

# 纸质文物清洗用水的选择及清洗条件初探

孙大东<sup>1</sup>, 鲁 钢<sup>1</sup>, 童丽媛<sup>1</sup>, 张金萍<sup>2</sup>, 陈潇俐<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学, 江苏南京 210009; 2. 南京博物院, 江苏南京 210009)

**摘要:** 为考察纸质文物的最佳清洗用水和清洗条件, 探讨了不同清洗用水(超纯水、纯净水、蒸馏水、自来水、硬水)在不同清洗次数、不同清洗温度时对纸张 pH 值、抗张强度、色差、白度以及聚合度的影响。结果表明:硬水和自来水对纸张的清洗效果较差,白度上升小(2.0 左右),抗张强度损失大(17%~24%),不适合作为纸质文物清洗用水;超纯水、纯净水和蒸馏水对纸张白度提升明显(分别上升 2.99, 2.41, 2.77),抗张强度损失较小(分别为 16%, 9%, 12%),适合作为纸质文物清洗用水。最佳清洗条件为常温下清洗 6 次。本实验结果可为纸质文物清洗用水的选择提供参考。

**关键词:** 纸质文物;清洗;电导率;温度

**中图分类号:** K876 **文献标识码:** A

## 0 引言

自从 2000 多年前造纸术发明后,人类文明产生了重大变革,纸张作为书写、印刷的载体一直扮演着记录历史、传递讯息、延续文化精华的重要角色<sup>[1]</sup>。然而,春秋轮回,岁月如梭,历代传世或出土的纸质文物,年深日久,由于霉菌滋生、浸泡水解、气体侵蚀、机械磨损、尘埃覆盖等因素而导致发黄霉变、粉化脆断、糟朽破碎、污迹满面,有的甚至已经无法翻动,大大降低了文物的保存寿命和观赏、研究价值<sup>[2~4]</sup>。因此,清洗工作对纸质文物的就显得尤为重要。超纯水中的电解质几乎全部除去,而水中胶体微粒,微生物,溶解的气体 and 有机物等亦已除去到最低程度,对纸张的清洗能力很强<sup>[5]</sup>。蒸馏水是实验室中常用的水,纯度很高,不含杂质,离子含量低,具有吸纳溶解其他离子的能力,可以除掉纸张的污染物和纤维老化产物<sup>[6~8]</sup>。市售纯净水经过多层过滤,去掉了水中大部分的杂质、微量元素、无机盐。自来水是人们的生活用水,水体的硬度较大,含有杂质和细菌。硬水是含有一定浓度碳酸根离子的水,其具有一定的碱性,硬水中的钙镁离子会影响清洗能力,加大清洗结束后漂洗处理的难度<sup>[9,10]</sup>。

本研究通过比较清洗次数、水质以及温度对纸

张的清洗前后白度、pH、抗张强度、色差、聚合度等的影响来研究、讨论纸质文物的最优清洗水和清洗方法。

## 1 实验

### 1.1 原料

民国时期宣纸,定量为 66.67g/m<sup>2</sup>。硫酸镁,分析纯,上海凌风化学试剂有限公司。碳酸氢钠,分析纯,上海凌风化学试剂有限公司。超纯水,上海和泰超纯水机。康师傅纯净水。蒸馏水,南京启瑞 LD 型多效蒸馏水机。自来水。

### 1.2 主要设备及仪器

数显恒温水浴锅 HH-2, 国华电器有限公司; PB602-N 电子精密天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。DRK107B 纸与纸板测厚仪。DRK 101B 电子拉力试验机,DRK 103B 白度颜色测定仪,济南德瑞克仪器有限公司。CLEAN PH30 酸碱度测试计。NCY-2 自动粘度计,南京大卫仪器设备有限公司。JSM-5900 扫描电子显微镜,日本日立公司。可程式恒温恒湿试验箱 GDS-100,苏州鑫达仪器设备有限公司。

### 1.3 纸样的制备

根据 GB-T-450-2002 将纸样裁成 6cm × 6cm 和 18cm × 1.5cm 大小,将纸样放置在 50℃ 真空条件下脱气 24h。

## 1.4 硬水的制备

分别将 109.8mg、183mg、256.2mg 硫酸镁和 75.6mg、126mg、176.4mg 碳酸氢钠加入 1L 蒸馏水中,溶解后即可得到 52.7 $\mu$ g/g、87.9 $\mu$ g/g、123.1 $\mu$ g/g 的硬水。

## 1.5 清洗方法

将制备好的纸样置于装有蒸馏水的容器中,浸泡 30min 后取出自然干燥。如此反复操作 1 次、3 次、6 次、9 次、12 次,得到清洗 1 次、3 次、6 次、9 次、12 次的纸张。将纸样分别置于装有超纯水、蒸馏水、纯净水、自来水、52.7 $\mu$ g/g 硬水、87.9 $\mu$ g/g 硬水、123.1 $\mu$ g/g 硬水的容器中,浸泡 6 次后自然取出干燥。最后将上述纸样存放在室温下、相对湿度 35% 的环境中至少 16h 后进行测试。

## 1.6 纸张老化方法

将使用不同水质清洗过的纸张放入可程式恒温恒湿箱中,在 105 $^{\circ}$ C、相对湿度 50% 的条件下,老化 7 天后进行测试。

## 1.7 物理化学表征

根据 GB/T 12914-1991,抗张强度实验使用 DRK101B 型电子拉力试验机,每组实验均有 20 个以上的有效数据,取其平均值作为抗张强度测定值;根据 TAPPI T529 OM-2004 标准,采用表面 CLEAN pH30 酸碱测试仪测定纸张的 pH 值,每组数据为 10 个有效数据的平均值;聚合度测试根据 ISO 5351-2009,采用 NCY-2 自动粘度计,测得样品聚合度;色差变化采用 CIE  $L^* a^* b^*$  表色系,根据方程  $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$  计算色差,使用 DRK 103B 白度颜色测定仪在 D65/10 模式下测定,每组数据为 10 个有效数据的平均值;使用 JSM-5900 扫描电子显微镜观察清洗前后纸张纤维的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 清洗次数对纸张性能的影响

**2.1.1 清洗次数对纸张 pH、白度、色差和聚合度的影响** 由表 1 知,纸张经过蒸馏水清洗之后,pH 有所增加,且随着清洗次数的增加,纸张的 pH 值的变化呈增加的趋势,这是由于纸张中的酸性物质(碳酸,有机酸等)溶解在蒸馏水中,降低了纸张内的酸含量,使得纸张的 pH 增加,并且随着清洗次数的增加,纸张内含有的酸性物质逐渐减少,纸张的 pH 的增加量上升。清洗后纸张的白度和色差有所增加,纸张的白度值在清洗 3 次后

就趋于稳定,色差值也在清洗 6 次后不再有太大变化。纸张的聚合度主要是指纸张中纤维素的聚合度,通过了解纤维素聚合度的变化可以推断纸张内部微观结构的变化,在清洗 6 次前纸张的聚合度没有太大改变,但清洗 6 次后纸张的聚合度会大幅下降。

表 1 纸张的 pH、白度、色差和聚合度随清洗次数的变化  
Table 1 pH value,whiteness,color aberration variation and DP of paper after different cleaning times

清洗次数	pH 值			白度	色差	聚合度
	清洗前	清洗后	差值			
0	—	—	—	43.81	—	1356.8
1	4.91	6.34	+1.43	48.07	2.75	1350.2
3	4.82	6.26	+1.44	49.27	3.28	1318.3
6	5.03	6.44	+1.41	49.69	3.40	1334.2
9	4.96	6.48	+1.52	49.11	3.19	1272.3
12	4.88	6.63	+1.75	49.04	3.21	1233.5

**2.1.2 清洗次数对纸张抗张强度的影响** 由图 1 看出,纸张清洗后的抗张强度损失很大,随着清洗次数的增加抗张强度的损失量变大。宣纸中含有大量纤维素,并且在制作和装裱过程中会加入添加剂或进行施胶,纸张在清洗后纸张内部的水溶性添加剂或胶体溶解,纤维素发生水解反应,导致分子间范德华力和氢键作用力急剧减小,机械强度也下降得很明显。

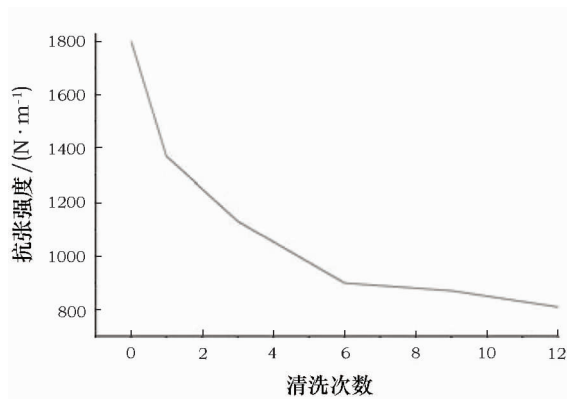


图 1 纸张的抗张强度随清洗次数的变化

Fig. 1 Tensile strength variation of paper after different cleaning times

### 2.2 不同水清洗对纸张性能的影响

**2.2.1 不同水 pH 和电导率的比较** 由表 2 看出,超纯水,蒸馏水,纯净水大致呈中性或极弱的酸性,自来水有弱碱性,而硬水都是碱性的。超纯水的电导率极低,离子含量很低,自来水和硬水中的电导率很高,相应的离子含量很高。

表 2 不同水的 pH 和电导率

Table 2 pH and conductivity of different water

清洗用水	超纯水	蒸馏水	纯净水	自来水	52.7 $\mu\text{g/g}$ 硬水	87.9 $\mu\text{g/g}$ 硬水	123.1 $\mu\text{g/g}$ 硬水
pH	6.85	6.59	6.58	7.94	8.53	8.60	8.62
电导率(us/cm)	0.92	13.83	127.34	350.73	389.52	599.26	782.79

**2.2.2 不同水清洗对纸张 pH、白度、色差和聚合度的影响** 由表 3 看出,不同水清洗 6 次后纸张的 pH 值都有所增加,硬水清洗后 pH 的增加幅度较大,且 pH 的增加量随着硬度的增加而增大。这与硬水中含有大量的碳酸根离子有关,碳酸根离子水解后使水体呈弱碱性,中和了纸张中的酸性物质,导致纸张中的酸含量下降,并且在清洗后纸张上还会残存一些碳酸氢镁,一定程度上也会导致纸张的 pH 值上升。自来水中也含有一定的碳酸根离子,所以清洗后的 pH 增加量多于离子含量少的其他水样。

经过不同水清洗后,纸张的白度明显增加,其中经过超纯水清洗后纸张的白度增加的幅度较大,硬水和自来水清洗后纸张白度增加幅度较小。经过不同水清洗后纸张的聚合度有着不同程度的减少,其中超纯水、蒸馏水、纯净水的减少幅度较小,而自来水和硬水的减少幅度较大。原因可能是自来水和硬水呈碱性,加速了纸张中纤维素的水解,导致了聚合度大幅减少,而超纯水、蒸馏水和纯净水大致呈中性,所以纤维素水解程度较低,聚合度的减少幅度较小。

表 3 不同水清洗后纸张的 pH、白度、色差和聚合度的变化

Table 3 pH value, whiteness, color aberration and DP variation of paper after different water cleaning

清洗用水	pH 值			白度			色差	聚合度
	清洗前	清洗后	差值	清洗前	清洗后	差值		
超纯水	4.67	6.07	+1.40	43.60	46.59	+2.99	2.80	1255.2
蒸馏水	4.61	5.98	+1.37	44.74	47.51	+2.77	2.51	1232.5
纯净水	4.80	5.75	+1.05	43.77	47.18	+2.41	1.92	1243.5
自来水	4.71	6.37	+1.66	44.52	46.39	+1.87	1.86	1175.4
52.7 $\mu\text{g/g}$ 硬水	4.93	6.62	+1.59	44.90	46.86	+1.96	2.06	1201.2
87.9 $\mu\text{g/g}$ 硬水	5.07	6.97	+1.90	46.31	48.32	+2.01	1.65	1196.7
123.1 $\mu\text{g/g}$ 硬水	4.83	6.84	+2.01	45.81	47.68	+1.87	1.78	1198.5

**2.2.3 不同水清洗对纸张抗张强度的影响** 由图 2 看出,经过不同水清洗后纸张的抗张强度有不同程度的损失。其中,硬水和自来水的损失量最大,自来水清洗后纸张抗强度损失 20%,52.7 $\mu\text{g/g}$ 、87.9 $\mu\text{g/g}$ 、123.1 $\mu\text{g/g}$  的硬水清洗后纸张抗张强度损失量分别为 17%、19%、24%。原因可能是硬水呈碱性,破坏了分子之间的氢键,并且加速了纸张中纤维素的水解,导致抗张强度损失随着硬度的增加而增加。超纯水、蒸馏水、纯净水清洗后纸张抗张强度损失较少,损失量分别为 16%、12%、9%。

**2.2.4 老化后纸张性质变化** 由表 4 看出,老化后纸张的 pH、白度、聚合度和抗张强度都有所降低。其中硬水的降低幅度最大,原因可能是硬水中的碳酸盐,在较高温度和湿度的条件下加速纸张中纤维素的分解,使纸张性质下降。超纯水清洗后的纸张性质下降较少,原因可能是超纯水除去了纸张中的大量杂质,使其具有一定的抗老化能力。

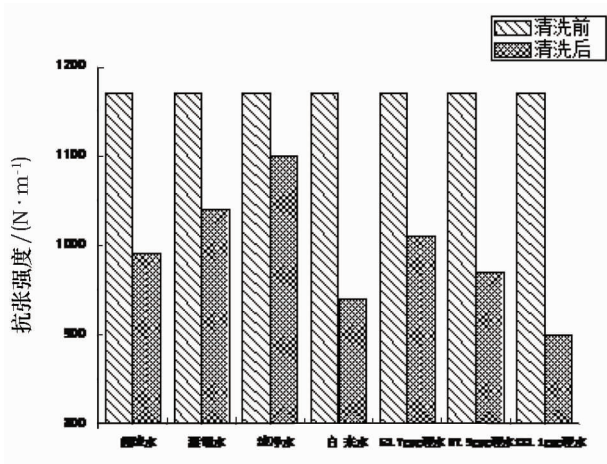


图 2 不同水清洗对纸张抗张强度的影响

Fig. 2 Tensile strength variation of paper after different water cleaning

表 4 老化后纸张 pH、白度、色差、聚合度和抗张强度的变化

Table 4 pH value, whiteness, color aberration, DP variation and tensile strength of paper after aging

清洗用水	pH 值			白度			色差	聚合度	抗张强度 $/(N \cdot m^{-1})$
	老化前	老化后	差值	老化前	老化后	差值			
超纯水	6.07	5.88	-0.21	46.59	46.01	-0.58	0.91	1197.2	840
蒸馏水	5.98	5.51	-0.47	47.51	45.83	-1.68	1.17	1190.4	930
纯净水	5.75	5.45	-0.30	47.18	45.29	-1.89	1.20	1183.3	1010
自来水	6.37	6.03	-0.34	46.39	44.90	-1.49	1.22	1137.5	590
52.7 $\mu$ g/g 硬水	6.62	6.41	-0.21	46.86	45.32	-1.54	1.34	1130.1	720
87.9 $\mu$ g/g 硬水	6.97	6.62	-0.35	48.32	46.06	-2.26	1.29	1133.3	660
123.1 $\mu$ g/g 硬水	6.84	6.60	-0.24	47.68	45.37	-2.31	1.37	1112.8	470

### 2.3 清洗温度对纸张性能的影响

清洗温度对纸张 pH、白度、色差、聚合度和抗张强度的影响:由表 5 看出,随着温度的升高,清洗后纸张 pH、白度和色差均有所增加,原因可能是随着温度的升高,分子的布朗运动变快,纸张中的酸性物质、灰尘和污渍更容易溶解在水中。随着温度的上升清洗后纸张的聚合度呈下降的趋势。原因可能是随着温度上升,纸张中纤维素分子的水解速度变快,导致纸张的聚合度降低更多。随着温度的升高,纸张抗张强度的损失变大,这是因为随着温度的升高,纸张中纤维素的水解速度变快,导致纸张的抗张强度损失。

表 5 纸张的 pH、白度、色差和聚合度随清洗次数的变化

Table 5 pH value, whiteness, color aberration and DP variation of paper by different cleaning temperature

清洗温度	pH 值			白度	色差	聚合度	抗张强度 $/(N \cdot m^{-1})$
	清洗前	清洗后	差值				
室温	4.89	6.08	+1.19	47.85	2.05	1350.2	820
60 $^{\circ}$ C	4.85	6.11	+1.26	48.81	3.13	1292.9	580
85 $^{\circ}$ C	4.91	6.19	+1.28	50.03	3.37	1261.2	660

### 2.4 平行样品的偏差

由表 6 可以看出,平行样品间 pH、白度、色差、聚合度和抗张强度的偏差值均在合理的范围内,不会对实验结果产生影响。

表 6 pH、白度、色差、聚合度和抗张强度的偏差值

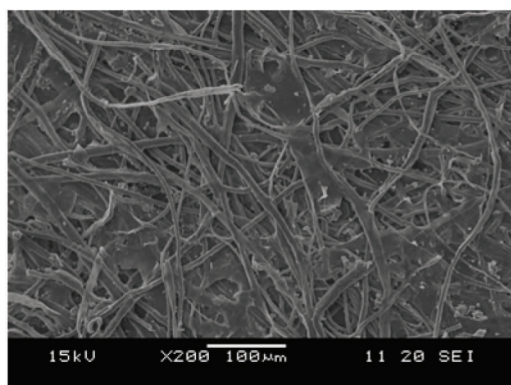
Table 6 Deviation of pH value, whiteness, color aberration, DP and tensile strength

pH	白度	色差	聚合度	抗张强度 $/(N \cdot m^{-1})$
0.41	0.59	0.11	12.2	30

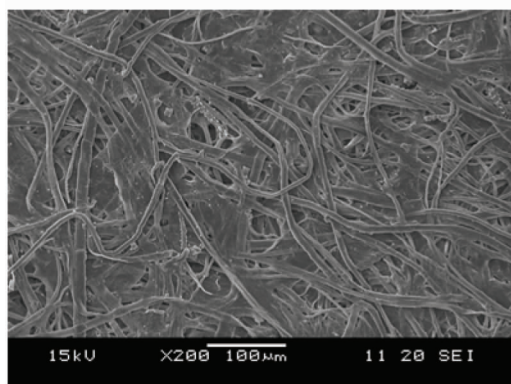
### 2.5 纸张清洗前后的 SEM 分析

由图 3(a)可知,采用超纯水清洗前纸张纤维间存在很多杂质和污渍,而清洗后纸张纤维间的杂质明显减少,每根纤维变得清晰,说明清洗后纸张上的

杂质基本去除,达到了良好的清洗效果。



(a) 清洗前



(b) 清洗后

图 3 清洗前后纸张表面的 SEM 图片

Fig. 3 SEM of the surface of paper before and after cleaning

## 3 结 论

1) 采用超纯水、纯净水、蒸馏水对纸张清洗后白度提升较明显(分别从 43.60 $\rightarrow$ 46.59, 43.77 $\rightarrow$ 47.2, 44.74 $\rightarrow$ 47.51);纸张 pH 分别从 4.67 $\rightarrow$ 6.07, 4.80 $\rightarrow$ 5.75, 4.61 $\rightarrow$ 5.98;抗张强度损失较小(分别为 16%, 9%, 12%)。综合考虑它们适合作为纸质文物清洗用水。

2) 自来水和硬水的清洗效果较差,自来水清洗

过后 pH 从 4.71 上升到 6.37, 白度从 44.52 上升到 46.39, 抗张强度损失 20%。52.7pg/g、87.9pg/g、123.1pg/g 硬水清洗后 pH 分别上升 1.59、1.90、2.01, 白度分别上升 1.96、2.01、1.87, 抗张强度分别损失 17%、19%、24%。综合考虑它们不适宜作为纸质文物清洗用水。

3) 清洗 6 次可以达到清洗目的, 对纸张的损害较小。清洗温度上升虽然可以使纸张的白度、色差和 pH 值小幅度上升, 但是抗张强度和聚合度的损失较大, 综合考虑认为清洗纸张应该在室温下进行。

### 参考文献:

- [1] 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, 20(增刊): 85-93.  
XI San-cai. The paper reviews of acid and strengthening methods of cultural relics [J]. Sci Conserv Archaeol, 2008, 20 (suppl): 85-93.
- [2] Calmes A R. The paper preservation battle[J]. Record: News Nat Arch Records Administ, 1995, 1(4): 1, 8.
- [3] 郑冬青, 张金萍, 等. 古代纸质文物修复用纸的研究[J]. 中国造纸, 2013, 32(7): 70-73.  
ZHENG Dong-qing, ZHANG Jin-ping. The study of restoration paper of ancient paper [J]. China Pulp Paper, 2013, 32(7): 70-73.
- [4] 陈莉. 关于纸质文物保存方法探析[J]. 黑龙江科技信息, 2011, (8): 129.

- CHEN Li. Analysis on paper relics preservation method [J]. Heilongjiang Sci Technol Inf Mag, 2011, (8): 129.
- [5] 何京生. 纯水、超纯水与饮用纯净水[J]. 四川地质学报, 1999, 19(3): 234-239.  
HE Jing-sheng. Pure water, ultrapure water and drinking water [J]. J Acta Geol Sichuan, 1999, 19(3): 234-239.
- [6] 徐文娟. 西方现代保护修复方法在中国纸质文物中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(3): 40-43.  
XU Wen-juan. The application of method of protection and restoration of western modern paper cultural relics in China [J]. Sci Conserv Archaeol, 2008, 20(3): 40-43.
- [7] 陈潇俐, 张金萍, 张诺. 纸质文物的清洗研究——以清代册页清洗为例 [J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(2): 65-67.  
CHEN Xiao-li, ZHANG Jin-ping, ZHANG Nuo. Paper relics cleaning studies—— manual cleaning in the Qing dynasty [J]. Sci Conserv Archaeol, 2013, 25(2): 65-67.
- [8] 王博. 影响纸质文物的五大环境因素[J]. 中国文物科学研究, 2011, (2): 62-64.  
WANG Bo. The five environmental factors influencing paper relics [J]. Chin Cult Relics Sci Mag, 2011, (2): 62-64.
- [9] 黄梦妮. 近现代纸质文物保存要点[J]. 卷宗, 2013, 4: 199.  
HUANG Meng-ni. Modern paper relics reservation [J]. File Mag, 2013, 4: 199.
- [10] 吴春龙. 水对中国书画装裱修复的研究[J]. 中国文物科学研究, 2011, 2: 025.  
WU Chun-long. The study of mounting repair water of Chinese painting and calligraphy [J]. Chin Cult Relics Sci Mag, 2011, 2: 25.

## Selection of cleaning water and conditions for paper relics

SUN Da-dong, LU Gang, TONG Li-yuan, ZHANG Jin-ping, CHEN Xiao-li

(Nanjing University of Technology, Nanjing Museum, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** This study was aimed at optimizing cleaning parameters of water on paper relics. Different types of water, including ultrapure water, pure water, distilled water, tap water and hard water were used to see how they affect paper pH number, tensile strength, color, degree of whiteness and degree of polymerization of paper under various cleaning cycles and temperature. The results show that hard water and tap water are poor because the whiteness level increased only by 2.0 levels after cleaning. The tensile strength of treated paper dropped 17% ~ 24%. With ultrapure, pure and distilled water the degree of whiteness increased by levels of 2.99, 2.41 and 2.77 respectively; while the tensile strength of those cleaned papers decreased by 16%, 9% and 12%. Therefore, ultra-pure, pure and distilled waters are suitable for cleaning paper relics. The optimal condition for cleaning in six cleanings was under room temperature. The results can be used as a reference for cleaning paper relics.

**Key words:** Paper based cultural relics; Cleaning; Conductivity; Temperature

(责任编辑 谢燕)