VLIV ODKYSELOVACÍ METODY PAPERSAVE® NA VLASTNOSTI SOUBORU VZORKŮ MODELUJÍCÍCH ARCHIVNÍ FONDY

Oddělení péče o fyzický stav archiválií

Národní archiv

Praha, červenec 2011

ÚVOD

V roce 2010 nabídla firma Docu Save s.r.o. z Valašského Meziříčí řadě archivů v České republice využití technologie hromadného odkyselování Papersave® německé společnosti Zentrum für Bücherhaltung z Lipska. Tato technologie byla podrobně popsána v závěrečné zprávě grantového úkolu „Hromadné odkyselování papírových archiválií“ (Státní ústřední archiv v Praze, 2000). Protože od hodnocení této metody uplynulo již více jak 15 let a technologie doznala některé změny a vylepšení, rozhodl se Národní archiv společnosti ZFB zaslat vybrané modelové vzorky archivního materiálu, které byly technologií Papersave® odkyseleny.

VZORKY ARCHIVNÍCH MATERIÁLŮ

Výběr vzorků v Národním archivu byl proveden tak, aby představoval typickou skladbu archivního papírového materiálu s nízkými hodnotami pH především z období první poloviny dvacátého století. Soubor aktového materiálu se vyznačuje různorodou škálou záznamových prostředků, jako jsou razítkové barvy, tiskové barvy, kopírovací barvy, inkousty různých barev, dále záznamy tužkou, pastelkou atd. Kromě vzorků aktového materiálu byly odkyselení podrobeny barevné i černobílé tiskoviny, plány, fotografie a knihy. Jednotlivé archy papíru i jednotlivé knihy byly rozděleny na polovinu, jedna část sloužila jako srovnávací vzorek a druhá prošla procesem odkyselení. Vzorky byly testovány pomocí reakce s floroglucinolem na přítomnost dřevoviny (červené až fialové zbarvení vzorku v případě přítomnosti dřevoviny). V tabulce 1 jsou jednotlivé vzorky popsány podrobněji a jsou uvedeny výsledky floroglucinolového testu.

Tab. 2 Seznam testovaných odkyselovaných dokumentů

Číslo vzorku	**Popis**	**Test s floroglucinolem**
1	r. 1916, hlazený papír, bezdřevý	negativní
7	sešitový papír, bezdřevý, záznam tužkou a červenou tužkou	velmi slabé zbarvení
11	r. 1951, hlazený papír, bezdřevý, psací stroj – černá páska	velmi slabé zbarvení
12	r. 1951, hlazený papír, bezdřevý, psací stroj	velmi slabé zbarvení
13	r. 1951, hlazený papír, bezdřevý, rukopis,	negativní
14	r. 1931, bezdřevý papír, psací stroj, fialová a červená tužka, fialový inkoust	negativní
16	r. 1898, dřevitý papír, fialový inkoust, rukopis kopie	pozitivní
18	r. 1893, hlazený papír, rukopis, zelený inkoust	negativní
19	r. 1926, hlazený papír, bezdřevý, tisk, razítko	negativní
23	r. 1920, bezdřevý papír, fialový průklep, rukopis – černý inkoust, razítka	negativní
25	r. 1943, dřevitý papír, tisk-formulář, rukopis – černý inkoust, modrá pastelka	pozitivní

27	r. 1926, dřevitý papír, tisk – formulář, rukopisné poznámky – fialový, červený a zelený inkoust	pozitivní
30	r. 1907, bezdřevý papír, tisk – formulář, rukopis – černý inkoust	negativní
34	r. 1958, dřevitý papír, formulář, tisk, průklep – psací stroj, červené razítko	pozitivní
40	r. 1951, dřevitý papír, noviny – tisk	pozitivní
43	nažloutlý papír, bezdřevý, plánek, tisk – kopie	
49	dřevitý karton, tisk a fotografie	pozitivní
56	Whatman 1, filtrační papír	negativní
57	1971, zahnědlý dřevitý papír, fialový tisk – kopie, červená propisovací tužka	pozitivní
58	r. 1948, dřevitý papír, barevný tisk (časopis)	pozitivní
59	kniha, dřevitý, křehký papír, tisk, čára – indikátorová tužka	pozitivní
60	r. 1965, dřevitý papír, černý tisk – kopie (cyklostyl)	pozitivní
61	dřevitý papír pro cyklostyl, čistý, zažloutlý	pozitivní

POPIS TECHNOLOGIE ODKYSELOVÁNÍ METODOU PAPERSAVE®

Podstata technologie spočívá v ponoření vysušeného papíru do roztoku ethanolátu hořčíku a titanu v hexamethyldisiloxanu. Ethanolát hořečnatý neutralizuje volné kyseliny v papíru. Papír po vyjmutí z roztoku se zbaví rozpouštědla odpařením. Vlivem přirozené vlhkosti, která se zpětně absorbuje do papíru, se ethanoláty rozkládají a vytvářejí hydroxidy. Hydroxid hořečnatý reaguje dále s oxidem uhličitým z ovzduší a vytváří v papíru tzv. alkalickou rezervu ve formě uhličitanu hořečnatého. Velikost rezervy je dána koncentrací odkyselovacího roztoku a koncentrací kyselin v odkyselovaném materiálu. Vznikající oxid titaničitý nemá dále pro odkyselování žádný význam.

Před samotným odkyselovacím procesem je každá kniha/dokument pečlivě prohlédnuta. Místa, která obsahují razítka nebo barvy hrozící rozpitím, jsou oddělena od sousedních stránek separačním listem, problematická místa jsou označena barevnou záložkou. Barva záložky odpovídá typu problému. O každé odkyselované položce je vyplněn formulář se základními daty a poznámkami o jejím stavu a je přiděleno identifikační číslo. Takto zpracované knihy/dokumenty jsou uloženy do kontejnerů (klecí), ve kterých jsou vkládány do odkyselovací komory.

Vlastní odkyselovací proces je složen ze čtyř etap. V odkyselovací komoře jsou knihy nejdříve pomocí vakua a zvýšené teploty vysušeny na obsah vlhkosti nižší než 1 % a vzduch je nahrazen dusíkem, protože použité rozpouštědlo – hexametyldisiloxan – je vysoce hořlavý. Proces sušení obvykle trvá dva dny. Pak je komora naplněna odkyselovacím roztokem, který se nasákne do odkyselovaných materiálů. Následuje odčerpání odkyselovacího roztoku a odpaření nasáklého rozpouštědla. Aplikace roztoku včetně jeho odstranění trvá jeden den. Následně jsou knihy převezeny do klimatické komory, kde naberou zpět přirozenou vlhkost. Ta způsobí rozklad odkyselovacího činidla, za současného uvolňování etanolu, který je odvětráván. Tento proces trvá v průměru 3 týdny.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K získání uceleného přehledu o vlivu odkyselování na archivní materiál byly změřeny:

- Barevnost vybraných archiválií v barevném prostoru CIE L*a*b*vyjádřena celkovou barevnou diferencí (ΔE*) a změnou polohy v souřadnicích a, b.
- Hodnoty pH po odkyselení.
  Obecně se ukazuje, že se při použití hořečnatých sloučenin dosahuje v některých případech příliš vysokých hodnot pH, což může být nebezpečné pro určité typy záznamových prostředků (např. železogalové inkousty).
- Alkalická rezerva, která byla stanovena u několika vzorků archiválií.

Dále byly vizuálně hodnoceny nežádoucí vlivy metody Papersave® na archiválie.

1 Měření barevnosti

Měření barevnosti u vybraných vzorků papíru bylo provedeno pomocí spektrofotometru Minolta CM-2600d.

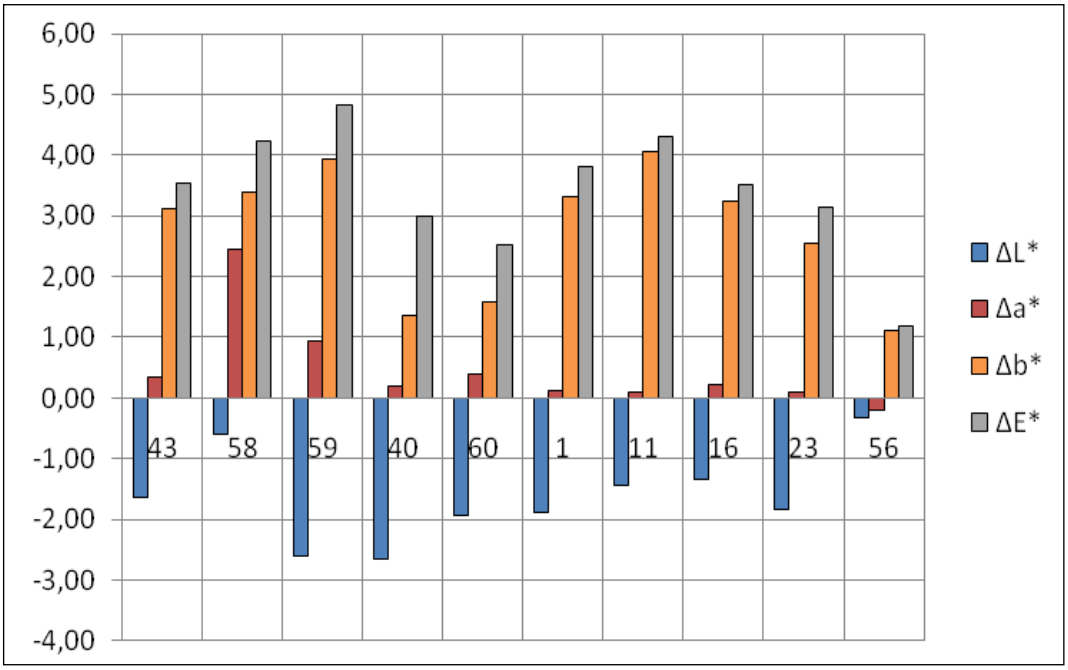
Podmínky měření:
Režim S/SCE – bez rozptýlených složek.
UV 0% – vyloučeno UV záření.
Zdroj světla: D65, teplota chromatičnosti 6504 K.
Průměr měřené plochy – 3 mm.
Standardní úhel pozorovatele: 2° (CIE 1931).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 a znázorněny graficky na obrázku 1.

Tab. 2 Hodnoty změn jasu (ΔL*), pozice v barevných souřadnicích (Δa*, Δb*) a celková barevná diference ΔE* u vybraných archiválií

Číslo vzorku	**ΔL***	**Δa***	**Δb***	**ΔE***
1	–1,88	0,12	3,31	3,81
11	**–1,45**	**0,10**	**4,05**	**4,30**
16	–1,34	0,22	3,24	3,51
23	–1,84	0,09	2,55	3,15
40	–2,65	0,19	1,35	2,98
43	–1,63	0,34	3,12	3,54
56	–0,33	–0,20	1,12	1,19
58	–0,59	2,46	3,38	4,22
59	**–2,60**	**0,95**	**3,94**	**4,82**
60	–1,92	0,40	1,57	2,51

Viditelných změn barevnosti bylo po odkyselení dosaženo zejména u papírů s vyšším obsahem ligninu a tam, kde se během procesu extrahovaly rozpustné složky papíru (pravděpodobně degradační produkty a barviva).



Obr. 1 Hodnoty změn jasu (ΔL*), pozice v barevných souřadnicích (Δa*, Δb*) a celková barevná diference ΔE* u vybraných archiválií.

2 Měření pH studeného vodného výluhu

Hodnota pH vodného výluhu byla stanovena podle ČSN ISO 6588. Měření bylo provedeno pomocí PerpHecT-metru, model 310 (ORION, USA) za použití pH výluhové kombinované elektrody Sentek (Sentek, Velká Británie). Pro každý měřený vzorek byly provedeny dvě paralelní měření. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 3 pH studeného vodného výluhu vybraných archivních vzorků

	Před odkyselením			Po odkyselení		
Typ papíru	**Měření 1**	**Měření 2**	**Průměr**	**Měření 1**	**Měření 2**	**Průměr**
Novinový papír (slovenské noviny)	4,42	–	**4,42**	8,30	–	**8,30**
Dřevitý papír (kniha účetních uzávěrek)	5,72	5,79	**5,76**	9,07	9,10	**9,09**
Dřevitý papír (agenda ROH)	4,99	4,87	**4,93**	8,95	8,93	**8,94**
Dřevitý papír (nepopsaný)	4,94	4,80	**4,87**	9,14	8,91	**9,03**
Filtrační papír Whatman	5,86	5,96	**5,91**	10,02	10,07	**10,05**

U vybraných archiválií bylo odkyselením dosaženo hodnot v rozsahu 8,3 až 10 jednotek pH.

3 Stanovení alkalické rezervy

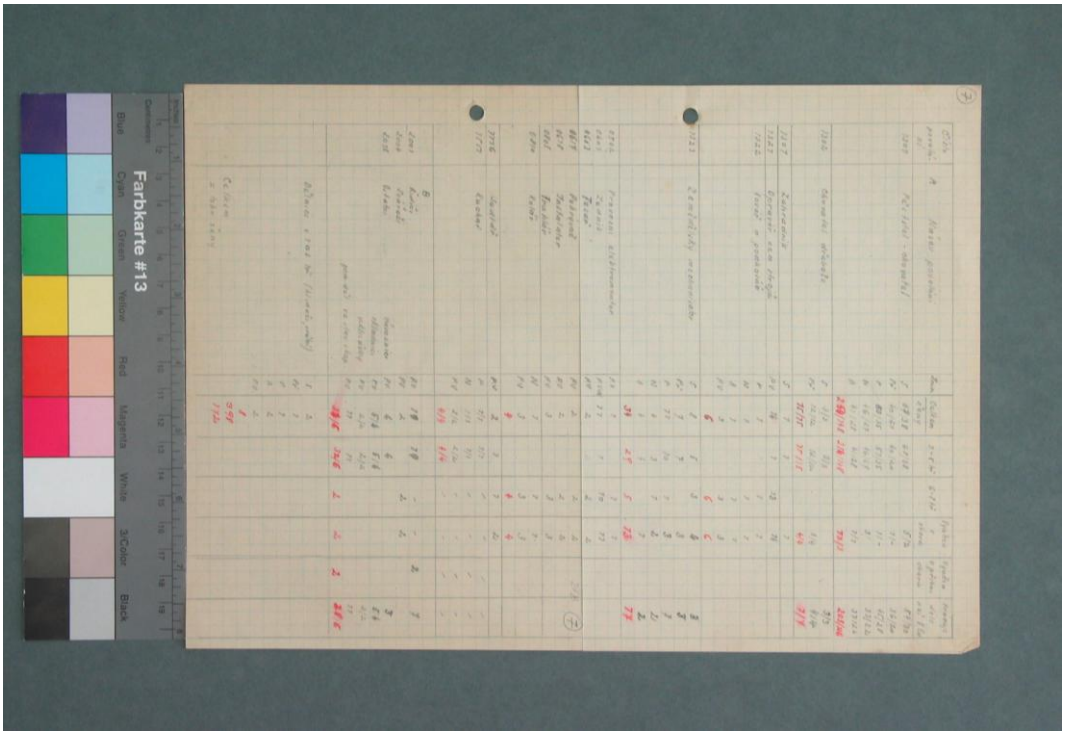
Alkalická rezerva byla stanovena podle české normy ČSN ISO 10716. Výsledné hodnoty jsou pro snadnou orientaci uvedeny v procentech uhličitanu vápenatého.

Tab. 4 Naměřené hodnoty alkalické rezervy v % $CaCO_3$

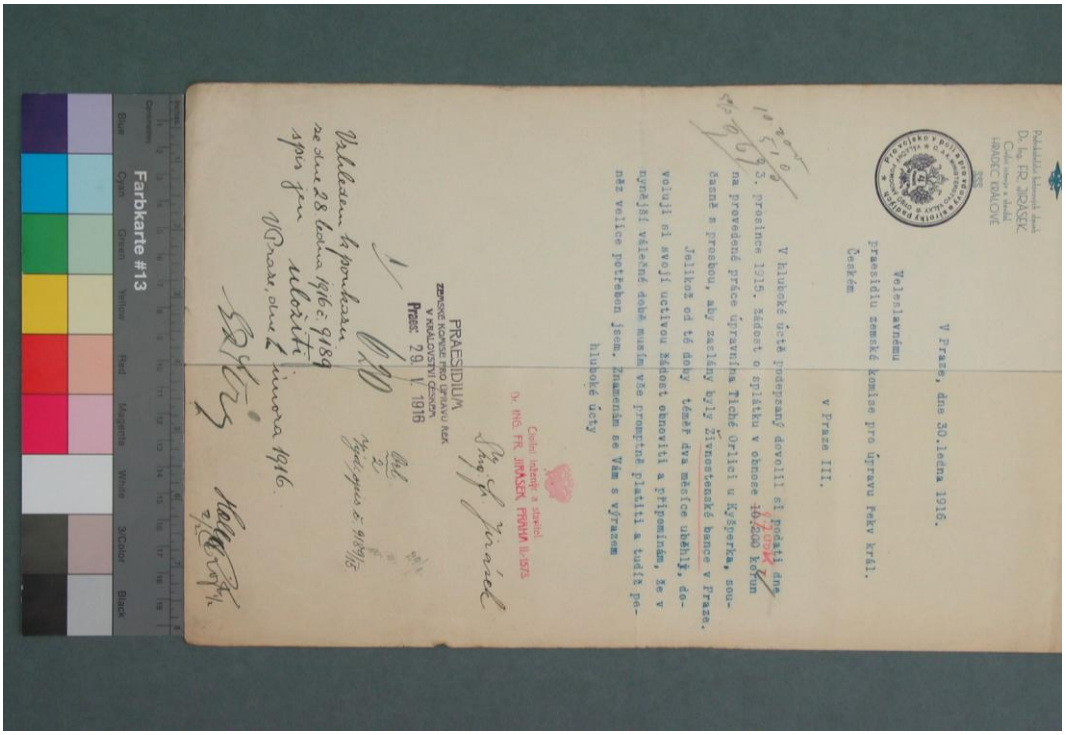
Vzorek papíru	**Alkalická rezerva v % $CaCO_3$**
Zažloutlý dřevitý papír s tiskem (vzorek č. 60)	0,8
Zažloutlý dřevitý papír bez záznamu (vzorek č. 61)	1,0
Světlý papír s nižším obsahem dřevoviny	0,9
Dřevitý papír (kniha účetních uzávěrek)	0,6–0,9
Novinový papír (slovenské noviny)	0,8
Průklepový papír (vzorek č. 32)	0,7

U vybraných archivních vzorků dosahuje alkalická rezerva hodnot v rozmezí 0,57–0,99 % uhličitanu vápenatého. Výsledky jsou v souladu s údaji uváděnými společností ZFB Lipsko.

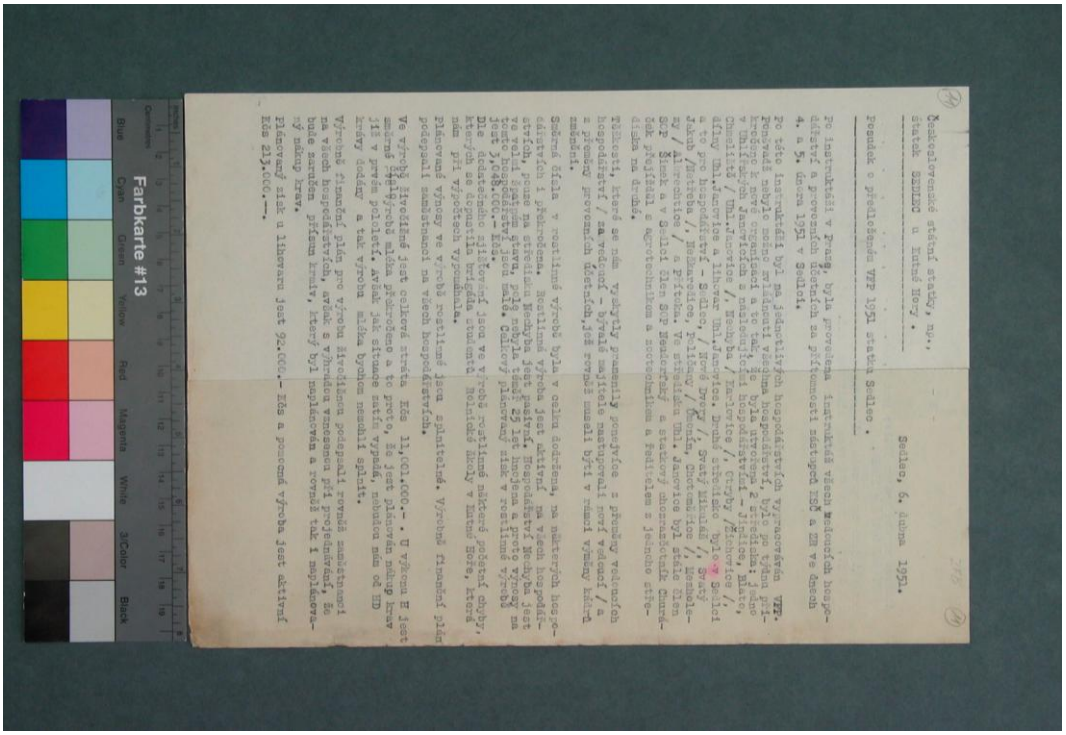
4 Vizuální srovnání vzorků



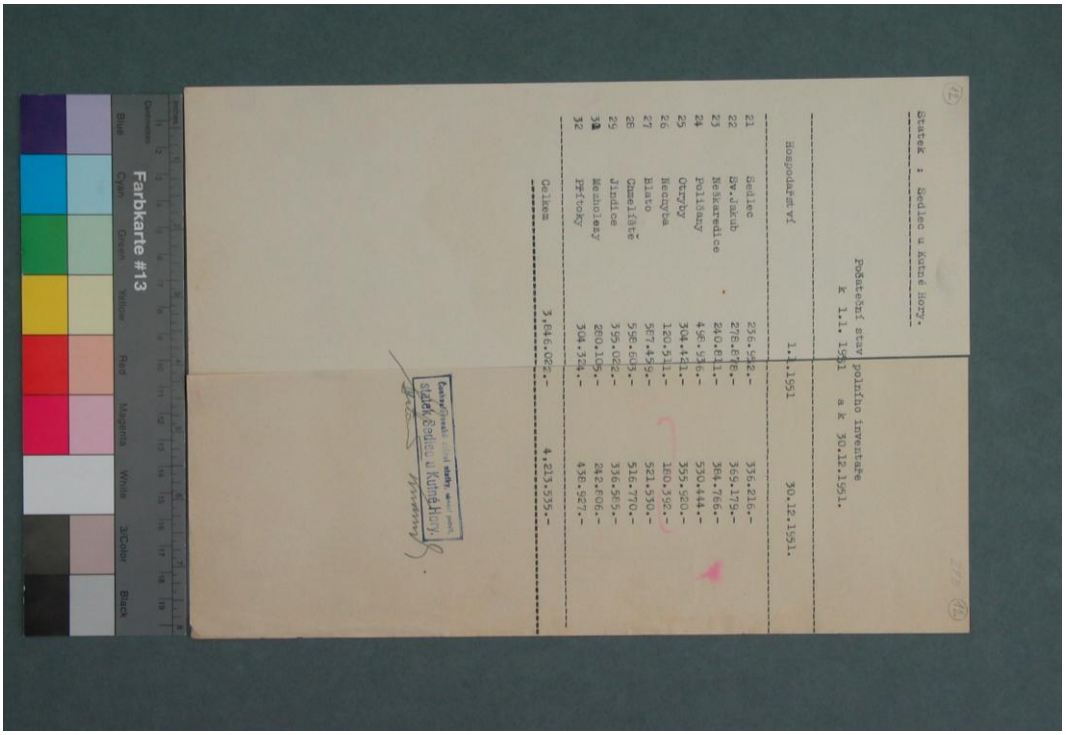
Obr. 2 Vzorek 7 – sešitový papír, bezdřevý, záznam černografitovou tužkou a červenou tužkou (levá polovina dokumentu odkyselena).



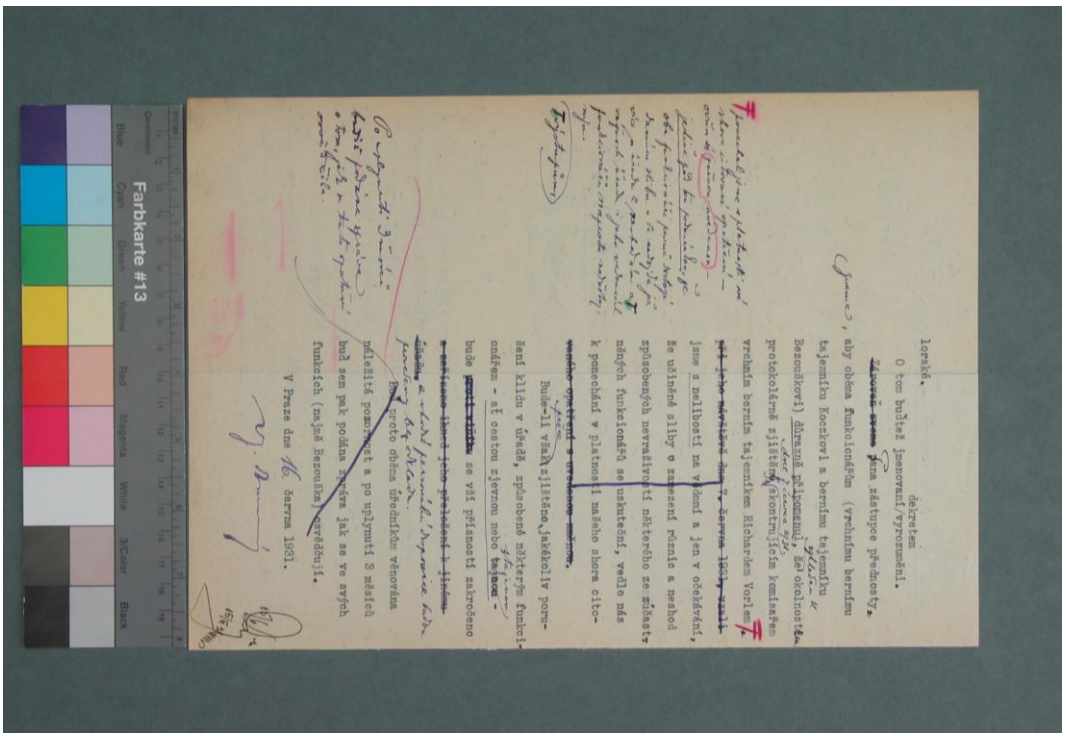
Obr. 3 Vzorek 1 – hlazený, bezdřevý papír, barevná razítka, kopírovací páska, inkoust, rok 1916 (spodní polovina dokumentu odkyselena).



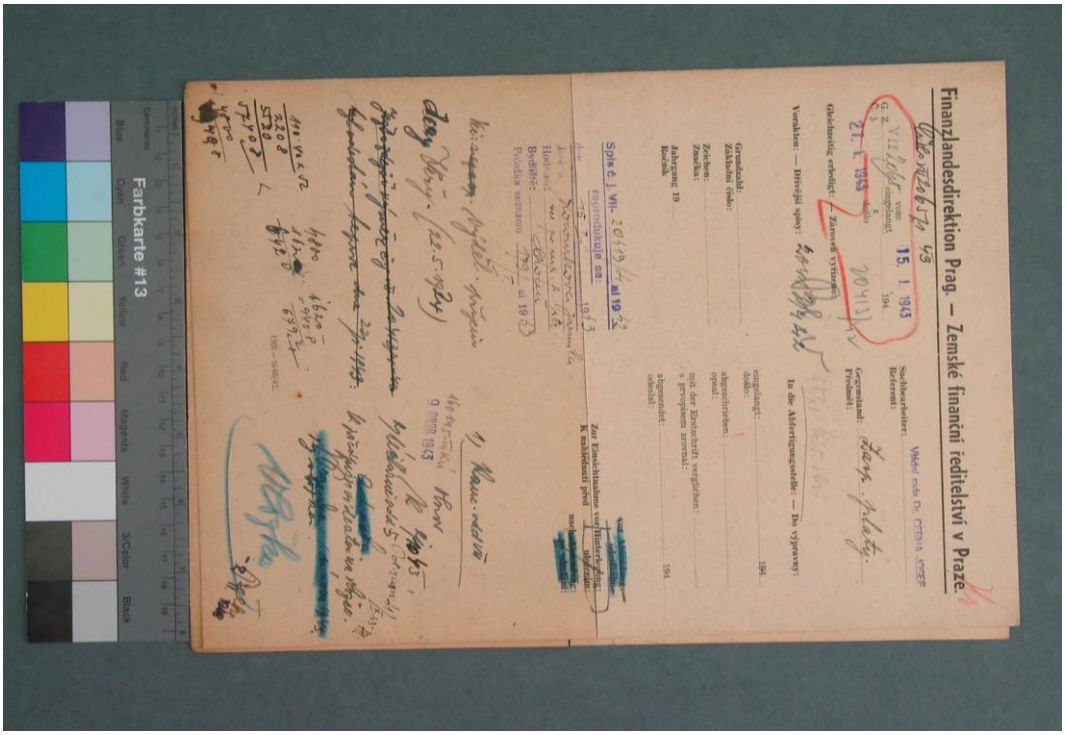
Obr. 4 Vzorek 11 – hlazený, bezdřevý papír, psací stroj – černá kopírovací páska, rok 1951 (spodní polovina dokumentu odkyselena).



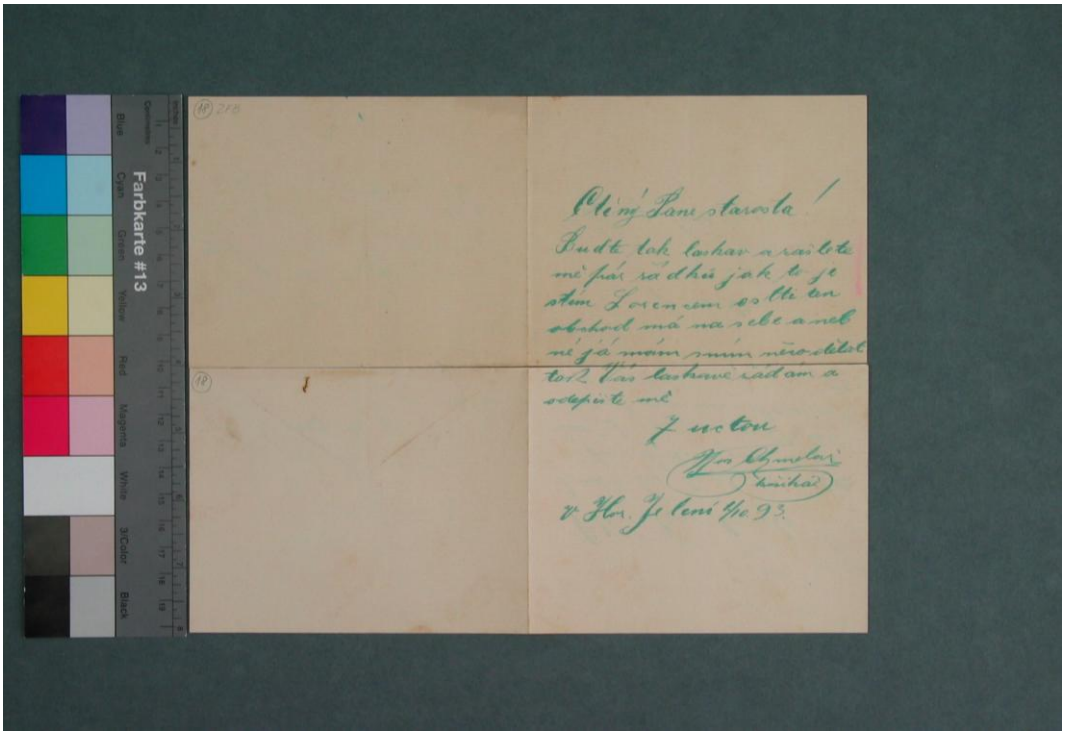
Obr. 5 Vzorek 12 – hlazený, bezdřevý papír, kopírovací páska – psací stroj, razítka, rok 1951 (spodní polovina dokumentu odkyselena, znečištění fialovým barvivem – krvácení ze vzorku 14).



Obr. 6 Vzorek 14 – bezdřevý papír, psací stroj, fialová a červená tužka, fialový inkoust – krvácející červená tužka (horní polovina odkyselena).

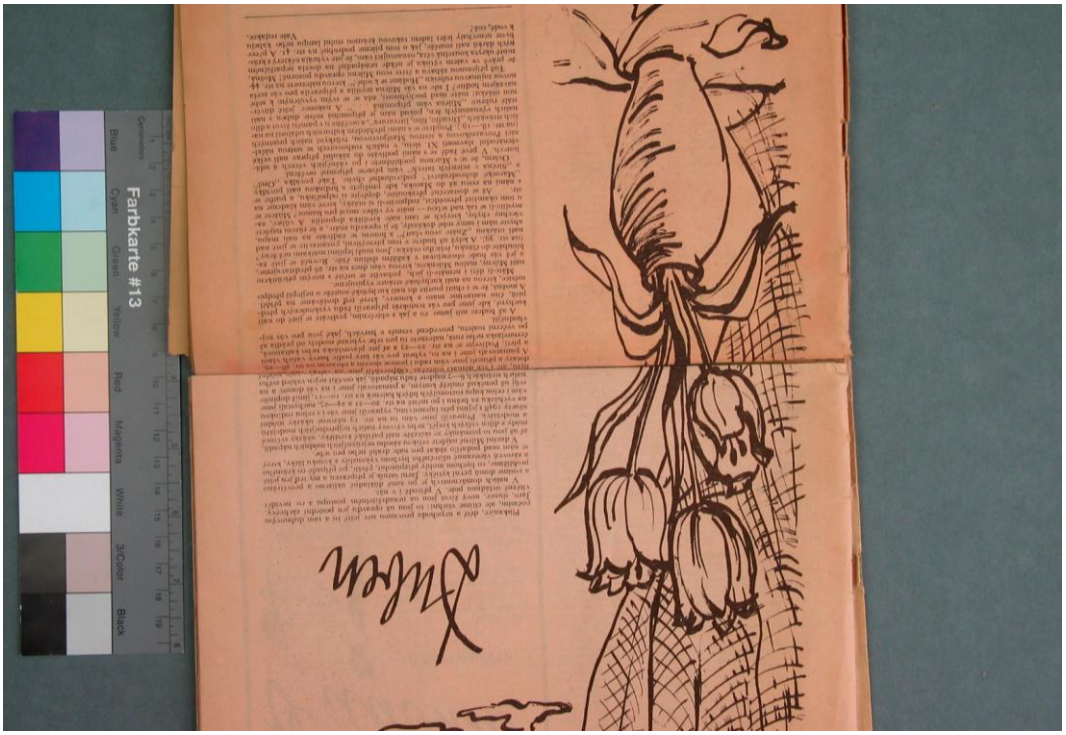


Obr. 7 Vzorek 25 – dřevitý papír, tisk – formulář, razítka, rukopis – černý inkoust, modrá pastelka, rok 1943 (levá polovina dokumentu odkyselena).

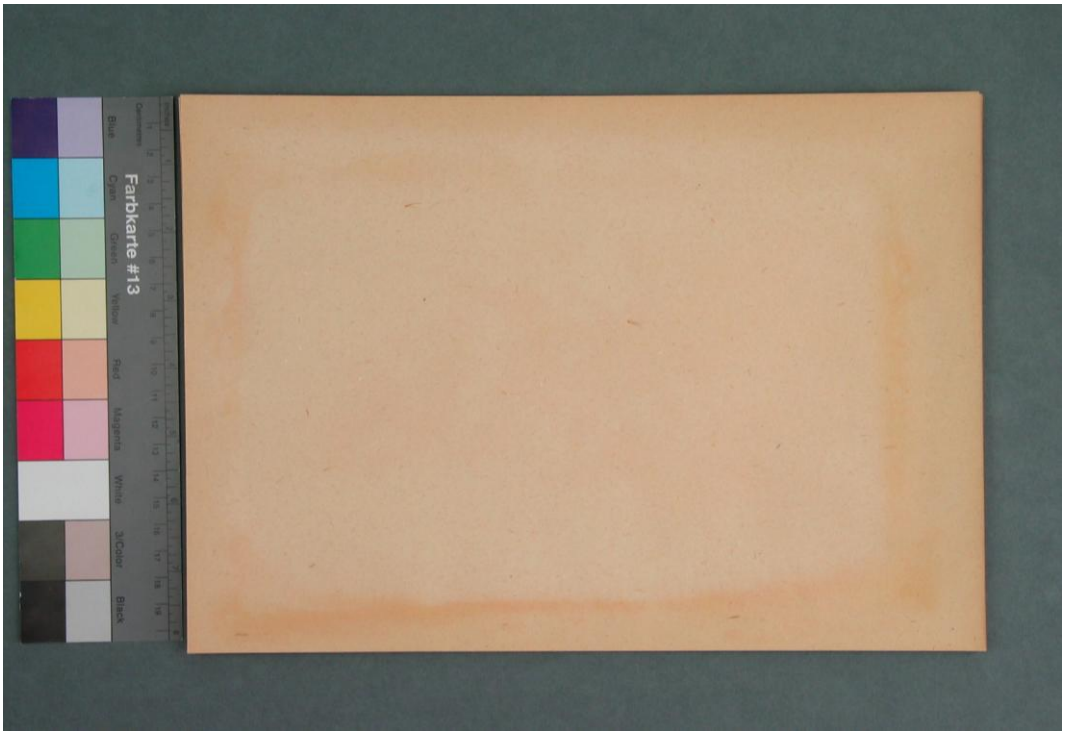


Obr. 8 Vzorek 18 – hlazený, bezdřevý papír, rukopis, zelený inkoust, rok 1893 (tmavší horní polovina dokumentu odkyselena).

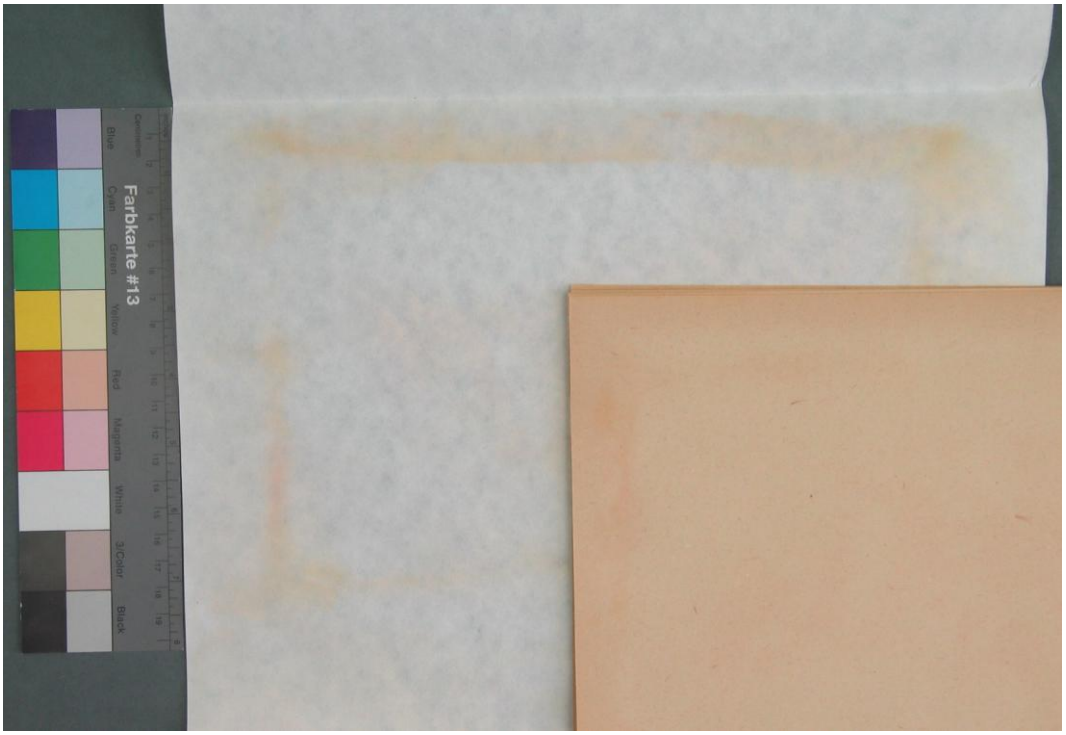
Obr. 9 Vzorek 58 – dřevitý papír, barevný tisk (časopis), rok 1948 (extrahovaná barviva na separačním filtračním papíře).



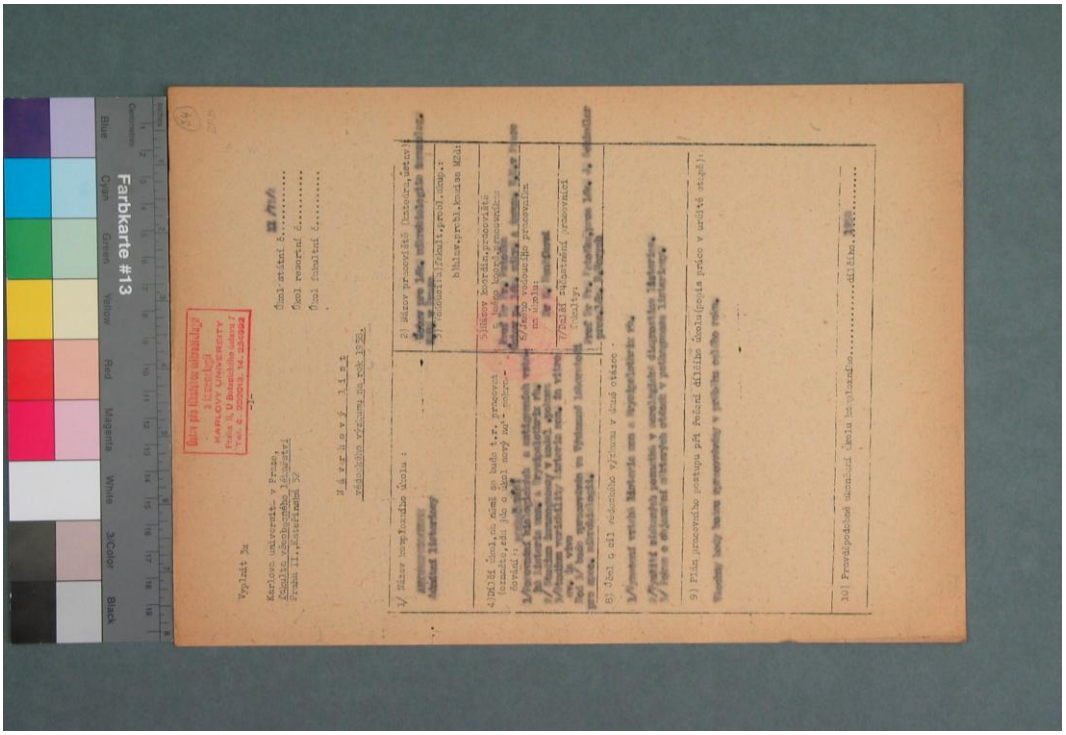
Obr. 10 Vzorek 58 – dřevitý papír, barevný tisk (časopis), rok 1948 (tmavší horní polovina odkyselena).



Obr. 11 Vzorek 61 – dřevitý papír pro cyklostyl, čistý, zažloutlý (po odkyselení po okrajích zbarvený vyextrahovanými barevnými látkami).



Obr. 12 Vzorek 61 – dřevitý papír pro cyklostyl, čistý, zažloutlý (po odkyselení zbarvený obal z filtračního papíru vyextrahovanými barevnými látkami).



Obr. 13 Vzorek 34 – dřevitý papír, formulář, tisk, psací stroj – kopírovací páska, červené razítko, rok 1958 (krvácí razítkové červené barvivo).

ZÁVĚR

Naše poznatky jsou ve shodě s údaji, které uvádí provozovatelé metody hromadného odkyselování Papersave® z firmy ZFB v Lipsku:

- Je nezbytně nutná příprava materiálu před odkyselením – posouzení fyzického stavu a zhodnocení krvácivosti záznamových prostředků (proklady savým papírem jsou nutné), zkušenosti s touto technologií jsou zárukou minimalizace nežádoucích jevů.
- Odkyselováním se kyseliny přítomné v papíru plně neutralizují a dosažená hodnota pH ošetřovaného papíru je v rozpětí 7,5 až 9,5, výjimečně i hodnoty10.
- Alkalická rezerva se ohybuje v rozmezí 0,5–1,5 % $CaCO_3$ a je závislá na typu papíru a jeho počátečním pH.
- Některé knihy se mohou slabě kroutit (při nedodržení směru papíru při šití knihy).
- Některé materiály není vhodné odkyselovat (termografické záznamy, fotografie, knihy/dokumenty zabalené do obalů z umělé hmoty).

U archivních dokumentů je třeba vyšší opatrnosti a je třeba počítat s tím, že dochází obecně ke ztmavnutí papíru. Toto ztmavnutí je viditelné ($\Delta E < 5$), avšak zásadním způsobem neovlivňuje čitelnost textu. Během odkyselovacího procesu se objevuje krvácení některých barviv a rozpustných degradačních produktu z papíru. Tento jev je pozorovatelný zejména

na filtračních papírech, do kterých byly složky archivních vzorků zabaleny. Barevné produkty se v některých případech koncentrují do okrajových ploch papírových archů.