

Józef Dąbrowski

Instytut Celulozowo-Papierniczy w Łodzi

dabrowski@icp.lodz.pl

Analiza sytuacji
i strategia wdrażania
technologii masowego
odkwaszania w Polsce

Łódź, październik 2004 r.

Spis treści

Wprowadzenie	str. 3
Problematyka papieru trwałego i wynikające z niej wnioski dla ratowania zbiorów.....	str. 5
Ocena stanu zachowania zbiorów krajowych	str. 33
Metody odkwaszania papieru w skali masowej, z uwzględnieniem metod łączących odkwaszanie papieru z jego wzmacnianiem	str. 51
Propozycja metod masowego ratowania zbiorów do zastosowania w kraju	str. 62
Podsumowanie	str. 69

Wprowadzenie

Postępujący na całym świecie rozpad papieru o odczynie kwaśnym, obserwowany przede wszystkim w przypadku papieru produkcji maszynowej, spowodował podjęcie różnorodnych działań o charakterze zarówno ratunkowym jak i profilaktycznym, w celu zachowania utrwalonego na papierze dziedzictwa kulturowego, które jest gromadzone w bibliotekach i archiwach. Ta swoista katastrofa zmusiła do całościowego spojrzenia na problemy związane z gromadzeniem i przechowywaniem zbiorów papierowych, jak również z ich udostępnianiem. Analiza zaistniałej sytuacji doprowadziła do różnorodnych wniosków, z których część wcześniej nie była postrzegana lub też nie została zaakcentowana wystarczająco silnie. A w wyniku tego w wielu krajach opracowano programy, które w sposób całościowy ujmują problematykę ratowania i ochrony zbiorów zachowanych na papierze, gdzie jednym z segmentów jest problem kwaśnego papieru oraz jego odkwaszania podejmowanego w skali masowej, a więc z zastosowaniem specjalistycznych technik i urządzeń. Takie podejście postrzega się zarówno (dla przykładu) w holenderskim programie o nazwie *Metamorfoze*, jak i w krajowym programie o nazwie *Kwaśny Papier*. Jakkolwiek do nazwy pierwszego z nich nie uznano za celowe wprowadzenie określenia „kwaśny papier”, a w drugim właśnie to określenie stanowi nazwę całego programu – to jednakże w obu tych programach ujęto szereg różnorodnych działań zmierzających do porządkowania sytuacji w bibliotekach i archiwach, rzecz jasna z uwzględnieniem problematyki kwaśnego papieru i jego odkwaszania, ale stanowiącej przecież jeden z segmentów ratowania oraz ochrony zbiorów, zarówno tych zachowanych jak i nadal gromadzonych na papierze.

W niniejszym opracowaniu szeroko korzystano z opracowań publikowanych przez Bibliotekę Narodową (BN) w *Notesie Konserwatorskim*, jak również z prowadzonych tam badań, których wyniki, także niepublikowane, zostały życzliwie udostępnione, podobnie jak publikacje z czasopisma *Restaurator*, gromadzonego w BN, – co autor z podziękowaniem potwierdza. Uwzględniono związane z tą tematyką prezentacje na konferencjach (Manchester 1992, Bückeburg 2000, Kraków 2002, oraz inne) oraz dostępne dane z firm angażujących się w odkwaszanie papieru. Z klasycznych już opracowań W.J. Barrowa oraz T. Barretta, więcej uwagi poświęcono publikacjom kompletnych wyników ich badań, odpowiednio przez: *W.J. Barrow Research Laboratory Inc.* (1974) oraz *Institute of Paper Conservation* (1989). Korzystano także z publikacji *ECPA*, zwłaszcza z opracowań H. Porcka (1996, 2000, 2001). Cenną pomocą były cztery tomy monografii B. Zyski (1991, 1993, 1994, 1998), stanowiące interesującą próbę syntezy ogromnego zestawu danych literaturowych, jak również wyniki jego własnych badań stanu zachowania papieru w zachowanych w kraju publikacjach z lat 1800-1994, zbiorczo wydane

w 1999 r. Korzystano także z pracy zbiorowej p.t.: *Kwaśny papier. Zagrożenie zbiorów archiwalnych i bibliotecznych*, wydanej przez Bibliotekę Jagiellońską (BJ). W ocenie różnorodnych aspektów tej tematyki, przedstawionych w wyżej wzmiankowanych pozycjach oraz innych, wykorzystałem wnioski z własnych opracowań badawczych i literaturowych, jak również doświadczenie nabyte podczas trwających ponad czterdzieści lat moich związków z szeroko rozumianym papiernictwem, zarówno z wyrobem mas włóknistych, technologią papieru i jego przetwarzania, elementami poligrafii, a wreszcie z historią papieru.

Problematyka papieru trwałego **i wynikające z niej wnioski dla ratowania zbiorów**

Celowym jest przedstawienie zwięzłego ujęcia problematyki papieru trwałego, postrzeganej również w perspektywie historycznej, które to ujęcie umożliwi zdefiniowanie nieporozumień towarzyszących tej tematyce. W przygotowaniu części takiego ujęcia, pomocne jest wykorzystanie opublikowanych wyników badań właściwości papieru, stosowanego w drukach na przestrzeni wieków. Całościowa interpretacja wyników tych badań, uwzględniająca zarówno dostępne dane ze źródeł historycznych jak i wsparta współczesną wiedzą na temat właściwości papieru oraz technologii jego wyrobu – ujawnia istotne znaczenie tych wyników badań stanu zachowania papieru, w drukach wydawanych na przestrzeni wieków, aż po czasy współczesne.

Bez wątplenia, najbardziej obszerne badania stanu zachowania papieru drukowego zostały zainicjowane przez Williama Jamesa Barrowa, który jednakże nie doczekał się kompletnej publikacji ich rezultatów. Ukazały się one dopiero w 1974 r., czyli w siedem lat po jego śmierci, nakładem tego laboratorium badawczego, które W.J. Barrow założył. Opublikowane wyniki oznaczeń fizycznych i chemicznych właściwości papieru, w książkach wydawanych w latach 1507-1949, wykazują szereg zrozumiałych ograniczeń. Po pierwsze, ujmują one głównie właściwości papierów do drukowania, a z drukowanych książek w badaniach tych ujęto przede wszystkim książki naukowe, zazwyczaj pomijając różnego rodzaju beletrystykę. Ze zrozumiałych względów, pośród starych druków (głównie europejskich) do tych niszczących badań zużyto publikacje liczniej zachowane i o mniejszej wartości, natomiast w drukach wykonanych na papierze produkcji maszynowej zbadano głównie publikacje amerykańskie. Powyższe uwagi ujawniają istotny aspekt różnorodnych ograniczeń, towarzyszących zawsze tego rodzaju badaniom destrukcyjnym.

W opublikowanych wynikach badań Barrowa (tak będę je tutaj określał), odnoszących się do druków z XVI wieku, zwracają uwagę bezkwasowe papiery drukowe. Najprawdopodobniej były to zarazem papiery do pisania, bowiem technologia wyrobu papieru wyłącznie do drukowania dopiero stopniowo zaczęła się wówczas wyodrębnić.

W **tabeli 1** zestawiono te publikacje, które zostały wydrukowane na papierze bezkwasowym i zawierającym pigmenty węglanowe; ich obecność stwierdzono w próbie (z kwasem solnym) o charakterze jakościowym. [Podobnie jak i w następnych tabelach z wynikami badań Barrowa, dane odnośnie do książki i miejsca jej wydania stanowią cytaty z rzeczonyj publikacji amerykańskiej.]

Te papiery, wykazujące obecność pigmentów węglanowych w próbach prowadzonych po ponad czterech wiekach od chwili ich wyprodukowania, bez wątplenia miały odczyn wyraźnie zasadowy w czasie produkcji tych papierów. Co więcej, niektóre z powyższych papierów nadal wykazywały wyraźnie zasadowy odczyn wyciągu wodnego, rzędu $\text{pH}=9$ lub nieco powyżej tej wartości, $\text{pH}=9,3$. W powyższych drukach dominują publikacje włoskie, wydane w Wenecji i we Florencji, bez wątplenia na papierze miejscowej produkcji. Dwa druki szwajcarskie, wydane w Bazylei, z pewnością też wydrukowano na papierze tam wyprodukowanym.

Ponieważ prawdziwie europejska technika rękodzielniczego wyrobu papieru została wypracowana właśnie we Włoszech, a jej zapoczątkowanie upatruje się w Fabriano, to powyższe dane dowodzą, że była to technologia zasadowa i prowadząca do wykształcenia się w papierze tzw. rezerwy zasadowej; używając dzisiejszego nazewnictwa. Należy przy tym pamiętać, iż wówczas nie znano procesu wypełniania, którego wprowadzenie do papiernictwa nastąpiło dopiero z początkiem XIX w.

Można tu pominąć próby interpretacji tych wyników przez Barrowa i jego współpracowników, natomiast wielkiego znaczenia jest pomysł Barrowa by odkwaszać papiery produkcji maszynowej roztworem wodorotlenku wapniowego i wodorowęglanu wapniowego, w celu zahamowania destrukcyjnego oddziaływania kwasowości na papier produkowany maszynowo; a skuteczność tego zabiegu Barrow praktycznie udowodnił. Ten pomysł był wynikiem stwierdzenia bardzo dobrego stanu zachowania tych dawnych papierów wyrabianych rękodzielniczo w Europie, które po wiekach wykazywały charakter bezkwasowy (lub nawet zasadowy) i zawierały pigmenty węglanowe.

Tabela 1.

Zestawienie (w porządku chronologicznym) książek wydrukowanych w wieku XVI na papierze bezkwasowym i zawierającym pigmenty węglanowe.

Źródło: W.J. Barrow Research Laboratory, Inc., Publication Number Seven, Richmond, Virginia, 1974, *Appendices D and E: Data for the books printed in the years 1507-1599.*

Książka Nr *	Dane książki	Miejsce i rok wydania	pH **	
			Niezadr.	Zadr.
1536 E	N. Angelius. <u>Scriptores de rei rusticare.</u>	Florence, 1521	9.0	8.8
1509 E	Homer. <u>Illias et Ulyssea.</u>	Basel, 1535	7.0	6.6
1510 E	Homer. <u>Ulyssea una cvm didymi.</u>	Basel, 1535	8.5	8.6
1537 E	Practica Lanfran. <u>Aurea excellens indicibus.</u>	Venice, 1541	9.3	9.3
1545 E	L. Alamanni. <u>Opere toscane.</u>	Venice, 1542	8.7	8.0
1544 E	L.B. Alberti. <u>Alberti, Leon Battista. I dieci libri de l'architettura.</u>	Venice, 1546	8.5	8.6
1527 E	J. Gioldus... <u>In Titulum Institutionum de Bonorum Possessionibus.</u>	Florence, 1548	8.7	8.6
1503 E	G.B. Possevini. <u>Dialogo dell'honore.</u>	Venice, 1553	7.5	7.3
1507 E	Demosthenes. <u>Orationum pars' tertia.</u>	Venice, 1554	8.4	8.6
1501 E	J. Ravisius. <u>Officina.</u>	Venice, 1562	8.3	8.0
1522 E	M. Majoragio. ... <u>In tres Aristotilelis libros.</u>	Venice, 1572	8.5	8.0

* E – Publikacja z kontynentu Europy.

** pH wyciągu wodnego (woda destylowana, w temp. pokojowej) próbek papieru pobranych z miejsc niezadrukowanych (*Niezadr.*) lub z miejsc zadrukowanych (*Zadr.*).

Jednakże nie wszystkie papiery wyrabiane rękodzielniczo w Europie w XVI wieku były produkowane według takiej technologii. W **tabeli 2** zestawiono te druki przebadane przez Barrowa, które wydano na papierze o odczynie kwaśnym i zawierającym jony glinowe; ich obecność stwierdzano wykorzystując reakcję barwną z roztworem aluminium.

W **tabeli 2** obserwuje się większy zasięg geograficzny przebadanych druków, w porównaniu z tabelą poprzednią. Jednakże wśród powyższych druków, wydanych na papierze kwaśnym i zawierającym jony glinowe, zwraca uwagę brak publikacji włoskich, a przeważają w nich publikacje wydane we Francji (w Paryżu) i w Alzacji, leżącej na pograniczu Francji oraz Niemiec.

Chronologicznie pierwszy jest druk wydany w Pforzheim, w Badenii, prowincji niemieckiej położonej blisko Alzacji. Tę książkę wydrukował Thomas Anshelm, urodzony w Baden-Baden, który swą praktykę drukarską rozpoczynał w Alzacji (w Strasburgu, od 1488), a w latach 1495/96 do 1511 prowadził oficynę drukarską właśnie Pforzheim. Analiza filigranów pomogłaby ustalić na papierze z której papierni drukował Anshelm. Timothy Barrett podał nieco wcześniejszy druk na papierze o odczynie kwaśnym (metodą stykową pH wynosiło ok. 5,9), wydany w 1497 r. w Norymberdze, w oficynie Antona Kobergera, wsławionego wydaniem w 1493 r. *Kroniki świata* Hartmanna Schedla, w wersji łacińskiej i niemieckiej. Zatem prawdopodobnie wprowadzenie takiej kwaśnej technologii nastąpiło we Francji lub w Niemczech.

Tej kwaśnej technologii poświęcono sporo uwagi, pomijając zazwyczaj tę technologię zasadową, wcześniej wzmiankowaną; najprawdopodobniej jest to wynikiem słabej znajomości kompletnych wyników badań Barrowa i Barretta. Kwaśny odczyn papieru był powodowany przez dodatek ałunu do kleju zwierzęcego, stosowanego do tzw. powierzchniowego zaklejania papieru. Ta nazwa została wprowadzona stosunkowo niedawno, aby odróżnić ową operację technologiczną od tzw. zaklejania papieru w masie, w której do zawiesiny włókien, jeszcze przed formowaniem papieru, dodaje się rozcieńczony klej kalafoniowy, wytrącany następnie na włóknach za pomocą dodatku roztworu ałunu, a później siarczanu glinowego (w jęz. angielskim: *internal sizing*). W rękodziele owo zaklejanie powierzchniowe papieru, jak się je dzisiaj nazywa (w jęz. angielskim: *external sizing*), wcale nie jest takie „powierzchniowe”, bowiem roztwór kleju zwierzęcego (żelatyny) wnika do wnętrza struktury arkuszy papieru, zanurzanych w roztworze kleju, a zapewne i do wnętrza ścianki komórkowej włókien roślinnych. Efektem tego jest umocnienie całej struktury papieru, po jego odprasowaniu i wysuszeniu, a równocześnie nadanie mu przydatności do zapisu atramentem, bez przenikania atramentu na drugą stronę arkusza lub wnikanania atramentu z napisanej kreski do sąsiednich porów w strukturze papieru, co powodowałoby nierówne brzegi tejsze kreski.

Tabela 2.

Zestawienie (w porządku chronologicznym) książek wydrukowanych w wieku XVI na papierze o odczynie kwaśnym, zawierającym jony glinowe.

Źródło: W.J. Barrow Research Laboratory, Inc., Publication Number Seven, Richmond, Virginia, 1974, *Appendices D and E: Data for the books printed in the years 1507-1599.*

Książka Nr*	Dane Książki	Miejsce i rok wydania	pH **	
			Niezadr.	Zadr.
1543 E	J. Reuchlin. <u>Joannis Reuchlin Phosscensis⁺ Sergius vel capitis⁺⁺ caput cum commentario Georgii Symler.</u>	Pforce [#] , 1507	5.7	5.8
1542 E	Horace. <u>Quinti Horatii Flacci Epodon Liber.</u>	Argentorati ^{##} , 1515	5.6	5.8
1534 E	A. Gellius. <u>...Noctium Atticarum libri undeviginti.</u>	Argentinae ^{##} , 1521	6.1	6.3
1528 E	Bible. <u>Novum Testamentum...cum interpretatione Latina des Erasmi.</u>	Paris, 1543	6.3	6.9
1538 E	M.T. Cicero. <u>...Devoratore.</u>	Paris, 1553	6.4	6.6
1525 E	J. Robertus. <u>...Sententia Juris libri quatuor.</u>	Paris, 1557	6.2	6.9
1513 B	T. Lanquet. <u>An epitome of Chronicles</u>	London, 1560	6.3	6.2
1533 E	A. Lopez de Corella. <u>...In omnia opera Galeni annotationes.</u>	Saragossa, 1565	6.8	6.2
1519 E	Papinianus. <u>Fragmenta quaedam Papiniani, Pauli (etc.)</u>	Paris, 1573	6.2	6.4
1532 E	Mela. <u>De situ orbis.</u>	Antwerp, 1582	5.0	5.0
1520 E	Aristotle. <u>Aristotelis Ethicorum Nicomachiorum libri decem.</u>	Basel, 1582	5.8	6.1
1531 E	E. Reusnerus. <u>...operis Genealogici Catholici.</u>	Frankfurt, 1592	4.3	4.2

* B – publikacja brytyjska, E – publikacja z kontynentu Europy.

** pH wyciągu wodnego (woda destylowana, w temp. pokojowej) próbek papieru pobranych z miejsc niezadrukowanych (*Niezadr.*) lub zadrukowanych (*Zadr.*).

+ Phorcensis. ++ Capitis.

Pforzheim (*Phorce*), w Badenii, między Stuttgartem i Karlsruhe.

Strasburg, w Alzacji.

W dawnym rękodziele stosowano różne warianty zaklejania papieru żelatyną z dodatkowym użyciem ałunu, ale upowszechnił się sposób najprostszy, w którym roztwór ałunu wprowadzano do roztworu kleju zwierzęcego. Umożliwiało to wpływ na lepkość roztworu kleju, a więc i na ilość kleju wchłoniętego przez papier. Ponadto, ałun hamował proces psucia się kleju zwierzęcego, powodowany przez mikroorganizmy. Równocześnie, obecność ałunu w kleju zwierzęcym przeciwdziałała sklejanemu się arkuszy papieru i skracala czas po którym tak zaklejony papier stawał się przydatny do zapisu atramentem.

W stosunku do wcześniejszej technologii zasadowej, a więc niestosującej dodatku ałunu w procesie zaklejania, był to niewątpliwy postęp, prowadzący do skutecznych usprawnień procesu zaklejania papieru żelatyną i zapewniający osiągnięcie należytych efektów tego procesu. Ale to wprowadzenie ałunu do zaklejania papieru ostatecznie skutkowało wyraźnym zakwaszeniem całej struktury papieru. W **tabeli 2** nie ujawnia się to jeszcze w całej okazałości, bowiem tylko jeden papier w tej tabeli wykazuje pH wyciągu wodnego ok. 4, a większość zbadanych papierów charakteryzuje się pH wyciągu wodnego ok. 6. Takie rezultaty można zrozumieć jako wynik stosowania nadal włoskiej (zasadowej) technologii wyrobu papieru, w której jednakże zmodyfikowano proces zaklejania papieru klejem zwierzęcym, przez zastosowanie dodatku roztworu ałunu do roztworu kleju. Zasadowy charakter papieru, wyrabianego na sposób włoski, po części neutralizował kwasowość powodowaną przez obecność ałunu w kleju, co prowadziło do umiarkowanej kwasowości wyciągu wodnego całego papieru. Zarówno to jak i obecność papierów bezkwasowych (czy wręcz zasadowych), w których w ogóle nie stosowano dodatku ałunu (próby z roztworem aluminium były negatywne), spowodowały, że średnia mediana pH wyciągu wodnego papieru druków z XVI wieku, zbadanych przez Barrowa, jest bliska środowisku obojętnemu, stanowiąc wartość $\text{pH}=6,7$.

Wraz z upowszechnianiem się stosowania dodatku ałunu i z postępującym zanikiem zasadowego wyrobu papieru (na sposób włoski), postępuje spadek tej średniej mediany pH wyciągu wodnego papieru druków zbadanych przez Barrowa: 5,7 dla wieku XVII; 4,8 dla wieku XVIII; 4,9 dla wieku XIX; a 4,8 dla badanych druków z lat 1900-1949. Zatem, z praktycznego punktu widzenia, można uznać, iż średnia mediana pH wyciągu wodnego papieru druków, zbadanych przez Barrowa, utrzymuje się na tym samym poziomie, w przedziale czasowym od początku wieku XVIII aż do połowy wieku XX. Tak to wygląda w kategoriach wartości średniej mediany pH, ale rzecz jasna, na wynik tej średniej składają się wartości pH wyciągu wodnego papierów o bardzo zróżnicowanym stopniu zakwaszenia.

Dane zebrane przez Barrowa, jak również przez Barretta, pokazują daleko idące zróżnicowanie wszystkich badanych właściwości papieru (także

wytrzymałościowych), w poszczególnych przedziałach czasowych. Znaczne zróżnicowanie właściwości papieru, zarówno chemicznych jak i fizycznych, jest charakterystyczne dla dużych kolekcji zbiorów zachowanych na papierze. Stanowi to poważne utrudnienie w całościowej ocenie stanu zachowania tych zbiorów oraz w podejmowaniu decyzji odnośnie do sposobu ich zabezpieczania przed postępującą degradacją. Jest oczywisty również inny wniosek wynikający z tych badań. Era kwaśnego papieru nie została zapoczątkowana w maszynowej produkcji papieru, lecz znacznie wcześniej, w dobie rozkwitu rękodziela papierniczego.

Zmusza do zastanowienia wysoka trwałość tych papierów o odczynie kwaśnym, które były produkowane w rękodziele zgodnie z wypraktykowanymi metodami. Trwałość ta nie budzi wątpliwości, bo została potwierdzona przez wieki przechowywania zbiorów zachowanych na tych papierach o odczynie kwaśnym. Timothy Barrett prowadził długotrwałe badania różnorodnych właściwości papieru, opracowując zestaw danych potwierdzających wcześniejsze stwierdzenia Barrowa, a zarazem uzupełniających je o dodatkowe ustalenia. Szczególnie cennym spostrzeżeniem Barretta jest uwypuklenie roli żelatyny w kształtowaniu wysokiej trwałości papieru, postrzeganej w przypadku znacznego dodatku żelatyny do papieru, również papieru zaklejanego żelatyną z alunem, a więc papieru o odczynie kwaśnym.

Jednakże Barrett zastosował inną metodykę pomiaru pH wyciągu wodnego papieru. Zamiast niszczącego próbki papieru przygotowania wyciągu wodnego, na drodze moczenia w wodzie destylowanej skrawków papieru, Barrett zastosował pomiar pH wyciągu wodnego na powierzchni papieru, metodą stykową, stosując specjalną elektrodę oraz wodę re-destylowaną i przedmuchiwaną azotem, której odczyn był zbliżony do $\text{pH}=7$; dokładne wyniki pomiaru pH zastosowanej wody towarzyszą każdorazowo wynikom jego pomiarów pH wyciągu wodnego papieru, wykonywanych metodą stykową. Podsumowanie jego wyników badań pH wyciągu wodnego papieru, w postaci średnich wartości pH, jest następujące, w rozbiciu na próbki papieru dobrze zachowane oraz próbki słabe, które gorzej przetrwały próbę czasu (a od siebie dodam, iż zapewne już bezpośrednio po wyprodukowaniu były one niższej jakości). Dobre: wiek XV $\text{pH}=7,2$; wiek XVI $\text{pH}=6,4$; wiek XVII $\text{pH}=6,5$; wiek XVIII $\text{pH}=5,5$. Słabe: wiek XVI $\text{pH}=5,5$; wiek XVII $\text{pH}=5,4$; wiek XVIII $\text{pH}=4,7$. Widać z tego, że wyniki oznaczeń pH wyciągu wodnego, podane przez Barretta, są nieco wyższe niżli dane Barrowa, za sprawą innej metodyki. Ale z tych danych Barretta również wynika, że samo pH wyciągu wodnego papieru nie było decydujące dla stanu jego zachowania ocenianego po wiekach przechowywania tego papieru, a istotne znaczenie odgrywała tu ilość żelatyny wprowadzonej do papieru w procesie jego zaklejania; jakkolwiek porównując dla danego wieku średnie wartości pH papierów „dobrych” oraz „słabych”

stwierdza się różnicę ok. 1 jednostki pH; papiery „dobre” były mniej kwaśne. Z wielu innych interesujących danych Barretta należy tu wzmiankować jego oznaczenia (metodami niedestrukcyjnymi) zawartości pierwiastków metalicznych, z których wapniowi przypisał Barrett szczególne znaczenie, a w niektórych dobrze zachowanych próbkach dawnego papieru Barrett stwierdził zawartość wapnia w zakresie od 5000 ppm do nawet ok. 15000 ppm, czyli od 0,5% do 1,5 %.

Uwagi Barretta, co do trwałości papierów zaklejanych klejem zwierzęcym zakwaszonym dodatkiem ałunu, a powodującym wyraźnie kwaśny odczyn wyciągu wodnego tak produkowanego rękodzielniczo papieru – znalazły wsparcie w publikowanych stwierdzeniach doświadczonych papierników. Simon Green musiał zaprzestać dotychczas tak właśnie prowadzonego wyrobu papieru ręcznie czerpanego dla celów konserwatorskich, bowiem w latach 1960/1970 konserwatorzy papieru nie chcieli więcej nabywać papieru o odczynie kwaśnym, zaklejanego powierzchniowo żelatyną z ałunem, jakkolwiek dodatek ałunu stanowił poniżej 10% masy żelatyny. Co więcej w angielskiej papierni Hayle Mill, prowadzonej przez przodków Greena (bodajże od początku XIX w.), zawsze stosowano powierzchniowe zaklejanie papieru żelatyną z ałunem, początkowo wyrabiając klej zwierzęcy do tego celu bezpośrednio w papierni. Praktyka wykazała dobrą trwałość tego papieru o odczynie kwaśnym.

Istotne uwagi w tej sprawie przedstawił również John Balston, związany zawodowo ze słynną papiernią Whatmanów, specjalizującą się w rękodzielniczej produkcji wysokiej jakości papierów drukowych i do pisania, a później również w wyrobieniu powszechnie cenionych papierów filtracyjnych oraz innych papierów specjalnych. Jego zdaniem ałun lub siarczany glinowy należy dodawać do roztworu żelatyny do momentu uzyskania pH nieco poniżej pH=5, przy czym w praktyce zazwyczaj dodawano te związki glinu do uzyskania pH ok. 4. W proporcji do masy żelatyny, dodatek uwodnionego siarczanu glinu stanowił poniżej 10%, a po wysuszeniu papieru pH jego wyciągu wodnego, oznaczane metodą stykową, mieściło się w przedziale 4,7-5,0. Praktyka wykazała bardzo dobrą trwałość produkowanych tam rękodzielniczo papierów - pomimo wyraźnie kwaśnego odczynu ich wyciągu wodnego - co Balston tłumaczy buforującym działaniem żelatyny oraz jej dobrym utrwaleniem na włóknie celulozowym, w wyniku działania soli glinowych.

Z pewnością nie ma lepszego testu na trwałość papieru niż jego długotrwałe starzenie w warunkach naturalnych. Ta praktyka jednoznacznie potwierdziła trwałość papierów o odczynie kwaśnym, zaklejanych powierzchniowo żelatyną z dodatkiem ałunu lub siarczanu glinowego, należycie wykonanych i z odpowiednim dodatkiem żelatyny w proporcji do papieru. Mimo tego, współcześni konserwatorzy są absolutnie pewni szkodliwego oddziaływania

zakwaszenia papieru na jego trwałość, a obecność żelatyny w papierze, prowadząca do wzrostu zawartości wilgoci w papierze, jest dla nich również podejrzana. Jak widać, te uogólnienia co do szkodliwego wpływu na trwałość papieru jego zakwaszenia oraz podwyższonej wilgotności – nie zawsze są prawdziwe.

Jakkolwiek zaklejanie powierzchniowe papieru klejem zwierzęcym wprowadzono w Fabriano, to w zachowanych tam źródłach historycznych nie napotkano danych o stosowaniu ałunu lub innej substancji, która byłaby zdolna utrwalić żelatynę wprowadzoną do papieru. Analiza wzmianek technologicznych zawartych w dokumentach źródłowych, dokonana z punktu widzenia rozeznania w rękodzielniczym wyrobu papieru oraz współczesnej wiedzy o papierze, którą przedstawiłem wspólnie z Johnem Simmonsem, por.: http://www.fibtex.lodz.pl/40_06_08.pdf, pozwoliła na wyjaśnienie technologii ręcznego wyrobu papieru na sposób włoski, początkującej rozwój europejskiego papiernictwa. Kluczowym elementem tej technologii był dodatek wapna, czyli wodorotlenku wapnia, do procesu mielenia włókien, otrzymanych po rozwłóknieniu skrawków szmat poddanych długotrwałej fermentacji, bo trwającej ok. 11 dni. Proces rozwłókniania tych skrawków wstępnie prowadzono z przepływem wody. Natomiast proces mielenia, z dodatkiem wapna, dokonywał się wstępnie bez przepływu wody i prowadzono go przez 24 godziny. Był to czasokres dostatecznie długi by nastąpiła inaktywacja enzymów z organizmów celulolitycznych (z uprzedniej fermentacji skrawków szmat), a ponadto by doszło do wnikania wodorotlenku wapnia do ścianki włókien, pomimo ograniczonej rozpuszczalności wapna w wodzie. [Ta ostatnia ewentualność jest wielce prawdopodobna, bowiem współcześnie prowadzone doświadczenia z mieleniem włókien celulozowych w wodzie z dodatkiem wodorotlenku wapnia, jednoznacznie wykazały wnikanie wapna do ścianki włókna.]. Następnie przygotowywano rozcieńczoną (a więc już słabo zasadową) zawiesinę zmielonych włókien w wodzie i na drodze czerpania formowano z niej arkusze papieru. Po odprasowaniu i wysuszeniu, arkusze papieru zanurzano w roztworze kleju zwierzęcego, po czym odprasowywano nadmiar kleju, a tak zaklejone arkusze papieru suszono i następnie wygładzano.

W tej technologii widoczne są aspekty o ogólnym znaczeniu dla rozumienia trwałości papieru. Przede wszystkim zwraca uwagę fakt stosunkowo długotrwałej fermentacji szmat, prowadzącej do degradacji celulozy, zarówno jednorodnej oraz zlokalizowanej, która musiała prowadzić do spadku średniego stopnia polimeryzacji celulozy i do lokalnych osłabień w strukturze włókna. Wydawałoby się, iż winno to prowadzić do obniżenia trwałości tych włókien, ale z drugiej strony, starannie odmywano produkty degradacji włókna roślinnego, podczas rozwłókniania i równoczesnego przemywania skrawków szmat. Bez takiego starannego odmycia możliwy byłby przebieg dalszych

reakcji degradacji, w tym konkretnym przypadku ciągu reakcji Maillarda, między cukrami redukującymi a aminokwasami, prowadzącymi do ciemno-brązowej barwy papieru. Wynika z tego stwierdzenie istotnego znaczenia starannego odmycia produktów degradacji dla trwałości włókien oraz papieru. Z kolei, podczas procesu mielenia dochodziło do wnikania czynnika zasadowego do ścianki komórkowej włókna. Zatem, dla trwałości papieru istotne znaczenie ma możliwie równomierne rozprowadzenie czynnika zasadowego nie tylko w strukturze papieru, ale także wprowadzenie tego czynnika do ścianki włókien, w możliwie znacznym stopniu.

Obecność wapna w strukturze papieru, także po części w ściance włókien, powodowała, iż w wyniku reakcji z dwutlenkiem węgla, powoli wnিকającym z atmosfery do papieru, powstawały drobiny węglanu wapnia; ewentualnie także węglanu magnezu, zależnie od tego, z jakiego surowca wytworzono wapno palone, przekształcone następnie do postaci wapna gaszonego. Tym samym, ta dawna technologia prowadziła do wykształcenia się w papierze tzw. rezerwy zasadowej, rozmieszczonej równomiernie w strukturze papieru, zarówno pomiędzy włóknami oraz w ich ściance komórkowej; jakkolwiek ci dawni rękodzielnicy nie znali procesu wypełniania papieru. Rzecz jasna, wapno zobojętniało również inne gazy kwaśne, tlenki azotu i dwutlenek siarki; w wyniku tej ostatniej reakcji powstawały drobiny gipsu, czyli uwodnionego siarczanu wapnia.

Jednak te drobiny pigmentów węglanowych (lub innych) powstawały w papierze dopiero poza papiernią, gdy papier przechowywany w postaci dokumentów i ksiąg wchłaniał z atmosfery dwutlenek węgla (oraz inne kwaśne gazy), co powoli prowadziło do neutralizacji zasadowości papieru. A była ona znaczna, jeśli nie skąpiono dodatku wapna do mielenia. Wśród przedstawionych w **tabeli 1** wyników znajdują się wartości pH wyciągu wodnego papieru rzędu 9,0 – 9,3; stwierdzone w oznaczeniach wykonanych po ponad czterech wiekach od chwili wyprodukowania tych papierów, czyli po długotrwałym wchłanianiu atmosferycznego CO₂ oraz innych kwaśnych gazów. Zatem, pH wyciągu wodnego tych papierów - w momencie ich wyrobu - z pewnością było wyższe od pH=10. Dzisiejsi konserwatorzy by taką technologię natychmiast odrzucili, podobnie jak to czynią, kwestionując trwałość tych papierów o odczynie kwaśnym, które starannie zaklejono żelatyną z dodatkiem ałunu.

Fakt niezwyklej trwałości tych dawnych papierów, wykonanych na sposób włoski, dowodzi, iż tak wyraźnie zasadowy odczyn papieru nie był niekorzystny dla ich trwałości, a najprawdopodobniej zdecydowała o tym zdolność buforująca żelatyny, która może się objawiać nie tylko w środowisku kwaśnym (przy zaklejaniu żelatyną z dodatkiem ałunu), ale również w środowisku zasadowym, przy zaklejaniu klejem zwierzęcym papieru zasadowego,

zawierającego wapno i pigmenty węglanowe. Najprawdopodobniej dochodziło wówczas do utrwalaenia żelatyny. Takie reakcje utrwalaenia wapnem substancji białkowej stosowano dawniej (na zasadzie doświadczenia) także w różnego rodzaju zaprawach i spoiwach.

Fakt utrwalaenia żelatyny w tych warunkach poświadcza jej ograniczona rozpuszczalność w wodzie, podobnie jak żelatyny utrwalonej dodatkiem ałunu. Wynikiem tego była też ograniczona możliwość ataku mikroorganizmów na należycie utrwaloną żelatynę w papierze. Dane źródłowe dowodzą, że w tej dawnej technologii włoskiej nie skąpiono dodatku żelatyny w zaklejaniu papieru, wprowadzając ją w ilości ok. 7% – 10% masy papieru. Można to wyliczyć z danych źródłowych, a te szacunki dobrze się zgadzają z wynikami obecnych prób oszacowania zawartości żelatyny w dawnych papierach dobrze zachowanych, na zasadzie porównania wyników oznaczeń instrumentalnych prowadzonych dla tych dawnych próbek papieru oraz dla dodatkowo wykonanych próbek papieru o znanym dodatku żelatyny. Jak wyżej stwierdzono, rozpuszczalność w wodzie żelatyny dobrze utrwalonej w papierze jest ograniczona, więc bezpośrednie oznaczenie jej zawartości w papierze nie jest możliwe.

Powyższe uwagi wyjaśniają zasadowy charakter wczesnych papierów europejskich, wykonanych na sposób włoski, które zawierały pigmenty węglanowe; czego przykłady zestawiono w **tabeli 1**. Dotychczas to zagadnienie zazwyczaj pomijano i brakowało jego spójnego przedstawienia, a próby zinterpretowania zasadowego charakteru tych dawnych papierów jako wyniku stosowania twardej wody podczas formowania papieru lub przypadkowego dodatku kredy dla rozjaśnienia barwy papieru - nie mogą być traktowane poważnie. Nie ma tak twardej wody pozwalającej na uformowanie tak zasadowego papieru, który po ponad czterech wiekach wnikania kwaśnych gazów z atmosfery wykazałby pH wyciągu wodnego rzędu 9,0 – 9,3. Z kolei, aby wykonać taki papier z dodatkiem kredy, należałoby ją wprowadzić do papieru w ilości ponad 30% masy tego papieru. Są to wyjaśnienia oderwane od realiów. Ponadto, nie do podważenia są informacje o dodatku wapna do mielenia włókien, pochodzące z dwóch różnych i niekwestionowanych źródeł historycznych. Jak widać, pogłębiona interpretacja tych danych źródłowych nie tylko wyjaśnia istotne elementy wyrobu papieru na sposób włoski, ale zarazem umożliwia sformułowanie pewnych wniosków o charakterze ogólnym na temat trwałości papieru, ważnych również dla kwestii wyboru sposobu odkwaszania papieru, w celu poprawy jego trwałości.

Należałoby tu wzmiankować kwestię ligniny, bowiem w dawnych papierach, nawet wysokiej jakości, spotyka się pewien udział zdrewniałych włókien lnianych i konopnych, czyli włókien zawierających ligninę, która stanowi

naturalny polimer o nie do końca poznanej budowie, niewątpliwie składający się z jednostek fenylo-propanu. Obecnie często uważa się ligninę za czynnik szkodliwy dla trwałości papieru, patrząc przez pryzmat szybkiej degradacji papierów o odczynie kwaśnym i zawierających duży udział mas mechanicznych, a więc bogatych w ligninę. Jednakże, w środowisku bezkwasowym lignina nie stanowi zagrożenia dla trwałości papieru, a jej obecność wręcz może być korzystna, bowiem (ze względu na łatwość utleniania ligniny) może ona stanowić swego rodzaju zabezpieczenie celulozy przed utlenianiem. Jeśli idzie o większą odporność celulozy na utlenianie, w porównaniu z ligniną, to jedynym wyjątkiem jest tu reakcja Malaprado (utlenianie kwasem nadjodowym), prowadząca do powstania di-aldehydo celulozy. Tej specyficznej reakcji utleniania, charakterystycznej tylko dla vic-dioli, ulega również skrobia. Ale ten wyjątek potwierdza tylko regułę, bowiem w różnorodnych innych przypadkach lignina utlenia się łatwiej i może pierwsza neutralizować czynnik utleniający, tym samym chroniąc celulozę przed jego atakiem.

Nie bez znaczenia jest również fakt, iż lignina jest skutecznym zmiataczem rodnikowym, czyli akceptorem wolnych rodników, a więc może hamować reakcje degradacji przebiegające z udziałem wolnych rodników. Najbardziej znane są tu reakcje Fentona, przebiegające z udziałem jonów żelazawych i nadtlenku wodoru. Reakcje te obserwuje się w przypadku wizerów atramentowych, obok degradacji powodowanej przez silnie kwaśny odczyn atramentu. Ale mogą one również towarzyszyć procesom degradacji papieru, postępującym w miejscach zadrukowanych farbami z pokostem lnianym (o wolno-rodnikowym mechanizmie utrwalania), w obecności jonów żelazawych. Istotny jest fakt, że węglan wapnia jest również zmiataczem rodnikowym, a więc w papierze zawierającym ten pigment tego typu reakcje przebiegają znacznie wolniej, w porównaniu z papierem o odczynie kwaśnym, zadrukowanym tymi samymi farbami i o tej samej zawartości jonów żelazawych. Zapewne ze względu na obserwowane niekiedy pociemnienie papieru w pobliżu druku, w danych Barrowa uwzględniono wyniki oznaczeń pH wyciągu papieru w miejscach niezadrukowanych oraz w zadrukowanych.

Godzi się tu przypomnieć, iż podjęcie wyrobu papieru w Fabriano, gdzie wypracowano prawdziwie europejską sztukę wyrobu papieru, zostało poprzedzone przez wprowadzenie zasadowego wyrobu pergaminu, zapewne we Francji lub Niemczech, a uprzednio stosowana, blisko-wschodnia technika wyrobu pergaminu, była prowadzona w środowisku kwaśnym. W swym wynalazku europejskiej wersji techniki drukowania Johann Gutenberg użył obu tych zasadowych materiałów, stosowanych jako podłoża pisma, do drukowania swej Biblii 42-wierszowej.

Ze względu na obecność filigranów, widocznych w przezroczu papieru zadrukowanego przez Gutenberga, to właśnie papier, a nie pergamin, odegrał szczególną rolę w próbach ustalenia przebiegu prac w tym pionierskim przedsięwzięciu. Zachowane egzemplarze B-42 poświadczają wysoką trwałość obu tych podłoży druku, zaś dobitnym przykładem trwałości papieru jest Biblia zachowana w Pelplinie, której oba tomy przez niemal 20 lat przeleżały szczelnie zapakowane w sejfie, a jednak papier dobrze przetrwał tak drastyczną próbę. Zasadowego odczynu papieru włoskiego, użytego przez Gutenberga, dowodzi duża zawartość wapnia w tym papierze, stwierdzona przy okazji nie-destrukcyjnych badań poświęconych przede wszystkim analizie farby drukarskiej. Jeśli idzie o bezpośredni pomiar pH wyciągu wodnego papieru, to znany mi tego przypadek odnosi się do Biblii 48-wierszowej, zachowanej w Anglii, gdzie stwierdzono wartość $\text{pH}=8$. Ten druk (B-48) został wydany przez Fusta i Schöffera w 1462 r., w Moguncji (Mainz).

Postępujący rozwój drukarstwa, spowodował dodatkowe zapotrzebowanie na papier, który był przeznaczony do drukowania, a drukarze i wydawcy zaczęli żądać papieru tańszego. Krajowe oceny jakości papieru w starych drukach, o charakterze subiektywnym, ale wsparte dużym doświadczeniem ich autorki, Jadwigi Siniarskiej-Czaplickiej, wykazały gwałtowne pogorszenie się jakości papieru drukowego w drugiej połowie XVII w. Autorka tych ocen tłumaczyła to pogłębiającymi się trudnościami z pozyskiwaniem dobrej jakości szmat do wyrobu papieru, nasilonymi po potopie szwedzkim. Niewątpliwie miało to wpływ, ale sprawa ta zdaje się mieć charakter ogólny, wykraczający poza polskie uwarunkowania. Jednoznacznie świadczą o tym wyniki Barrowa, przedstawiające rezultaty obiektywnych oznaczeń właściwości papierów drukowych, na przestrzeni wieków, z których wynika, iż właśnie w drugiej połowie XVII wieku doszło do załamania się jakości papieru drukowego – średnie wartości liczby podwójnych zgięć wytrzymywanych przez papier drukowy gwałtownie obniżają się po roku 1670.

W rosnącej produkcji papieru drukowego, bez wątplenia zaczęto odczuwać niedosyt szmat dobrej jakości, ale źródła historyczne ujawniają różnicowanie się cen papierów drukowych i do pisania. Te ostatnie były droższe, więc ich produkcja była staranniejsza i do niej używano szmaty lepszej jakości, zaś gorsze do wyrobu papieru drukowego, w którym ponadto ograniczano dodatek żelatyny. Tym samym zanikało buforujące działanie żelatyny, niezdolnej już przeciwdziałać degradacji papieru w wyniku kwasowości, bowiem udział ałunu (w stosunku do żelatyny) stawał się przesadnie wysoki. Stopniowo zaczęto żądać od papierników tzw. papieru wodnego (bibuły), który następnie, już po zadrukowaniu, był wyrównywany (planowany) rzadkim roztworem kleju zwierzęcego z dodatkiem ałunu, czego dokonywali drukarze lub nawet introligatorzy. Dane na ten temat nieco szerzej przedstawił Wisso Weiss. Mogło

temu towarzyszyć barwienie (lub podbarwianie) arkuszy papieru, z zastosowaniem alunu jako utrwalacza, a w niektórych przypadkach (indygo) nawet kwasu siarkowego. Te dodatkowe działania, prowadzone poza młynem papierniczym, obniżały trwałość druków na papierze produkcji rękodzielniczej. Zatem za sprawą sił rynkowych technologia papieru drukowego zaczęła się wyodrębniać z technologii papieru do pisania, jako technologia wyrobu produktu o niższej cenie, a więc i niższej jakości, często formowanego z zastosowaniem zużytych form czerpalnych. Tym samym należy się spodziewać lepszego stanu zachowania rękopisów na papierze rękodzielniczej proveniencji, niżli druków, z późniejszego okresu rękodziela, ponieważ za papier do pisania płacono wówczas więcej niż za papier drukowy, a więc papier do pisania był wyższej jakości.

Ten aspekt rynkowy nabrał szczególnego znaczenia w dobie maszynowej produkcji papieru. Odejście od rękodziela spowodowało radykalny wzrost wydajności produkcji papieru, a ponadto maszyny papiernicze i towarzyszące im urządzenia radykalnie ułatwiły w miarę powtarzalne przygotowanie masy papierniczej oraz powtarzalne formowanie, prasowanie, suszenie i wykończanie papieru. Znakomicie usprawniło to powtarzalną produkcję papieru o założonych właściwościach, takich jak: gramatura, wytrzymałość, stopień zaklejenia, gładkość, białość i nieprzezroczystość. Wiele z tych cech jakościowych papieru było już wówczas oceniane na drodze ich w miarę obiektywnych oznaczeń, a inne na drodze subiektywnych porównań, zatem było możliwe stosunkowo powtarzalne odtwarzanie tych cech i prowadzenie maszynowego wyrobu papieru o cechach jakościowych żądanych przez klienta. W przypadku papierów białych, do pisania i do drukowania, oczekiwano przede wszystkim odpowiedniego wyglądu i barwy, w miarę jednorodnej jakości formowania (postrzeganej w oglądzie pod światło), a także należytych własności jego powierzchni, czyli gładkości i stopnia zaklejenia; ta ostatnia cecha była niezbędna dla przydatności papieru do pisania i do drukowania litograficznego. Natomiast od papierów białych (drukowych i do pisania) zazwyczaj nie wymagano ich wysokiej wytrzymałości, ta cecha winna być wyraźnie zaznaczona w przypadku papierów pakowych, także białych.

Ta względna łatwość maszynowej produkcji papieru, w porównaniu z wyrobem rękodzielniczym, a zarazem wielokrotnie większa wydajność produkcji maszynowej doprowadziły do ostrej konkurencji na rynku papieru oraz do szybkiego spadku jego cen. George T. Mandl wykazał, że w Anglii profity z przejścia na maszynowy wyrób papieru płynęły w większym stopniu do wydawców i drukarzy, niżli do papierników, a hurtowy handel papierem stał się zajęciem lukratywnym. Najprawdopodobniej było tak i w innych krajach.

Mimo, iż w początkowym okresie produkcji maszynowej nadal dominowały masy włókniste ze szmat, to wyniki badań Barrowa pokazują, że wytrzymałość tych produkowanych maszynowo papierów drukowych była niewielka. Po części mogło to wynikać z postępu degradacji papieru, przebiegającej w czasie od chwili jego wyprodukowania do momentu wykonania oznaczeń. Podkreślić trzeba, iż w produkcji papieru maszynowego powoli upowszechniał się nowy typ zaklejania papieru, wprowadzony przez Illiga w 1807 r. Idzie tu o zaklejanie papieru w masie za pomocą dodatku emulsji częściowo zmydlonej kalafonii (tzw. mleczo żywiczne, zwane również klejem kalafoniowym lub żywicznym) oraz ałunu. W badaniach Barrowa, obecność kalafonii stwierdzono po raz pierwszy w papierze druku z roku 1849, później stopniowo coraz częściej stwierdzano jej obecność w papierze druków z lat 1850. oraz z lat 1860., a począwszy od lat 1870. w papierze tych badanych druków amerykańskich zdecydowanie dominuje obecność kalafonii oraz jonów glinowych, co dowodzi, iż były one zaklejane w masie klejem kalafoniowym z dodatkiem ałunu, który później zastąpiono siarczanem glinowym. Wnikliwie przeglądając wyniki badań Barrowa, można jednakże odnaleźć dane całkowicie zaskakujące, a mianowicie pozytywne wyniki testów na obecność zarówno kalafonii oraz jonów glinowych w papierze drukowym, który równocześnie charakteryzował się obojętnym lub słabo zasadowym pH wyciągu wodnego. Oznacza to, iż papiery te zostały zaklejone klejem kalafoniowym w obecności jonów glinowych, ale w środowisku bezkwasowym.

W badaniach Barrowa, pierwszy papier, w taki sposób zaklejony, stwierdzono w druku już z roku 1898. Po tym następują ponawiane przez papierników próby wyrobu w środowisku bezkwasowym papieru dobrze zaklejonego klejem kalafoniowym, które były dokonywane w całym dalszym okresie objętym badaniami Barrowa, dla których cezurą czasową jest rok 1949. W **tabeli 3** zestawiono te druki amerykańskie wydane na papierze bezkwasowym, zaklejonym kalafonią i jonami glinowymi. Można w nich dostrzec również publikacje na papierze bezkwasowym, który zawierał pigmenty węglanowe. W badaniach Barrowa, pierwszy taki papier stwierdzono w druku z roku 1933.

Tabela 3.

Zestawienie (w porządku chronologicznym) książek wydrukowanych na papierze bezkwasowym, który został zaklejony klejem kalafoniowym w obecności soli glinowych.

Źródło: W.J. Barrow Research Laboratory, Inc., Publication Number Seven, Richmond, Virginia, 1974, *Appendices D and E: Data for the books printed in the years 1800-1949.*

Książka Nr*	Dane Książki	Miejsce i rok wydania	Pigmenty węglanowe #		pH **	
				Nie zadr.	Zadr.	
760 A	M. Oliphant. <u>The makers of Venice.</u>	New York, 1898	N	7.2	7.4	
93 A	F. Harrison. <u>Chatham.</u>	New York, 1905	N	7.9	7.5	
99 A	F. Clarke. <u>Indigestion.</u>	New York, 1906	N	7.0	6.7	
178 A	S. Harding. <u>The story of the Middle Ages.</u>	New York, 1912	N	7.1	7.3	
373 A	B. Willson. <u>John Slidell.</u>	New York, 1932	N	8.2	8.2	
335 A	E. Embree. <u>Brown America.</u>	New York, 1933	N	8.3	8.1	
369 A	M. Rixson. <u>Glorious stars.</u>	New York, 1933	N	8.0	8.0	
330 A	H. Armstrong. <u>Hitler's reich.</u>	New York, 1933	P	8.5	8.5	
395 A	American Association of School Administrators. <u>Social change and education.</u>	Washington, 1935	P	8.8	8.8	
347 A	<u>Foreign policy of the powers.</u>	New York, 1935	N	7.7	7.4	
389 A	J. Walz. <u>German influence in American education and culture.</u>	Philadelphia, 1936	N	7.5	7.2	
374 A	P. Crabites. <u>Unhappy Spain.</u>	Baton Rouge, 1937	N	8.3	8.2	
381 A	W. Patman. <u>The Robinson-Patman act.</u>	New York, 1938	N	7.9	8.0	
394 A	<u>German Reich and Americans of German origin.</u>	New York, 1938	N	7.8	7.8	
420 A	W. Kernan. <u>Defense will not win the war.</u>	Boston, 1942	N	7.8	7.6	
446 A	F. Sydnor. <u>A history of Richmond Royal Arch Chapter No. 3.</u>	Richmond, 1942	N	7.1	7.0	
474 A	O. Blackwood. <u>General physics.</u>	New York, 1943	N	7.0	7.0	
418 A	A. Lippmann. <u>U.S. war aims.</u>	Boston, 1944	N	8.4	8.4	
412 A	V. Van Kirk. <u>A Christian global strategy.</u>	New York, 1945	N	8.1	8.0	
440 A	M. Larson. <u>Field Marshal, Bernard L. Montgomery, man of prayer.</u>	Grand Rapids, 1945	N	7.3	7.4	
431 A	<u>Manual of open die forgings.</u>	New York, 1949	P	8.7	8.4	
470 A	J. Tilley. <u>The coming of the glory.</u>	New York, 1949	N	7.2	7.1	

* A – publikacja amerykańska.

** pH wyciągu wodnego (woda destylowana, w temp. pokojowej) próbek papieru pobranych z miejsc niezadrukowanych (*Niezadr.*) lub z miejsc zadrukowanych (*Zadr.*).

Aby stwierdzić obecność pigmentów węglanowych w papierze lub ich brak, próbkę papieru najpierw zanurzano w wodzie destylowanej, by usunąć powietrze, a następnie wprowadzano do 4% kwasu solnego. Jeżeli zaobserwowano wydzielanie pęcherzyków gazu (dwutlenek węgla z pigmentów węglanowych) z powierzchni papieru, to taką próbę uznano za pozytywną i oznaczono jej wynik literą **P**. Próby negatywne oznaczono literą **N**.

Wyjaśnienie tej zagadki umożliwia warszawska publikacja z roku 1887, p.t. *Badania nad papierami krajowymi ze względu na ich własności fizyczne i skład chemiczny. I. Papiery dokumentowe*. Jej autorzy, prof. Karol Jurkiewicz i dr Aleksander Marian Weinberg, byli przyrodnikami z Cesarskiego Warszawskiego Uniwersytetu, a swą wiedzę o papierze pozyskali dzięki fachowym poradom krajowych papierników oraz hurtowych sprzedawców papieru, którym ci autorzy dziękują we wstępie do swej publikacji.

Książka Jurkiewicza i Weinberga zdumiewa starannością wykonanych badań i oznaczeń, które do dzisiaj zachowały swe znaczenie, pomimo zrozumiałych ograniczeń w ówczesnych warunkach. Wnioski z tych doświadczeń są w pełni zasadne i świadczą o dobrym rozumieniu związków pomiędzy technologią wyrobu papieru a kształtowaniem jego własności. Ponadto, publikacja Jurkiewicza i Weinberga stanowi wiarygodny opis przemian w technice papierniczej, sporządzony przez naocznych świadków, w osobach uczonych o szerokich horyzontach myślowych. Spostrzegli oni ogromne możliwości produkcji papieru w wersji maszynowej i równocześnie zauważyli presję rynku skłaniającą *do wyrabiania szybko i w wielkich ilościach produktu możliwie najtańszego, przeznaczonego niejako do efemerycznego użytku*.

Co więcej, książka Jurkiewicza i Weinberga dowodzi, że istniała wówczas świadomość tych poważnych zagrożeń jakie dla trwałości papieru mogą stanowić nie tylko znajdujące się w nim substancje o charakterze kwaśnym (wprowadzone w procesie produkcji papieru) oraz pozostałości czynnego chloru (z procesu bielienia mas włóknistych), ale również i niewielka wytrzymałość papieru już w momencie jego wyprodukowania. Dotychczas nie było jasności w tym względzie, a publikacja Jurkiewicza i Weinberga jednoznacznie rozwiewa te wątpliwości, podając nazwiska uczonych, także z tytułami profesorów, zaangażowanych w badanie tej tematyki. Uświadamia ona, iż fakt pogorszenia się jakości papieru wzbudził już wówczas zaniepokojenie opinii publicznej i odbił się echem w publikacjach prasowych, zwracając uwagę nawet rządu niemieckiego, które polecił specjalistom wykonanie odpowiednich badań.

Ze swej strony, Jurkiewicz i Weinberg wykonali badania właściwości fizycznych i chemicznych tych papierów (krajowych i zagranicznych), które miały służyć do dokumentacji różnych aspektów działalności finansowej oraz prawa własności, uznając, iż właśnie tego rodzaju papiery dokumentowe winny cechować się szczególnie wysoką trwałością, gwarantowaną zarówno przez ich wysoką wytrzymałość oraz poprzez nieobecność w papierze tych czynników chemicznych, które mogłyby osłabiać papier w czasie jego długotrwałego przechowywania. Ich starannie wykonane badania dowodzą jednoznacznie, iż w papierni w Soczewce (koło Płocka) potrafiło już wówczas produkować maszynowo tego rodzaju papiery dokumentowe, charakteryzujące się wysoką

wytrzymałością oraz przydatnością do zapisu atramentem, a więc o wysokim stopniu zaklejenia, które zarazem wykazywały odczyn bezkwasowy lub słabo zasadowy, stwierdzony za pomocą papierków lakmusowych. Jednakże papiery te zawierały kalafonię, a nie zawierały kleju zwierzęcego, co Jurkiewicz i Weinberg wykazali w odpowiednich próbach, które i dzisiaj nie budzą wątpliwości; zatem papiery te były jedynie zaklejane w masie klejem kalafoniowym, bez stosowania zaklejania powierzchniowego klejem zwierzęcym. Oba rodzaje zaklejania zastosowano w Anglii do wyrobu tego typu papierów dokumentowych, które to papiery Jurkiewicz i Weinberg również zbadali, ponieważ sprowadzano je także do Polski; wykazując wyraźnie kwaśny odczyn tych papierów angielskich oraz fakt ich nieco niższej wytrzymałości od stwierdzonej dla papierów z Soczewki.

Obecność w papierze samej kalafonii, bez dodatku soli glinowych, nie jest w stanie zapewnić wysokiego stopnia zaklejenia papieru, niezbędnego dla zapisu atramentem. Ówczesny wyrób w Soczewce papieru dobrze zaklejonego klejem kalafoniowym – w środowisku bezkwasowym - można wytłumaczyć jedynie w ten sposób, że papier zaklejano tam klejem kalafoniowym z dodatkiem siarczanu glinowego, który jednakże był zobojętniany dodatkiem wodorotlenku sodowego; odczynnika wówczas powszechnie dostępnego i stosowanego w różnych działach technologii chemicznej. W latach 1960. naukowcy papiernicy, a wspomnieć przy tym trzeba także krajowe badania Edwarda Szwarcsztajna – wykazali możliwość skutecznego zaklejania papieru klejem kalafoniowym z dodatkiem siarczanu glinu zobojętnionego wodorotlenkiem sodowym, jakkolwiek zalecali neutralizację siarczanu glinowego raczej za pomocą glinianu sodowego (który wtedy zaczęto stosować do zaklejania papieru), bowiem użycie tego związku do zobojętnienia siarczanu glinowego umożliwiło wprowadzenie odpowiedniej ilości soli glinowych z równoczesnym zmniejszeniem stężenia jonów siarczanowych.

Publikacja Jurkiewicza i Weinberga dokumentuje tak wczesne zapoczątkowanie – w Soczewce koło Płocka - maszynowej produkcji papierów zaklejonych klejem kalafoniowym w środowisku bezkwasowym, które z pewnością miało miejsce już w roku 1887 lub nieco wcześniej. Wkrótce po tym idą udane próby papierników amerykańskich, udokumentowane przez Barrowa (patrz **tabela 3**), poczynając od papieru publikacji z roku 1889. Być może z czasem zostaną znalezione dane źródłowe, które udokumentują wczesną produkcję maszynową papierów dobrze zaklejonych kalafonią w obecności soli glinowych, ale w środowisku bezkwasowym, również w innych krajach europejskich. Jednak to czym już dysponujemy, czyli publikacja Jurkiewicza i Weinberga oraz wyniki badań Barrowa, jednoznacznie poświadczają tak wczesne – bo już u schyłku wieku XIX - zapoczątkowanie maszynowej produkcji papieru dobrze zaklejonego kalafonią w środowisku bezkwasowym, a następnie ciągle

ponawiane przez papierników próby podtrzymania oraz rozwijania tej produkcji. Zwraca przy tym uwagę opanowanie produkcji papieru nie tylko zaklejonego w środowisku bezkwasowym, ale również zawierającego wypełniacz węglanowy. Pierwsze takie próby dokumentują badania Barrowa, na przykładzie papierów z publikacji amerykańskich już z lat 1933 i 1935; patrz **tabela 3**. Według dzisiejszego nazewnictwa, należałoby te papiery, o odczynie słabo zasadowym i zawierające rezerwę zasadową, określić mianem papierów trwałych.

Wyjaśnienia wymaga kwestia: dlaczego ta produkcja maszynowa papierów dobrze zaklejonych, ale w środowisku bezkwasowym, stwarzającym dogodne warunki do wprowadzenia rezerwy zasadowej do papieru – nie rozwinęła się na wielką skalę i ostatecznie przegrała z technologią kwaśną, uniemożliwiającą zastosowanie wypełniaczy węglanowych.

W dość złożonej chemii związków glinowych w roztworze wodnym, zależnej nie tylko od ich stężenia, ale również od pH środowiska i od obecności anionów zdolnych do tworzenia kompleksów z jonami glinu – jedno nie ulega wątpliwości, a mianowicie to, że przechodzenie od środowiska kwaśnego do środowiska obojętnego (lub słabo zasadowego) powoduje obniżenie kationowości układu, powodowanej przez przemianę związków glinowych, towarzyszącą temu przejściu. Zatem stopniowo zanikają odmiany o silnym ładunku dodatnim i zaczynają przeważać odmiany o słabszym ładunku dodatnim lub wręcz obojętne. Z kolei, powierzchnie włókien celulozowych wykazują w zawiesinie wodnej ładunek ujemny, podobnie jak powierzchnie frakcji drobnej, w postaci cząstek wypełniaczy jak i silnie napęczniałych elementów fibrylarnych, wyodrębnionych z masy włóknistej. W środowisku kwaśnym, obecność tych odmian połączeń glinowych, które są silnie naładowane dodatnio, powoduje osadzenie frakcji drobnej na powierzchni włókien, co przyspiesza przebieg odwadniania nowo uformowanej na sicie struktury włóknistej, która następnie lepiej się prasuje.

Przejście do środowiska obojętnego czy słabo zasadowego prowadzi do zmniejszenia lub wręcz do zaniku kationowych form związków glinowych, a tym samym radykalnie zmniejsza się zatrzymanie frakcji drobnej w formowanej wstędze i w konsekwencji następuje spowolnienie przebiegu jej odwadniania na sicie. W wyniku tego powstają trudności z jej prasowaniem i dochodzi do zrywów wstęgi w części prasowej. W środowisku obojętnym lub słabo zasadowym przeważa obecność koloidowego wodorotlenku glinowego, o charakterze słabo kationowym lub obojętnym (zależnie od warunków), który jednak jest w stanie osadzić na włóknie klej kalafoniowy, co po odprasowaniu i wysuszeniu w podwyższonej temperaturze prowadzi do uzyskania papieru dobrze zaklejonego. Ale zbyt słabo kationowy wodorotlenek glinowy nie jest w stanie zapewnić należytego zatrzymania (retencji) cząstek frakcji drobnej w

strukturze włóknistej i tym samym odpowiedniej szybkości odwadniania na sicie, by w konsekwencji umożliwić właściwy przebieg prasowania wstęgi papieru, a w ostatecznym rezultacie zapewnić właściwy przebieg produkcji papieru z wykorzystaniem dopuszczalnej prędkości danej maszyny papierniczej.

Zatem, prowadzenie maszynowej produkcji papieru w środowisku bezkwasowym umożliwiało wyrób papieru dobrze zaklejonego klejem kalafoniowym, ale zmuszało do spowolnienia biegu maszyny papierniczej i do ostrożnego prowadzenia procesu produkcyjnego. Co więcej, odejście od środowiska kwaśnego miało inne konsekwencje negatywne, gdyż w środowisku kwaśnym siarczan glinowy stanowi skuteczny środek zwalczający pianę oraz przeciwdziałała rozwojowi mikroorganizmów.

Jest więc zrozumiałe, że wyrób w środowisku bezkwasowym papieru dobrze zaklejonego klejem kalafoniowym nie mógł być konkurencyjny w stosunku do technologii prowadzonej w środowisku kwaśnym, a produkujący papier zakwaszony już w momencie jego powstania. Jest jednak również oczywiste, że próby wsparcia tej technologii bezkwasowej pomogłyby w jej dalszym rozwoju, prowadząc do jej udoskonalenia i produkcji papieru trwałego, zawierającego rezerwę zasadową. Ale zabrakło tego wsparcia oraz stworzenia preferencji dla papieru bezkwasowego, pomimo świadomości, że kwasowość papieru radykalnie pogarsza jego trwałość, a w konsekwencji musi doprowadzić do trudności z zachowaniem zbiorów w bibliotekach i archiwach.

Publikacja Jurkiewicza i Weinberga jednoznacznie dowodzi, że już w latach 1880. istniała świadomość zagrożenia istnienia zbiorów na papierze o odczynie kwaśnym, a pogorszenie jakości papieru maszynowego było przedmiotem zainteresowania nawet organów władzy państwowej. Ale nie zrobiono nic w tej sprawie i zdecydował rynek, żądający papieru o podstawowych właściwościach użytkowych i o jak najniższej cenie, co na długie lata utrwaliło wyrób papieru w środowisku kwaśnym. Poświadcza to wielkie znaczenie sił rynkowych nie tylko w historii papieru trwałego, ale również współcześnie. Papiernicy produkują papier służący do utrwalania informacji, który jest nabywany regularnie i w dużych ilościach przez wielkich odbiorców papieru (hurtowników, wydawców, drukarzy). Ich interesują (zazwyczaj) tylko doraźne właściwości papieru i jego możliwie niska cena, z pominięciem trwałości papieru. Jednakże różnego rodzaju publikacje oraz dokumenty powstałe na takim papierze trafiają do bibliotekarzy i archiwistów, którzy narzekają na niską trwałość papieru. Z kolei, sami bibliotekarze i archiwiści nie mogą żądać papieru o wysokiej trwałości, bowiem nie liczą się oni jako nabywcy papieru, zakupując tylko niewielkie jego ilości dla własnych potrzeb. Wynika z tego wielkie znaczenie legislacji dla tworzenia zbiorów na papierze trwałym, poprzez różnego rodzaju preferencje dla stosowania papieru trwałego i na ile to możliwe

porządkowanie rynku papieru w warunkach gospodarki rynkowej; w czym żywotnie są zainteresowani również sami papiernicy.

W Polsce te sprawy legislacji są obecnie całkowicie zaniedbane, pomimo istnienia różnego rodzaju dokumentów w krajach bardziej zaawansowanych cywilizacyjnie, które można by wykorzystać jako punkt wyjścia do opracowań krajowych. Natomiast cenne tradycje krajowe w tym zakresie mają jedynie wartość historyczną i pozostają bez jakiegokolwiek znaczenia praktycznego.

Jak widać z uprzedniej dyskusji, głównym problemem w szerokim wprowadzeniu produkcji papieru bezkwasowego, wypełnianego pigmentami węglanowymi, była kwestia opanowania różnych trudności ruchowych powodowanych, w wielkiej skali produkcyjnej, przez odejście od środowiska kwaśnego, tak by ta produkcja bezkwasowa mogła być konkurencyjna w stosunku do formowania papieru w środowisku kwaśnym. Dodać trzeba, iż w miarę zwiększania prędkości maszyn papierniczych, działanie retencyjne samego siarczanu glinowego, prowadzące do wzrostu zatrzymania frakcji drobnej i poprawy procesu odwadniania na sicie – przestało być skuteczne. Wzrost prędkości maszyn powodował narastanie sił ścinających w strefie formowania, co prowadziło do odrywania z powierzchni włókien cząstek frakcji drobnej, osadzonych na powierzchni włókna za sprawą kationowych odmian połączeń glinowych, ale stosunkowo słabo z nią związanych. Wprowadzono poliakryloamidy, uzupełniane później dodatkiem innych środków retencyjnych, jednak wszystkie te nowe systemy retencyjne były opracowywane dla formowania w środowisku kwaśnym, w obecności kationowych odmian związków glinu. Postępował rozwój różnorodnych innych środków pomocniczych, produkowanych dla papiernictwa przez przemysł chemiczny.

Nadal podejmowano próby przemysłowe formowania papieru w środowisku bezkwasowym, z wypełniaczem węglanowym, które dawały pozytywne rezultaty, wykazując możliwości produkcji papieru dobrej jakości, o należyтым stopniu zaklejenia, wyższej białości i ulepszonej drukowności. Także w kraju. Już w latach 1960. E. Szwarcsztajn doprowadził do opanowania w skali produkcyjnej wyrobu takiego papieru, zaklejanego klejem kalafoniowym, a później podjęto produkcję tego typu papieru w Kluczach. W latach 1950. wprowadzono syntetyczny klej do zaklejania papieru w środowisku zasadowym, w postaci emulsji dimeru alkiloketenu (*AKD, Aquapel*), który wymagał dodatku środka retencyjnego, zatrzymującego ten klej na włóknach. Umożliwiało to odejście od stosowania zarówno siarczanu glinowego jak i kleju kalafoniowego. Ale klej AKD stosowano do wyrobu papierów do celów specjalnych, bowiem jego wdrożenie do stosowania w wielkiej skali produkcyjnej, do wyrobu papierów drukowych i do pisania, nie było możliwe bez należytego opanowania problemu retencji frakcji drobnej, w tych warunkach. Jednakże w kraju

podejmowano, we Włocławku, produkcję i takich papierów, zaklejanych klejem AKD i wypełnianych pigmentem węglanowym, prowadząc tę produkcję na zamówienie; ale tych zamówień nie było wiele. Ten brak zainteresowania odbiorców papierem trwałym, obserwowano i w innych krajach. Starania W.J. Barrowa (pod koniec lat 1950. i z początkiem lat 1960.) na rzecz wprowadzenia w USA na szerszą skalę produkcji papieru trwałego, zaklejonego klejem AKD i wypełnianego pigmentem węglanowym - nie doprowadziły do upowszechnienia się tej bezkwasowej technologii w skali masowej, bo nie rozwiązywały problemu retencji w środowisku bezkwasowym. Tym samym nie tworzyły one rzeczywistej alternatywy dla technologii kwaśnej, nadal dominującej w USA w produkcji papierów białych, przeznaczonych do pisania i do drukowania. Intensywny rozwój technologii bezkwasowej nastąpił w USA dopiero w latach 1990.

Istotne prace rozwojowe podejmowali sami papiernicy, zainteresowani lepszymi własnościami papieru drukowego i do pisania, wypełnianego pigmentami węglanowymi, a w Europie tańszymi od kaolinu; jak również powodowani chęcią odejścia od środowiska kwaśnego, nasilającego korozję maszyn i urządzeń. Doprowadziło to opracowania nowych systemów retencyjnych, skutecznie działających w środowisku bezkwasowym, co - wraz z rozwojem produkcji innych środków pomocniczych - spowodowało ostatecznie szybki rozwój produkcji papierów bezkwasowych do utrwalania informacji, bowiem ich wyrób w wielkiej skali produkcyjnej okazał się tańszy od uprzednio formowanych w środowisku kwaśnym. Ze względów reklamowych akcentowano przy tym trwałość tych papierów, która jednakże miała niejako charakter dodatkowy, gdyż bodźce ekonomiczne były podstawowego znaczenia dla rozwoju tej produkcji. To one sprawiły, iż w Europie rozwój technologii bezkwasowej nastąpił wcześniej, bo już w latach 1970. Gdy wydawano pierwsze normy na papier trwałe, poczynając od normy amerykańskiej ANSI/NISO Z39.48-1992, opracowanej przez National Information Standards Organization (NISO) i zatwierdzonej w dniu 26 października 1992 r. przez American National Standards Institute (ANSI) - to w wielu krajach przodujących w papiernictwie wyrób tych papierów trwałych był już rozwinięty na wielką skalę.

W stosunku do tych masowo produkowanych papierów do utrwalania informacji, zupełnie odrębną sprawą jest wyrób papieru archiwalnego, jako podłoża dokumentów do wieczystego zachowania. Papier archiwalny należy do grupy papierów specjalnych, nie produkowanych w skali masowej, bowiem wymaga on stosowania przeważającego udziału mas długowłóknistych. Prowadzone w ICP prace zmierzają do opracowania oryginalnej technologii wyrobu papieru archiwalnego, która nie będzie powtórzeniem znanej technologii, ale z wprowadzeniem masy długowłóknistej. Ich celem jest wdrożenie produkcji papieru archiwalnego o szczególnie wysokiej trwałości, a

prorowadzenie tej produkcji wymaga zapewnienia zbytu papieru archiwalnego, który, także z racji niewielkiej skali produkcyjnej, będzie droższy. W ICP prowadzone są również prace z zakresu technologii bezkwasowych kartonów i tektur, potrzebnych do należytego przechowywania zbiorów bibliotecznych i archiwalnych.

W powyższych wątkach znów ujawnia się potrzeba krajowej legislacji, porządkującej sprawę stosowania trwałych wytworów papierowych oraz papieru archiwalnego. Krajowa legislacja w tym zakresie winna uwzględniać nie tylko stan obecny, ale również już dzisiaj zauważalne tendencje przemian w technologii wyrobu papieru do utrwalania informacji, takie jak: coraz szersze stosowanie ulepszonych mas mechanicznych, o własnościach nieporównywalnie wyższych od klasycznego ścieru białego; coraz szersze stosowanie mas wtórnych, wytwarzanych z papieru odzyskanego na drodze odbarwiania (*deinking*); rosnący udział białych pigmentów w papierach produkowanych do utrwalania informacji. W tej legislacji nie można pominąć kwestii trwałości farb graficznych i tonerów, stosowanych do utrwalania informacji na papierze.

Kojarzy się z tym również kwestia szkoleń dla bibliotekarzy i archiwistów, prowadzonych w ramach WPR *Kwaśny Papier*. Brakuje w nich prelekcji przygotowanych przez profesjonalistów, znających się na papierze i przemianach technologii jego wyrobu. Braki w wiedzy o papierze próbuje się w trakcie prowadzenia tych szkoleń „nadrabiać” rozbudzaniem antagonizmów i piętnowaniem papierników, co wynika z ujmowania tej tematyki w sposób oderwany od realiów tego świata, w którym siły rynkowe są wielkiego znaczenia. Nic konstruktywnego nie może wynikać z takiego podejścia. Sprawa tak ważna jak ratowanie i ochrona zbiorów zachowanych na papierze wymaga zrozumienia i współpracy wszystkich zainteresowanych stron, a BN, jako koordynator WPR *Kwaśny Papier*, winna oddziaływać w celu zapewnienia należytego poziomu tych szkoleń.

Wracając do czasów przejścia od rękodziela do maszynowej produkcji papierów do utrwalania informacji, należy podkreślić, iż towarzyszyło temu wprowadzanie nowych mas włóknistych, takich jak masy z drewna, w postaci masy mechanicznej (ścier biały) i masy chemicznej (celulozowej), tę ostatnią poddawano dodatkowemu bieleniu związkami chloru; jak również masy celulozowe ze słomy lub trawy (esparto). Te ostatnie otrzymywano na drodze gotowania z alkaliami (podobnie jak masy ze szmat), a następnie bielono je związkami chloru. Natomiast masy celulozowe z drewna otrzymywano na drodze gotowania z roztworami kwaśnymi, w różnych wariantach metody siarczynowej. Znacznie bardziej wytrzymałe (i bardziej trwałe) masy celulozowe z drewna można było otrzymać metodą siarczanową, w której płyn warzelny jest silnie zasadowy, będąc wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i siarczku sodowego. Ale tak otrzymanych mas, o intensywnie

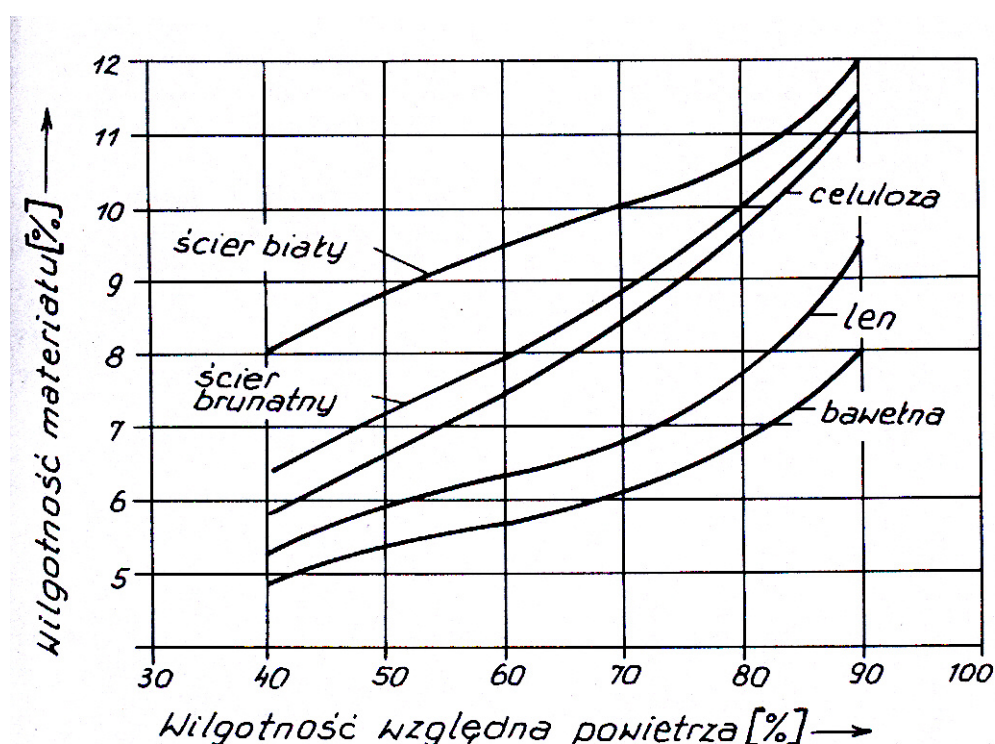
ciemnej barwie, przez długi czas nie potrafiono wybielić; proces ich bielenia został opanowany dopiero po drugiej wojnie światowej. Zatem, masy włókniste wprowadzane wraz z postępującym rozwojem maszynowej produkcji papieru były słabsze i mniej trwałe od mas szmacianych, których coraz bardziej brakowało. Te aspekty maszynowej produkcji papieru nie stanowiły wówczas ograniczeń dla rozwoju jego produkcji, której jakość – w zakresie doraźnie wymaganych właściwości - odbiorcy papieru w skali masowej oceniali pozytywnie, w proporcji do cen jakie byli oni skłonni zapłacić za dane rodzaje papieru, przeznaczone na podłoża do wprowadzania informacji. Wręcz panował swego rodzaju entuzjazm, że papier wreszcie stał się tworzywem szeroko dostępnym, papier o ładnym wyglądzie i o dobrych własnościach jego powierzchni, istotnych dla różnych sposobów wprowadzania informacji.

Zdecydowanie najslabszy i najmniej trwały był ścier biały, zawierający niemal wszystkie składniki drewna, a więc bogaty w ligninę, substancję o charakterze hydrofobowym, czyli nie lubiącą się z wodą, co ograniczało zdolność ścieru do tworzenia wiązań w papierze. Ścieru białego nie poddaje się procesowi dodatkowego mielenia, bowiem (już po samym procesie ścierania drewna) charakteryzuje się on wysoką smarnością, znamionującą powolny przebieg odwadniania zawiesiny ścieru w wodzie. Wynika to z licznej obecności frakcji drobnej (w postaci tzw. śluzu i mączki) w ścierze białym. Zatem, papier formowany z dużym udziałem ścieru białego powoli odwadniał się na sicie maszyny papierniczej. W tych przypadkach, gdy próbowano to usprawnić poprzez większy dodatek siarczanu glinowego (do zawiesiny masy przed wlewem na sito), to dodatkowo wystawiono na szwank i tak już ograniczoną trwałość papierów drzewnych, czyli zawierających ścier biały, bowiem zwiększano w ten sposób ich kwasowość.

Co więcej, w stanie równowagi z powietrzem o określonych parametrach, ścier biały utrzymuje więcej wilgoci, niż pozostałe masy włókniste, spotykane w zbiorach bibliotecznych. Ilustruje to **rysunek 1**, z którego wynika następująca gradacja, poczynając od mas najbardziej higroskopijnych: ścier biały, ścier brązowy, masa celulozowa z drewna, masa lniana, masa bawełniana. Ścier brązowy, to produkt ścierania kłoców drewna, które przed procesem ścierania poddawano parowaniu. Jego własności wytrzymałościowe były znacznie wyższe od ścieru białego, ale jego ciemna barwa ograniczała jego zastosowanie do wyrobu produktów opakowaniowych, w tym do wyrobu tektury, spotykanej także w oprawkach książek.

Ta zwiększona chłonność wilgoci przez ścier biały, a tym samym przez papiery kwaśne z dużym udziałem tego ścieru, musi prowadzić do ich szybszej degradacji. Dodać do tego trzeba oddziaływanie kwaśnych gazów, coraz liczniej obecnych w powietrzu, które są intensywniej pochłaniane przez papiery

drzewne (zawierające ścier), ze względu na większe powinowactwo tych kwaśnych gazów do ligniny, obficie obecnej w ścierze. Zatem jest zrozumiałe, że dawniej produkowane papiery drzewne, zazwyczaj słabsze już chwili ich wyprodukowania, często z nadmiernym udziałem siarczanu glinowego – będą szczególnie podatne na degradację, bowiem dodatkowo utrzymują one więcej wilgoci i intensywniej wchłaniają kwaśne gazy z otaczającego je powietrza.



Rysunek 1. Zawartość wilgoci w różnych masach włóknistych, spotykanych w zbiorach bibliotecznych, w zależności od wilgotności względnej powietrza o temp. 20°C; według A. Heubergera.

Źródło: B. Zyska, *Ochrona zbiorów bibliotecznych przed zniszczeniem*. T.4. *Katastrofy w bibliotekach – przyczyny, zapobieganiem i akcje ratunkowe*, Katowice 1998, s. 103, Rys. 3.

W związku ze wzmianką o intensywnym wchłanianiu kwaśnych gazów przez ligninę obecną w ścierze białym, celowa jest dygresja dotycząca właściwości barierowych opakowań papierowych, stanowiących kombinacje papieru z różnego rodzaju foliami. Stosunkowo dobrym materiałem opakowaniowym o właściwościach barierowych jest papier pergaminowy, otrzymywany z intensywnie mielonej masy celulozowej, a po uformowaniu i wysuszeniu jego struktura jest dodatkowo zagęszczana w procesie satynowania. Powietrze i różne gazy kwaśne przenikają przez papier pergaminowy w niewielkim i mniej więcej tym samym stopniu, przepływając przez szczątkowy system kapilarny istniejący w tym papierze. Jednakże, rzecz zaskakująca, przez folię polietylenową przenika niemal trzykrotnie więcej dwutlenku węgla i nieco ponad czterokrotnie więcej siarkowodoru, w porównaniu z wynikami dla papieru pergaminowego, w temp. 30°C i w porównywalnych warunkach, tzn. w przeliczeniu na jednostkę grubości, jednostkową różnicę ciśnień, itp. Przez folię z tworzyw gazy przenikają na zasadzie dyfuzji, jako pojedyncze cząsteczki, które wnikają do folii, tworząc w niej niejako roztwór, a następnie stopniowo opuszczają folię, przechodząc na drugą stronę tej bariery. Tym samym o szybkości przenikania gazu, w danej temperaturze, decyduje powinowactwo danego gazu do owej folii, a powyższe wyniki dowodzą dużego powinowactwa tych kwaśnych gazów do substancji hydrofobowych a nie do hydrofilowych; co wynika z budowy cząsteczek tych kwaśnych gazów, także tlenków siarki oraz tlenków azotu.

Zatem, bez dodatkowych badań można być pewnym, że lignina, obficie obecna w ścierze białym, będzie promować absorpcję kwaśnych gazów przez papiery zawierające ścier. Również bez wykonywania dodatkowych badań można być pewnym, że kwaśne gazy będą wychwytywane przez papiery zasadowe, zawierające rezerwę zasadową, a w tym przypadku będzie dochodziło do zubożenia kwaśnych gazów przez substancje zasadowe wprowadzone do papieru w trakcie jego produkcji lub w procesie odkwaszania. Wynika z tego, że istotnym elementem w programie poprawy sytuacji w bibliotekach i archiwach w zakresie ochrony zbiorów winno być oczyszczanie powietrza z kwaśnych gazów, jak również z pyłów i aerozoli, mogących stanowić nośnik dla bakterii oraz zarodników grzybów. Takie praktyczne działania prowadzą do radykalnej poprawy tej swoistej ekologii zbiorów zachowanych na papierze, co tak wyraźnie zaobserwowano w Holandii. Nie wspomnę tu o licznych i kosztownych doświadczeniach wykazujących większą absorpcję kwaśnych gazów przez papiery drzewne, a nawet przez papiery zasadowe, bo potwierdzają one jedynie to, co w sposób oczywisty wynika z pogłębionej wiedzy o papierze. Bez wątplenia bardziej celowe byłoby instalowanie oczyszczania powietrza w bibliotece lub archiwum, w miejsce finansowania tego typu kosztownych prac, mających charakter „wyważania otwartych drzwi”.

Z powyższych względów cennym uzupełnieniem oceny stanu zachowania papieru jest określenie jego składu włóknistego, a przynajmniej wyróżnienie papierów o dużym udziale ścieru białego. Należy jednak przy tym pamiętać, że jak zawsze w ocenie jakości dawnego papieru, tak i tu mogą być wyjątki, bowiem nawet papiery bezdrzewne mogą być silnie zdegradowane za sprawą niestabilizowanej (dawniej) technologii bielenia mas włóknistych. W jej wyniku podczas bielenia mas celulozowych (a nawet szmacianych, silnie wybarwionych i wymagających intensywnego bielenia) mogło dochodzić do znacznego osłabienia włókien. W bieleniu podchlorynem wapniowym, początkowo zasadowy odczyn płynu bielącego przechodził w obojętny pod koniec turnusu bielenia, a wówczas następowała znaczna degradacja włókna, co ujawniało się następnie w oznaczeniach wytrzymałości papieru. Ale stosowanie droższych podchlorynów sodowego lub potasowego, które powodowały zachowanie (do końca turnusu bielenia) zasadowego odczynu płynu bielącego, było możliwe tylko w przypadku wytworów wyższej jakości, za które płacono wyższą cenę. W czasach tych działań zmierzających do opanowania technologii bielenia, nabrało znaczenia stosowanie tzw. liczby miedziowej, której wyniki oznaczeń umożliwiały zgrubną ocenę postępu utleniania masy celulozowej w czasie bielenia i pozwalały na wybór takiego wariantu tego procesu, który oszczędzał włókno. Natomiast w dzisiejszych badaniach przebiegu procesu starzenia papieru, liczba miedziowa się nie sprawdziła jako miarodajny wskaźnik ogólny, opisujący postęp degradacji papieru. Również próby uogólnień, co do stanu zachowania papieru starzonego (w sposób naturalny lub sztuczny), jedynie za pomocą innych wskaźników chemicznych, budzą obecnie wątpliwości.

Zatem, mogą się zdarzać również kwaśne papiery bezdrzewne, czyli niezawierające ścieru białego, w zaawansowanym stadium destrukcji. A szczególnie papiery cienkie, o niskiej gramaturze, są trudne do ratowania.

W przypadkach daleko zaawansowanej destrukcji, czy wręcz zapoczątkowania rozpadu kwaśnego papieru, zwłaszcza papieru drzewnego, próby ratowania tych papierów na drodze odkwaszania, a nawet odkwaszania połączonego ze wzmacnianiem, tracą już sens. W takich przypadkach szczególna rola przypada konwersji na drodze mikrofilmowaniu oraz digitalizacji, technik istotnych także w przypadku zbiorów papierowych lepiej zachowanych, ale zagrożonych degradacją. Możliwe jest również przygotowywanie kopii na papierze trwałym. Wynika z tego potrzeba ograniczenia niekiedy dostępu do informacji, oryginalnie utrwalonej na papierze, tylko do przypadków naprawdę niezbędnych. W archiwach amerykańskich regułą staje się dostęp do dokumentów w postaci zmikrofilmowanej lub zdigitalizowanej.

Z problematyką oczyszczania powietrza, dla zapewnienia odpowiedniej jakości powietrza wewnętrznego (z jęz. angielskiego: *indoor air quality*), ściśle wiąże się sprawa nowoczesnych materiałów do filtracji powietrza. Przy stosunkowo niewielkim oporze przepływu powietrza przez te materiały, gwarantują one wysoką sprawność oczyszczania powietrza z pyłów i aerozoli, które mogą stanowić nośnik dla bakterii oraz zarodników grzybów. Ze względu na rakotwórcze działanie włókien azbestu, których dodatek bardzo skutecznie poprawiał efektywność oczyszczania powietrza przez kartony filtracyjne, konieczne stało się odejście od stosowania azbestu i opracowanie bezazbestowych materiałów o równie wysokiej sprawności oczyszczania.

W kraju, technologia takich nowoczesnych materiałów, formowanych z mikro-włókien szklanych, została opracowana w ICP, gdzie podjęto wyrób tych materiałów w specjalnie do tego celu zbudowanej instalacji, dla potrzeb obronności oraz górnictwa. Niestety, krajowych bibliotekarzy i archiwistów nie zainteresowały możliwości ICP w zakresie wyrobu tych wysokosprawnych materiałów do filtracji powietrza, klasy HEPA oraz ULPA, które można by dodatkowo wzbogacić w substancje pochłaniające kwaśne gazy. W związku z przeprowadzką instalacji póltechnicznych ICP i trwającym ich montażem w nowej siedzibie, nie jest obecnie możliwe podjęcie takich prac w ICP. Ale dla bibliotekarzy i archiwistów nadal są dostępne możliwości profesjonalnej oceny w ICP jakości tych materiałów do wysokosprawnej filtracji powietrza, jak również pomocy w zakresie ich właściwego doboru, przez kompetentnych pracowników ICP, z zastosowaniem nowoczesnej aparatury, niemieckiej firmy Grimm, umożliwiającej wykonanie specyficznych oznaczeń według obowiązujących standardów europejskich.

Z porządkowaniem warunków przechowywania zbiorów, wiąże się potrzeba ich zabezpieczenia przed zniszczeniami biologicznymi. Szczególnego znaczenia są tu zagadnienia ochrony przed zniszczeniami powodowanymi przez mikroorganizmy, które stanowią przedmiot opracowań w WPR *Kwaśny Papier*. Pomocne tu będzie oczyszczanie powietrza, już wzmiankowane. Ale niezbędne są dezynfekcja i dezynsekcja publikacji oraz dokumentów, już zaatakowanych przez mikroorganizmy i owady, lub też nowo wprowadzanych do zbiorów. Zazwyczaj ma się przy tym na uwadze traktowanie tlenkiem etylenu, w specjalnych komorach. Nie wiem czy należytą wagę przykładają się w kraju do stosowania metody bardziej ekologicznej, jaką jest pozostawianie publikacji lub dokumentów papierowych w atmosferze czystego azotu. Praktyczne zastosowania takiej metody miałem okazję obserwować, zwiedzając archiwum w Lizbonie (w 1998 r.) oraz Bibliotekę Watykańską w Rzymie (w 2002 r.).

Ocena stanu zachowania zbiorów krajowych

Szersze badania stanu zachowania papieru w krajowych zbiorach bibliotecznych podjął Bronisław Zyska, który prowadził te badania równoległe z opracowaniem monografii poświęconych różnym aspektom ochrony zbiorów bibliotecznych przed zniszczeniem, wydanych w czterech tomach, w latach 1991-1998. Podsumowanie rezultatów tych badań B. Zyska przedstawił w publikacji książkowej (1999 r.), ujmując w niej wyniki badań papieru w drukach z lat 1800-1994, przechowywanych w bibliotekach krajowych. Niżej przedstawiona **tabela 4**, ujmuje wyniki z okresu 1860-1899, gdy produkcja maszynowa już zdominowała wyrób papieru; pokazując zarazem sposób prowadzenia tych badań, w których oznaczano liczbę podwójnych zgięć (wytrzymywaną przez badany papier - *lpz*) oraz pH jego wyciągu wodnego. Już w tym przykładzie widać pewne zróżnicowanie wyników badań, zarówno jeśli idzie o *lpz* oraz pH wyciągu wodnego badanych papierów. Obok papierów b. słabych trafiają się papiery w miarę odporne na zginanie, a pomimo dominującego odczynu kwaśnego badanych papierów, niekiedy o pH wyciągu wodnego poniżej pH=4, w tym nawet o pH=3, zdarzają się papiery o odczynie obojętnym.

Tabela 4.

Liczba podwójnych zgięć papieru oraz pH jego wyciągu wodnego, w drukach polskich z okresu 1860-1899.

Źródło: B. Zyska, *Trwałość papieru w drukach polskich z lat 1800-1994. Wyniki badań*, Katowice 1999, s. 37, *Tabela 6*.

Dziesięciolecie	Liczba zbadanych druków	Liczba podwójnych zgięć *			pH **			Liczba oznaczeń pH powyżej 5,9
		minimalna	średnia	maksymalna	minimalne	średnie	maksymalne	
1860-1869	39	1	6,50	73	3,50	4,66	6,90	3
1870-1879	38	1	6,58	63	3,40	4,68	7,10	5
1880-1889	53	0	2,20	9	3,38	4,43	7,17	1
1890-1899	100	0	1,79	6	3,00	4,52	5,30	0
O g ó ł e m	230							9

* Liczbę podwójnych zgięć, które wytrzymał papier, oznaczano w aparacie Schoppera, w którym maksymalne napięcie sprężyny odpowiadało 1 kg siły (9,807 N).

** Próbkę papieru (o masie 1 g) rozdrabniano na skrawki, które umieszczano w zlewce szklanej z 20 ml przegotowanej i ostudzonej wody destylowanej. Zawartość zlewki wstrząsano przez 10 minut. Następnie dodawano 50 ml przegotowanej i ostudzonej wody destylowanej i odstawiano na godzinę. Po tym czasie oznaczano pH wyciągu wodnego papieru za pomocą pH-metru.

Patrząc całościowo na wyniki badań B. Zyski, obok dominacji kwaśnego odczynu papieru, zwraca uwagę jego niska wytrzymałość, oceniana jako *lpz*. Ilustruje to poniższe łączne zestawienie – w **tabeli 5** - udziału papierów słabych, czyli o bardzo niskiej (*lpz* w zakresie od 0 do 3) oraz niskiej (*lpz* w zakresie od 4 do 24) odporności na zginanie, w poszczególnych dekadach.

W zbadanych drukach z lat 1880-1959 wręcz dominują papiery o bardzo niskiej odporności na zginanie (lpz 0-3), a średnie pH wyciągu wodnego tych papierów mieściło się w przedziale od 4,43 do 4,91. Dopiero w dekadzie 1980-1989 zanikają te papiery o tak bardzo niskiej wytrzymałości, a w drukach z lat 1990-1994 nieznaczny jest już udział nawet papierów o niskiej odporności na zginanie (lpz 4-24). Jednakże druki z tych ostatnich kilkunastu lat badań B. Zyski są stosunkowo „młode” i nie zdążył ich jeszcze „nadgryźć zęb czasu”, a ponadto w tym okresie pojawiły się już druki na papierach bezkwasowych. Wyniki badań papieru przez B. Zyskę, w 292 woluminach z lat 1800-1899 oraz w 1207 woluminach z lat 1900-1994; tworzą ogólny obraz złego stanu zachowania papieru w drukach gromadzonych w krajowych zbiorach bibliotecznych, zwłaszcza w drukach z szerokiego przedziału czasowego, od roku 1880 po rok 1959.

Tabela 5.

Udział papierów słabych (lpz w zakresie od 0 do 24) w drukach polskich z lat 1800-1994.

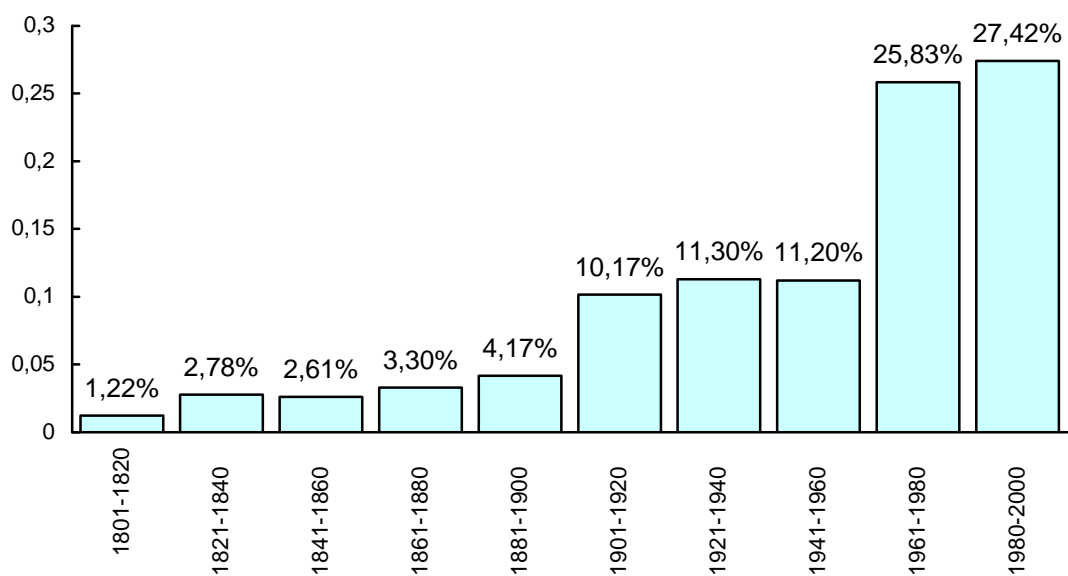
Źródło: B. Zyska, *Trwałość papieru w drukach polskich z lat 1800-1994. Wyniki badań*, Katowice 1999; na podstawie tabel: nr 12 (s. 42) oraz nr 20 (s. 60).

Dekada	Liczba zbadanych druków	Udział papieru (w %) o lpz 0-3	Udział papieru (w %) o lpz 4-24
1800-1809	5	0	80
1810-1819	6	0	67
1820-1829	16	31	56
1830-1839	15	27	60
1840-1849	17	18	53
1850-1859	3	-	-
1860-1869	39	28	57
1870-1879	38	45	50
1880-1889	53	83	17
1890-1899	100	94	6
1900-1909	48	83	17
1910-1919	32	78	22
1920-1929	125	82	18
1930-1939	164	82	18
1940-1949	26	58	42
1950-1959	255	73	26
1960-1969	135	47	52
1970-1979	130	25	68
1980-1989	148	7	69
1990-1994	144	1	16

Systematyczne badania krajowe w tym zakresie zostały następnie podjęte przez zespół pracowników BN, pod kierunkiem Władysława Sobuckiego, w ramach WPR *Kwaśny Papier*. Cenną zaletą tych badań jest zastosowanie metody stanfordzkiej, a więc metody statystycznej, w której metodą losowania wielostopniowego wybiera się książki do badań, tworzące próbkę w liczbie 384 egzemplarzy, reprezentatywną dla danego zbioru. W metodzie stanfordzkiej, kryteria oceny odnoszą się oddzielnie do: papieru (czynnik decydujący), bloku książki oraz oprawy. W odniesieniu do papieru dokonuje się jego oglądu i poddaje się naroża ręcznemu testowi, poprzez sześciokrotne zgięcie naroża karty i poddanie go naciągowi. Te kryteria oceniane łącznie umożliwiają zaszeregowanie badanego egzemplarza z próby reprezentatywnej do jednej z trzech kategorii. Kategoria 1 to druki w najlepszym stanie, kategoria 2 to druki wymagające interwencji konserwatorskiej, a kategoria 3 to druki w bardzo złym stanie, uzasadniającym konieczność ich wyłączenia z upowszechnienia.

Ujawnia się tu wynikowy stan zachowania danego egzemplarza druku, determinowany zarówno przez jego wyjściową jakość, warunki jego przechowywania, jak również przez intensywność użytkowania tego druku. Wartościowym wzbogaceniem metody stanfordzkiej, wprowadzonym przez pracowników BN, stało się oznaczanie pH wyciągu wodnego papieru (metodą stykową) oraz ocena składu włóknistego papieru, na drodze badania preparatów mikroskopowych, wybarwionych odczynnikiem Herzberga, z czym kojarzyło się ilościowe oznaczanie udziału poszczególnych mas włóknistych. Dodatkowo dokonywano rozeznania w zakresie mikrobiologicznej oceny wybranych druków. Zatem, badania prowadzone w tak kompleksowy sposób przez zespół pracowników BN, pod kierunkiem W. Sobuckiego, a odnoszące się do próby reprezentatywnej dla ocenianego zbioru, umożliwiły zgromadzenie dodatkowych i bardzo ważnych informacji o papierze, obok realizacji podstawowego celu badania metodą stanfordzką, jakim jest zakwalifikowanie druków próbki reprezentatywnej do poszczególnych trzech kategorii.

Poniżej, na **rysunku 2**, przedstawiono wyniki tych badań, ujmujące udział książek w próbach reprezentatywnych z wieków XIX i XX, w następujących bibliotekach: Bibliotece Narodowej, Bibliotece Jagiellońskiej oraz w Książnicy Pomorskiej. Ujawnia on, że nieco ponad połowę prób reprezentatywnych stanowią książki wydane w latach 1961-2000, natomiast ok. jedna trzecia tych prób reprezentatywnych to książki wydane w latach 1901-1960, przy czym z każdego dwudziestolecia tego ostatniego przedziału czasowego pochodziło ok. 11% książek próby reprezentatywnej. Natomiast zaledwie ok. 13 % próby reprezentatywnej stanowiły książki wydane w latach 1801-1900. Już z tego zestawienia widać jak ważne jest zastosowanie metody statystycznej, jaką jest metoda stanfordzka, w tych badaniach podjętych przez pracowników BN.



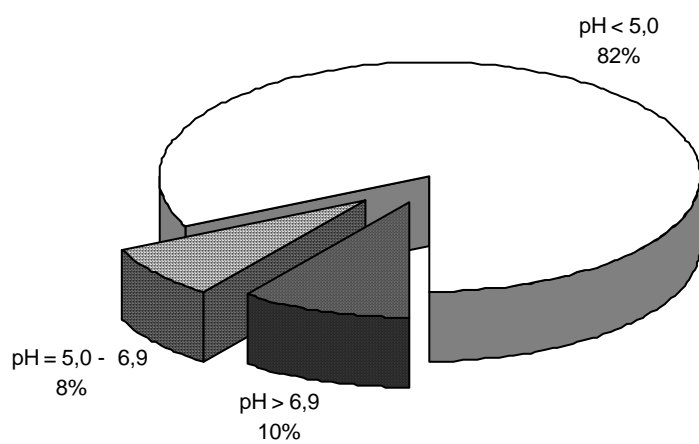
Rysunek 2. Udział książek w próbach reprezentatywnych z wieków XIX i XX w bibliotekach: Bibliotece Narodowej, Bibliotece Jagiellońskiej oraz w Książnicy Pomorskiej w Szczecinie.

Rysunek uprzejmie udostępniony przez W. Sobuckiego, z badań wykonanych z jego udziałem i pod jego kierunkiem.

Ocena metodą stanfordzką stanu zachowania księgozbioru (z wieków XIX oraz XX) ujawniła, że w Bibliotece Narodowej ok. 40% druków należy zaszeregować do kategorii 1, a więc są to druki w najlepszym stanie [W. Sobucki et al., „Notes Konserwatorski” nr 7]. Natomiast ok. 28% księgozbioru BN stanowią druki wymagające interwencji konserwatorskiej, zaszeregowane do kategorii 2, a ok. 32%, czyli bez mała jedna trzecia księgozbioru BN, to druki w bardzo złym stanie (kategoria 3), co uzasadnia konieczność ich wyłączenia z upowszechnienia. Największy udział książek w złym stanie przypada na lata 1881-1940 i sięga aż 75% liczby egzemplarzy z tego okresu w próbie reprezentatywnej. Przy czym niewielki jest w nim udział druków zaszeregowanych do kategorii 1, gdyż w próbie reprezentatywnej w ogóle nie było takich egzemplarzy z lat 1881-1920, a z lat 1921-1940 było ich niewiele, bo tylko 4 druki (8,5%).

Co więcej, dodatkowo wykonane oznaczenia pH wyciągu wodnego papieru, wykonane dodatkowo przez pracowników BN, wykazały silne zakwaszenie księgozbioru BN. Ilustruje to **rysunek 3**, z którego wynika, że w ok. 82% próby reprezentatywnej (dla księgozbioru BN) pH wyciągu wodnego papieru jest poniżej pH=5, natomiast w 8% to pH mieści się w zakresie pH=5,0-6,9. Jedynie w 10% próby reprezentatywnej dla księgozbioru BN stwierdzono papier bezkwasowy, co dowodzi dopływu druków na papierach bezkwasowych, wyraźnego po roku 1990. Jednakże, generalny wniosek jest dramatyczny w swej wymowie: aż 90% zasobu BN (ponad 2 250 000 tomów) wymaga odkwaszenia. Z kolei testu ręcznego zginania nie przeszedł pomyślnie papier w prawie 30% druków próby reprezentatywnej. Dowodzi to, iż w zasobie BN na wzmocnienie papierowego podłoża druku, z jednoczesnym odkwaszeniem, oczekuje ok. 750 tysięcy woluminów. Tak to wygląda, gdyby próbować papier wszystkich druków w księgozbiorze BN doprowadzić do w miarę należytego stanu, to znaczy odkwasić je, z pozostawieniem pewnej rezerwy zasadowej, a papiery wyraźnie osłabione dodatkowo wzmocnić.

Niezwykle cennym uzupełnieniem tej oceny stanu zachowania druków posiadanych przez BN - dokonanej metodą stanfordzką – były dodatkowe badania składu włóknistego papieru, podjęte przez pracowników BN. Wykazały one, iż pośród druków zaliczonych do kategorii 1 w ok. 16% druków stwierdzono papier drzewny, czyli zawierający ścier biały. Natomiast w drukach kategorii 2 już w ok. 58% druków zaobserwowano papier drzewny, a aż 80% druków zaliczonych do kategorii 3 zostało wydanych na papierze drzewnym. Co więcej, pracownicy BN zaobserwowali, iż papiery drzewne były zarazem bardziej zakwaszone, w porównaniu z papierami bezdrzewnymi, czyli wyprodukowanymi bez udziału ścieru białego lub z jego nieznacznym dodatkiem. Ponadto, stwierdzono intensywniejsze zażółcenie papieru, w miarę wzrostu w nim zawartości ścieru.



Rysunek 3. Stopień zakwaszenia zbiorów w Bibliotece Narodowej.

Źródło: W. Sobucki, D. Rams, J. Pudlis, D. Jarmańska, *Ocena metodą stanfordzką stanu zachowania księgozbioru z XIX i XX w. w Bibliotece Narodowej*, Notes Konserwatorski nr 7.

Dodatkowo wykonano mikrobiologiczną ocenę wybranych druków, z próby reprezentatywnej dla księgozbioru BN, tych wykazujących ślady działania mikroorganizmów lub owadów, z widocznymi zaciekami lub silnymi zabrudzeniami. Wśród 96 książek i czasopism, wytypowanych do tych badań, nie stwierdzono występowania grzybów pleśniowych. Jedynie w jednym przypadku ujawniono obecność grzyba nie konidiującego, a w 10 innych wykazano obecność tylko bakterii. Tak dobry stan biologiczny zasobów BN potwierdza prawidłowość założeń w zakresie warunków przechowywania i ochrony zbiorów, przyjętych przed kilku laty w BN, a także konsekwentną realizację w BN praktycznych ustaleń wynikających z tych założeń.

W. Sobucki podjął następnie dalsze badania, poświęcone ocenie stanu zachowania zbiorów metodą stanfordzką, korzystając z życzliwego wsparcia pracowników bibliotek i archiwum; co poniżej zostanie zwięźle omówione.

W próbie reprezentatywnej dla zasobów Biblioteki Jagiellońskiej (BJ) stwierdzono korzystniejszą - niż w BN - strukturę księgozbioru, ocenianego w kategoriach metody stanfordzkiej [W. Sobucki, Z. Koziński, B. Drewniewska-Idziak; publikacja ukaże się w „Notiesie Konserwatorskim” nr 8]. Kategoria 3 stanowiła zaledwie ok. 13% próby reprezentatywnej dla BJ, natomiast znacznie większy był udział kategorii 2, bo aż ok. 42%; a nieco większy udział kategorii 1, stanowiącej bez mała 45% próby reprezentatywnej. Zdaje się być optymistyczny zwłaszcza ten niewielki udział kategorii 3, ale (w odniesieniu do całego zasobu BJ) oznacza to konieczność wyłączenia z upowszechniania – już teraz – ponad 290 tysięcy woluminów.

Jeśli idzie o stopień zakwaszenia zbiorów BJ, to jest on znaczny, a przy tym porównywalny do stwierdzonego w zbiorach BN. W próbie reprezentatywnej dla BJ, ok. 79% badanych druków wykazało wartości pH wyciągu wodnego niższe od pH=5, ok. 8% badanych druków pH w zakresie 5,0-6,9. Natomiast dla ok. 13% druków stwierdzono odczyn obojętny lub słabo zasadowy. Zatem odkwaszenia wymaga bez mała 87% zasobu BJ, czyli nieco ponad 1,9 miliona woluminów. Natomiast nie przeszedł pomyślnie próby zginania papier w bez mała 12% druków próby reprezentatywnej, co oznacza, że wśród tych odkwaszanych woluminów ponad 256 tysięcy woluminów wymaga dodatkowego wzmocnienia ich papieru. Jeśli idzie o udział papierów drzewnych w drukach poszczególnych kategorii, to w BJ uzyskano rezultaty nieco niższe (w kategoriach 1 oraz 3, a te same w kategorii 2), porównując do wyżej stwierdzonych w BN. Jednakże w BJ jeszcze wyraźniej ujawniło się większe zakwaszenie papierów drzewnych (zawierających ścier biały), w porównaniu z papierami bezdrzewnymi (bez ścieru). Z kolei mikrobiologiczna ocena druków w BJ ujawniła występowanie zarodników grzybów pleśniowych w 20 przypadkach, wśród 105 druków zakwalifikowanych do takiej oceny.

[Na marginesie tych uwag o stanie zachowania zbiorów w BJ, należy wzmiankować opracowanie tam mazaka (na wzór stosowanego w innych krajach) o nazwie *pHisak*, który umożliwia szybkie rozróżnienie odczynu papieru. Na papierze kwaśnym kreska naniesiona tym mazakiem zabarwia się na żółto, a na papierze bezkwasowym ma barwę fioletową. W BJ zastosowano go do zliczania książek wydrukowanych na papierze o odczynie kwaśnym, stwierdzając obecną dominację druków na papierze bezkwasowym, chociaż znów zaczęły się pojawiać publikacje na papierze o odczynie kwaśnym.]

Bardziej optymistyczne wyniki dała ocena metodą stanfordzką księgozbioru Książnicy Pomorskiej (KP) w Szczecinie [W. Sobucki, W. Łopuch; publikacja ukaze się w „Notiesie Konserwatorskim” nr 8.]. W próbie reprezentatywnej dla zasobów KP stwierdzono jeszcze korzystniejszą - niż w BN oraz w BJ - strukturę księgozbioru, ocenianego w kategoriach metody stanfordzkiej. Kategoria 3 stanowiła ok. 17% próby reprezentatywnej dla KP, natomiast znacznie mniejszy był udział kategorii 2, bo zaledwie ok. 18%; a zdecydowanie większy udział kategorii 1, stanowiącej ok. 65% próby reprezentatywnej. Cenny jest tak duży udział druków zakwalifikowanych do kategorii 1, ale w odniesieniu do całego zasobu KP już teraz ponad 55 tysięcy woluminów winno być wyłączone z upowszechniania.

Jeśli idzie o stopień zakwaszenia zbiorów KP, to jest on znaczny, ale sytuacja zdaje się wyglądać nieco bardziej optymistycznie, w porównaniu ze zbiorami w BN oraz w BJ, bowiem w próbie reprezentatywnej dla KP ok. 75% badanych druków wykazało wartości pH wyciągu wodnego niższe od pH=5; w BN 82%, a w BJ ok. 79%. Ponadto, w KP większy jest udział druków – stanowiących aż ok. 16% - w których stwierdzono papier o pH wyciągu wodnego w zakresie 5,0-6,9. Odczyn obojętny lub słabo zasadowy stwierdzono w papierze tylko ok. 7% druków próby reprezentatywnej dla zasobów KP. Zatem łącznie odkwaszenia wymaga bez mała 91% zasobu KP, czyli nieco ponad 300 tysięcy woluminów. Natomiast nie przeszedł pomyślnie próby zginania papier w ok. 16% druków próby reprezentatywnej dla KP, co oznacza, że wśród tych odkwaszanych woluminów ok. 54 tysiące woluminów wymaga dodatkowego wzmocnienia ich papieru.

Jeśli idzie o udział papierów drzewnych w drukach poszczególnych kategorii (wg metody stanfordzkiej), to w KP uzyskano rezultaty nieco niższe w kategoriach 2 oraz 3, porównując do wyżej stwierdzonych w BN oraz w BJ, natomiast w KP stwierdzono nieco więcej druków na papierze drzewnym w kategorii 1, w której stanowiły one ok. 19%. Również w papierze druków KP ujawniło się większe zakwaszenie papierów drzewnych (zawierających ścier biały), w porównaniu z bezdrzewnymi (bez ścieru). Z kolei mikrobiologiczna

ocena druków w KP ujawniła występowanie zarodników grzybów pleśniowych w 24 przypadkach, wśród 78 druków zakwalifikowanych do takiej oceny.

Kolejne badania stanu zachowania papieru (metodą stanfordzką) wykonano w Archiwum Państwowym m.st. Warszawy (APW), uwzględniając specyfikę zbiorów archiwalnych w przebiegu losowania, a poddając ocenie tylko wylosowany arkusz papierowego dokumentu. W tej sytuacji autorzy tych badań [W. Sobucki, A. Czajka, B. Drewniewska-Idziak; publikacja ukaże się w czasopiśmie „Archeion”.] zastosowali określenie: „grupa stanu zachowania”, również w skali trójstopniowej.

W próbie reprezentatywnej dla zasobów APW stwierdzono strukturę zasobu archiwalnego, ocenianego w kategoriach metody stanfordzkiej, bez tak dużych różnic w udziale poszczególnych grup stanu zachowania. Z tym, że 1 grupa stanu zachowania, ujmująca arkusz papierowego dokumentu w dobrym stanie, stanowiła ok. 32% próby reprezentatywnej dla APW. Natomiast 2 grupa stanu zachowania (arkusz lekko zniszczony) ok. 40% próby reprezentatywnej dla APW, a 3 grupa stanu zachowania (arkusz b. zniszczony, w stopniu uzasadniającym konieczność wyłączenia z udostępniania) to ok. 28%. Ponieważ w badanym zasobie archiwalnym APW w ogóle nie występują dokumenty z ostatnich lat wieku XX, to nie stwierdzono tam papierów bezkwasowych. Zatem cały zasób APW wymaga odkwaszenia, bowiem dominują w nim papiery o pH wyciągu wodnego w zakresie od 3,5 do 5,0 (stanowiące ok. 84%), a ok. 4% papieru próby reprezentatywnej dla APW wykazuje pH wyciągu wodnego nawet poniżej wartości pH=3,5; natomiast ok. 12% papierów kwaśnych z tej próby wykazuje pH nieco wyższe od wartości pH=5. Nie przeszedł pomyślnie próby zginania papier w 80 dokumentach, co oznacza, że prawie ok. 20% badanych zasobów APW wymaga wzmocnienia ich podłoża papierowego.

Obecność ścieru białego stwierdzono w 195 dokumentach (ok. 51%), w miarę równomiernie we wszystkich trzech grupach stanu zachowania, w których udział papierów drzewnych wahał się od ok. 45% do ok. 57%. Natomiast średnia zawartość ścieru białego w badanych papierach była zbliżona i wynosiła nieco ponad 40%. Tu również zaobserwowano, iż papiery drzewne są nieco bardziej zakwaszone niż bezdrzewne. Wśród dokumentów zakwalifikowanych do oceny mikrobiologicznej, występowanie zarodników grzybów pleśniowych stwierdzono w 15 przypadkach.

Te badania oceny stanu zachowania zasobów są nadal prowadzone, a opracowana przez pracowników BN instrukcja wykonywania badań metodą stanfordzką umożliwia ich powtarzalną kontynuację. Jednakże już dostępne wyniki, tu b. zwięźle przedstawione, dają pogłębiony wgląd w stan zachowania zbiorów (w wiodących księżnicach i w jednym archiwum), w postaci druków i

rękopisów powstałych na papierze maszynowym (jakkolwiek sporadycznie mogły zostać zbadane papiery rękodzielnicze). Dotychczas dysponowaliśmy ogólnym przedstawieniem stanu zachowania krajowych zbiorów bibliotecznych, w postaci wyników badań B. Zyski, koncentrujących się na oznaczeniach l_{pz} oraz pH wyciągu wodnego papieru, a stanowiących pionierskie zapoczątkowanie i szerokie rozwinięcie tego typu badań krajowych, których wyniki - wraz z opublikowanymi przez B. Zyskę monografiami na temat ochrony zbiorów bibliotecznych - legły u podstaw działań zmierzających do opracowania WPR *Kwaśny Papier*. Dzięki wielkiemu wysiłkowi pracowników BN, pod kierunkiem W. Sobuckiego, już powstał zestaw danych daleko bardziej szczegółowych, a badania te są nadal kontynuowane. W swej ogólnej wymowie wyniki badań prowadzonych przez pracowników BN są zbieżne z wynikami badań B. Zyski, jednakże zastosowanie przez pracowników BN metody stanfordzkiej, jako statystycznego sposobu oceny stanu zachowania zbiorów papierowych, wprowadziło kwestię oceny stanu zachowania zbiorów krajowych niejako w inny wymiar, bowiem losowy wybór 384 obiektów do badań, a następnie tworzenie bazy danych i wszechstronna analiza wyników (z zastosowaniem programów obliczeniowych) - umożliwiają ostatecznie całościowe wnioskowanie o stanie zachowania badanego księgozbioru (zasobu archiwalnego), na podstawie wyników oceny próby reprezentatywnej dla danego księgozbioru (zasobu archiwalnego). Szczególnego podkreślenia wymaga fakt, iż taki statystyczny sposób oceny stanu zachowania zbiorów papierowych nie ograniczył się wyłącznie do zakwalifikowania badanych obiektów (z próby reprezentatywnej dla danego zbioru) do jednej z trzech kategorii. W tych badaniach krajowych, metoda stanfordzka została twórczo zmodyfikowana, przez wprowadzenie dodatkowych a tak ważnych oznaczeń jak pH wyciągu wodnego papieru oraz ocena jego składu włóknistego (w badaniach preparatów mikroskopowych), z wyliczeniem udziału poszczególnych mas włóknistych, obecnych w strukturze badanego papieru. Dodatkowo dokonywano mikrobiologicznej oceny obiektów, wybranych z próby reprezentatywnej dla badanego zbioru, które to obiekty (w ocenie wizualnej) budziły podejrzenia porażenia mikrobiologicznego. Znacznie zwiększyło to pracochłonność i zmusiło do dodatkowego wysiłku. Zwłaszcza badania mikroskopowe są bardzo pracochłonne, w zastosowanych tu obu wersjach oceny, zarówno jakościowej (rozdzielenie mas włóknistych) jak i ilościowej (wyliczenie udziału tychże mas). Ale ostateczny efekt jest imponujący: dodatkowo uzyskano zestaw niezwykle istotnych wyników, które włączone w nurt statystycznego sposobu oceny stanu zachowania zbioru, jakim jest metoda stanfordzka, pozwalają również na ocenę uogólnioną do całego zbioru, bowiem te wyniki dodatkowych oznaczeń uzyskano przecież dla obiektów z próby reprezentatywnej dla danego zbioru, a więc taka uogólniona ocena jest wielce prawdopodobna.

Wyniki uzyskane przez pracowników BN, tu zgrubnie tylko przedstawione w ich najistotniejszych aspektach, zostały przez nich poddane (w cytowanych wyżej opracowaniach) pogłębionej analizie i dyskusji - z którymi, jako papiernik, w pełni się zgadzam. Natomiast niewątpliwie potrzebny jest komentarz, dodatkowo naświetlający pewne zagadnienia od strony technologii wyrobu papieru drzewnego, czyli zawierającego znaczący udział ścieru białego w swym składzie włóknistym. Z rezultatów pogłębionych badań, wykonanych przez pracowników BN, jednoznacznie wynika, iż to papiery drzewne stanowią główny problem, ze względu na zły stan zbiorów zachowanych na tych właśnie papierach. W poprzednim rozdziale podano garść uwag na temat ścieru białego, co poniżej uzupełniono dodatkowymi informacjami na temat tej masy włóknistej i jej przerobu na papier.

Holzschliff został wynaleziony w Niemczech, przez Friedricha Gottloba Kellera, a techniczną stronę tego wynalazku dopracował Heinrich Voelter, z pomocą swego przyjaciela, którym był Johann Matthaeus Voith. W Polsce ten rodzaj mechanicznej masy włóknistej początkowo określano mianem **mączki drzewnej** (Jurkiewicz i Weinberg) lub **miazgi drzewnej**, ale zapewne stosowano też nazwę niemiecką, a oddział produkujący tę masę zwano też **szlifiernią**. Po drugiej wojnie światowej, Wacław de Tournelle, doświadczony papiernik i autor pierwszego w Polsce powojennego podręcznika technologii papieru, wprowadził określenie **ścier drzewny**, dla tych mas włóknistych otrzymywanych na drodze ścierania kłoców drewna, dociskanych do obracającego się kamienia ścieraka. Dalej będę używał jedynie słowa **ścier**, bo z innych surowców roślinnych nie można otrzymać masy włóknistej na drodze ścierania. Papiery produkowane z udziałem ścieru (od 20% w górę) przyjęło się nazywać **papierami drzewnymi**. Nazwa **ścier** nie pasuje do mas mechanicznych otrzymywanych na drodze rozwłókniania zrębków drewna w młynach tarczowych, chociaż niekiedy określano je mianem **ścieru rafinerowego**, którego produkcję zaczęto rozwijać po drugiej wojnie światowej. Z tej technologii wywodzą się masy termomechaniczne (TMP) i chemo-termomechaniczne (CTMP). Dominują one w dzisiejszej produkcji z drewna mas mechanicznych dla papiernictwa, górując w swych własnościach nad własnościami klasycznego ścieru, ale już z zauważalnie niższą wydajnością z drewna, zwłaszcza w przypadku mas CTMP.

Produkcja masy mechanicznej na drodze ścierania zadziwia swą prostotą, dzięki której, w sposób wręcz natychmiastowy, kłoc drewna zostają przerobione na zawieszinę masy włóknistej, którą od razu (po oddzieleniu drzazg) można zastosować do produkcji papieru. Tak otrzymany ścier określa się nazwą **ścier biały**, w odróżnieniu od **ścieru brązowego**, otrzymywanego z kłoców drewna sosnowego poddanych uprzednio długotrwałemu parowaniu. Ścier brązowy wykazywał znacznie lepsze właściwości wytrzymałościowe, ale niewielką białosć, więc był stosowany do wyrobu papierów pakowych i tektur

(spotykanych w bibliotekach w oprawach książek). Nie upowszechnił się wyrób *ścieru chemicznego*, z kłoców drewna liściastego, poddanych wstępnej impregnacji (pod ciśnieniem) roztworem siarczynu sodu i węgla sodu.

W interesującym nas ścierze białym podstawowym surowcem były kłoc drewna świerkowego. Kłoc sosnowe nie były do tej produkcji przydatne, tworząc ścier o niskiej białości, który w produkcji papieru powodował intensywne pienienie i inne tzw. trudności żywiczne. Kłoc drewna liściastego (rzadko stosowane) dawały wprawdzie ścier o wysokiej białości (zwłaszcza drewno osiki), ale o kiepskich własnościach wytrzymałościowych, ze względu na krótkość włókna.

Zatem ścier biały był produktem z drewna świerkowego. Ścieru białego nie poddawano dodatkowej obróbce mielącej, bowiem już bezpośrednio po procesie ścierania wykazuje on znaczą smarność, oznaczaną w próbie odwadniania zawiesiny 2 g masy włóknistej w litrze wody, wykonywanej w aparacie Schoppera-Rieglera, której wynik podaje się w stopniach Schoppera-Rieglera (⁰SR). Bez dodatkowego mielenia, masy celulozowe z drewna wykazują smarność zaledwie ok. kilkunastu ⁰SR, a masy ze słomy ponad 20 ⁰SR. Dawniej, w produkcji bezdrzewnych papierów do pisania i do drukowania, masy celulozowe mielono w holendrach do ok. 40-45 ⁰SR, a półmasy szmaciane do ok. 45-50 ⁰SR. Natomiast w produkcji papierów drukowych i do pisania o małej zawartości ścieru białego masy celulozowe mielono do ok. 45-50 ⁰SR, a w przypadku produkcji tych papierów jako „wysokodrzewnych”, czyli o dużej zawartości ścieru, stosowano intensywniejsze mielenie masy celulozowej, do ok. 48-55 ⁰SR.

Po drugiej wojnie światowej, w czasach gdy w kraju jeszcze powszechnie stosowano ścier biały, w klasycznej jego wersji, do produkcji papierów drukowych i do pisania – wyróżniano *ścier cienki* oraz *ścier średni* (w dwóch odmianach: gazetowej i normalnej), a *ścier gruby* zużywano do produkcji tektur i kartonów.

Ścier cienki, o smerności 65-75 ⁰SR, stosowano w produkcji drzewnych papierów drukowych i do pisania, papierów rysunkowych, papierów na podłoża do kredowania i kolorowania, i innych. Udział tego ścieru, stosunkowo trudno się odwadniającego, stanowił ok. 30-50% składu włóknistego papieru.

Ścier średni gazetowy, o smerności 55-75 ⁰SR, zużywano przede wszystkim w produkcji papieru gazetowego i papieru do drukowania książek telefonicznych oraz podobnych im publikacji z zestawieniem informacji. Ścier taki nieco lepiej odwadnia się od ścieru cienkiego, a winien on zawierać możliwie dużo długich włókien. Jego udział w recepturze papieru gazetowego wynosił ok. 80%.

Ścier średni normalny, o smerności 55-65 ⁰SR, odwadniał się lepiej od ścieru cienkiego, ale zarazem był od niego słabszy, wykazując niższą samozewalność.

Zużywano go w produkcji grubszych papierów drzewnych, przeznaczonych do drukowania i do pisania, a także do kartonów. W recepturze tych wytworów papierowych ten rodzaj ścieru białego stanowił ok. 50-70%.

Powyższe zestawienie pokazuje pewne zróżnicowanie własności i zastosowań poszczególnych odmian ścieru białego, ale przede wszystkim dokumentuje ono fakt, iż ścier biały wykazuje znacznie wyższą smarność od smarności mas celulozowych lub szmacianych (długowłóknistych), zmielonych w holendrze, w dziale przygotowania masy do produkcji papieru. Smarność masy włóknistej, nazywana niekiedy jej stopniem zmielenia, decyduje następnie o przebiegu podstawowych etapów konsolidacji wstęgi papieru w maszyny papierniczej, czyli: formowania, prasowania i suszenia; a w ostatecznym efekcie wpływa ona na całokształt własności papieru. Tak wysoka smarność ścieru białego stanowiła jego zaletę, w tym sensie, że bez żadnej dodatkowej obróbki mielącej tworzył on jednorodną strukturę włóknistą na sicie maszyny papierniczej.

Jednakże frakcja włóknista ścieru białego wykazuje niewielką smarność rzędu kilkunastu do dwudziestu kilku $^{\circ}\text{SR}$, a tak wysoka smarność ścieru białego jako całości wynika z obecności w nim frakcji drobnej, powstałej w procesie ścierania, w postaci *śluzu* oraz *mączki*. Śluz to drobne elementy fibrylarne, silnie napęczniałe, więc znacznie obniżające szybkość odwadniania ścieru białego, ale podwyższające statyczne właściwości wytrzymałościowe ścieru. Natomiast mączka to niewielkie, bezpostaciowe cząstki, stanowiące szczątki włókien. Obecność mączki obniża wszystkie właściwości wytrzymałościowe ścieru białego, a przy tym pogarsza jego odwadnialność, chociaż nie tak znacznie jak obecność śluzu.

W świetle powyższych uwag staje się zrozumiałe, że im większy był udział ścieru białego w składzie włóknistym papieru tym bardziej nasilały się trudności z w miarę szybkim odwodnieniem nowo formującej się struktury włóknistej na sicie maszyny papierniczej. A bez należytego odwodnienia na sicie nasilały się trudności z odprasowaniem wstęgi w części prasowej maszyny papierniczej, gdzie częściej dochodziło do zrywów wstęgi. Słabe związanie nowo uformowanej struktury włóknistej, w przypadku znacznego udziału ścieru, jak również brak jej należytego odwodnienia – mogły prowadzić do zrywów takiej wstęgi bezpośrednio przed jej wprowadzeniem do części prasowej.

Należy przy tym pamiętać, że, w celu ograniczenia strat masy papierniczej, wodę spod sita maszyny papierniczej zaczęto stosować do rozcieńczania masy papierniczej przed jej wprowadzeniem na sito. W wyniku tego, we wlewie maszyny papierniczej zaczęło przybywać frakcji drobnej, aż do ustalenia się stanu równowagi danego układu. Pogłębiało to trudności z odwadnianiem masy papierniczej z dużym udziałem ścieru białego.

Jedynym dostępnym środkiem pomocniczym był (przez długi czas) siarczan glinowy, którego dodatek stosowano również w produkcji papierów niezaklejanych klejem kalafoniowym, wykorzystując zdolność siarczanu glinowego do zatrzymywania (*retencji*) frakcji drobnej w formowanej na sicie wstędze. To retencyjne działanie siarczanu glinowego przyspieszało przebieg odwadniania na sicie, prowadząc następnie do prawidłowego przebiegu prasowania wstęgi. Większy dodatek siarczanu glinowego likwidował ponadto problemy z pianą oraz inne tzw. trudności żywiczne, wynikające z dużego udziału ścieru białego w masie papierniczej.

Powyższe uwagi wyjaśniają to, dlaczego papiery drzewne są bardziej zakwaszone, a należy pamiętać, że w trakcie przechowywania tych silnie zakwaszonych papierów dochodziło do szybkiej destrukcji tych składników drewna, które łatwo ulegają degradacji w środowisku kwaśnym, takich jak hemicelulozy, z powstaniem produktów degradacji o odczynie kwaśnym. Z kolei lignina, licznie obecna w ścierze białym, wychwytywała z powietrza kwaśne gazy, wykazujące silne powinowactwo do tej hydrofobowej substancji. W ostatecznym rezultacie papiery drzewne, zwłaszcza te o dużym udziale ścieru białego, po długim okresie ich przechowywania, charakteryzują się tak znacznym zakwaszeniem, wyraźnie wyższym od papierów bezdrzewnych – co jednoznacznie wykazały badania pracowników BN.

Równocześnie papiery drzewne utrzymują więcej wilgoci (w stanie równowagi z powietrzem) niżli papiery bezdrzewne, co wynika z większej chłonności wilgoci przez ścier biały, w porównaniu z innymi masami włóknistymi, stosowanymi w papiernictwie. Tę cechę ścieru białego wyżej już wzmiankowano; patrz **rysunek 1**. Zatem te silnie zakwaszone papiery drzewne zawierają więcej wilgoci (niż papiery bezdrzewne), która to wilgoć dodatkowo przyspiesza przebieg degradacji w środowisku kwaśnym papieru drzewnego, w porównaniu z papierem bezdrzewnym. Należy pamiętać, iż odczyn zawiesiny ścieru białego jest bliski obojętnemu. Niewielkie ilości lotnych kwasów tłuszczowych, które mogą powstawać w trakcie procesu ścierania kłoców drewna, bardziej zauważalne w przypadku ścierania kłoców drewna liściastego, szybko ulatniają się z gorącej zawiesiny, wypływającej spod kamienia ścieraka.

Podkreślić trzeba inne istotne cechy ścieru białego, a przede wszystkim mniejszą wytrzymałość jego włókien. W papiernictwie testem przyjętym dla oceny wytrzymałości samych włókien, jest oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie pasków wyciętych z laboratoryjnego arkusika papieru, uformowanego z danej masy włóknistej; dokonywane w specjalnym aparacie, skonstruowanym do oznaczania tej właściwości przy tzw. wpięciu zerowym. W takich próbach wytrzymałość włókna ścieru białego stanowi ok. połowę wytrzymałości włókna masy celulozowej siarczynowej, otrzymanej z tego

samego drewna świerkowego. Takie próby są miarodajne, gdyż ukazują wyłącznie wpływ metody otrzymywania masy włóknistej, a właściwie wpływ zawartości ligniny, na wytrzymałość włókna roślinnego. Jednakże zachowanie we włóknach ścieru białego całej ligniny (obecnej w drewnie) manifestuje się nie tylko w znacznie niższej wytrzymałości jego włókna. Powoduje ono, iż te silnie zdrewniałe włókna ścieru białego wykazują mniejszą zdolność do wiązania się, nie tylko między sobą, ale również ich wiązanie się z włóknami mas celulozowych jest ograniczone. Podsumowując, włókna ścieru białego wykazują mniejszą zdolność do tworzenia wiązań w papierze, a ponadto są one wyraźnie słabsze od włókien masy celulozowej. Zatem niewielka jest wytrzymałość tych obu elementów – włókien i wiązań - decydujących o wytrzymałości całej struktury papieru, w przypadku dużego w niej udziału ścieru białego.

Ta ograniczona zdolność do wiązania, miała też pozytywny skutek, w postaci wyraźnej poprawy nieprzezroczystości papieru, na skutek wprowadzenia ścieru białego do receptury danego papieru. W maszynowej produkcji papieru białego jego nieprzezroczystość można było poprawić dodatkiem białych pigmentów (wypełniaczy), wprowadzanych do masy papierniczej, przed formowaniem. Jednakże cząstki wypełniaczy nie wykazują żadnej zdolności do wiązania, a włókna ścieru białego wykazują pewną zdolność do wiązania się. Zatem, wprowadzając dodatek ścieru można było wyraźnie skorygować nieprzezroczystość papieru, uzyskując ostatecznie strukturę papieru w miarę pulchną, czyli dobrze się zadrukowującą i zachowującą stateczność wymiarową, przy zmianach wilgotności powietrza. Te wartościowe cechy były jeszcze silniej zaznaczone w przypadku papierów o dużej zawartości ścieru białego, ale wówczas towarzyszyła im niewielka już wytrzymałość takiego papieru drzewnego.

Wyniki zebrane przez W. Sobuckiego i jego współpracowników ukazały znaczny stopień degradacji dawnych papierów drzewnych produkcji maszynowej oraz ich wyraźniejsze zakwaszenie (w porównaniu z papierami bezdrzewnymi), a powyższa dyskusja wzbogaca interpretację tych wyników o dodatkowe elementy. Jak z niej wynika, w przypadku tych białych papierów drzewnych, zawierających znaczny udział ścieru białego, doszło do złączenia się razem niemal wszystkich elementów sprzyjających degradacji papieru w czasie jego długotrwałego przechowywania, w trakcie którego dochodziło (w mniejszym lub większym stopniu) do użytkowania tych papierów białych z wprowadzoną nań informacją, w postaci druku, pisma, lub obu łącznie. Białe papiery drzewne, o dużym udziale ścieru białego, charakteryzowały się (już w momencie ich wyprodukowania) niewielką wytrzymałością, co sprzyjało uszkodzeniom druków lub rękopisów na tych papierach, w trakcie ich użytkowania w bibliotekach i w archiwach. Ze względów technologicznych, te

białe papiery drzewne produkowano z większym dodatkiem siarczanu glinu, a więc już w chwili wyprodukowania były one bardziej kwaśne od papierów bezdrzewnych. Ponadto, dzięki powinowactwu kwaśnych gazów do ligniny, obficie obecnej w ścierze białym, w trakcie przechowywania tych papierów dochodziło do pochłaniania przez te papiery kwaśnych gazów z otaczającego powietrza, w stopniu wyraźnie większym niż przez papiery bezdrzewne. Dodatkowo zwiększało to stopień zakwaszenia tych papierów drzewnych, o dużym udziale ścieru białego. Tak znaczny stopień zakwaszenia tych papierów drzewnych powodował szybszą degradację w środowisku kwaśnym, czemu dodatkowo sprzyjała obecna w papierze wilgoć, utrzymywana w większym stopniu przez te papiery drzewne, w porównaniu z bezdrzewnymi. Wszystkie te czynniki razem wzięte prowadziły do szczególnie szybkiej degradacji papieru drzewnego, o znacznym udziale ścieru białego, radykalnie osłabiając włókna ścieru białego, w swej naturze niezbyt mocne, a przyspieszając również degradację i słabnięcie towarzyszących im włókien mas celulozowych – co ostatecznie musi prowadzić do szybkiej destrukcji struktury papieru i załamania się jego wytrzymałości.

Struktura papieru ma charakter usieciowanej struktury włóknistej, zbudowanej z licznych warstewek, a więc odmiennej od struktury pilśni (filcu), do której tradycyjnie, a niesłusznie, bywa porównywana. Warstewkowy charakter struktury papieru ujawnia się w stosunkowej łatwości jego rozwarstwiania, cechy praktycznie wykorzystywanej przez konserwatorów papieru. Wytrzymałość struktury papieru jest wypadkową wytrzymałości samych włókien, tworzących tę strukturę, jak również wytrzymałości wiązań między tymi włóknami. W miarę postępu degradacji włókna, zwłaszcza degradacji zlokalizowanej, postępuje słabnięcie włókna. Już we wczesnych etapach degradacji papieru jest to postrzegane w zauważalnym obniżaniu się wytrzymałości dynamicznej papieru, ocenianej jako wytrzymałość na zginanie oraz opór przedarcia, jakkolwiek wytrzymałość statyczna (samozerwalność) może nie ulegać wyraźnym zmianom, a nawet nieznacznie wzrastać. W dalszych etapach degradacji papieru również jego samozerwalność wyraźnie się obniża, a zaawansowane stadium destrukcji papieru, postrzega się nawet w obserwacji pod mikroskopem preparatu sporządzonego z włókien znacznie zdegradowanego papieru. Obserwuje się wówczas włókna jakby połamane i pogruchotane, co stanowi przykry widok dla każdego, kto jest zaznajomiony z mikroskopią włókien roślinnych.

Na marginesie tu dodam, gwoli wyjaśnienia, że podane wyżej zakresy smarności ścieru białego, a także mas celulozowych przygotowanych do wyrobu papierów drukowych i do pisania, przyprawiłyby o ból głowy papiernika produkującego obecnie tego rodzaju papiery w wielkiej skali produkcyjnej, na szybkobieżnych maszynach papierniczych. Nie byłby on w stanie należycie odwołać masy

papierniczej zawierającej masy włókniste o tak wysokiej smarności, w części sitowej szybkobieżnej maszyny. Pomimo tego, iż zdolność odprowadzania wody z nowo formującej się wstęgi papieru jest w obecnych maszynach nieporównywalnie większa niżli w dawnych, wolnobieżnych maszynach papierniczych. I nie pomogłyby mu w tym różnorakie i niezwykle skuteczne środki pomocnicze, obecnie stosowane. Bowiem dzisiejsze technologie wyrobu papieru maszynowego są już nieporównywalne z dawnymi, podobnie jak nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne maszyn papierniczych (niezwykle kosztownych) i towarzyszących im urządzeń; z czego wynika ogromna wydajność obecnej produkcji papieru i tektury, w tym papierów białych do przekazu informacji. W swej publikacji z 1887 r. Jurkiewicz i Weinberg cytują dane, z których wynika, iż ówczesna produkcja papieru w Europie wynosiła ok. 1.718.000 ton. Autorzy ci byli tak zafascynowani ówczesnym rozwojem maszynowej produkcji papieru, że wręcz wątpili w to by było możliwe jej dalsze usprawnianie. Tymczasem obecnie w Polsce wytwarza się więcej papieru i tektury, niż w całej ówczesnej Europie, chociaż nasz kraj nie należy do liderów w tej dziedzinie. Zmieniły się też uwarunkowania tej produkcji, wynikające z coraz to bardziej restrykcyjnych ustaleń w zakresie ochrony środowiska. Wkrótce nawet niewielki zakład, wytwarzający w Polsce masę włóknistą, papier lub tekturę - nie będzie mógł prowadzić tej produkcji bez uzyskania certyfikatu poświadczającego, iż jest on w stanie spełnić kryteria zintegrowanego zapobiegania i ograniczenia zanieczyszczeń (*Integrated Pollution Prevention and Control - IPPC*). Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik (*Best Available Techniques - BAT*) w przemyśle celulozowo-papierniczym (bez mała 500 stron formatu A4, z małym stopniem pisma), został wydany w grudniu 2001 w Brukseli. Wynikające zeń ustalenia muszą być respektowane przez przemysł celulozowo-papierniczy krajów Unii Europejskiej.

Wracając do ograniczonej trwałości papierów drzewnych, w świetle powyższych uwag rodzi się pytanie o sens ratowania substancji papierowej tych tak bardzo zakwaszonych zdegradowanych papierów drzewnych, niosących przekaz informacji. Gwoli ścisłości należy dodać, że $\text{pH}=3,5$ jest charakterystyczne dla soku z kiszzonej kapusty, którą jadamy z pożytkiem dla zdrowia. Oscylujący wokół wartości $\text{pH}=4,5$ odczyn papierów kwaśnych jest więc dziesięciokrotnie mniej kwaśny. Ale w czasie długotrwałego przechowywania zbiorów już taka kwasowość papieru maszynowego prowadzi do jego zaawansowanej degradacji. A papiery ze znacznym udziałem ścieru białego, o niewielkiej wytrzymałości już w momencie ich wyprodukowania, w zbiorach krajowych często są jeszcze bardziej zakwaszone, co wykazały badania wykonane przez pracowników BN.

Więc może raczej należałoby się skupić na zachowaniu samej informacji, jeśli jest ona potrzebna, na drodze konwersji. Osobiście wątpię w to czy w ogóle jest możliwe trwałe uratowanie substancji papierowej wielu tych tak silnie

zdegradowanych papierów drzewnych, z zastosowaniem technik masowego ratowania zbiorów na podłożu papierowym. Dla rozstrzygnięcia tego dylematu, celem jest najpierw przedstawienie zwięzłej dyskusji metod stosowanych do masowego odkwaszania zbiorów papierowych oraz tych metod, w których odkwaszaniu papieru towarzyszy jego wzmacnianie.

Metody odkwaszania papieru w skali masowej,
z uwzględnieniem metod
łączyjących odkwaszanie papieru z jego wzmacnianiem

Poniżej zwięźle przedyskutowano metody ratowania zbiorów papierowych w skali masowej, to znaczy z zastosowaniem wyspecjalizowanych metod i opracowanych dla nich urządzeń, które umożliwiają prowadzenie tych procesów w sposób powtarzalny i na dużą skalę. Wyróżnia to te metody od działań konserwatorów papieru, podejmujących się ratowania poszczególnych obiektów na podłożu papierowym, a stosujących różnorakie zabiegi konserwatorskie, dostosowane do rodzaju oraz stopnia uszkodzeń zaistniałych w danym obiekcie i jego oprawie.

W metodzie o charakterze masowym te działania są ujednoczone dla całego zestawu obiektów, poddawanych obróbce. Zależnie od metody może ona być prowadzona dla kart papieru, bloków książek lub książek wraz z oprawą. Metody stosowane w skali masowej omówiono, szeregując je w zależności od medium, w jakim się je prowadzi.

Metody prowadzone fazie gazowej

Cechą charakterystyczną tych metod jest brak usuwania produktów degradacji papieru, a służą one jedynie do odkwaszenia papieru i pozostawienia w nim rezerwy zasadowej.

1. DAE (Dry Ammonia-Ethyleneoxide)

Ta gazowa metoda odkwaszania papieru została opracowana w Japonii, gdzie znalazła już praktyczne zastosowanie. Proces odkwaszania prowadzi się w komorze próżniowej, w której umieszcza się książki, a po usunięciu powietrza, wprowadza się do komory gazowy amoniak, neutralizujący substancje kwaśne, obecne w papierze. Po usunięciu nadmiaru amoniaku, do komory wprowadza się tlenek etylenu, który tworzy etanoloaminy, w reakcji z amoniakiem, zatrzymanym w papierze. Warunki procesu mają sprzyjać tworzeniu głównie trietanolaminy, najmniej lotnej z powstających amin, a charakteryzującej się znacznym powinowactwem do włókien celulozowych. Zdaniem autorów tej metody, trietanolamina ma szansę pozostać na dłużej w papierze, tworząc w nim rezerwę zasadową. Podkreślają oni taniść tej metody, a także jej działanie dezynfekcyjne i dezynsekcyjne. Jąką jej wadę wzmiankuje się niewielkie zażółcenie papieru oraz zapach amoniaku, towarzyszący tej metodzie.

Interesujące wyniki dały krajowe badania porównawcze, wykonane w BN, w ramach programu WPR ***Kwaśny Papier*** [W. Sobucki, D. Jarmińska, D. Rams,

DAE – japońska metoda odkwaszania książek w fazie gazowej, Notes Konserwatorski nr 8]. Materiał badawczy stanowiły dwie książki, przedzielone na pół (równolegle do górnego i dolnego brzegu). Jedna część książki została odkwaszona metodą DAE, a druga pozostała niezmieniona i stanowiła próbę porównawczą. Obie poddano tym samym testom starzeniowym. Starzenie naturalne prowadzono w warunkach pokojowych, przez 6 miesięcy, przy czym przez 3 miesiące papiery były przechowywane w opakowaniu (bez dostępu światła), a przez następne 3 miesiące papiery te podlegały działaniu światła naturalnego i sztucznego, w warunkach pokojowych. Przyspieszone starzenie prowadzono przez 24 dni w komorze klimatycznej, w powietrzu o parametrach: temp.=80 °C, RH=65%. Dodatkowo próbki papieru naświetlano lampą ksenonową przez 10 dni, w powietrzu o RH=65%. We wszystkich badanych papierach oznaczano pH wyciągu wodnego papieru (metodą stykową), a także ich własności optyczne: jasność i żółtość.

Jakkolwiek nie oznaczano wytrzymałości tych papierów, to uzyskane rezultaty tych badań porównawczych dały w miarę jednoznaczny obraz skutków zastosowania tej metody odkwaszania. W badanych papierach, niezbyt kwaśnych (pH 5,8 oraz 5,1), metoda DAE prowadziła do wyraźnego wzrostu pH (odpowiednio, do 8,0 oraz 8,1), czemu towarzyszyło zauważalne pogorszenie obu badanych własności optycznych. Ta poprawa odczynu nie miała jednak charakteru trwałego, co ujawniły obie próby przyspieszonego starzenia, prowadzone w komorze klimatycznej oraz na drodze naświetlenia lampą ksenonową. W próbach naturalnego starzenia, stosunkowo krótkotrwałych, ta tendencja do obniżania się pH papierów odkwaszonych metodą DAE ledwo się zarysowała.

W konkluzji można twierdzić, iż należałoby odrzucić metodę DAE jako ewentualną metodę masowego odkwaszania zbiorów krajowych, które są przecież silnie zakwaszone i wymagają trwałego wprowadzenia rezerwy zasadowej.

2. *Libertec*

Jest to zupełnie odmienna metoda odkwaszania w fazie gazowej, w której powietrze stanowi medium niosące drobiny substancji odkwaszającej, w postaci tlenku magnezu i węglanu wapnia. Książki umieszcza się w specjalnym statywie, z szeroko rozłożonymi okładkami, a pomiędzy kartki wdmuchuje się powietrze z subtelnymi drobinami tych pigmentów. Wnikają one w pory między włóknami, a po części zostają na powierzchni papieru, zwłaszcza w przypadku papierów o zamkniętej strukturze powierzchni, silnie wygładzonych. W kolejnym etapie, odkwaszone karty książki opływa wilgotne powietrze, z którego wilgoć przekształca tlenek magnezu w wodorotlenek. Ostatnie

przedmuchiwanie książki służy usunięciu nadmiaru drobin tych zasadowych cząstek przez strumień powietrza. Zbyt duże ciśnienie w tym końcowym etapie czyszczenia sprężonym powietrzem może prowadzić do uszkodzeń kart książki, zwłaszcza w przypadku bardzo osłabionego papieru.

Związki magnezu oraz węglan wapnia zobojętniają kwasowość papieru, a ponadto wodorotlenek magnezu, w reakcji z atmosferycznym dwutlenkiem węgla, przekształca się w węglan magnezu. Widoczny na powierzchni kart, tak odkwaszonej książki, biały nalot tych drobin powoli zanika w trakcie przechowywania, bowiem stopniowo postępuje migracja tych substancji odkwaszających do wnętrza papieru, czemu sprzyja wilgotność papieru. Metoda ta nie wywiera jakiegokolwiek wpływu na okładki książek, co ma miejsce w niektórych innych metodach. Kłopotliwe może być zapylenie pomieszczeń, w których prowadzi się odkwaszanie tą metodą, ale być może nowe rozwiązania techniczne pozwolą na skuteczne opanowanie tego zjawiska.

Metoda *Libertec* jest metodą prostą i stosunkowo tanią, a umożliwiającą wprowadzenie do kart książki znacznych ilości substancji zasadowych, które stopniowo neutralizują kwaśne substancje obecne w papierze, pozostawiając w nim dostatecznie dużą rezerwę zasadową. Uważam, iż winno się uwzględnić stosowanie metody *Libertec* do ratowania zbiorów krajowych.

Metody prowadzone w fazie ciekłej, z zastosowaniem substancji organicznych

W tych metodach dochodzi już do ograniczonego wymycia produktów degradacji papieru przez fazę ciekłą, w jakiej prowadzi się proces odkwaszania.

1. Wei T'o

Jako fazę ciekłą stosuje się w tej metodzie 1,1,1,2-tetrafluoroetan, co wymaga warunków ciśnieniowych, gdyż związek ten w warunkach normalnych jest gazem. Do odkwaszania służą organiczne związki magnezu, w postaci metoksymetylowęgla lub izopropoksypropylowęgla, rozpuszczone (odpowiednio) w metanolu lub propanolu. Te związki rozkładają się pod wpływem wody, dlatego najpierw wprowadzone do autoklawu książki poddaje się długotrwałemu suszeniu, w temperaturze ok. 60-66 °C, w warunkach obniżonego ciśnienia, w celu zredukowania wilgotności papieru do ok. 0,5%. Dzięki tak radykalnemu usunięciu wody z papieru, reakcja rozkładu tych organicznych związków magnezu nie następuje już z chwilą ich zetknięcia się z powierzchnią papieru, lecz dopiero po ich wnikięciu w strukturę papieru, a w reakcję wchodzi resztkowa wilgoć, silnie związana we włóknach. Sprzyja temu prowadzenie procesu odkwaszania, w warunkach podwyższonego ciśnienia. Po

nim następuje suszenie, a proces zamyka kondycjonowanie, służące usuwaniu zapachu alkoholu oraz przywróceniu normalnej wilgotności papieru.

W samym procesie odkwaszania te organiczne związki magnezu reagują z resztkami wody pozostałymi w papierze, tworząc takie związki magnezu jak wodorotlenek oraz węglan. Te neutralizują kwasowość papieru, a pozostałość tych związków tworzy w papierze rezerwę zasadową, przy czym wodorotlenek magnezu stopniowo przekształca się w węglan, w wyniku reakcji z atmosferycznym dwutlenkiem węgla. Jednakże produktami ubocznymi reakcji tych organicznych związków magnezu z wodą, są odpowiednie alkohole: metanol lub izopropanol, zależnie od tego, który typ organicznego związku magnezu się stosuje. Zatem dodatkowo zwiększa się udział tych alkoholi, wprowadzonych już na początku do roztworu odkwaszającego, jako rozpuszczalniki wybranej formy organicznego związku magnezu.

Wzmiankuje się słabe strony metody *Wei T'o*, wynikające właśnie z oddziaływania tych alkoholi. Niektóre spoiwa obecne w oprawach lub w atramentach ulegają rozpuszczeniu przez te alkohole, zwłaszcza pod wpływem metanolu – co może prowadzić do przebarwień. Okładki z powłoką z tworzyw sztucznych również mogą ulegać uszkodzeniu. Już sam etap długotrwałego suszenia wstępnego, poprzedzającego etap odkwaszania, prowadzi do deformacji opraw z udziałem tworzyw sztucznych, a także opraw ze skóry. Spotykane w literaturze dane odnośnie do rezerwy zasadowej są rozbieżne, od znacznych (rzędu 1,8-2,5%, w przeliczeniu na węglan wapnia) do ograniczonych (rzędu 0,7-0,8%, w przeliczeniu na węglan wapnia).

Najprawdopodobniej metoda ta ma ograniczone możliwości w zakresie pełnego odkwaszenia papieru silnie zakwaszonego i dodatkowo wytworzenia w nim odpowiedniej rezerwy zasadowej, rzędu 2%, w przeliczeniu na węglan wapnia. W moim rozumieniu metody *Wei T'o* nie należy rozpatrywać jako przydatnej do ratowania silnie zakwaszonych zbiorów krajowych.

2. Battelle

Metoda *Battelle* wywodzi się z metody *Wei T'o*. Istotna różnica polega na stosowaniu innego rozpuszczalnika, którym w metodzie *Battelle* jest heksametylodisiloksan (HDMO), będący cieczą w warunkach normalnych. To oraz jego palność odróżniają go od rozpuszczalnika stosowanego w metodzie *Wei T'o*. Inny jest również czynnik odkwaszający, bowiem inny organiczny związek magnezu zastosowano w metodzie *Battelle*, a mianowicie etanolan magnezu. Jego stosowanie wymaga wprowadzenia dodatkowo etanolanu tytanu, bowiem razem te związki metalo-organiczne tworzą kompleks rozpuszczalny w HDMO. Etanolany te rozkładają się pod wpływem wody, podobnie jak

organiczne związki magnezu stosowane w metodzie *Wei T'o*. Zatem również i w metodzie *Battelle* konieczny jest etap wstępnego podsuszenia papieru, a dopiero po nim następuje wprowadzenie HDMO z rozpuszczonymi w nim etanolanami magnezu i tytanu, które reagują z resztkami wilgoci, silnie związanej przez włókna celulozowe.

Czynnikiem odkwaszającym jest jedynie etanolan magnezu, którego cząsteczka reaguje z dwoma cząsteczkami wody, tworząc cząsteczkę wodorotlenku magnezu oraz dwie cząsteczki etanolu, czyli alkoholu etylowego. I właśnie wodorotlenek magnezowy jest tym czynnikiem, który odkwasza papier i pozostaje w nim jako rezerwa zasadowa, stopniowo przekształcając się w węglan magnezu, w wyniku reakcji z atmosferycznym dwutlenkiem węgla. Wbrew spotykanym w literaturze krajowej stwierdzeniom, etanolan tytanu nie wykazuje działania odkwaszającego, a jego dodatek wprowadza się jedynie celem zapewnienia rozpuszczalności (w HDMO) właściwego czynnika odkwaszającego, jakim jest etanolan magnezu. Etanolan tytanu w reakcji z czterema cząsteczkami wody przekształca się w dwutlenek tytanu, czemu towarzyszy powstanie aż czterech cząsteczek alkoholu etylowego. Dwutlenek tytanu nie ma zdolności odkwaszania, będąc pigmentem całkowicie inertnym; rozpuszcza go jedynie stężony kwas siarkowy (i to powoli). Powstanie cząstek dwutlenku tytanu w odkwaszonym papierze może nieco poprawić jego własności optyczne, z uwagi na niezwykle wysoki współczynnik załamania światła wykazywany przez ten pigment, ale niemożliwa jest jakakolwiek poprawa (przez cząstki tego pigmentu) wytrzymałości papieru lub włókien.

Jakkolwiek w metodzie *Battelle* nie stosuje się dodatku alkoholi (w odróżnieniu od metody *Wei T'o*), to omówione wyżej reakcje etanolanów z resztkami wilgoci prowadzą do powstania alkoholu etylowego, w ilościach proporcjonalnych do ilości wprowadzonych etanolanów, przy czym etanolan tytanu produkuje dwa razy więcej etanolu niż rzeczywisty środek odkwaszający, którym jest etanolan magnezu. Zatem również w metodzie *Battelle*, po suszeniu książek, konieczne jest rekondycjonowanie książek tak odkwaszonych, trwające nawet do kilku tygodni, w celu ulotnienia się alkoholu etylowego i odzyskania przez papier jego naturalnej wilgotności. W metodzie *Battelle* opanowano pełną regenerację HDMO, który jest zwracany do procesu odkwaszania, czego nie udało się osiągnąć w metodzie *Wei T'o*. Działanie instalacji odkwaszającej papier książek metodą *Battelle* miałem okazję obserwować w 1994 r., w *Deutsche Bücherei* w Lipsku.

Słabe strony metody *Battelle* są podobne do tych, które wzmiankowano w metodzie *Wei T'o*. A więc deformacje i uszkodzenia powodowane w fazie wstępnego suszenia, do których dochodzi oddziaływanie etanolu. Nie nadają się do tej metody książki w oprawach z tworzyw sztucznych, w oprawach ze skóry,

jak również w oprawach pergaminowych. Wypaczeniom okładek może towarzyszyć pofalowanie bloku książki. Podobnych efektów ubocznych można się spodziewać również w metodzie *Booksaver*, stosującej fluorowany węglowodór, z niewielkim dodatkiem propanolu, a jako czynnik odkwaszający wykorzystującej etanolan magnezu; zatem jest to metoda zbliżona do metody *Battelle*.

W odkwaszaniu papieru tymi metodami barierę stanowi ograniczona rozpuszczalność czynnika odkwaszającego w zastosowanym rozpuszczalniku, stanowiącym medium tych metod odkwaszania. Ponadto wprowadzenie, możliwie dużych, ilości tego czynnika odkwaszającego powoduje generowanie jeszcze większych ilości alkoholu etylowego, prowadzącego do niekorzystnych efektów ubocznych, a co więcej, ten alkohol utrzymuje się w papierze książek. Fakt stosowania alkoholów zmusza do intensywnego wstępnego podsuszania książek, co również ma niekorzystne skutki uboczne. Mimo tych ograniczeń, metoda *Battelle* znalazła stosunkowo dużo praktycznych zastosowań, natomiast brakuje danych o metodzie *Booksaver*, bardzo do niej zbliżonej. W moim rozumieniu, obie te metody nie są przydatne do masowego odkwaszania zbiorów krajowych, charakteryzujących się tak znacznym stopniem zakwaszenia papieru.

3. *Bookkeeper*

W tej metodzie stosuje się perfluoroheptan jako ciecz nośną. Są w niej rozproszone cząstki mikrokrystalicznego tlenku magnezu, czemu sprzyja znaczna gęstość perfluoroheptanu, a trwałość tej dyspersji jest dodatkowo wspomagana przez wprowadzenie odpowiednio dobranego środka powierzchniowo czynnego, który ułatwia również wnikanie tej dyspersji do systemu porów w papierze. Użycie tlenku magnezu jako czynnika odkwaszającego papier, w miejsce związków metalo-organicznych, szybko ulegających rozkładowi pod wpływem wody, a stosowanych w poprzednio omówionych metodach (*Wei T'o*, *Battelle*, *Booksaver*) – w radykalny sposób uprościło technologię odkwaszania papieru w skali masowej, prowadzoną w fazie ciekłej, z zastosowaniem substancji organicznej.

Przede wszystkim, zbędna stała się operacja wstępnego podsuszania papieru, prowadzona w sposób długotrwały, w celu pozostawienia szczątkowej wilgoci w papierze; wilgotność papieru rzędu 0,5%. Wraz z eliminacją wstępnego podsuszania papieru zniknęły wady z tym związane, wyżej wzmiankowane. Ponadto wprowadzanie cieczy nośnej z czynnikiem odkwaszającym do papieru, którego nie poddano wstępnemu suszeniu, stwarza szansę nieco większego wymycia z papieru produktów jego degradacji.

Z kolei brak alkoholi wprowadzanych do cieczy nośnej lub generowanych podczas odkwaszania związkami metalo-organicznymi, sprawił, że w metodzie *Bookkeeper* nie istnieją te „problemy alkoholowe”, które prowadziły do wad w materiale odkwaszonym powyższymi metodami, a papiery odkwaszone metodą *Bookkeeper* nie wymagają długotrwałego kondycjonowania dla usunięcia z nich resztek alkoholu.

Po załadowaniu do reaktora książek lub dokumentów, odprowadza się powietrze, co ułatwia następnie szybką impregnację papieru zawiesiną tlenku magnezu w perfluoroheptanie. Dzięki temu sam proces odkwaszania trwa tylko ok. 20 minut, po czym odpompowuje się ciecz z reaktora. Papier suszy się w warunkach znacznie obniżonego ciśnienia, przez ok. 90 minut. Odparowana ciecz, po kondensacji, jest regenerowana i ponownie wykorzystywana.

Tlenek magnezu neutralizuje kwasowość papieru, zaś jego pozostałość pozostaje w papierze jako rezerwa zasadowa, przekształcając się w wodorotlenek magnezu, a następnie w węglan magnezu, w wyniku reakcji z atmosferycznym dwutlenkiem węgla. W ostatecznie ulepszonej wersji metoda *Bookkeeper* pozwala na skuteczne odkwaszenie papieru i wprowadzenie do niego równomiernie rozprowadzonej rezerwy zasadowej, w ilości przekraczającej 1,5%, w przeliczeniu na węglan wapnia. Materiały kierowane z bibliotek i archiwów do odkwaszania metodą *Bookkeeper* nie wymagają selekcji odnośnie do materiałów oprawy, klejów, farb lub tuszy. Wymagane jest jednak w miarę dobre połączenie bloku książki z oprawą. Natomiast papiery powlekane, zwłaszcza z grubą warstwą powłoki, z trudem odkwaszają się w tej metodzie, gdyż powłoka stanowi barierę skutecznie utrudniającą wnikanie dyspersji tlenku magnezu.

Generalnie rzecz ujmując, jest to metoda skuteczna i uniwersalna, umożliwiająca odkwaszenie papierów o zróżnicowanym stopniu zakwaszenia, zarówno archiwaliów jak i druków zwartych, w różnorodnej oprawie. Doprowadziło to do zastosowań tej metody na dużą skalę. W moim rozumieniu metoda *Bookkeeper* winna być zastosowana do ratowania w skali masowej krajowych zbiorów bibliotecznych i archiwalnych.

Metody prowadzone w fazie ciekłej, z zastosowaniem wody

W tych metodach możliwe jest znaczne odmycie produktów degradacji papieru przez roztwór wodny, w którym prowadzi się proces odkwaszania.

1. Metoda wiedeńska

W 1992 r. miałem okazję obserwować stosowanie tej metody w praktyce, w *Österreichische Nationalbibliothek* w Wiedniu, gdzie została ona opracowana, z czego wynikała nazwa tej metody. Jest to pierwsza metoda masowego odkwaszania, w której z powodzeniem zastosowano wodę jako nośnik substancji odkwaszającej papier, a co więcej, rozpuszczono w niej substancję polimerową służącą wzmocnieniu odkwaszanego papieru. W Wiedniu została opracowana i zastosowana do ratowania roczników gazet. Z racji znacznego udziału ścieru białego w papierze tych gazet, a tym samym niewielkiej wytrzymałości tego papieru, dodatkowo obniżonej przez postęp degradacji w środowisku kwaśnym – uznano, iż samo odkwaszenie tego papieru nie jest celowe i wymaga on wzmocnienia już w procesie odkwaszania.

Przebieg procesu jest następujący. W celu zapewnienie należytego wnikanía do papieru wodnego roztworu odkwaszająco-wzmacniającego, oddziela się oprawę, a blok książki rozdziela na mniejsze, w przypadku grubości bloku powyżej 4 cm. Bloki książek wprowadza się do autoklawu, gdzie są odpowietrzane w warunkach obniżonego ciśnienia. Następnie wprowadza się do autoklawu wodny roztwór metylocelulozy, z dodatkiem wodorotlenku wapniowego, który to roztwór szybko wnika w strukturę papieru gazetowego. Po pewnym czasie odciąga się nadmiar tego roztworu, a zaimpregnowane książki szybko zamraża się do temperatury ok. minus 28⁰ C, po czym radykalnie obniża się ciśnienie wewnątrz autoklawu. Zamrożona woda sublimuje do postaci pary wodnej, z pominięciem stanu ciekłego wody, zatem mamy tu do czynienia z procesem liofilizacji, dzięki któremu woda zostaje usunięta z zamrożonych bloków książek. Zatem, w tej technice metyloceluloza wprowadzona do papieru skutecznie go wzmacnia, ale nie dochodzi do sklejanía się kart. Oprawa bloków książek, z użyciem pierwotnych opraw, kończy ten proces.

Mamy tu do czynienia ze skutecznym umocnieniem osłabionej struktury papieru, czemu towarzyszy efektywne jego odkwaszenie. Wodorotlenek wapnia, który jest stosunkowo silną zasadą, przy tym tanią, szybko zobojeźnia intensywną kwasowość papieru gazetowego. Pozostały wodorotlenek wapnia tworzy w papierze rezerwę zasadową, stopniowo przekształcającą się w węglan wapnia, w wyniku reakcji z atmosferycznym dwutlenkiem węgla.

Tak jak obserwowałem, to proces ten przebiegał sprawnie, z tym, że jego najpowolniejszym etapem był właśnie proces liofilizacji. Po odkwaszeniu i wzmocnieniu papieru w tym procesie, bez trudu można było przeglądać pojedyncze karty bloku książki. Nie stwierdziłem jakiegokolwiek tendencji do tzw. sklejanía w blok. Ale muszę podkreślić, iż bloki gazet, które tam ratowano, były dobrze zachowane, jakkolwiek ich papier drzewny, a więc o przeważającym udziale ścieru białego, był silnie zakwaszony; jego wyciąg wodny charakteryzował się średnimi wartościami pH w zakresie 4,2-4,5.

Z danych publikowanych w austriackiej prasie fachowej, wynikało, że później zainteresowała się tą metodą firma *Henkel*, próbując rozszerzyć jej stosowanie poza zakres bloków książek, stanowiących roczniki gazet. Wprowadzono stosowanie boraksu oraz specjalnie dobranych środków powierzchniowo czynnych. Następnie zainteresowała się tą metodą firma *Neschen*, podejmując próbę skonstruowania zmodyfikowanej aparatury do takiego prowadzenie tego procesu, by radykalnie skrócić czas jego trwania, zwłaszcza etapu liofilizacji. Różne względy, także o charakterze poza-technicznym, sprawiły, iż próba ta się nie powiodła. Ale jak wiem, działania w tej sprawie są przez firmę *Neschen* kontynuowane, więc należałoby śledzić efekty tych poczynań. W przypadku opanowania przez firmę *Neschen* skutecznej modyfikacji metody wiedeńskiej, w nowej wersji aparaturowej – należałoby ją uwzględnić jako metodę służącą ratowaniu zbiorów krajowych, które w sporej części wymagają właśnie odkwaszenia papieru wraz z jego wzmocnieniem.

2. Zmechanizowane szpaltowanie

Względna łatwość rozwarstwienia arkusza papieru w połowie jego grubości spowodowała działania konserwatorów zmierzające do opanowania takiego sposobu konserwacji papieru, który pozwalałby na wprowadzenie pomiędzy tak otrzymane warstwy arkusza papieru dodatkowej warstwy papieru trwałego. Papier trwały, sklejony z obiema warstwami rozwarstwowanego arkusza, nadaje całej tej strukturze wysoką wytrzymałość i zarazem wprowadza odpowiednią rezerwę zasadową. Opanowanie przez konserwatorów papieru tego szpaltowania w sposób rękodzielniczy, stanowiło punkt wyjścia do prac nad skonstruowaniem maszyny, w której w sposób powtarzalny i znacznie szybszy można by było dokonywać szpaltowania w sposób zmechanizowany. Wszelkie trudności w tym zakresie udało się pokonać firmie *Becker*. W 1994 r. miałem okazję zapoznać się z jej instalacją działającą w *Deutsche Bücherei* w Lipsku. Nie wdając się w szczegóły techniczne, produkty finalne mają postać laminatu, którego rdzeń stanowi cienki (ale wytrzymały) papier z włókien bawełnianych, zawierający ok. 5% węgla wapnia; zaś klej, trwale łączący go z obiema warstwami konserwowanego arkusza, ma również odczyn zasadowy, gdyż dominuje w nim sól sodowa karboksymetylocelulozy, a ponadto w roztworze tego kleju są zdyspergowane pigmenty węglanowe. Całość wygląda imponująco, ale i koszty tej metody odkwaszania wraz ze wzmocnieniem papieru są wysokie. Ostatecznych udoskonaleń tej metody dokonano w ZFB (*Zentrum für Bestandserhaltung*), które działa na przedmieściu Lipska.

W moim rozumieniu, w dalszej perspektywie czasowej, należy mieć na uwadze zastosowanie zmechanizowanego szpaltowania papieru do ratowania zbiorów krajowych, po to by dać bibliotekarzom i archiwistom skuteczne narzędzie do

zmechanizowanego ratowania tych cennych obiektów papierowych, w przypadku których inne techniki masowego ratowania zbiorów nie mogą prowadzić do osiągnięcia zadowalających rezultatów.

3. Metoda bückeburgska

Firma *Neschen*, której siedziba główna mieści się Bückeburgu, opracowała metodę odkwaszania papieru, z jego równoczesnym wzmocnieniem, dla potrzeb pobliskich archiwów Dolnej Saksonii. W tej metodzie poddaje się obróbce pojedyncze karty papieru, jako że jej głównym przeznaczeniem jest ratowanie archiwaliów w skali masowej. Miałem okazję zapoznać się (w 2000 r.) z działaniem takiej instalacji, do której ręcznie wprowadza się karty poszczególnych dokumentów. Najpierw przechodzą one przez wodną kąpiel, zawierającą fiksatywy, które zapobiegają rozplywaniu się tuszy, atramentów, zapisów naniesionych ołówkiem kopiowym, odcisków pieczęci, itp. Następnie karty są podsuszane w nieco podwyższonej temperaturze, po czym wprowadza się je do wodnego roztworu zawierającego substancję wiążącą (metyloceluloza) i czynnik odkwaszający, którym jest wodorowęglan magnezowy. Kolejne dosuszanie w nieco podwyższonej temperaturze oraz wygładzenie papieru kończą proces, a odnowiony dokument może bezzwłocznie wrócić do archiwum. Przypadki szczególnie trudne były oddzielnie, poza tą instalacją, poddawane konserwacji, z zastosowaniem powyższych kąpiei wodnych. Praktyka pokazała skuteczność tej metody ratowania archiwaliów w skali masowej. Kąpiele wodne usuwają z konserwowanego papieru znaczną część jego kwasowości oraz obecnych w nim produktów degradacji, wprowadzając do jego struktury rezerwę zasadową oraz substancję wzmacniającą.

W wyniku dalszych prac rozwojowych firma *Neschen* opracowała zwartą jednostkę umożliwiającą odkwaszanie i wzmacnianie kart papieru o dużym formacie (*Neschen C-900 mobile unit*). Mimo niewielkich wymiarów urządzenia C-900, dokonują się w nim wszystkie operacje wyżej wzmiankowane, a odkwaszony i wzmocniony papier należy dodatkowo wygładzić. Takie urządzenie C-900 już funkcjonuje w Polsce, na Wydziale Chemii UJ, gdzie w 2004 r. mogłem zapoznać się z jego działaniem, w zastosowaniu do obróbki kart powojennych prac doktorskich, w postaci maszynopisów na papierze o odczynie kwaśnym. Planuje się zakup kolejnej jednostki C-900 dla BN.

Urządzenie C-900 wcześniej stosowano na Wydziale Chemicznym UJ do odkwaszania powojennych gazet, ze zbiorów BJ. W opublikowanych wynikach badań krajowych [T. Łojewski, J. Gucwa: *Can newsprint paper benefit from the Neschen deacidification treatment*, WPP 2003] podkreślono, iż po takiej obróbce nie stwierdza się wzmocnienia papieru, w stosunku do próbki nie traktowanej, przyjmując za kryterium wyniki oznaczeń wytrzymałości papieru

przy wpięciu zerowym. Natomiast po starzeniu (42 dni, w powietrzu o temp.=90⁰ C i RH=50%), papiery gazetowe, poddane uprzednio obróbce w aparacie C-900, dość szybko obniżały pH wyciągu wodnego. Papiery, które przed obróbką były wyraźnie zakwaszone, pH wyciągu wodnego ok. pH=4, po obróbce w C-900 wykazywały pH powyżej 8 lub ok. 9. Ale po starzeniu w powyższych warunkach, pH ich wyciągu wodnego obniżało się do poziomu pH pomiędzy wartościami 5-6. Obojętny charakter wykazywały (po takiej próbie starzenia) tylko te papiery gazetowe obrabiane w C-900, które przed tą obróbką miały odczyn słabo kwaśny, pH w zakresie 5-6; były to papiery z lat 1990. Natomiast powodowane przez to starzenie obniżanie się wytrzymałości papieru gazetowego przy wpięciu zerowym było wyhamowywane przez obróbkę w C-900 i to w stopniu podobnym do obserwowanego w próbkach tego papieru, które poddano odkwaszaniu w warunkach laboratoryjnych, stosując roztwór wodorotlenku wapnia lub wodorowęglanu magnezu.

Powyższe wyniki nie prezentują się zachęcająco, mając na uwadze przede wszystkim względną nietrwałość rezerwy zasadowej, widoczną zwłaszcza w przypadku obróbki w aparacie C-900 tych papierów gazetowych, które były bardziej zakwaszone, o wyjściowym pH ok. 4. Nie orientuję się na ile można by zwiększyć udział substancji odkwaszającej w kąpeli stosowanej w C-900. Z podanych wyżej wyników można sądzić, iż metoda ta nie zapewni należytego odkwaszenia tych starych papierów drzewnych, tak silnie zakwaszonych, których obecność w krajowych zbiorach bibliotecznych i archiwalnych ujawniły badania prowadzone w BN, wyżej wzmiankowane.

Natomiast zakwestionowanie (w cytowanych badaniach krajowych) wzmocnienia papieru po obróbce w urządzeniu C-900, jako stwierdzenie braku poprawy wytrzymałości papieru przy wpięciu zerowym, polega na nieporozumieniu. Wyniki oznaczeń wytrzymałości papieru na rozciąganie przy wpięciu zerowym odnoszą się do wytrzymałości samych włókien, a nie jest możliwe by do włókien ścieru bogatych w ligninę, a więc hydrofobowych w swej naturze, wniknęła hydrofilowa substancja wiążąca z kąpeli odkwaszająco-wzmacniającej, stosowanej w C-900, powodując zauważalne wzmocnienie tych włókien, co prowadziłoby do wzrostu wytrzymałości papieru gazetowego przy wpięciu zerowym. Niewątpliwie wyniki innych oznaczeń wytrzymałościowych papieru dałyby jednoznaczny obraz wzmocnienia (po obróbce w C-900) wytrzymałości całej struktury papieru gazetowego, w którego składzie włóknistym dominuje ścier biały.

Propozycja metod masowego ratowania zbiorów do zastosowania w kraju

Dobór metod masowego ratowania zbiorów winien być adekwatny do zróżnicowanego stanu zachowania zbiorów bibliotecznych w kraju, z uwzględnieniem różnorodności postaci, w jakiej one występują, a wybrany zestaw metod powinien stwarzać możliwości różnorodnych działań na rzecz ratowania tych zbiorów. Obok stanu zachowania papieru w zbiorach, decydujące dla wyboru kolejności (oraz metody) ratowania poszczególnych obiektów okażą się kryteria przyjęte przez bibliotekarzy i archiwistów odnośnie do wartości poszczególnych obiektów, to znaczy czy dany obiekt posiada wartość kulturową i artystyczną, czy też ma on jedynie wartość informacyjną. W tym ostatnim przypadku możliwa jest gradacja znaczenia wartości informacyjnej, występującej w poszczególnych obiektach papierowych.

Jednakże, patrząc jedynie z punktu widzenia własności papieru, można twierdzić, iż nie da się uratować wszystkich zbiorów krajowych, z zastosowaniem technik masowego odkwaszania czy odkwaszania połączonego ze wzmacnianiem papieru. Na przeszkodzie stoją nie tylko bariery finansowe, ale także ograniczenia techniczne. W przypadku starych papierów drzewnych silnie zakwaszonych i znacznie zdegradowanych skutki ich ratowania w skali masowej mogą okazać się niewielkie, bez wpływu na wyraźne przedłużenie ich zachowania, pomimo poniesienia znacznych kosztów tych prób ich ratowania technikami stosowanymi w skali masowej. Nawet tak doskonała metoda, jaką jest zmechanizowane szpaltowanie, ma również swoje ograniczenia; po prostu nie da się jej zastosować do ratowania papierów zbyt skruszałych, które będą ulegały zniszczeniu podczas ich rozwarstwiania.

Rzecz jasna niektóre z obiektów zachowanych na takim papierze mogą być na tyle ważne, iż uzna się za celowe ratowanie ich za wszelką cenę, przekazując je do indywidualnych działań konserwatora, tak jak to się czyni z cennymi zabytkami w postaci rękopisów, inkunabułów, starych druków; zachowanych na papierze rękodzielniczej proweniencji – ale są to odrębne przypadki indywidualne. Mając na uwadze działania w skali masowej, trzeba uznać realia i pogodzić się z tym, że części zbiorów nie da się uratować na drodze ich konserwacji w skali masowej. W ten sposób podchodzi się do sprawy ratowania zbiorów papierowych w Holandii, w kraju znacznie zasobniejszym od Polski.

Dotychczas w Polsce zastosowano jedną metodę ratowania zbiorów na skalę masową, a mianowicie metodę firmy *Neschen*, umożliwiającą odkwaszanie i wzmacnianie papieru w postaci pojedynczych kart, w wersji urządzenia C-900, zainstalowanego w Krakowie. Rozumiem, iż dotychczasowe doświadczenia ocenia się pozytywnie, o czym świadczy zamiar zakupu kolejnego takiego

urządzenia dla BN. Sądzę, iż ocena skuteczności tej metody będzie jeszcze przedmiotem badań krajowych, umożliwiających pełniejsze rozeznanie jej możliwości, a (być może) prowadzących do ewentualnych jej usprawnień; w czym również mogą być pomocni specjaliści z ICP w Łodzi.

Jednakże główny trzon zbiorów krajowych poddawanych samemu odkwaszeniu będą stanowiły książki. Tu proponowałbym zastosowanie metody *Bookkeeper*, która ponadto jest skuteczna w odkwaszaniu archiwaliów. Dzięki stosowaniu drobin tlenku magnezu, metoda ta jest pozbawiona wad występujących w metodach jej podobnych, ale prowadzonych z użyciem związków metalo-organicznych. To właśnie stosowanie związków metalo-organicznych, w metodach: *Wei T'o*, *Battelle*, *Booksaver*; zmusza do stosowania intensywnego podsuszania wstępnego, prowadzącego do defektów w odkwaszanych książkach i ich oprawach. A ponadto użycie tych właśnie związków, prowadzi do różnego rodzaju „problemów alkoholowych”, wynikających z obecności alkoholi, wprowadzonych do płynu odkwaszającego lub generowanych w reakcji tych związków metalo-organicznych z resztkami wilgoci w papierze. Przede wszystkim z tych właśnie względów zrezygnowałbym z wyżej wymienionych trzech metod, z których *Battelle* zyskała dość szerokie zastosowanie (w Niemczech i w Szwajcarii), a preferowałbym wybór metody *Bookkeeper*, zastosowanej w Holandii do masowego odkwaszania książek i archiwaliów.

Jeśli przyjąć, że metoda *Bookkeeper* stanowiłaby w Polsce metodę wiodącą w masowym odkwaszaniu zarówno książek jak i archiwaliów, to należałoby ją uzupełnić metodą tańszą i skuteczną w odniesieniu do samego odkwaszania książek. Jako taką metodę do dodatkowego zastosowania w kraju, a służącą jedynie odkwaszaniu książek, proponowałbym metodę *Libertec*.

Obie powyższe metody, a więc *Bookkeeper* oraz *Libertec* umożliwiają jedynie odkwaszanie papieru. Tymczasem spora część papieru w zbiorach krajowych, zarówno bibliotecznych jak i archiwalnych, jest nie tylko silnie zakwaszona, ale wykazuje również niewielką wytrzymałość, co wykazały dotychczasowe badania prowadzone w BN pod kierunkiem W. Sobuckiego. Z tego względu, obok działań na rzecz samego odkwaszania papieru zbiorów, prowadzonego w tych przypadkach, gdy samo odkwaszenie papieru uzna się za wystarczające; należałoby rozwijać metody równocześnie odkwaszające i wzmacniające papier. Poczyniono już pierwsze kroki w tym względzie, instalując w Krakowie urządzenie C-900 firmy *Neschen*, stanowiące modyfikację metody *bückerburgskiej*, a dodatkowo planuje się zastosowanie tego urządzenia w BN. Urządzenie C-900 umożliwia także obróbkę kart papieru o dużym formacie, a więc może być ono stosowane nie tylko do archiwaliów, ale również do ratowania gazet, a zapewne także niektórych obiektów z gromadzonych w bibliotekach dokumentów życia codziennego.

Jednakże otwartą kwestią pozostaje ratowanie papieru druków zwartych, który to papier wymaga zarówno odkwaszenia jak i wzmocnienia. Uważam za niecelowe rozdzielanie książek do postaci pojedynczych kart, które następnie byłyby odkwaszane i wzmocniane w urządzeniu C-900, po czym należałoby je scalić i oprawić.

Dlatego też należałoby mieć na uwadze zmodyfikowaną *metodę wiedeńską*, jeśli tylko firmie *Neschen* powiedzie się opanowanie udoskonalonej jej wersji i zbudowanie aparatury do skutecznej realizacji tej wersji. *Metoda wiedeńska*, udoskonalona pod względem technologicznym i aparaturowym, stanowiłaby istotne wsparcie dla realizacji ratowania zbiorów, umożliwiając odkwaszanie i równoczesne wzmocnianie papieru bloków książek, także bloków książek uformowanych z gazet wydrukowanych na papierze drzewnym.

Należy się liczyć z tym, że pozostanie niemała liczba obiektów bibliotecznych i archiwalnych, których nie da się ocalić od zniszczenia powyższymi metodami masowej konserwacji. Z dotychczasowych danych o stanie zachowania zbiorów krajowych można sądzić, iż ilość tych obiektów jest znaczna. Wiele z tych obiektów może być na tyle ważnych, iż trzeba będzie je trwale zabezpieczyć, a zastosowanie indywidualnych działań konserwatorskich na wielką skalę nie wchodzi w grę, ze względu na koszty. W przypadku, gdy obiekty te nie będą już w stanie zaawansowanej destrukcji, możliwości ich skutecznego ratowania, w ramach masowej konserwacji, upatrywałbym w *metodzie zmechanizowanego szpaltowania*. Dlatego też uważam, iż w dalszej perspektywie czasowej, należałoby rozważyć możliwość zastosowania w Polsce zmechanizowanego szpaltowania. Stanowiłoby ono dodatkowe i skuteczne narzędzie dla ratowania w kraju tych obiektów papierowych, które uzna się za szczególnie ważne (z różnych względów), a które będą jeszcze przydatne do ratowania na drodze zmechanizowanego szpaltowania, dającego jedyną szansę na ich trwałe zachowanie.

Jednakże pozostanie niemało obiektów papierowych, których skuteczne zabezpieczenie przed zniszczeniem w ogóle nie będzie możliwe w masowych technikach ratowania zbiorów, ze względu na nadmierne zakwaszenie i daleko posuniętą degradację, obserwowane zwłaszcza w przypadkach zestarzałych papierów drzewnych o dużym udziale ścieru białego. Zatem, istotna do spełnienia rola w zachowaniu treści zbiorów papierowych przypadnie ich konwersji do postaci mikrofilmu, mikrofisy, czy CD-ROM. W tych przypadkach, gdy obiekt jest nie do uratowania metodą masowej konserwacji i zostanie on spisany na straty, możliwa jest również konwersja do postaci kserokopii, wykonanej na papierze trwałym i z zastosowaniem trwałego tonera. Bowiem, gdy dany obiekt nie będzie ratowany, przestaje mieć jakiegokolwiek

znaczenie ten dodatkowy bodziec niszczący papier tego obiektu, jakim jest dawka promieniowania UV w procesie kserograficznym.

W każdym przypadku konwersja umożliwi dostęp do informacji, a oszczędzi oryginał papierowy, który byłby dostępny jedynie dla uzasadnionych potrzeb badawczych. Ochrona oryginałów, a udostępnianie informacji po konwersji, zdaje się być szczególnie ważne w przypadku archiwaliów, z których wiele może mieć charakter unikatów.

Kolejność kierowania poszczególnych obiektów papierowych do konwersji oraz dobór metody konwersji – pozostają w gestii bibliotekarzy i archiwistów, stosownie do znaczenia tych obiektów papierowych, ocenianego według kryteriów stosowanych przez bibliotekarzy i archiwistów. Niezbędna będzie wnikliwa selekcja, zważywszy na ograniczone środki.

Obok istotnych trudności w ratowaniu na skalę masową zbiorów na starym papierze drzewnym, silnie zakwaszonym i zdegradowanym, wyżej wzmiankowanych; chciałbym zwrócić uwagę na problemy jakie mogą się pojawić w masowej konserwacji zbiorów na cienkich odmianach papieru. Może to mieć miejsce nawet w przypadkach obiektów stosunkowo młodych, ale intensywnie użytkowanych przez czytelników, takich jak: encyklopedie, informatory czy słowniki, które zostały wydane na cienkim papierze (biblijny, pelur). Generalnie rzecz ujmując, cienkie papiery tego rodzaju, zazwyczaj charakteryzujące się strukturą o zredukowanym systemem porów, z trudem poddają się masowym technikom ratowania zbiorów. A w przypadku intensywnego ich użytkowania przez czytelników, mogą być one w znacznym stopniu uszkodzone, czy wręcz zniszczone. Ale na „zaczytanie” książki przez użytkowników nie jest odporny najbardziej wytrzymały papier. Dość przypomnieć jak wielką rzadkość stanowią wczesne elementarze. A z pierwszego wydania utworów ks. Józefa Baki (Wilno, 1766 r.), które cieszyły się niebywałym powodzeniem wśród ówczesnych czytelników, nic się nie zachowało; utwory te są znane z późniejszego przedruku.

Trudności z ratowaniem zbiorów na papierze cienkim dadzą o sobie znać w nieco odmienny sposób w przypadku ratowania archiwaliów. Ich część zachowała się na podłożu cienkiego papieru przebitkowego, który już w momencie wyprodukowania był papierem o niskich własnościach wytrzymałościowych, znacznie niższych od wykazywanych przez papier biblijny lub pelur. Jakkolwiek te archiwalia na papierze przebitkowym mogły nie być użytkowane, to po latach przechowywania w archiwach mogą się one znajdować w kiepskim stanie, a ich ratowanie w skali masowej może się okazać trudne lub wręcz nieskuteczne.

Odmiennie trudności mogą się pojawić przy masowym ratowaniu zbiorów zachowanych na papierze obustronnie powlekanym mieszankami pigmentowo-

klejowymi. Sygnalizowano je podczas omawiania metody *Bookkeeper*, stwierdzając trudności z przenikaniem dyspersji tlenku magnezu przez powłokę, zwłaszcza grubą. Dadzą one o sobie znać również w metodzie *Libertec*, ale i w innych metodach odkwaszania nie należy się spodziewać pełnego sukcesu w doprowadzeniu substancji odkwaszającej do podłoża papierowego, poprzez warstwę powłoki pigmentowo-klejowej. Jej porowatość jest średnio około sto razy mniejsza od porowatości typowej struktury papierowej, a więc w przypadku grubszych powłok jest to bariera dość szczelna, utrudniająca migrację nie tylko cząstek pigmentu odkwaszającego papier, ale nawet substancji odkwaszającej w postaci cząsteczek danego związku chemicznego stosowanego w konkretnej metodzie, w ograniczonym czasie procesu odkwaszania.

Nie upatrywałbym jednak poważnych trudności w tych przypadkach ze względu na brak (zazwyczaj) wyraźnego zakwaszenia papierów powlekanych. Rozwój technologii powlekania pigmentowo-klejowego papieru nastąpił z chwilą wprowadzenia (bodajże w latach 1930.) przez Petera J. Massey'a powlekarki montowanej w maszynie papierniczej, co umożliwiło szybki i skuteczny proces powlekania, prowadzący do wyrobu papieru obustronnie powlekanego, o gramaturze powłoki do ok. 10 g/m^2 na stronę. Drukarze takie papiery określali jako „powlekane”, odróżniając je w ten sposób od papierów „kredowanych”, wyżej przez nich cenionych, które wytwarzano na drodze powlekania papieru poza maszyną papierniczą, produkując je ze znacznie grubszą powłoką, ok. 20 g/m^2 na stronę. Z punktu widzenia drukarzy to rozróżnienie jest istotne, bowiem papiery „kredowane” umożliwiają pełniejsze oddanie punktów rastrowych w drukowaniu obrazów tonalnych, a w klasycznej rotograviurze także w drukowaniu kresek (litery, linie, itp.), które w tej technice są również rastrowane. W drukowaniu obrazów tonalnych (cienie, półtony, światła) typowy raster to 70 linii na centymetr, co daje 4900 punktów rastrowych na jednym cm^2 , ale brak obok siebie 7-8 punktów rastrowych, które się nie wydrukowały, jest już postrzegany jako wyraźny defekt.

Papiery „kredowane” gwarantowały skuteczne oddanie punktów rastrowych, przy prawidłowym prowadzeniu procesu drukowania, ale ich nazwa jest myląca, bowiem do powlekania stosowano głównie kaolin. Domieszka pigmentów węglanowych (zmielona kreda, stracony węglan wapnia) była możliwa w powlekaniiu poza maszyną papierniczą, ale rzadko ją stosowano. W powlekaniiu prowadzonym w maszynie papierniczej takie domieszki nie były możliwe, ze względu na zawracanie tzw. braku własnego do działu przygotowania masy papierniczej, prowadzonego w środowisku kwaśnym, które powodowałyby rozkład pigmentów węglanowych. Jednakże nawet w przypadku stosowania samego kaolinu jako pigmentu, powłoki pigmentowo-klejowe na papierze charakteryzują się odczynem słabo zasadowym, wynikającym ze sposobu

przygotowywania mieszanek powlekających. Przez długi czas dominującym spoiwem była kazeina kwasowa, której roztwór sporządzano z dodatkiem amoniaku, a w tańszej technologii stosowano mieszaninę amoniaku i wodorotlenku sodu. Trwałe dyspersje kaolinu sporządza się z dodatkiem dyspergatorów, które wymagają zasadowego środowiska, co zapewniał niewielki dodatek wodorotlenku sodu. Zatem wynikowa mieszanka wykazywała odczyn zasadowy, a w procesie powlekania neutralizowała w znacznym stopniu kwasowość papieru podłożowego.

Do radykalnej zmiany technologii powlekania doszło z chwilą wprowadzenia lateksu butadienowo-styrenowego, który następnie zaczęto stosować w postaci terpolimeru, otrzymywanego w procesie polimeryzacji butadienu i styrenu z niewielkim dodatkiem trzeciego monomeru winylowego. Te karboksylowane lateksy butadienowo-styrenowe dominują obecnie jako substancje wiążące w powłokach pigmentowych na papierze i tekturze, które to powłoki również mają odczyn słabo zasadowy ze względu na zasadowy odczyn dyspersji kaolinu, a współcześnie częsty jest dodatek pigmentów węglanowych. Podsumowując, nie należy się spodziewać wyraźnego zakwaszenia papierów powlekanych mieszankami pigmentowo-klejowymi, w stopniu promującym postęp ich degradacji.

Powyższe uwagi dotyczą ratowania w skali masowej papierów produkcji maszynowej, które stanowią dominującą część zbiorów wymagających konserwacji w skali masowej. W potocznym rozumieniu hasło *kwaśny papier* odnosi się właśnie do papieru maszynowego. Jednakże papiery o odczynie kwaśnym pojawiły się już na przełomie wieków XV i XVI, w papierze drukowym zaczęły przeważać już w wieku XVII, a stopień zakwaszenia papierów drukowych z wieków XVIII i XIX jest taki sam jak drukowych papierów maszynowych; co jednoznacznie wynika z danych Barrowa.

Powstają zatem pytania: co robić z papierem odczynie kwaśnym rękodzielniczej proweniencji, czy również poddawać go masowej konserwacji, czy problem ten jest równie pilny jak w przypadku zakwaszonego papieru maszynowego?

Na te pytania nie można udzielić jednoznacznej odpowiedzi, ponieważ technologie rękodzielniczego wyrobu tych papierów były zróżnicowane, stosownie do ceny uzyskiwanej przez rękodzielników za ich papier. Informowałem o tym szerzej w drugim rozdziale niniejszego opracowania. Wśród tych zakwaszonych papierów rękodzielniczej produkcji mogą znajdować się takie, które są papierami trwałymi i nie wymagają odkwaszania. A równocześnie w tej grupie znajdują się papiery nietrwałe, wymagające odkwaszania. Jedno co jest pewne to fakt, iż sam odczyn papieru rękodzielniczej produkcji, czyli wartość pH wyciągu wodnego tego papieru, nie może być

wyróżnikiem decydującym o tym, czy dany papier należy odkwaszać, czy też nie.

Nawet wyraźnie kwaśne papiery ręcznie czerpane nie będą wymagały odkwaszania, jeżeli zostały należycie zaklejone żelatyną, to znaczy zawierają ok. 4-5% żelatyny (lub więcej) a dodatek ałunu (w kleju żelatynowym) nie przekraczał 10% masy żelatyny. Trwałość takiego papieru potwierdziło jego zachowanie w ciągu wieków przechowywania w bibliotekach i archiwach. Sądzę, że doświadczony bibliotekarz lub archiwista, którzy będą dokonywali selekcji obiektów do konserwacji w skali masowej, powinni takie papiery rozpoznać, dostrzegając ich dobry stan zachowania i dodatkowo poddając naraża karty papieru próbom zginania i rozciągania. Jeśli wyniki oględzin i tych prób będą pozytywne, to papieru danego obiektu nie powinno się odkwaszać, pomimo jego wyraźnie kwaśnego odczynu. Natomiast w przypadku stwierdzenia złego stanu zachowania, dany papier rękodzielniczy o odczynie kwaśnym należy zakwalifikować do odkwaszania. Zatem nie trzeba będzie wykonywać żadnych dodatkowych oszacowań ilości żelatyny obecnej w papierze oraz tego, w jakiej proporcji do żelatyny dodano ałun; co wcale nie jest łatwe. Wystarczy ocena stanu zachowania papieru przez osobę doświadczoną.

Być może te moje zalecenia nie przypadną do gustu dzisiejszym konserwatorom papieru, którzy przyzwyczaili się do generalnego stwierdzenia, że papier o odczynie kwaśnym jest papierem nietrwałym. Praktyka pokazała, że twierdzenie to nie sprawdza się w przypadku papierów należycie zaklejonych klejem żelatynowym z dodatkiem ałunu, które to papiery są trwałe, pomimo ich wyraźnie kwaśnego odczynu. Sądzę, iż te moje uwagi zostaną przyjęte ze zrozumieniem, a w konsekwencji do odkwaszania papierów rękodzielniczych podejdzie się w bibliotekach i w archiwach w sposób selektywny.

Podsumowanie

We wprowadzeniu zaakcentowano, iż sprawa odkwaszania zbiorów, stanowi istotny element w dziele ratowania zbiorów na podłożu papierowym, obok innych wątków, nie mniej ważnych dla realizacji całościowego programu ratowania i ochrony zbiorów bibliotecznych i archiwalnych.

Następnie omówiono problematykę papieru trwałego, również w ujęciu historycznym, przedstawiając dyskusję wybranych przykładów z badań W.J. Barrowa, podając wyjaśnienia o charakterze technologicznym, a także akcentując wnioski dla ratowania zbiorów wynikające z tej dyskusji. Stanowiło to okazję do zaakcentowania znaczenia również innych elementów WPR *Kwaśny Papier*, niezwiązanych bezpośrednio z tematyką odkwaszania papieru, a mających znaczenie dla całościowej ochrony papieru przed degradacją.

W kolejnym rozdziale przedyskutowano dostępne dane na temat stanu zachowania zbiorów krajowych. Do analizy wyników badań krajowych dodano komentarz technologiczny, dotyczący głównie ścieru białego, bowiem to papiery drzewne będą niewątpliwie stanowiły poważny problem w ratowaniu zbiorów z zastosowaniem technik masowej konserwacji papieru.

Przedyskutowano metody odkwaszania papieru w skali masowej, z uwzględnieniem metod łączących odkwaszanie papieru z równoczesnym jego wzmacnianiem. W omówieniu tych metod położono nacisk na aspekty technologiczne oraz słabe strony poszczególnych technik, warunkujące ich ewentualną przydatność do ratowania zbiorów krajowych.

Obok już stosowanej w kraju metody odkwaszania i wzmacniania pojedynczych kart lub arkuszy papieru, zaproponowano dodatkowo użycie innych metod konserwacji papieru w skali masowej, w celu stworzenia spójnego systemu ratowania krajowych zbiorów bibliotecznych i archiwalnych. Ze względu na pilność zadań winno się wykorzystać do ratowania zbiorów wszelkie środki, przyznawane w rozbiću oddzielnie na inwestycje i na odkwaszanie.

Całość opracowania została przygotowana z punktu widzenia wiedzy o papierze, jego właściwościach, technologii wyrobu papieru i jej przemianach. Tak by w sposób możliwie przystępny ująć te zagadnienia, które mogą być przydatne w podejmowaniu decyzji odnośnie do wdrażania w Polsce technologii masowego ratowania zbiorów.

