

文章编号:1005-1538(2010)02-0092-05

· 综述 ·

纸质文物变色原因及脱色方法研究进展

徐文娟, 诸品芳

(上海博物馆, 上海 200003)

摘要: 本文针对纸质文物的载体——纸张的变色进行探讨。从纸张的原料组成如纤维素、半纤维素、木质素、树脂等方面分析了造成纸质文物变色的原因。为了恢复纸张原有的颜色,就必须破坏发色基团,包括将发色基团的共轭双键打开;将发色基团和助色基团分开;改变助色基团的化学结构;通过氧化破坏双键或侧链,减少发色物质;改变发色基团结构。目前常用的脱色方法有氧化法、还原法和液体光漂等。本文概述了常用的脱色方法的机理及用于纸质文物脱色的优缺点。各种方法对纸张都有一定的破坏作用。因此在决定进行脱色之前要根据实际情况选择合适的方法。选择脱色方法的原则是有效性和尽量小的危害,脱色后要进行彻底洗涤。

关键词: 纸质文物;变色;脱色

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

0 引言

在博物馆纸质文物以及图书馆档案馆书籍纸张的保护和修复过程中,经常会遇到变色问题,如纸张老化造成的发黄变色,霉菌、尘埃、水渍等造成的色斑,绘画颜料的变色(如铅白颜料发黑)等,降低了文物的保存寿命和观赏性。本文主要针对纸质文物的载体——纸张的变色进行探讨。

为了恢复纸质品的明净神色,去除各种原因造成的色斑,最常用的比较缓和的方法是水洗,当水洗不能将这些污迹除去时,有时也会用到漂白方法。选择合适的脱色方法不仅可以改善纸质品的美观,还可以提高它的抗老化能力。

目前,在文物保护中应用的脱色方法大都从工业漂白方法改进而来的。由于文物的不可再生性,并且每件作品的特性各不相同,因此,在对纸质文物进行处理之前必须掌握纸张的变色原因以及不同脱色方法机理,从而慎重选用脱色方法。在选择一种脱色方法之前要考虑以下几点:①引起纸张颜色变化的原因;②脱色方法对发色系统的作用;③脱色方法对纸张机械、物理和化学性质的影响;④脱色后纸张的返色情况;⑤脱色方法对油墨、颜料等的影响。

1 变色原因

纸张老化过程中的变色与本身的原料组成密切相关。纸张的主要组分包括纤维素、半纤维素、木质素,另外有些原料本身存在树脂,在纸页抄造过程中还会带入一些金属离子,所有这些成分在纸张的老化过程中都可能会造成纸张发黄或形成黑色斑点等;有很多微生物也会使纤维生成难以除去的有色物质。

1.1 纤维素

纤维素是由 β -D-葡萄糖通过1,4-糖苷键连接而成的碳水化合物。葡萄糖基上有三个羟基。在老化过程中,由于氧和紫外线等的作用,C2、C3、C6上的羟基会被氧化成酮、醛或羧基。不同基团对纸张发色产生的影响不同^[1]:(1)脱水 β -D-葡萄糖基团很稳定,老化过程中不会对颜色有影响;(2)还原性的醛基和氧化后的羧基对颜色没有影响;(3)C2、C3上形成的酮基是造成颜色变化的主要原因;(4)当相对湿度比较低时,C2、C3上的醛基不造成颜色变化,相对湿度比较高时会引起纸张发黄;(5)C2、C3上的羧基对颜色影响不大;(6)如果C2、C3、C6上醛、酮、羧基同时存在,对颜色的影响比单个功

收稿日期:2009-06-18;修回日期:2009-09-28

基金项目:上海博物馆科研计划资助(2006002)

作者简介:徐文娟(1976—),女,馆员,硕士,联系地址:上海市延安西路1357号汇中商务楼一楼,邮编:200050, E-mail: xu200054@sinan.com.

能基团存在影响大。

1.2 半纤维素

半纤维素包括^[2]己糖和戊糖。半纤维素与纤维素相似,就其基本结构来说,在可见光区内没有吸收光谱。有研究发现^[3],纸张老化后的溶解性有色物质对纸张颜色的变化影响很大,而在这些溶解物中有23%为低聚糖,其主要来源为半纤维素。半纤维素对颜色的影响可以总结成以下几点:(1)半纤维素比纤维素更容易氧化水解,半纤维素含量高的纸张更容易发黄;(2)氧化半纤维素的主要发色基团是C2、C3上的醛基;(3)在组成半纤维素的单糖和多糖中,氧化的糖醛酸是造成发色的主要原因。

1.3 木质素

木质素是由苯丙烷单元通过碳-碳和醚键组成的化合物。木素分子对氧化很敏感,是纸张发色的主要来源。(1)苯环是木质素最基本的发色单元,对颜色影响比较大的是苯环上C3、C4、C5上的氢氧基和甲氧基,当处于邻对位时,就成为典型的助色基团,引起红移。(2)羰基和双键如果与苯环共轭存在,即在 α 位上,对颜色的影响很大。如果 α 羰基和氢氧基处于邻位就形成了发色基团。研究证明光引起的变色(300~400nm)主要是 α 羰基吸收光造成的,这些活性基团使氢氧基中的氢基分离,形成含苯氧基,从而形成发色基团。(3)醌型化合物是影响木素的另一种发色基团,包括醌、半醌、醌的甲基化物。

1.4 树脂

纸张颜色发黄与树脂含量成线性关系。纸张中的树脂一部分是浆料本身所具有的,另一部分是施胶过程中加入的,靠共轭双键连接起来的树脂酸对氧的作用很敏感。

1.5 金属及其络合物

虽然金属物在纸张上的含量甚微,但却对纸张的老化过程起着不可低估的作用,主要是:(1)催化纸张纤维素的氧化降解。微量的铁、铜、钴等金属离子在湿或光的条件下,会催化纸张的氧化,使纸张发黄。(2)金属的光敏作用。铜离子、二价三价铁离子、氧化锌等都是光敏剂,它们对光的吸收和传递导致了纤维素、半纤维素的光氧化降解,是图书档案纸张返黄的重要原因。

1.6 微生物

有许多微生物^[4](如细菌、霉菌等)会使纤维生成有色物质(黄绿、黄、红、黑等色斑),并且很难除去。这些有色物质不仅影响纸质品表面的美观,还会造成纸质品的进一步恶化。

(1)细菌 细菌的生长需要具有合适的RH(70~80%)、温度、营养条件和中到碱性的环境,因此在许多图书、档案中(pH4.0~6.0)生长环境受到控制。但也有一些细菌会与纤维发生作用,造成变色。

(2)霉菌 在弱酸性的环境下,由许多霉菌作用于纤维,产生色斑。色斑的产生不仅与霉菌的种类有关,还有其他的一些因素,如纸的种类和降解程度、环境条件(温湿度等)、霉菌作用时间、多种霉菌的共存性、微量金属的存在(铁、铜等)和纸的酸度等。

在纸质文物保护处理过程中,通常会遇到纸上存在类似锈斑的现象,被习惯称为狐斑(foxing)。关于狐斑的形成有几种不同的观点^[5,6],有的认为是金属离子造成的,有的认为是漂白后的残余氯化物造成的,还有的认为与微生物的活动有关。R. Buzio等通过衰减全反射傅立叶红外光谱(ATR-FTIR)和原子力显微镜(AFM)无损方法对狐斑表面进行了分析,认为狐斑会影响纸张纤维素纤维表面的形态,当狐斑处没有伴随发生明显化学变化时,纤维表面的不规则程度增加,而当狐斑处发生化学变化时,纤维表面的不规则程度减少。

2 破坏发色系统的方法

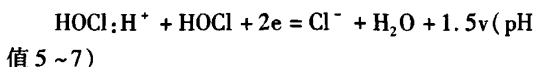
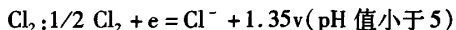
为了恢复纸张原有的颜色,就必须破坏发色基团,包括将发色基团的共轭双键打开;将发色基团和助色基团分开;改变助色基团的化学结构;通过氧化破坏双键或侧链,减少发色物质;改变发色基团结构。

依据以上原则,目前常用的方法有氧化法、还原法和液体光漂等。

2.1 氧化法

包括次氯酸盐、二氧化氯、氯胺T、高锰酸钾、过氧化氢等。

(1)次氯酸盐。常用的有次氯酸钠和次氯酸钙。经过次氯酸钠漂后的纸张白度高,但对纤维的降解作用大,在文物保护中基本上不用。书画清洗过程中常用的漂白粉,其主要成分即是次氯酸钙。次氯酸盐溶液的组成与氯水体系的pH值^[7]有关,不同组成的氧化电势不同:



HOCl的氧化电势最大,故其氧化能力最强。因此在pH值5~7范围内漂白,纤维受到的降解破坏

最为严重。由于在碱性条件下漂白对纤维的影响最小,所以推荐在文物保护中应用次氯酸盐在碱性条件下进行。次氯酸盐可以使木素中的醌型结构单元氧化,分子量变小,成为可溶物,同时其对纤维素也有氧化降解作用。

漂白后如果洗涤不彻底,残余氯会形成盐酸,造成纸质进一步恶化,所以漂后的后续处理非常重要。次氯酸盐漂白会使纸张的颜色稳定性降低^[8],被次氯酸盐处理过的纸张的返色程度与漂白时的 pH 值有关,由于羰基形成的原因,中性条件时返色最为明显。

(2) 氯胺 T^[8,9]。氯胺 T 用于漂白是因为其含有活性氯,其水溶液能生成具有氧化性的次氯酸,用于去除污斑。这种方法的优点是其对染料的影响比较小,由于氯胺 T 是缓和的氧化剂,氧化作用平缓,因而对纸张的损伤小。用其进行漂白最重要的是漂后的处理问题。Daniels^[10]认为仅仅洗涤是不够的,因为氯会与纸张中的铝等形成水不溶物,需要加入脱氯剂才能处理干净,通过应用脱氯剂不仅破坏氯与铝形成的不溶物,还可以还原纤维中的羰基,从而减少纤维返色。

(3) 二氧化氯。二氧化氯在文物保护中最早运用是 1952 年。由于其易爆炸、有毒,所以应用时要特别慎重。二氧化氯在酸性条件下应用,对木素反应选择性很强,能使木素醚键断裂,苯环打开,而对纤维素、半纤维素破坏小。Burgres 和 Voelker^[11]研究了用二氧化氯漂白对纸张物理化学性能的影响,结果发现,DP 没有降低,机械强度基本保持不变。漂后洗涤特别重要。

(4) 过氧化氢。 H_2O_2 的优点^[12,13]是对木素反应具有专一性,并且氧化电势比次氯酸钙低,因此在漂白中对纸张强度影响比较小;缺点是容易受金属离子(铁、锰、铜)和酶的影响,其氧化能力取决于 OH^- 的氧化能力。 H_2O_2 中通常加入硅酸钠和硫酸镁稳定剂,这些稳定剂可以和金属离子形成络合物,从而降低金属离子活性,另外,硅、镁形成的胶体溶液可以吸收更多的金属离子。漂白前用 $Ca(OH)_2$ 溶液先进行脱酸处理也有比较好的效果。碱性条件可以增加 OH^- 的浓度,更利于漂白的进行,因此漂白最佳的 pH 值在 9~10 之间。

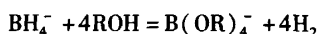
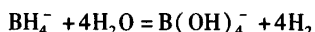
Burgres^[14]用凝胶色谱分别调查了新旧纸漂白后分子量分布变化情况,新纸没有变化,旧纸稍微有些降低。用碱性 H_2O_2 漂白纸张颜色比较稳定。但是如果没有稳定剂或合适的 pH 值,会形成醛基、二醛基、酮,从而导致返色。为了提高漂后的稳定性,

有的学者认为漂后再经过 $NaBH_4$ 还原阶段。

(5) 高锰酸钾。高锰酸钾的漂白分两个阶段,氧化阶段(在这个过程形成棕色的不溶物 MnO_2 ,聚集在纸纤维上)和还原阶段(将 MnO_2 还原成无色),常用的还原剂由草酸、连二亚硫酸钠、硫酸氢钾。高锰酸钾的氧化没有选择性,经其漂白氧化后的纸张物理化学性能都发生变化。Christa Hofmann^[8]通过比较各种漂白方法,从强度和 SEM 角度分析说明了这个问题,高锰酸钾漂白比含氯漂白和过氧化氢漂白对纤维的损害都大,并且生成棕色二氧化锰,所以漂白终点不容易控制,易造成过漂。

2.2 还原性方法

(1) 硼化物。硼化物在纸张保护中具有广泛的应用,硼氢化钠不仅具有漂白作用,并且是一种很好的脱氯剂^[15~17],还可以提高纤维的抗酸水解、光氧化能力,降低碱性降解和紫外线对纤维的影响。可以在水或醇中使用。



H^+ 的存在会对 BH_4^- 的分解起加剧作用,因此在漂白前最好先脱酸。通过还原纤维羰基、木素的 α 羰基、醌、甲基醌等发色基团达到脱色目的。用这种方法漂白对纸的机械强度不会造成影响,但由于反应过程中有氢气的生成,产生大量的气泡,可能对纸张造成破坏,特别是纸质脆弱的纸。Buegess 经过实验总结出 $NaBH_4$ 对颜色的影响,用高浓度的 $NaBH_4$ 漂白比用低浓度的纸张更易发黄;在所用硼氢化物中, $NaBH_4$ 稳定性最好;纸张的返黄程度与漂白时间有关,漂 5~8min 最易返黄,因此漂白时间通常 10min 以上。

另外,硼烷络合物在纸张还原方面的应用有一些研究^[18],结果表明硼烷络合物在提高纸张白度的同时,延长了纸质文物的寿命。

(2) 连二亚硫酸钠。连二亚硫酸钠通常作为工业漂白的一个阶段。增白效果^[8]是将有色醌型木素结构还原成无色的苯酚。主要反应是连二亚硫酸根($S_2O_4^{2-}$)氧化成亚硫酸盐(SO_4^{2-})或亚硫酸氢盐(HSO_3^-),释放出活性氢,然后氢与纸浆化合,从而脱色。铜、铁等金属元素的存在对漂白有负面影响。

2.3 液体光漂法^[19,20]

关于该方法研究的相关文献比较多,是将纸张浸入碱性溶液中接受一定波长的光照射进行漂白。脱色机理是将纸张暴露于 400~550nm(可见光中的蓝色区域)波长的光下,纸张的黄色、红色或棕色斑点吸收蓝光,发色基团处于激发态;碱性溶液中的水

提供氧化所需要的氧,碱性溶液可以溶解一些有色物质和氧化产物,中和酸性物质。光源可为自然光或人工光源,碱性溶液常用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。由于过滤掉小于 400nm 光,所以这种方法用于脱色对纸张的破坏比较小。Schueous 通过用破布浆实验研究说明,液体光漂可以有效的除去纸张上的斑点,其他特性的变化如强度、裂断长、stiffness 等与将纸张浸入弱碱性溶液处理差不多,pH 值影响不大,外观上达到美学要求。但是木质素含量高的纸张不适合应用这种方法,不然会造成纸张发黄。具体的漂白实践与纸张本身和反应温度等都有关系。

3 结 语

纸张老化变色与其本身的组成有关。 β -D-葡萄糖基上 C2、C3 的羰基是纤维素、半纤维素的主要发色基团;苯环的共轭双键、羰基和酞型化合物是造成木素和抽提物发色的基团;金属离子的存在会催化纸张纤维素的降解;在适宜的生长环境下,霉菌和细菌会形成有色物质,造成纸张各种斑点的形成,影响美观。

各种脱去发色基团的方法对纸张都有一定的破坏作用,因此在应用一种脱色方法之前要根据实际情况选择合适的方法,选择脱色方法的原则是有效性和尽量小的危害,最好针对需要局部进行脱色,漂后要进行彻底洗涤。

参考文献:

- [1] Rapson H W. Brightness reversion in bleached pulps [M] // Singh, RP, ed. The bleaching of pulp. Atlanta: Tappi Press, 1979: 357 - 351.
- [2] 南京林业大学主编. 木材化学 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1990: 59 - 63.
Nanjing Forestry University. Wood chemistry [M]. Beijing: Forestry Press of China. 1990: 59 - 63.
- [3] Michan D, Jiri Z. Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections [J]. Restaurator, 1993, 14 (2): 78 - 101.
- [4] Gallo F. Biological factors in deterioration of paper [M]. Rome: IC-CROM, 1985.
- [5] 陈元生, 解玉林. 书画上“狐斑”成因研究 [J]. 文物保护与考古科学. 2002, 14 (增刊): 63 - 76.
CHEN Yuan - sheng, XIE Yu - lin. The cause of foxing on the Chinese painting [J]. Sci Conserv Archaeo, 2002, 14 (Supple): 63 - 76.
- [6] R Buzio P, Calvini A, Ferroni U V. Surface analysis of paper documents damaged by foxing [J]. Appl Phys A, 2004, 79: 383 - 387.
- [7] 曹邦威译. 最新纸机抄造工艺 [M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2004.
CAO Bang - wei. The up - to - date paper machine making arts [M]. Beijing: China Light Industry Press. 2004.
- [8] Christa H, Dianne V R, Mary B. Comparison and evaluation of bleaching procedures [J]. Book and Paper Group Annual, 1991, 10. <http://aic.stanford.edu/ag/bpg/annual/v10/>.
- [9] Malešić J, Kojc M, Šelih V S. Assessment of the effect of various bleaching agents on papers with foxing stains [J]. Restaurator, 2008, 29 (3): 142 - 154.
- [10] Daniels V. The elimination of bleaching agents from paper [J]. Paper Conserv, 1976, 1: 9 - 11.
- [11] Burgess H D, Hanlan J F. Degradation of cellulose in conservation bleaching treatments [J]. Jo Int Insti conserva - Canadian group. 1979, 4: 15 - 22.
- [12] Nancy E A. A note on the use of magnesium bicarbonate in hydrogen peroxide solutions [J]. The Book and Paper Group Annual, 1983, (2): 1 - 2.
- [13] Dirda M P, Hill P L. Stain reduction discussion. The Book & Paper Group Annual 2001, 20: 51 - 53.
- [14] Burgess H D. The color reversion of paper after bleaching [C] // International conference on the conservation of library and archive materials and the graphic arts. London: Butterworths, 1987: 57 - 70.
- [15] Jan L, Tullio I. Use of chelating agent EDTA with sodium thiosulphate and sodium borohydride in bleaching treatment [J]. Restaurator, 1997, 18 (4): 191 - 200.
- [16] Debra D H. Collaboration Key to Removing Stain [N/OL]. CCI Newsletter, No. 29, June 2002. <http://www.cci-icc.gc.ca/publications/>.
- [17] Season T. The Science of Conservation: Surfactant Residue and Rinsing Procedures for Historic Textiles [N/OL]. CCI Newsletter, 2001, 27. <http://www.cci-icc.gc.ca/publications/>.
- [18] Bicchieri M, Brusa P. The bleaching of paper by reduction with the borane tert - butylamine complex [J]. Restaurator, 1997, 8 (1): 1 - 11.
- [19] Gowland J, McAusland J. Some notes on light - bleaching, humidification and steamers [J]. Paper Conserv News, 2003, 106: 4 - 5.
- [20] Schaeffer T T, Blyth H V. Aqueous light bleaching of rag paper: an effective tool for stain removal [J]. T Paper Conserv, 1997, 21: 1 - 14.

Progress of research on the mechanism of discoloration of paper relics and on methods of decoloration

XU Wen – juan, ZHU Pin – fang

(*Shanghai Museum, Shanghai 200003, China*)

Abstract: Paper discoloration, which is related to the aging of cellulose, dust, mold, watermarks, painting pigments, etc., affects the durability and appearance of paper relics and books in libraries. This paper discusses the causes of paper discoloration, based on the analysis of paper components, such as cellulose, hemicellulose, lignin and resin. To restore the original color of the paper, chromophoric groups must be destroyed either by opening conjugated double bonds, by separating chromophoric and auxochromic groups, by changing the chemical structures of chromophoric groups, or by oxidation of double bonds or side chains to decrease the amounts of chromophoric materials. Nowadays, the most widely used methods in the restoration workshops are oxidation bleaching, reducing bleaching and light aqueous bleaching. The decoloration mechanism of different methods and their effects on paper relics are reviewed. By comparison, it can be seen that all bleaching methods cause some damage to the paper. Their application on paper relics should be selected carefully according to different conditions. After bleaching, the paper should be washed thoroughly.

Key words: Paper relics; Discoloration; Decoloration

(责任编辑 谢 燕)