

# 纸质文物酸化原因及防治\*

王欢欢

(山西大学, 山西太原, 030006)

**摘要** 纸质文物种类丰富, 包括书籍、报刊、档案、字画等, 其构成以有机质为主, 质地脆弱, 容易受到自然和人为等多种因素的破坏, 其中纸张酸化是导致纸质文物损坏的主要原因之一。引起纸张酸化的机制复杂, 微生物病害、纸张纤维老化、明矾的引入、金属离子的腐蚀等是常见的促使纸张酸化的原因。剖析纸质文物酸化的原因, 便于在保护过程中施行针对性的脱酸方案, 为纸质文物的保护提供参考。

**关键词** 纸质文物 酸化 防治

## 引 言

造纸术是我国的重要发明之一, 经蔡伦改进后, 纸张逐渐替代竹简成为主要的书写载体。经过长期的文化积累, 我国的纸质文物浩如烟海、种类丰富, 包括书籍、报刊、档案、字画等, 其承载了大量历史、文化和科技信息, 具有重要的社会价值。

纸质文物成分复杂, 纸张是基础, 为有机质, 容易受到自然和人为等多种因素的破坏, 其中纸张酸化是影响纸质文物长期保存的原因之一。酸催化纤维素水解产生氢离子, 氢离子吸引纤维素糖苷键上的氧原子, 降低糖苷键的稳定性, 导致其断裂。糖苷键断裂后, 氢离子与氧原子结合形成羟基, 剩下的碳原子与羟基结合, 促使水分子的加入, 加速纤维素的水解, 此过程中酸自身并不消耗, 其催化作用仍存在<sup>[1]</sup>, 持续危害纸质文物, 造成纸张颜色加深、力度下降等。

引起纸张酸化的因素众多, 其中微生物制造的代谢物、纸张木质素老化生成酸性物质、纸张制造和使用过程中添加明矾以及鞣酸铁墨水和铜基颜料的应用等是常见原因。

## 1 纸质文物酸化原因

### 1.1 微生物与纸质文物酸化

构成纸质文物的纤维为多糖结构, 能为真菌的生长提供丰富的营养物质, 在适宜温湿度条件

\* 2015年文化部科技创新项目“苏州桃花坞木刻年画保护研究”成果之一。

下,空气中的真菌孢子容易在纸质文物中滋生,导致纸质文物产生霉菌病害。纸质文物中常见的真菌种类有黑曲霉、黄曲霉、米曲霉、根霉、木霉、链格孢、毛壳菌、枝状枝孢、撕裂蜡孔菌、聚多曲霉和瘤孢棒囊孢壳等<sup>[2-4]</sup>。霉菌会在纸质文物上留下难以去除的色斑,还会减少纸张的 $\alpha$ -纤维素含量、降低纤维素聚合度、增加木素和羧基的含量,加速纸张老化<sup>[5]</sup>。

霉菌本身即为文物病害,学界关注热点是霉菌的去除,目前霉菌导致纸张酸化的研究较少,被霉菌污染的纸张如不进行脱酸处理,将持续加速文物的酸化。霉菌引起纸张酸化的机理与其代谢产物有关。链格孢和瘤孢棒囊孢壳代谢产生水分,水分既是纸张酸化的条件,也提供了适宜霉菌生长的环境<sup>[4]</sup>,造成恶性循环。更为糟糕的是,黑曲霉、枝状枝孢、瘤孢棒囊孢壳等代谢产生的纤维素酶系,能够分解纤维素,直接产生酸性物质,其中黑曲霉情况尤为特殊,具有多种活性强大的酶系,除了可以代谢产生纤维素酶外,还可代谢产生淀粉、酶、蛋白酶和果胶酶等,这些酶分解有机质产生葡萄糖酸、柠檬酸、没食子酸和抗坏血酸等多种有机酸,增加纸张的酸性<sup>[6,7]</sup>。

## 1.2 纸张纤维老化

纸张的主要成分是纤维素、半纤维素及木质素,其中纤维素为长链多糖分子,相对稳定;半纤维素是由木糖、阿拉伯糖和半乳糖等几种多糖组成的异质多聚体,相较于纤维素,更易在酸性环境中分解;木质素是一种广泛存在于植物体中的芳香性高聚物,结构不稳定,经过氧化后会形成有机酸,导致纸张酸化。

手工纸和机制纸是构成纸质文物的两大体系,这两类纸张的原料和加工工艺不同,导致二者在老化机理和保存状况上存在差异。中国传统手工纸以麻、桑皮、构皮、檀皮等韧皮纤维为主要原料,木质素含量低,通过长期浸泡、高温蒸煮、反复捶打等手工方式脱胶,脱胶后留下的韧皮纤维较长,残留的酸性物质少。此外,脱胶过程中会加入生石灰或者草木灰等弱碱性物质辅助脱胶,因而韧皮纤维类手工纸的pH为7~9,能够缓冲环境中的酸性物质,具有优良的耐久性,有“纸寿千年”的美誉。手工纸中还有一类纸张的原料为竹子茎秆,其木质素高于韧皮纤维纸<sup>[8]</sup>,pH一般为6~8,保存状况相较于韧皮纤维纸稍差,但是优于机制纸。手工纸自然酸化的过程比较缓慢,导致其酸化的主要因素是装裱或者熟化纸张等工序中添加的明矾。

现代机制纸原料是用机械或者化学方法处理的木纤维,与韧皮纤维相比,木纤维含有大量性质不稳定、容易氧化成酸的木质素。机制纸加工过程中使用物理或者化学方法分散纤维,常用物质包括硫酸盐、亚硫酸盐等酸性物质,导致机制纸酸度较高,老化迅速,保存状况较差,是需要引起重视的一类纸质文物,多见于近现代的档案、信件、报刊和书籍等。

## 1.3 明矾的引入

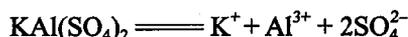
明矾的引入方式同样存在手工纸和机制纸的差异,手工纸中明矾的引入与中国传统书画创作和观赏方式有关,包括调制颜料、书画装裱、书画用纸熟化等;机制纸中的明矾是造纸过程中使用的明矾-松香施胶剂。清朝末期,机制纸开始在我国纸质文物中出现,以书籍和档案为主,偶见书画作品,这批纸张的酸度高,老化腐蚀严重。

手工纸中的明矾以胶矾水的形式引入,胶矾水由明矾和胶料按照一定比例配制而成,是古代书画装裱、全色、调配颜料、熟化纸张必不可少的材料。中国工笔画大师于非闇认为中国画“除了

水墨画和着色的大写意外，差不多都要利用矾水来固定颜色”<sup>[9]</sup>。现代学者也认为胶矾水能固定颜色、防止洇染，在古旧书画重新装修和修复过程中发挥了重要作用<sup>[10]</sup>。胶矾水就像一把双刃剑，既为绘画和装裱提供了保护，又容易导致传统手工纸纸张的酸化，《芥舟学画编》就曾提到：“作画家宜痛绝矾纸，矾纸作画，笔意涩滞，墨色浮薄，且不百年而碎裂无寸完。余蓄夏太常墨竹，是散金矾纸本，笔墨尚好，而纸本遍体破碎，不可装璜，惜哉”<sup>[11]</sup>，现代研究也证实胶矾水对纸绢书画有负面作用<sup>[12-14]</sup>。

机制纸中的明矾是造纸过程中添加的松香-明矾施胶剂。施胶剂能够阻止或减缓水向纸张中渗透，增加纸张的强度和平滑度。1807年，松香-明矾施胶法发明，1850年之后的机制纸皆用松香-明矾进行施胶。造纸过程中，水中的纤维及松香胶都是带负电荷的，两者之间存在着静电排斥的作用，加入的硫酸铝作为沉淀剂，把松香胶沉淀物附着在纤维上<sup>[15]</sup>。施胶后，明矾中的硫酸根残留在纸张中，在潮湿环境中加剧纸张的酸化，导致“酸化纸”危机，经检测，1700~1900年所制的欧洲及美国文化用纸酸碱度为4.0~4.9，我国大陆及台湾地区在该时期生产的机制纸的pH也在5以下，19世纪及20世纪以前所造的机制纸文物酸化问题十分严重。

明矾引起纸张酸化的原理是先电离后水解，其在水中首先发生不可逆的电离反应产生大量 $\text{Al}^{3+}$ ：



电离出的 $\text{Al}^{3+}$ 进一步发生可逆的水解反应：



发生这两种反应后， $\text{H}^+$ 增加，导致纸张的pH降低。

## 1.4 金属离子的腐蚀

纸张中的金属离子基本上来源于含铁和铜的颜料和染料。含铁材料在纸质文物中以鞣酸铁墨水为主，多见于近现代的书写档案。鞣酸铁墨水主要成分为硫酸亚铁、没食子酸或鞣酸，酸度较高，pH在1.6~1.8之间，属于强酸性，对纸张有明显的腐蚀作用<sup>[16]</sup>。在保藏过程中，墨水进一步分解，没食子酸水解成为鞣酸和葡萄糖；鞣酸和墨水中的硫酸亚铁生成无色水溶性鞣酸亚铁，鞣酸亚铁氧化成为蓝紫色非水溶性焦鞣酸亚铁，在反应过程中，从焦鞣酸上分裂下来的羟氧基和硫酸离子形成硫酸，导致纸张酸化<sup>[17]</sup>。

铜基颜料包括天然矿物和人工合成的含铜颜料，天然矿物包括氯铜矿、蓝铜矿、孔雀石、青金石等，在中国古代工笔重彩画中应用较多；人工合成的含铜颜料包括酞菁铜和乙酸铜等，多见于20世纪30年代后的印刷品。在光照较少的环境下，含铜绿色颜料涂覆的纸张常发生氧化作用形成醛基和酮，进一步形成羧酸，这是纸张酸化降解的原因之一，此外含有乙酸铜的颜料，游离出的乙酸根离子也能导致纸张酸化<sup>[18]</sup>。

## 2 纸质文物酸化防治

对待酸化的文物，脱酸是直接的处理手段，常用的方法包括液相脱酸法、气相脱酸法和固相脱酸法三种。液相脱酸法是将纸质文物浸泡在液体中进行脱酸，常用的液体包括水溶液和加入碳酸钙或碳酸镁的弱碱性溶液，使用液相脱酸容易造成纸张变形、破坏书写痕迹等。气相脱酸法是在真空

条件下用二乙基锌等可气化或者挥发的碱性气体处理酸化的文物,可批量处理,兼具杀菌和消毒的功效,但是造价高,对设备和环境要求较高。固相脱酸法是在潮湿环境中,用固体碳酸钙接触式除酸,操作简便,除酸效果较差<sup>[19]</sup>。

上述除酸手段从宏观上针对酸化的纸张进行处理,但是如前文所述,纸张酸化原因众多,如果只是提高纸张的pH,而不是从根本上去除导致酸化的因子,只能说是治标不治本,除酸后的效果持续较短,随着时间的流逝,纸张会继续酸化,陷入循环往复的脱酸之中。

综上建议,脱酸过程辩证施治,在提高pH的基础上,去除导致纸张酸化的病因。对于产生微生物病害的纸张,第一步是去除微生物,去除后进行脱酸处理;纸张自身氧化降解造成的酸化,主要是含木质素较多的纸张,木质素含有发色基团,对紫外线比较敏感,机制纸脱酸后应当注意避光保存;针对可能含有明矾的纸张,先用明矾检测笔进行检测,确认是否含有明矾,如含有明矾则着重于明矾的去除;具有颜色尤其是近现代的书写和印刷文物,应当注意其使用的墨水种类,重点提高笔迹的稳定性,减缓酸性。

### 参考文献

- [ 1 ] 徐兵. 旧新闻纸酸性成分分析与脱酸加固研究. 广州: 广州工业大学, 2015: 1-76.
- [ 2 ] 唐欢, 王春, 范文奇, 周理坤, 马冠华. 馆藏纸质书画文物上霉菌的分离与鉴定. 文物保护与考古科学, 2015, 27 ( 2 ) : 40-46.
- [ 3 ] 杨娟. 一幅霉变书画的扫描电镜分析. 电子显微学报, 2015, 34 ( 5 ) : 438-442.
- [ 4 ] 姚娜, 闫丽, 吴若非, 李婷, 王纪刚, 周文华. 早期霉变纸币霉菌分离与鉴定研究. 中国钱币, 2015, 137 ( 6 ) : 44-49.
- [ 5 ] 张慧, 张金萍, 朱庆贵. 霉菌对纸张化学性能影响的研究. 中国造纸, 2015, 34 ( 3 ) : 31-34.
- [ 6 ] 李娜. 耐热真菌纤维素酶基因的克隆与序列分析. 泰安: 山东农业大学, 2013.
- [ 7 ] 张华皎, 王永宏, 韩立荣, 王智辉, 张兴. 枝状枝孢菌F4-1液体发酵产纤维素酶及部分酶学性质研究. 西北农业学报, 2012, 21 ( 9 ) : 149-153.
- [ 8 ] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学. 北京: 科学出版社, 1996: 12-13.
- [ 9 ] 于非闇. 中国画颜色的研究. 北京: 北京联合出版公司, 2013.
- [ 10 ] 严桂荣. 图说中国书画装裱. 上海: 上海人民美术出版社, 2008: 8-9.
- [ 11 ] 王伯敏, 任道斌. 画学集成(明—清). 石家庄: 河北美术出版社, 2002: 633.
- [ 12 ] 陈春上. 中国书画耐久性问题研究. 台湾: 云林科技大学文化资产维护系研究所, 2003.
- [ 13 ] 王亚龙. 明矾在纸质文物中的应用研究. 南方文物, 2013, ( 1 ) : 154-156.
- [ 14 ] 徐文娟. 明矾对宣纸耐久性影响的研究. 文物保护与考古科学, 2008, 20 ( 4 ) : 47-50.
- [ 15 ] 冯改灵, 朱雁, 谢青, 和世宝. 松香胶的施胶理论. 河南科学, 2002, 20 ( 3 ) : 242-244.
- [ 16 ] 邢惠萍, 李玉虎, 马静, 郭竟, 张卓卓. 蓝黑墨水对档案纸张耐久性的影响. 档案学研究, 2013, ( 5 ) : 51-53.
- [ 17 ] Albeck M, Benbassat A, Lewin M. The yellowing of cotton cellulose 11. The influence of functional groups and the nature of yellowing. Schocken Books, 1965, 10: 935-942.
- [ 18 ] 赵嫣一, 陈刚. 铜离子对纸张的腐蚀降解作用综述. 文物保护与考古科学, 2015, 27 ( 1 ) : 109-115.
- [ 19 ] 奚三彩. 纸质文物脱酸与加固方法的综述. 文物保护与考古科学, 2008, 20 ( S1 ) : 85-94.