

纸质文献酸化的成因及脱酸必要性分析

龙堃

摘要：纸张作为纸质文献信息的载体，其耐久性关系着文献的保存寿命。纸张的酸化会导致纸质文献机械强度和耐久性降低，从而缩短其保存寿命。对纸质文献酸化的内外成因进行分析，避免或减弱这种酸化的不利反应，有助于文献的保护和保存。对于酸化严重的文献，则需要进行必要的脱酸处理，以期延长文献保存的寿命。

关键词：纸质文献；酸化；脱酸；必要性

造纸术是中国的四大发明之一，更是人类文明历史中最重要发明创造之一。自公元 105 年东汉的蔡伦发明造纸术以来，纸张的制作与生产发生了多次革命性变化，逐渐地由手工工艺演化发展成简单的机械造纸。西方造纸工业在此基础上发展的造纸术将纸张的生产进一步推向了全面机械化阶段，使生产工艺、生产效率和产量都大大增加，并一直持续发展至今。

正是因为有了纸张的发明和发展，人类文化遗产才得以书写或印刷于纸张之上，长久的保存至今，并还将继续保存下去。因此，作为文献信息的载体，纸张的保存和保护就显得非常重要，质量好的纸质文献能够保存几百甚至上千年，而质量较差的文献却又容易老化脆化。这主要是由于不同时期的纸张生产工艺和保存环境的不同，导致纸张耐久性和保存寿命也有很大的差异。一般而言，中碱性的纸张能够保存的更为长久，而酸性的纸张因为其本身性能较差，更容易受自身和环境的影响，耐久性不高。对于图书馆而言，更希望纸质文献的酸碱度在中碱性范围，而已经酸化的文献则需要特殊的处理，如单独进行存放，进行必要的脱酸等。

本文围绕纸质文献的酸化问题，着重介绍和分析纸张酸化的成因和目前纸质文献保存中出现的酸化情况，探讨纸张脱酸的必要性，以期图书馆和其他纸质藏品收藏单位提供一定的思路。

一、纸质文献的酸化

提到纸质文献的酸化，就要从纸张的酸碱性说起，而在探讨纸张酸碱性之前，

应该对纸张的基本知识有所了解。

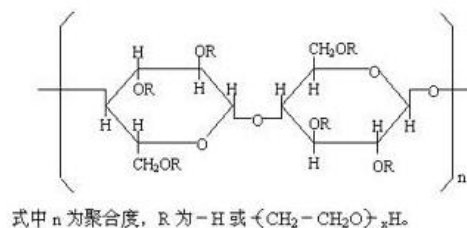
1、纸张的基本知识

《辞海》中对纸有如下定义：“用于书写、印刷、绘画、包装、生活等方面的片状纤维制品。为中国古代四大发明之一。一般以植物纤维的水悬浮液在网上过滤、交织、压榨、烘干而成。为满足某些质量和使用要求，常加入适量的胶料、填料、染料和化学助剂等。”¹

时至今日，用于造纸的原料主要包括植物纤维、动物纤维、矿物纤维和合成纤维等，其中的植物纤维依然是造纸的主要原料，如木材、棉、麻、芦苇、麦秸、竹子、蔗渣、稻草和树皮等²。而造纸植物纤维中的主要组分是纤维素、半纤维素和木素，因此，纸张的耐久性就与这几类物质息息相关。此外，植物纤维中还包含一些低分子量的组分，如果胶、单宁、脂肪、灰分、无机盐等，这类物质的含量很少，对纸张耐久性的影响很小。

1) 纤维素

纸张中的纤维素是由 D-葡萄糖基构成，各葡萄糖基由 1,4-β 甙键连接，按照纤维素二糖排列，因此，纤维素是一种直链式高分子聚合物。纤维素的基本分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，n 为聚合度，其大小表示纤维素分子直链的长度，n 越



纤维素分子结构

大，则表明分子链越长，纸张的耐久性就越好，实际中纸张的纤维素聚合度一般在 200 到 10000 之间。纤维素具有一定的吸湿润胀性、溶解性，一般而言纤维素较为稳定，但是在一定条件下也会发生降解反应，导致纸张的强度下降，保存寿命降低。

2) 半纤维素

半纤维素的结构和纤维素相似，但更为复杂，其结构单元包括木糖、甘露糖、葡萄糖、阿拉伯糖等多种单糖。半纤维素的分子链比纤维素小很多，且存在支链，聚合度不高，均在 200 以下。半纤维素稳定性比纤维素差，吸水润胀后呈黏滑性，同时也更容易发生水解、光解和氧化反应，且易溶于碱液。

¹辞海：第六版彩图本[M]。上海：上海辞书出版社，2009：2945。

²张益，张文晖。纸张实用手册[M]。北京：化学工业出版社，2014：3。

3) 木素

木素是由苯基丙烷结构单元通过醚键、碳碳键连接而成的芳香族高分子化合物，呈现网状空间立体结构。木素中含有大量的活泼基团，因此其化学性质很不稳定，容易发生反应，形成氧化木素，尤其在光照下氧化速度会更快。同时，木素中还含有发色基团，如果含量过高会导致纸张发黄变脆¹。

2、纸质文献的酸化

纸质文献的酸化主要有两方面原因：一是内因，包括造纸工艺的影响和纸张本身的降解；二是外因，主要是环境中酸性物质的影响。本文主要从这两方面来进行纸张酸化的分析。

1) 纸质文献酸化的内在原因

首先，造纸工艺会对纸张的酸碱性有影响。由于纸张具有多孔性结构，在显微状态下观看纸张纤维，具有交叠错落、凹凸不平的形态，这些空隙会造成在使用墨水进行书写时产生渗透和晕染现象。为了防止书写时墨水的扩散，在造纸过程中，就需要对纸张进行上胶，将树脂等添加剂涂抹在纤维表面作为防水层，最终使得本来亲水的纤维素对液体的浸润和渗透产生阻力²。现代造纸工业的发展中，有一段时间机制纸的生产用到的多是松香和明矾施胶，其中的松香是无定型混合物，主要组分为羧酸，分子中带有可以电离出氢离子的羧酸根，如松香酸（分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$ ）。同时，为了中和纤维分子和松香所带的负电荷，在造纸过程中还会用到明矾来进行反应，明矾化学式为 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ，其中的三价铝离子在造纸过程中会发生水解反应，产生氢离子，从而进一步使纸浆呈现酸性。显然，松香和明矾的使用虽然对纸张的抗水性能有一定的贡献，但是这种在酸性条件下施胶抄造的纸张会呈现酸性，容易脆化³，也就是我们说的酸性纸。这种酸性纸在一定时期内被广泛应用于制作图书中，这也导致这些纸质文献从一开始就已经显现了酸性，不利于长久保存，更易老化变脆。我国酸化较为严重的纸质文献主要是民国时期的文献，这一时期是西方机械造纸技术刚刚引入我国的时候，造纸工艺属于酸性工艺。

另一方面，纸张本身的降解也会导致酸化。纸张的降解反应主要包括其中纤

¹张美芳，唐跃进。档案保护概论[M]。北京：中国人民大学出版社，2013：37-38。

²王娟娟。纸的酸性和碱性[J]。化学教学，2008(6)：63，68-69。

³周景辉。纸张结构与印刷适用性[M]。北京：中国轻工业出版社，2013：113。

纤维素、半纤维素和木素的降解。其中纤维素和半纤维素的降解反应虽然会导致纸张的聚合度下降,但是产物对 pH 值影响不大,而木素的降解则会显著加速纸张的酸化。这主要是由于木素中大量活泼基团的存在,导致其很容易发生反应,既能与亲电试剂反应,也可与亲核试剂反应,能够被氧化,也可被还原。不论何种降解反应,木素的降解产物一般都是羧酸类化合物和二氧化碳,如果这些羧酸类化合物进一步降解则会生成有机羧酸。显而易见,这些有机羧酸和二氧化碳均为酸性化合物,会导致纸张的酸化老化,对纸质文献而言是十分不利的。因此,造纸工艺中如果脱木素程度不够,导致成品纸张的木素含量较高,则这种纸张制作的文献就容易发生自身降解反应而酸化。

2) 纸质文献酸化的外在原因

外界环境中的有机酸、二氧化硫、二氧化碳等,一定条件下都会导致纸张的酸化,这是纸质文献酸化的主要外因。有机酸在湿度合适的条件下会直接附着在纸张纤维上,致使纸张 pH 值下降,如环境中的甲酸、乙酸等,这些有机酸的来源可能是纸张中木素的降解,也可能来源于书库中木质装具中的散发,因为大部分木材都显示弱酸性¹。二氧化硫和二氧化碳是两种酸性氧化物,二氧化硫在潮湿的环境中会和水反应生成亚硫酸,并在氧气存在下进一步氧化成硫酸,二氧化碳则会生成碳酸,这些无机酸也会对纸质藏品的酸化产生负面影响。如果环境中还存在其他的酸性物质,则对纸质文献产生的损害会更为严重。

二、纸质文献脱酸的必要性

纸质文献需要脱酸的前提是纸张已经酸化,因此,脱酸针对的对象是已经酸化的文献,这主要是因为,在酸性条件下,纸张的主要组成部分纤维素会发生降解反应,从而加速文献老化脆化的进程。

所谓纤维素的降解反应,就是当纤维素受到化学、物理、机械和微生物作用时,分子链上的糖苷键和碳原子间的碳碳键会断裂,引起纤维素降解,并造成纤维素化学、物理和机械性质的变化,其主要降解反应包括:酸性水解、酶水解、碱性降解、热降解、光化学降解、离子辐射降解和氧化降解等。其中酶水解和离子辐射降解在文献书库中很少发生,碱性降解和热降解则需要较高的温度,对于

¹龙堃。木质装具对纸质文献的影响分析[J]。遗产与保护研究,2018,3(12):123-127。

纸质文献而言影响有限。文献书库中纤维素发生最多的是酸性水解、光化学降解和氧化降解。而对于已经酸化的纸质文献,酸性水解无疑是最为重要的影响因素。

一般而言,纸质文献中纤维素的酸性水解主要过程为:纤维素上糖苷氧原子和氢离子结合从而质子化,糖苷键上的正电荷转移至 C₁ 上,形成碳阳离子,水分子攻击与糖苷键断开的碳阳离子,得到游离的糖残基,重新形成水和氢离子。由此可见,氢离子在这一过程中并未消耗,只是作为反应介质,因此只要在酸性环境中,上述降解过程就会持续进行,引起纤维素分子链的逐次断裂,最终导致聚合度下降¹,如果聚合度下降至 200 以下,则纤维素特征不复存在,纸张呈现粉末状态,完全丧失机械强度。

作为承载纸质文献信息内容的载体材料,纸张一旦发生酸化,导致聚合度急剧下降,则在文献载体损毁的同时,其中的信息资料也会丢失。如果这些信息还未进行数字化或用其他方式转存,则这些文化遗产就会随之消亡,造成无可挽回的损失。因此,对酸化严重的文献进行脱酸是非常必要的。

以民国文献为例,有研究表明,国家图书馆的 67 万册民国时期文献中,达到中度以上破损的占 90%以上,民国初年的文献破损率几近 100%,已经难以提供借阅服务²。还有研究人员对南京图书馆和重庆图书馆的民国文献进行考察,南京图书馆 114 种样本平均 pH 值为 4.395,重庆图书馆 114 种样本平均 pH 值为 4.465,说明两馆民国时期图书同属重度酸化,其中南京图书馆 pH 值在 5 以下的占 95%,重庆图书馆则占比 87%³。由此可见,对民国文献这类酸化严重的文献进行脱酸是十分迫切的工作,如果不进行脱酸处理,这些文献在 50—100 年后也许就会完全丧失机械强度,损毁殆尽。而对于其他时期已经酸化的文献,视酸化的轻重情况也应进行必要的脱酸。

三、总结

综上所述,纸质文献由于其载体和工艺的原因,很多时候会发生酸化老化的现象。环境的影响、纸张自身的降解都会导致文献整体发生酸化,这种影响对纸张而言是非常不利的,且酸度越高,这种损害越大。当文献 pH 值下降至 5 以下,

¹裴继诚。植物纤维化学(第四版)[M]。北京 2014: 202。

²丁肇文。国图 67 万册民国文献亟待抢救 90%以上中度破损[N]。北京晚报, 2005-02-05。

³陈立。民国时期文献酸化及保护的地域差异性研究[J]。图书馆界, 2014(3): 29-31。

就属于酸化严重的情况，此时如果不对文献进行处理，则酸化加剧的情况将更加明显，最终导致文献脆化、粉末化。因此，对酸化严重的文献，如大部分的民国时期文献进行脱酸是十分必要的。