

# 纸质文物保护与修复初探

昆明市博物馆 陈 颢

作为纸的发明国度，我国藏有大量的纸质文物（如：古籍、档案、书画等），由于时序的单一性、不可逆性和环境的恶化，使得这些纸质文物发生了不同程度的病害，纸张酸化是病害之一，这些酸性物质主要是在造纸过程中和外界空气中酸性气体引起的。纸质文物属于有机文物，时光流逝，由于酸的作用和材质的变化等内在因素及外在因素（如：温度、湿度、光、虫蛀、霉变及机械的磨损等）而引起的损害现象，造成纸张变色、发脆，甚至一触即破而无法阅读。纸质文物一般存放在库房保管或置于陈列室供人参观浏览、纸质文物长期暴露在空气中，其寿命和实用价值与周围的环境紧密联系在一起，将纸质文物保存在合适的温度和湿度环境中是非常重要的，由于气候条件的不断变化，生态环境的不断破坏，使纸质文物的保存环境越来越差，对纸质文物的寿命有较大的影响，结合纸质文物本身的特性和引起纸质文物变质的因素探讨其保护及修复措施。旨在为研究纸质文物保护与修复方法寻找依据。

## 一、纸质文物受损原因分析

纸质文物相对其他文物来说，不管是在物理性质方面还是在化学性质方面都是脆弱的，还有就是外部条件的不稳定性，纸质文物很容易受到不同程度的损害。如果我们要切实做好纸质文物保护工作，首要任务是了解纸质文物受损的原因。

### 1. 文物本身因素

大多数馆藏纸质文物的材料为手工制作纸张（如宣纸等）、锦缎等。这些材料的制作工艺都是相对简单的，在保存过程中非常不稳定还略显脆弱，而且，一般情况下非常容易分解。虫害对纸质文物的破坏是最常见的，目前我国发现的危害纸张的害虫主要有：白蚁、烟草甲、短鼻木象、衣鱼、书蠹、谷粉虫、中华圆皮蠹、东方蜚蠊、蟑螂、竹蠹、药才甲等。部分害虫（如书蠹、衣鱼等）以纸质文物装裱材料中的动物蛋白、淀粉、胶质等为食源，有的害虫吃所有的材料，更糟糕的是这些害虫会定期在纸质文物上产卵，孵化的小虫又会咬烂纸张，并躲在其中，对纸质文物造成更大的危害，部分害虫（如蟑螂等）还会排泄出有色污物，从而玷污纸质文物。还有就是这些害虫的尸体会变成某些菌类的营养源，最终导致另一种对纸质文物极具破坏力的祸患——霉害。从化学成分方面来看，纸质文物的主要成分包括纤维素、半纤维素、木质素等，故纸质文物比较容易水解和氧化，导致文物变黄，甚至其硬度和耐折度都会明显降低。纸张在制作过程中通常加入一定量的碱、胶料、滑石粉、漂白粉等物质作为填料，加强纸张机械强度的同时也影响了文物本身的酸碱度<sup>[1]</sup>。

## 2. 外部因素，自然力的破坏

纸质文物的保存受温度的影响较大，一旦控制不好，纸质文物便会遭到损坏。温度与空气湿度紧密联系在一起，温度一旦升高，空气的湿度随之增加，纸质文物就容易受潮，发生退色、潮解等现象。特别值得注意的是在高温条件下，各种有害化学物质对纸张均会产生破坏作用，而且温度越高，化学反应就越快，对纸质文物的破坏性就越强，纸张老化得速度就会加快。还有就是空气湿度大，微生物就容易繁殖，造成纸质文物的腐烂。如果温度过低，空气的湿度会大量减少，在较干燥的环境中纸张纤维的抗张强度会大大减小。在太阳光照射下，会有一系列的化学反应发生，从而加快文物的分解。太阳光中的紫外线对纸质文物纤维结构影响比较大，它可使纸张中的纤维素分子断键，发生光氧化和光降解反应，强度自然下降，最终损坏纸质文物。除以上因素外，有害气体对文物的破坏也是不可忽视的。例如空气中的各种酸性气体（如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等），若接触到潮湿的纸张，便会在纸质文物上生成腐蚀性更强的无机酸（如  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等），造成纸张纤维水解、氧化，加速纸质文物的损坏，而大气中的氧化性气体（如  $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  等）会使纸质文物纸张纤维氧化，减弱纸张的机械强度，纸张的机械性能受到影响，最终导致纸张变脆甚至酥化成粉末。

空气中的粉尘对纸质文物也会有一定的损害。当粉尘落到纸质文物上时，部分附着在纸质文物上面，在整理、使用和翻阅纸质文物的过程中，便会引起对纸张的磨擦作用，使之起毛甚至穿洞，影响纸质文物的清晰度<sup>[2-3]</sup>。

## 二、纸质文物的保护研究

早在 20 世纪 30 年代，美国国家档案馆、美国巴罗公司、纸张化学研究所、安大略研究基金会等多家单位就开始对纸质文物进行加固保护与修复研究，经过多年的努力，于 1936 年安大略研究基金会的奥托·希尔霍尔茨首次在美国获得了纸质文物脱酸保护专利，随后美国的纸质文物保护专家巴罗于 1940 年发明了纸张脱酸的两步法，即  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  法。该法在此后的 10 年间得到比较广泛的应用，到 20 世纪 50 年代末期，美国专家 Gear 首次采用镁化合物  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  作为纸质文物的脱酸保护剂，20 世纪 60 年代中期，Roter 将镁化合物作为氧化木浆的稳定剂，随后的 8 年间 Giiber 对其稳定性进行了更深入更系统的研究，自 1970 年后就有很多纸质文物工作者开始对无水脱酸剂及气态脱酸剂进行了研究，20 世纪中后期美国国会图书馆等多家图书馆成功将二乙基锌  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  法和吗琳法应用于纸质文物的脱酸保护，并获得了专利，由于这些方法所需脱酸设备要求比较高所用试剂（易燃、易爆）存在安全隐患问题等，其应用范围自然很难得到推广，直到 1980 年至 1982 年间，经纸质文物保护工作人员芝加哥史密斯的反复探索研究，最后利用韦托法 [即  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  混合而成的脱酸剂] 来对纸质文物进行脱酸保护研究，取得较好的效果并得到了推广应用。20 世纪 80 年代至今，中国、德国、意大利、法国、日本等国家在纸质文物加固保护及脱酸保护方面的技术都取得了明显的进展<sup>[4-7]</sup>。

## 1. 纸质文物的加固保护

### (1) 改性石蜡对纸质文物的加固保护

鲁钢等人<sup>[8]</sup>采用质量分数为4%的马来酸酐改性石蜡的二甲苯溶液来处理纸样,并在110℃条件下干燥30分钟。研究表明纸张的抗张强度显著得到提高,可达到2440N/m,提高了35.6%,同时,经改性石蜡处理后的纸样耐酸碱性良好,耐折度和光泽度基本保持不变,纸张纤维间仍然保持松散的网孔结构,使得纸样外观、质感均无显著变化,符合文物保护中“修旧如旧”的原则。

### (2) 含氟聚合物对纸质文物的加固保护

徐方圆等人<sup>[9]</sup>采用FEVE树脂溶液和HDI三聚体对纸质文物进行加固保护研究,研究表明采用浓度为5%的FEVE和浓度为20%的三聚体HDI对纸质文物进行加固保护后,纸张的机械强度得到了显著提高,达到缓解、抑制酸和热对纸质文物侵蚀的目的,取得较好的效果。这就告诉我们采用FEVE树脂溶液和HDI三聚体组成的体系对纸质文物进行加固、保护研究是行之有效地。

### (3) 氰乙基壳聚糖对纸质文物的加固保护

卢珊等人<sup>[10]</sup>通过氰乙基化改性的壳聚糖胶液对纸样进行处理试验及其一系列性能测试研究,研究表明,在碱性条件下,经浓度为30%的氰乙基壳聚糖处理后的纸样抗张强度和耐折度得到显著提高。其中,纸张的抗张强度提高了67%,耐折度提高了5.5倍,同时,纸样经氰乙基化改性的壳聚糖胶液处理后,具有一定的耐老化性能,更重要的是氰乙基壳聚糖保护材料老化后降解产物为小分子糖类物质,对纸张纤维不会造成任何损害,具有可再保护性。经氰乙基化改性的壳聚糖胶液保护后的纸样外观基本保持不变,符合文物保护“修旧如旧”的要求。由于其对纸张纤维有较好的相容性、加固性、无损伤及可再保护性等优点,为天然高分子材料在文物保护中的应用开辟了广阔的前景。

### (4) 纸质文物多功能加固保护胶液

胶液加固保护法是纸质文物保护的有效方法之一。邱建辉等人<sup>[11]</sup>的研究表明加固保护胶液(即一种由改性氟树脂、改性壳聚糖、低聚体材料以及纳米材料等组成的多功能纸质文物加固保护胶液)能够在不影响纸质文物原貌、色泽、质感的情况下,从纤维增粗、断裂加固、粉化固结、防霉抗菌等多方面对纸质文物进行加固保护,经多功能加固保护液处理后的纸质文物物理性能得到了显著性的提高,同时,纸质文物的保存寿命也大大延长了。多功能加固保护胶液效果好、配制简单、操作方便、周期短、成本低、基本无毒。

## 2. 纸质文物的脱酸保护

### (1) 丙酸钙 - 水 - 乙醇三元混合溶液

丙酸钙为白色轻质鳞片状结晶颗粒或粉末，无臭或略带异味，在潮湿的空气中比较容易潮解，易溶于水，微溶于乙醇和乙醚等有机溶剂中，几乎不溶于丙酮和苯；在300℃-340℃温度下容易分解为碳酸钙，水溶液pH值为7—9之间，常用做食品防腐剂和饲料防霉剂。梁义等人<sup>[12]</sup>将丙酸钙-水-乙醇三元混合溶液用于脱酸取得较为理想的结果，自然干燥速度快，基本上能将纸张的pH值脱酸至中性，基本上不引起纸张发皱，无色差。在三元混合体系中，当丙酸钙为3g时，脱酸效果最理想的。

### (2) 水及碱性水溶液脱酸

纸张本身就有许多有害物质、杂质和一些像铜、铁这样能促进光氧化降解的物质，通过水的处理可以去除许多，使得纸张保持稳定。水可以冲稀和带走纸张中的酸，而酸则是纸张腐蚀的最主要因素，众多文物工作者的研究表明，当水中的钙或镁离子达到9PPM时对纸张就会有一定的稳定作用，只有水中的钙或镁离子达到14—20PPM时，才会对纸张起到脱酸保护的作用，当水中的钙或镁离子达到36—112PPM时，其不仅对纸张起到脱酸保护的作用，而且在纸张上还会留有碱液以抵御空气中酸气的侵蚀，这也就说明碱性水溶液对纸质文物进行脱酸保护是行之有效的方法<sup>[13]</sup>。

### (3) 无水脱酸剂

无水脱酸剂即以有机物质为溶剂的脱酸剂，该法的优点是使用范围广，溶剂可以是多种溶剂混溶而达到所要求的性质，也可在脱酸的同时加入一些有机加固剂，抗氧化剂和紫外光吸收剂等进行改进的方法，由于有机溶剂具有挥发性，这样一来干燥方面的费用可大大减少，同时也可缩短处理时间，但是该法对整本书进行喷涂脱酸时，所需的技术设备条件相对较高<sup>[14]</sup>。

### (4) 气态脱酸剂

早在20世纪30年代贝罗曾采用氨气来对纸质文物进行脱酸保护，因该法的脱酸效果不佳，不会有碱残留，还有就是氨气为窒息性气体，对人眼、肺均有强烈刺激性而被放弃，随后兰格维尔尝试一种挥发性气态脱酸法，即以碳酸环乙胺为脱酸剂，碳酸环乙胺本身具有酸性是不能脱酸的，只有当其固体挥发时其主要成分转化成碱性试剂，即环乙胺，其才能具有脱酸的作用，20世纪70年代，一种改进的吗琳脱酸方法基本获得了成功<sup>[15]</sup>。

### (5) 小结

纸质文物的脱酸保护工作是经过无数文物保护工作者对脱酸试剂和脱酸工艺不断的探索和改进研究，虽然已经进入了一个比较理想的水平，但是要想世代永远把纸质

文物流传下去，目前文物保护工作者所做的工作还远远不够，随着社会的不断进步，科学技术的发展，相信在文物保护工作者的共同努力下，终究会达到或接近这一目的的。

### 三、纸质文物的修复研究

作为纸的发明国度，我国藏有大量的纸质文物。以前我国对纸质文物的修复研究仅限于书画的装裱、旧书画的揭裱、古书籍及绘画等的封护套保护、古书及画卷的防潮防虫通风防煤烟、旧书的复制等，往往忽视纸质文物传统修复的核心技术（即干接、湿接、蒸接、手工补书、溜口、纸浆补书机械修复等）。近些年来，这一修复的核心技术在很多国家（如中国、日本等）都在使用，但在技术细节上存在很大的差异，因技术细节的不同给我们带来的修复效果自然不一样。日本的纸质文物修复技术在很多方面就和我国的相似，为了能更好地保护修复纸质文物，对国内外纸质文物修复技术进行系统概述，为纸质文物修复技术的传承与创新提供一定的理论依据<sup>[16-17]</sup>。

#### 1. 豆糲水在纸质文物修复中的应用

豆糲水用于纸质文物的修复，对纸张颜色的影响比较大，纸张老化后发黄，而且颜色的变化与豆糲水的浓度是成正比的，幸运的是古代纸质文物的颜色本身就有些发黄，所以颜色的变化就不是什么大问题了。将豆糲水用作纸张施胶剂对于提高纸张的抗水性具有良好的效果。徐文娟等人<sup>[18]</sup>通过对施胶前后聚合度、红外光谱和扫描电镜分析测试结果表明，采用豆糲水处理的纸样与胶矾水处理的纸样相似，均能使纤维表面形成一层胶状物质，蛋白质分子和纤维表面会形成更多的氢键从而提高纸张的抗水性，并且经豆糲水处理过的纸样老化后聚合度降低率略低于胶矾水处理过的纸张，经豆糲水修复后的纸质文物（如书画等）色泽柔和。豆糲水用于纸质文物修复的研究为书画等纸质文物的修复提供了又一种方法。

#### 2. 微生物技术加固修复法

将合适的微生物植入纸张中，这种微生物新陈代谢所得的产物可以将破损的纤维素重新连接在一起。这样一来，破损的纸质文物就从根本上得到了加固。该法的优点是所费时间短、效果优异、可在平常条件下保存，不会给文物带来新的污染源<sup>[19]</sup>。

#### 3. 纳米材料在纸质文物修复中的应用

纸质文物修复是指对有部分破损的纸质档案进行托裱、粘合等工作，对纸质文物（如书画、档案等）进行修复工作，关系到纸质文物的永久保存和历史史实考证，具有十分重要的意义。随着人类科技文明的不断发展进步，随着纳米技术的不断成熟，人们对各种纸质文物保护的要求不断提高。如何将纳米技术和纸质文物保护成功结合在一起，充分利用人类科技文明的成果来更好地保护纸质文物，是21世纪文物保护工作者的新问题新目标，也是纸质文物保护技术发展的一个新的方向<sup>[20-21]</sup>。

## 四、结语

纸质文物的老化,在我们的日常生活中是常见的现象。但由于纸质文物的老化,给文物资料的保存造成巨大的损失,特别是酸的侵袭是导致纸质老化变质的主要原因,因此,预防酸的产生是保护纸质文物的重要手段。一直以来,一般纸质文物资料、图书等的储藏都普遍采用物理的方法来控制纸质文物的老化,即将纸质文物、图书等资料储存在相对密闭、阴凉干燥的环境中,以达到延长纸质文物保存时间,针对目前纸质文物保存现状,从化学的角度探讨纸质文物老化阻抑方法,纸质文物的保护在利用前人长期积累的有效经验基础之上,充分利用现有科技手段,采用新方法对纸质文物进行保护修复研究,具有重要的历史价值、科学价值和艺术价值。如何才能做好纸质文物保护工作、延长纸质文物的寿命是我们文物保护工作者必须面对的问题。

### 参考文献:

- [1] 周世玉: 浅谈纸质文物的虫害治理 [C]. 国家文物局博物馆司中国文物学会文物修复专业委员会, 文物修复研究 4, 北京, 民族出版社, 2007 年:109。
- [2] 王成兴, 尹慧道: 文物保护技术 [M]. 合肥, 安徽大学出版社, 2005 年。
- [3] 刘舜强: 中国纸质书画的保护与修复 [C]. 苏荣誉, 詹长法, 冈岩太郎: 东亚纸质文物保护, 北京, 科学出版社, 2008 年:73。
- [4] 郭莉珠主编: 档案保护技术学教程 [M]. 中国人民大学出版社, 2008 年。
- [5] Roberts E, Brannan M, Rowland M. Nature and Proportion of cross Links in Chemically Modified Cotton Cellulose [J], Applied Polymer Science, 1970, 40(3):237 - 243.
- [6] [意] 布兰迪著: 文物修复理论 [M]. 意大利非洲和东方研究院, 2006 年。
- [7] [印] 雅帕凯思帕利亚著, 黄坊译: 档案材料的保护与修复 [J]. 档案学通讯, 1981 年。
- [8] 鲁钢, 周永璋, 王薇: 改性石蜡加固保护纸质文物的研究 [J]. 中国造纸, 2007 年, 26(11): 80 - 82。
- [9] 徐方圆, 邱建辉, 孙振乾, 毛科人: 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, 16(4):1 - 5。
- [10] 卢珊, 邱建辉, 赵强, 彭程, 冯雁: 氟乙基壳聚糖对纸质文物加固保护的应用研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2006 年, 18(3):1 - 4。
- [11] 邱建辉, 卢珊, 彭程, 赵强: 纸质文物多功能加固保护胶液研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2006 年, 38(1):126 - 130。

- [12] 梁义, 卿梅: 丙酸钙水酒精溶液对纸质文物脱酸效果的影响 [J]. 文物保护与考古科学, 2009 年, 21(2):44 - 47。
- [13] 周春生: 纸质文物老化化学阻抑研究现状 [J]. 商洛师范专科学校学报, 2002 年, 16(4):33 - 36。
- [14] 奚三彩: 纸质文物脱酸与加固方法的综述 [J]. 文物保护与考古科学, 2008 年, 20 (增刊):85 - 94。
- [15] 王以坤: 书画装裱沿革考 [M]. 北京, 紫禁城出版社, 1991 年。
- [16] 张晓彤: 纸质文物保护修复的传统与现代 [J]. 中国文物科学研究, 2007 年, 13 (1): 63。
- [17] 半田昌规: 日本传统纸质文物的修复 [C]. 第一届东亚纸张保护学术研讨会论文集, 2006 年:25。
- [18] 徐文娟, 诸品芳: 豆糨水在中国书画修复中应用性能研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2012 年, 24(1):1 - 4。
- [19] 梁嘉放: 关于纸质文物保护新方法的设想 [J]. 文物保护与考古科学, 2005 年, 17(2):63 - 64。
- [20] 吴向波: 纳米材料对纸质档案保护影响初探 [J]. 湖北档案, 2005 年, 23(9):23 - 24。
- [21] Anne-Laurence Dupont, Celine Egasse, Aude Morin, et al. Comprehensive characterization of cellulose and lignocellulose-degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68 (1):1.