

# 皮质文物常见病害及形成原因的研究

张晓岚, 张恒金

(内蒙古博物院, 内蒙古呼和浩特 010010)

周双林

(北京大学考古文博学院, 北京 100871)

姚俊学

(内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古呼和浩特 010050)

**摘要:** 为探讨温、湿度变化对皮质文物的影响, 以内蒙古博物院及呼伦贝尔民族博物馆藏皮质文物为主要调查对象, 对内蒙古地区皮质文物常见的病害种类进行调查, 参照已颁布执行的馆藏丝织品病害与图示(WW/T 0013-2008)等相关的国家行业标准有关病害现象的规范描述, 对内蒙古地区皮质文物出现的病害现象进行归类 and 说明。同时利用湿热老化试验, 对采集的皮质样品进行老化前后撕裂力、抗张强度、负荷伸长率等理化性能数据的研究, 对温、湿度变化给不同鞣制工艺皮质样品所造成影响进行分析, 并以此来研究皮质文物的劣化原因。研究结果表明, 湿度变化是造成皮质文物劣化的主要因素, 且对不同鞣制工艺皮质文物理化性能的影响有明显差异。

**关键词:** 皮质文物; 病害; 形成原因

**中图分类号:** K876.92 **文献标识码:** A

## 0 引言

内蒙古地区作为农耕文明与草原文明不断碰撞、交流、融合的重要承载区域, 除史前先民在这里创造了丰富多彩的物质文化外, 植根于草原游牧民族赖以生存和发展的狩猎、畜牧经济, 汇聚了多元文化特点的近现代民族文物也已成为目前内蒙古文物工作的重要组成部分。特别是有着生产利用悠久历史传承的、凝聚着草原人民聪明智慧的各类皮质文物, 更是成为了展示北方草原文化及游牧民族生产、生活方式等丰富内涵的重要实物载体。然而, 由于这些皮质文物藏品属富含营养元的有机质文物, 加之其皮张种类、来源以及制作工艺各不相同, 入藏前后文物利用、保存环境等存在的差异性, 经过长时间的演变, 大多数文物藏品出现了不同程度的病害现象, 甚至有些皮质文物已糟朽到无法展示的程度。

本研究的内容是根据内蒙古地区皮质文物藏品的分布情况, 以内蒙古博物院及呼伦贝尔民族博物馆皮质文物藏品为主要调查对象, 参照已颁布执行的馆藏丝织品病害与图示(WW/T 0013—2008)等相关的国家行业标准有关病害现象的规范描述, 对内蒙古地

区皮质文物出现的病害现象进行归类和说明。并依据 QB/T1286、1287—2007、QB/T1872—2004、QB/T2710—2005 等国家皮革产品质量检验标准, 对采集皮质样品进行湿热老化前后理化性能数据的分析检测, 并以此探讨温、湿度变化对皮质文物的影响。

## 1 皮质文物病害及其类型

研究中, 对皮质文物的定义是, 以动物皮或动物毛皮为主体组成材料的文物藏品, 例如皮衣、皮裤、皮帽、皮靴、鞍具、箱包、皮鼓、皮甲、火药囊、药袋等生产生活、军事和宗教祭祀等用品。皮质文物病害是指在使用、流传或保存过程中, 因物理、化学、生物损害等因素所造成的一系列不利于藏品安全或有损于藏品外观的变化。调查研究对象为内蒙古博物院及呼伦贝尔民族博物馆藏 4000 余件各种质地文物的皮质文物藏品。其中一级文物 12 件(套)、二级文物 27 件(套)、三级文物 75 件(套)。

### 1.1 皮质文物常见病害类型

对所调查皮质文物的病害进行调查及分类研究的结果表明, 内蒙古地区皮质文物常见病害类型主要有: 物理损害、化学损害、生物损害以及原料损害

等。其中物理损害主要表现为:使用过程中造成的磨损、撕裂以及保存过程中因弯折造成的表面断裂等;化学损害则主要指紫外照射所造成的文物褪色、变色及发脆等,鞣剂、脂类及水分流失造成的板结、脆裂等,因其他物质造成的各种表面污渍等;生物损害包括:昆虫、鼠类活动造成的虫蚀、虫蛀、啮痕、脱毛等,微生物滋生所形成的霉斑等;原料损害是指因原料皮自身创伤所形成的孔洞、斑痕等。

## 1.2 皮质文物病害图示及说明

**1.2.1 磨损** 指皮质文物藏品在保存或使用过程中,因摩擦而造成的表面损害,见图1。



图1 磨损

Fig.1 The wear and tear

**1.2.2 破裂** 指皮质文物藏品在保存或使用过程中,因外力造成的局部破口或裂纹,见图2。



图2 破裂

Fig.2 The burst

**1.2.3 断裂** 指皮质文物藏品在保存或使用过程中,因弯折造成的表面断裂,见图3。



图3 断裂

Fig.3 The breakage

**1.2.4 褪色** 指皮质文物藏品在保存或使用过程中,因紫外光照射的原因而造成的表面涂饰颜色转淡,见图4。



图4 褪色

Fig.4 The fade

**1.2.5 板结** 指皮质文物藏品在保存和使用过程中,因鞣剂、脂类或水分流失而造成的表面硬结,见图5。



图5 板结

Fig.5 The harden

**1.2.6 脆裂** 指皮质文物藏品在保存和使用过程中,因鞣剂、脂类或水分流失而造成的表面开裂,见图6。



图6 脆裂

Fig.6 The brittle fracture

**1.2.7 虫蛀** 指皮质文物藏品在保存和使用过程中,因昆虫生长引起的表面蛀洞,见图7。



图7 虫蛀

Fig.7 The bug eat by mouth



图10 原料损害

Fig.10 The material damage

**1.2.8 脱毛** 指皮质文物藏品在保存和使用过程中,因昆虫生长或鞣剂、脂类等流失造成的毛发脱离,见图8。



图8 脱毛

Fig.8 The hair slip

**1.2.9 霉斑** 指皮质文物藏品在保存和使用过程中,因霉菌生长引起的表面损害,见图9。



图9 霉斑

Fig.9 The mould

**1.2.10 原料损害** 指皮质文物藏品在制作后,因原料自身原因而遗留下来的受损痕迹,见图10。

**1.2.11 表面污渍** 指皮质文物藏品在保存和使用过程中,因油渍、血渍或环境中其它污染物造成的表面损害,见图11。



图11 表面污渍

Fig.11 The stain on the surface

## 2 皮质样品退质原因

通过对内蒙古地区皮质文物藏品的病害现象的调查、归类,在研究中发现:皮质文物藏品病害发生率为19.8%,其中因昆虫、鼠类活动造成的虫蚀、虫蛀、啮痕、脱毛以及微生物滋生所形成的霉斑等生物损害发生率为7.15%;由于外力摩擦造成的磨损、破裂等物理性损害的发生率为4.8%;因紫外照射,或因鞣剂、水分流失造成的脆裂、板结、褪色等化学性病害的发生率为7.1%;原料皮损伤等病害发生率为0.75%。有意思的是,调查中所有生物性损害都发生在近现代民间传统鞣制工艺制作的皮质文物藏品上。而现代技术鞣制、且表面做过涂饰的皮质文物藏品没有一件出现此类病害,且原料皮损伤也仅在近现代民间传统鞣制工艺制作的皮质文物藏品上有所发现。从这一现象可以看出,皮质文物藏品的退质,除与保存或使用过程中所承受的各种外界因素影响有关外,其不同的鞣制工艺也成为了影响皮质文物藏品退质类型、程度的重要因素。

基于以上的调查结果,决定通过对老化试验的形式对不同鞣制工艺皮质样品理化性能数据的变化进行研究,并以此来推断影响皮质文物藏品退质的主要原因及程度。根据内蒙古地区皮质文物藏品种



类的统计结果,针对性地选择了其中藏品数量较多、又颇具代表性的狗皮、羊皮作为老化试验取样分析的标本样品,分别为工业鞣制的狗皮、羊皮样品,传

统鞣制的狗皮、羊皮样品,见图 12。其中传统鞣制根据其鞣制材料的不同,分为酸奶鞣、米鞣;工业鞣制分为铬鞣、铝鞣。

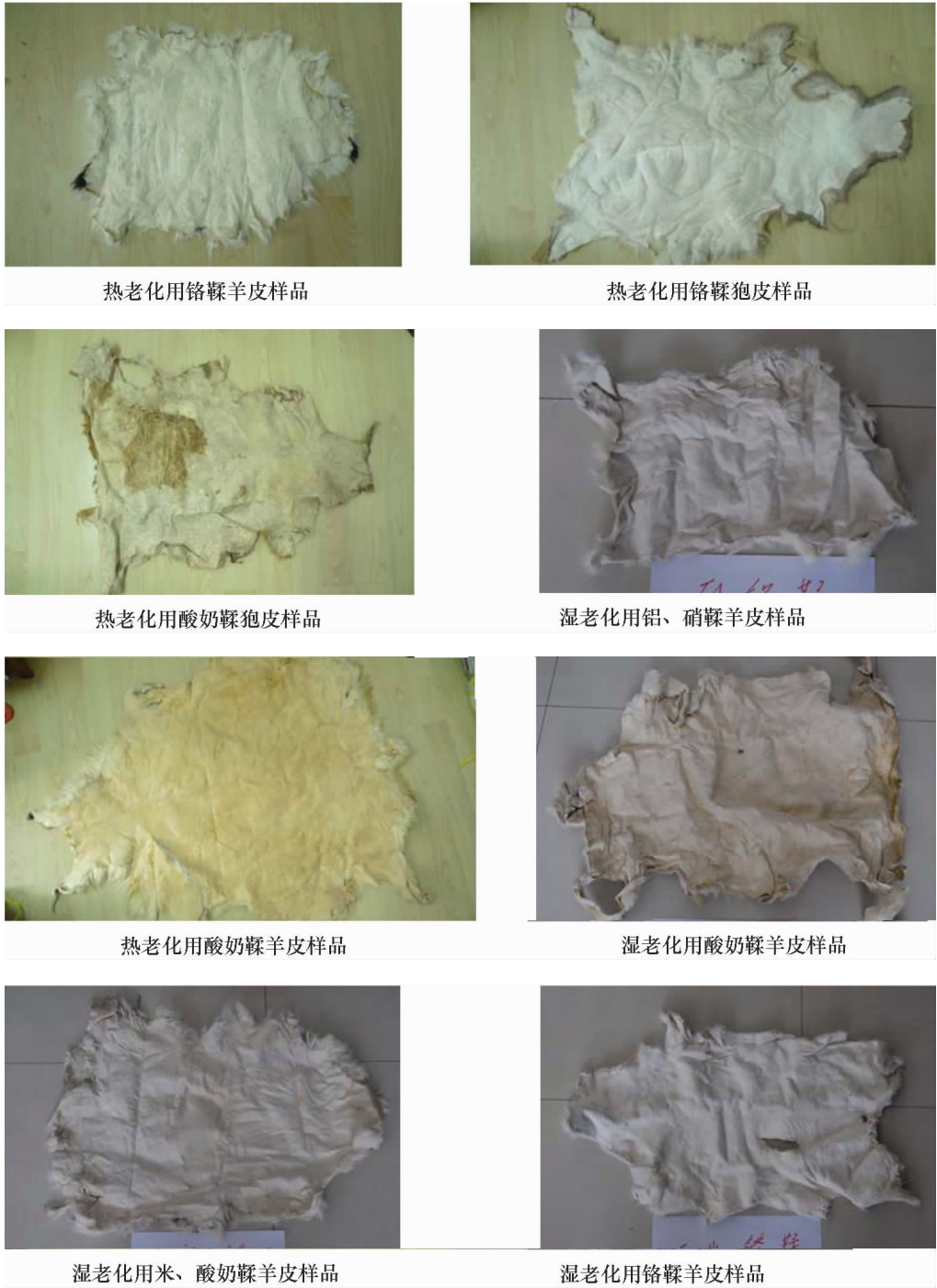


图 12 传统鞣制和工业鞣制皮质样品

Fig. 12 The samples of leather tanned by hand – made or by modern technology

由于本研究采集到的皮质样品均为白色毛皮,而影响文物保存主要因素光照仅对皮质样品的色牢度及脆化发生影响,因而此次研究未将光老化列入试验内容,只是对温、湿度变化前

后皮质样品理化性能的变化进行检测分析研究。

2.1 皮质样品热老化前后理化性能数据检测

热老化试验在型号为 HS/YH \_ 100L 的恒温

恒湿老化试验箱内进行,老化试验条件为:温度:40℃,湿度:RH40%,时间:40天。老化试验样品为呼伦贝尔市地区采集到的铬鞣处理狗皮样品、铬鞣处理羊皮样品、酸奶处理狗皮羊皮及酸奶处理羊皮样品。

老化前后皮质样品的理化数据检测,委托河南省皮革皮件产品质量监督检验站进行。检验依据为:QB/T1286、1287—2007、QB/T1872—2004,检测内容包括:四氯化碳萃取物、总灰分、撕裂力、抗张强度等理化指标。具体检测结果见表1。

从表1的数据结果可以看出,加热老化前后四种样品除pH值、总灰分没有明显变化外,其余指标如撕裂力、抗张强度、负荷伸长率等均有较大波动。其中,撕裂力、抗张强度、水分及其挥发物、四氯化碳萃取物等数据,样品老化后较老化前明显降低,与研究前的预判基本相符。羊皮样品老化后负荷伸长率表现为未达到规定负荷即断裂,除可能与设定的老化条件有关外,更多的原因应该与羊皮样品的选择有关。有趣的是,狗

皮样品老化后负荷伸长率较老化前增大,特别是酸奶处理狗皮样品的负荷伸长率增大甚至超过了50%,而通常皮质样品的伸长率与其水分含量呈正向关联。

从老化前后样品撕裂力、抗张强度、水分及其挥发物以及四氯化碳萃取物的数据结果变化来看,加热老化对不同鞣制工艺的样品所造成的影响程度有很大不同。例如,老化前后铬鞣处理狗皮样品与酸奶处理狗皮样品的水分及其挥发物分别降低1.1%和3.2%;抗张强度降低分别为5.1MPa和7.0MPa;撕裂力降低分别为11.8N和27.0N;四氯化碳萃取物降低分别为2.0%和1.7%。老化前后铬鞣处理羊皮样品与酸奶处理羊皮样品的水分及其挥发物分别降低1.7%和2.3%;抗张强度降低分别为6.1MPa和11.6MPa;撕裂力降低分别为28.4N和13.7N;四氯化碳萃取物降低分别为1.4%和2.0%。根据这样的数据波动趋势,应该能够说明加热老化对传统工艺鞣制皮制品理化性能的影响远较对现代工业鞣制皮制品更为强烈。

表1 热老化前后皮质样品理化数据检测表

Table 1 The table of thermal aging testing of physical and chemical data of leather samples

检测内容	铬鞣处理狗皮样品		酸奶处理狗皮样品		铬鞣处理羊皮样品		酸奶处理羊皮样品	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
撕裂力/N	29.2	17.4	65.6	38.6	42.8	14.4	17.2	3.5
抗张强度/MPa	13.9	8.8	16.6	9.6	10.6	4.5	14.5	2.9
负荷伸长率/%	32.5	34.4	27.0	43.9	21.4	未达到规定负荷即断裂	10.0	未达到规定负荷即断裂
断裂伸长率/%	/	52.8	/	74.75	/	49.0	/	41.4
收缩温度/℃	70	61	68	60	60	58	58	57
pH值	4.60	4.40	5.40	5.40	5.00	5.00	5.10	4.10
水分及其挥发物/%	11.2	10.1	13.5	10.3	10.9	9.3	11.0	8.7
四氯化碳萃取物/%	6.4	4.4	13.9	12.2	6.5	5.1	10.0	8.0
总灰分/%	16.5	16.9	1.4	1.7	4.1	4.4	1.6	1.8

## 2.2 皮质样品湿老化前后理化性能数据的检测研究

湿老化试验是本次研究的重点内容。老化试验条件分别为:1)温度:20℃,湿度:RH60%、时间:48h,老化试验在型号为HS/YH\_100L的恒温恒湿老化试验箱内进行;2)温度:室温,湿度:喷壶喷去离子水使样品表面保持潮湿状态,时间:48h后晾干;3)温度:室温,湿度:样品放置在容器内用去离子水浸泡,时间:48h后晾干;4)空白样品的环境温

度:25℃,湿度:RH40%。老化试验样品为锡林郭勒市地区采集的酸奶处理羊毛皮、发酵小米+酸奶处理羊毛皮、铝鞣+硝处理羊羔皮、铬鞣处理羊羔皮四种样品。

皮质样品检测,委托国家毛皮质量监督检验中心进行。检测内容为样品撕裂力、抗张强度、断裂负荷以及断裂负荷伸长率。检测依据:QB/T2710—2005,使用仪器:4054电子织物强力机,具体的分析检测结果见表2。

表 2 湿老化前后皮质样品物理性能检测数据检测表

Table 2 The table of wet aging testing of physical data of leather samples

检测内容及条件	发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮		酸奶处理羊毛皮		铝鞣 + 硝处理羊羔皮		铬鞣处理羊羔皮		
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	
撕裂力/N	未处理	15.4	17.6	56.4	61.3	10.9	10.0	19.0	24.4
	20℃、RH60%	22.3	13.0	76.8	71.7	9.9	9.8	16.4	18.0
	润湿后晾干	22.5	24.2	64.9	70.1	9.9	7.3	18.0	25.9
	浸泡后晾干	16.4	22.8	53.6	39.2	8.5	9.0	18.2	21.4
断裂负荷伸长率/%	未处理	31.1	55.4	48.3	88.5	32.6	55.6	30.4	45.0
	20℃、RH60%	42.2	57.5	48.9	83.5	31.3	44.2	35.8	31.1
	润湿后晾干	33.6	62.6	61.0	87.6	28.7	46.3	27.3	32.5
	浸泡后晾干	45.7	46.7	41.1	43.0	23.0	53.8	35.9	41.7
抗张强度/MPa	未处理	8.0	5.5	16.2	14.9	1.6	1.9	2.1	2.1
	20℃、RH60%	8.0	5.7	20.4	13.2	1.9	2.0	2.2	2.0
	润湿后晾干	7.6	5.1	14.4	11.4	2.3	1.6	1.6	2.1
	浸泡后晾干	5.9	7.9	14.4	9.3	2.3	1.6	2.0	1.7

撕裂力数据检测结果显示,在本研究设定的湿老化条件下,铝鞣 + 硝处理羊羔皮样品、铬鞣处理羊羔皮样品的撕裂力数据波动较发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮样品、酸奶处理羊毛皮样品的撕裂力数据波动要小,表现为铝鞣 + 硝处理羊羔皮样品、铬鞣处理羊羔皮样品的撕裂力因湿度增加而降低,其中铝鞣 + 硝处理羊羔皮样品在浸泡条件下,撕裂力降低较多,与空白样品相比降低约 22.0% (纵向)、10% (横向);发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮样品、酸奶处理羊毛皮样品的撕裂力因湿度增加而增大,其中酸奶处理羊毛皮样品在浸泡条件下,撕裂力出现降低,与空白样品相比降低约减小 5.0% (纵向)、36.1% (横向)。从这样的数据结果看,湿度的增加与传统工艺鞣制皮制品纤维强度的改善有很大帮助,但会使现代工艺鞣制皮制品纤维强度稍有降低;浸泡条件下,除发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮样品的撕裂力较空白样品略有提高外,其余三种样品的撕裂力均出现了下降,这应该与浸泡过程中样品鞣质、填充物的溶解流失有关。

断裂负荷伸长率的检测结果显示,老化后发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮样品、酸奶处理羊毛皮样品的断裂伸长率大多情况下都有所提高,但在浸泡条件下,酸奶处理羊毛皮样品的断裂伸长率明显降低;老化后铝鞣 + 硝处理羊羔皮样品、铬鞣处理羊羔皮样品的断裂伸长率普遍下降。从样品纵横伸长率比值看,老化后样品各方向延伸性的均匀有所改善,特别是浸泡条件下传统工艺

鞣制样品各方向的延伸性已变得基本均匀,且 20℃、RH60% 条件下,除铝鞣 + 硝处理羊羔皮样品的断裂伸长率略有下降外,其余样品的断裂伸长率基本都有改善。这样的数据结果证明,样品含水率的上升能减少内部纤维的摩擦,从而提高样品的延伸性。但由于鞣质及沉积物因水的溶解作用,会造成饱水后样品伸长率的下降。

抗张强度的检测结果显示,在 20℃、RH60% 条件下,四种样品的抗张强度都有提高;在其它的老化条件下,样品的抗张强度则有所下降,但其中铝鞣 + 硝处理羊羔皮样品的纵向抗张强度相较在 20℃、RH60% 条件下的纵向抗张强度还要高出很多。研究结果表明,湿老化对皮制品抗张强度会产生显著影响,而且表现在传统工艺鞣制样品要比现代工艺鞣制样品更为强烈,例如:浸泡条件下,发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮样品的抗张强度较空白样品的抗张强度下降了 26.3%、而铬鞣处理羊羔皮样品下降仅有 4.8%。

### 2.3 皮质样品湿老化前后的差热分析研究

差热分析检测,委托北京大学考古文博学院进行。检测样品为:锡林郭勒市地区采集的酸奶处理羊毛皮 (SNR)、发酵小米 + 酸奶处理羊毛皮 (XMR)、铝鞣 + 硝处理羊羔皮 (FLR)、铬鞣处理羊羔皮 (GYG)。老化条件为:去离子水浸泡 48h 后,晾干。使用仪器为:Q600 型差热-热重联合分析仪,检测环境为空气氛围,温升速率 10K/min,分析检测结果见图 13。其中编号 1 为老化前,编号 2 为老化后。

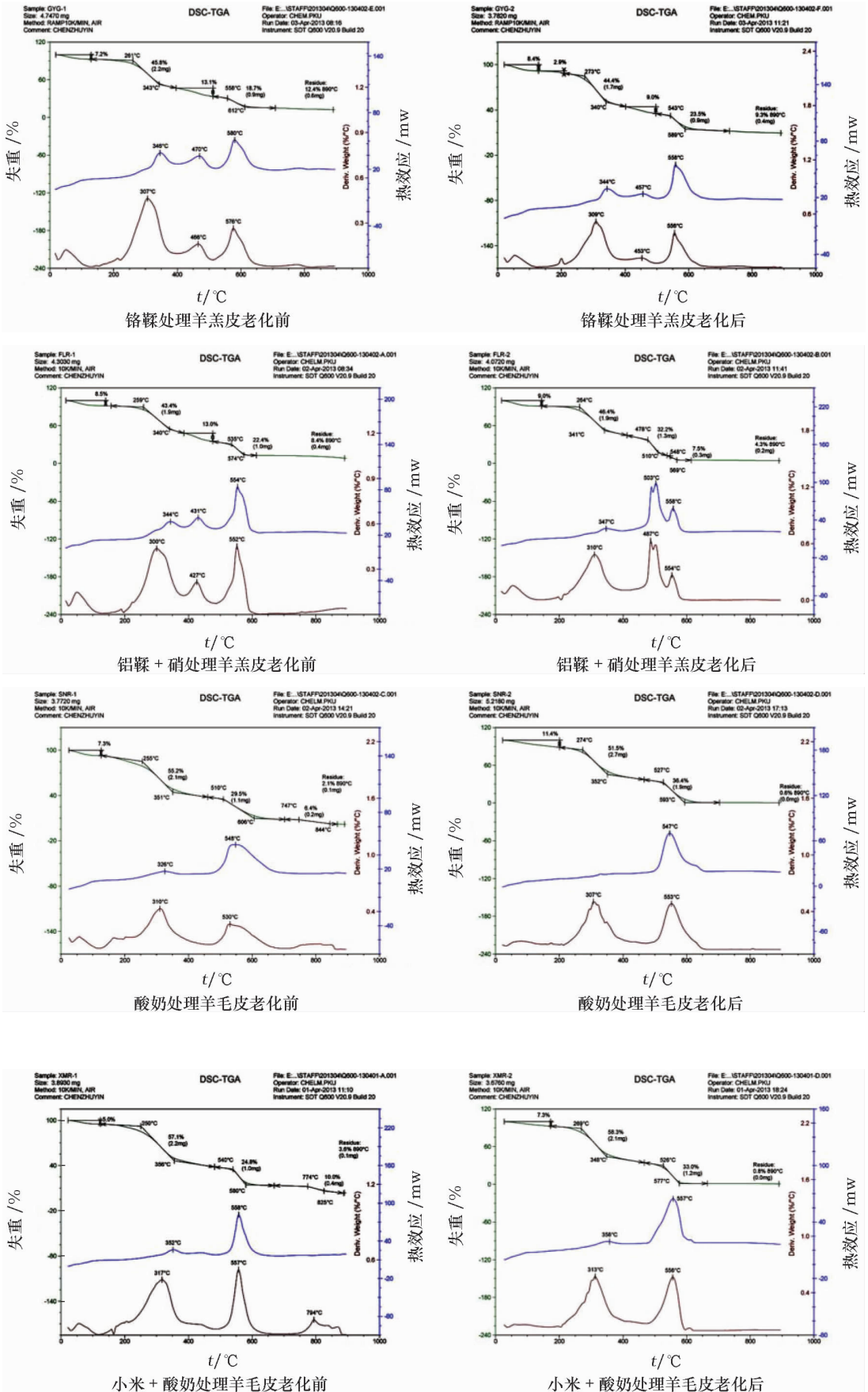


图 13 样品的差热分析

Fig. 13 Thermal analysis results of leather samples



样品的 DSC—TGA 检测结果显示,样品老化对不同鞣制工艺皮质样品第一阶段游离水失重的数值及终止温度有明显的影响。例如:铬鞣处理羊羔皮、铝鞣+硝处理羊羔皮老化前后游离水失重的终止温度基本没有变化,均在  $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$  之间,数值变化为 GYG1:7.2%、GYG2:8.4%、FLR1:8.5%、FLR2:9.0%。而酸奶处理羊毛皮、发酵小米+酸奶处理羊毛皮老化前后的游离水失重数值变化为 SNR1:7.3%、SNR2:11.4%、XMR1:5.0%、XMR2:7.3%;终止温度为 SNR1:  $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、SNR2:  $200 \sim 210^{\circ}\text{C}$ 、XMR1:  $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、XMR2:  $170 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

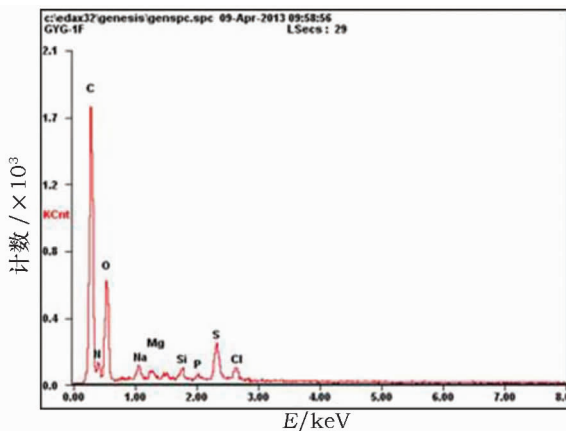
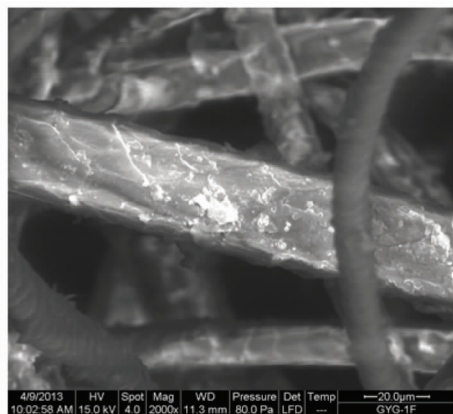
铬鞣处理羊羔皮老化前后的 DSC—TGA 曲线形状、失重峰大小和位置以及最大失重速率对应的温度值基本吻合,但老化后的 TG 线在  $130 \sim 210^{\circ}\text{C}$  间出现了一个失重平台。铝鞣+硝处理羊羔皮老化前后的 DSC—TGA 曲线出现了明显差异,老化前最大失重峰出现在  $300^{\circ}\text{C}$  和  $552^{\circ}\text{C}$  两个位置,最大失重速率对应的温度为  $554^{\circ}\text{C}$ ;老化后最大失重峰出现在  $310^{\circ}\text{C}$  和  $487^{\circ}\text{C}$  两个位置,最大失重速率对应的温度变成了

$503^{\circ}\text{C}$ 。发酵小米+酸奶处理羊毛皮和酸奶处理羊毛皮老化前后的 DSC—TGA 曲线形状、失重峰大小和位置以及最大失重速率对应的温度值也基本上吻合,但醇小米+酸奶处理羊毛皮老化前在  $794^{\circ}\text{C}$  出现的失重峰,在老化后消失了。

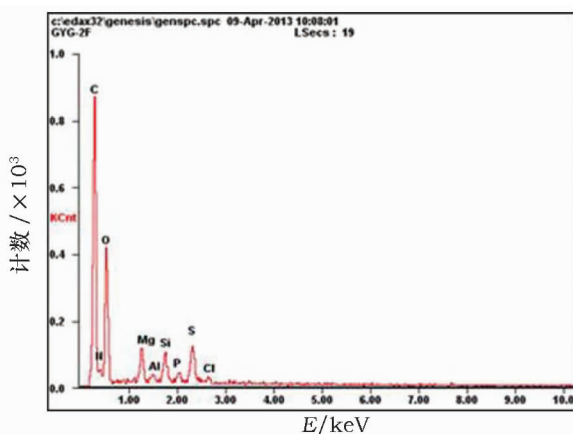
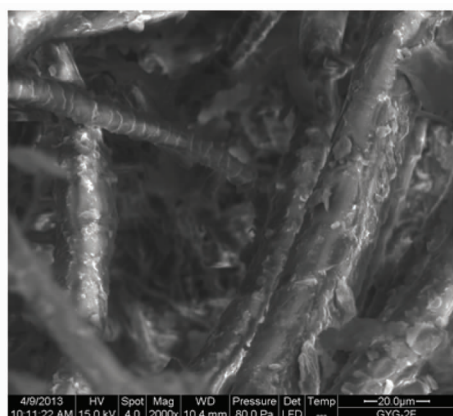
在  $890^{\circ}\text{C}$  时,老化前后皮质样品余留的残渣数值也有很大的区别。例如:GYG1:12.4%、GYG2:9.3%;FLR1:8.4%、FLR2:4.3%;SNR1:2.1%、SNR2:0.6%;XMR1:3.6%、XMR2:0.8%。

## 2.4 皮质样品湿老化前后的扫描电镜分析

扫描电镜及能谱分析,委托北京大学考古文博学院进行。检测样品为:锡林郭勒市地区采集的酸奶处理羊毛皮、发酵小米+酸奶处理羊毛皮、铝鞣+硝处理羊羔皮、铬鞣处理羊羔皮;老化条件为:去离子水浸泡,时间:48h;使用仪器为:FEI Quanta 200 FEG 环境电子扫描显微镜及能谱分析仪,电子扫描参数为:加速电压,15.0kV,样品真空压力,80.0Pa;能谱分析条件为:加速电压,15kV,倾斜角,  $0.1^{\circ}$ 。分析检测结果见图 14,其中编号 1 为老化前,编号 2 为老化后。

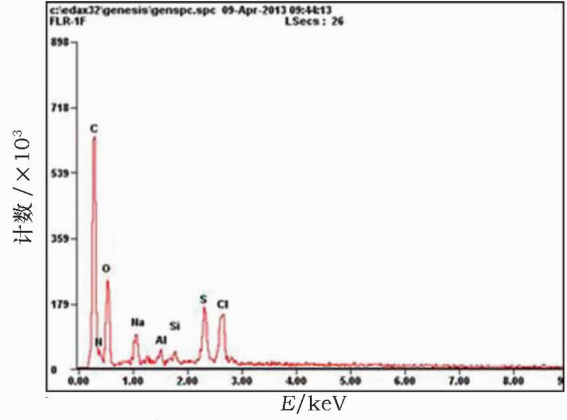
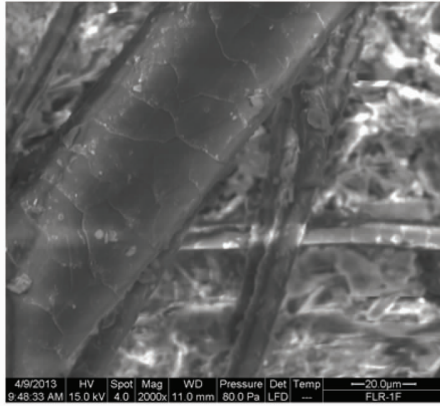


铬鞣处理羊羔皮老化前

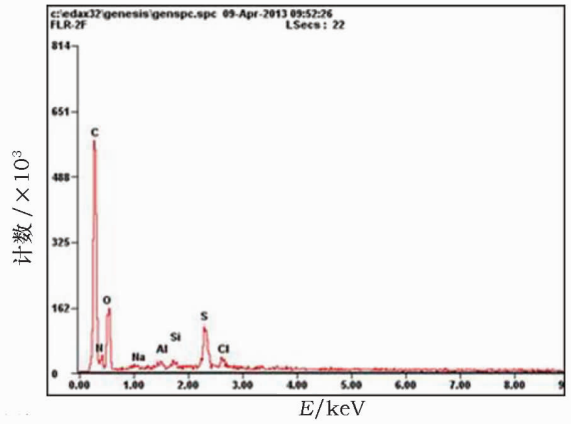
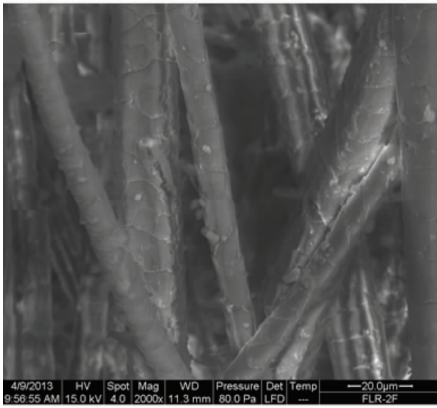


铬鞣处理羊羔皮老化后

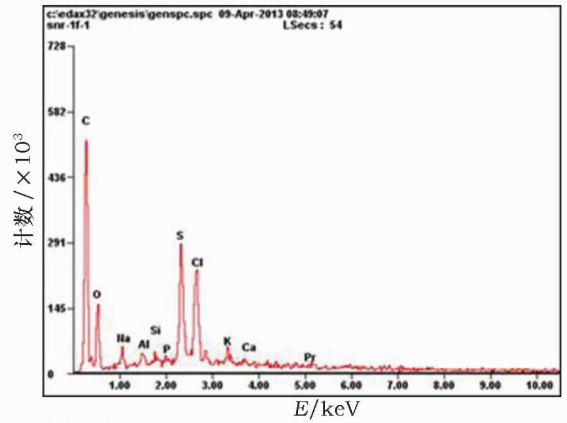
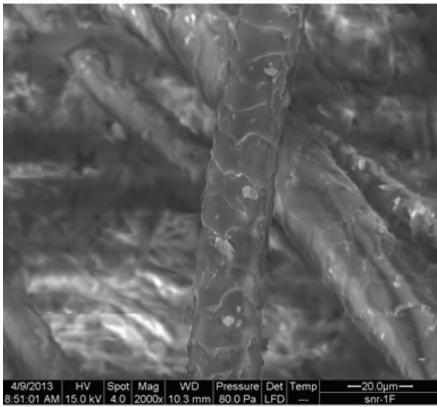




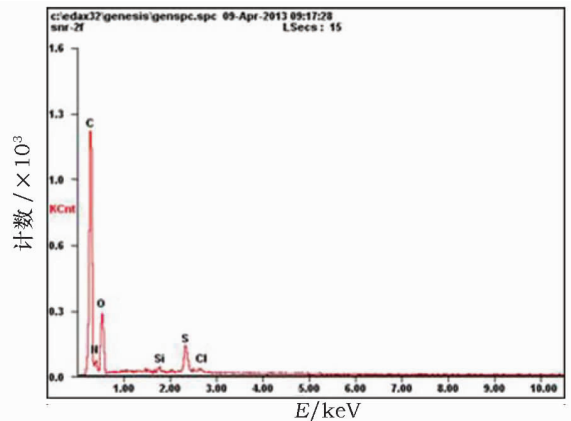
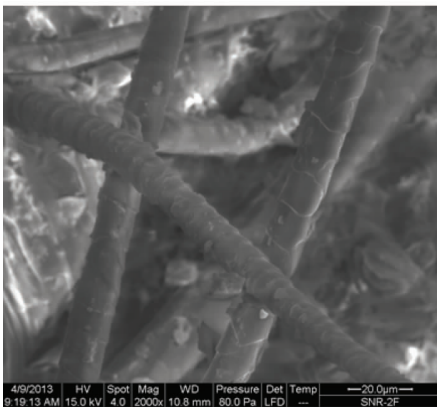
铅鞣 + 硝处理羊羔皮老化前



铅鞣 + 硝处理羊羔皮老化后



酸奶处理羊毛皮老化前



酸奶处理羊毛皮老化后

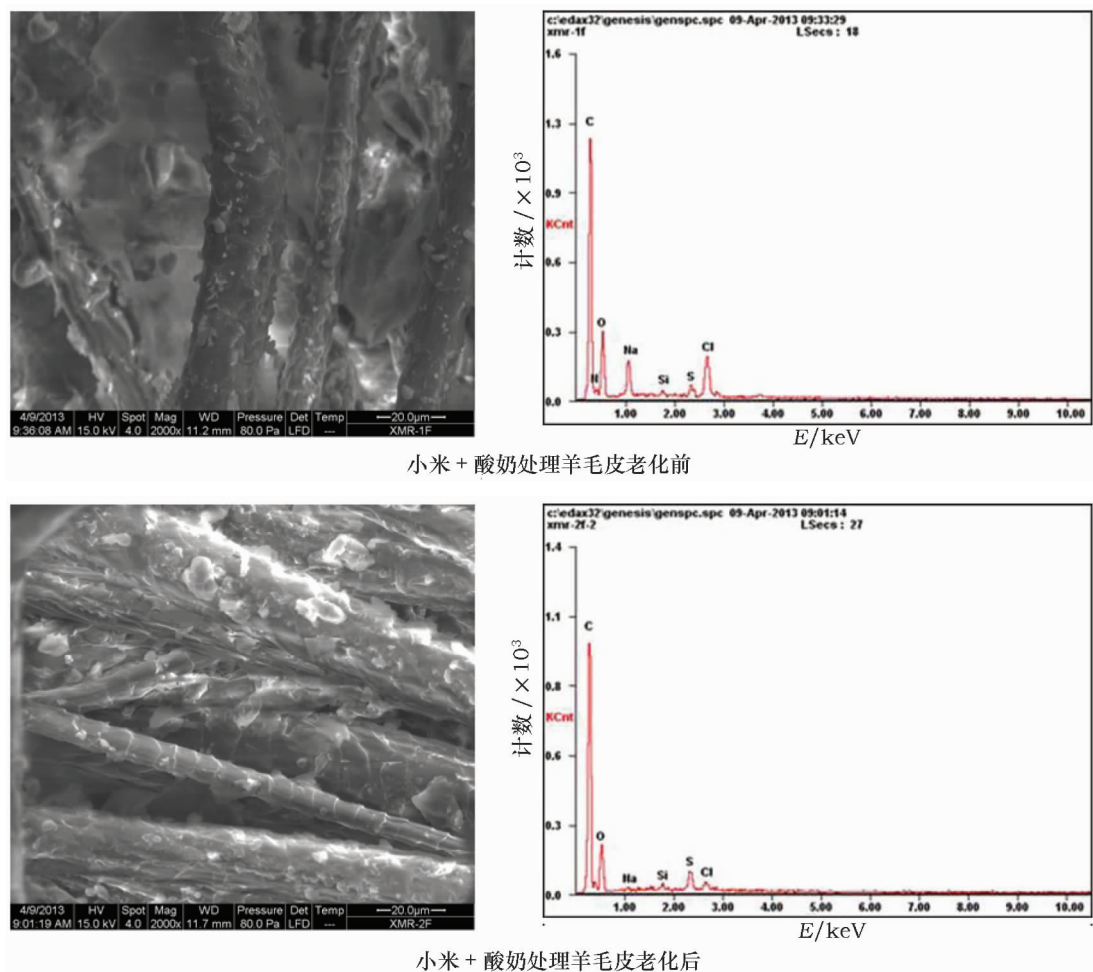


图 14 样品扫描电镜及能谱分析结果

Fig. 14 SEM and EDAX analysis results of the leather samples

从 2000X 分辨率下的扫描电镜观察结果中可以发现,老化前,铬鞣处理羊羔皮、铝鞣 + 硝处理羊羔皮和酸奶处理羊毛皮的毛发纤维表面光滑,且鳞片基本完整。而小米 + 酸奶处理羊毛皮毛发纤维表面附着大量无定形物质,鳞片不清晰。老化后,铝鞣 + 硝处理羊羔皮和酸奶处理羊毛皮的毛发纤维外观没有明显变化,表面仍显光滑,但酸奶处理羊毛皮毛发纤维表面有无定形附着物出现。而铬鞣处理羊羔皮的毛发纤维表面鳞片发生开裂,且有少许无定形附着物。小米 + 酸奶处理羊毛皮的毛发纤维表面无定形附着物明显减少,但出现了严重地鳞片开裂,甚至个别毛发纤维的外形轮廓也变得模糊。

从样品老化前后的扫描电镜能谱分析结果中发现,样品中所含 Na、Cl、K、Ca 等元素,老化前后的含量出现很大变化。例如:老化前铝鞣 + 硝处理羊羔皮 Na 含量为 3.15%、Cl 含量为 7.16%,老化后分别为 0.68%、1.82%;老化前小米 + 酸奶处理羊毛皮 Na 含量为 4.66%、Cl 含量为 6.70%,老化后分别为 0.55%、2.30%。铬鞣处理羊羔皮、铝鞣 + 硝

处理羊羔皮样品中所含 C、O 等元素的含量,老化前后没有出现大的变化。有意思的是:老化前小米 + 酸奶处理羊毛皮样品中 N 含量为 5.26%,老化后则未检出 N 元素;而老化前酸奶处理羊毛皮样品中未检出 N 元素,老化后不仅检出有 N 元素,且含量竟高达 8.43%。

### 3 讨论

#### 3.1 病害现象发生的类型与鞣制工艺间的关系

从皮质文物病害类型的调查结果来看,内蒙古地区皮质文物常见退质现象类型主要有:物理损害、化学损害、生物损害以及原料损害等,其中生物损害、原料损害只发生在利用民间传统鞣制工艺制作的近现代皮质文物藏品上。原料损害的出现比较容易理解,这与民间小作坊生产时材料利用最大化所造成的选择不严格有很大关系。生物损害的发生与皮质制品富含的有机元及保存环境的温湿度密切相关。从能谱分析检测的结果来看,现代工业鞣制皮质样品与传统工艺鞣制皮质样品中 C、O 等有机质

成分含量没有多大差别,这说明生物损害发生的本质原因在于保存环境的温湿度。而传统工艺鞣制皮质样品的高含盐量造成的强吸湿性,或除引发因鞣剂、脂类流失形成板结、干硬等劣化现象外,更是为虫、菌滋生提供了适宜的生存环境。

### 3.2 加热老化对不同鞣制工艺皮质样品的影响

不同鞣制工艺皮质样品加热老化前后的理化数据检测结果显示,温度对皮质制品抗张强度、撕裂力等物理性能指标的影响十分明显。例如:老化前铬鞣处理狗皮样品的抗张强度和撕裂力分别为:13.9MPa、29.2N,老化后分别为:8.8MPa、17.4N,分别下降36.7%和40.4%;老化前酸奶处理狗皮样品的抗张强度和撕裂力分别为:16.6MPa、65.6N,老化后分别为:9.6MPa、38.6N,分别下降42.2%和41.2%。老化前铬鞣处理羊皮样品的抗张强度和撕裂力分别为:10.6MPa、42.8N,老化后分别为:4.5MPa、14.4N,分别下降57.7%和66.4%;老化前酸奶处理羊皮样品的抗张强度和撕裂力分别为:14.5MPa、17.2N,老化后分别为:2.9MPa、3.5N,分别下降80.0%和79.7%。这说明,加热老化可明显降低皮质制品的强度,且表现为对传统工艺鞣制皮质样品理化性能的影响远较对现代工业鞣制皮质样品更为强烈。

### 3.3 湿老化对不同鞣制工艺皮质样品的影响

老化前后皮质样品撕裂力、断裂负荷伸长率和抗张强度的检测数据结果表明,湿度对皮质制品物理性能的影响非常明显,且不同的湿度条件对不同鞣制工艺皮质样品的不同物理性能指标的影响也不尽相同。例如:在浸泡条件下,因鞣剂、脂类等填充物的溶解、流失,除发酵小米+酸奶处理羊毛皮样品的撕裂力较空白样品略有提高外,其余三种样品的撕裂力均出现了下降。在其它条件下,现代工业鞣制皮质样品的撕裂力出现了不同程度的下降,而传统鞣制工艺皮质样品的撕裂力则出现了不同程度的提高;同样,在浸泡条件下,样品的断裂伸长率均出现下降,但在浸泡条件下,传统工艺鞣制样品各方向的延伸性几乎变得均匀了。在其它条件下,现代工业鞣制皮质样品的断裂伸长率出现了不同程度的下降,而传统鞣制工艺皮质样品的断裂伸长率则出现了不同程度的提高。这或许与传统鞣制工艺皮质样品的强吸水性有关,样品含水率的上升减少了内部纤维的摩擦,从而提高样品的延伸性。但由于现代工业鞣制皮质样品的吸湿性较差,同时又发生鞣质及填充物的溶解作用,因而造成饱水后样品伸长率的下降;样品老化后的抗张强度均出现了下降,只是

表现在传统工艺鞣制样品要比现代工艺鞣制样品更为强烈,例如:浸泡条件下,发酵小米+酸奶处理羊毛皮样品的抗张强度较空白样品的抗张强度下降了26.3%,而铬鞣处理羊羔皮样品下降仅有4.8%。

老化前后样品的DSC—TGA检测结果显示,老化对不同鞣制工艺样品游离水失重终止温度的影响非常大。铬鞣处理羊羔皮、铝鞣+硝处理羊羔皮老化前后游离水失重的终止温度基本没有变化,均在120~130℃之间,而酸奶处理羊毛皮、发酵小米+酸奶处理羊毛皮老化前后的游离水失重的终止温度为SNR1:120~130℃、SNR2:200~210℃,XMR1:120~130℃、XMR2:170~180℃。这表明,传统鞣制工艺皮质制品中部分游离水的存在是与高含盐量所产生的强吸水性有十分密切的关系。

## 4 结论

通过对内蒙古地区皮质文物常见的退质现象种类进行调查、归类,利用湿热老化试验,对采集的不同鞣制工艺皮质样品进行老化前后撕裂力、抗张强度、断裂负荷伸长率等理化性能数据的检测、研究,得出以下结论。

1) 皮质文物常见退质现象类型主要有:物理损害、化学损害、生物损害以及原料损害等。其中物理损害主要表现为:使用过程中造成的磨损、撕裂以及保存过程中因弯折造成的表面断裂等;化学损害则主要指:紫外照射所造成的文物褪色、变色及发脆等,鞣剂、脂类及水分流失造成的板结、脆裂等,因其他物质造成的各种表面污渍等;生物损害包括:昆虫、鼠类活动造成的虫蚀、虫蛀、啃痕、脱毛等,微生物滋生所形成的霉斑等;原料损害是指:因原料皮自身创伤所形成的孔洞、斑痕等。

2) 皮质文物的退质与其鞣制工艺及保存环境的温湿度密切相关。例如在浸泡条件下,所有样品物理性能明显下降;而在20℃、RH60%条件下,所有样品的物理性能大多都发生了改善。就纵、横伸长率比值来讲,在同一条件下,传统工艺鞣制样品各向均一性的改善明显优于现代工艺鞣制样品;从抗张强度来看,在浸泡条件下,传统工艺鞣制样品较现代工艺鞣制样品下降尤为明显;而撕裂力则表现为随着湿度的增加,传统工艺鞣制样品逐渐增大,现代工艺鞣制样品出现降低。在相同条件下,传统工艺鞣制样品物理性能衰减要比现代工艺鞣制样品物理性能的衰减更为激烈。

3) 传统鞣制工艺皮质制品中存在的高含盐量,是生物损害发生的重要原因。这与传统工艺鞣

制皮质样品的高含盐量造成的强吸湿性,为虫、菌滋生提供了适宜的生存环境有着密切的关系,同时也表明,湿度变化是皮质文物退质的最主要因素。

### 参考文献:

- [1] 国家文物局博物馆与社会文物司. 博物馆纺织品文物保护技术手册[M]. 北京:文物出版社,2009:7.  
Museum of State Administration of Cultural Heritage and Social Cul-

- tural Relics Department. Textile cultural relics conservation technology manual [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2009: 7.  
[2] 张晓岚,张恒金,周双林,等. 内蒙古地区皮质文物种类、组成和物化特性的研究[J]. 文物保护与考古科学,2012,24(4):33-44.  
ZHANG Xiao-lan, ZHANG Heng-jin, ZHOU Shuang-lin, et al. Research of the classification, composition, physical and chemical property of the leather cultural relics in Inner Mongolia Area[J]. Sci Conserv Archaeol, 2012, 24(4): 33-44.

## Research on the degradation of leather artifacts and its causes

ZHANG Xiao-lan, ZHANG Heng-jin

(Inner Mongolia Museum, Huhhot, 010050 China)

ZHOU Shuang-lin

(School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)

YAO Jun-xue

(School of chemistry and chemical industry, Inner Mongolia University, Huhhot 010020, China)

**Abstract:** In this study the leather collectibles of the Inner Mongolia Museum and the Hulunbuir Nationality Museum were analyzed in order to understand the effect of temperature and humidity on the leather. Degradation phenomena of leather collectibles from the Inner Mongolia area were classified and illustrated as described in *Silk Collectibles Disease and Illustration* (WW/T 0013 - 2008). Information was collected on tear force, tensile strength, load elongation and some other physical and chemical properties of the leather samples, before and after their aging by damp-heat aging methods. This work provided a preliminary analysis of the influence of temperature and humidity on tanned leather samples and will be helpful to understand causes of the degradation of leather cultural relics. The experiments show that change of humidity is the main cause for degradation of leather cultural relics, which also has an obvious influence on the physical and chemical properties of various tanned leather cultural relics.

**Key words:** Leather artifacts; Degradation; Causes

(责任编辑 潘小伦)