Dec, 2002

博物馆,档案馆,图书馆被保护环境中 气态污染物的监测和分级

解玉林

顾旭

(上海博物馆文物保护与考古科学实验室 上海 200231) (上海凯瑞机械有限公司 上海 200040)

摘要 过去几十年,美国普滤公司合作开发了一种可以用来精确评价被保护环境中存在破坏可能性的技术,用来保护珍贵的文物,艺术品及历史档案资料。他们一方面研究开发了能精确评估被保护环境的反应监测仪器和监测技术,另一方面又制订一套新的环境分级标准,使文物保护者了解被保护环境是否是安全的。现把这种文物、档案、图书保存环境的反应监测技术和环境评估的新标准介绍给国内的同行们。

关键词 反应监测技术,环境分级标准,环境评估

中图分类号 G264 文献标识码 A

1 概述

在过去 25 年里, Purafil(美国普滤)公司已为全世界多家博物馆, 档案馆, 图书馆提供了解决空气品质问题的方案。

Purafil 公司十几年间一直与许多的研究机构一起合作开发可以用来精确评价被保护环境中存在破坏可能性的技术,用来保护珍贵的文物、艺术品及历史档案资料。这些努力和研究促进了环境监测技术、仪器的发展以及环境分级标准的制订,方便了文物保护者了解被保护环境是否是安全的。

根据 Purafil 公司在过去与荷兰,意大利政府长达 13 年的合作研究,用铜,银的反应(腐蚀)来监测环境气态污染物的技术已被越来越多的人接受,并成为低浓度下的气态污染物监测的一种新的选择。在很多实际应用当中,利用反应(腐蚀)监测技术被证明要优于直接的气体监测。

2 环境因素对文物的影响

在被保护环境中可以导致文物,艺术品及历史档案资料品质退化的几个环境因素是温度、

湿度、颗粒污染物和气态污染物。在这几个因素中,气态污染物是最具破坏性的,而人们对它的认识还不深。

目前,气态污染物主要是由于发电厂,工厂,民用商用的燃料燃烧和汽车尾气的排放产生的。影响文物保护的气态污染物主要可分成两类:酸性和氧化性气态污染物,主要有三种污染气体:二氧化硫 (SO_2) 、臭氧 (O_3) 、二氧化氮 (NO_2) ,其它还包括:氯气 (Cl_2) 、盐酸(HCl)、乙酸 (CH_3COOH) 和甲醛(HCHO)。

汽车排放的二氧化硫、臭氧、氮氧化物等是保护环境中的气态污染物最大的来源,另外,一些人为活动,如工作人员,参观的游客的活动和档案,艺术品材料本身以及文物艺术品修复过程中都会产生气态污染物(见表 1)。

表1 可产生气态污染物的材料

Table 1 Material which can produce air pollutants

木制品(尤其是橡木,桦木,榉木)	醋酸,羟基酸,醛类,酒精
有机粘结剂,羊毛织物	挥发性硫化物
硫化橡胶	挥发性硫化物(染料释放)
硝基纤维	氮氧化物
聚氯乙烯	象化氢

2.1 二氧化硫(SO₂)

所有的纤维制品,纸,棉,亚麻,都会被 SO₂ 形成的硫酸蚀损。光线,特别是紫外线,会加剧破坏。质量差的纸比优质纸更易损坏,因前者不仅在制造时加入较多的酸性物质,而且其中的木质更容易吸收酸性气态污染物。

二氧化硫对纸张的损坏是使纤维素中的糖键的酸性水解。在 60% RH ± 10% RH 条件下,以 87×10^{-9} SO₂ 浓度,13 个星期就能明显测定出纸张上吸收二氧化硫的微克量的增加。29 个星期纸张上吸收二氧化硫的微克量已经大约是 1 个星期纸张上吸收二氧化硫的微克量 30 倍。二氧化硫的吸附量随着时间的增加而增大^[1]。

另外,去酸纸比未去酸纸吸附的二氧化硫还多。其原因是去酸纸上残留有碳酸盐,而使二氧化硫有效渗入。纸张吸附二氧化硫后,其酸度随之增高,特别是书籍,其纸张边缘的酸度最高,最易发黄变脆。

碳酸钙(大理石,石灰石)质地的石雕、壁画极易受 SO₂ 破坏,SO₂ 形成的硫酸与碳酸钙反应生成硫酸钙。当一定量的碳酸钙变成硫酸钙时,会使体积增加而引起膨胀使画面破裂。铁、钢、皮革、羊皮纸等,还有青铜合金、硫化橡胶也受影响。一些现代的染料和颜料对 SO₂ 特别敏感。SO₂ 会使某些硫化制品(人工橡胶)失去弹性。油漆也受影响。

铁是最容易受 SO₂ 损害的金属。铁经电解腐蚀生绣。铁的表面存在水和电解质即可完成 反应。所有的水溶性盐,酸和碱都是电解质。城市大气中的二氧化硫氧化,吸收水分生成硫 酸,与电解质形成可溶性的不挥发的腐蚀产物,极具破坏力。二氧化硫在大气中与氨生成硫酸 铵,硫酸胺具备了全部腐蚀条件,因而城市中的铁器在 60% RH 时就将开始受到锈蚀^[2]。

2.2 二氧化氮(NO₂)

二氧化氮是一种氧化剂,那些在大气中不易受影响的物质,在二氧化氮污染气体中就可能被氧化。文献[3、4]报道二氧化氮易对棉、毛织物、氨基染料损害影响,甚至较二氧化硫更为严重。文献[5]报道 NO_2 浓度在 $(0.1-1.0)\times10^{-6}$ 对染料产生可感觉到的褪色结果;有机颜料在 $0.5\times10^{-6}NO_2$ 浓度中经过 12 个星期的暴露试验结果, ΔE 变化最小的靛蓝已达 2.8;而姜黄素 ΔE 变化则达到 14.5。该浓度与时间约等于洛杉矶市内未装有空气过滤的博物馆内二年的二氧化氮的数量。二氧化氮在洛杉矶的典型浓度一般为 $(4-60)\times10^{-9[6]}$ 。棉织物暴露在 NO_2 浓度达 1140×10^{-6} 时,其强度仅为原来强度的 55%。二氧化氮气体在空气中或物体的表面形成硝酸、亚硝酸、硝酸盐。那些对酸性敏感的物质(例如纸、织物、很多着色剂)或受电化学腐蚀的物质(例如某些金属表面沉积有吸湿性硝酸盐加速腐蚀)[7]易产生影响。硝酸具挥发性,它不能在干燥表面停留。从这点看,其危害小于硫酸。

2.3 臭氧(O₃)

 O_3 作为强氧化剂, O_3 几乎破坏所有的有机物。它会打断所有具不饱和碳双键有机物的双键使其收缩。这就是为什么橡胶表面形成裂纹,继而成为裂缝,直至开裂的缘故。字画,纺织品,档案材料,家具,生物标本,皮革,羽毛都是由有机物组成,很难保存,因而对博物馆来讲 O_3 最危险。 O_3 会加剧铁和银的氧化及银和铜的硫化速度。

2.4 氯(Cl₂)

Cl₂ 虽未列入"三大污染物",但氯气和氯化氢是金属的最大敌人。海边含氯量高,影响较大。当然在内陆的重工业区也存在氯的腐蚀。

3 环境监测技术

虽然气态污染物是全世界环境议题的主要内容,但在文物保护环境中,有关气态污染物的来源,气态污染物对艺术品,档案材料的影响等问题却很少有人关注和研究。直到 20 世纪 80 年代,这个问题才开始被注意并得到进一步的研究。目前,已经有了一些这方面的研究并制定了相关控制的指导。这些指导都要求使用气相过滤技术来保持环境中尽量低的气态污染物。综合各有关国家图书馆、博物馆、档案馆的环境质量标准,最常见的气态污染物控制水平如下所示:二氧化硫 $\leq 1-20\mu g/m^3$,臭氧 $\leq 2-25\mu g/m^3$,二氧化氮 $\leq 5-20\mu g/m^3$ 。

环境监测是实现环境控制的关键,一方面,环境监测应提供短期的气态污染物的数据,指导污染物控制方法的应用;另一方面,它还应对长期的空气品质趋势做出可靠的评价,以研究出污染气体和可能造成的损害之间的因果关系。

由于被保护环境中的空气品质测定对监测仪器和技术有很严格的要求,一种测试技术是 否适用于被保护环境就需要对各个方面进行评价,主要有以下几个重要因素:敏感性,价格和 技术复杂性等。

敏感性是很重要的一个评价参数,因为被保护环境中的气态污染物的浓度都很低,而且要求的气态污染物控制水平往往在 $\mu g/m^3$ 的水平。价格对于监测技术的推广和应用有着很大的影响。另外,技术复杂性及兼容性,便携性等也需要考虑。

目前,环境检测的最大问题是在于如何精确测量气态污染物以确保符合标准。所以需从取样方式和测量方式上对监测技术做一个比较。

3.1 直接气体监测技术

直接气体监测技术有主动取样、被动取样二种方式。直接气体监测技术可以提供环境中不同气态污染物的种类和浓度。

直接气体监测技术主动取样方式具有快速反馈的性能,使其成为保护环境空气监测的主流方式。最方便的方法是使用自动检测仪直接在现场采样与分析(二氧化硫荧光分析仪、氮氧化物化学发光法分析仪、臭氧分析仪),可以得到瞬时的污染气体的浓度,可连续监控、检测、记录。但仪器价格昂贵,而且每种仪器只能测定单一污染物,非一般博物馆所能承受。被动取样的直接监测技术,是采用被动采样器(passive sampler)^[8-12],利用气体分子自动扩散到吸附剂而被采集。经过一定采样时间,分析扩散到吸附剂上的污染物含量可以推算采样点的污染气体的浓度。上海博物馆 20 世纪 90 年代初也进行过这方面的工作^[13]。该方法可靠与自动监测方法有良好的可比性,简便而经济,适合于博物馆的环境污染物的立体监测,但它们只能自动扩散采样,需人工再分析且只能告知一段时间内某空气污染物的平均浓度水平。

3.2 间接(反应)监测技术

即使有可能把所有的气态污染物的种类和浓度精确地测出来,问题还在于"这些数据对我们来说有什么意义?"

首先,到目前为止,虽然人们认识到气态污染物对艺术品,档案材料会造成破坏,但还没有公认的研究结论表明:在气态污染物水平和其造成的破坏之间已建立了明确的关系。其次,很多研究表明:污染气体之间有相互协同作用的现象。文献[14]报道,在二氧化硫和二氧化氮或二氧化硫、二氧化氮、臭氧等多种污染气体同时存在时,比单一的二氧化硫气体存在时对石质材料的腐蚀能力增大了4.5倍和15倍。文献[15]报道,混合污染气体,尤其是有二氧化氮存在时与单一污染气体相比,对银的腐蚀速率增加,所以不考虑污染气体的综合破坏能力,而仅仅测出每一种污染物的浓度,对于保护艺术品,档案材料来讲是没有很大实际意义的。正是这个原因,很多单位转而求助于反应监测技术,即通过腐蚀反应来对环境进行监测和分级的技术。这种环境监测技术的有效性基于这样一个事实:被保护环境中的主要污染物都是具腐蚀

性的。

反应监测技术能够评价被测环境中气态污染物破坏的可能性,通过分析在特殊的涂布铜,银和/或金的试片探头上形成的不同腐蚀膜的种类和数量,可以得出被测环境中存在的所有具腐蚀能力的污染物的一般种类和浓度水平。具有主动采样和实时监控性能的监测仪可以提供被测环境中腐蚀气体实时破坏能力和浓度水平。这个环境分析的手段正被许多博物馆和档案馆使用,它的有效性在于实际上很多保存环境中主要关心的污染物气体,可以很方便地使用反应监测检测到。

3.2.1 腐蚀分级试片(Corrosion Classification Coupons. CCCs) CCCs 是被动采样的监测试片。使用时,一般将该试片放置在被测环境中 30 - 90 天,然后分析在试片表面形成的腐蚀膜的种类和数量。这种技术可以反映出环境中的腐蚀反应的积累速率,评价被测环境中污染气体在被测期内的平均破坏能力,并提供腐蚀性气态污染物的类别和浓度水平。

因此 CCCs 可以用来反映被保护环境中是否有对金属,植物纤维和有机物具破坏作用的腐蚀物的存在,如,SO₂,O₃,NO₂,Cl₂等。

CCCs 最初仅使用铜试片来对环境进行分级,但是在实际使用过程中发现,铜对于城市环境(即多数博物馆,档案馆所处环境)中的污染物没有很全面的敏感性,尤其是铜试片无法发现 氯气的存在,而氯气对金属有很大的危害。所以,Purafil(普滤)公司发展出了银试片来解决这个问题。银试片和铜试片结合使用,可以监测城市环境中气态污染物即使是 1×10⁻⁹(1ppb)的 微小浓度变化。

CCCs 的反应监测数据是用不同的腐蚀膜的数量(厚度)来表述的,单位为 nm。对于铜试片,硫化膜和氧化膜是最常见的腐蚀生成物,所以反应监测数据中最常见的是硫化铜(Cu_2S)和氧化铜(Cu_2O)。对于银试片,则用硫化银(Ag_2S)、氯化银(AgCl)和氧化银(Ag_2O)来表示可能生成的硫化膜、氯化膜和氧化膜。可对每一片试片的上述生成的膜进行分析,确定各自的数量和占总腐蚀量的比例。

3.2.2 环境反应监测仪(Environmental Reactivity Monitors. ERMs) CCCs 试片的局限性在于无法提供连续的环境评价和分级。考虑到这一点,Purafil(普滤)公司进一步发展了反应监测技术,设计出了利用涂布金属的石英晶体微平衡技术,对环境进行实时监测的仪器-ERMs。这个微处理控制仪器是第一台应用于这个领域的可进行连续实时监测的仪器(见图 1(见彩版插页8))。它可以连续性地监测腐蚀变化,计算腐蚀积累速率和腐蚀变化速率。它的敏感性很高,可以发现小于 1×10⁻⁹的浓度变化。这样,人们就可以在污染气体对文物,艺术品,档案材料造成破坏以前采取合理的保护措施。同时它还可以提供温度,湿度的测定功能,温湿度会影响腐蚀反应的进行,也是保护环境中特别需要控制的两个主要参数。这个仪器可以独立工作,可以直接与中央电脑连接,也可与其它同类仪器构成监测网络。监测数据可以下载到电脑进行

处理编辑和绘图。腐蚀水平,温湿度可以做到每分钟更新一次,这些数据可以建立环境腐蚀的数据库,为艺术品,文物的保护提供全面而准确的评价。

4 环境控制规范

虽然现在还不可以确定多少浓度的污染物会导致文物、艺术品和档案材料的破坏,但迄今50年来环境对文物造成的破坏已显而易见。工业革命以来,特别是"汽车时代"的到来使全球污染物急速增加。表 2^[16]列出了城市环境的一般污染物水平。

表 2 气态污染物的一般水平

Table 2 Common levels of gaseous pollutants

 $(\times 10^{-9})$

污染物种类	一般背景浓度	峰值浓度(市区)	
二氧化硫	6 - 30	100 - 750	
臭氧	0.4	20 - 40	
二氧化氮	1.0-1.5	40 - 100	
氯气	0.06-0.6	20 - 130	
氯化氢	20 - 50	200 - 450	
醋酸	4 - 10	20 - 100	
甲醛	3 – 15	10 - 40	
硫化氢	5 = 10	10 - 500	

这种城市环境污染物的浓度水平对文物保存是不利的,需要有一个文物保存环境的控制规范。根据荷兰、意大利政府与 Purafil 公司长达 13 年的合作研究,反应监测技术——利用铜,银反映环境腐蚀速率来评价被保护环境的方法已被很多机构接受。综合各国国家图书馆、博物馆、档案馆的环境质量标准并结合反应监测技术制定的环境控制规范已成为荷兰国家档案馆的空气质量监测标准,并被建议成为欧洲标准。该规范如表 3 所示。

表 3 被保护环境的控制规范[17]

Table 3 Control specification for preservation environments

污染物 —	浓	反应水平	
	/×10 ⁻⁹	/μg·m ⁻³	/nm-30d ⁻¹
二氧化硫	€0.35 - €1.0	≤1-2.85	
臭氧	€2.65	$\leq 1.8 - 24.5$	_
二氧化氮	≤0.94 -≤12.5	≤ 5	_
氯气	≤1-3	≤ 3 − 9	-
氯化氢	≤1-3	≤1.5-4.5	-
醋酸	< 4	< 10	-
甲醛	< 4	< 5	
银腐蚀量	~	_	< 4ª
铜腐蚀量	_		< 9 ^b

a. 要求不存在硫腐蚀物, b. 要求不存在氯腐蚀物

在铜,银腐蚀速率小于或等于表3所示数值的环境中,使用直接气体监测仪进行测试,发

现污染物水平已处于或低于监测设备的测试极限,可以认为在这种环境内是不需要再做环境改善了。

5 环境分级标准^[18]

Purafil 根据多年的经验以及与其它研究机构的合作,发展了被保护环境的分级标准,利用反应监测技术来分级,已提出直接用银、铜的反应速率来对环境分级的标准。现在,很多档案馆、博物馆、图书馆或这些场馆的改造项目已经采用了反应监测作为他们环境控制程序中的一部分。该标准如表4所示。

表 4 被保护环境的环境分级标准

Table 4 Environmental classification for preservation environments

银腐蚀			铜腐蚀		
级别	空气品质分级	腐蚀量/nm·30d-1	级别	空气品质分级	廣蚀量/nm·30d-1
SI	非常纯净	< 40	C1	非常纯净	< 90
S2	纯净	< 100	C2	纯净	< 150
S3	干净	< 200	C3	于净	< 250
S4	少量污染	< 300	C4	少量污染	< 350
S5	污染	≥300	C5	污染	≥350

空气品质分级推荐

档案馆,珍贵古籍,金属收藏:级别 S1/C1

博物馆,博物馆库房,图书馆:级别 S2/C2

古建筑:级别 S3/C3

短期可接受的:级别 S4/C4

不可接受的:级别 S5/C5

6 反应监测技术和环境分级标准的应用

到目前为止, Purafil 的空气品质数据库里包含了超过 1000 片 CCCs 试片的分析结果,有至少来自全世界 16 个国家的 136 个不同机构的反应监测数据。仅在美国就有 32 个州使用了反应监测仪,来对 95 个博物馆,27 个档案馆和 14 个图书馆的环境进行评价和分级。On Guard 反应监测仪在全世界文物保护环境领域的应用也是越来越多,它正在和全世界的文物保护者一起为人类的珍贵遗产的保护工作着。荷兰国家档案馆自 1985 年开始与 Purafil 公司合作进行"博物馆、档案馆和图书馆的植物纤维物质的品质衰退"、"环境工程的科技"两项课题的研究,他们选择了位于海牙的国家档案馆总馆,经过三年不间断的监测,纸样的变化已显现出来,研究结果表明,在放置纸张和其他植物纤维的储藏室里的空气必须净化。Purafil 通过反应监测

找到西斯廷大教堂中米开郎基罗的壁画保护中问题症结,他们又用 On Guard 反应监测仪监测、记录下以色列的死海羊皮卷的保护中产生破坏危险的状况——发生腐蚀的时间段,分析了腐蚀因素:是由于参观者进入引起的温度变化,和汗液中挥发的氨气,并采用了空气净化消除了隐患。

上海博物馆书画陈列馆自 1998 年起用 Purafil 公司的 CCCs 试片对画廊的空气环境进行监测和环境评估,1999 年开始用 On Guard 反应监测仪进行了为期二年多的监测,使我们对书画陈列环境和保管储藏环境有了基本了解,书画陈列保藏环境的空气质量不尽人意,为此现正在采用 Purafil 技术进行书画画廊和书画库房空气净化处理,并将在画廊和库房内安装 On Guard 反应监测仪,对陈列和保管环境进行环境质量的监控和评估。现我们把这种文物、档案、图书保存环境的监测和环境评估的新标准介绍给文物保护的同仁们。

参考文献

- 1 Williams L E et al. Exposure of deacidified and untreated paper to ambient levels of sulfur dioxide and nitrogen dioxide; nature and yield of reaction products. J Am Inst Conserv, 1992, 31:199 212
- 2 马斯特斯 GM. 环境科学技术导论,北京:科学出版社,1985、186
- 3 Atherton J B et al. The effect of temperature, light and some transitional metal ions on the sorption of sulfur dioxide by paper. J Appl Chem Biotechnol, 1973, 23; 407 414
- 4 Williams L E et al. Exposure of deacidified and untreated paper to ambient levels of sulfur dioxide and nitrogen dioxide; nature and yield of reaction products. J Am Inst Conserv, 1992, 31; 199 212
- 5 Guttman C M. Protection of archival materials from pollutants: diffusion of sulfur dioxide through box board. J Am Inst Conserv, 1993, 32: 81-92
- 6 齐藤昌子、NO₂, SO₂ガスによる天然纤维の劣化と天然染料染色布の变褪色. 古文化财の科学, 1991, 36:8-17
- 7 Bank Gerhard, Effects of atmospheric pollutants on deacidified modern papers. Art Archaeol Tech Abstr, 1993, 30:310
- 8 陈乐恬、佟玉芹.被动采样法测定环境空气中的二氧化氮.环境化学,1994,13(5):460-464
- 9 陈乐恬、佟玉芹.扩散采样法测定大气中的本底浓度.环境化学,1995,14(5): 471-474
- 10 陈乐恬,佟玉芹,宋文质等.大气臭氧扩散采样方法的初步研究.环境化学,1999,18(4):333-337
- 11 陈乐恬,佟玉芹,张宝珠等.二氧化硫被动采样器的研制和应用.环境化学,1992,11(5):68-72
- 12 Paul Wilthew. The use of gaseous pollution monitoring in determining air handing system filtration and management Requirements: a care study. In: The interface between science and conservation. 1996.133 141
- 13 陈元生,解玉林,金鑫荣等. TEA 纸带法测定 SO_2 、 NO_2 的研究、见:马承源主编. 上海博物馆文物保护科学论文集,1996. 270-281
- 14 Johnson J B et al. Laboratory exposure chamber pollutant and acid rain penetration rates and stone degradation. Art Archaeol Tech Abstr 1993, 30: 1954
- 15 Literature of Purafil. Multiple contaminant gas effects on electronic equipment corrosion. 1998
- 16 Muller C O. Gaseous contaminant control strategies at the hague. Proceeding of the 87th Annual Meeting, Air & Waste Management As-

sociation, Pittsburgh, PA, June, 1994

- 17 Muller C O. Airborne contaminant guidelines for preservation environments. Proceedings of the 24th Annual Meeting, American Institute for Conservertion of Historic and Artistic Works, Washington, D. C. June, 1996
- 18 Chris Muller. A new standard for environmental assessments in preservation environments. 2000.5

Monitoring and classification of gaseous pollutants for environmental assessments in preservation environments in museums, archives and library

XIE Yulin

(Research Laboratory for Conservation & Archaeology, Shanghai Museum, Shanghai 200231)

GU Xu

(Shanghai Milescent Mechinery Industries Co. Ltd., Shanghai 200040)

Abstract

For the last several years, Purafil compary has been working with a number of institutions to develop and refine techniques with which conservators may accurately gauge the destructive potential of their environments toward those cultural relics, archives and so on. However, no definitive information currently exists which describes the cause - and - effect relationship between specific levels of gaseous pollutants and damage caused to artifacts and archival materials. Because of this, many are questioning the applicability and costs of direct gas monitoring and have turned to an alternate method of environmental classification - reactivity monitoring. This environmental analysis method is currently being used by a number of museums and archives. The validity for this air monitoring technique lies in the fact that many of the contaminants which are of primary concern in preservation environments are corrosive in nature, therefore, can be easily monitored by reactivity monitoring. It was the first involved the development of monitoring tools and techniques that could accurately assess local environments conditions, and the second was the formulation of a classification scheme that would allow conservators to determine if their environments were truly "preservation environments" or whether pollutant control measures were indicated. Corrosion classification coupons are passive monitors typically exposed to the environment for a period of 30 - 90 days and then analyzed for the amount and type of corrosion which has formed. This technique can provide cumulative reactivity rates, an assessment of environmental conditions over time, and an indication of type and relative level of corrosive gaseous pollutants. Environmental reactivity monitors (such as: OnGuard 2000)

employing metal – plated QCMs can detect and records $< 1 \times 10^{-9} (1 \text{ppb})$, This ability is regarded as one of the main requirements for any real – monitoring protocol to be used in preservation environments. A new standard for environmental assessments in preservation environments and reactivity monitoring techniques into conservators in China was introduced.

Key words Reactivity monitoring techniques, Classification of gaseous pollutants, Environmental assessment

2002 - 04 - 23 收到