

纸质文物保护技术及环境控制对策

张 欢 梁 义

提要:从引起纸质文物发生病变的内外两个因素入手,综述纸质文物保护的两个途径。一是直接干预性的保护技术,包括脱酸、去金属离子、加固、防霉杀虫等方法;二是间接性的环境控制,包括温湿度、光照、空气、生物等因素的控制。

引言

作为纸的发明国,我国拥有大量的古籍、书画、档案等纸质文物,具有重要的历史、艺术和科学价值。然而,由于纸张本身的材料属性和环境因素的影响,历经沧桑的纸质文物普遍存在老化腐蚀的情况。纸质文物保护是当前文物保护领域面临重要的课题之一。

影响纸质文物保存的因素可分为内因和外因,内因是纸张及其附加材料本身;外因是纸质文物的保存环境。纸张的主要成分是纤维素,纤维素在水、酸、热、光、有害气体、金属离子、生物等因素长期作用下会发生化学或物理变化,使纸张老化腐蚀、强度下降,纸张的面貌也可能因此发生变化。其中,酸化和氧化作用对纸质文物的不利影响尤为显著。

了解纸质文物病害发生的原因和机理是一切保护对策的基础。从纸质文物保护的途径来看,一方面是直接干预,即保护修复处理。使用安全有效的保护材料和操作工艺,对文物本体进行保护处理,从而消除病害、稳定纸张结构;另一方面是间接控制,即保存环境控制。通过对保存环境的监控,减少引起纸质文物病变的外在因素。下面从这两方面分别论述。

1. 纸质文物保护技术

目前,纸质文物保护技术主要有脱酸、去金属离子、加固、防霉杀虫等方法。保护实践中,可根据具体的病害,采用其中一种或几种方法。

1.1 脱酸技术

大量的实验和反复研究证明:纸张含酸是影响纸张耐久性的主要因素之一。纸质文物可能受到来自多方面的酸性物质的威胁。第一,造纸时可能引入酸性物质;第二,绘画、书写的字迹材料可能含有

酸性物质;第三,附着纸张的微生物可能产生酸性物质;第四,接触保存环境中其他酸性物质。脱酸法正是通过降低酸度来抑制纸张的水解。目前,国内外常用的脱酸方法分为液相法和气相法,液相法又分为水性溶液法和非水性溶液。

常用的水性脱酸剂有氢氧化钙、碳酸氢钙和碳酸氢镁等碱性溶液。水性溶液脱酸法的优点是:第一,由于水溶液能渗透到纸张纤维内部,因而脱酸效果好;第二,脱酸处理后可保留碱性残留,起到抗酸缓冲的作用。其缺点是:第一,水本身就是酸性水解的反应物,会促进纸张纤维水解;第二,很多字迹材料和纸张老化产物是水溶性的,老化产物可能随着水蔓延到字迹以外,甚至穿过纸张,造成不利影响;第三,水性处理可能造成部分墨水字迹流淌扩散;第四,干燥时纸张易起皱;第五,不宜整书、大批处理,处理前后要拆散和重新装订,费工费时。

非水性脱酸剂有氢氧化钡-甲醇溶液、氧化镁(Bookkeeper法)、镁钛双金属醇盐(Battelle法)、含甲氧基甲基碳酸镁等有机碳酸镁盐的醇溶液(Wei T'O法)。非水性有机溶液脱酸能克服水溶液脱酸的部分缺点,脱酸后纸张干燥迅速,不易起皱。当然,非水性溶液法也存在一些缺点,比如有机溶剂易燃,有的毒性很强,且不适用于圆珠笔、复写纸等油性字迹。此外,一些研究显示使用镁化合物的非水溶液法会造成纸张发黄和部分墨水变色。

这里值得一提的是有些脱酸材料,即可以使用水性溶液也可以使用非水性溶液。丙酸钙是目前常用的一种纸张脱酸材料,其水溶液和乙醇溶液作为纸张脱酸剂,当然可以使用水/乙醇混合溶液作为

溶剂。实践中,可根据纸质文物及其附加材料的特性选择使用。

气相法则使用碱性气体除酸的方法。氨气-环氧乙烷法、吗啡啉法和二乙基锌法都属于此类方法。氨气-环氧乙烷法虽然能大批量处理,但没有碱性残留,且对纸张的颜色有影响;二乙基锌法基本解决了上述问题,但在空气中很不稳定,容易与水发生反应,有燃烧、爆炸的危险。

从目前研究来看,如何同时解决脱酸的效果和效率,是纸张脱酸技术中面临的难题。

1.2 氧化病害的处理技术

氧化是纸质文物保存中面临的另外一大威胁。研究表明,纸张中的某些金属离子与自由基是引起或者促进纸张氧化的重要因素,其造成的结果是纸张发黄、变脆。因此,有必要去除或者稳定这些有害物质。电解法、金属螯合剂、自由基清除剂、氧化抑制剂是目前处理纸质文物氧化病害的一些途径。

1.3 纸张加固技术

当纸张老化到一定程度发生碎裂时,需要通过加固把碎裂的纤维结合起来。加固方法可分为物理加固和化学加固。

1.3.1 物理加固

托裱法。对于霉烂、破损的书画档案等,常用此法。其优点是在背面糊纸托裱后,能增加纸张的强度,但仅适于加固断裂、残破的单面纸质文献,并且背衬纸对厚度和外观有一定影响。

丝网加固。在用蚕丝织成的网上喷以胶黏剂,在一定温度和压力下,使丝网和纸黏结在一起,起到支撑加固作用。丝网加固适于强度较差的脆弱糟朽纸质文献的整体性加固,具有适宜的加固强度,可以加固两面书写的纸张,具有可逆性,用乙醇润湿丝网即可取下,丝网质量轻、薄、手感好。

物理加固的最大不足是没有从根本上解决纸质文物的老化降解问题。

1.3.2 化学加固

派拉纶成膜加固。该方法是将粉末状的聚对二甲苯(Parylene)进行气化、热解、沉积,在纸表面聚合形成一层薄膜,把断开的纸纤维结合起来。实验证明,经派拉纶成膜加固后的纸张与未加固的纸张相比,大幅度提高纸张的强度和耐酸蚀能力,并可有

效地阻止水对纸张的渗透,使纸的抗湿性能得到改善。此技术所需原料和设备都比较昂贵。

伽玛辐射加固。该方法是让丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯在纸上凝结、扩散,24小时后用 λ 射线照射纸张,单体发生共聚,长链的高聚物沉积到纸张纤维,从而使纤维得到加固。由于实践操作性不好,限制了该方法的使用。

高分子树脂、有机低聚物加固法是近年来纸质文物进行加固和保护研究的热点之一,树脂渗入纸纤维内部或包覆在纤维表面,并将断裂的纤维通过树脂交联固化,增强纸张的机械性能,抑制或减缓了水的侵蚀,起到了对纸张的保护作用。

1.4 防霉杀虫

纸张的主要成分包括纸浆(如纤维素、半纤维素、木素等)、填料、胶料(松香、明矾、淀粉等)、色料四部分组成。从理论上讲,几乎所有能够分解利用纸张成分(主要是纸浆和胶料成分)的微生物在适当的条件下均可引起纸张的霉变,甚至产生虫害。常用的防霉杀虫方法有:

1.4.1 化学试剂防霉杀虫法

化学防霉、杀虫法即使用防霉、杀虫药剂直接除治微生物或害虫的方法。防霉剂是指能灭杀腐霉微生物的药剂。通过药剂的使用,能有效地控制腐霉微生物的生长、发育。杀虫剂是具有杀虫活性的化学物质,它可引起害虫生理机能的严重障碍以至死亡。常见的防霉剂有金属配合物、季铵盐类、酚类、胍类及天然药物防霉剂。常见的杀虫剂有砷素剂、氟素剂、环氧乙烷、溴化甲烷等。这一类防霉、杀虫剂通常对人体有害,因而开发一种天然、环保、对人体无害的化学防霉杀虫剂是当前一个重要的研究方向。

1.4.2 高温与低温防霉杀虫法

最适宜霉菌滋生和昆虫发育成长的温度为 $18\sim 28^{\circ}\text{C}$ 。当温度高于或低于此限度时,微生物、昆虫的发育将受到阻滞,延缓它的发育期以至死亡。常见的方法有微波冷冻法,高温蒸汽杀虫法等。此种方法防霉、杀虫见效快,但实践操作性不强,并且对纸张可能会产生不可预期的后果。

1.4.3 射线辐照杀虫法

射线是一种波长极短($1\text{\AA}$ 以下),能量较高(104 eV 以上)的电磁波。射线能摧毁有机体的细

胞,对各种微生物具有杀伤作用,同样可能对纸张纤维素产生破坏。

1.4.4 气调杀虫法

气调杀虫法又称缺氧杀虫,是抑制昆虫的正常活动,使之窒息死亡。采取适当的技术措施,调节空气中各种气体的正常比例,使氧减少,让二氧化碳或氮气增加。常用抽气充氮、燃烧循环缺氧、除氧剂缺氧。

2. 环境控制

环境对纸质文物的保存具有非常重要的影响。温湿度的变化会引起纸张纤维的湿胀、干缩而破坏纤维组织;高能量的紫外线会引起纤维的断裂,造成纸张发脆;外界空气中臭氧、硫化物、氮氧化物等会使纸张发生氧化、酸化,而发黄发脆;因环境而产生的微生物及蠹虫,会造成纤维被霉菌分解发生腐烂、破损等。下面就这几个问题提出环境控制的对策。

2.1 温湿度的控制

纸质文物在保存过程中对温湿度要求比较苛刻,不适宜的温湿度,就会使纸张发生膨胀或收缩,降低纸张的机械强度;高温、高湿会加速纸张老化,同时容易滋生各种有害生物。

要达到纸张保存的理想湿度范围,最好采用恒温恒湿自动控制系统。如果采用低成本的保存环境,一般要求藏室具有通风功能。另外,可以从小环境进行控制,一方面是提高纸质文物保存的小环境的密封性;另一方面是在小环境中放置调湿剂,以期有效的控制其湿度。

2.2 光照的控制

光照中的紫外光对纸质文物的损坏最为严重。一般藏室应设立在日光不能直射的房间,封闭不必要的窗户,安装暗色窗帘并最好在玻璃上涂刷紫外光吸收剂。室内照明应该尽量选择紫外线相对含量较低的光源,也可在光源和藏品之间加装了一层涂刷紫外光吸收剂的玻璃。

仅滤去紫外光不等于消除了光照的影响,过高的照度、长时间的曝光和较强的红外辐射也将导致纸张纤维素的破坏,颜料褪色。因此,合理控制照度是非常必要的。

2.3 空气质量的控制

空气中如果气态污染物的含量较高,最有效的方法就是采取气相过滤,利用一种或者几种干式化

学介质去除有害气体。干式过滤器有两种常用的介质:活性炭和活性氧化铝。两种介质对不同的污染物,通过吸附、吸收和化学反应完成净化。活性氧化铝介质,可用于对 H_2S 、 SO_2 、 NO 和甲醛等的净化,而活性氧化铝和活性炭介质,可有效去除空气中的 SO_2 、 NO_2 、 H_2S 和 O_3 等有害气体。也可以在藏室空调系统的通风管道安装空气净化系统,可使得展室空气得到有效净化。在放置干式空气净化介质时,可同时安装分子筛,减少颗粒物质的影响。也可以在小环境中放置活性炭或活性氧化铝及其他的活性催化剂,加强对小环境藏室的空气控制。

2.4 生物污染的控制

对生物污染的控制可通过对温湿度的控制来实现。较低的温度和湿度有利于防止生物危害的发生,但过低的湿度也不利于纸张的保存,因此,需要找到一个平衡点。此外,还应该定期对藏品进行检查,并注意保持藏品和保存环境的清洁。如果是小环境的藏柜中,还可以放置天然驱虫植物或吸附有防霉、杀虫剂缓释剂,达到防霉驱虫的作用。如果在展厅环境,最好在外门上安装屏风,减少参观者可能带来的外来生物污染源。

3. 结语

综上所述,纸质文物的保存面临多方面的威胁,保护工作者对此提出了不同的对策,但仍然面临着一系列的挑战。首先,任何直接干预的保护方法都存在一定风险。新的保护材料在没有经过长期自然老化验证的情况下,研究者必须通过人工老化技术来预测保护处理的长效性和安全性,但人工老化不可能绝对精确的模拟自然老化过程的复杂情况。其次,目前的保护处理技术,很难同时兼顾脱酸、去金属离子、加固和防霉杀虫的要求。因此,有人寄希望于环境控制的间接性方法,然而最佳的纸张保存环境参数仍在不断的研究修正中。目前的环境控制系统往往安装和维护经费昂贵,且能耗较高。因此,我们期待更加低碳高效、经济实用的环境控制技术。

参考文献:

1. 奚三彩. 现代科技在纸质文物保护中的应用[J]. 中国文化遗产, 2004 年第 3 期
2. 龚德才, 奚三彩, 唐静娟. 纸质文物 (下转 26 页)

建立,为漆木器保护人才在职培训创造了条件。漆木器保护人才的培训应是全方位的,主要体现在两个方面:一是培训内容应当涉及漆木器保护的所有方面,包括漆木器的脱水、加固定型、修复、漆木器展陈、库房技术管理等;二是培训不仅面向工作人员,还应包括领导干部,领导干部知晓了漆木器保护的意義、需求与相关知识后,漆木器保护工作更能系统地开展。

6.3 加强基础研究,优化现有技术

文物保护科学的基础研究是研发文物保护、修复应用技术的核心内容,只有妥善处理好基础研究和应用研究的关系,才能满足我国文物保护的迫切需要,解决我们面临的紧迫问题。

漆木器保护机理研究,尤其是漆膜、胎体降解机理研究薄弱,已成为制约漆木器保护水平的瓶颈,也是漆木器保护行业必须解决的难点问题。为更好地促进漆器保护、修复水平的提升,在制定保护修复方案时做到“有据可依、有的放矢”,使漆木器保护工作者能够在面对漆器的各种问题时有足够的理论依据。只有在探明漆木器受损机理、降解机理,了解到漆木器埋藏过程中和存储环境中的变化动因,研究出漆木器腐朽各项理化指标并进行准确的定性和定量研究,才能拥有科学的数据和结

果,才能为漆木器保护、修复以及复原提供科学依据。漆器保护工作者才能在此基础上,集成国内外现有的漆木器保护、修复技术,进而提升、优化漆器保护和修复水平,才能全面地提升漆木器保护应用技术研究,突破漆木器保护瓶颈,有效地解决漆木器保护、修复实际中的诸多难题。

参考文献:

①白卫斌、吴秀玲《氢氧化钠对生漆膜腐蚀行为的研究》中国生漆 2008(5)1-3。
②国家文物局《全国馆藏文物腐蚀损失调查》内部交流资料.2005。
③张立明、黄文川、何爱平、金普军《自然干燥法在保护西汉饱水漆耳杯中的应用》,《文物保护与考古科学》2005 年,17(4):44-47。
④罗曦芸《乙二醛用于加固饱水漆木器的研究》,《化学世界》2001(3)134-137。
⑤陈近良、崔战华《河南信阳长台关出土的饱水漆木器脱水定型研究报告》,《文物保护与考古科学》1994,6(2):1-6。
⑥日·迟田正昭、王峻译《文博》,1995,(3)91。
(作者:湖北省博物馆文物保护中心)

(上接 22 页)保护研究[J]. 东南文化, 1997 年第 4 期

3. 邢惠萍. 纸张保护的研究进展. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2004 年 S1 期
4. 上海图书馆上海科技情报研究所历史文献中心文献保护修复部. 文献脱酸方法刍议 [J]. 文物保护信息动态, 2008 年第 2 期
5. 张欢. 鞣酸铁墨水腐蚀及其保护方法研究综述[C]// (意) 米凯利, 詹长法主编. 文物保护与修复的问题, 第 4 卷. 北京: 文物出版社, 2009 年 7 月
6. 南京博物院. 脆弱纸张丝网加固技术[J]. 中国文化遗产, 2004 年第 3 期
7. 南京博物院. 派拉纶真空镀膜技术在古籍善本书保护中的应用研究.南京图书馆[J]. 中国文化遗产, 2004 年第 3 期
8. 张欣旻, 张斯英. 介绍一种纸张保护研究技术——伽玛辐射加固[J]. 档案学研究, 1996 年第 4 期
9. Diane Van Der Reyden. Recent Scientific Research in Paper Conservation. JAIC 1992, Volume 31,

Number 1, Article 14

10. 毛科人, 邱建辉, 龚德才. 低聚物对纸质文物加固保护适用性研究[J]. 文物世界, 2004 年第 2 期
11. 毛科人, 邱建辉, 徐方圆, 等. HDI 三聚体和偶联剂对纸质文物加固保护的研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2004 年第 36 卷第 5 期
12. 徐方圆, 邱建辉, 孙振乾等. 含氟聚合物加固保护纸质文物研究[J]. 文物保护与考古科学, 2004 年第 16 卷第 4 期
13. 徐方圆, 邱建辉, 孙振乾等. 含硅聚氨酯加固保护纸质文物的可行性[J]. 中国造纸, 2005 年第 24 卷第 4 期
14. 刘仲敏, 刘安邦, 张新武, 等. 档案、图书霉变机理及防止进展[J]. 创新科技, 2004 年第 7 期
15. 刘全校, 詹怀亮, 张长彪等. 影响碱性纸张老化的因素[J]. 纸和造纸, 2003 年第 1 期
16. 马翀, 郭莉珠. 档案特藏室环境探究 [J]. 中国档案, 2008 年第 1 期
(作者:广东省博物馆)