

特约专栏

环十二烷在文物保护中的应用进展

罗宏杰^{1,2}, 韩向娜¹, 黄晓¹, 李伟东¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 古陶瓷科学研究国家文物局重点科研基地, 上海 200050)

(2. 上海大学, 上海 200444)

摘要: 由于环十二烷在室温下具有升华性, 能够实现可逆去除, 并且去除后不会对文物的后续分析和修复产生影响, 这一优异性能, 使得自1995年环十二烷首次亮相在文物保护领域中后就有了越来越广泛的应用。保护的主体涉及到壁画、纸张、丝织品、陶瓷、彩绘漆器、金属以及考古发掘现场出土的脆弱文物等。首先介绍了环十二烷的物理化学性质, 结晶、挥发速度和残留状况。然后, 对环十二烷在文物保护领域中已经成功应用的案例进行了综述。最后, 对环十二烷的使用安全性进行了总结和概括, 发现目前环十二烷的安全性信息并不清晰, 建议文物保护工作者在使用的时候需要考虑到环十二烷的安全隐患, 采取一定的防护措施。同时, 对可能替代环十二烷的一些材料进行了展望。

关键词: 环十二烷; 文物保护; 临时性加固; 可逆去除

中图分类号: K854.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)11-0048-08

Progress in Uses of Cyclododecane in Art Conservation

LUO Hongjie^{1,2}, HAN Xiangna¹, HUANG Xiao¹, LI Weidong¹

(1. Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Cyclododecane can sublime at room temperature with no residue left on the protected cultural relics and have no effects on future analysis and restoration of the relics. Such advantage makes cyclododecane very popular in art conservation since 1995 when it was firstly used by conservators. It had been used on variety of materials, including wall paintings, paper, textiles, ceramics, painting lacquer wares, metals, and friable materials in the field of excavation. In this paper, the physical and chemical properties of cyclododecane, its crystallization behavior, its sublimation kinetics and residue analyses are summarized. Several successful case studies are reviewed. At the end, we discuss the potential environment-health-safety (EHS) related issues of cyclododecane and find that the health and safety information of cyclododecane is always inaccurate. Conservators should pay attention on the toxicity of cyclododecane until more is known about its effect on human health. Precautions should be taken to protect themselves when cyclododecane is largely used. Some potential substitutes for cyclododecane are also suggested.

Key words: cyclododecane; art conservation; temporary consolidation; reversibility

1 前言

环十二烷(简称CDD)通常是通过环十二碳三烯加氢制取, 也可以对石油裂解馏分中的1, 3-丁二烯直接进行三聚成环十二碳三烯, 再经加氢而得。环十

二烷常常被用作有机合成的中间体、阻燃剂、去污剂等^[1], 但是自从德国的 Hangleiter H M 等人在1995年首次提出使用环十二烷作为临时性的加固和封护材料

后, 环十二烷在文物保护领域开辟了新的应用天地^[2]。这是因为环十二烷在室温下具有升华性, 能够实现可逆去除, 这种独特的物理性质

使得它在临时固型、封护、支撑脆弱易碎文物上具有常规加固剂无法比拟的优势; 同时环十二烷的完全疏水性, 使得它可以应用在对水或者水溶液敏感的文物上作为防水屏障涂层; 而且环十二烷在可控去除后不会对后续的对文物的分析和修复产生影响, 这又让它在抢救性转移脆弱文物或者化石上得以大展拳脚。正是因为环十二烷具有如此优异的性能和广阔的应用前景, 使得它从首次亮相在文物保护行业以来, 就得到文物保护工作者的广泛青睐。从近几年来相关的报道可以看出, 环十二烷在文物保护行业中的新用途不断地被发现, 它的使用已经变得越来越普遍, 逐渐成为了一种国际上流行的

收稿日期: 2012-05-16

基金项目: 973 国家重点基础研究发展计划(2012CB720901, 2012CB720904); 国家古代壁画保护工程技术研究中心课题(20111204)

第一作者及通信作者: 罗宏杰, 男, 1956年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.11.07

“万能保护材料”。在此期间关于环十二烷的结晶形貌，挥发速度，挥发后的残留状况等也有了一定的研究。目前国际上关于环十二烷在壁画、纸张、丝织品、陶瓷、金属、彩绘漆器、考古出土脆弱文物等领域的保护上都有了相关的应用报道。但是相比较于环十二烷在国际上广泛使用的盛况，其在国内的研究和应用还显得非常稀少。为了使得更多的文物保护工作者对这种“万能保护材料”有更多和更深的认识，本文首先介绍了环十二烷的物理化学性质、结晶、挥发速度和挥发后的残留状况等。然后，对环十二烷成功应用的案例进行了综述。同时，对环十二烷的安全性问题进行了探讨。最后，对可能替代环十二烷的一些材料进行了展望。

2 物理化学性质

环十二烷是一种饱和环烷烃，具有极强的化学惰性。CAS 号为：294-62-2。分子式为 $C_{12}H_{24}$ ，分子结构（图 1），其中所有的 C 原子均以 sp^3 杂化轨道形成 σ 键。对于文物保护工作者来说，最感兴趣的是环十二烷的物理性质。在室温下，环十二烷是一种白色蜡状粉末或者结晶，有微弱的气味。相对于其他的蜡状烷烃，环十二烷具有较低的表面能，易溶于非极性溶剂，不溶于丙酮、乙醇和水。环十二烷的物理性质参数，不同的供应厂商之间有着一定的差异。此处选择了一些来源较权威可靠的数据总结如下：熔点：63 $^{\circ}C$ ；沸点：112 $^{\circ}C/2.3$ KPa；蒸汽压：4 Pa/25 $^{\circ}C$ ^[3]；闪点：98 $^{\circ}C$ ；相对密度（65 $^{\circ}C$ ）：0.830 g/cm^3 ；粘度（65 $^{\circ}C$ ）：2.2 $MPa \cdot s$ ^[4]。

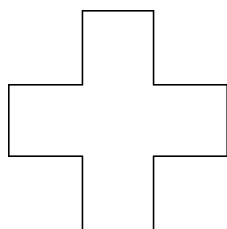


图 1 环十二烷的分子结构

Fig. 1 Structure of Cyclododecane

3 结晶，挥发速度和残留研究

环十二烷具有挥发性是其被文物保护工作者所青睐的最重要原因。很自然的，使用者会关心，这种材料使用时会不会对文物本体造成破坏作用？它能够完全挥发吗？有没有残留？如果有残留，残留是什么？是否有害于文物？对于这些疑问，部分文物保护工作者进行了一些深入的研究。

3.1 结晶

Stein R 等人研究了环十二烷在熔融或者在不同有机

溶剂饱和溶液状态下，分别涂刷在玻璃板上的结晶情况。环十二烷饱和溶液的相对质量比分别是：Shellsol（一种矿物油）80%，二甲苯 120%，己烷 140%。结果发现：熔融的环十二烷形成了较大的针状结晶，交织成网状结构；Shellsol 饱和溶液形成的针状晶体较长并且较为疏松开阔；二甲苯饱和溶液所形成结晶次之；环己烷饱和溶液所形成的晶体结晶最短，呈密集网状。这表明：挥发较快的溶剂会形成较密较小的晶状结构（图 2）^[5]。同样的结果也出现在 Muros V 和 Hirx J 在模拟陶胎的实验上^[6]。Anselmi C 等人使用偏光显微镜观察了环十二烷的环己烷饱和溶液分别在喷涂和刷涂 2 种情况下的结晶状态（图 3）^[7]。可知：喷涂的方法所

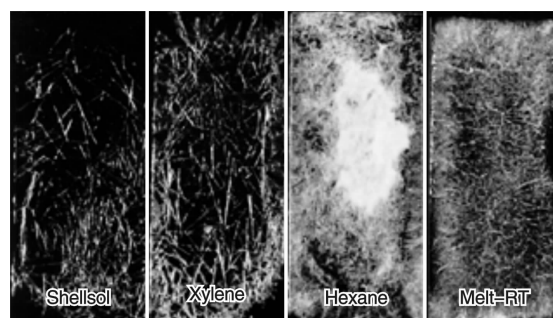


图 2 环十二烷在不同使用状态下的结晶情况

Fig. 2 The size and pattern of cyclododecane crystals vary with delivery method

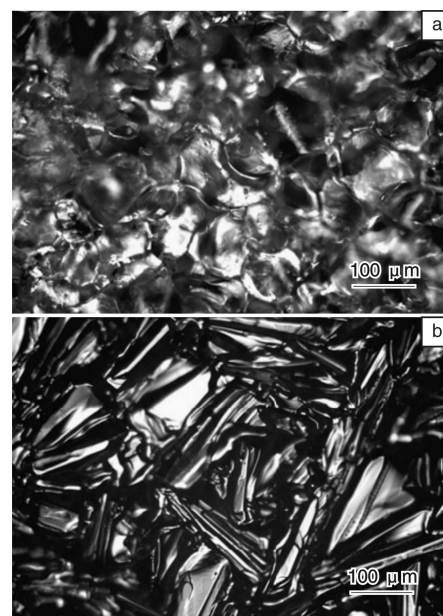


图 3 环十二烷在不同施工方法下的光学显微镜照片：（a）喷涂，（b）刷涂

Fig. 3 Optical micrographs of applicative methods for cyclododecane: (a) spray and (b) brush, respective magnification of 400 \times

成的膜,呈玻璃状的无定形态,堆积致密,将表面完全覆盖(图 3a);刷涂方法所成的膜出现针状和片状晶体,不太致密,存在孔洞(图 3b)。另外, Hangleiter H M 报道快速冷却能减小环十二烷的结晶尺寸,高浓度的环十二烷结晶更快,结晶尺寸更小^[8]。但是对实验中出现这一现象的机理推测更多是归因于基体的表面形貌抑制了晶体的长大。Riedl N 和 Hilbert G 使用冷冻-扫描电子显微镜(Cryo-SEM)观察了用环十二烷处理过的石膏样品,发现在基体的孔道里面没有晶体出现,而是形成了一层均匀的膜覆盖在石膏颗粒上,这一结果说明在该石膏样品上使用环十二烷时,不会有因为结晶应力造成样品孔道坍塌的风险^[9]。

3.2 挥发速度

环十二烷的挥发速度是非常重要的数据,因为挥发太快,临时加固能力在文物转移前就可能会失效;挥发太慢,又会延误后续的处理时间。Jaegers E 报道说环十二烷的挥发速度是 $0.04 \text{ mm}/24 \text{ h}$ ^[10]。然而,在实际使用中,环十二烷的挥发速度是各不相同的,这依赖于所成膜的致密程度、渗透深度、基体的性质和大气环境等因素。表 1 引自 Hiby G 等人在 1997 年所做的环十二烷在不同状态下挥发速度的实验结果^[11]。

表 1 环十二烷在不同状态下的挥发速度比较

Table 1 Comparison of sublimation times for different types and thickness of cyclododecane film

	Weight/Area /g · mm ⁻¹	Sublimation time/h	Approximate sublimation rate /g · m ⁻² · h ⁻¹
CDD in petroleum ether 30-40 on glass	0.004 5/ 10 × 65	3.5	1.978
CDD in petroleum ether 30-40 on unbound pigment	0.044 7/ 10 × 65	Approx 50	1.375
CDD melt on glass (1.1 mm thick)	0.265 2/ 17 × 75	Approx 300	0.693

Hangleiter H M 比较了不同温度下环十二烷的挥发量,发现两者之间并不是线性关系。在实验 9 h 后,处于 20 °C 的环十二烷的挥发量是处于 10 °C 的 2 倍;而处于 30 °C 的却是处于 10 °C 的 10 倍。Hangleite 建议增加通风或者适当的加热物体表面可以加速环十二烷的挥发,也可以密封物体表面以减缓挥发,但还没有相关的量化数据^[12]。

为了更好的模拟不可移动文物原位保护时环十二烷的挥发过程, Anselmi C 等人使用移动核磁技术和 FIIR 来跟踪环十二烷所形成膜随时间的变化情况。将环十二烷在环己烷和正庚烷中的饱和溶液分别喷涂在大理石样品表面,观察所成的膜的变化状况。发现环十二烷的挥发速度大约是 $15 \text{ } \mu\text{m}/\text{d}$ 。膜厚度随时间的变化如图 4 所

示^[7],可知对于多孔基体来说,环十二烷在这 2 种溶剂中所成膜的挥发趋势是一致的,都是准线性挥发。笔者在实验室所做的挥发动力学结果显示:在无孔基体上(例如玻璃板),环十二烷是线性挥发;而在多孔基体上(例如模拟陶胎)是一阶指数衰减模型。

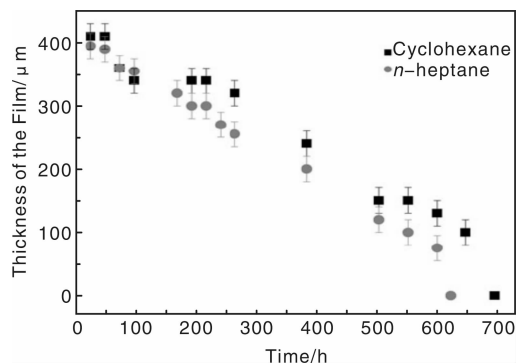


图 4 环十二烷在环己烷和正庚烷饱和溶液所成膜的挥发速度

Fig. 4 Sublimation of CDD film with each employed solvent as a function of coating thickness against time

3.3 残留

Stein R 等对环十二烷挥发后是否有残留,分别在玻璃板,砂岩和石灰石上进行了实验。待实验样块恒重后,用二氯甲烷浸泡样块,浸出液进行 GC-MS 检测。结果发现:给予足够时间后,GC-MS 谱图中并没有发现环十二烷的峰。Kuvvetli F 等使用激光拉曼光谱在油画和帆布画上面也发现了同样的结果^[13]。然而也有一些文献报道,发现有残留存在,但这些残留最终被证实不是环十二烷,而是杂质或者环十二烷的衍生物如:环十二烯,环十二醇等。

为了验证环十二烷挥发后可能的残留是否会影响有机质文物 14C 测年的变化, Christie M Pohl 等人采取加速器质谱法(AMS)对已知年代的葫芦皮样品(未经和经过环十二烷处理)进行放射性碳测年^[14]。结果发现:环十二烷或者不含有影响 14C 测年的残留物,或者残留物在放射性碳测试的化学清洗预处理的过程中被去除了。经过预处理的样品无论处于挥发的哪一阶段都不会改变 14C 的测年结果。但是也发现对于基体不均匀并且多孔的文物,有可能会在孔隙中残留大量环十二烷,在预处理中不易清除完全,所以选择高纯度的环十二烷是避免残留的有效方法。

4 在文物保护中的应用

早期关于环十二烷在文物保护上的应用工作都是在德国开展的,相关报道都是用德文发表的。直到 1999 年, Brückle l 首次使用英文介绍了使用环十二烷作为对

水敏感的文物的临时定型剂^[15]，由此环十二烷引起了欧洲和美国文物工作者广泛的兴趣。在随后的 10 年间，涌现出了大量成功使用环十二烷进行文物保护的案例报道^[16-17]。环十二烷常见的应用，包括作为脆弱文物的临时固型材料、防水屏障涂层、塑模辅助剂、化石转移时的定型材料等等。关于环十二烷的绝大多数文献是应用报道，此处根据环十二烷的不同功能把一些典型的成功应用案例综述如下。

4.1 临时性固型材料

环十二烷最早被发现可以应用在文物保护中，就是因为它是一种临时性的加固材料，能够将脆弱或者已经破碎的文物加固成整体，既能保存原出土文物的相对位置信息，又能避免在搬迁或者转移时震动对文物造成损害。更方便的是，环十二烷只能够在一定时间内对脆弱文物进行加固和封护，但这段时间又足够文物保护工作者将文物进行安全转移，待文物存放在适宜的保存环境中后，又可以根据需要很方便的去环十二烷，完全不影响后续永久性加固措施的实施。在使用环十二烷进行临时加固时，为了使其很好地和文物基体结合，常常使用日本纸、棉纱布、或者纤维素纸浆等支撑层先将文物包覆，再喷涂环十二烷。但是由于文物的埋藏环境千差万别，出土时的状态更是各不相同，因此在使用环十二烷时并没有固定的工艺可以保证万无一失，还是需要对每个个案都进行仔细的综合考虑，采用最佳的工艺路线为宜。

2011 年西安文物保护修复中心的马琳燕等人报道在对陕西马头山道教真身泥塑造像进行搬迁时，对造像的关键部位和破损严重的部位采用了环十二烷贴布加固工艺进行临时加固定型处理，成为成功搬迁的关键^[18]。

2002 年，国内夏寅等人在对秦始皇帝陵出土的石铠甲进行提取时，发现由于石铠甲坑曾经遭受火烧并长期处于潮湿状态的埋藏环境，大量石质甲片出土时已经破损、变形、裂隙或者层解，根据文物修复中尽量保持原有形态和材质的原则，夏寅等人采用日本纸搭桥，热喷涂熔融的环十二烷对石铠甲进行临时固型、提取，安全转移至实验室后进行清理和相关的修复。这样不仅完整地保护了石铠甲还保存了原有石质甲片之间的位置信息^[19]。修复后的石铠甲如图 5 所示^[20]。2006 年，加利福尼亚大学的 Liang J F 也使用环十二烷对在中国陕西出土的西周时期木质彩绘文物的漆片进行了提取^[21]。在前期的试验中，作者模拟了文物出土时的潮湿环境，先对模拟的彩绘漆片进行提取，分别使用有机溶剂溶解法和熔融法 2 种工艺施加环十二烷，选择日本纸和纱布作为支撑层，分别在干燥和潮湿状态下进行试验。结果发现，有机溶剂会溶解漆片样品；熔融法对样品没有损害；无论在干燥和潮湿环境下日本纸都不能达到粘结固型的作用；而纱布在潮湿状态可以很好达到提取的目的。因此，在提取潮湿环境中的漆片时，推荐使用熔融法施加环十二烷，使用纱布作为支撑层（表 2）^[21]。



图 5 修复后的石铠甲

Fig. 5 The stone armour after restoration

表 2 Liang J F 的实验结论

Table 2 Effectiveness of treatment of Liang's experiments

Molten CDD (Lab environment: RH40.5%, T22 °C)				
Carrier	Wet	Dry	Effectiveness of lifting	Recommendation Use
Loose woven	✓		Good; No cracking and surface alteration	✓
Cotton cloth		✓	Fair; Small shrinkage occurred	
Japanese tissue	✓		Fair; No cohesion between JT and CDD	
		✓	Fair; Separation between JT and CDD occurred during lifting	

4.2 防水屏障层

由于环十二烷是完全非极性化合物，由其形成的涂层具有较强的疏水性，因此，环十二烷还可以用作对水敏感文物的临时性封护材料，以防止在随后的水性物质处理时对文物造成损害。目前有大量的文献报道是关于环十二烷在这方面的应用，主要的被保护的對象是：壁画，纸质文物和丝织品。根据对象的不同需求，环十二

烷可以以熔融或者溶解在有机溶剂中等方式施工。Hangleiter H M 最早报道了使用环十二烷对古代壁画进行清洗。在之后的施工中他发现即使环十二烷能够形成厚厚的一层膜，覆盖在壁画上，也不能达到彻底的疏水，因此他建议在环十二烷中加入少量的能够防水渗透的材料达到更好的疏水作用，例如加入 0.5% 浓度的 Tylose 30000（一种羟乙基纤维素）^[22]。环十二烷在保护纸质文

物和丝织品时,主要是用作文物上易溶于水的染料或墨迹的临时固定剂^[23-24]。同时,环十二烷还可以保护丝织品上容易损坏的部分,如刺绣、金属线、玻璃珠等。

Muros V 和 Hirx J 报道了在对洛杉矶国家艺术博物馆收藏的公元前 333 年的古埃及陶片(Ostrakon,一种刻写文字用的专用陶片)进行脱盐时,尝试使用先将环十二烷覆盖在古陶片上有文字(对水敏感)的地方,再进行敷浆除盐的方法。在模拟样品上的实验结果显示环十

二烷很好地保存了墨水的颜色(图 6)。最终熔融的环十二烷被用来保护古陶片上的墨迹,将整片古陶片敷浆以后放置在聚乙烯袋子里面,阻止环十二烷的挥发。通过定期测试敷浆浸出液的电导率来监测整片古陶片的脱盐状态,2 个月后可溶盐的离子浓度下降到可以接受的范围,认为脱盐完全。再将古陶片阴干,4~5 周后已经没有肉眼可见的环十二烷,露出来的文字色泽鲜艳,完好如初。

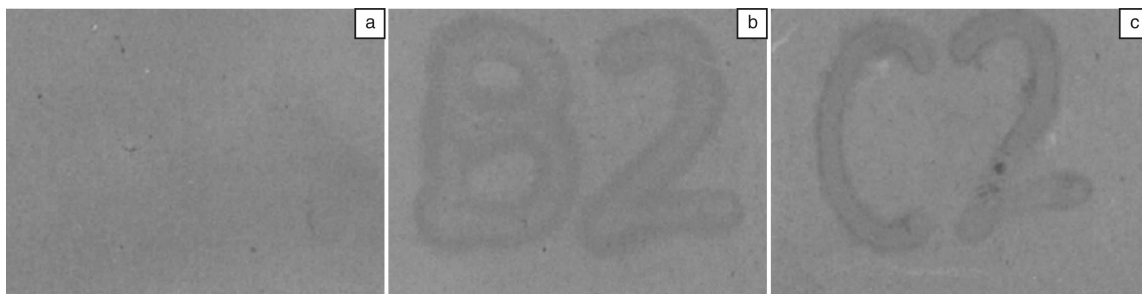


图 6 模拟陶胎墨水标记后,进行敷浆脱盐的结果:(a)不涂环十二烷所得涂层,(b)环十二烷的石油醚溶液所得涂层,(c)熔融的环十二烷所得涂层

Fig. 6 Terracotta samples marked with ink no. 1 (nylon fiber point pen) after poulticing: (a) uncoated, (b) cyclododecane in petroleum ether, and (c) cyclododecane as a melt

4.3 塑模辅助材料

由于不需要后续处理就可以挥发去除,成膜的厚度人为可控,因此环十二烷被认为是一种非常理想的塑模辅助材料。尤其在化石的发掘现场曾被大规模地使用。2004 年, Brown G 在对位于内布拉斯加州的火山灰化石床国家历史公园的一处保存完整的犀牛和马的骨骼化石进行原位保护时,使用环十二烷的石脑油溶液对多孔化石基体进行前期封护,避免了塑模用的硅树脂对多孔的骨骼化石的污染(图 7)^[25]。2002 年,美国 Getty J Paul 博物馆的文物保护工作者在对一座罗马时代的半身拳击手的大理石雕像进行研究时,发现在这座未完成的作品上面留下的雕刻工具的痕迹具有极高的历史价值,但是



图 7 使用环十二烷的石脑油溶液封护多孔的化石基体

Fig. 7 Applying a solution of cyclododecane in naphtha to seal porous matrix areas

由于原雕像使用的大理石基体表面杂色斑驳,导致这些刀痕很难被展示出来,为了更好地展示这一文物信息,保护人员决定制作一座完全一致的复制品。经过重重筛选和反复实验,最终 90% 浓度的环十二烷在石脑油中的溶液,混合一种橡胶乳液被选用,成功地塑模了原雕像,并且最大程度地保留了原雕像的细节信息^[26]。

4.4 化石转移材料

脊椎动物化石构成复杂,有些部位非常脆弱,在进入实验室研究前,完整的转移化石遗迹是相当重要的工作。考古工作者曾经使用过加固剂加固,放在储存箱里面,或者使用泡沫材料填充箱子等方法来转移化石遗迹,但是如果在转移过程中遇到震动或者不合适的填充,都会对化石造成新的损害,并且前期使用的加固剂会对后续的分析尤其是年代分析上造成影响。

2010 年, Brown M 等人报道了成功使用环十二烷固定了两处关节清晰的蜥蜴的骨骼化石,并从芝加哥安全转移到了纽约。他们先用熔融的环十二烷刷涂在化石表面,形成 1~2 mm 厚的壳,再用 Carbowax(PEG 40000)在表面形成 2 mm 厚的不透气的覆盖层。转移后的化石见图 8^[27]。

5 安全问题

环十二烷的毒性问题很少在文物保护工作者的报道中提及,有些文献会推荐在实际使用时,采取一些安全

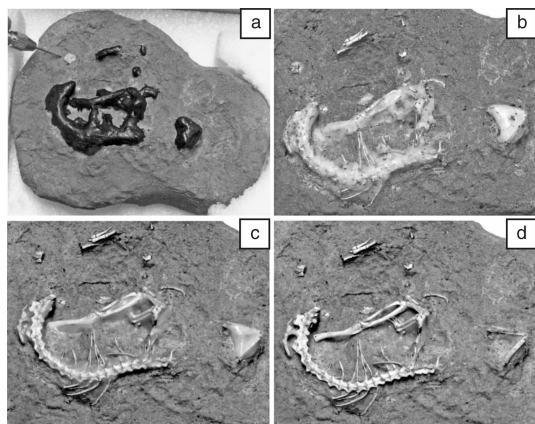


图 8 转移后的蜥蜴骨骼化石：(a) PEG4000 涂层，(b) 暴露 5 d 后环十二烷开始挥发，(c) 暴露 7 d 后，附加 1 h 的加热，(d) 25 d 后，环十二烷基本挥发完全

Fig. 8 Fossil lizards after transport: (a) elements coated in pigmented Carbowax, (b) 5 d after cyclododecane was exposed and sublimation began, (c) 7 d after exposure, plus 1 h under heat, and (d) after 25 d sublimation is nearly completely volatilized

措施，比如在通风橱中操作，佩戴护目镜和手套等，但是正如我们上文所提到的，有时候环十二烷是被大量大规模地使用的，可是关于它对人类和环境的影响却没有很深入的讨论。最早关于环十二烷是无毒或者低毒的报道来自 Hangleiter H M，据称他的数据是来自环十二烷的供应商 Kremer 公司的化学品安全说明书 (MSDS)。这些文献又被后来的作者引用、转载，导致最后这些信息被以讹传讹，真正的原始出处反而变得含糊不清。尽管如此，所有这些引用的出处最终都指向了最早的 2~3 处来源^[28]。笔者曾经调研过在文物保护行业以外，人们对环十二烷毒性的相关研究，也没有找到来源权威可靠的相关资料。这一切好像都在支持环十二烷是无毒的，可以放心使用。但是近年来，有一些保护工作者开始关心这个问题，并且表达了他们对环十二烷潜在毒性的担忧。但是这种担忧只是出现在一些非正式的出版物或者私人交流中，而在正式的学术文献中并不曾发表过。

毋庸置疑的是，目前我们对环十二烷安全性的了解还是严重缺乏，在我们可以放心大胆地使用它之前，还要进行更深一步的研究。虽然关于环十二烷的毒性信息是如此的模糊不清，人们在使用它的时候，还是需要采取必要的措施，应该尽量减少与人体的接触，降低吸入量。人们最主要的担忧是环十二烷对人体的影响和对环境的影响，现在分别探讨如下。

5.1 对人体的影响

在化工行业，环十二烷作为有机合成的中间体，是

在密闭的容器里面进行反应，并不会接触到人体，这和环十二烷在文物保护中使用时大量的直接接触人体的方式完全不同，因此对于环十二烷在化工行业上使用时所做的防护措施，对文物保护工作者来说并不适用。文物保护工作者在使用环十二烷时候主要存在 3 方面的危险。首先，是在熔融环十二烷时可能会发生燃烧，然而关于它的燃点各个供应商的数据都不一致。其次，是溶解环十二烷时所使用的有机溶剂带来的危害。最后，使用者吸入的环十二烷对人体的危害。可惜，这方面基本上没有可以参考的信息。

造成这种局面的可能的原因是，负责环十二烷职业卫生测试的相关组织还没有意识到环十二烷正在文物保护工作者中间大量使用。例如美国国家职业安全卫生研究所 (United States National Institute for Occupational Safety and Health) 在 1981~1983 年对环十二烷进行国家职业暴露调查 (National Occupational Exposure Survey) 中发现，当时全美只有 28 个人会在工作时暴露在有环十二烷的环境中。然而，随着环十二烷在文物保护工作者中的流行，如今这一数字要高得多。

环十二烷有可能是潜在的 PBT 物质 (Persistent, Bioaccumulative, Toxic, 简称 PBT)，这类物质会在环境中的某些地方产生富集，但是在长时间内这种富集的影响是不可预知的，并且很难逆转。这种物质具有持久性和很高的生物富集浓度，在长期作用下，可能会对人體或者野生动物造成不可预知的危害，而这些危害与在实验室的毒性试验测试关系不大^[29]。如果确认环十二烷确实属于 PBT 物质，那么对大量使用环十二烷的文物保护工作者来说，这将是个体非常严峻的问题。虽然现在还不能明确地确定它对人体有害，但是长期接触造成的富集会带来什么影响却是短期实验很难推测的。总之，环十二烷在文物保护行业实际使用时的安全性问题基本上是完全未知的。

5.2 对环境的影响

环十二烷会在水生生物体内富集，造成持久性的危害^[30]。因此在处理环十二烷的时候，需要采取必要的措施来避免它污染地下水^[31]。2011 年，环十二烷被东北大西洋海洋环境保护委员会 (OSPAR) 认为是 PBT 物质，被列入优先措施化学品名单^[32]。但同时又说明：环十二烷的生产和使用过程都是在密闭的环境中，只要注意避免这种物质发生泄漏，就不会进入海洋环境。这种认知又把环十二烷在文物保护中的使用情况排除在外了。

在实际的使用中环十二烷可以被归入易挥发有机物 (VOC)，此类物质会对臭氧层造成影响，从而危害人类

健康^[33]。VOC 物质的排放量, 目前在世界上很多地方是有明确的立法限定的, 但是对于考古现场大规模使用环十二烷已经远远超出了限定值。随着越来越多环保因素的考虑, 文物保护工作者在进行大规模使用环十二烷的时候, 最好咨询当地的环保局, 尽量和当地法定限量同步。

6 结 语

环十二烷是目前国际上较为流行的文物保护材料。它在不同文物对象上的成功应用引起了越来越多的文物保护工作者的关注。但是环十二烷的使用安全问题是必须面对的, 目前还没有可靠和权威的数据来源证明这种物质是对人体无害的。文物保护工作者在使用环十二烷时需要平衡它的优点和其潜在的健康风险。因此, 鉴于环十二烷如此盛行的现状, 笔者强烈建议在大规模使用环十二烷的时候需要慎重。遗憾的是, 相比环十二烷璀璨夺目的光环, 其他的几种和环十二烷具有相似性能的材料却一直无人问津, 像薄荷醇、蒎烯、三环萜等, 在室温下都具有挥发性, 也具备临时加固剂的性能, 并且毒性毒理信息齐全。笔者呼吁更多的关注需要给予这些有可能代替环十二烷的材料。笔者实验室就对薄荷醇作为文物保护临时性加固剂进行了相关的研究, 并在秦始皇兵马俑 1 号坑的发掘现场试用, 取得了初步的成功。

参考文献 References

- [1] Wikipedia. *Cyclododecane* [EB/OL]. (2012-4-17) [2012-5-16]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclododecane>.
- [2] Hangleiter H M, Jäfers E, Jäfers E. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung [J]. *Flüchtige Bindemittel*, 1995, 9: 385-392.
- [3] TCI. *Cyclododecane MSDS* [EB/OL]. (2011-10-5) [2012-5-2]. <http://www.tcichemicals.com/eshop/zh/cn/commodity/C0554/>.
- [4] Hangleiter H M. *Cyclododecane* [EB/OL]. (2008-12-13) [2012-5-2]. http://www.cyclododecane.net/html_e/index_.htm.
- [5] Stein R, Kimmel J, Marincola M, et al. Observations on Cyclododecane as a Temporary Consolidant for Stone [J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2000, 39(3): 355-369.
- [6] Muros V, Hirx J. The Use of Cyclododecane as a Temporary Barrier for Water-Sensitive Ink on Archaeological Ceramics during Desalination [J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2004, 43(1): 75-89.
- [7] Anselmi C, Presciutti F, Doherty B, et al. The Study of Cyclododecane as a Temporary Coating for Marble by NMR Profilometry and FTIR Reflectance Spectroscopies [J]. *Appl Phys A*, 2011, 104: 401-406.
- [8] Hangleiter H M. *Cyclododecane (CCD) Material Information* [EB/OL]. (2000-11-3) [2012-4-18]. <http://www.hangleiter.com>.
- [9] Riedl N, Hilbert G. Cyclododekan im Putzgefüge [J]. *Restauro*, 1998, 104: 494-503.
- [10] Jaegers E. *Cyclododecane* [EB/OL]. (1999-2-14) [2012-5-3]. <http://cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/1999/0218.html>
- [11] Hiby G. *Das Flüchtige Bindemittel Cyclododecan* [J]. *Restauro*, 1997, 103: 96-103.
- [12] Hangleiter H M. *Temporary Protection of Sensitive Surfaces; about the Use of Volatile Binding Agents* [C]. Berlin: DRV-Conference, 2000.
- [13] Kuvvetli F, Alling A, Kendix E, et al. Observation of Cyclododecane on a Canvas Painting as a Temporary Consolidant [J]. *Meddelelserom Konservering*, 2007, 1: 28-32.
- [14] Christie M Pohl, Greg H, Robert J S, et al. The Effect of Cyclododecane on Carbon-14 Dating of Archaeological Materials [J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2009, 48: 223-233.
- [15] Brückle I, Thornton J, Nichols K, et al. Cyclododecane: Technical Note on Some Uses in Paper and Objects Conservation [J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1999, 38(2): 162-175.
- [16] Cleere D C. Cyclododecane Reinvestigated: an Experimental Study on Using Cyclododecane to Secure Unstable Ceramic Surfaces Prior to Transportation [J]. *Conservation News*, 2005, 94: 26-28.
- [17] Arenstein R P, Davidson A, Kronthal L. *An Investigation of Cyclododecane for Molding Fossil Specimens* [R]. Northbrook Illinois: US Society of Vertebrate Palaeontology Publisher, 2004.
- [18] Ma Linyang (马琳燕), Zhou Weiqiang (周伟强), Qi Yang (齐 杨). 陕北马头山道教真身(肉身)泥塑像搬迁及保护研究 [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology* (文物保护与考古科技), 2011, 23(1): 47-51.
- [19] Xia Yin (夏 寅), Maja W, Zhang Zhijun (张志军), et al. 环十二烷法提取修复石铠甲 [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology* (文物保护与考古科技), 2005, 17(2): 31-35.
- [20] Saltzmann L, Hangleiter H M. *Cyclododecane- New Ideas for Application* [EB/OL]. (2005-1-1) [2012-4-25]. http://www.cyclododecane.net/html_e/index_.htm?cyclododecan.htm.
- [21] Liang J F. *The Application of Cyclododecane for Lifting Fragile Lacquer Fragments from Burial Environments* [R]. Los Angeles: US the Getty Conservation Institute, 2009.
- [22] Hangleiter H M. Temporary Protection of Sensitive Surface with Volatile Binding Agents: about the Use of Cyclododecane [J]. *Mosaics and Rock Art Newsletter*, 2001, 2: 35-39.
- [23] Berthet M, Fraile-Ugalde E. Cyclododecane as Temporary Fixative in Paper Conservation [J]. *Paper Conservation News*,

- 2004, 111: 13.
- [24] Bruselius S A, Nielsen I. The Use of Cyclododecane for the Fixation of Bleeding Dyes on Paper and Textiles: a Critical Evaluation of Application Methods[J]. *Dyes in History and Archaeology*, 2003, 19: 149 – 154.
- [25] Brown G. *Molding and Casting of In-Situ Articulated Skeletons in Soft Matrix: A Case Study from the Ashfall Fossil Beds Nebraska*[R]. Lincoln, Nebraska: US University of Nebraska State Museum, 2005.
- [26] Maish J P, Risser E. A Case Study in the Use of Cyclododecane and Latex Rubber in the Molding of Marble[J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2002, 41 (2): 127 – 137.
- [27] Brown M, Davidson A. The Use of Cyclododecane to Protect Delicate Fossils during Transportation[J]. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 2010, 30(1): 300 – 303.
- [28] Rowe S, Rozeik C. The Uses of Cyclododecane in Conservation [J]. *Review in Conservation*, 2008, 9: 17 – 31.
- [29] ESIS. *PBT Information System*[EB/OL]. (2002 – 4 – 14) [2012 – 4 – 11]. <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?>
- PGM = pbt.
- [30] European Chemicals Bureau. *TC NES Subgroup on Identification of PBT and VPVB Substances: Results of the Evaluation of the PBT/VPVB Properties of Cyclododecane*[EB/OL]. (2007 – 01 – 02) [2012 – 5 – 17]. http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/PBT-evaluation/PBT_sum040_CAS_294-62-2.pdf.
- [31] Vernez D, Wognin B, Tomicic C, et al. Cyclododecane Exposure in the Field of Conservation and Restoration of Art Objects [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 2011, 84 (4): 371 – 374.
- [32] OSPAR Commission for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. *OSPAR List of Chemicals for Priority Action*[EB/OL]. [2012 – 5 – 10]. http://www.ospar.org/documents/dbase/decrecs/agreements/04-12e_list%20of%20chemicals%20for%20priority%20action.doc.
- [33] Environment Canada. *Federal Agenda on the Reduction of Emissions of Volatile Organic Compounds from Consumer and Commercial Products*[EB/OL]. (2004 – 3 – 10) [2012 – 4 – 22]. http://www.ec.gc.ca/cov-voc/7B9B7073-0510-47B6-9D66-09B24F6D8A71/voc_noi_e.pdf.

美研制出可反复愈合的触敏塑料“皮肤”

美国斯坦福大学的一个科研团队研制出首个具有敏锐触感且在室温下能迅速、反复愈合的人工合成材料。此进展或将导致更智能假肢或更有弹性的可自我修复个人电子产品的出现。该研究成果发表在 11 月 11 日《自然·纳米技术》杂志上。

研究人员一直在竭力模仿人类皮肤的卓越性能，如皮肤的触感(发送给大脑的关于压力和温度的精确信息)以及高效的自愈能力。斯坦福大学化学工程系鲍哲南教授及其团队成功地将上述两项性能集成在单个合成材料中。

在过去的 10 年中，人造皮肤研究取得了重大进展，但即使是最有效的自我修复材料仍具有重大缺陷。有些因必须暴露在高温条件下而无法实用，有些虽在室温下可以愈合，但修复创口会改变其机械或化学结构，所以其只能使用一次。最重要的是，还没有出现一种自愈合材料具有良好的导电性。

鲍哲南团队经由两种成分的混合成功地达到了两全其美的效果——塑料聚合物的自我修复能力和金属的导电性。他们使用的塑料包含有氢键连接的长链分子，这些分子很容易打散，当其重新连接时，氢键就能自我重组和恢复材料的结构。

鲍哲南表示，该材料对下压和屈曲都非常敏感，因此未来的假肢在关节处将有更好的弯曲度。覆有该种材料的电气设备和电线也可自我修复，使电力维护变得不再困难和昂贵，尤其是在难以到达的地方，如建筑物墙壁或是车辆内。研究团队的下一个目标是使材料更透明和更具弹性，以适于电子设备或显示屏的包装和覆盖。

(来源：科技日报)



专栏特约编辑罗宏杰

罗宏杰：男，1956 年生，工学博士，教授，博导；“973”项目首席科学家，国家杰出青年基金，国务院政府特殊津贴，中国科学院“百人计划”获得者；国务院学位委员会第六届学科评议组成员，现任上海大学校长，兼任中国硅酸盐学会副理事长（第七届、第八届）、中国材料研究学会副理事长（第五届、第六届），曾任中科院上海硅酸盐研究所所长及陕西科技大学校长；率先将多元统计分析与数据库技术引入文化遗产领域，开展了硅酸盐质文物形成的物理化学基础研究及科技保护工作；主持科技部 973 计划、国家自然科学基金杰出青年基金等项目多项；发表论文 100 余篇，申请及授权专利分别为 25 项和 6 项，出版专著 3 部。

李青会：男，1973 年生，工学博士，硕士；2007~2009 年在日



特约撰稿人李青会

本东京理科大学理工部从事博士后研究；现为上海光学精密机械研究所研究员；主要从事材料科学与工程领域特别是材料的表面/界面分析和无损分析技术研究；作为项目负责人和主要成员完成和参与了国家自然科学基金面上项目、“863”项目、“973”项目等多项；主要论著 2 部，发表论文 70 余篇，其中被 SCI、EI 收录论文 40 余篇。

容波：男，1973 年生，工学硕士，副研究员，陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地副主任，中国博物馆藏品保护专业委员会委员；主要论著 6 部；主持完成多项科研项目；曾获国家科技进步二等奖，陕西省科技进步一等奖，国家文物局科技创新二等奖，中国第十一届青年科技奖提名奖，陕西省文物工作者先进个人，十一五文物保护先进工作者。



特约撰稿人容波

和玲：女，1962 年生，博士，教授，博导；现任西安交通大学理学院化学学科副主任、大学化学部主任、文化遗产保护研究所所长；1988 年毕业于中国科技大学应用化学系，2003 年获西北工业大学化学工程系博士学位；主持 2 项国家自然科学基金、2 项科技部支撑计划子课题、8 项相关研究课题，作为主要科研人员参加了 2 项大型国际合作项目，主持 4 项教改项目；2008 年获西安交通大学教学成果二等奖；主要论著 4 部，发表论文 100 余篇，其中被 SCI、EI 等收录 40 余篇，发明专利 2 项。

张秉坚：男，1950 年生，理学博士，教授，博导；浙江大学物理化学研究所原所长，浙江大学文物保护与鉴定中心副主任，中国石材工业协会护理专业委员会专家组组长，砖石质文物保护国家文物局



特约撰稿人和玲

重点科研基地学术委员会成员；主要从事大遗址保护相关的保护材料、保护技术和保存学等方面的研究，以及与建筑石材有关的化学理论与应用研究，发表论文近百篇，其中数十篇被 SCI 收录，影响因子最高为 18.4；曾获国家自然科学基金四等奖等多项奖励；已开发应用的与建筑石材和文物保护有关的化学产品十几种，获国家发明专利 7 项。

吕功煊：男，1964 年生，研究员，博导；1985 年毕业于兰州大学化学系物理化学专业，1993 年获中科院研究生院博士学位，分别于 1991~1992 年在苏联西伯利亚催化研究所和 1996~1997 年在美国德克萨斯州立大学奥斯汀分校访问研究；1985 年进入中国科学院兰州化学物理研究所工作，现为精细石油化工中间体国家工程中心主任，羰基合成与选择氧化国家



特约撰稿人张秉坚



特约撰稿人吕功煊

重点实验室副主任；甘肃省科技领军人才，中国可再生能源学会光化学专业委员会理事等；长期从事光催化材料、环境催化、催化制氢和可再生能源转化方面的研究工作；曾先后主持包括“973”氢能和可再生能源项目、自然科学基金项目、中国科学院重大与重点项目和发改委重大项目多项；曾获国家科技进步二等奖（排名 5）、中国科学院自然科学二等奖（排名 2）等奖项；发表论文近 300 篇，其中 SCI 收录近 200 篇，获授权发明专利 4 项。