI B G	佩鲁贾大学(意大利)	14	1
8	KUCKOVA S	布拉格化工大学(捷克)	13	7
9	CASADIO F	芝加哥艺术博物馆(美国)	11	4
10	NAVAS N	格拉纳达大学(西班牙)	11	2
11	VANDENABEELE P	根特大学(比利时)	11	5

2.5　论文作者机构分布

本研究对作者所在机构进行统计,共有来自 904 家机构的作者发表了文献。表 4 为发文数量前 10 位的机构。

表 4　发文数量前 10 位的机构

Table 4　TOP 10 authors' institutions by paper counts

序号	发文机构	所在国家	发文数量/篇
1	国家研究委员会	意大利	50
2	比萨大学	意大利	35

（续表4）

序号	发文机构	所在国家	发文数量/篇
3	佩鲁贾大学	意大利	27
4	格拉纳达大学	西班牙	23
5	佛罗伦萨大学	意大利	23
6	博洛尼亚大学	意大利	21
7	大都会艺术博物馆	美国	18
8	米兰理工大学	意大利	15
9	布拉德福德大学	英国	15
10	布拉格查尔斯大学	捷克	15

表4中的10家机构中来自5个国家，多为高等院校和研究所，共发文242篇。除美国大都会艺术博物馆外，均位于欧洲，说明欧洲研究机构是彩绘文物胶结物研究领域的主要发文机构。

2.6 论文被引数分析

论文被其他论文引用的次数可以反映学者们对该文献的关注和认可程度。本次样本统计中，被引用1次及以上的文献共638篇（79.06%），被引数在1~9次的文献共361篇（44.73%），被引数在10~19次的文献共120篇（14.87%），被引数在20次及以上的文献共157篇（19.45%）。表5为被引数前10位的论文。

表5 被引数前10位的论文

Table 5 TOP 10 cited papers

序号	作者	论文名称	发文期刊	被引数
1	FUKUNAGA K, OGAWA Y, HAYASHI S, HOSAKO I	Terahertz spectroscopy for art conservation（《太赫兹光谱在艺术保护中的应用》，2007）	*IEICE Electronics Express*（《日本电子情报通信学会期刊》）	107
2	MILIANI C, ROSI F, BRUNETTI B G, SGAMELLOTTI A	In situ noninvasive study of artworks: the MOLAB multitechnique approach（《艺术品现场非侵入研究：MOLAB多技术方法》，2010）	*Accounts of Chemical Research*（《化学研究报告》）	100
3	DOMENECH-CARBO M T	Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks（《用于表征艺术品中胶结材料和防护涂料的新型分析方法》，2008）	*Analytica Chimica Acta*（《分析化学学报》）	89
4	LEONA M	Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface-enhanced resonance Raman scattering（《通过表面增强共振拉曼散射对彩色艺术品中的有机颜料和釉料进行微量分析》，2009）	*Proceedings of the National Academy of Sciences Of the United States of America*（《美国科学院学报》）	82
5	COLOMBINI M P, ANDREOTTI A, BONADUCE I, MODUGNO F, RIBECHINI E	Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry（《用气相色谱/质谱法表征有机绘画胶结物的分析策略》，2010）	*Accounts of Chemical Research*（《化学研究报告》）	77
6	VANDENABEELE P, BODE S, ALONSO A, MOENS L	Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek' Balam, Mexico（《用拉曼光谱分析墨西哥伊克巴拉姆的玛雅壁画》，2005）	*Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*（《分子光谱学A-分子与生物分子光谱学》）	76
7	BITOSSI G, GIORGI R, MAURO M, SALVADORI B, DEI L	Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: a survey（《文化遗产保护的光谱技术：一项调查》，2005）	*Applied Spectroscopy Reviews*（《应用光谱学评论》）	70
8	COLOMBINI M P, MODUGNO F, MENICAGLI E, FUOCO R, GIACOMELLI A	GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts（《紫外老化的彩色工艺品中蛋白质和脂类胶结物的GC-MS表征》，2000）	*Microchemical Journal*（《微量化学》）	68

（续表 5）

序号	作者	论文名称	发文期刊	被引数
9	COTTE M, SUSINI J, SOLE V A 等 7 人	Applications of synchrotron - based micro - imaging techniques to the chemical analysis of ancient painting（《基于同步加速器的微成像技术在古代绘画的化学分析中的应用》,2008）	*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*（《分析原子光谱学》）	68
10	VAGNINI M, MILIANI C, CARTECHINI L 等 6 人	FT - NIR spectroscopy for non - invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings（《FT - NIR 光谱用于非侵入性鉴定画架绘画中的天然聚合物和树脂》,2009）	*Analytical and Bioanalytical Chemistry*（《分析与生物分析化学》）	60

被引数最高的 10 篇文献,主要研究内容是采用化学与光谱学技术分析检测彩绘中的胶结物,说明彩绘胶结物的检测方法是胶结物研究中的重要内容。

2.7　论文影响因子分析

影响因子(IF)是反映一本期刊近期发表的论文的年平均引用次数的一项指标,是衡量学术论文国际影响力的标准之一。表 6 为 807 篇文献中 2016 年影响因子前 10 位的论文。

表 6　影响因子前 10 位的论文

Table 6　TOP 10 papers by impact factor

序号	作者	论文名称	期刊	影响因子
1	MILIANI C, ROSI F, BRUNETTI B G, SGAMELLOTTI A	In situ noninvasive study of artworks: the MOLAB multitechnique approach（《艺术品现场非侵入研究: MOLAB 多技术方法》,2010）	*Accounts of Chemical Research*（《化学研究报告》）	20.268
2	COLOMBINI M P, ANDREOTTI A, BONADUCE I, MODUGNO F, RIBECHINI E	Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry（《用气相色谱/质谱法表征有机绘画胶结物的分析策略》,2010）	*Accounts of Chemical Research*（《化学研究报告》）	20.268
3	BLUEMICH B, CASANOVA F, PERLO J 等 6 人	Noninvasive testing of art and cultural heritage by mobile NMR（《移动核磁共振在检测艺术和文化遗产中的应用》,2010）	*Accounts of Chemical Research*（《化学研究报告》）	20.268
4	CARTECHINI L, VAGNINI M, PALMIERI M 等 7 人	Immunodetection of proteins in ancient paint media（《古代绘画媒介中蛋白质的免疫检测》,2010）	*Accounts of Chemical Research*（《化学研究报告》）	20.268
5	IMBROGNO J, NAYAK A, BELFORT G	Egg white varnishes on ancient paintings: a molecular connection to amyloid proteins（《古代绘画中的蛋白清漆:淀粉样蛋白的分子连接》,2014）	*Angewandte Chemie - International Edition*（《应用化学 - 国际版》）	11.994
6	LEONA M	Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface - enhanced resonance Raman scattering（《通过表面增强共振拉曼散射对彩色艺术品中的有机颜料和釉料进行微量分析》,2009）	*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*（《美国科学院学报》）	9.661
7	D'ERRICO F, BACKWELL L, VILLA P 等 9 人	Early evidence of San material culture represented by organic artifacts from Border Cave, South Africa（《以南非博德洞窟有机古器物为代表的圣物质文化的早期证据》,2012）	*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*（《美国科学院学报》）	9.661
8	SCARANO S, CARRETTI E, DEI L, BAGLIONI P, MINUNNI M	Coupling non invasive and fast sampling of proteins from work of art surfaces to surface plasmon resonance biosensing: differential and simultaneous detection of egg components for cultural heritage diagnosis and conservation（《艺术品表面蛋白质的无创快速取样到表面等离子体共振生物传感:文化遗产诊断和保护中鸡蛋成分的微分和同步检测》,2016）	*Biosensors & Bioelectronics*（《生物传感器与生物电化学》）	7.780

（续表6）

序号	作者	论文名称	期刊	影响因子
9	VIGUERIE L, BECK L, SALOMON J, PICHON L, WALTER P	Composition of Renaissance paint layers: simultaneous particle induced X - ray emission and backscattering spectrometry(《文艺复兴时期绘画层的构成:同步粒子激发X射线与后散射能谱测定法》,2009)	*Analytical Chemistry*(《分析化学》)	6.320
10	LEO G, BONADUCE I, ANDREOTTI A 等7人	Deamidation at asparagine and glutamine as a major modification upon deterioration/aging of proteinaceous binders in mural paintings(《以天冬酰胺和谷氨酰胺作为主要改性剂用于壁画中蛋白质胶结物的退化/老化》,2011)	*Analytical Chemistry*(《分析化学》)	6.320
11	OAKLEY L H, DINEHART S A, SVOBODA S, AWUSTHOLZ K L	Identification of organic materials in historic oil paintings using correlated extractionless surface - enhanced Raman scattering and fluorescence microscopy(《利用相关的无萃取表面增强拉曼散射和荧光显微镜鉴定历史油画中的有机材料》,2011)	*Analytical Chemistry*(《分析化学》)	6.320
12	ROMERO - PASTOR J, DURAN A, RUDRIGUEZ - NAVARRO A B, GRIEKEN R, VCARDELL C	Compositional and quantitative microtextural characterization of historic paintings by micro - X - ray diffraction and Raman microscopy(《用X射线衍射和拉曼显微技术研究历史绘画的组成和定量微观表征》,2011)	*Analytical Chemistry*(《分析化学》)	6.320
13	VINCIGUERRA R, GALANOE, VALLONE F 等10人	Deglycosylation step to improve the identification of egg proteins in art samples(《去糖基化步骤提高艺术样品中蛋蛋白的鉴定》,2015)	*Analytical Chemistry*(《分析化学》)	6.320
14	GRANZOTTO C, SUTHERLAND K	Matrix assisted laser desorption ionization mass fingerprinting for identification of Acacia gum in microsamples from works of art(《矩阵辅助激光解吸电离质量指纹技术鉴定微量艺术样品中的金合欢胶》,2017)	*Analytical Chemistry*(《分析化学》)	6.320

以上14篇文献收录于5本期刊中,均研究化学与光谱学技术在彩绘文物胶结物检测中的应用。

3 国内学者的研究情况分析

国内学者的研究情况也是本研究的重点之一。在本次统计的共计807篇文献中,有22篇由中国研究者参与完成,仅占样本总数的2.73%,论文被引数与影响因子也与本领域高水平文献有一定差距。为进一步了解国内情况,本研究也用中文按照表1的类似检索规则,统计了收录在中国知网(CNKI)期刊数据库中关于彩绘胶结物的研究论文,共计有226篇。在这226篇文献中,不乏优秀论文,说明国内已有许多学者进行了大量的研究工作,只是这些论文没有以英文写作,因此难以在国际彩绘胶结物研究领域形成影响。

3.1 中国作者分析

被Web of Science核心数据库收录的国内机构的22篇英文文献,发表在14本期刊中,共涉及作者70人,其中中国作者64人。表7为不计排名发文数量前5位的中国作者。这些作者来自4家机构,他们及所在研究团队为我国彩绘文物胶结物的主要研究团队。

3.2 国内学者论文被引数和影响因子分析

本研究统计的中国研究者发表的英文文献中被引数前3位的文献,结果见表8。

表7 发文数量前5位的中国作者

Table 7 TOP 5 Chinese authors by paper counts （篇）

序号	作者	作者机构	发表论文总数	以第一作者发文数	以通讯作者发文数
1	和玲	西安交通大学	4	1	4
2	王丽琴	西北大学	4	1	4
3	张秉坚	浙江大学	4	0	4
4	杨璐	西北大学	4	0	1
5	容波	秦始皇帝陵博物院	4	0	0

表 8　中国研究者发表文献中被引数前 3 位的论文

Table 8　TOP 3 cited papers written by Chinese authors

序号	作者	论文名称	发文期刊	被引数
1	魏书亚,马清林,SCHREINER M	Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the Western Han dynasty polychromy terracotta army, Qingzhou, China(《中国青州西汉彩绘兵马俑中绘画及胶结物使用的科学调查》,2012)	*Journal of Archaeological Science*(《考古科学》)	21
2	曾庆光,张国雄,LEUNG C W,左健	Studies of wall painting fragments from Kaiping Diaolou by SEM/EDX, micro Raman and FT - IR spectroscopy(《利用 SEM/EDX、显微拉曼、FT - IR 研究开平碉楼的壁画碎片》,2010)	*Microchemical Journal*(《微量化学》)	17
3	和玲,聂麦茜,CHIAVARI G,MAZZEO R	Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry(《利用热解气相色谱/质谱分析古代中国艺术品中的胶结材料》,2007)	*Microchemical Journal*(《微量化学》)	11

中国研究者发表的被引数前 3 位的论文中,均存在中国内地的研究机构与中国香港地区或外国的研究机构合作发文的现象,且以上 3 篇文章均以具有代表性的彩绘文物作为研究对象。由此看来,以具有代表性、世界影响力的彩绘文物作为研究对象,多机构合作发表的论文,更容易受到研究者的关注和引用。

中国研究者发表的影响因子最高的论文来自 *New Journal of Chemistry*(《新化学期刊》)(1 篇,IF 3.269)和 *Microchemical Journal*(《微量化学》)(4 篇,IF 3.034),与本研究领域内影响因子最高的文献相比还有一定差距。

3.3　研究内容分析

本研究将 Web of Science 核心数据库收录的中国学者的 22 篇论文进行了专项统计,以了解中国学者在彩绘胶结物研究领域中的状况。

表 9 所列文献由 11 家研究机构完成,其中西北大学(7 篇)、西安交通大学(4 篇)、浙江大学(4 篇),为国内彩绘胶结物研究的主要机构。研究内容主要是分析检测。在样品来源方面,除 4 篇文献仅对模拟样本进行研究外,其余文献的研究中均结合了模拟样本与实际文物样本。研究的彩绘文物类型包括壁画(建筑壁画、石窟壁画、墓葬壁画)、泥塑彩绘、陶质彩绘、纸质彩绘、涂漆文物等。最早的文物样本来自约 3 500 年前新疆小河墓地出土的艺术品。动物胶、蛋清为检测到的中国彩绘文物胶结物的主要种类。采用的分析方法与国际基本相同,具有中国特色的大漆、桐油、桃胶等胶结物,已有相关研究。在 22 篇论文中,有 5 篇使用免疫分析法,均属于近期发表的文献。

表 9　Web of Science 核心数据库收录的中国学者研究论文统计(按发文时间排序)

Table 9　Statistics of papers written by Chinese authors included in the *Web of Science* (sorted by publication time)

序号	样品来源	分析方法	分析胶结物	研究机构
1	模拟样品[1]	热裂解 - 气相色谱质谱联用(Py - GC/MS)	大漆、桐油、鹿胶、松香、桃胶	西安交通大学
2	广东开平碉楼壁画(1900 年)[2]	能谱扫描电镜(SEM/EDX);显微拉曼光谱(micro Raman);显微红外光谱(micro - FTIR)	干性油、动物胶	五邑大学
3	模拟样品[3]	micro Raman	猪皮胶、猪骨胶、蛋清、蛋黄、桃胶	西北大学
4	山东青州彩绘兵马俑(西汉),维也纳艺术历史博物馆参考样品[4]	显微镜;X 射线荧光光谱(XRF);红外光谱(FTIR);Py - GC/MS;气相色谱质谱联用(GC - MS)	动物胶	维也纳艺术学院(奥地利)
5	模拟样品[5]	GC - MS	蛋白质类、脂类、多糖类胶结物	西北大学
6	陶质彩绘(唐代)[6]	基质辅助激光解吸/电离时间质谱(MALDI - TOF - MS)	动物胶	西北大学

（续表9）

序号	样品来源	分析方法	分析胶结物	研究机构
7	陕西秦始皇兵马俑(秦代)[7]	MALDI－TOF－MS	动物胶	西北大学
8	山西崇庆寺南宋贴金泥塑彩绘(1016年)[8]	显微镜；X射线环境扫描电子显微镜(ESEM－EDX)；micro Raman；FTIR	大漆、动物胶、蛋白质类胶结物	西安交通大学
9	陕西秦始皇兵马俑(秦代)，陕西汉阳陵彩绘陶俑(西汉)，重庆大足石窟千手观音像(唐代)[9]	在线甲基化裂解气相色谱质谱联用(On－line methylation pyrolysis GC－MS)	大漆	西安交通大学
10	西藏夏鲁寺壁画[10]	FTIR	蛋白质类胶结物	故宫博物院
11	新疆小河墓地骨雕工艺品(3 500年前)[11]	FTIR；蛋白质组学分析(Proteomic analysis)	牛胶	中国科学院、中国科学院大学
12	9处古代彩绘样品(公元前3世纪—公元10世纪)[12]	酶联免疫吸附技术(ELISA)；免疫荧光显微镜技术(IFM)	蛋、哺乳动物胶、牛乳、鱼胶	浙江大学
13	陕西秦始皇兵马俑(秦代)[13]	IFM	蛋清	浙江大学
14	陕西西安明代钟楼、鼓楼，四川广元千佛崖[14]	Py－GC/MS	干性油	西安交通大学
15	河北宣化辽代墓葬群壁画(辽代)[15]	X射线衍射(XRD)；micro Raman；SEM/EDX；GC－MS	动物胶	北京化工大学
16	颐和园仁寿殿彩绘[16]	热重分析(TGA)；元素分析(EA)	有机材料	西北大学
17	山西阳曲出土漆棺[17]	SEM/EDS；XRD；FTIR；电感耦合等离子体质谱(ICP－MS)	大漆	中国科学技术大学
18	宁夏须弥山石窟壁画、泥塑彩绘(公元6—20世纪)[18]	ELISA；IFM	蛋清、动物胶	浙江大学
19	古代大藏经(公元14—17世纪)[19]	ELISA	动物胶	浙江理工大学
20	—	光导纤维反射光谱(FORS)[20]	胶结材料	西北大学
21	唐代墓葬壁画[21]	FTIR	动物胶、鸡蛋	西北大学
22	6处涂漆文物[22]	ELISA	大漆	浙江大学

4 免疫法研究分析

彩绘胶结物的分析检测技术是本研究的重点内容之一。因文物的珍贵性和不可再生性，可供检测的文物样本通常具有样本量少、有机成分易流失、组成成分复杂等情况。这就要求文物检测分析方法需满足所需样本量小、灵敏度高、抗干扰能力强等要求。谱学分析技术是彩绘文物的胶结物鉴定中的常见方法，如GC－MS、Raman、FTIR等。相对于传统谱学检测技术，在现代分子生物学基础上建立起来的免疫分析技术近年来发展很快。利用抗体和抗原之间的特异反应，免疫分析可以高度灵敏地鉴定出目标生物源分子，区别不同种类的胶结材料。对于老化降解的胶结材料，这种方法同样具有优势，因为只要降解产物中还残存一个表位，就可能将其识别出来。到目前为止，免疫分析技术已经实现了通过检测卵清蛋白、胶原蛋白、酪蛋白、糖蛋白等蛋白质来鉴别古代彩绘文物中的蛋清、动物胶、酪素、植物胶、大漆等胶结材料。常见的免疫法有酶联免疫法(ELISA)和免疫荧光法(IFM)。ELISA具有特异性高、灵敏度高、反应速度快、成本低等优点，IFM可以在复杂多层的样品中确定目标蛋白质的空间位置。两者具有互补作用，特别适合古代彩绘文物天然生物蛋白质类胶结物的检测鉴定[23－24]。本次专门对免疫法在彩绘文物胶结物检测中的应用进行了统计，结果见表10。

表10 Web of Science核心数据库中应用免疫法检测彩绘胶结物的文献

Table 10 Statistics of application of immunoassay to the detection of paint binders

天然材料	检测蛋白质	检测物品	年代	免疫方法	研究机构
蛋清	卵清蛋白	橱柜(法国)[23]	公元17世纪	ELISA；IFM	保罗盖蒂博物馆(美国)
		木乃伊盒(埃及)[25]	公元前9世纪—公元1世纪	ELISA	加州大学洛杉矶分校(美国)
		彩绘(意大利)[26]	公元13世纪	ELISA	佩鲁贾大学(意大利)

（续表 10）

天然材料	检测蛋白质	检测物品	年代	免疫方法	研究机构
		彩绘(美国)[27]	公元 14—16 世纪	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
		彩绘(中国)[12]	公元 4—8 世纪	ELISA; IFM	浙江大学(中国)
		双面游行横幅(美国)[28]	公元 14—15 世纪	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
		壁画、泥塑(中国)[18]	公元 7—17 世纪	ELISA; IFM	浙江大学(中国)
		彩绘(斯洛文尼亚)[29]	公元 16—17 世纪	ELISA	斯洛文尼亚文化遗产保护研究所(斯洛文尼亚)
		秦始皇兵马俑(中国)[13]	公元前 3 世纪	IFM	浙江大学(中国)
鸡蛋黄	鸡卵黄免疫球蛋白	绘画(意大利)[30]	公元 15—16 世纪	ELISA	佩鲁贾大学(意大利)
动物胶	哺乳动物胶原蛋白	木乃伊盒(埃及)[25]	公元前 9 世纪—公元 1 世纪	ELISA	加州大学洛杉矶分校(美国)
		绘画(意大利)[30]	公元 15—16 世纪	ELISA	佩鲁贾大学(意大利)
		绘画(中国)[12]	公元 4—8 世纪	ELISA; IFM	浙江大学(中国)
		绘画(美国)[28]	公元 20 世纪	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
		双面游行横幅(美国)[28]	公元 14—15 世纪	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
		壁画、泥塑(中国)[18]	公元 7—17 世纪	ELISA; IFM	浙江大学(中国)
		古代大藏经(中国)[19]	公元 14—17 世纪	ELISA	浙江理工大学(中国)
植物胶	糖蛋白	木乃伊盒(埃及)[25]	公元前 9 世纪—公元 1 世纪	ELISA	加州大学洛杉矶分校(美国)
阿拉伯半乳聚糖胶	阿拉伯半乳聚糖	羽毛粗呢大衣(美国)[28]	公元 12—13 世纪	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
		双面游行横幅(美国)[28]	公元 14—15 世纪	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
牛奶、酪素	牛 β－酪蛋白	绘画(意大利)[26]	公元 13 世纪	ELISA	佩鲁贾大学(意大利)
		绘画(美国)[31]	未说明	ELISA	大都会艺术博物馆(美国)
	酪蛋白	帆布[32]	约 70 年前	斑点酶标记免疫试验(Dot－blot immunoassay)	米兰大学(意大利)
大漆	糖蛋白	涂漆文物(中国)[22]	公元前 3000 年—公元 20 世纪	ELISA	浙江大学(中国)

免疫法应用于彩绘文物胶结物检测的研究论文最早发表于 2006 年,到目前为止在国际上共有 4 个国家(美、中、意、斯洛文尼亚)的 8 家研究机构开展了免疫法检测研究。浙江大学和浙江理工大学为中国较早应用免疫技术检测彩绘文物胶结物的机构。由表 10 可知,ELISA 可以有效检测公元前 3000 年的文物样本,而且可用于多种类型彩绘文物的胶结物检测。

5　结　论

通过对 Web of Science 核心数据库收录的论文统计发现,彩绘文物胶结物的研究总体呈现增长趋势,研究论文主要收录在自然科学类(SCI 和 SCIE)和工程类(EI)数据库中,部分论文也被艺术人文和社科类(A&HCI 和 SSCI)数据库收录。化学、光谱学和考古学类杂志是发表彩绘文物胶结物研究论文的主要期刊。从论文被引数和影响因子分析可知,彩绘文物胶结物的检测方法是本领域的研究热点,相关论文更容易被高水平学术期刊收录。

统计中国学者被 Web of Science 核心数据库收录的相关论文,研究的彩绘文物类型包括壁画、泥塑彩绘、陶质彩绘、纸质彩绘等,检出的胶结物种类主要是动物胶和蛋清。中国学者采用了与世界学者基本一致的检测方法,包括 Py－GC/MS、GC－MS、MALDI－TOF－MS、蛋白质组学、ELISA 和 IFM 等,有多种对动物胶和蛋清(含全蛋)的检测方法,并在实际文物检测中得到应用。研究对象除蛋白质类胶结物外,还包括具有中国特色的大漆、桐油、桃胶等胶结物。其中,对具有代表性的彩绘文物的分析研究更容易获得国际研究者的关注。

参考文献:

[1] HE Ling, NIE Maiqian, CHIAVARI G, *et al*. Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis－gas chromatography/mass spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2007, **85**(2):347－353.

[2] ZENG Q G, ZHANG G X, LEUNG C W, *et al*. Studies of wall painting fragments from Kaiping Diaolou by SEM/EDX, micro Raman and FT－IR spectroscopy[J]. Microchemical Journal, 2010, **96**(2):330－336.

[3] HUANG Jiahua, YANG Lu, YU Shanshan. Confocal micro Raman spectroscopy for the identification of the binder used in Chinese painted cultural relics[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,

2011,**31**(3):687-690.

[4] WEI Shuya, MA Qinglin, SCHREINER M. Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the Western Han dynasty polychromy terracotta army, Qingzhou, China [J]. Journal of Archaeological Science,2012,**39**(5):1628-1633.

[5] WU Chen, WANG Liqin, YANG Lu, *et al.* Application of gas chromatography-mass spectrometry for the identification of organic compounds in cultural relics[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2013,**41**(11):1773-1779.

[6] YAN Hongtao, AN Jingjing, ZHOU Tie, *et al.* Analysis of proteinaceous binding media used in Tang Dynasty polychrome pottery by MALDI-TOF-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 2013,**58**(24):2932-2937.

[7] YAN Hongtao, AN Jingjing, ZHOU Tie, *et al.* Identification of proteinaceous binding media for the polychrome terracotta army of Emperor Qin Shihuang by MALDI-TOF-MS[J]. Chinese Science Bulletin,2014,**59**(21):2574-2581.

[8] WANG Na, HE Ling, EGEL E, *et al.* Complementary analytical methods in identifying gilding and painting techniques of ancient clay-based polychromic sculptures[J]. Microchemical Journal, 2014,**114**:125-140.

[9] WANG Na, LIU Jing, HE Ling, *et al.* Characterization of Chinese lacquer in historical artwork by on-line methylation pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Analytical Letters,2014,**47**(15):2488-2507.

[10] LEI Yong, WANG Shiwei. Material analysis of the wall paintings in Xialu Temple, Tibet Autonomous Region, China[J]. Studies in Conservation,2014,**59**(5):314-327.

[11] RAO Huiyun, YANG Yimin, ABUDURESULE I, *et al.* Proteomic identification of adhesive on a bone sculpture-inlaid wooden artifact from the Xiaohe Cemetery, Xinjiang, China[J]. Journal of Archaeological Science,2015,**53**:148-155.

[12] HU Wenjing, ZHANG Hui, ZHANG Bingjian. Identification of organic binders in ancient Chinese paintings by immunological techniques[J]. Microscopy and Microanalysis, 2015, **5**(21): 1278-1287.

[13] HU Wenjing, ZHANG Kun, ZHANG Hui, *et al.* Analysis of polychromy binder on Qin Shihuang's Terracotta Warriors by immunofluorescence microscopy[J]. Journal of Cultural Heritage, 2015,**16**(2),244-248.

[14] WANG Na, HE Ling, ZHAO Xiang, *et al.* Comparative analysis of eastern and western drying-oil binding media used in polychromic artworks by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry under the influence of pigments[J]. Microchemical Journal,2015, **123**:201-210.

[15] ZHANG Yidong, WANG Julin, ZHANG Tao. Analysis on mural structures and components of the tombs in Liao Dynasty(AD 907—AD 1125)[J]. Spectroscopy Letters,2015,**48**(10):732-740.

[16] WANG Liqin, YANG Lu, ZHOU Wenhui, *et al.* Analysis of the techniques and materials of the coloured paintings in the Renshou Hall in the Summer Palace[J]. Analytical Methods, 2015, **7**(12):5334-5337.

[17] LIU Liu, WU Hao, LIU Wanxiang, *et al.* Lacquering craft of Qing Dynasty lacquered wooden coffins excavated from Shanxi, China: a technical study[J]. Journal of Cultural Heritage,2016,**20**:676-681.

[18] LIU Luyao, SHEN Wei, ZHANG Bingjian, *et al.* Determination of proteinaceous binders for polychrome relics of Xumi Mountain Grottoes by using enzyme-linked immunosorbent assay and immunofluorescence microscopy [J]. International Journal of Conservation Science,2016,**7**(1):3-14.

[19] LIU Yi, LI Yi, CHANG Runxing, *et al.* Identification of proteinaceous binders in ancient Tripitaka by the use of an enzyme-linked immunosorbent assay[J]. Analytical Sciences, 2016,**32**(7):735-740.

[20] ZHAO Xing, WANG Liqin. Progress in the analysis and conservation of cultural relics and artworks with fiber optic reflectance spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2017,**37**(1):21-26.

[21] MA Zhenzhen, YAN Jing, ZHAO Xichen, *et al.* Multi-analytical study of the suspected binding medium residues of wall paintings excavated in Tang tomb, China[J]. Journal of Cultural Heritage, 2017,**24**:171-174.

[22] WU Meng, ZHANG Bingjian, SUN Guoping, *et al.* Determination of lacquer contained in samples of cultural relics by enzyme-linked immunosorbent assay[J]. New Journal of Chemistry,2017, **41**(14):6226-6231.

[23] HEGINBOTHAM A, MILLAY V, QUICK M. The use of immunofluorescence microscopy and enzyme-linked immunosorbent assay as complementary techniques for protein identification in artists' materials [J]. Journal of the American Institute for Conservation,2006,**45**(2):89-105.

[24] CARTECHINI L, PALMIERI M, VAGNINI M, *et al.* Immunochemical methods applied to art-historical materials: identification and localization of proteins by ELISA and IFM[J]. Topics in Current Chemistry,2016,**374**(1).

[25] SCOTT D A, WARMLANDER S, MAZUREK J, *et al.* Examination of some pigments, grounds and media from Egyptian cartonnage fragments in the Petrie Museum, University College London[J]. Journal of Archaeological Science,2009,**36**(3):923-932.

[26] PALMIERI M, VAGNINI M, PITZURRA L, *et al.* Development of an analytical protocol for a fast, sensitive and specific protein recognition in paintings by enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2011,**399**(9):3011-3023.

[27] ARSLANOGLU J, ZALESKI S, LOIKE J. An improved method of protein localization in artworks through SERS nanotag-complexed antibodies[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2011,**399**(9):2997-3010.

[28] LEE H Y, ATLASEVICH N, GRANZOTTO C, *et al.* Development and application of an ELISA method for the analysis of protein-based binding media of artworks[J]. Analytical Methods,2014,**7**(1):187-196.

[29] ŠPEC T, PELJHAN S, VIDIC J, *et al.* CIM® monolith chromatography-enhanced ELISA detection of proteins in artists' paints: ovalbumin as a case study[J]. Microchemical Journal, 2016,**127**:102-112.

[30] PALMIERI M, VAGNINI M, PITZURRA L, *et al.* Identification of animal glue and hen – egg yolk in paintings by use of enzyme – linked immunosorbent assay (ELISA) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, **405**(19): 6365 – 6371.

[31] REN F, ATLASEVICH N, BAADE B, *et al.* Influence of pigments and protein aging on protein identification in historically representative casein – based paints using enzyme – linked immunosorbent assay[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, **408**(1): 203 – 215.

[32] CATTO C, GAMBINO M, CAPPITELLI F, *et al.* Sidestepping the challenge of casein quantification in ancient paintings by dot – blot immunoassay[J]. Microchemical Journal, 2017, **134**: 362 – 369.

Research status of binders in ancient painted cultural relics —based on data analysis of research papers from the *Web of Science*

LI Jiajia[1], ZHANG Bingjian[1,2]

(1. *Department of Cultural Heritage and Museology*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310028, *China*;
2. *Department of Chemistry*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310027, *China*)

Abstract: In order to understand the status of research on binders in ancient painted cultural relics, we collected research papers on binders (e.g. proteinous binders, plant gums, drying oils, natural resins and natural waxes) commonly used for this purpose based on the core database of the *Web of Science*. We also made a quantitative analysis of the publishing year, index database, journal, author, research institution, citation frequency and impact factors. In addition, we collected research papers written by Chinese scholars in order to understand the research status and development level of binders not only internationally but also domestically. Finally, we also did a statistical analysis of the burgeoning use of immunoassay for the detection of binders in painted cultural relics, so as to understand the potential of immunological methods for identification of proteinous binders in painted cultural relics.

Key words: Painted cultural relics; Binders; Bibliometric analysis; Research status; Immunoassay

(责任编辑　马江丽)