

Tomasz Kozielec

konserwator papieru

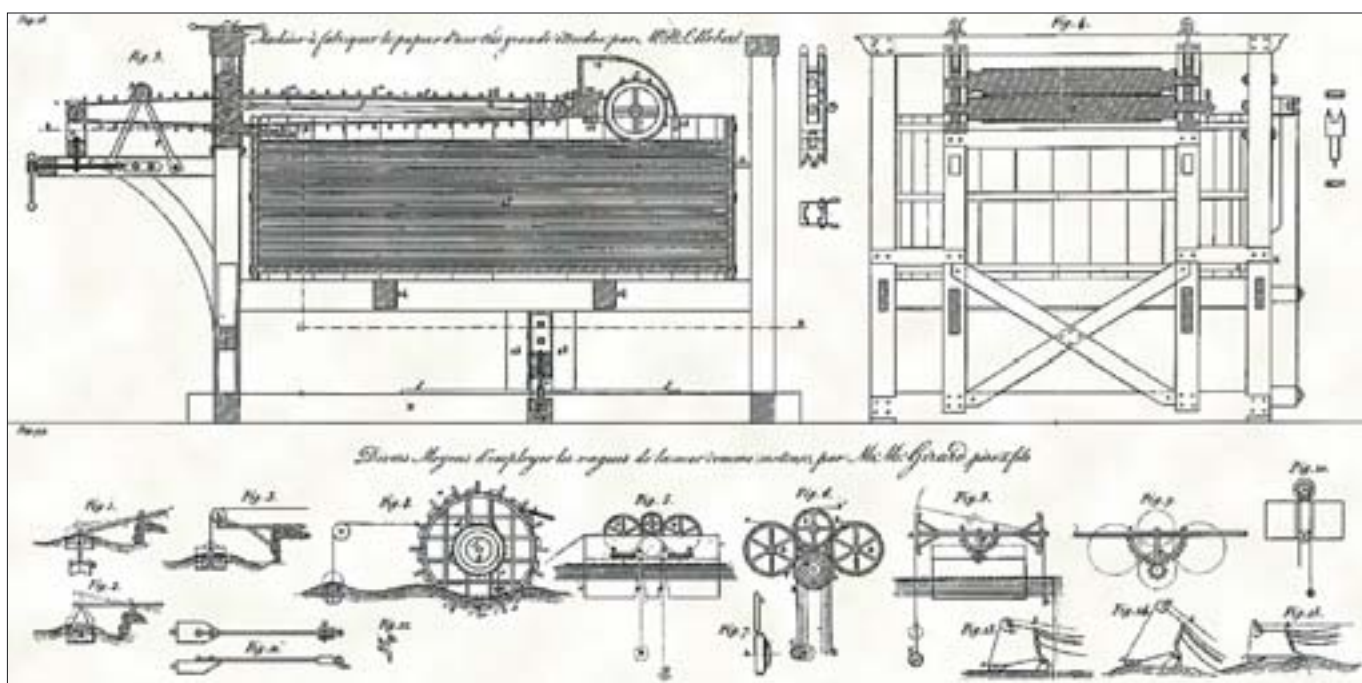
Zakład Konserwacji Papieru i Skóry UMK w Toruniu

## AMONIAKALNE METODY MASOWEGO ODKWASZANIA XIX- I XX-WIECZNYCH PAPIERÓW DRUKOWYCH

Na przełomie XVIII i XIX w. rozpoczęła się w Anglii wielka rewolucja przemysłowa, która objęła pozostałe kraje Europy i Amerykę Północną. Przeobrażeniu uległo wiele rzemiosł. Rękodzieło papiernicze przerodziło się w przemysł papierniczy, dzięki wprowadzeniu nowych technologii produkcji oraz nowych surowców włóknistych.

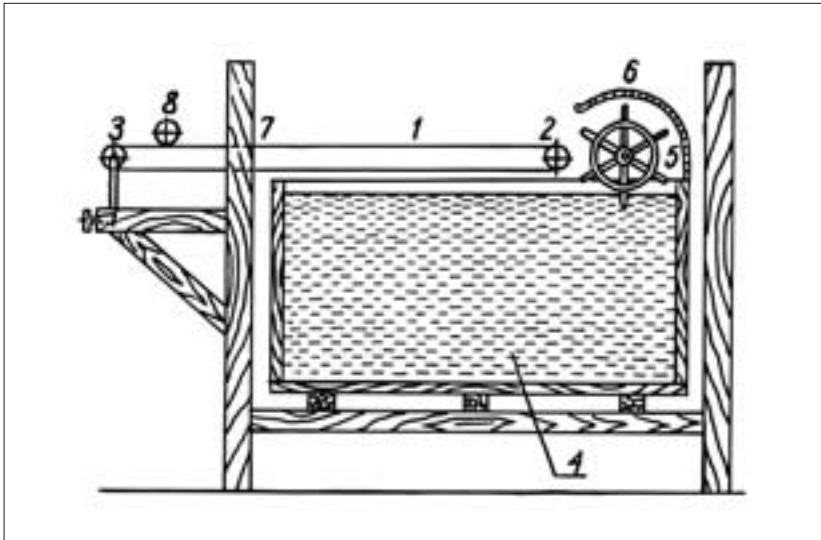
Do najważniejszych osiągnięć tego okresu należało: zastosowanie związków chloru do bielenia szmat, skonstruowanie pierwszej maszyny papierniczej (Mikołaj Robert, 1799)<sup>1</sup> (il. 1, 2), wprowadzenie nowego sposobu zaklejania w masie zmydloną kalafonią (Moritz F. Illig, 1807)<sup>2</sup> (il. 3), otrzymanie ściaru drzewnego (Fridrich G. Keller, 1843) (il. 4, 7, 9), odkrycie metody siarczynowej (Benjamin C. Tilghman, 1857) oraz metody siarczanowej (Carl F. Dahl, 1879)<sup>3</sup>. W XIX w. rozpowszechniło się stosowanie wypełniaczy oraz powlekanie papieru mieszanką klejowo-kredową<sup>4</sup>, a także kalandrowanie papieru (il. 8, 10). W 2. poł. tego stulecia zaczęto stosować do barwienia papieru syntetyczne barwniki organiczne<sup>5</sup>.

Rozwój konstrukcji maszyn papierniczych spowodował gwałtowny wzrost produkcji papieru (il. 11). Niestety, niektóre zmiany w technologii produkcji papieru przyczyniły się do jego niszczenia (il. 5, 6). W procesie zaklejania papieru kalafonią używano początkowo m.in. alunu glinowo-potasowego, a potem siarczanu glinu (il. 14). Związki te hydrolizowały w wodzie, tworząc kwas siarkowy. Niektórzy papiernicy dodatkowo stosowali kwas siarkowy w celu zwiększenia efektów zaklejania (środowisko podczas zaklejania musiało być kwaśne). Papier był więc formowany w środowisku kwaśnym, po zakończeniu procesu pozostawał w jego strukturze kwas, co stało się główną przyczyną niszczenia XIX- i XX-wiecznych papierów<sup>6</sup>. Kwas w miarę upływu czasu powodował bowiem hydrolizę celulozy – podstawowego składnika papieru. Papier, jako materiał porowaty, ulega wciąż zakwaszeniu również pod wpływem gazów wnikaających z powietrza w jego strukturę. Są to takie gazy, jak SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, które reagując z wodą zawartą w papierze, tworzą kwasy.



1. Francuska rycina z 1820 r. z przedstawieniem wynalazku Ludwika Mikołaja Roberta z roku 1799, który zrewolucjonizował technologię produkcji papieru. Zbiory rycin Deutsches Museum w München.

1. French illustration from 1820, depicting the invention by Ludwik Mikołaj Robert from 1799, which revolutionised the paper production technology. Illustrations collection at Deutsches Museum in Munich.



2. Schemat ogólny pierwszej maszyny do produkcji tzw. papieru bez końca, skonstruowanej przez Ludwika Mikołaja Roberta w 1799 r. Oznaczenia: 1. kadz z masą papierniczą, 2. sito, 3. taśmy formatowe, 4. wyzimak, 5. filc, 6. i 7. walec prasy, 8. nawijak. Wg J. Łapińskiego, *Maszyny i urządzenia papiernicze. Cz. II: Maszyna papiernicza*, Warszawa 1958.

2. General scheme of the first machine used for producing so-called endless paper, built by Ludwik Mikołaj Robert in 1799. 1. vat with paper pulp, 2. paper mould, 3. moulding belts, 4. couch press, 5. paper felt, 6. and 7. wet-press roll, 8. reel. After: J. Łapiński, *Maszyny i urządzenia papiernicze (Paper-making Machine and Equipment)*, part II: *Maszyna papiernicza (Paper-making Machine)*, Warszawa 1958.

Inną przyczyną pogorszenia się jakości papieru było wprowadzenie ścieru drzewnego. Ścier otrzymywano w wyniku mechanicznego rozwłókniania drewnianych klocków za pomocą ścieraków kamiennych. Otrzymywano surowiec w postaci nieregularnych, wyszarpanych drobinek drewna. Ścier ma w swoim składzie dużą zawartość ligniny, która szybko utlenia się oraz ciemnieje, zwłaszcza pod wpływem promieni UV. Bielenie związkami chloru również negatywnie wpłynęło na trwałość papieru, ponieważ chlor ma bardzo silne właściwości utleniające. Wskutek jego działania papier tracił właściwości mechaniczne.

Masowe zakwaszenie papieru jest obecnie wielkim problemem w bibliotekach i archiwach w wielu krajach. Problem ten dotyczy w szczególności krajów wysoko rozwiniętych, które wcześniej zaczęły stosować technologię zaklejania w środowisku kwaśnym. Z prowadzonych na całym świecie badań oceny stanu zachowania zbiorów papierowych wynika, że zakwaszone papiery stanowią znaczny procent zbiorów, w tym także polskich<sup>7</sup>.

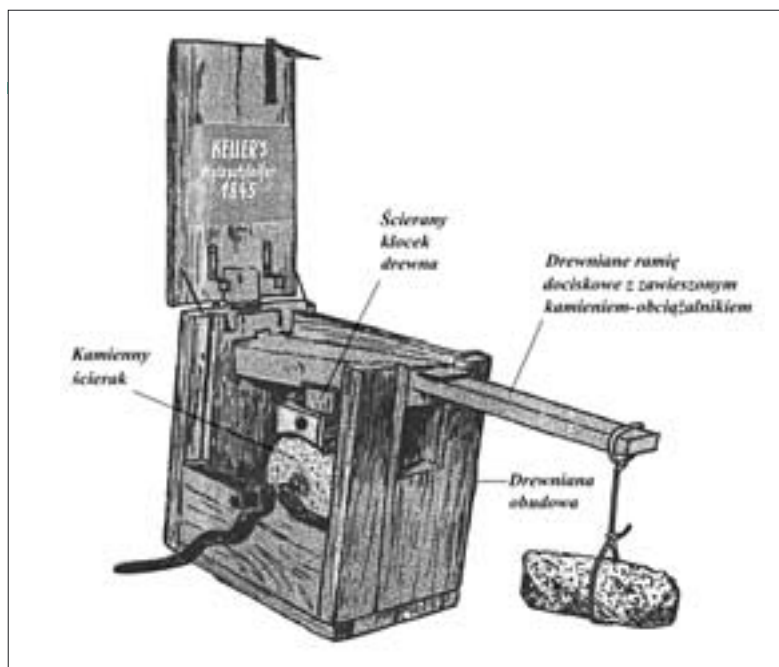
W celu ratowania ogromnej ilości XIX- i XX-wiecznych papierów drukowych stosuje się procesy masowego odkwaszania. Ich celem jest zneutralizowanie powstałych w papierze kwasów oraz utworzenie w jego strukturze rezerwy alkalicznej, mającej chronić papier przed ponownym zakwaszeniem. Samo odkwaszanie nie wystarczy jednak do poprawienia właściwości mechanicznych papieru, konieczne jest jego wzmocnienie. Niektóre z metod odkwaszania powodują dodatkowo wzmocnienie papieru, a nawet go dezynfekują.

Masowe odkwaszanie papierów zaczęto stosować na początku 2. poł. XX w. Pierwszym związkiem chemicznym użytym do tego celu był amoniak  $\text{NH}_3$ . Stosowane były także związki chemiczne – pochodne amoniaku. Znano je już w starożytnym Egipcie, nieobce były także Arabom. Stosowanie amoniakalnych, wodnych roztworów jest wzmiankowane w pismach alchemików. Pod koniec XVIII w. Joseph Priestley, angielski chemik, odkrywca wielu związków chemicznych, otrzymał gazową postać amoniaku. Szwedzki aptekarz,



3. Wyciekająca żywica z drzewa sosny była surowcem, z którego otrzymywano kalafonię do zaklejania papieru. Wszystkie fot. T. Koziolec.

3. Resin flowing from a pine tree was as source material for the production of calaphony used for gluing paper. All photos: T. Koziolec.



4. Wynalazek Gottloba Kellera z połowy XIX w. umożliwił zapoczątkowanie produkcji ścieru drzewnego. Urządzenie posiadało prostą konstrukcję, ale wymagało znacznego wysiłku przy pracy. Wg Wilhelm Sandermann, *Papier, Eine spannende kulturgeschichte*, Berlin 1992, s. 163.

4. The invention by Gottlob Keller from the mid-nineteenth century made it possible to inaugurate the production of wood pulp. The equipment had a simple construction, but demanded a considerable output of labour. After: Wilhelm Sandermann, *Papier, Eine spannende kulturgeschichte*, Berlin 1992, p. 163.

Carl W. Scheele, jako pierwszy zidentyfikował składniki gazu, a chemicy: Claude L. Berthollet (Francja) i William Henry (Anglia) odkryli, że cząsteczka amoniaku składa się z atomu azotu oraz trzech atomów wodoru<sup>8</sup>. W XIX oraz na początku XX w. powstało wiele teorii na temat sposobów otrzymywania amoniaku na skalę masową<sup>9</sup>. Amoniak oraz związki, jakie tworzy, miały wiele zastosowań w przemyśle. Znalazły one także zastosowanie w przemyśle papierniczym. Amoniak stosowano np. do rozpuszczania kazeiny używanej do powlekania papieru<sup>10</sup>, a siarczan amonu jako pomocniczy środek zmniejszający jego palność<sup>11</sup>.

Powszechnie odczuwany problem masowego zakwaszenia papierów zwrócił uwagę na amoniak jako potencjalny środek odkwaszający. Yasha P. Kathpalia, znany hinduski specjalista w dziedzinie konserwacji zbiorów archiwalnych i bibliotecznych, zastosował do odkwaszania pary amoniaku. Dokumenty papierowe i książki wystawiane były w szczelnie zamkniętym pomieszczeniu na działanie par amoniaku,

rozcieńczonego w stosunku 1:10. Proces całkowitej neutralizacji trwał 24-36 godzin. Nie zmienił właściwości papieru, nie powodował też zmian atramentów wrażliwych na wodę, a na powierzchni papieru nie powstawały żadne widoczne produkty reakcji. Wartość pH po odkwaszeniu utrzymywała się w granicach 6,8-7,2. Według Williama J. Barrowa, uznanego za ojca współczesnej konserwacji papieru, proces odkwaszania (24 godz. ekspozycji) był nietrwały, bowiem papiery charakteryzowały się z czasem coraz niższym pH, a po 56 dniach od odkwaszenia ich pH powracało do wartości sprzed zabiegu. Z tą opinią nie zgodził się Kathpalia. Odkwaszone przez niego w 1957 r. próbki papierów po 13 latach wykazywały niewielki spadek wartości pH – z 7,1 do 6,5. Odkwaszenie amoniakiem było stosowane w Muzeum Narodowym w New Delhi oraz Związku Radzieckim. Zaletami tej metody były: niska cena, prostota wykonywania zabiegu, neutralny wpływ par amoniaku na papier, barwidła, atramenty itp.<sup>12</sup>

5. Duża zawartość ścieru drzewnego oraz formowanie papieru w środowisku kwaśnym stały się przyczyną spadku właściwości mechanicznych papieru. Papier o takich właściwościach jest bardzo kruchy, a przez to bardzo wrażliwy na wszelkie urazy mechaniczne. Podczas użytkowania szczególnie łatwo kruszą się jego brzegi. Za żółknięcie odpowiedzialna jest przede wszystkim duża zawartość ligniny.

5. High content of wood pulp and the formation of paper in an acid environment became the reasons for the deterioration of the mechanical properties of the paper. Such paper becomes extremely fragile and thus susceptible to all mechanical strain; its edges crumble easily. The high content of cellulotone is responsible for the yellowing.



6. Przykład kruchego i żółtłego papieru w książce wydrukowanej w 1925 r. Również, jak w przypadku gazet, przyczyną takiego stanu rzeczy jest duża zawartość ścieru drzewnego oraz formowanie papieru w środowisku kwaśnym. Brzegi książki łatwo się łamią oraz wypadają poszczególne arkusze ze składek książki.

6. Example of fragile and yellowed paper in a book printed in 1925. Just as in the case of newspapers, the reason lies in the high content of wood pulp and the formation of the paper in an acid environment. The edges of the book crumble easily and individual sheets fall out from the book.



Kolejną metodę odkwaszania, zwaną przekładką (*interleaf*), opracował Hubert W. Langwell, angielski chemik. Została wprowadzona w użycie w latach 60. ub. stulecia. Polegała na umieszczaniu w książkach lub archiwaliach papierowych przekładek nasączonych węglanem cykloheksyloaminy ( $C_6H_{11}NH_2CO_3$ ). Książki i archiwalia następnie szczelnie zawijano w plastikowy worek lub wkładano do specjalnych komór na ok. 2 tygodnie. W tym czasie kwasy w papierze ulegały neutralizacji. Liczba przekładek była uzależniona od stopnia zaklejenia papieru. Między papiery mocno zaklejone wkładano większą liczbę przekładek, a między papiery porowate mniejszą. Przekładki nasączone były znaczną ilością węgla. Langwell zalecał, aby do odkwaszenia 900 g papieru stosować 10 g tej substancji odkwaszającej. Badania Barrowa wykazały, że odkwaszanie węglanem cykloheksyloaminy skutecznie neutralizuje kwasy, a papier zachowuje dobre właściwości mechaniczne przez długi czas. Metodę tę charakteryzowało jednak wiele wad: wpływała ona niekorzystnie na kleje kalafioniowe,

powodowała spadek białości oraz zwiększała tendencję papierów do żółknięcia. Dużym niebezpieczeństwem była rakotwórczość tego związku oraz powstającej podczas odkwaszania cykloheksyloaminy<sup>13</sup>.

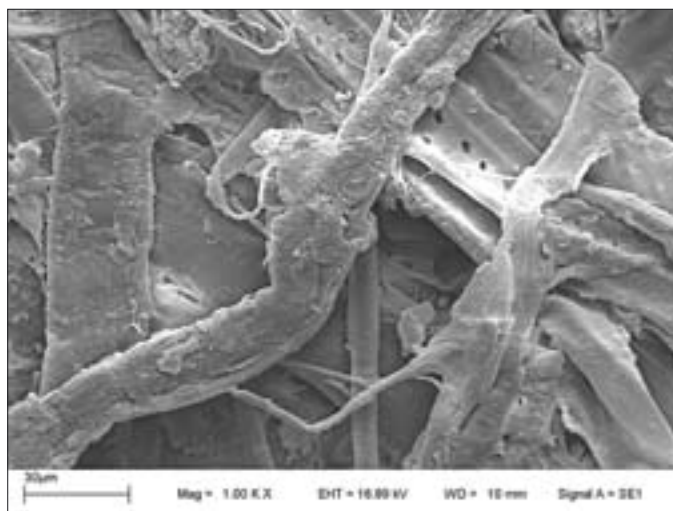
Inną pochodną amoniaku używaną do masowego odkwaszania była morfolina  $HNCH_2CH_2OCH_2CH_2$ . W 1972 i w 1973 r. dwukrotnie opatentowano metody zastosowania jej do odkwaszania papierów<sup>14</sup>. Odkwaszanie przebiegało w fazie gazowej. Książki umieszczano w komorze, w której wytwarzana była próżnia, a następnie wpuszczana gazowa morfolina oraz para wodna. Po odkwaszeniu trwającym 10 min resztki nieprzereagowanej morfoliny usuwano przez wypuszczenie powietrza i wytworzenie po chwili próżni. Cały cykl trwał 60 min. Umożliwił jednoczesne odkwaszenie 36 kg książek<sup>15</sup>. Morfolina wpływała szkodliwie na papiery współczesne, zawierające ścier drzewny. Anne Liénardy oraz Philippe van Damme, dokonując przeglądu metod odkwaszania, odrzucili ją ze względu na nietrwałość efektów odkwaszania oraz jej szkodliwość<sup>16</sup>.



7. Obraz ścieru drzewnego w papierze, widziany w SEM. Ścier często występuje w postaci dużych kawałków, które zostały „wyszarpane” z drewnianego klocka, na etapie ścierania drewnianych klocków. Struktura papieru utworzona ze znacznej ilości ścieru charakteryzuje się niewielką wytrzymałością mechaniczną w porównaniu do papierów szmacianych lub z samych mas celulozowych.

7. Image of wood pulp in paper, seen in SEM. Pulp frequently occurs in the form of large pieces which had been “torn” from a wooden block at the stage of abrading wooden blocks. The characteristic feature of the structure of paper made from a large amount of pulp is its slight mechanical resilience in comparison with rag paper or paper made exclusively from chemical paper-pulp.

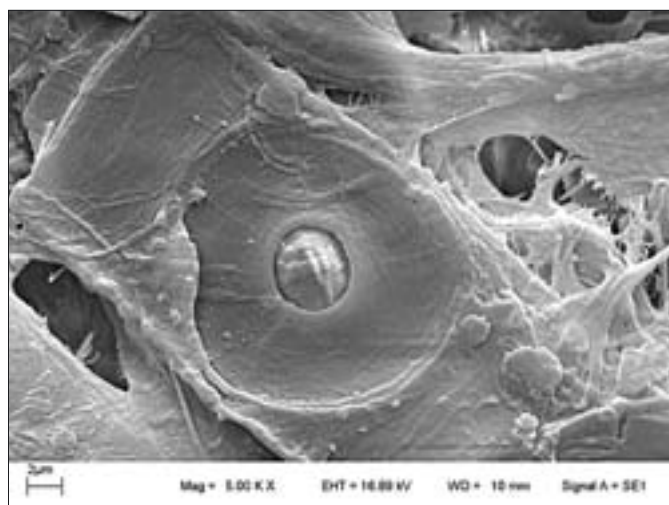
W latach 1970-1974 w Bibliotece Kongresu Stanów Zjednoczonych przeprowadzono próby odkwaszania papieru przy użyciu osiemnastu różnych związków chemicznych. Testowano wpływ na papier m.in. amoniaku oraz związków pochodnych: węgla cykloheksyloaminy, morfoliny, formaldehydu heksametylenodiaminy, chlorku wapniowego z węglanem amonu, węgla cyrkonowo-amonowego, węgla cynkowo-amonowego. Substancje te nie dawały zadowalających rezultatów. Metodę odkwaszania amoniakiem oraz węglanem cykloheksyloaminy odrzucono, ponieważ z powodu lotności substancji odkwaszających efekt zabiegu był nietrwały – pH papierów spadało do wartości początkowych. Węgiel cykloheksyloaminy został oceniony negatywnie, również ze względu na toksyczność<sup>17</sup>. Węgiel cykloheksyloaminy w warunkach podwyższonej wilgotności ulegał hydrolizie, uwalniając cykloheksyloaminę, która jest rakotwórcza i mutogenna. Z tych względów odrzucili ją również Liénardy i van Damme<sup>18</sup>.



8. Obraz powierzchni papieru niekalandrowanego (niewygładzonego) widziany w SEM. W połowie XIX w. drewno stało się nowym surowcem do produkcji papieru.

8. Image of the surface of non-calandered (rough) paper seen in SEM. In the mid-nineteenth century timber became a new source material for the production of paper.

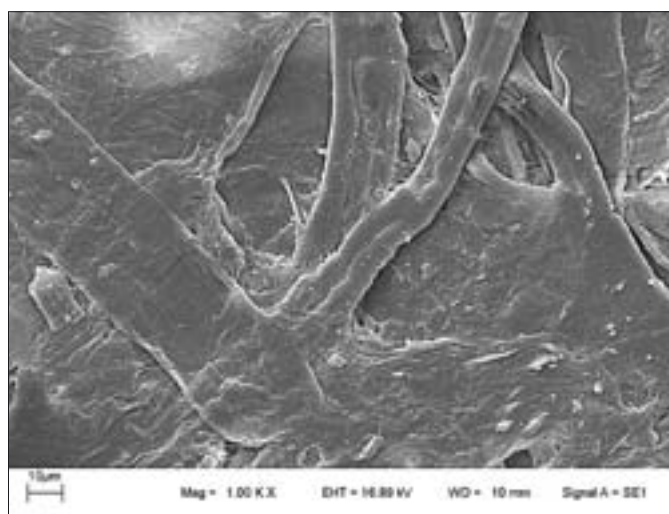
W 1988 r. Centrum Konserwatorskie w Greensboro (Karolina Północna) we współpracy z firmą Book Preservation Associates z Carteret (New Jersey) zaproponowało nową metodę masowego odkwaszania przy użyciu gazów: tlenu etylenu oraz amoniaku. W wyniku reakcji tych gazów powstawały w strukturze papieru etanoloaminy o długich łańcuchach<sup>19</sup>. Proces odkwaszania został szczegółowo opisany przez George'a M. Cunhę, cenionego amerykańskiego specjalistę z dziedziny konserwacji zbiorów bibliotecznych i archiwalnych<sup>20</sup>. Książki pakowane w biblioteczne (po 15-25 książek w zależności od wymiarów) poddawano odkwaszaniu w firmie Book



9. Obraz fragmentu cewki w papierze, z jamką lejkową, widziany w SEM. Jamka jest charakterystycznym elementem budowy morfologicznej tego składnika drewna iglastego.

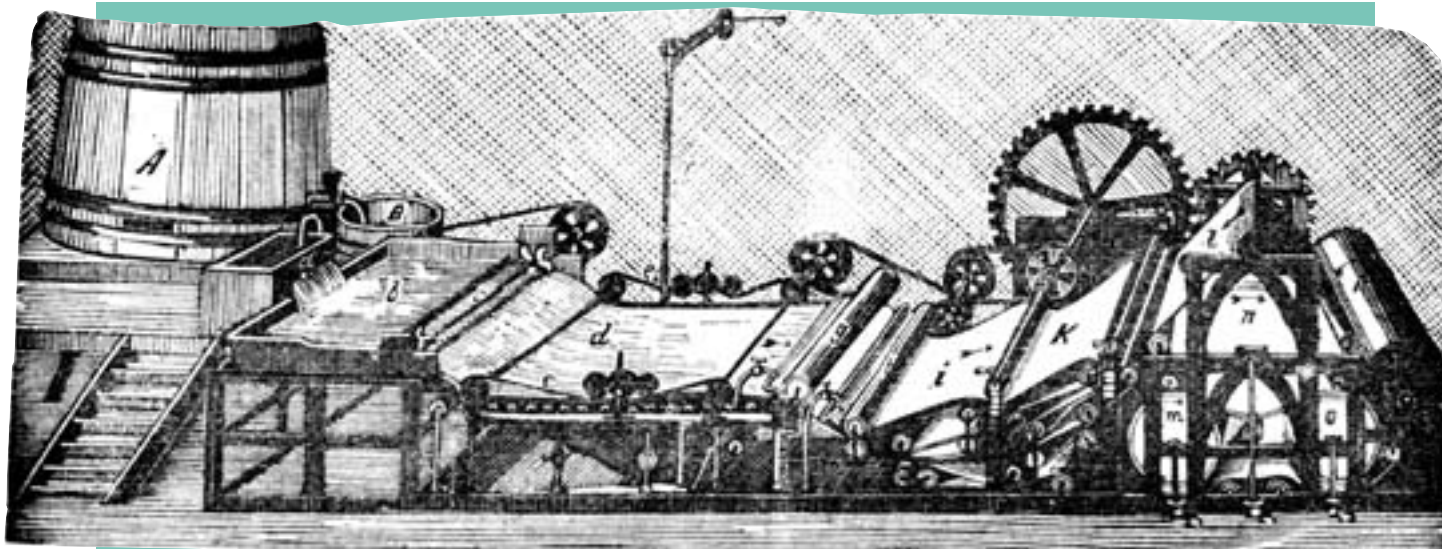
9. Image of a fragment of a tracheid in the paper, with a crossfield pit, seen in SEM. The pit is a characteristic element of the morphological structure of this coniferous timber.

Preservation Associates. Poprzedzała to selekcja wstępna, obejmująca książki oprawione w zabytkową skórę. Wyselekcjonowane książki umieszczano w pojemnikach na metalowych paletach i wkładano do komory reakcyjnej. Z komory usuwano próżniowo powietrze, a następnie wytwarzano klimat: RH = 70% i temperaturę 100° F (38°C). Podgrzany, gazowy amoniak wpuszczano do komory. Był on szybko pochłaniany przez papier. Następnie wpuszczano tlenek etylenu CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O. Gaz ten szybko



10. Obraz widziany w SEM powierzchni papieru kalandrowanego. Powierzchnia papieru jest wyraźnie gładsza. W XIX i XX w. rozwinęto różne techniki uszlachetniania papieru drukowego.

10. Image of the surface of calandered paper seen in SEM. The surface of the paper is distinctly smoother. The nineteenth and twentieth centuries witnessed the development of assorted techniques of refining printing paper.



11. Ilustracja książkowa, przedstawiająca przykład maszyny papierniczej z 2. poł. XIX w. Wg W. Skiba, *Z historii odkryć i wynalazków*, I, II, III, Pismo–papier–druk, Lwów 1898.

11. Book illustration showing an example of a paper-making machine from the second half of the nineteenth century. After: W. Skiba, *Z historii odkryć i wynalazków* (From the History of Discoveries and Inventions), I, II, III, *Pismo–papier–druk* (Writing–Paper–Print), Lwów 1898.

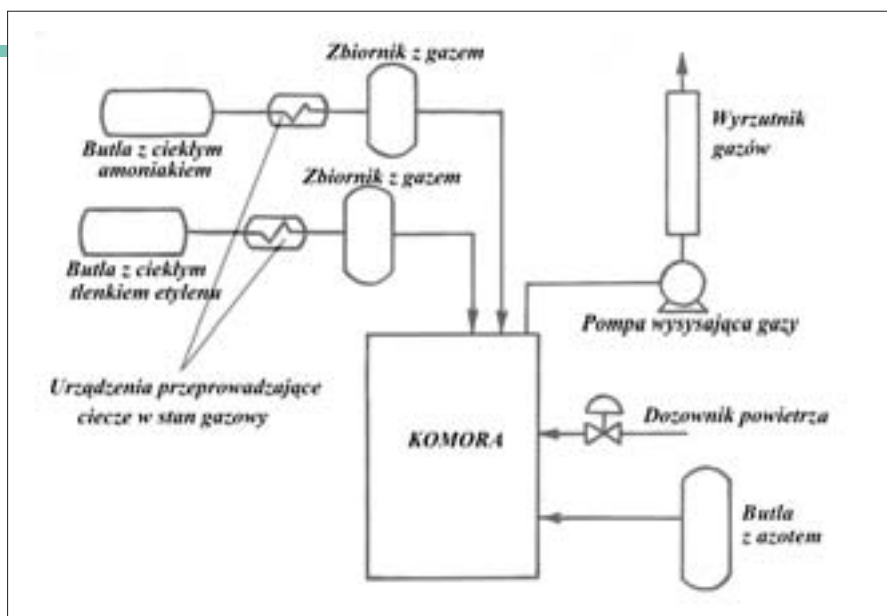
reagował z amoniakiem znajdującym się w papierze, czego efektem było tworzenie się w jego strukturze zasadowych etanoloamin, które neutralizowały kwasy: monoetanolaminę  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , dietanolaminę  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  oraz trietanolaminę  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ . Nadmiar powstałych w papierze etanoloamin tworzył rezerwę alkaliczną. Resztki gazów, które nie przereagowały podczas procesu, usuwano przez wytworzenie próżni, a komorę dodatkowo przepłukiwano powietrzem. Cały proces trwał 36 godz. Według opinii specjalistów pH papierów wzrastało z 7,0 do 9,0. Koszty odkwaszania zależały głównie od liczby książek poddawanych odkwaszaniu. Dużą zaletą procesu była – oprócz odkwaszenia – jednoczesna dezynfekcja i dezynsekcja książek oraz wzmocnienie papieru. Książki (na ogół nie rozpa-

kowywane) wracały do biblioteki w tych samych pojemnikach, w których zostały przez nią przesłane, co dodatkowo obniżało koszty.

Inną interesującą metodą odkwaszania był proces Sebery. W 1995 r. Donald K. Sebera, pracownik naukowy Biblioteki Kongresu Stanów Zjednoczonych, uzyskał na nią patent (*Method of Preserving and Storing Books and Other Papers*)<sup>21</sup>. Jego metoda zakłada przechowywanie zbiorów papierowych w warunkach bardzo niskiego stężenia amoniaku, sprzyjających neutralizacji kwasów zawartych w papierze. Aby zachować w magazynach czy innych pomieszczeniach stałe, niewielkie stężenie amoniaku (0,05-10 ppm), muszą być one specjalnie uszczelnione. Amoniak w tym stężeniu jest nieszkodliwy dla zdrowia, a jego zapach utrzymuje się na

12. Schemat komory stosowanej w japońskiej metodzie DAE, w której przebiega proces odkwaszania książek i archiwaliów. Komora jest sterowana elektronicznie i ma pojemność 7 m<sup>3</sup>. Wg E. Tajima, *Masowe odkwaszanie materiałów papierowych metodą DAE*, Nippon Filing Co., Ltd., Tokyo, brak daty wydania.

12. Scheme of the chamber applied in the Japanese DAE method, in which books and archival material are subjected to deacidification. The chamber is steered electronically and has a capacity of 7 m<sup>3</sup>. After E. Tajima: *Mass-scale Deacidification of Paper Material with the DAE Method*, Nippon Filing Co., Ltd., Tokyo, no date of publication.



granicy wykrywalności. Dla porównania: w metodzie Kathpali stosowany był amoniak o bardzo wysokim stężeniu 10,000-100,000 ppm, a pH odkwaszonych papierów systematycznie spadało do wartości początkowych, co stwarzało konieczność powtarzania zabiegu.

Nowa metoda odkwaszania gazowym amoniakiem zapewnia ciągłą neutralizację. W warunkach 1-10 ppm amoniak nie tylko skutecznie neutralizuje zawarte w papierze kwasy, ale także utrzymuje ich pH w zakresie 6-7. Według badań Barrowa utrzymywanie takiego pH papierów zapewnia w 95 proc. zmniejszenie tempa kwasowej degradacji, w takim samym stopniu jak pH = 7,0 lub wyższe. Metodę można stosować nawet w przypadku najbardziej zakwaszonych papierów, a pH papierów niezakwaszonych pod jej wpływem ulega podwyższeniu nawet do wartości 8,5<sup>22</sup>.

Metody amoniakalne wzbudziły szczególne zainteresowanie naukowców japońskich. Zdaniem prof. Takayuki Okayama z Tokijskiego Uniwersytetu Rolnictwa i Przemysłu, który analizował metodę Sebery, papiery można przechowywać w stężeniu amoniakalnym w granicach od 0,05-10 ppm. W przypadku papierów o pH mniejszym niż 4 zaleca się zastosowanie stężenia amoniaku powyżej 1 ppm, przy pH wyższym od 5 – stężenie poniżej 1 ppm. Możliwe są dwa warianty odkwaszania: stałe przechowywanie zbiorów w niskich stężeniach amoniaku bądź powtarzanie zabiegu odkwaszania. Amoniak można rozprzodzać w pomieszczeniach – bez szkody dla zdrowia – poprzez układy klimatyzacyjne<sup>23</sup>.



13. Kontener, w którym umieszcza się materiały do odkwaszenia w komorze, w metodzie DAE. Wg E. Tajima, *Masowe odkwaszanie materiałów papierowych metodą DAE*, Nippon Filing Co., Ltd., Tokyo, b.d.w.

13. Container for placing material intended for deacidification in a chamber, according to the DAE method. After E. Tajima: *Mass-scale Deacidification of Paper Material with the DAE Method*, Nippon Filing Co., Ltd., Tokyo, no date of publication.

Przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych badania, na które powołuje się prof. Okayama, wykazały, że stężenie amoniaku nie wyższe niż 25 ppm nie wywiera toksycznego oddziaływania na ludzki organizm. W związku z tym dopuszczalne jest podwyższenie dolnego progu stężenia amoniaku do 2,5 w celu zwiększenia mocy odkwaszania papieru jego parami. Japoński badacz uważa, że proces odkwaszania jest najbardziej skuteczny w temperaturze, utrzymującej się w granicach 2-21°C i w warunkach niskiego ciśnienia<sup>24</sup>.



14. Roztwory wodne soli, takich jak siarczan glinu oraz alun glinowo-potasowy, używane podczas zaklejania papierów klejem żywicznym posiadają wyraźny kwaśny odczyn. Papier zaklejony był więc w kwaśnym środowisku.

14. Water saline solutions, such as those of aluminium sulfate and potash alum used for gluing paper with resin glue, possess a distinctly acid reaction. The paper was glued, therefore, in an acid environment.

W 1998 r. Toru Kibe, specjalista z japońskiej firmy Nippon Filing Co., Ltd., na łamach „The Abbey Newsletter”<sup>25</sup> poinformował o nowej metodzie odkwaszania gazowym amoniakiem i tlenkiem etylenu pod nazwą DAE (Dry Ammonia and Ethyleneoxide Process). Badania nad tą metodą rozpoczęła w 1992 r. grupa specjalistów zajmujących się badaniem papieru z Tokijskiego Uniwersytetu Rolnictwa i Przemysłu oraz firmy Nippon Filing. Wyniki badań przedstawione w 1994 r. przez prof. Reizaburo Oe z uniwersytetu w Tokio wykazały, że proces powodował skuteczne odkwaszenie papierów, ich dezynfekcję i dezynsekcję oraz znacznie polepszał właściwości mechaniczne. Skutecznym czynnikiem odkwaszającym, powstającym w procesie, jest przede wszystkim trietanolamina, a nie jak w przypadku metody BPA monoetanolamina (która w porównaniu do formującej się również w papierze

trietanoloaminy i monoetanolaminy powstaje w największych ilościach)<sup>26</sup>. W latach 1996 i 1997 Oe, Akagi, Okayama uzyskali dwa patenty na odkwaszanie papierów tlenkiem etylenu i amoniakiem<sup>27</sup>. Zalety nowej metody odkwaszania prezentowano m.in. na konferencjach w 1996 i 2003 r.<sup>28</sup> Firma Nippon Filing w 1998 r., po dokonaniu niewielkich zmian technicznych w procesie odkwaszania, rozpoczęła działalność usługową w tym zakresie. Metodę DAE oraz jej wpływ na traktowane materiały szczegółowo opisał Empei Tajima, prezes wspomnianej firmy<sup>29</sup>.

Metoda DAE jest podobna do BPA, ale różnią się one parametrami i czasami przebiegu tych procesów oraz nieco innymi reakcjami chemicznymi zachodzącymi podczas odkwaszania. W metodzie tej książki i archiwalia umieszczane są w plastikowych kontenerach o wymiarach 335 mm (wysokość), 538 mm (szerokość) i 369 mm (głębokość) (il. 13). Można w nich pomieścić 28 kg książek lub archiwaliów. Na palecie (1100 x 1100 mm) mieszczą się 24 kontenery, a trzy palety w komorze reakcyjnej o pojemności 7,6 m<sup>3</sup>. Z komorą sprzężony jest układ dozujący i odprowadzający gazy (il. 12). Pełny cykl odkwaszania trwa 48 godz. i jest sterowany komputerowo. Roczna wydajność metody DAE to 400 tys. woluminów.

Książki przed odkwaszeniem umieszczane są na kilka dni w pomieszczeniu klimatyzowanym (22°C i 55% RH), skąd transportowane są na specjalnym wózku do komory. Z komory wypompowane zostaje powietrze i wpuszczony azot, a następnie wypompowany azot wraz z pozostałościami powietrza, aby zredukować zawartość tlenu do minimalnych wartości. Kolejnym etapem jest wprowadzenie 100% gazowego amoniaku na 3 godz., po czym usuwa się jego nadmiar i wpuszcza tlenek etylenu na 20 godz.

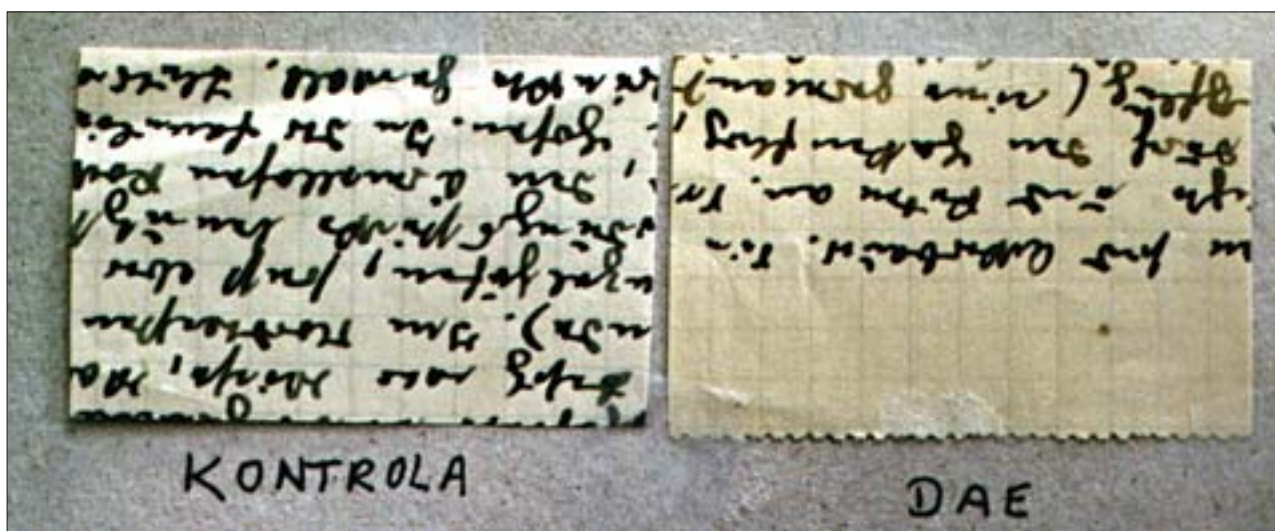


15. Fragment ilustracji książkowej z 1902 r., przedstawiającej fryz świątyni greckiej. Na fotografii zestawiono kontrolę (próbkę nieodkwaszoną) z próbką odkwaszoną metodą DAE. Widoczne jest żółcenie papieru oraz płowienie niebieskiej farby drukarskiej.

15. Fragment of a book illustration from 1902, showing a frieze from a Greek temple. The photograph compares a non-deacidified sample and a sample deacidified with the DAE method. Visible yellowing of the paper and fading of the blue printers' ink.

Tlenek etylenu reaguje z amoniakiem zawartym w papierze, w wyniku czego tworzą się etanoloaminy, a w szczególności cząsteczki trietanolaminy<sup>30</sup>, zgodnie z zachodzącymi reakcjami chemicznymi:

- 1)  $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 2)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
- 3)  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ .



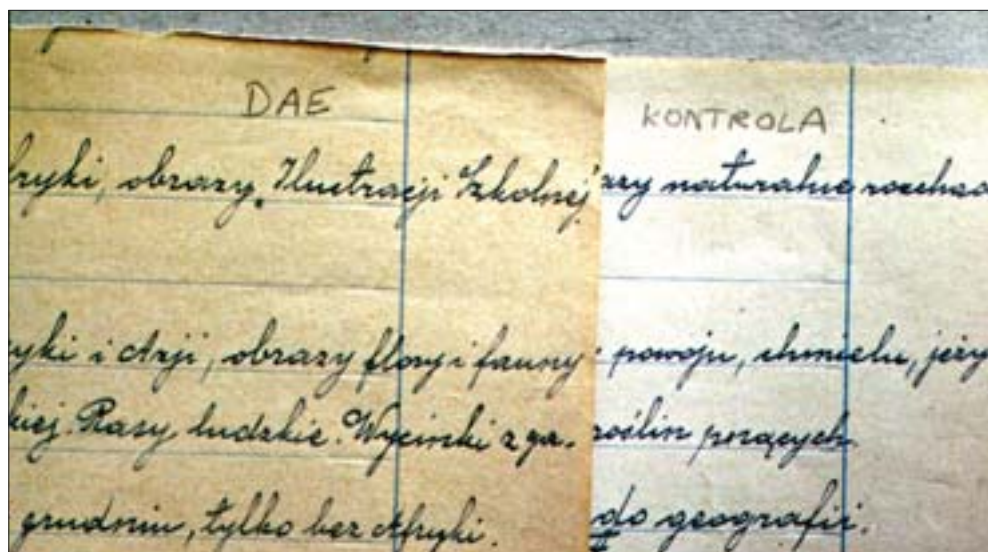
16. Czarne zapiski atramentowe z 2. poł. XX w. na papierze zeszytowym uległy po odkwaszeniu metodą DAE zmianie na kolor brązowy.

16. Black ink notes from the second half of the twentieth century, on exercise-book paper, changed into brown after deacidification with the DAE method.



17. Niebieskie zapiski atramentowe z I. poł. XX w. uległy po odkwaszeniu metodą DAE lekkiemu plowieniu. Widoczne jest również zażółcenie odkwaszonej próbki papieru.

17. Blue ink notes from the first half of the twentieth century grew slightly faded after deacidification with the DAE method. Visible yellowing of the deacidified sample of paper.



Etapem końcowym jest usunięcie gazów z komory przez wprowadzenie azotu i usunięcie gazów za pomocą pompy (zabieg powtarza się pięciokrotnie), a następnie wpuszczenie powietrza i usunięcie go za pomocą pompy (zabieg powtarza się dziesięciokrotnie). Przed otwarciem komory zostaje w niej wyrównane ciśnienie. Palety z kontenerami, zawierającymi odkwaszone materiały, przewożone są do pomieszczenia klimatyzowanego (22°C i 55% RH) w celu swobodnego przywrócenia zawartości wilgoci w papierze<sup>31</sup>. Po procesie odkwaszenia usunięte resztki tlenu etylenu są utylizowane z wykorzystaniem kwasu siarkowego, który je pochłania<sup>32</sup>.

Metoda DAE ma wiele zalet, ale też kilka istotnych wad. Wadą jest pozostawianie szczątkowych, lecz wyczuwalnych ilości amoniaku w papierze. Książki mają zatem nieprzyjemny zapach. Po odkwaszeniu papiery lekko żółkną i mogą ulegać zgrubieniu o ok. 2%<sup>33</sup>. Podczas przechowywania odkwaszonego zbioru w atmosferze zanieczyszczonej tlenkiem azotu

zachodzi reakcja pomiędzy tlenkiem a etanoloaminą, w wyniku której tworzy się szkodliwy związek chemiczny. Ponadto podczas pożaru (w temp. od 100°C) odkwaszone materiały mogą wydzielac pewne ilości cyjanowodoru<sup>34</sup>. Proces nie wpływa na farby i nie deformuje papieru. Problem stanowią jedynie wrażliwe na zmianę pH barwidła, np. błękit pruski, który blaknie (il. 18). Pewne problemy stwarzają: papier gazetowy z powodu dużej zawartości włókien drzewnych (il. 19, 20, 21), papier fotograficzny pokryty emulsją, niektóre rodzaje skór oraz niektóre rodzaje atramentów stosowanych do pisania<sup>35</sup> (il. 16, 17).

Do zalet metody zaliczyć należy fakt, że po odkwaszeniu pH papierów znacznie wzrasta z 4,4 do 9,3, a po sztucznym postarzeniu, w warunkach 80°C i 80% RH, przez 4 tygodnie spada do wartości 6,0. Białość papierów, co prawda, spada po odkwaszeniu, lecz po przyspieszonym starzeniu różnice pomiędzy papierem odkwaszonym a kontrolnym nie tylko zacierają się, ale nawet papiery kontrolne stają się bardziej żółte.



18. Papier z 1932 r. barwiony w masie na niebiesko uległ po odkwaszeniu metodą DAE zmianie na kolor zielony.

18. Under the impact of deacidification with the DAE, paper from 1932, tinted blue as pulp, changed its colour to green.



19. Wyraźnie widoczne jest żółcenie papieru książkowego z 1925 r., odkwaszonego metodą DAE. Papier ten zawiera dużą ilość ścieru drzewnego.

19. Clearly visible yellowing of book paper from 1925, deacidified with the DAE method. The paper contains a large amount of wood pulp.

Czasem żółcenie powraca. Metoda zapewnia równomierne odkwaszanie papieru. Różnice między pH papieru w obrębie całego kontenera wynoszą tylko 0,1 wartości, również po przyspieszonym postarzeniu. Proces powoduje wzmocnienie papieru oraz jest stuprocentowo skuteczny w zwalczaniu drobnoustrojów<sup>36</sup>. Kontrowersyjna wydaje się obecność w papierach etanoloamin ze względu na toksyczność. Etanoloaminy są jednak używane w kosmetykach w Japonii oraz USA<sup>37</sup>.

Z usług firmy Nippon Filing korzysta m.in. Biblioteka Narodowa Sejmu Japońskiego. Wykonane pomiary pH na pochodzących z biblioteki odkwaszonych egzemplarzach wykazują, że wartość ta wzrasta po procesie odkwaszania średnio z 5,5 do 9,2. Badania oporu przedarcia pozwalają stwierdzić, że wytrzymałość papieru zwiększa się od 5- do 7-krotnie, a degradacja zostaje spowolniona od 3- do 5-krotnie.

Poważną wadą wszystkich przedstawionych próbków metod odkwaszania jest toksyczność stosowanych związków chemicznych. Bardzo niebezpieczna była metoda amoniakalna Kathpali, ze względu na duże stężenie używanego amoniaku. Ponadto z odkwaszonych książek przez pewien okres wydzielają się duże ilości amoniaku, na którego działanie narażony był personel bibliotek czy archiwów oraz ich użytkownicy. Gazowy amoniak łatwo wchłania się przez skórę oraz przez górne drogi oddechowe<sup>38</sup>. W większych stężeniach, w zetknięciu z wilgotną powierzchnią błon śluzowych, tworzy wodorotlenek amonowy o silnym żrącym działaniu, wywołujący nieżyty oskrzeli. Duże stężenia amoniaku powodują także obrzęk spojówek, zmętnienie rogówki czy nawet zanik siatkówki<sup>39</sup>.

Dobłą alternatywą wydaje się metoda Sebery, zakładająca przechowywanie książek i archiwaliów w niskich stężeniach amoniaku. Pojawia się jednak pewne niebezpieczeństwo: amoniak nawet przy małych stężeniach powoduje zmniejszenie wrażliwości na jego zapach, ponieważ działa paralizująco na zakończenia nerwów węchowych<sup>40</sup>. Z tego względu lepszym rozwiązaniem – od stałego przechowywania książek w środowisku nasyconym niewielkimi ilościami amoniaku – wydaje się cykliczne powtarzanie zabiegu odkwaszania. W tym przypadku uzasadnione byłoby jednak stosowanie dawek o wyższym stężeniu. Dużą zaletą metody Sebery jest ciągłe utrzymywanie odczynu papierów w zakresie 6,0-7,0. Odczyn taki nie powoduje zmian barwników wrażliwych na alkaliczne pH. Należy podkreślić, że występowanie zmian kolorystycznych wrażliwych na alkaliczne pH barwników to wada wielu masowych metod odkwaszania.



20. Zestawienie dwóch połówek książki z 1950 r.: nieodkwaszonej i odkwaszonej metodą DAE. Widać wyraźne żółcenie odkwaszonej połowy.

20. Comparison of two halves of a book from 1950: non-deacidified and deacidified with the DAE method. Clearly visible yellowing of the latter half.

Wśród metod amoniakalnych godnymi uwagi są: metoda BPA, a szczególnie jej udoskonalony wariant – metoda DAE. Ich zaletą jest faza gazowa, ponieważ nie powoduje ona rozplywania się substancji barwnych oraz umożliwia równomierne odkwaszenie papieru. Obydwie metody powodują wzmocnienie papieru oraz mają działanie biobójcze, co jest szczególnie cenne w przypadku zakwaszonego i zainfekowanego zbioru. Kontrowersje budzi jednak użycie w obu metodach tlenu etylenu, gazu łatwo wybuchającego oraz szkodliwego dla zdrowia. Związek ten jest obecnie stopniowo wycofywany z użycia. Niemniej jednak jest on jednym z najskuteczniejszych środków biobójczych, stosowanych przy masowej dezynfekcji i dezynsekcji zabytkowych ksiązek. Przeprowadzone w Anglii badania, którymi objęto ponad 18 tys. pracowników narażonych na działanie tlenu etylenu, nie wykazały szkodliwego wpływu na zdrowie ludzkie<sup>41</sup>. O ile po dezynfekcji tlenkiem etylenu konieczna jest jego utylizacja, o tyle – w przypadku metod BPA i DAE – używane gazy są substratami zachodzących reakcji chemicznych. Po procesie pozostają w komorze reakcyjnej jedynie resztki tych gazów, które są utylizowane. Ponadto dzięki „delikatności” gazów można traktować nimi materiały bardzo zniszczone mechanicznie bez obaw, że zniszczenia się pogłębią. Dodatkowym walorem metod BPA oraz DAE jest ich duża wydajność. Stosowane instalacje w obu metodach muszą być jednak bardzo szczelne, a kolekcje odkwaszone przechowywane przez pewien czas w dobrze wentylowanych magazynach.

W niniejszym artykule zaprezentowano jedynie wybrane „metody amoniakalne” masowego odkwaszania. Spośród nich wpływ na papier metody DAE oraz metody Sebery są obecnie testowane w Zakładzie Konserwacji Papieru i Skóry UMK w Toruniu.



21. Zestawienie dwóch połówek książki z 1949 r.: nieodkwaszonej i odkwaszonej metodą DAE. Widać wyraźne żółcenie połowy odkwaszonej.

21. Comparison of two halves of a book from 1949: non-deacidified and deacidified with the DAE method. Clearly visible yellowing of the latter half.

**Mgr Tomasz Kozielec jest absolwentem Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Studia w Zakładzie Konserwacji Papieru i Skóry ukończył w 2002 r. z wyróżnieniem. Pracę magisterską na temat wpływu odkwaszania papierów na ich podatność mikrobiologiczną pisał pod kierunkiem prof. dr hab. Alicji B. Strzelczyk, a pracę dyplomową wykonał pod kierunkiem dr Haliny Rosy. Obecnie przygotowuje pracę doktorską, której tematem jest wpływ odkwaszania metodami masowymi na właściwości papierów XIX- i XX-wiecznych.**

## Przypisy

1. J. Łapiński, *Maszyny i urządzenia papiernicze. Część 2: maszyna papiernicza*, Warszawa 1958, s. 3.
2. M.F. Illig, *Anleitung auf eine sichere, einfache und wohlfeile Art Papier in der Masse zu leimen*, 1807.
3. W. Surewicz, *Zarys rozwoju wytwórstwa włóknistych mas papierniczych z drewna*, „Przegląd Papierniczy”, 1990, nr 4, s. 136-138.
4. A. Winczakiewicz, *Wypełnianie papieru*, „Przegląd Papierniczy”, 1949, nr 10, s. 193; K. Palenik, *Papiery powlekane*, „Przegląd Papierniczy”, 1950, nr 9, s. 177.
5. A. Winczakiewicz, *Barwienie papieru*, „Przegląd Papierniczy”, 1950, nr 3, s. 79.
6. J. Dąbrowski, *Papier drukowy i jego trwałość*, „Notes Konserwatorski: ratowanie i ochrona zbiorów”, Biblioteka Narodowa, Warszawa 1998, nr 1, s. 103-137. Problem zakwaszenia dotyczy również papierów ręcznie czerpanych, produkowanych w okresie XVI-XVIII w., ponieważ od XVI w. zaczęto używać alunu glinowo-potasowego jako antyseptyka dla kleju zwierzęcego, którym zaklejano papier. Od XVII w. zużycie alunu coraz bardziej

wzrastało: I. Brückle, *The Role of Alum In Historical Papermaking*, „The Abbey Newsletter”, 1993, vol. 17, nr 4, s. 53-57; artykuł dostępny jest również na stronie internetowej: <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an17/an17-4/an17-407.html>

7. B. Zyska, *Trwałość papieru w drukach polskich z lat 1800-1994: wyniki badań*, Katowice 1999.
8. R.M. Jones, R.L. Baber, *Ammonia*, (w:) praca zbiorowa pod red. E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, 1960, vol. 1, s. 771.
9. Ibidem, s. 782.
10. Ibidem, s. 809.
11. K. Palenik, A. Winczakiewicz, *Nowe chemiczne środki pomocnicze w przemyśle papierniczym*, „Przegląd Papierniczy”, 1953, nr 1, s. 15.
12. Y.P. Kathalia, *Conservation et restauration des documents d'archives*, Paris 1973, s. 133.
13. Ibidem, s. 134, 135.

14. J.E. Kusterer, J.D. Hind, U.S. Patent # 3,703,353, 1972. 11. 21, pt.: *Gaseous Diffusion Paper Deacidification*, J.E. Kusterer, R.C. Sproull, U.S. Patent # 3,771,958, 1973.11.13, pt.: *Gaseous Diffusion Paper Deacidification*.
15. B.F. Walker, *Morpholine Deacidification of Whole Books*, (w:) *Preservation of Paper and Textiles of Historic Artistic Value*, American Chemical Society, Washington D.C. 1977, s. 72-87.
16. A. Liénardy, P. van Damme, *Desacidification*, (w:) *Inter folia: manuel de conservation et de restauration du papier*, Bruxelles 1989, s. 168.
17. U.S. Congress, Office of Technology Assessment, *Book Preservation Technologies*, OTA 0-375, Washington D.C., May 1988, s. 27, 28, 90, 91.
18. A. Liénardy, P. van Damme, jw.
19. *Mass Deacidification*, „The Abbey Newsletter”, 1988, vol. 12, nr 6, s. 118, artykuł dostępny jest również na stronie internetowej: <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an12/ an12-6/an12-618.html>
20. G.M. Cunha, *Mass Deacidification for Libraries: 1989 Update*, „Library Technology Reports”, 1989, vol. 25, nr 1, s. 47-55; cytowane za: J.N. DePew, *A Library, Media and Archival Preservation Handbook*, Santa Barbara 1991, s. 174, 192.
21. D.K. Sebera, U.S. Patent # 5,393,562, 1995.02.28, pt.: *Method of Preserving and Storing Books and Other Papers*.
22. *Patents for Low-Cost Deacidification, Rapid Retrieval in Remote Storage Facilities*, „The Abbey Newsletter”, 1996, vol. 20, nr 8, s. 105, artykuł dostępny jest również na stronie internetowej: <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an20/an20-8/an20-802.html>
23. Wszystkie poniżej cytowane tytuły publikacji w języku japońskim są transkrypcją Hepburna (Hepburn, James Curtis, 1815-1911). Tłumaczenia tekstów japońskich: Mari Watanabe (Zakład Konserwacji Papieru i Skóry), Elżbieta Watanabe (Uniwersytet Tokijski).
24. T. Okayama, *Kanben na dassanseika gijutsu no tokkyo (Patent na prostą/tanią technikę odkwaszania)*, „Karento Aweanesu” (Współczesna Świadomość) 1997.10.20, nr 218, CA 1152, artykuł jest dostępny również na stronie internetowej The National Diet Library: <http://www.ndl.go.jp/jp/library/current/no218/doc0004.htm>
25. K. Toru, *Gas-Phase Deacidification in Japan*, „The Abbey Newsletter”, 1999, vol. 23, nr 1, s. 12, artykuł dostępny jest również na stronie internetowej: <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an23/an23-1/an23-109.html>
26. R. Oe (też: Oye), *Dry Ammonia-Ethyleneoxide Process for Mass Deacidification*, Tokyo University of Agriculture and Technology, December 1994.
27. R. Oe (też: Oye), M. Akagi, T. Okayama, Patent japoński # 2502449, pt.: *Takosei zairyo no hozon hoho* (Metoda konserwacji materiałów porowatych) oraz będący prawie identyczną wersją w języku angielskim US Patent # 5,679,308, pt.: *Method of Preserving Porous Material*.
28. T. Okayama, T. Yamamoto, R. Oe (też: Oye), *Mass Deacidification of Acidic Paper Documents*, (w:) *50th Appita Annual General Conference*, 1996, vol. 1, s. 317-322; T. Okayama, *Book Conservation Process – Mass Deacidification of Acidic Paper Documents*, (w:) IGAS 2003: *Tokubetsu kikaku seminaa (A). Daigaku-hatsu niyu tekunoloji no kenkyu kaihatsu. Vencha gijutsu* (Seminarium dotyczące planowania przedsięwzięć szczególnych (A). Uniwersytety jako źródło nowych technologii. Techniki podejmowania nowych przedsięwzięć finansowych wysokiego ryzyka), Tokyo Bikku Saito 23 IX 2003, s. 44-52.
29. E. Tajima, <DAE ho > ni yoru kamishiryō no tairyō dassan shori (Masowe odkwaszanie materiałów papierowych metodą DAE), Nippon Filing Co., Ltd., Tokyo, b.d.w. Część wyników badań zamieszczonych w niniejszej publikacji opublikowana została również na stronie internetowej firmy Nippon Filing Co., Ltd.: <http://www.nipponfiling.co.jp/lineup/pdf/01.pdf>
30. Ibidem, s. 7, 8.
31. Ibidem, s. 8, 9.
32. Ibidem, s. 13.
33. *Mass Deacidification at the National Diet Library*, „International Preservation News”, IFLA PAC, 2000, nr 22-23, s. 31, artykuł dostępny jest również na stronie internetowej IFLA: <http://www.ifla.org/V1/4/news/22-23.pdf>; T. Murayama, *Japan*, (w:) *The Regional Training Workshop on the Preservation of and Access to Documentary Heritage in Asia and the Pacific Cheongju City the Republic of Korea, 5-8 June 2002*, referat dostępny jest również na stronie internetowej The National Diet Library: [http://www.ndl.go.jp/en/publication/ndl\\_newsletter/126/country\\_report.pdf](http://www.ndl.go.jp/en/publication/ndl_newsletter/126/country_report.pdf), s. 10, 11.
34. E. Tajima, <DAE ho>..., jw., s. 9-11.
35. E. Tajima, informacja osobista.
36. E. Tajima, <DAE ho>..., jw., s. 4, 5.
37. Ibidem, s. 10.
38. W. Seńczuk, *Toksykologia*, Warszawa 1990, s. 74, 77.
39. Ibidem, s. 385, 386.
40. Ibidem, s. 385.
41. K. Steenland, L. Stayner, A. Greife, W. Halperin, R. Hayes, R. Hornung and S. Nowlin, *Mortality Among Workers Exposed to Ethylene Oxide*, „The New England Journal of Medicine”, 1991, vol. 324, nr 20, s. 1402-1407.

## AMMONIA – MASS DEACIDIFICATION METHODS OF XIX- AND XX C. PRINTED PAPERS

The author presents the development of ammonia based methods of mass deacidification. Some of them expired. The advantage of all these methods was the gaseous agent. The gaseous agent did not harm the dyes, printing inks, paints as well as stamps, etc. Nevertheless these methods were toxic for humans.

Nowadays the ammonia methods have again its heyday because several modern techniques have been discovered. Donald K. Sebera's method is based on the continuous storage of books and archives in

the low concentration of the vapors ammonia. It assures the slow but homogenous contact of the deacidification agent with the acid papers. The great advantage of the above mentioned method is the simplicity of the use and the low costs.

The hopeful method of deacidification is also the Japanese DAE method, which uses ammonia and ethylene oxide (as the biocide). This method assures the homogenous deacidification of papers and its disinfection and disinfestations as well as its reinforcement.