

## Progress in the Research of Organic Acids in the Ambient Air of Museum

# 博物馆环境空气中有机酸的研究进展

王倩倩 Wang Qianqian

中国国家博物馆, 北京, 100006

铁付德 Tie Fude

中国国家博物馆, 北京, 100006

陈星灿 Chen Xingcan

中国社会科学院考古研究所, 北京, 100006

### 内容提要:

挥发性有机酸是博物馆环境空气中常见的有害气体之一, 对无机质文物或是有机质文物均具有极大危害。本文从危害、释放、检测及预防性保护等四个方面对博物馆环境空气中有机酸进行探讨。首先, 详细论述了有机酸对不同文物的腐蚀机理和危害。其次, 总结了博物馆中主要有有机酸释放源及其释放过程。此外, 报道了目前国内外博物馆中有机酸气体的检测方法, 急需开发适合于馆藏文物装具、展柜、展厅等不同大小的空间中有机酸气体的采样—检测方法。最后, 本文建议立足于所保护的文物本身的材质, 结合有机酸释放源及有机酸对文物的腐蚀机理和危害等, 进行系统性地设计和开发合适的预防性保护措施。

### 关键词:

博物馆 有机酸 腐蚀机理 释放源 甲醛氧化

**Abstract:** Volatile organic acid is one of the common harmful gases in the ambient air of museum, which is very harmful to inorganic or organic cultural relics. This paper is a discussion of the organic acids in the ambient air of museum from four aspects: harm, release, detection and preventive conservation. Firstly, the corrosion mechanism and harm of organic acids to different cultural relics are discussed in detail. Secondly, the main sources and the processes of the organic acid release in the museum are also summarized. In addition, the published detection methods of organic acid gas in some museums at home and abroad are collected. There is an urgent need to develop a sampling-detection method of organic acid gas in different sizes of space such as cultural relics fittings, exhibition cabinets and exhibition halls. Finally, based on the materials of the cultural relics to be protected, considering the release source of organic acid and the corrosion mechanism and harm of organic acid to cultural relics, the author suggests to systematically design and develop appropriate preventive conservation measures.

**Key Words:** Museum; organic acid; corrosion mechanism; release source; formaldehyde oxidation

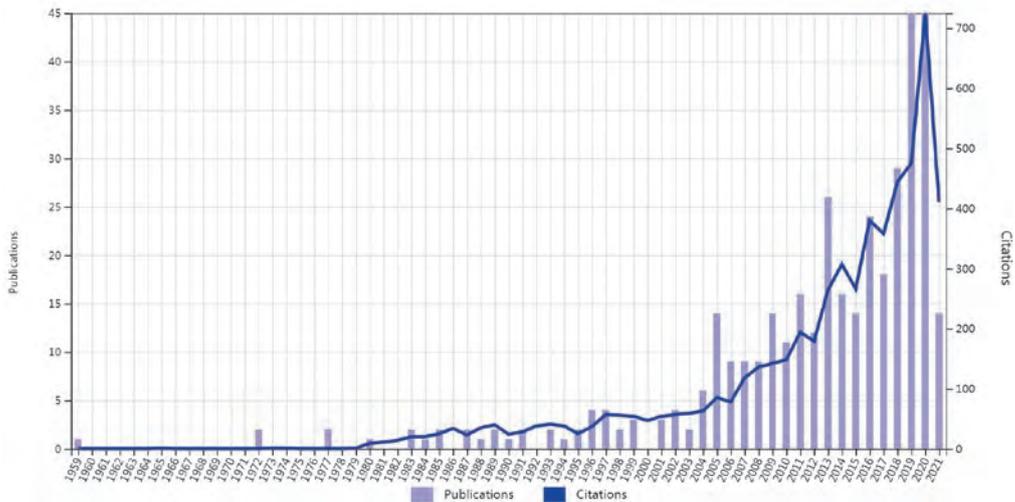
## — 引言

挥发性有机酸是博物馆环境空气中常见的有害气体之一,近20年以来备受国内外文博工作者和学者们重视和研究<sup>[1]</sup>。挥发性有机酸的种类也非常多,本文中提及的博物馆环境空气中有机酸气体是指具有1-6个碳原子碳链的有机酸,包括甲酸、乙酸、丙酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、正丁酸等七种挥发性有机酸,其共同特点是具有很强的挥发性。

我们在 Web of Knowledge 数据库中检索了关于博物馆/文物与有机酸的相关研究,采用检索式为:TS=[(museum\* or “heritage objects” or “cultural relic\*” or “historical relic\*” or “heritage object\*” or “cultural heritage\*”) and (“organic acid\*” or “HCOOH” or “CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” or “Formic acid” or “CH<sub>3</sub>COOH” or “Acetic Acid” or formate or formiate or acetate)],检索到的国内外研究学者的文献报道近400篇。历年关于博物馆/文物与有机酸研究的学术发表及引用情况,参见图一。可见近20年以来,研究博物馆/文物与有机酸的趋势相当迅猛。如表一中所示,全世界关于博物馆/文物与有机酸的研究的学术报道前三名的国家的依次是:意大利、美国和中国。

文献调研中发现,最早关于有机酸腐蚀文物的研究报道有:于2001年 Sabbioni C. 发现了大气中有机酸对不可移动文物的腐蚀<sup>[2]</sup>;于2004年 Robinet L. 报道了苏格兰国家博物馆环境空气中有机酸对馆藏文物的危害<sup>[3]</sup>。结合万方和 CNKI 等两大中文数据库的检索情况可见,国内关于博物馆/文物与有机酸的相关研究的各研究机构及大学主要有上海博物馆、中国国家博物馆、南京博物院、青州博物馆、陕西历史博物馆、华东理工大学、中国科学院、浙江大学、西北大学、陕西师范大学、中国北京科技大学等。

笔者在仔细地研读近20年以来国内外文博工作者和学者们研究成果的基础上,对在馆藏环境空气中有机酸的种类进行了详细的梳理,对文物的危害及腐蚀机理,有机酸的释放源和释放行为等方面的研究进行了整理,希望通过国内外文献调研所整理出来的关于博物馆环境空气中有机酸的研究进展,能启发相关研究者设计出更多确实有效的预防性保护措施。



图一 历年关于博物馆/文物与有机酸研究的学术发表及引用情况

表一 世界各国关于博物馆/文物与有机酸的研究的学术报道情况

排名	国家	篇数	比例
1	意大利	54	14.29%
2	美国	42	11.11%
3	中国	30	9.53%
4	德国	27	7.14%
5	英格兰	26	6.88%
6	西班牙	19	5.03%
7	比利时	16	4.23%
8	法国	16	4.23%
9	以色列	16	4.23%
10	丹麦	13	3.44%
11	苏格兰	13	3.44%
12	巴西	11	2.91%
13	荷兰	11	2.91%
14	英国	10	2.65%
15	葡萄牙	9	2.38%

## 二 有机酸气体对文物的危害及腐蚀机理

甲酸、乙酸与其他的酸性气体相比,具有更高的活性,在一定的温度湿度条件下能对文物造成更大损害。此外,有机酸除自身对文物会产生极大损伤外,还会增强其他污染物对文物的损伤,例如与NO<sub>x</sub><sup>[4]</sup>、臭氧<sup>[5]</sup>;当发生相互协同作用时,会加剧对文物的破坏。很多专家学者对无机质文物和有机质文物的预防性保护均开展了腐蚀机理方面的研究实验,为制定相应的环境保护条件和改造方案等提供了依据。

### (一) 有机酸气体对无机质文物的危害及腐蚀机理

有机酸气体会腐蚀博物馆藏金属器物,导致在金属器物表面产生有机酸盐锈蚀物<sup>[6]</sup>。王金玉对博物馆藏金属器物上浅蓝色铜的锈蚀物进行分析,发现是铜的有机盐,其中含有甲酸铜和乙酸铜<sup>[7]</sup>。罗曦芸等探讨了陈列币变色的原因,在变色银币的清洗液中发现有甲酸根和乙酸根的存在<sup>[8]</sup>。华东理工大学吴雪威比较了裸青铜和模拟带锈青铜文物材料在甲酸、乙酸等有机酸性气体环境中的腐蚀过程,发现在青铜腐蚀的腐蚀过程中富铜相优先腐蚀,而且甲酸对试样的腐蚀比乙酸更严重<sup>[9]</sup>。此外,甲酸、乙酸还会导致铅质器物表面风化<sup>[10]</sup>。

有机酸气体会吸附在具有多孔结构的石质<sup>[11]</sup>、砖质<sup>[12]</sup>、陶瓷<sup>[13]</sup>等文物表面,产生可溶性有机酸结晶盐,这是造成这些文物损伤的主要原因。Linnow K.等人研究博物馆环境中瓷砖醋酸钙风化的原因,发现醋酸盐结晶严重破坏釉面陶瓷砖;并通过Ca<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Cl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、三氯化铁和NaCl等五元体系的溶解度图,分析了瓷砖中存在的盐混合物受到醋酸蒸汽侵蚀的反应机理<sup>[14]</sup>。Fearn S.等人对某一馆藏玻璃制品采用TOF-SIMS分析,发现在易受腐蚀的低石灰玻璃表面形成了腐蚀盐;该腐蚀盐的主要成分为甲酸盐和碳酸盐<sup>[15]</sup>。如果继续腐蚀,会降低玻璃的清晰度,最终会永久损坏和污染玻璃表面。

## (二) 有机酸气体对有机质文物的危害及损害机理

与上述提及的无机质文物相比,由丝蛋白质组成的丝织品文物对环境因素(如高湿、光、热、污染气体等)更为敏感和脆弱<sup>[16]</sup>。近年来,国内外很多研究者开始关注环境因素对蚕丝纤维分子结构的影响,尤其在研究甲酸、乙酸与丝织品的衰变关系上取得了很大进展<sup>[17]</sup>。华东理工大学罗曦芸等利用红外光谱(FTIR/ATR)研究发现,甲酸和乙酸均会导致蚕丝纤维原长肽链间发生 $\beta$ 折叠构象转变,纤维结晶度升高,氢键减弱,而对丝织品产生危害作用<sup>[18]</sup>。

此外,馆藏书画、古籍等纸质类文物具有多孔结构,对馆藏环境中甲酸、乙酸等酸性气体具有良好的吸附性能。当有机酸气体被纸张吸附后,会与纸张内的水分结合生成各种酸性物质。这些酸性物质对纸张内纤维素大分子具有极大的破坏作用,导致纤维素发生酸水解降解<sup>[19]</sup>。纤维素发生酸水解降解是由于纤维素含有1,4- $\beta$ 苷键。1,4- $\beta$ 苷键具有缩醛键的特性,在一定温度、湿度和酸性的条件下会发生断裂。在酸性条件下,纤维素会降解产生乙酸、甲酸等气体产物。陕西师范大学周婷等采用气质联用仪(GC-MS)检测分析了延安革命纪念馆馆藏的图书等纸质文献,发现纸质文献及无任何字迹的纸张释放的气体中均含有乙酸,乙酸是纸张在保存过程中纤维素发生多种综合降解反应导致的产物<sup>[20]</sup>。贾智慧等人采用环境模拟实验舱法研究了纸张在微环境乙酸气氛中的变化,发现乙酸气体会使纸张中的填料发生团聚,并降低纸张的聚合度和结晶度,导致纸张的物理强度、酸度、白度和字迹等均有一定程度的负面影响<sup>[21]</sup>。可见,纸质类文物在纤维素降解过程中所释放的甲酸、乙酸等有机酸气体,通常又会加快纸张中纤维素的酸水解降解速度,形成一个缩短纸张寿命的恶性循环<sup>[22]</sup>。对于纸质类文物降解释放有机酸气体的详细机理过程将在下面继续深入讨论。

## 三 博物馆常见有机酸释放源及释放行为

博物馆环境空气中挥发性有机酸主要来自于木质囊匣、展柜、纸质包装材料的释放,纸质及木质文物自身降解释放,胶片的醋酸综合症,文物藏展装饰装修材料的挥发,空气中小分子醛、醇氧化后为小分子酸等过程。其中,木质及纸质材料的释放挥发是博物馆环境空气中有机酸最为主要的来源。因此,在文物陈列柜和储藏柜等密闭的微环境中,有机酸气体的浓度会日益增加。本节将对以上博物馆几大常见有机酸释放源的释放行为的研究进展进行一一阐述。

### (一) 纸质类文物及纸张降解释放

适合造纸的原料种类繁多,但主要是利用植物纤维,所以纸张的主要成分为纤维素,也含有少量木质素及半纤维素。纸质包装材料或纸质类文物随着保存时间和馆藏环境中温度、湿度、光照辐射、微生物、空气污染等环境因素的作用下,会发生纤维素降解反应,并释放甲酸、乙酸等多种有机酸气体。Clark A. J. 等人通过顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法(Headspace SPME/GC-MS)检测了印刷在原木纸上的1859至1939年装订期刊以及15世纪至18世纪初的历史书籍中的挥发性有机物,研究结果发现了70多种挥发性有机物,其

中就包含甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等多种短链有机酸气体<sup>[23]</sup>。乙酸是纸张在保存过程中纤维素发生多种综合降解反应导致的产物<sup>[24]</sup>。

纸质类文物及纸张降解释放甲酸、乙酸等有机酸气体的过程机理,可按照将纤维素降解反应机理分为以下三种:酸水解降解、氧化降解和微生物降解。其中,纸质类文物及纸张的酸水解降解释放有机酸气体过程为:具有多孔结构的纸张对馆藏环境中酸性气体,例如二氧化硫、二氧化氮、甲酸、乙酸等,具有良好的吸附性能;所吸附的酸性气体会与纸张内的水分结合生成各种酸性物质。而纸张内纤维素大分子对酸稳定性较低,在一定温度、湿度和酸性的条件下,纤维素大分子中具有缩醛键特性的1,4- $\beta$  苷键发生断裂。从而,纸质文献在纤维素酸水解降解过程会释放出甲酸、乙酸等有机酸气体<sup>[25]</sup>。

纸质类文物及纸张中纤维素的酸水解降解和氧化降解的主要产物为乙酸、甲酸等有机酸气体。此外,纸张中纤维素在霉菌的微生物酶作用后会降解为小分子单糖,如葡萄糖、果糖等。随后,这些小分子单糖也会进一步降解为甲酸、乙酸等有机酸气体。

## (二) 木材降解释放

木材因其本身众多优点,如良好的隔热作用、易于加工、成本低、自然美观等,被制作最为常见的文物展柜、储藏柜。然而,近年来,木材中挥发性有机化合物(VOCs)对文物的影响已成为人们关注的话题,早已有报道由木材释放的酸性化合物对保存或展示的文物造成腐蚀损害<sup>[26]</sup>。贾智慧等人探讨了樟木挥发物对档案纸质材料耐久性的影响,结果发现经樟木挥发物处理后的纸张纤维老化后出现轻微的黏结、断裂现象;而且检测到樟木挥发物里含有烷烃、烯烃、有机酸气体等,其中有机酸气体为活性污染物,能破坏纤维大分子结构,从而降低纸张的耐久性<sup>[27]</sup>。

日本善本知孝在1983年对多种针叶树及阔叶树的pH值进行研究,发现pH值范围为4-6<sup>[28]</sup>。一方面,木材中含有一定量的结合酸,在一定条件下会水解生成有机酸;另一方面,在较高的温湿度条件下,木材表面的酯类化合物也会发生水解释放有机酸。周新光等人采用固相微萃取结合气相色谱-质谱(SPME-GC/MS)联用技术检测了西南桦、马来甘巴豆、水青冈、柚木、红橡木、四籽树、椴木、白木及榆木等9种木材中的挥发性有机物,均检测到乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等多种有机酸<sup>[29]</sup>。

木制文物展柜、储藏柜中,不仅与文物接触的部位显弱酸性,而且在空间中也充斥着由木材释放出的有机酸。可见,针对藏展空间中有机酸的浓度检测就成为了文物预防性保护工作的一个关键点。为此,木材挥发性酸检测方法得到了开发。徐方圆等人开发了“无动力扩散采样-离子色谱”检测技术,该方法是在密闭空间中恒温40℃加速木材中有机酸挥发,通过无动力扩散采样,再采用离子色谱双等度分析方法半定量检测挥发性酸<sup>[30]</sup>。

## (三) 其他文物藏展装饰装修材料的挥发

除纸质、木材可作为博物馆装饰装修材料以外,其他常见的还有纺织品、塑料、黏合剂、涂料等。这些材料也会释放出多种复杂的挥发性污染物,如甲酸、乙酸、甲醛、烯烃、芳香烃等,并且甲酸、乙酸是装饰装修材料释放产物中最主要的有机酸。

为此,近年来也开发了很多检测博物馆装饰装修材料释放有机酸气体的技术方法。王

荣等人介绍了一种模拟博物馆藏展材料挥发降解过程的金属加速腐蚀试验法 Oddy Test 法, 可作为博物馆通用的藏展材料筛选方法, 评估博物馆藏展材料的实用性<sup>[31]</sup>。刘霞报道了一种对博物馆藏展材料中挥发性有机酸实现初步快速评估的半定量方法, 即“被动采样—离子色谱法”; 该方法与博物馆藏展材料经典评估方法 Oddy 法进行对比发现两者结果一致<sup>[32]</sup>。但标准 Oddy 法及改进 Oddy 法存在也存在很多不足之处, 如无法测量到微量腐蚀性气体, 无法检测文物的轻微腐蚀, 测试条件的限制, 博物馆实际状况差异大无可比性, 或以目测作为评估标准导致评判结果的主观性差异等。为此, 在标准 Oddy 法及改进 Oddy 法的基础上, 陈建建、鲁丹丹和邓丽娟均采用了 QCM 传感器及其改进方法对博物馆中有机酸气体进行检测<sup>[33]</sup>, 极大的改进了检测方法。

#### (四) 空气中小分子醛、醇氧化后得小分子酸

木制品、树脂和塑料制品及文物藏展装饰装修材料释放挥发产物中也含有甲醛。博物馆环境空气中, 在臭氧或者是氮氧化物等氧化剂存在的条件下, 甲醛和甲醇会被氧化为甲酸, 而乙醛和乙醇会被氧化成为乙酸; 此外, 在相对高的湿度下, 甲醛也会转变成甲酸<sup>[34]</sup>。复杂的环境条件、其他污染物的存在等因素会影响空气中小分子醛、醇的氧化反应机理, 故还有许多部分尚待验证和商榷。

#### (五) 胶片的醋酸综合症

胶片作为不可取代的历史、文化遗产信息的载体, 综合地反映了历史、艺术、文化和科技的高水平融合。20 世纪 30 年代出现了醋酸片基胶片并被大量应用, 在后来的 50 年间, 以醋酸片基的胶片为主, 直至 90 年代才开始更换为涤纶胶片<sup>[35]</sup>。醋酸片基的胶片的材料主要是三醋酸纤维素, 属于酯类, 易于在高温、高湿及其它不良环境因素下发生水解, 从而产生醋酸综合症<sup>[36]</sup>。

醋酸综合症的主要表现为: 在初期, 胶片会分解出乙酸气体, 散发出醋酸味, 随着时间推移乙酸的浓度逐渐增加; 渐渐地, 片基增塑剂析出, 片基开始变软, 黑白影像失去光泽, 彩色影像褪色; 随后, 片基上出现结晶物并变形, 乳剂发粘, 片卷中开始渗出粘稠的黑色胶液; 最终, 胶片碎片化或粉末化<sup>[37]</sup>, 无法正常使用。

值得注意的是, 三醋酸纤维素酯发生水解有两个反应路径: 一种是三醋酸纤维素酯分子中葡萄糖环上的去乙酰化反应; 另一种是分子中葡萄糖基团的断链反应, 即联结葡萄糖基团的 1, 4- 苷键的断裂, 又称为三醋酸纤维断链。

此外, 制备醋酸片基胶片使用的增塑剂也会发生水解。最为常见的是磷酸三苯酯增塑剂, 在水解过程中会释放乙酸, 水解产生的石炭和磷酸最终会在胶片上以白色粉末状物析出<sup>[38]</sup>。

### 四 博物馆环境空气中有机酸气体的检测及其浓度

博物馆中的有机酸污染物主要来自博物馆内部的有机酸释放源。尽管由这些有机酸释放源所释放出的有机酸含量较低, 但在文物陈列和储藏微环境等封闭环境中得不到扩散,

有机酸气体的浓度会日益增加。国内外各大博物馆对有机酸污染气体特别重视<sup>[39]</sup>，较为普遍使用的采样检测方法为“被动或被动采样”结合“离子色谱法或 SPME-GC/MS 等检测手段”。已报道的国内外博物馆中有机酸气体的检测方法及其检测浓度，可参见表二。

张艳红等采用 Dionex ICS 3000 离子色谱仪分析发现，天津博物馆文物库房书画抽屉柜内的乙酸浓度高达 1624.24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，较其他气体明显偏高，是库房主要酸性污染气体<sup>[40]</sup>。徐方圆等研究发现，武汉博物馆改造库房内文物保存环境中的甲酸、乙酸浓度偏高，其中乙酸浓度均普遍超过 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>[41]</sup>。施超欧等人分别采用主动采样—离子色谱法和主动采样—离子色谱法，检测了上海博物馆的博物馆环境空气（采样点为空间较大的库房或敞开环境的展厅）和密闭小空间（采样点为密闭的展柜和橱柜）中的甲酸和乙酸，发现由于有机酸的积累富集，密闭小空间中甲酸和乙酸的浓度普遍高于库房和展厅<sup>[42]</sup>。但对于密闭环境，若采用良好的空气净化措施，可大大降低甲酸和乙酸的浓度，参见表二中上海博物馆的绘画馆画廊。

Ryhl S. M. 等人采用 SPME-GC/MS 检测了丹麦国家博物馆中甲酸、乙酸的浓度分别为 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>[43]</sup>。Kontozova D. V. 等人报道了采用被动扩散管—离子色谱法检测了美国纽约，大都会艺术博物馆某展区中甲酸的浓度范围为 16–450  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，乙酸的浓度范围为 18–1050  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>[44]</sup>。Oikawa T. 等人和 Grieken R. V. 等人也相继报道了全世界著名的博物馆某展区中的甲酸、乙酸的检测浓度值<sup>[45]</sup>，如英国格拉斯哥伯勒尔收集博览馆、英国爱丁堡苏格兰皇家博物馆、美国加利福尼亚州圣安娜博物馆、比利时布鲁塞尔乐器博物馆、比利时安特卫普 Plantin Moretus 博物馆等，具体的检测值参见表二。

表二 已报道的国内外博物馆中有机酸气体的检测方法及其检测浓度

博物馆	检测位置	采样—检测方法	检测浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		时间, 参考文献
			甲酸	乙酸	
天津博物馆	书画抽屉柜	无动力扩散采样器—离子色谱法	—	1624.24	2016, [40]
武汉博物馆	陶瓷库房橱顶	被动扩散采样—离子色谱法	36.56	206.12	2007, [41]
	书画库房抽屉内		52.47	277.55	
	书画库房柜顶		32.86	202.15	
	出土文物库房囊盒内		27.42	170.56	
上海博物馆	某展览大厅	被动采样—离子色谱法	7.429	20.536	2008, [42]
	绘画馆画廊		10.174	26.275	
	工艺库房		15.512	102.140	
	金银器展柜		36.738	169.585	
	某库房储藏柜		131.981	672.061	
	青铜展		218.246	690.169	
丹麦国家博物馆	某展区	SPME-GC/MS	80	2250	2002, [43]
大都会艺术博物馆 (美国纽约)	某展区	被动扩散管—离子色谱法	16–450	18–1050	2011, [44]
伯勒尔收集博览馆 (英国格拉斯哥)	某展区	—	273–335	2723–11384	2005, [45]
苏格兰皇家博物馆 (英国爱丁堡)	某展区	—	648–1570	708–1768	2005, [45]

博物馆	检测位置	采样 - 检测方法	检测浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		时间, 参考文献
			甲酸	乙酸	
圣安娜博物馆 (美国加利福尼亚州)	某展区	—	373	1371	2005, [45]
乐器博物馆 (比利时布鲁塞尔)	某展区	—	15-250	80-600	2005, [45]
Plantin Moretus 博物馆 (比利时安特卫普)	某展区	—	16-438	113-3215	2005, [45]

## 五 应对有机酸腐蚀的预防性保护措施

### (一) 使用环保型文物档案特藏装具

对于档案、图书、古旧字画等纸质类文物可使用具有集防火、防虫、防霉变、防潮、防酸等功能于一体的环保型文物档案特藏装具。常见的传统装具 (如纸盒、木盒、铁柜、绸缎等) 一般不具备防火、防虫、防霉变、防潮等功能, 无法达到对文物、档案持久保存的要求。周小玲开发了采用经阻燃液处理的纸张及木材制作的文物及档案收藏装具, 并发现通过该阻燃液处理后, 所制作的装具具有防虫、防霉性、防潮、防酸等性能; 经阻燃液处理的装具材料可高效地吸附空气中水分、酸性气体、氧化性气体, 进而保护装具内纸张免受损害, 为档案、图书、古旧字画等纸质类文物营造了安全微环境<sup>[46]</sup>。

### (二) 无酸纸在文物保护中应用

纸箱、纸盒、纸张、纸板、宣纸、绵纸等纸质材料是文物保护中常用的包装材料。随着人们对文物保护工作重要性的认识不断深入, 对纸质包装材料的要求也日益严格。纸质包装材料在使用中和文物长期接触, 需要确认纸质包装材料在使用中是否对文物能起到保护的作用。例如, 要求纸质包装材料不能含有残留的漂白剂、过氧化物、氯、酸性物质及金属颗粒等, 甚至也不能含有在使用过程中会挥发释放出有机酸的木质素、纤维素等物质<sup>[47]</sup>。

国内外将无酸纸成功应用于文物保护中的报道很多。印度辛格大学 Manglik S. 总结了大量研究文献报告了无酸纸在图书馆中的应用<sup>[48]</sup>。大英博物馆 Angelo C. 报道了一个在纸上存放大型艺术品的解决方案, 即将脆弱的纸质文物装裱后用无酸瓦楞纸板作为安装材料来支撑<sup>[49]</sup>。陕西历史博物馆报告了一种采用现代纸板打样机床制作文物无酸纸质囊盒的方法<sup>[50]</sup>。中国现代文学馆报道了采用无酸装具对纸质档案文献进行包装馆藏手稿、信函及书刊报等来实现纸质档案文献的保护<sup>[51]</sup>。

### (三) 有机酸吸附材料

关于吸附净化博物馆环境空气内甲酸、乙酸等有机酸气体的研究, 相比较国外的研究报道数量, 国内的研究报道比较少。国内的研究报道主要来自华东理工大学, 主要考察了竹炭净化文物保存环境中甲酸和乙酸的吸附实验, 发现所制备的竹炭对甲酸和乙酸的净化效果分别达到 93% 和 96%, 但未考虑湿度的影响<sup>[52]</sup>。

国外的研究报道主要有丹麦皇家艺术学院美术学院 Smedemark S. H. 等人, 主要考察了活性炭在两款空气过滤器中运行条件下对乙酸主动吸附的去除性能, 和硅胶、粘土砖等吸附剂对乙酸被动吸附的去除性能; 发现装有活性炭的空气过滤器对乙酸的去除效率取决于气流, 增加过滤气流均会导致空气过滤器对乙酸的去除效率降低; 此外, 干硅胶具有高效除酸性能; 检测到的乙酸的浓度在粘土砖所在的位置, 与排放源处相比降低了 56%<sup>[53]</sup>。丹麦国家博物馆 Ryhl S. M. 等人研究了机械通风、过滤和被动吸附对室内空气有机酸浓度的影响<sup>[54]</sup>。德国 Schieweck A. 模拟了有/无强制换气的展柜条件下, 针对纯活性炭、浸渍活性炭、炭泡沫、布、沸石、分子筛和博物馆专用材料(如档案纸板、纺织品和硅胶)等 37 种不同吸附介质, 分别在环境试验箱里进行了甲酸、乙酸的主动吸附和被动吸附实验。结果表明, 在有强制换气的展柜条件下, 除大部分纯炭和浸渍炭煤能快速降低甲酸、乙酸的含量以外, 炭泡沫和布料、沸石、分子筛和博物馆专用材料等均对甲酸、乙酸的吸附效率较低; 在无强制换气的展柜条件下, 炭泡沫和布料、沸石、分子筛和博物馆专用材料等吸附剂也能在短时间内非常有效地去除甲酸、乙酸, 但随后也会再次挥发释放甲酸、乙酸。Schieweck A. 认为应谨慎选择和应用吸附剂, 并建议在博物馆展柜中可使用纯活性炭作为有效而价廉的吸附剂, 但在使用过程中需要定期监测, 以免吸附剂吸附有机酸后又解析释放出来<sup>[55]</sup>。

法国蒙彼利埃大学 Dedecker K. 等人制备了 MIL-140B 和 UiO-66-2CF3 等具有不同孔径、拓扑结构、疏水特性和官能团的水稳定的金属-有机骨架(MOFs, metal-organic frameworks) 吸附低浓度乙酸<sup>[56]</sup>。可见, 开发适合博物馆环境使用, 并对甲酸、乙酸的亲和力强并对水的吸附选择性高的吸附剂是未来博物馆环境空气中有机酸净化的一个研究重点。

## 六 结语

挥发性有机酸作为博物馆环境空气中常见的有害气体之一, 近 20 年以来备受国内外文保工作者和学者们重视和研究, 未来还将继续成为文物预防性保护的一大热点, 主要总结如下:

第一, 有机酸气体对文物的腐蚀机理, 与文物本身的材质有关。对于金属器物, 有机酸会导致金属器物表面产生有机酸盐锈蚀物; 对于具有多孔结构的石质、砖质、陶瓷等文物表面, 会产生可溶性有机酸结晶盐而发生风化; 对于丝织品文物, 有机酸会导致蚕丝纤维原长肽链间发生  $\beta$  折叠构象转变, 纤维结晶度升高, 氢键减弱, 从而产生损害; 对于馆藏书画、古籍等纸质类文物, 有机酸对纸张内纤维素大分子具有极大的破坏作用, 导致纤维素发生酸水解降解, 其中的降解产物通常会加快纸张中纤维素的酸水解降解速度, 形成一个缩短纸张寿命的恶性循环。

第二, 博物馆环境空气中挥发性有机酸主要来自于木质囊匣、展柜、纸质包装材料的释放, 纸质及木质文物自身降解释放, 胶片的醋酸综合症, 文物藏展装饰装修材料的挥发, 空气中小分子醛、醇氧化后得小分子酸等过程。其中, 木质及纸质材料的释放挥发是博物馆环境空气中有机酸最为主要的来源。

第三, 博物馆中的有机酸污染物主要来自博物馆内部的有机酸释放源。尽管由这些有

机酸释放源所释放出的有机酸含量较低,但在文物陈列和储藏微环境等封闭环境中,有机酸气体得不到扩散,其浓度会日积月累不断增加。急需开发适合于馆藏文物装具、展柜、展厅等不同大小的空间中有机酸气体的采样—检测方法。

第四,建议针对所保护的文物本身的材质、结合有机酸释放源及有机酸对文物的损害机理等,进行系统地设计开发合适的预防性保护措施,如开发和应用具有防虫、防霉性、防潮、防酸等性能的环保型文物档案特藏装具、无酸纸及有机酸吸附材料等。

附记:本文为中国国家博物馆科研项目(项目编号:GBKX2019Q20)的阶段研究成果。

注释:

- [1] Eggert G., Fischer A., "The formation of formates: a review of metal formates on heritage objects," *Heritage Science*, 2021.1; 罗曦芸、吴来明:《陈列银币变色原因初步分析》,《文物保护与考古科学》2006年第2期。
- [2] Sabbioni C., Ghedini N., Bonazza A etc., "Formate, acetate and oxalate in black crusts on historic monuments," *Advance in air pollution*, 2001.10.
- [3] Robinet L., Eremin K., Arco B. etc., "A Raman spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration," *Journal of Raman Spectroscopy*; 2004.8-9.
- [4] 魏华、修光利、刘兆辅等:《光催化降解馆藏文物环境的低浓度NO<sub>x</sub>和有机酸》,《环境科学与管理》2009年第4期。
- [5] 周浩、闫莹、吴来明等:《馆藏环境中臭氧及其复合污染物对青铜文物腐蚀过程的影响研究》,《全国第十三届考古与文物保护化学学术研讨会论文集》,2014年。
- [6] Pena P.J., Agua F., Gil C. etc., "Lanthanum-Silica Sol-Gel Coatings for Protecting Metallic Materials in Museums: Approaches to Copper, Bronze, Lead and Steel," *Coatings*, 2018.4; Eggert G., Fischer A., "The formation of formates: 3a review of metal formates on heritage objects," *Heritage Science*, 2021.1.
- [7] 王全玉:《馆藏金属器物上浅蓝色铜锈蚀物的辨别与成因分析》,《文物保护与考古科学》2020年第6期。
- [8] 罗曦芸、吴来明:《陈列币变色原因初步分析》,《文物保护与考古科学》2006年第2期。
- [9] 吴雪威:《典型有机酸性气体对带锈青铜文物材料的腐蚀发展行为研究》,华东理工大学,2017年。
- [10] Cruz A. J., Pires J., Carvalho A. P. etc., "Adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites, and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museum showcases," *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004.3; Msallamova S., Kouril M., Strachotova K. C. etc., "Protection of lead in an environment containing acetic acid vapour by using adsorbents and their characterization," *Heritage Science*, 2019.1.
- [11] 蒋晓东、曹建劲、叶进龙等:《红砂岩风化机理的有机酸研究》,《中国非金属矿工业导刊》2010年第4期。
- [12] 姜进展、石志敏、李德山:《石质文物的化学保护》,《故宫博物院院刊》2000年第3期。
- [13] Paterakis A. B., Steiger M., "Salt efflorescence on pottery in the Athenian Agora: A closer look," *Studies in Conservation*, 2015.3; 李沫、成小林、吴娜等:《一件馆藏新石器时代彩陶鼓表面结晶盐的分析及处理》,《东亚文化遗产保护学会第六次国际学术研讨会论文集》,2017年。
- [14] Linnow K., Halsberghe L., Steiger M., "Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment," *Journal of Cultural Heritage*, 2007.1.
- [15] Fearn S., Mcphail D., Hagenhoff B. etc., "TOF-SIMS analysis of corroding museum glass," *Applied Surface Science*, 2006.19.
- [16] 王丽琴、由蕊、赵星:《红外光谱探究常见污染气体对纺织品结构的影响》,《光谱学与光谱分析》2019年第12期。
- [17] 杨柳:《模拟老化氨基酸分析法研究污染性气体对纺织品损害的影响》,华东理工大学,

- 2013年。
- [18] 罗曦芸、马雯婷、武敬青等：《利用红外光谱评价文物微环境中有机酸对蚕丝纤维化学结构影响》，《光谱学与光谱分析》2012年第4期。
- [19] 韩俊鹏：《纤维素的降解》，《河北化工》2011年第9期。
- [20] 周婷、李玉虎、贾智慧等：《馆藏纸质文献释放气体的分析》，《陕西师范大学学报（自然科学版）》2016年第2期。
- [21] 贾智慧、周婷、戎岩等：《乙酸环境对档案纸张及字迹耐久性的影响》，《陕西师范大学学报》（自然科学版）2017年第5期。
- [22] 吴红娥：《霉菌代谢物有机酸对档案影响的分析研究》，《兰台世界》2009年第7期。
- [23] Clark A. J., Calvillo J. L., Roosa M. S. etc., "Degradation product emission from historic and modern books by headspace SPME/GC-MS: evaluation of lipid oxidation and cellulose hydrolysis," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011.10.
- [24] 王国珍：《纤维素转化为有机化合物的降解研究》，武汉大学，2016年。
- [25] Menart E., Bruin G. D., Strli M., "Effects of NO<sub>2</sub> and acetic acid on the stability of historic paper," *Cellulose*, 2014.5.
- [26] Oikawa T., Matsui T., Matsuda Y. etc., "Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials II: Inference of causal substances of deterioration based on intercomparison of laser Raman spectra of deteriorated products," *Journal of Wood Science*, 2006.2.
- [27] 贾智慧、李玉虎、鲍甜等：《樟木挥发物对纸质档案耐久性的影响研究》，《中国造纸》2017年第6期。
- [28] [日]善本知孝：《木材利用的化学》，共立出版株式会社，1983年。
- [29] 周新光，吴来明，宋国新：《木材中挥发性有机酸的SPME-GC/MS分析研究》，《文物保护与考古科学》2009年第S1期。
- [30] 徐方圆、解玉林、刘霞等：《文物藏展常用木材挥发性酸快速检测评价方法研究》，《文物保护与考古科学》2010年第2期。
- [31] 王荣、刘霞、施超欧等：《博物馆藏展材料中挥发性有机酸的快速采样及检测方法研究》，《环境化学》2011年第7期。
- [32] 刘霞：《博物馆藏展材料中挥发性酸的快速评价方法研究》，华东理工大学，2010年。
- [33] 陈建建：《QCM运用于博物馆腐蚀性气体快速检测的研究》，上海师范大学，2013年；鲁丹丹：《离子液体膜修饰QCM传感器对博物馆中有机污染性气体的检测研究》，华东理工大学，2012年；邓丽娟：《文物保存微环境中基于QCM的DNPH和SSS修饰的聚苯胺系列传感器的研究》，华东理工大学，2012年。
- [34] 潘晓通：《博物馆预防性保护研究之二：甲酸与乙酸》，《文物保护与考古科学》2007年第1期；Lawrence J. E., Koutrakis P., "Measurement of Atmospheric Formic and Acetic Acids: Methods Evaluation and Results from Field Studies," *Environmental Science & Technology*, 1994.5.
- [35] Carter E.A., Swarbrick B., Harrison T. M. etc., "Rapid identification of cellulose nitrate and cellulose acetate film in historic photograph collections," *Heritage Science*, 2020.1；邢君：《卷式醋酸胶片缩微品的存储环境及抢救性保护浅析——以国家图书馆馆藏古籍善本缩微品为例》，《数字与缩微影像》2016年第4期。
- [36] 贾智慧、李玉虎、石美荣等：《馆库温湿度对醋酸纤维素酯胶片物理性能影响的研究》，《影像科学与光化学》2017年第6期；鲁梅君、雷杰、罗静等：《地下库房声像档案的保存》，《档案学通讯》2001年第5期。
- [37] Aubier D., Blengino J.M., Brandt A.C. etc., "Degradation Caused by Cellulose Diacetate: Analysis and Proposals for Conservation Treatment," *Restaurator International Journal for the Preservation of Library and Archival Materials*, 1996.2.
- [38] 周亚军、李玉虎：《浅谈电影胶片醋酸综合症的危害及其预防措施》，《影像科学与光化学》2011年第6期。
- [39] Martellini T., Berlangieri C., Dei L. etc., "Indoor levels of volatile organic compounds at Florentine museum environments in Italy," *Indoor Air*, 2020.5.
- [40] 张艳红、刘根亮：《天津博物馆文物库房保存环境现状调查》，《中国文物科学研究》2016年第3期。
- [41] 徐方圆、吴来明、解玉林：《武汉博物馆文物保存环境研究》，《文物保护与考古科学》2007年第1期。
- [42] 施超欧、李静、刘霞等：《博物馆微环境中多

- 种酸性气体采样和检测方法研究》，《第十二届全国离子色谱学术报告会论文集》，2008年。
- [43] Ryhl-Svendsen M., Glastrup J., "Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS," *Atmospheric Environment*, 2002.24.
- [44] Kontozova D. V., Deutsch F., Bencs L. etc., "Optimization of the ion chromatographic quantification of airborne fluoride, acetate and formate in the Metropolitan Museum of Art," *Talanta*, 2011.1.
- [45] Oikawa T., Matsui T., Matsuda Y. etc., "Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials I, Differences in wood species and analyses of causal substances of deterioration," *Journal of Wood Science*, 2005.4; Gricken R. V., Janssens. K., *Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis*, CRC Press 2005.9, 103-109.
- [46] 周小玲：《环保型文物档案特藏装具阻燃及吸附性能研究》，陕西师范大学博士学位论文，2016年。
- [47] 徐文娟、吴来明、解玉林等：《无酸纸的发展及其在文物保护中的应用》，《文物保护与考古科学》2009年第S1期；徐文娟、吴来明、戴红旗：《馆藏文物包装用无酸纸的性能研究》，《文物保护与考古科学》2014年第4期。
- [48] Manglik S., "Role of acid-free paper in libraries: A survey," *International Journal of Library & Information Science*, 2014.2.
- [49] Angelo C., "Mounting large works of art on paper with vulnerable surfaces," *Paper Conservation News-United Kingdom Conservators Paper Group*, 2002.9.
- [50] 李文怡、杨洁、韩建武等：《文物无酸纸质囊盒制作》，《文物保护与考古科学》2014年第2期。
- [51] 吴春梅：《无酸装具对纸质档案文献的保护——以中国现代文学馆为例》，《卷宗》2020年第12期。
- [52] 吴燕：《竹炭净化文物保存环境中痕量NO<sub>x</sub>及有机酸的研究》，华东理工大学硕士学位论文，2009年；胡傅娴：《竹炭净化文物保存微环境中低浓度二氧化硫工艺及机理研究》，华东理工大学硕士学位论文，2012年。
- [53] Smedemark S. H., Ryhl-Svendsen M., Toftum J., "Removal of Organic Acids from Indoor Air in Museum Storage Rooms by Active and Passive Sorption Techniques," *Studies in Conservation*, 2020.5.
- [54] Clausen R. S., "The Effect of Ventilation, Filtration and Passive Sorption on Indoor Air Quality in Museum Storage Rooms," *Studies in Conservation*, 2009.1.
- [55] Schieweck A., "Adsorbent media for the sustainable removal of organic air pollutants from museum display cases," *Heritage Science*, 2020.1.
- [56] Dedecker K., Pillai R.S., Nouar F. etc., "Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal," *Acs Appl Mater Interfaces*, 2018.16.

(责任编辑 宋亚文)