

METODY ODKWASZANIA PAPIERU

Agnieszka Bangrowska (Bakalarz)

*Zakład Bibliotekoznawstwa, Instytut Bibliotekoznawstwa i Informacji Naukowej,
Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Papier jest materiałem, który służy przede wszystkim do pisania, drukowania i pakowania, ale również otrzymywane z niego wyroby służą niemal wszystkim gałęziom gospodarki. Papier ze względu na swój charakter ulega procesowi starzenia — degradacji. Głównym czynnikiem wskazującym na trwałość papieru jest jego odczyn pH, który różnicuje papier na kwasowy i zasadowy, który dużo dłużej zachowuje swoją trwałość, nie staje się łamliwy. Odkwaszanie papieru to jeden z głównych zabiegów konserwatorskich, które są przeprowadzane na masową skalę. W praktyce wykorzystuje się następujące metody odkwaszania: Metoda Bueckeburska, Metoda Bookkeeper, Metoda Neschen, Metoda Libertec, Metoda Papersave.

Współczesna technologia chemiczna wypromowała setki nowych pomocniczych środków chemicznych w celu poprawy warunków wytwarzania papierów bądź modyfikacji jego właściwości użytkowych. Wpływ tych środków na trwałość papieru może odbywać się w wyniku: oddziaływań na składniki chemiczne mas włóknistych, wzajemnej interakcji tych środków, ich rozpadu pod wpływem czynników zewnętrznych oraz intensyfikacji rozwoju mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: konserwacja, pH, metody odkwaszania.

Розглянуто найчастіше використовувані методи масової нейтралізації паперу документів XIX–XX ст. Детально описано способи відбору видань з підвищеною кислотністю матеріальної основи та методіку їх нейтралізації (розроблену фірмою Нешен), яку широко застосовують (апробована) книгозбірні та архіви Польщі.

Ключові слова: папір, реставрація, нейтралізація паперу, методика нейтралізації паперу.

The paper is a material that is primarily used for writing, printing and packaging, but also the products derived from it are almost all branches of economy. The paper because of its nature is aging — degradation. The main factor for the stability of the paper is the pH, which differentiates paper, acidic and basic, which is much longer retains its stability does not become brittle. The pH determines the concentration of hydrogen ions in solution. The pH used in acid-base indicators and pH meter. The pH used in acid-base

indicators and pH meter. In the case of paper is used method of non-destructive method of contact paper here, which involves measuring point by applying electrodes on a lightly moistened paper and then read with pH meter. These studies will determine which books should be de-acidification method. Paper de-acidification is one of the major conservation treatment, which is carried out on a massive scale. In practice de-acidification of the following methods: Method Bueckeburska, Bookkeeper method, Method Neschen, Libertec Method, Method Papersave. Modern chemical technology has promoted hundreds of new auxiliary chemicals to improve the conditions for producing securities or modify its performance. The impact of these measures on the sustainability of paper may be due to: effects on the chemical components of pulp, the interaction of these agents, their decomposition under the influence of external factors and the intensification of the growth of microorganisms.

Keywords: paper, stability of the paper, indicators, Method Bueckeburska, Bookkeeper method, Method Neschen, Libertec Method Method Papersave

Рассмотрены часто используемые методы массовой нейтрализации бумаги документов XIX–XX вв. Детально описаны возможности отбора изданий с повышенной кислотностью материальной основы и методику их нейтрализации (разработанную фирмой Нэзиэн), широко применяемую в библиотеках и архивах Польши.

Ключевые слова: бумага, реставрация, нейтрализация бумаги, методика нейтрализации бумаги.

Dokumenty drukowane na celulozowym, tzw. kwaśnym papierze stosunkowo szybko kruszą się i ulegają degradacji. Jedną z głównych przyczyn rozpadu papieru jest jego kwasowość, pochodząca bądź z materiałów użytych do jego produkcji, bądź z zanieczyszczeń powietrza. Rozpad ten następuje wskutek hydrolizy celulozy, podstawowego składnika papieru. Mechanizm ten uzależniony jest od stopnia koncentracji jonów wodorowych.

Celem artykułu jest przedstawienie, w zakresie dostępnym dla bibliotekarza i archiwisty, najczęściej wykorzystywanych metod odkwaszania papieru, które stanowią dorobek dzisiejszej konserwacji i pomagają rozwiązać problemy znane fizykom, chemikom i biologom. Odkwaszanie, jako konserwatorski sposób przeciwdziałania zakwaszeniu obiektów o podłożu z papieru, jest zabiegiem powszechnie stosowanym od wielu lat w konserwacji papierów zabytkowych. Chodzi w nim przede wszystkim o zneutralizowanie substancji kwaśnych

obecnych w papierze oraz o wprowadzenie pewnego nadmiaru substancji zasadowych, czyli rezerwy zasadowej (alkalicznej), która — analogicznie jak w papierach trwałych — zapobiega szybkiemu, ponownemu zakwaszeniu się papierów, np. wskutek wchłaniania kwasotwórczych gazów z powietrza (SO₂). Ze względu na dużą ilość zagrożonych zasobów bibliotecznych i archiwalnych z XIX i XX w., do ich odkwaszania opracowano pod koniec ubiegłego wieku nowe metody, na ogół opatentowane, wymagające użycia odpowiednich urządzeń. Metody te są dość skomplikowane, gdyż wymagają regeneracji używanych chemikaliów, co należy czynić nie tylko przez wzgląd na wymogi ochrony środowiska, lecz także z przyczyn ekonomicznych. Zwykło się je nazywać metodami masowymi, gdyż za ich pomocą można wykonać zabieg odkwaszania rzeczywiście w odniesieniu do dużej liczby obiektów, np. książek.

Problem ochrony narodowego dziedzictwa, zapisanego na nietrwałym papierze, został w Polsce dostrzeżony pod koniec ubiegłego wieku i potraktowany bardzo poważnie. W latach 2000–2008 realizowany był program rządowy o nazwie «Kwaśny papier. Ratowanie w skali masowej zagrożonych polskich zasobów bibliotecznych i archiwalnych», którego najważniejszym zadaniem było zainicjowanie masowego odkwaszania zagrożonych zasobów. Rozwiązaniem problemu odkwaszania zajęło się także wiele ośrodków naukowych, m.in.: Biblioteka Jagiellońska w Krakowie, Biblioteka Narodowa w Warszawie, Archiwum Akt Nowych w Warszawie, Archiwum Państwowe w Gdańsku (Oddział w Gdyni), Archiwum Państwowe w Katowicach, Archiwum Państwowe w Poznaniu, Centralne Laboratorium Konserwacji Archiwaliów, Pracownia w Milanówku, Zakład Konserwacji Papieru i Skóry Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu [1].

Zachowanie i konserwacja pojedynczych egzemplarzy z zagrożonych zbiorów są bardzo drogie, zabiegom takim poddaje się więc tylko najcenniejsze i najważniejsze dzieła. Konwersja na formę cyfrową lub mikroformy pozwala wprowadzić na zachowanie intelektualnej zawartości dzieł, ale nie oryginałów. Od lat prowadzone są więc badania nad opracowaniem efektywnego i taniego procesu masowego odkwaszania (PMO).

Kryteria doboru publikacji do PMO

Najważniejszą sprawą są kryteria doboru materiałów do odkwaszania. W Stanach Zjednoczonych większość instytucji stosuje ściśle określone kryteria fizyczne: typowane pozycje mają pH równe 7 lub mniej (odczyn mierzy się przy pomocy wskaźników, zwanych piórami pH); są w przeważającej części wydrukowane na zwykłym, niebłyszczącym papierze; kartki są jeszcze elastyczne i nie kruszą się; blok tekstu jest zwarty (dwa ostatnie kryteria nie są wymagane przez niektóre firmy odkwaszające). O doborze decydują również względy merytoryczne. Najczęściej, ze wskazanej przez dział gromadzenia dziedziny wiedzy wybiera się konkretne publikacje, spełniające opisane kryteria fizyczne i uznawane za ważne. W niektórych bibliotekach o doborze materiałów decyduje specjalnie powołana rada rozpatrująca wnioski kierownictwa działu konserwacji.

Materiały przeznaczone do PMO oznacza się specjalnymi naklejkami. Każdy odkwaszony egzemplarz otrzymuje etykietę informującą o dacie zabiegu i nazwie jego wykonawcy. Dane wprowadza się do lokalnych katalogów i rekordów katalogowych online w polu 583 rekordu MARC. W bibliotece publicznej Nowego Jorku informacje te zapisuje się następująco: w podpolu «a»: odkwaszono w procesie PMO; w «c»: datę zabiegu; w «i»: metodę działania — wykorzystane związki chemiczne (najczęściej — tlenek magnezu); w «2»: źródło terminologii (dział zajmujący się konserwacją); w «5» — skrót nazwy biblioteki. Większość instytucji testujących PMO uznała tę metodę za skuteczną i opracowała własny system doboru i oznaczania pozycji, kierowanych do odkwaszania [3]. Biblioteka Kongresu prowadzi odkwaszanie dokumentów od trzydziestu lat; Biblioteka Narodowa Francji — od 1989 r.; Biblioteka Narodowa Szwajcarii rocznie odkwasza ponad czterdzieści ton papieru. Na Słowacji w 2008 r. zakończono projekt badawczy, w którym uczestniczyły: Uniwersytet Techniczny, Akademia Nauk i Narodowe Archiwum oraz ich partnerzy ze Stanów Zjednoczonych i Niemiec. W jego ramach wybrano optymalną technologię i opracowano zasady masowego odkwaszania dokumentów, wykorzystując niżej omówione metody [2]. Technologie te umożliwiają skuteczne i szybkie neutralizowanie obecnych w papierze substancji kwasowych równocześnie przy minimalnym nakładzie pracy.

Metoda Bookkeeper

Metoda Bookkeeper amerykańskiej firmy Preservation Technologies wykorzystuje związki magnezu w postaci zawiesiny gazowej. Metoda ta nie tylko pozwala odkwasić dokument papierowy, ale przy okazji nie niszczy podkładów, klejów, farb, zastosowanych do jego produkcji. W tej metodzie rozpuszczalnikiem jest gaz perfluoroheptan, a substancją zasadową — tlenek magnezu. Dokumenty umieszczane są w wolno poruszających się komorach poziomych (dla formatów standardowych) i pionowych (dla dużych), a następnie przenoszone do specjalnych suszarek (Rys. 1).

Preparat Bookkeeper bezpiecznie odkwasza pojedyncze jednostki, takie jak: manuskrypty, ilustracje, mapy, plakaty oraz inne materiały papierowe, znajdujące się w zasobach archiwów i bibliotek. Bookkeeper jest zawieszoną prawie bezzapachową, schnącą w zaledwie kilka minut.



Rys. 1. Instalacja Bookkeeper w Bibliotece Narodowej w Warszawie.

Fot. A. Bangrowska

Metoda Bueckeburska

Metoda, stosująca aparat C900, wprowadzony do sprzedaży przez firmę Neschen w 2003 r. Jest to pierwsze komercyjnie dostępne urządzenie do masowego odkwaszania papieru. Odkwaszenie przeprowadza się w środowisku wodnym przy użyciu wodorowęglanu magnezu. Płyn odkwaszający zawiera także pochodną celulozy, która zapewnia pewne wzmocnienie papieru oraz dodatek substancji utrwalających barwniki, które umożliwiają odkwaszanie dokumentów, zawierających zapiski atramentowe,

pieczęcie anilinowe i inne. Z papieru wyflukiwane są szkodliwe substancje, kwasy są neutralizowane, a dodatkowo wytwarzany jest tzw. alkaliczny «bufor» (rezerwa alkaliczna), który jeszcze nawet po stuleciach będzie wciąż skutecznie chronił papier. Prowadzenie procesu w środowisku wodnym powoduje pewne odkształcenie arkuszy. Po zabiegu pożądanym jest więc ich suszenie, wygładzanie i prasowanie stron. Metoda ta jest doskonałym sposobem na masową konserwację papieru w środowisku wodnym w przypadku pojedynczych dokumentów archiwalnych.

Metoda Neschena

Metoda ta wykorzystuje aparat C900 (Rys. 2) oraz procedurę metody Bueckeburskiej, umożliwiając odkwaszenie i konserwację na razie tylko pojedynczych kart. Cały proces, polegający na szeregu kąpieli w odkwaszająco-wzmacniających roztworach wodnych, trwa zaledwie kilka minut. Wysuszone karty są następnie poddawane procesowi suszenia, wygładzania i prasowania. Wyboru procesu odkwaszania firmy Neschen dokonano ze względu na to, że operuje on znanymi w konserwacji tradycyjnej związkami neutralizującymi, proponując jednocześnie zmechanizowanie całego procesu.

Zarówno skład płynu odkwaszającego, jak i pomysł samej maszyny, jest patentem firmy Neschen. Roztwór odkwaszający zawiera wodorowęglan magnezu — składnik odkwaszający i tworzący rezerwę alkaliczną w papierze, metylodietylcelulozę — składnik zaklejający i wzmacniający papier, oraz dodatki utrwalające nadruki, przeciwdziałające spływaniu atramentów. Proces odkwaszania trwa około ośmiu minut. Karta przenoszona jest przez transporter z siatki stalowej do kąpieli odkwaszającej, przez którą przechodzi w czasie około czterech minut. Roztwór jest ciągle mieszany i chłodzony do temperatury 17°C. Po odkwaszeniu karty przechodzą do części suszącej, gdzie suszone są strumieniem powietrza o temperaturze 50–65°C. Całkowita objętość roztworu, znajdującego się w aparacie, wynosi około 400 litrów. Szerokość podajnika wynosi 105 cm, co umożliwia odkwaszanie dużych arkuszy. Uszkodzenia są bardzo rzadkie i wynikają głównie ze złego stanu materiałów kierowanych do odkwaszenia (bardzo słaby papier, liczne przedarcia).

W aparacie C900 z powodzeniem odkwaszano druki, wydane na papierze o bardzo małej gramaturze (papier przebitkowy, Fot. 2), duże i bardzo małe formaty, druki uszkodzone. Nie można natomiast odkwaszać dokumentów z elementami doklejonymi (np. koperty ze znaczkiem) bądź zszytymi. Rękopisy wymagają przetestowania, czy

użyty w nich atrament, pomimo zastosowanych w kąpieli środków utrwalających, nie spływa i nie przebija na drugą stronę oryginału.

Aparat obsługiwany jest przez jedną osobę, która podaje i odbiera karty z dwóch końców maszyny oraz dba o ich prawidłowy transport przez aparat (likwiduje powstające czasem zagięcia kart, koryguje tor ich wędrówki). Dzienna wydajność instalacji wynosi obecnie 1000-1500 kart, zależnie od rodzaju odkwaszanych materiałów. Po odliczeniu czasu, potrzebnego na poranny rozruch oraz mycie maszyny na koniec dnia, aparat pracuje obecnie około sześciu godzin dziennie. Pracownia oferuje odkwaszanie druków wszystkim zainteresowanym osobom i instytucjom. Cena odkwaszenia karty formatu A4 wynosi 30 groszy, co pokrywa ponoszone koszty odczynników, mediów i pracy. Działanie instalacji w chwili obecnej nie jest obliczone na osiąganie zysku lecz ma służyć pomocą w ratowaniu zbiorów, zagrożonych kwasową degradacją.

W Polsce z tej metody korzystają instytucje takie jak: Biblioteka Jagiellońska w Krakowie, Biblioteka Narodowa w Warszawie, Archiwum Akt Nowych w Warszawie, Archiwum Państwowe w Gdańsku (Oddział w Gdyni), Archiwum Państwowe w Katowicach, Archiwum Państwowe w Poznaniu Centralne Laboratorium Konserwacji Archiwaliów, Pracownia w Milanówku, Zakład Konserwacji Papieru i Skóry Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu [5].



*Rys 2. Odkwaszanie arkuszy w aparacie C 900 (Neschen).
Fot. A. Bangrowska*

Metoda Papersave

W metodzie tej zmieniono stosowany rozpuszczalnik na nie zagrażający środowisku (heksadimetylo-disiloksan, HDMO), oraz zastosowano jako czynnik alkaliczny etanolany magnezu i tytanu. Odkwaszanie tą metodą przeprowadza się dla dużych ładunków książek i druków, umieszczonych w drucianych koszach. Etanolany z kąpeli odkwaszającej reagują z wodą, zawartą w papierze, powstałe wodorotlenki magnezu i tytanu zobojętniają kwasy, obecne w papierze. Nadmiar wodorotlenków reaguje z dwutlenkiem węgla z powietrza, powstałe węglany magnezu i tytanu tworzą rezerwę alkaliczną. Regulacja wilgotności papieru przez wstępne osuszanie pozwala sterować wielkością rezerwy alkalicznej, standardowo w zakresie 1-3 %. pH papieru po odkwaszaniu mieści się w zakresie 8.0-9.4. Po kąpeli przeprowadza się osuszanie wstępne, próżniowe, prowadzące do zmniejszenia wilgotności papieru do poziomu 0.5-6 %, następnie impregnację przez kilkuminutowe zanurzenie w kąpeli odkwaszającej, osuszanie końcowe, próżniowe, służące usunięciu rozpuszczalnika i kondycjonowanie na powietrzu celem przywrócenia normalnej wilgotności papieru i usunięcia resztek rozpuszczalnika (i alkoholowego zapachu). Pierwsze trzy etapy prowadzone są przez około sto godzin w komorze próżniowej. Kondycjonowanie może trwać do kilku tygodni.

Metoda Libertec

W metodzie Libertec odkwaszanie prowadzi się bez użycia rozpuszczalnika czy ciekłego nośnika substancji alkalicznej. Do strumienia powietrza dozuje się tlenek magnezu z dodatkiem węglanu wapnia, rozpylone substancje osiadają na powierzchni rozchylonych kart książki. Każdy odkwaszany obiekt traktowany jest indywidualnie. Po odkwaszeniu kontrolowana jest równomierność dystrybucji tlenu magnezu — w różnych miejscach książki wykonywany jest pomiar pH. Suszenie odbywa się w ten sposób, że książkę mocuje się na stojaku z rozłożonymi okładkami, strumień suchego powietrza z szerokiej dyszy dmuchawy, omywając karty książki, suszy je i oddziela od siebie. Po zabiegu tym poddaje się książkę kondycjonowaniu. Na książkę kieruje się strumień ciepłego (30°C) i wilgotnego powietrza, usuwa się w ten sposób nadmiar tlenu magnezu i przywraca początkową wilgotność papieru. Tlenek magnezu i węglan wapnia neutralizują kwasy, zawarte w papierze, ich nadmiar tworzy rezerwę alkaliczną.

Podsumowanie

Wymagania, stawiane idealnej metodzie masowego odkwaszania książek lub/i archiwaliów są bardzo wysokie, należą do nich:

— metoda powinna działać skutecznie, zapewniając substancji odkwaszającej wniknięcie do wnętrza książki, a w niej dokładne odkwaszenie papieru w całej jego grubości;

— odkwaszenie powinno pozostawić w papierze trwałą rezerwę alkaliczną, zapewniającą pH bliskie 8,5;

— zabiegowi odkwaszania powinno towarzyszyć wzmocnienie papieru;

— metoda nie powinna wpływać szkodliwie na żaden rodzaj materiałów obecnych w książce, a więc wpływać szkodliwie na żaden rodzaj papieru, na kleje w oprawach i papierze, na farby drukarskie, atramenty, farby w ilustracjach, na elementy skórzane lub skóropodobne itp.;

— zabieg odkwaszania nie powinien tworzyć na powierzchni elementów odkwaszonych żadnych osadów. Nie może również pozostawiać trwałego odoru;

— wprowadzenie środka odkwaszającego nie może przyczyniać się do zwiększenia palności, higroskopijności, ani podatności na rozwój drobnoustrojów;

— instalacja do procesu odkwaszania powinna być dostosowana do książek i archiwaliów o różnych formatach, jak również do jednostek, posiadających oprawy i ich nie posiadających;

— proces ten nie może oddziaływać szkodliwie ani na personel, stykający się z całym zbiorem po odkwaszeniu, ani na czytelników. Nie powinien również szkodliwie oddziaływać na środowisko;

— metoda, która ma być zastosowana do odkwaszania zbioru, powinna być wypróbowana i nie znajdować się w fazie dostosowywania. Jest to wymóg gwarantujący płynne i szybkie przeprowadzenie procesu odkwaszania;

— cena zabiegu odkwaszania jednej książki powinna być jak najniższa. Przy przygotowywaniu kosztorysu należy wziąć pod uwagę koszty selekcji, pakowania, transportu i ubezpieczenia zbioru;

— realizacja procesu odkwaszania zbioru lub jego części nie powinna zakłócić pracy biblioteki;

— każda książka po procesie odkwaszenia powinna być oznakowana (data, firma, rodzaj metody).

Jak dotąd, na podstawie przeprowadzonych badań, skutecznymi i niezbyt szkodliwymi metodami odkwaszania okazała się metoda Book-keeper. Bardzo skuteczną i dodatkowo wzmacniającą papier jest metoda Neschena, ale wymaga ona całkowitego rozebrania książki i nie nadaje się do odkwaszania opraw.

Ceny odkwaszania są wciąż wysokie i, niestety, wielu bibliotek w Polsce nie stać na nie. Ceny te kształtują się w zależności od ilości i rodzaju odkwaszanego materiału. Firmy określają swoje ceny w zależności od wagi, wielkości odkwaszanych materiałów oraz transportu, a także dodatkowych trudności, związanych z odkwaszaniem. Im większe zlecenie, tym mniejsze koszty.

1. *Barański A.* Problem kwaśnego papieru. Koncepcje badawcze, uwarunkowania i działania praktyczne // *Kwaśny papier*. — Kraków 2001. — S. 72.
2. Biblioteka Jagiellońska [online]. [Data dostępu: 20.02.2013]. Dostępny w World Wide Web: <http://www.bj.uj.edu.pl>.
3. *Covington A. K.* Acid-Base Indicators // *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Red R. D. Lide). — Boca Raton [i in.], 2004. — S. 8-18.
4. *Potrzebicka E.* Charakterystyka typowych zagrożeń i zniszczeń w zbiorach bibliotecznych XIX i XX-wiecznych // *Kwaśny papier*. — Kraków, 2001. — S. 108-109.
5. *Strzelczyk A. B.* Problemy masowego zakwaszenia dokumentów w magazynach // *Archiwa polskie wobec wyzwań XXI wieku. Pamiętnik III Powszechnego Zjazdu Archiwistów Polskich*. — Toruń, 1997. — T. 1. — S. 291-302.