

Určování vlivu vody na papíry z 19. a 20. století, které byly vystaveny hromadnému restaurátorskému zásahu

Dr. Tomasz Kozielec / Institute of Paper and Leather Conservation, Nicolas Copernicus University, Torun, Poland / Tomasz.Kozielec@umk.pl

ÚVOD

Technologie hromadného odkyselení papíru je užívána všude ve světě z důvodu ochrany knihovních a archivních sbírek, ve kterých jsou mnohé tisky z 19. a 20. století ve velmi špatném stavu. Struktura papíru je během procesu odkyselování naplněna alkalickou látkou, která reaguje s kyselinami ve formě soli. Proces odkyselení mění některé vlastnosti papíru. Jedna z nejdůležitějších otázek je, jak voda ovlivní vlastnosti odkyseleného papíru. Je velice důležité čelit povodním, které jsou stále častějším jevem z důvodu nepředvídatelných změn klimatu.

MATERIÁLY A METODY

A) Příprava vzorků

Vzorky papíru z knih z 19. a 20. století byly odkyseleny s využitím čtyř metod pro hromadné odkyselení papíru: Bookkeeper, Libertec, Battelle and DAE (tabulka 1). Po 10 měsících od procesu odkyselení byly testovány některé vlastnosti papírů. Byly provedeny následující testy: test kapilární elevace, testování vlivu vody na barviva v papíře, test mikrobiální citlivosti. Byly též testovány jak odkyselené, tak neodkyselené papíry (z důvodu kontroly).

Tabulka 1. Základní specifikace čtyř vybraných technologií hromadného odkyselení papíru

	<i>Umístění zařízení</i>	<i>Chemikálie užitě při dané metodě</i>
<i>Bookkeeper</i>	Preservation Technologies, L.P., 111 Thomson Park Drive, Cranberry, Township, PA 16066, USA	magnesium oxide suspension in perfluoroheptane
<i>Battelle</i>	Zentrum für Bestandserhaltung GmbH, Mommsenstraße 7 D-04329 Leipzig, Germany	magnesium titanium ethoxide in hexamethyldisiloxane
<i>DAE (Dry Ammonia and Ethylene Oxide)</i>	Nippon Filing Co., Ltd. Shin-Ohanomizu Urban Building 8F 3-2, Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0062, Japan	dry ammonia and ethylene oxide react to form: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine and a certain quantity of other compounds can appear
<i>Libertec</i>	Libertec Bibliothekendienst GmbH, Kilianstraße 86 90425 Nürnberg, Germany	magnesium oxide and calcium carbonate mixture in air stream (fluidization process)

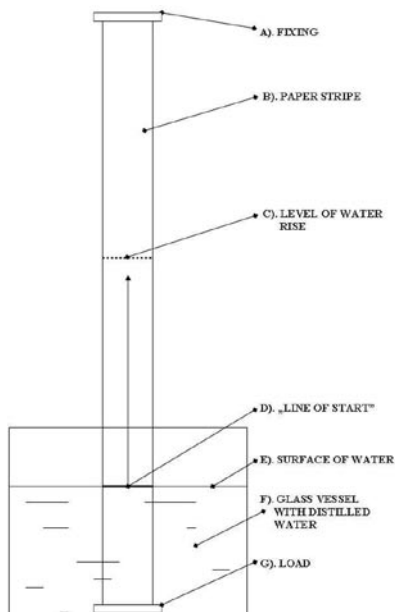
B) Test kapilární elevace (Obr. 1)

Definice

Vzorky papíru standardní velikosti (proužky) byly nahoře upevněny, lehce zatíženy dole a částečně ponořeny ve vodě. Voda začala během určité doby vzlínat. Následně po vyndání proužků z vody byla v milimetrech měřena hladina vzlínání vody.

Podmínky měření

Pro provádění zkoušek byla užívána metodologie kapilární elevace na základě normy PN-ISO 8787 (Klemmova metoda)¹. Byly zkoumány vzorky strojového papíru z knih vydaných v letech 1851, 1860, 1870, 1892, 1914 a 1921. Šířka vzorku byla 15 mm. Doba ponoření do čerstvé destilované vody (o teplotě 23°C) byla okolo 30 minut. Po této době byla ve vzorcích papíru měřena v milimetrech hladina vzestupu vody ve vzdálenosti mezi linií papíru ponořeného ve vodě (jakási „startovní linie“ – nakreslena tužkou před samotným testováním) a horní mokrou plochou papíru. Výsledky byly vypočteny jako průměr z pěti měření.



Obr. 1. Schéma testu kapilární elevace

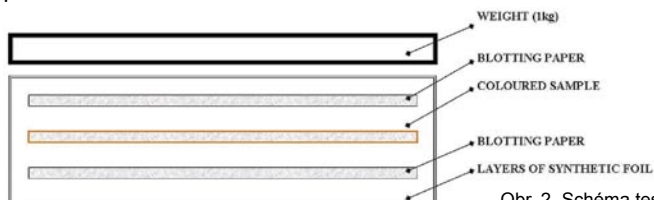
C) Test vlivu vody na barviva v papíře (Obr. 2)

Definice

Vliv vody na barvený, povrchově zbarvený, potištěný nebo popsaný papír je odhadován po dlouhém kontaktu papíru s vlhkým savým papírem při normalizovaném zatížení.

Podmínky měření

Byly testovány různé strojově zpracované a barvené vzorky papíru z 19. a 20. století. Jednalo se o vzorky z knih, spisů, map atd. Savý papír (Herlitz) byl ponořen do čerstvé destilované vody a přebytek vody byl odstraněn jejím odtokem ze vzorků během zhruba dvou minut. Vzorky o maximální velikosti 60 x 90 mm byly umístěny mezi dva mokré savé papíry (bez přebytku vody) a poté takto „přikryté“ vzorky byly vloženy mezi dvě skleněné desky (60 x 90 mm). Takto připravené vzorky byly obaleny syntetickou fólií a stlačeny pod zatížením 1 kg. Po 24 hodinách skladování vzorků při teplotě zhruba 23°C byly vzorky odebrány a vysušeny při normálních podmínkách. Veškeré změny, které se objevily jakožto výsledek testování, byly zjištěny vizuální prohlídkou vzorků na denním světle. V průběhu pozorování byl na vzorky kladen černý papír sloužící jako pozadí pro odstranění negativních optických efektů průhlednosti barev. Tento test byl proveden dvakrát.



Obr. 2. Schéma testu vlivu vody na barviva v papíře

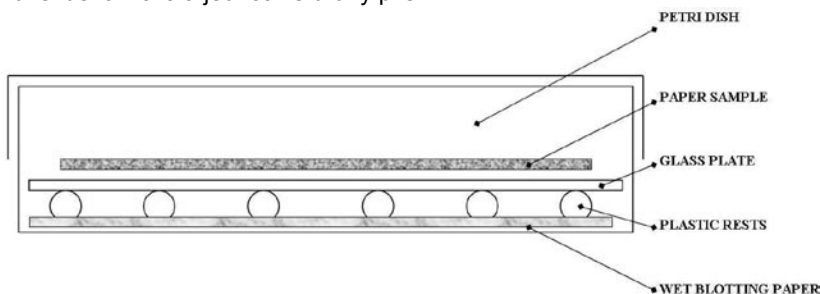
D) Test mikrobiální citlivosti (Obr. 3)

Definice

Mikrobiální citlivost papíru je testována na vzorcích papíru uchovávaných při vysoké vlhkosti a mírně vyšší teplotě. V průběhu testování je pozorován první výskyt mikroorganismů a rychlost jejich růstu.

Podmínky měření

Pro testování byly užity vzorky strojově zpracovaného papíru z knihy vydané roku 1897. Velikost vzorků byla 5 x 5 cm. Testy byly provedeny jak na plst'ové, tak na síťové straně papíru. Tyto strany se vyznačují lehce odlišnými vlastnostmi a strukturou. Na každý vzorek byly tužkou nakresleny protínající se čáry rozdělující povrch vzorku do čtyř částí. Před samotným testováním byly vzorky uloženy po dobu 6 dnů při pokojové teplotě. To pak umožnilo jejich přirozenou infekci, jelikož se zde v prachu vyskytuje mnoho spór plísní. Později byly tyto znečištěné vzorky položeny na sterilizovanou skříčku v Petriho miskách. Voda přidaná na dno Petriho misek umožnila získání vysoké vlhkosti (RV = 95-100 %). Malé plastové opěrky byly přidány jako oddělovače mezi skleněnými deskami se vzorky vody a vodou na dně. Petriho misky se vzorky byly uloženy v inkubátoru při 28°C po devadesát dnů. Z důvodu neustálého odpařování vody bylo nutné stále doplňovat vodu. Každé dva dny byl pomocí světla stereoskopu mikroskopu zkoumán povrch vzorků. Byl zpozorován růst mikroorganismů jako jsou plísně, slizovité bakteriální kolonie a streptomyces, a to ve čtyřech stádiích: (±) počáteční růst mikroorganismů (viditelný ve stereoskopu mikroskopu); (+) skrovný růst mikroorganismů (viditelný ve stereoskopu mikroskopu); (++) růst mikroorganismů viditelný pouhým okem; (+++) růst mikroorganismů jasně viditelný pouhým okem. Toto rozdělení závisí na velikosti kolonií (měřeno během testů) a intenzitě jejich růstu. Mikrobiální růst byl pozorován ve všech čtyřech vyznačených oblastech vzorků. Byly vždy zaznamenány dny, kdy mikroorganismy dosáhly určitého stádia růstu. Výsledek testu tvořil průměrný počet dnů, během nichž bylo dosaženo určité fáze růstu v každé ze čtyř oblastí vzorku. Plísňové kolonie, které se objevily na vzorcích během testování, byly přeneseny do kultivačního prostředí. Následně dr. Joanna Karbowska-Berent z Oddělení konzervace papíru a kůže identifikovala jednotlivé druhy plísní.



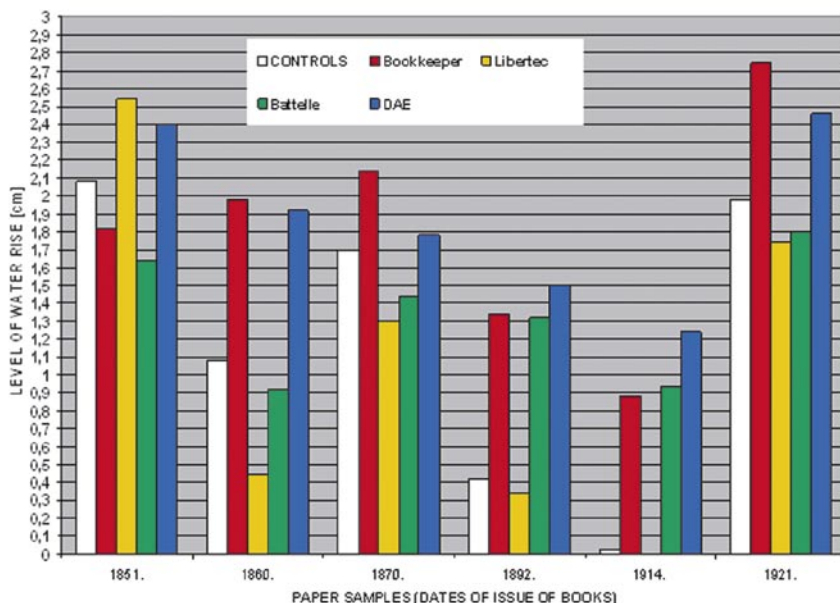
Obr. 3. Schéma testu mikrobiální citlivosti papíru

VÝSLEDKY

A) Kapilární elevace (Obr. 4, tabulka 2)

Úroveň vztlínání vody ve vzorcích papírů byla odlišná a závisela na aplikované metodě odkyselení. Nejvyšší vzestup činil pouhých 2,8 cm (Bookkeeper, 1921). Kontrolní testy vykazovaly různou afinitu k vodě, ale užitý způsob hromadného odkyselení způsobil dodatečné změny ve vlastnostech papíru. Papíry odkyselené metodou DAE a Bookkeeper měly větší afinitu k vodě. V případě papírů odkyselených metodou DAE byla

hlavní příčinou afinity papíru k vodě přítomnost etalonaminů, které se rychle a snadno rozpouštějí ve vodě. V případě papírů odkyselených metodou Bookkeeper byla možnou příčinou pro rychlý vzrůst vody přítomnost malých částíček tenzidů – organických látek přidávaných k chemikáliím.



Obr. 4. Výsledky testu kapilární elevace u odkyselených papírů a papírů, které neprošli procesem odkyselení (kontrolní vzorky)

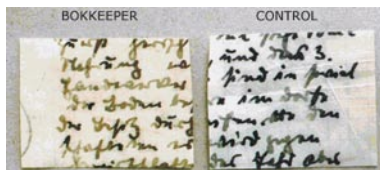
V porovnání s kontrolními a jinými odkyselenými vzorky papíru bylo v případě užití metody Bookkeeper a zejména metody DAE na odkyselených vzorcích jasně viditelné nahnědlé zabarvení. Zabavení bylo méně znatelné v případě užití metody Battelle a skoro neznatelné při odkyselení papíru pomocí metody Libertec. Pouze v jednom případě se u této metody stalo, že odkyselený papír vykazoval vyšší kapilární elevaci v porovnání s kontrolními vzorky! Jednalo se o vzorek papíru z roku 1851. Ostatní části papíru odkyseleného metodou Libertec byly charakterizovány nízkou afinitou k vodě v porovnání s kontrolními a ostatními odkyselenými vzorky papíru. Papír odkyselený metodou Battelle vykazoval podobnou afinitu k vodě jako papír odkyselený metodou Libertec.

Tabulka 2. Výsledky testu kapilární elevace odkyselených papírů a papírů, které neprošli procesem odkyselení (kontrolní vzorky)

B) Vliv vody na barviva v papíře (Obr. 5-8)

Metoda odkyselení	Rok						Kolikrát byl vzrůst vody vyšší než u kontrolního vzorku	Kolikrát byl vzrůst vody nižší než u kontrolního vzorku
	1851	1860	1870	1892	1914	1921		
Bookkeeper	-	+	+	+	+	+	5	1
Libertec	+	-	-	-	-	-	1	5
Battelle	-	-	-	+	+	-	2	4
DAE	+	+	+	+	+	+	6	-

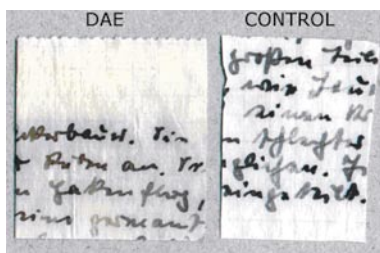
Nebyly pozorovány skoro žádné změny tiskařské barvy na papíře. Pouze červená barviva užívaná pro tiskařskou barvu byla v některých případech citlivější na vodu. Tato skutečnost byla pozorována v obou případech – jak v kontrolním testování, tak u odkyselených papírů. Na druhou stranu, barviva užívaná pro barvení papírové drti a pro inkoust u kontrolních vzorků byla v mnoha případech velmi citlivá na vodu a některé metody hromadného odkyselení způsobily ještě zvýšení této citlivosti. Nejviditelnější změny mohly být detekovány na papírech ošetřených metodou DAE a Bookkeeper. Některé negativní, ale méně zřetelné barevné změny byly také pozorovány na papírech odkyselených metodou Libertec a Battelle.



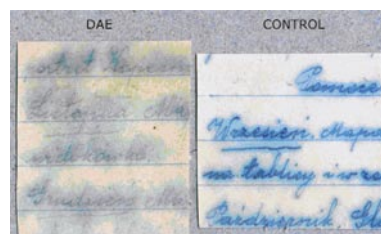
Obr. 5. Změny písma po 24hodinovém kontaktu s vlhkým savým papírem. Vlevo papír odkyselený pomocí metody Bookkeeper, kontrolní vzorek napravo.



Obr. 7. Změny písma po 24hodinovém kontaktu s vlhkým savým papírem. Vlevo papír odkyselený pomocí metody DAE, kontrolní vzorek napravo.



Obr. 6. Změny barviv v lepence po 24hodinovém kontaktu s vlhkým savým papírem. Kontrolní vzorek napravo a vlevo papír odkyselený pomocí metody Bookkeeper. Vzorek pochází z roku 1928.



Obr. 8. Změny písma po 24hodinovém kontaktu s vlhkým savým papírem. Vlevo papír odkyselený pomocí metody DAE, kontrolní vzorek napravo.

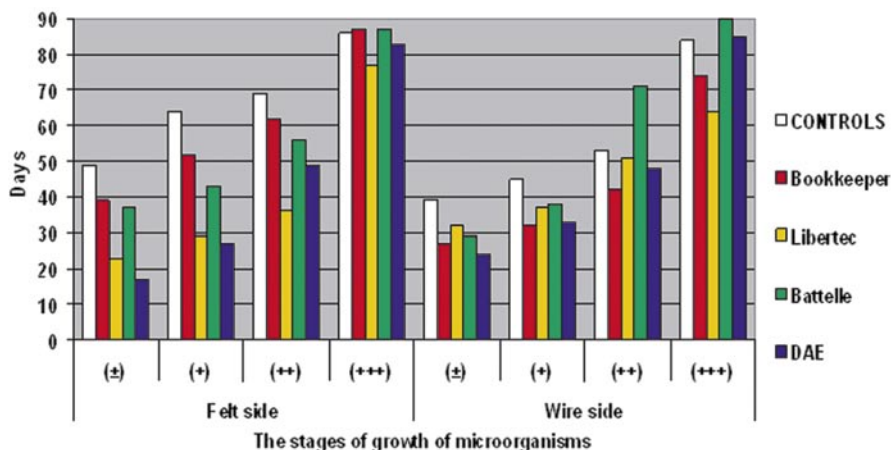
Na vzorcích byly provedeny doplňkové a velmi jednoduché testy. Na čtvrtinu povrchu papíru byla přidána kapka destilované vody a každou minutu (až do šesti minut) bylo sledováno chování vody. Papír odkyselený metodou Bookkeeper a DAE absorboval vodu snadněji a rychleji než kontrolní vzorky. Papír odkyselený užitím metody Battelle absorboval vodu pomaleji než papíry ve dvou výše zmíněných metodách. Na druhou stranu, kapky vody přidané do papírů odkyselených pomocí metody Libertec byly absorbovány velmi pomalu a v malém množstvíⁱⁱ.

C) Mikrobiální citlivost (Obr. 9-11, tabulky 3 a 4)

Vybrané metody k určení rychlosti mikrobiálního růstu na odkyseleném papíře při vysoké relativní vlhkosti umožnily sledovat různé tendence mikrobiální citlivosti. Všechny metody hromadného odkyselení zvýšily mikrobiální citlivost papíru (jak z plst'ové, tak i síťové strany), a to zejména v prvním stádiu mikrobiálního růstu (\pm , $+$, $++$). Výjimkou bylo třetí stádium ($+++$) mikrobiálního růstu ze síťové strany odkyseleného papíru ošetřeného metodou Battelle. Papíry odkyselené touto metodou byly zřetelně méně citlivé

na síťové straně během druhého a třetího stadia mikrobiálního růstu. Toto může být připsáno přítomnosti oxidu titaničitého, který je vytvářen v průběhu procesu odkyselení papíru. Tato látka je lehce antiseptická a umožňuje zpomalit, nebo dokonce zastavit proces růstu mikroorganismů. Během třetího stadia mikrobiálního růstu (+++) se vytrácely rozdíly mezi některými odkyselenými a kontrolními vzorky papíru. Na kontrolních vzorcích byl zjištěn *Penicillium citrinum* a další neidentifikovatelné plísňe. Další druhy plísni byly zjištěny na odkyselených papírech. Kromě plísni zde byly zpozorovány i další druhy mikroorganismů jako slizovité bakteriální kolonie a streptomycesy.

Prostřednictvím vizuálního pozorování použitá metoda umožňovala obecně odhadnout mikrobiální citlivost. Do budoucna by bylo velmi zajímavé zkoumat mikrobiální citlivost odkyselených papírů infikovaných pouze jedním druhem plísně. Tato metoda byla navržena polským vědcem Bogdanem Filipem Zerekemⁱⁱⁱ.



Obr. 9. Výsledky testů mikrobiální citlivosti odkyselených papírů a papírů, které neprošly procesem odkyselení (kontrolní vzorky)

Tabulka 3. Výsledky testů mikrobiální citlivosti odkyselených papírů a papírů, které neprošly procesem odkyselení (kontrolní vzorky)

Metoda odkyselení	Stadia mikrobiálního růstu								Kolikrát byl odkyselený vzorek citlivější než vzorek kontrolní	Kolikrát byl odkyselený vzorek méně citlivý než vzorek kontrolní
	Plst'ová strana				Síťová strana					
	(±)	(+)	(++)	(+++)	(±)	(+)	(++)	(+++)		
Bookkeeper	+	+	+	-	+	+	+	+	7	1
Libertec	+	+	+	+	+	+	+	+	8	0
Battelle	+	+	+	-	+	+	-	+	5	3
DAE	+	+	+	+	+	+	+	-	7	1

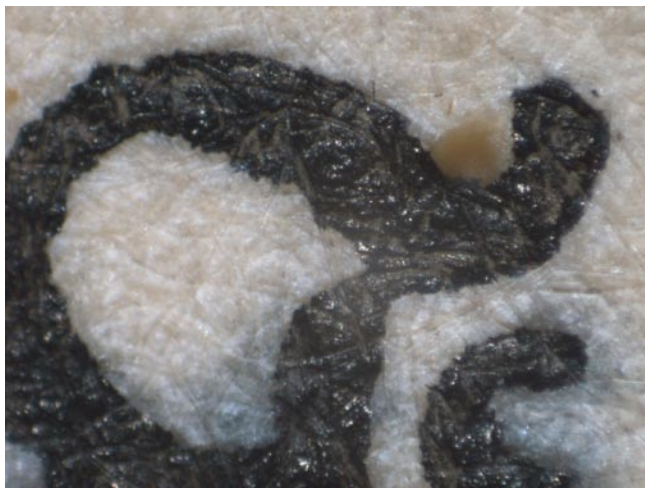
LEGENDA

+ citlivější

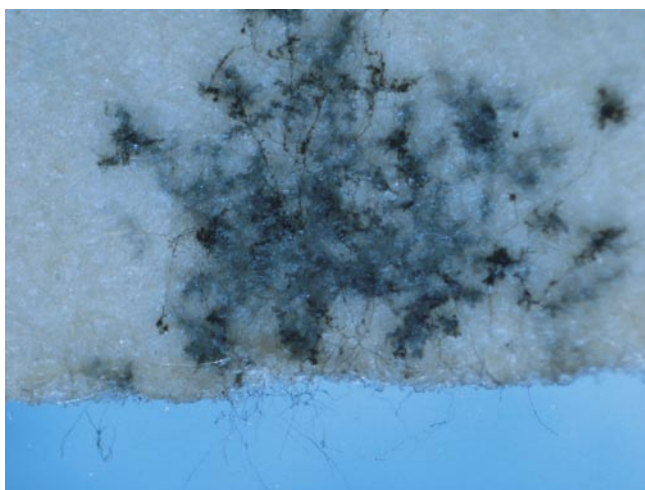
- méně citlivé

Tabulka 4. Zjištěné druhy plísní (Joanna Karbowska-Berent)

Metoda odkyselení	Plst'ová strana	Sít'ová strana
Kontrolní vzorky	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium citrinum</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium citrinum</i> • not identified fungus of the Dermatiaceae family
Bookkeeper	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Aspergillus Flavipes</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium chrysogenum</i>
Libertec	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium chrysogenum</i> • <i>Cladosporium cladosporioides</i> • <i>Scopulariopsis candida</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium glabrum</i>
Battelle	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Aspergillus versicolor</i> • <i>Penicillium decumbens</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Cladosporium sphaerospermum</i> • <i>Scopulariopsis chartarum</i> • <i>Penicillium citrinum</i>
DAE	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Cladosporium sphaerospermum</i> • <i>Penicillium waksmanii</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium waksmanii</i>



Obr. 10. Slizovité kolonie bakterií, které se objevily během mikrobiálních testů (80. den testování), vzorek odkyselen metodou Bookkeeper, plst'ová strana papíru, 45krát zvětšeno

Obr. 11. *Cladosporium sphaerospermum* viditelně roste na struktuře papíru, vzorek odkyselen pomocí metody DAE (47. den testování), plst'ová strana papíru, 20krát zvětšeno

ZÁVĚRY

1. V přímém kontaktu s odkyseleným papírem voda způsobuje různé vedlejší účinky.
2. Druhy a intenzita vedlejších účinků závisí na použité metodě hromadného odkyselení.
3. Užití metody odkyselení je nezbytně nutné k ochraně papírů z 19. a 20. století proti poškození kyselinou. Měla by však být věnována zvláštní pozornost odstranění vedlejších účinků, které se mohou objevit na odkyselených papírech po možném zvlhčení či po povodních.
4. Měla by být také věnována zvláštní pozornost monitorování mikrobiálního stavu odkyselených sbírek, které byly před ošetřením zavlhlé či mokré.
5. Je pravděpodobné, že rychlost mikrobiálního růstu u odkyselených a zaplavených sbírek bude rychlejší než u papírů, které neprošly procesem odkyselení. Rychlost a intenzita mikrobiálního růstu může záviset na použité metodě hromadného odkyselení.
6. Je třeba pokračovat a rozvíjet metody, jakož i pokračovat ve výzkumu vlivu vody na odkyselené papíry s cílem lepší ochrany odkyselených sbírek.

Překlad Anežka Poljaková
Knihovnický institut NK ČR

i PN-ISO 8787:1999. Papier i tektura. Oznaczenie chłonności liniowej. Metoda Klemma.

ii Pro další výsledky a diskuze se podívejte také na:

KOZIELEC, Tomasz. Ocena wpływu masowego odkwaszania metodami : Bookkeeper, Battelle, Libertec i DAE na wybrane właściwości papierów. *Notes Konserwatorski*. 2007, no. 7, s. 290-295. ISSN 1509-5681.

KOZIELEC, Tomasz. Wpływ wody na papiery o różnym składzie. Cz. 2. Papiery odkwaszone. *Przegląd Papierniczy*. 2006, vol. 62, no. 10, s. 617-620. ISSN 0033-2291.

iii ZEREK, Bogdan Filip. Wpływ odkwaszania obiektów papierowych w urządzeniu C 900 firmy Neschen na ich podatność na infekcje wybranymi gatunkami grzybów pleśniowych. *Notes Konserwatorski*. 2006, no. 10, s. 279-288. ISSN 1509-5681.