

— Odkwaszanie destruktyw na podłożu papierowym. Konieczny czy zbędny zabieg konserwatorski stosowany w profilaktyce ochrony zbiorów?

DOI: 10.36155/NK.21.00008

Hanna Straus, Joanna Wasił

<https://orcid.org/0000-0001-8249-3168>

notes 21_2019
konserwatorski

Summary: Hanna Straus, Joanna Wasił, *Deacidification of damaged paper objects: a necessary or a useless procedure used in preventive care of library collections?*

The Mass Conservation Laboratory of the Institute for Conservation of Library Collections, deals with deacidification and protection of nineteenth- and twentieth-century collections of the National Library of Poland. These items are the greater part of over 9 million items that are stored by the Library.

The most damaged of the acidified objects undergo paper strengthening through single- or two-sided lamination, and are subsequently subject to mass deacidification, usually with the use of Bookkeeper.

The article aims at finding whether there is any point in deacidifying laminated damaged paper objects and whether materials whose surface is covered with acrylic glue (single- or two-sidedly) are still able to absorb additional alkalizing substances.

— Problematyka „kwaśnego papieru”¹, czyli materiału produkowanego na masową skalę w XIX i XX wieku była wielokrotnie omawiana na początku obecnego stulecia w publikacjach i na konferencjach naukowych. Odkrycie realnego zagrożenia, jakie problem ten niósł dla zbiorów, absorbowano naukowców i konserwatorów na całym świecie. Obecnie w Polsce, kilkanaście lat po zakupieniu i wdrożeniu masowych technologii Neschen² i Bookkeeper³, służących odkwaszaniu materiałów bibliotecznych w trybie masowym, temat ten wyraźnie przycichł.

Tymczasem w Instytucie Konserwacji Zbiorów Bibliotecznych BN zmagamy się nadal z olbrzymim zalewem materiałów na kwaśnym papierze wymagających natychmiastowej interwencji. Działania podejmowane w związku z ich odkwaszaniem i zabezpieczaniem prowadzone są w Pracowni Konserwacji Masowej Arkuszy (PKMA)⁴ i Pracowni Konserwacji Masowej Książek (PKMK)⁵ IKZB. Trafiające tu obiekty należą do części XIX- i XX-wiecznych zbiorów Biblioteki Narodowej, przeważających w niemal dziewięciomilionowym zasobie księżnicy. Same czasopisma i druki ulotne z omawianego przedziału czasowego liczą ponad 3,8 mln jednostek⁶. Według danych statystycznych uzyskanych

1 Kwaśny papier – określenie papieru powstającego w środowisku kwaśnym. W procesie produkcji do masy papierniczej dodawano klej żywiczny-alunowy. Pozostający wówczas w papierze siarczan glinu tworzył w reakcji z wodą kwasy katalizujące rozpad celulozy. Papier tego typu, stosowany powszechnie od połowy XIX wieku, w krótkim czasie żółknie i staje się wyjątkowo kruchy, co powoduje ogromne straty w zbiorach bibliotecznych i archiwalnych.

2 *Metody odkwaszania druków: Bueckeburska i Bookkeeper* (M. Nowy, *Klinika papieru*, za: „Forum Akademickie. Ogólnopolski Miesięcznik Informacyjno-Publicystyczny” 2006, nr 6), http://www.bu.kul.pl/metody-odkwaszania-drukow-bueckeburska-i-bookkeeper,art_10887.html [dostęp: sierpień 2020].

3 https://bj.uj.edu.pl/pl_PL/klinika-papieru/masowe-odkwaszanie [dostęp: sierpień 2020].

4 Pracownia Konserwacji Masowej Arkuszy BN powstała w lutym 2005 roku w ramach programu WPR „Kwaśny papier”.

5 Pracownia powołana do życia w 2007 roku w ramach programu „Kwaśny papier”.

6 „Sprawozdanie Biblioteki Narodowej za rok 2019”, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2020, s. 13–26.

w programie WPR „Kwaśny papier”⁷ (lata 2000–2008) stan zachowania około 20% z nich kwalifikuje je do grupy destruktywów⁸, co uniemożliwia ich udostępnianie, digitalizację, a także niestety odkwaszanie w technologiach masowych, gdzie warunkiem bezpiecznego przebiegu procesu jest zachowanie dobrych parametrów wytrzymałości mechanicznej papieru.

W stosunku do tego rodzaju obiektów stosuje się zabiegi ratunkowe wzmacniające papier – w postaci laminacji jedno- i dwustronnej, polegającej na podklejeniu ich w sposób trwały na nośnik, którym jest papier japoński pokryty klejem akrylowym (Filmoplast R)⁹. Wzmocnione w ten sposób objekty są następnie kierowane przez konserwatorów do odkwaszania w technologii masowej, najczęściej Bookkeeper.

Tematem niniejszego artykułu będzie rozstrzygnięcie, czy zabieg odkwaszania ma w przypadku obiektów wcześniej laminowanych w ogóle sens. Czy materiały zaklejone powierzchniowo klejem akrylowym (jedno- lub dwustronnie) są jeszcze w stanie wchłonąć substancje zapewniające im dodatkowo rezerwę alkaliczną?

Odpowiedź na to pytanie jest o tyle ważna, że ratowane przez nas objekty mają zwykle status archiwalny bądź należą do grupy cymeliów. Optymalne zabezpieczenie ich materialnego stanu na przyszłość, poza zapewnieniem w zbiorach duplikatu w kopii cyfrowej, leży zatem niewątpliwie w zakresie zainteresowań konserwatorów opiekujących się zasobami bibliotecznymi.

Do argumentów przemawiających za powstrzymaniem się od odkwaszania laminowanych materiałów należy fakt, że sam Filmoplast R jest materiałem zawierającym rezerwę alkaliczną na poziomie około 1% i poza wzmocnieniem strukturalnym zniszczonego papieru, buforuje w pewnym stopniu niskie pH zakwaszonych obiektów, przedłużając im życie.

7 A. Barański, J. Grochowski, K. Zamorski, *Kalendarium i założenia realizacyjne wieloletniego programu rządowego na lata 2000–2008*, „Notes Konserwatorski” 2000, nr 4.

8 W. Sobucki, *Problematyka ochrony zbiorów z XIX i XX w. o podłożu z papieru*, „Ochrona Zabytków” 2008, nr 56/3 (242), s. 71–72.

9 Transparentny bezkwasowy papier japoński o gramaturze 8,5 g/m² i pH 8,5. Pokryty neutralnym klejem aktywowanym w temperaturze około 100°C.

Ponadto odkwaszanie zalaminowanych destruktyw, które powiększają nietety swoją objętość i masę w stosunku do stanu wyjściowego, pochłania dodatkowy czas i generuje koszty.

Rozstrzygnięcie wątpliwości związanych z odkwaszaniem pozwoli na lepsze planowanie odpowiednich i zarazem odpowiedzialnych działań w ramach instytucji gromadzących zbiory, optymalnych z punktu widzenia konserwatora i ekonomicznie opłacalnych także dla podmiotów zlecających konserwację swoich zniszczonych kolekcji w ramach np. programów rządowych.

W badanie zaangażowano w Bibliotecę Narodową dwie pracownie: PKMA i Laboratorium Konserwatorskie. Próbkę papieru o obniżonym pH¹⁰, stosowanym standardowo do kontroli procesów odkwaszania, poddano laminacji jedno- i dwustronnej¹¹, a następnie część z nich odkwaszaniu w technologiach Neschen¹² i Bookkeeper¹³. Badaniu poddany został także fragment Filmoplastu R z rolki wykorzystanej do wzmocnienia próbek. Przekazane zostały one do Laboratorium Konserwatorskiego w celu wykonania badania zmiany poziomu pH oraz rezerwy alkalicznej.

10 Papier testowy firmy Klug, zalecany przez Niemiecki Instytut Standaryzacji DIN, stosowany w procesie odkwaszania dokumentów w celu sprawdzenia poprawności procesu odkwaszania dokumentów i wyrobów poligraficznych. Skład: składnik drzewny, żywica (alun). Polerowany, bez zastosowania optycznych rozjaśniaczy (OBA-free).

11 W. Sobucki, *Problematyka ochrony zbiorów...*, wyd. cyt., s. 72.

12 Zastosowano odkwaszanie maszynowe. Roztwór odkwaszający zawiera **wodorowęglan magnezu** – składnik odkwaszający i tworzący rezerwę alkaliczną w papierze, **metylodietylolocelulozę** – składnik zaklejający i wzmacniający papier oraz **dodatki utrwalające** nadruki, przeciwdziałające splywaniu atramentów. Proces odkwaszania trwa około 8 minut. Karta przenoszona jest przez transporter z siatki stalowej do kąpeli odkwaszającej, przez którą przechodzi w czasie około 4 minut.

13 Zastosowano odkwaszanie maszynowe. W tej metodzie rozpuszczalnikiem jest gaz **perfluoroheptan**, a substancją zasadową – **drobnokrystaliczny tlenek magnezu**. Dokumenty umieszczane są w wolno poruszających się komorach poziomych (dla formatów standardowych) i pionowych (dla dużych). Sam proces odkwaszania trwa 20 minut. Odkwaszone materiały przenoszone są następnie do specjalnych suszarek.

Rodzaj próbki	pH ekstrakcyjne ¹⁴	pH stykowo ¹⁵			Rezerwa zasadowa ¹⁶	
		L – lico, strona nielaminowana	O – odwrocie, strona laminowana	średnio	CaCO ₃ [%]	MgCO ₃ [%]
Próbka kontrolna (papier o obniżonym pH)	4,38			4,3	0,02	0,02

14 pH próbek wykonano metodą ekstrakcyjną na zimno zgodnie z normą PN-84 P-50109 *Produkty papiernicze. Oznaczanie pH wyciągu wodnego* przy użyciu pH-metru MP-220 (Mettler Toledo) oraz płaskodennej elektrody InLab Suface (Mettler Toledo). Używana była świeżo przygotowana odjonizowana woda o elektrycznej przewodności właściwej poniżej 0,1 mS/m (21°C). Rozdrobnioną próbkę papieru (metoda niszcząca) o masie około 1 g ($\pm 0,01$ g) umieszcza się w kolbie i zalewa dejonizowaną wodą o przewodnictwie właściwym poniżej 0,1 mS/m. Pomiar pH wykonuje się po co najmniej 1 godzinie od przygotowania zawiesiny. Wykonywane są dwa równoległe oznaczenia dla każdej próbki papieru. Wyniki pomiarów powinny pokrywać się z dokładnością do 0,2 pH. Podawany wynik jest średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń.

15 Oznaczenie pH wykonano metodą stykową zgodnie z PN-81 P-50149 (Tappi-1987 T 529 om-88) *Produkty papiernicze. Oznaczanie pH powierzchni metodą stykową* przy użyciu pH-metru MP-220 (Mettler Toledo) oraz płaskodennej elektrody InLab Surface (Mettler Toledo). Używana była świeżo przygotowana odjonizowana woda o elektrycznej przewodności właściwej poniżej 0,1 mS/m (21°C). Jest to metoda nieniszcząca – na próbkę papieru nakłada się kroplę wody dejonizowanej, a następnie dokonuje się pomiaru pH, dociskając płaski koniec elektrody pomiarowej do powierzchni zwilżonego papieru.

16 Zawartość rezerwy zasadowej zmierzono zgodnie z normą ISO 10716 *Papier i tektura – oznaczanie rezerwy alkalicznej* za pomocą aparatu do automatycznego miareczkowania 855 Robotic Titrosampler firmy Metrohm. Rozdrobnioną próbkę papieru (metoda niszcząca) o masie 1 g ($\pm 0,001$ g) rozтворя się w wodzie dejonizowanej zawierającej odmierzoną ilość 0,1-molowego kwasu solnego. Zawiesinę doprowadza się do wrzenia i odmiareczkuje się nieprzereagowany kwas za pomocą 0,1-molowego wodorotlenku sodu. Cały proces miareczkowania odbywa się automatycznie. Wykonywane są dwie próby równoległe dla każdej próbki papieru. Wyniki pomiarów powinny pokrywać się z dokładnością do 0,07 mol/kg. Podawany wynik jest średnią arytmetyczną z dwóch powtórzeń.

Rodzaj próbki	pH ekstrakcyjne ¹⁴	pH stykowo ¹⁵			Rezerwa zasadowa ¹⁶	
Próbka kontrolna (laminacja jednostronna)	7,37	4,5	6,4	5,4	0,3	0,26
Próbka kontrolna (laminacja dwustronna)	7,55			6,2	0,57	0,48
Próbka kontrolna C-900	8,31			8,8	0,52	0,44
Laminacja jednostronna C-900	8,15	9,0	9,4	9,2	0,92	0,77
Laminacja dwustronna C-900	8,44			9,6	1,07	0,9
Próbka kontrolna Bookkeeper	9,07			5,7	1,26	1,06
Laminacja jednostronna Bookkeeper	9,39	6,3	7,8	7,0	1,49	1,26
Laminacja dwustronna Bookkeeper	9,72			8,0	1,5	1,26
Filmoplast	8,71			7,7	1,12	0,94

Próbki poddane laminacji jedno- lub dwustronnej, odkwaszone w procesie C-900, wykazują zauważalny wzrost wartości pH przy badaniu metodą stykową. Wartość pH ekstrakcyjnego wzrasta w mniejszym stopniu, co może świadczyć o tym, że przenikanie środka odkwaszającego na bazie wody w głąb laminowanego obiektu jest powstrzymywane przez warstwy kleju akrylowego Filmoplastu R. Jednak ogólna wartość pH ekstrakcyjnego jest wyższa niż w przypadku próbki kontrolnej, niewzmacnianej laminacją.

Jeśli chodzi o próbki laminowane odkwaszane w procesie Bookkeeper, wzrost wartości pH w obu zastosowanych metodach badawczych jest wyraźny. Jest to prawdopodobnie zasługa sposobu przeprowadzania procesu odkwaszania, który następuje w wymuszonym długotrwałym ruchu odkwaszanych materiałów, co sprzyja wnikaniu środka do ich wnętrza. Nawet w sytuacji, gdy środek nie przeniknął – jak można wnioskować – do warstwy zakwaszonego papieru, to i tak podniósł poziom pH samego Filmoplastu, który – oddziałując bezpośrednio na podklejony nim materiał – zapewnia mu dłuższe życie.

Poziom rezerwy alkalicznej w materiałach poddanych laminacji, a następnie odkwaszaniu w obu metodach także wzrasta. Przyrost jest wyraźnie wyższy w przypadku materiałów poddanych odkwaszaniu w systemie Bookkeeper.

Wyniki badań wzmocniły nasze – dotychczas tylko intuicyjne – przekonanie o potrzebie dodatkowego odkwaszania laminowanych destruktywów. Zabieg ten warto wykonywać zwłaszcza w stosunku do materiałów o unikatowym charakterze, których w Bibliotece Narodowej nie brakuje. Znając korzyści płynące ze stosowanych dotychczas przez nas procedur konserwatorskich, możemy je bez wahania polecić innym instytucjom ratującym swoje zasoby przed zniszczeniem. Zawsze jednak nadal pozostaje wybór, gdyż zastosowanie samej laminacji w stosunku do obiektów zakwalifikowanych do grupy destruktywów może w przypadku niektórych z nich być zabiegiem jedynym i wystarczającym.

Bibliografia

Barański A., Grochowski J., Zamorski K., *Kalendarium i założenia realizacyjne wieloletniego programu rządowego na lata 2000–2008*, „Notes Konserwatorski” 2000, nr 4.

Katalog nr 5, Restauro-Technika, Toruń 2006, s. 86.

Metody odkwaszania druków: Bueckeberska i Bookkeeper (M. Nowy, *Klinika papieru*, za: „Forum Akademickie. Ogólnopolski Miesięcznik Informacyjno-Publicystyczny” 2006, nr 6), http://www.bu.kul.pl/metody-odkwaszania-drukow-bueckeberska-i-bookkeeper,art_10887.html [dostęp: sierpień 2020].

Sobucki W., *Problematyka ochrony zbiorów z XIX i XX w. o podłożu z papieru*, „Ochrona Zabytków” 2008, nr 56/3 (242), s. 71–72.

„Sprawozdanie Biblioteki Narodowej za rok 2019”, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2020, s. 13–26.

https://www.ceiba.pl/papier_testowy [dostęp: sierpień 2020].

<https://bj.uj.edu.pl/klinika-papieru/masowe-odkwaszanie> [dostęp: sierpień 2020].