

Uloga kiseline u razgradnji papira i postupci deacidifikacije knjižnične građe

Lončarić, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Humanities and Social Sciences / Sveučilište u Rijeci, Filozofski fakultet u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:186:384831>

Rights / Prava: [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Humanities and Social Sciences - FHSSRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
FILOZOFSKI FAKULTET

Andrea Lončarić

**Uloga kiseline u razgradnji papira i postupci
deacidifikacije knjižnične građe**

(DIPLOMSKI RAD)

Rijeka, 2016.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
FILOZOFSKI FAKULTET
Odsjek za kroatistiku

Andrea Lončarić

Matični broj: 19190

Uloga kiseline u razgradnji papira i postupci
deacidifikacije knjižnične građe

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Hrvatski jezik i književnost – smjer knjižničarstvo

Mentor: dr. sc. Milorad Stojević

Komentor: Slavko Harni, knjižničarski savjetnik

Rijeka, 27. lipnja 2016.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. ZAŠTITA KNJIŽNIČNE GRAĐE	3
3. PAPIR – SVOJSTVA I ZNAČAJ	5
3.1. Povijest papira	5
3.2. Proizvodnja papira	6
3.2.1. Osnovne sirovine i njihove osobitosti	6
3.2.2. Kemijski sastav drva	8
3.2.3. Postupci dobivanja najvažnijih sirovina za proizvodnju papira	9
3.3. Vlaknasti sastav papira	12
3.4. Necelulozni dodaci u papiru	13
3.5. Starenje papira – postojanost i trajnost gradiva	14
4. MATERIJALI ZA PISANJE – UZROK KISELOSTI	15
5. UZROCI OŠTEĆENJA PAPIRA	20
5.1. Fizikalni uzroci oštećenja papira	20
5.2. Kemijski uzroci oštećenja papira	23
5.3. Zaštita od kemijskih uzroka oštećenja	26
6. KISELOST PAPIRA I OŠTEĆENJA OD KISELINE	28
7. NOVINSKI PAPIR – KISELA RAZGRADNJA I ZAŠTITA	32
8. DEACIDIFIKACIJA – ZAŠTITA OD KISELINE	36
8.1. Neutralizacija	36
8.2. Masovno konzerviranje i restauriranje	39
8.3. Postupci masovne neutralizacije	40
8.4. Čišćenje dokumenata na papiru	42
8.5. Restauracija – pokusi Tatjane Ribkin	45
9. ZAŠTITA PISANE BAŠTINE U HRVATSKOJ	49
9.1. Laboratoriji i metode	49
9.2. Istraživanje zaštite pisane baštine	50

10. ZAKLJUČAK	54
SAŽETAK	55
POPIS LITERATURE	56
PRILOZI	58

1. UVOD

U ovome će se radu prikazati djelovanje kiseline na papir, odnosno utjecaj kiseline na razgradnju papira, te će se opisati postupci deacidifikacije knjižnične građe. Kiselina u papiru jedan je od najštetnijih uzročnika oštećenja papira i pisanih dokumenata. Raspadanje gradiva zbog kiselog papira problem je s kojim se knjižnice trajno susreću, a može se istaknuti da nije u dovoljnoj mjeri prepoznat. Stoga se u ovome radu proučava i obrađuje navedena tema, problematiziraju se načini zaštite građe, a osobito je naglasak na zaštiti od kiseline koja u velikoj mjeri uništava dokumente.

Papir postaje kiseo već za vrijeme proizvodnje gdje se kao sirovina rabi drvenjača i ostali kiselu dodaci kao što su ljepila, punila, sredstva za bijeljenje i dr. U 19. stoljeću započela je proizvodnja kiselog papira, a s obzirom na to da je slabe kakvoće, smanjuje mu se trajnost.

U početku se papir sastojao od isprepletenih vlakana gotovo čiste celuloze, za izradu su se rabile stare pamučne i lanene krpe. Izrađivao se ručno, ali je kasnije, početkom 19. stoljeća, postupak površinskog lijepljenja zamijenjen lijepljenjem u masi, a prirodna su ljepila zamijenjena kolofonijem i stipsom (kalijev aluminijski sulfat). Dakle, težilo se jeftinijem načinu proizvodnje što je uzrokovalo opadanje kvalitete papira i smanjenje trajnosti. Ovaj je problem zabrinjavajući jer su u 19. stoljeću mnoge knjige i novine tiskane na takvome papiru, a radi se o milijunima zapisa.

Papir postaje kiseo, stari i propada pod utjecajem ostalih čimbenika (primjerice tvari iz okoliša). U radu se govori o fizikalnim i kemijskim uzročnicima oštećenja; materijali za pisanje također štetno djeluju na papir, a osobito tinte koje u sebi sadrže kiseline. Rješenje problema je u postupcima deacidifikacije, odnosno masovne neutralizacije, koji se navode, objašnjavaju i analiziraju u radu.

Svrha je rada upozoriti na stanje u kakvom se nalazi knjižnična građa koja propada zbog kiselosti papira, iznijeti mogućosti zaštite takve građe te pobuditi svijest o potrebi zaštite i potaknuti na razmišljanje o pronalasku najboljeg rješenja u vezi s navedenim problemom.

Glavni se dio rada, odnosno izlaganje teme sastoji od devet poglavlja i njihovih potpoglavlja.

Metode koje se koriste u radu su: metoda analize i sinteze, komparativna metoda, metoda klasifikacije te metoda prikupljanja uzoraka. O ovome problemu pisali su određeni autori na koje se poziva u radu, kao Tatjana Mušnjak, Dubravka Pilipović, Maja Krtalić i dr. Dakle, rad se oslanja na proučavanja i analize radova autora koji su se bavili spomenutom tematikom te na istraživanja primjene teorijskih spoznaja u praksi. Kao osnova za pisanje o zaštiti knjižnične građe uopće proučena su *IFLA-ina načela za skrb i rukovanje knjižničnom građom*. Za potrebe izrade rada kontaktirala sam sa stručnjacima Hrvatskoga državnog arhiva u Zagrebu (radi prikupljanja određenih fotografija).

2. ZAŠTITA KNJIŽNIČNE GRAĐE

Pisane se spomenike bilježilo na različitim materijalima: kamenu, glini, metalnim pločicama, kori drveta, papirusu, i dr. Razvojem tehnologije sve je više dokumenata u obliku fotografija, filma, zvučnih dokumenata, strojno čitljivih zapisa, koji se čuvaju u digitalnom obliku. Arhivisti, kustosi u muzejima i knjižničari stoga se susreću s novim izazovima u vezi s njihovom obradom, pohranom i zaštitom. Zaštita se knjižnične građe provodi prema *Pravilniku o zaštiti knjižnične građe* u kojem stoji da su „u svrhu trajnog očuvanja knjižnične građe knjižnice obvezne štititi građu od uzročnika propadanja – vlage, prekomjernog sunčevog ili umjetnog svjetla, bioloških i atmosferskih utjecaja i onečišćenja te odstupanja od optimalne temperature“.¹

Valja spomenuti i upozoriti na sadržaje koji su zabilježeni na papiru, a koji propadaju zbog kiselosti papira. Najveći je dio pisane baštine zabilježen na papiru i potrebno je posvetiti pažnju ovome problemu, treba se baviti takvim zapisima, iako je poznato da se danas pažnja pridaje elektroničkim zapisima jer je potreba za njima sve veća. Zapisi na kiselome papiru moraju se zaštititi, a trebalo bi se i bolje upoznati sa stanjem u knjižnicama. U 1960-im godinama financirano je nekoliko značajnijih istraživanja o zaštiti i propadanju knjiga tiskanih na kiselom papiru.²

Zaštita kulturne baštine preduvjet je njezina očuvanja za buduće naraštaje. Prema definiciji M. Krtalić, D. Hasenaya i T. Aparac-Jelušić, baština je „određena zbirka jedinica u bilo kojem obliku (objekti, zamisli, osjećaji, usmena predaja, materijalni objekti, pisani tekst itd.) koja je stvorena u prošlosti bilo s namjerom da se očuva za budućnost, bilo da je stvorena za kratkoročnu upotrebu, a naknadno procijenjena kao nešto što je možebitno vrijedno budućim naraštajima“.³ Vrijednost zaštite povezana je s povijesnom i moralnom vrijednošću, te vrijednošću identiteta. Osnovna je zadaća pisane baštine da bude čitljiva kako bi se u budućnosti mogla upotrijebiti, i zbog toga ju treba trajno očuvati. U daljnjemu tekstu bit će riječ o unutarnjim čimbenicima propadanja koji proizlaze iz značajki i svojstava materijala, te

¹ *Pravilnik o zaštiti knjižnične građe*. URL: <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/288524.html>

² Krtalić, M.; Hasenay, D.; Aparac-Jelušić, T. *Upravljanje zaštitom pisane baštine u knjižnicama – teorijske pretpostavke*. // *Vjesnik bibliotekara Hrvatske* 54, 1/2(2011), str. 7.

³ Krtalić, M.; Hasenay, D.; Aparac-Jelušić, T. *Nav. dj.*, str. 3.

o načinu zaštite u vezi s tim uzročnicima oštećenja. Temeljni pojmovi koji se javljaju su **zaštita, konzervacija i restauracija**, a tumače se u IFLA-inoj definiciji zaštite prema kojoj ona „obuhvaća sva pravna i financijska pitanja, uključivši pohranu i čuvanje građe u spremištima, kadrovsku politiku, te postupke, tehnike i metode čuvanja knjižnične i arhivske građe i informacija koje one sadrže“.⁴ Te aktivnosti mogu provoditi samo stručnjaci koji su osposobljeni za takve postupke, uz odgovarajuću opremu i materijale.

Konzerviranje i restauriranje građe neposredne su fizičke intervencije na izvornom materijalu građe. „Konzerviranje označava određene politike i prakse koje se provode radi usporavanja procesa propadanja i produljenja trajnosti građe. Restauriranje podrazumijeva tehnike koje se koriste radi produljenja trajnosti teško oštećene građe dovodeći je što je moguće bliže prvobitnom stanju koje će omogućiti njezinu uporabu.“⁵

Budući da se radi o vrlo skupim postupcima koje većina knjižnica nije u mogućnosti financirati, knjižnice bi trebale poduzeti sve mjere kako bi se spriječilo (preveniralo) ili barem usporilo oštećenje i propadanje građe.

U tu svrhu je potrebno poznavati obilježja papira koja proizlaze iz njegova fizikalnog i kemijskog sastava i tehnologije proizvodnje.

⁴ *IFLA-ina načela za skrb i rukovanje knjižničnom građom* / sastavio i uredio Edward P. Adcock u suradnji s Marie-Theresom Varlamoff i Vriginiom Kremp. Zagreb: Hrvatsko knjižničarsko društvo, 2003, str. 9.

⁵ Krstić, D. *Razvoj modela zaštite knjižnične građe u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu*. Doktorska disertacija. Zagreb, 2012., str. 49.

3. PAPIR – SVOJSTVA I ZNAČAJ

3.1. Povijest papira

Papir je jedan od najvažnijih nositelja pisane kulturne baštine. Najveći je dio bibliotečnog fonda zapisan na papiru. Poznati stručnjak B. L. Browning definirao je papir kao prešani list vlakna, formiran prolaskom suspenzije vlakna kroz fino sito. Vlakno je obično celulozno, iako se papir proizvodi od vlakana različitih vrsta (npr. stakleno, azbestno, vuneno, metalno vlakno).⁶

Povijest papira započinje još sa starim Egipćanima. U antici se kao podloga za pisanje najčešće upotrebljavao papirus. Rabio se u Egiptu 3000 godina prije Krista i upotrebljavao se do 12. stoljeća. Funkcionalno gledano, listovi papirusa bili su slični današnjim papirima. Egipćani, Perzijanci i Grci rabili su pergamenu, koja se upotrebljavala u srednjemu vijeku u Europi i koja je zamijenila papirus. U 15. se stoljeću izumom tiska došlo do zahtjeva za lakšim i elastičnijim materijalom. Pergamena je u početku bila u obliku svitka kao papirus, ali se kasnije upotrebljavala u obliku sveska (kodeks). Papirus se u Europi ne upotrebljava od 9. stoljeća. Danas papir znači široki asortiman proizvoda i ima različitu primjenu: komunikacijsku, kulturnu, umjetničku, za pohranu i transport i dr. Iako je naziv izveden od naziva biljke *papirus*, današnji je papir otkriven u Kini (čini se da je 105. godine otkrivena izradba papira od krpa i to se smatra nastankom današnjega papira). Kinezi su kasnije izrađivali papir od konoplje, rhea (biljka koja raste u istočnoj Aziji), duda, bambusa, riže ili slame te od staroga recikliranog papira.

U Europu je došao preko Španjolske u 10. stoljeću, te preko Italije u 11. stoljeću. Za postanak suvremenoga papira i industrije tiska uzima se 1456. godina kada je Johann Gutenberg usavršio pomična slova i tiskao Bibliju.⁷ Nije točno zabilježeno kada je papir došao u Europu, ali je poznat podatak da je 1268. godine u Italiji montiran mlin za papir. Osnovna sirovina za proizvodnju papira bile su lanene krpe i pamuk. Bez kemijskih dodataka,

⁶ Usp. Browning, B. L. *The natur of paper*. // The library quarterly, no. 1., 1970. (izvor: Dadić, V.; Sarić, E. *Osnove zaštite bibliotečne građe*, str. 15)

⁷ Vidi: Černič Letnar, M. *Papir kao nositelj kulturne baštine*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 47-53.

izrađen od dobrih sirovina, papir je bio kvalitetan i trajan. Pronalaskom štamparske preše, povećala se potreba za papirom. N. L. Robert je 1798. godine pronašao stroj za proizvodnju papira - rješenje za jeftiniji način proizvodnje. Nakon toga počelo se upotrebljavati drvo za proizvodnju papira, što je bila Reamurova ideja (koji je još 1719. govorio o tome da se drvo upotrijebi kao sirovina za proizvodnju celuloze papira). Postoji papir proizveden od industrijski dobivene celuloze i papir proizveden od **drvenjače**.⁸ U 19. stoljeću započinje proizvodnja nekvalitetnog kiselog papira od drvenjače. Drvenjača se rabi u smjesi s celulozom za proizvodnju jeftinijeg papira.

3.2. Proizvodnja papira

Kvaliteta papira uvelike ovisi o samom procesu proizvodnje. Budući da je i način proizvodnje uzrok propadanja gradiva, u sljedećem će se poglavlju govoriti o sirovinama koje se rabe za proizvodnju papira i njihovim svojstvima.

3.2.1. Osnovne sirovine i njihove osobitosti

U najvažnije prerađivače drveta spadaju industrija celuloze i papira. Drvo je najvažnija sirovina u proizvodnji celuloze. Celuloza je glavni sastavni dio stanične opne biljaka. Vlakna celuloze važna su stoga za kvalitetu i trajnost papira. Za proizvodnju celuloze ne rabe se sirovine s malim sadržajem uporabivog vlakna. Kada se ispituje je li određena vrsta drva pogodna sirovina za proizvodnju vlakanaca, polazi se od samoga procesa koji će se primijeniti kod prerade.

Pri izboru sirovine, odnosno drva, mora se paziti na nekoliko važnih faktora, kao npr.: Kakvu morfološku građu ima vlaknasta sirovina? Koje su mogućnosti raščinjavanja kod te sirovine? Odgovara li, kvalitativno gledano, proizvedeni poluproizvod iz određene sirovine zahtjevima procesa prerade koja slijedi? U kojoj je količini, kada i gdje navedena sirovina na

⁸ Drvenjača je jedna od osnovnih sirovina za proizvodnju papira. Dobiva se mehaničkim struganjem određenih vrsta drveta, a najčešće su to četinjače (bor, smreka, jela), ima žutu do svijetlosmeđu boju. Sastoji se od odvojenih vlakana i snopova vlakana te sadrži sve tvari sadržane u drvetu. Po potrebi se bijeli različitim, uglavnom klornim preparatima. Papir proizveden od čiste drvenjače ima vrlo malu čvrstoću, nepostojan je na svjetlu i zraku, osobito kod povećane vlage i topline.

raspolaganju? Koji su zahtjevi u vezi s nabavom, transportom i skladištenjem? Je li proizvodnja celuloze iz sirovine, ako se uzme u obzir sve navedene faktore, ekonomična?⁹

Mora se paziti i na to da sirovina ovisi o klimatskim uvjetima i geološkoj građi tla na kojemu raste, pa se teritorijalno može jako razlikovati. U tkivu drveta se, uz celulozu, nalaze i lignin, hemiceluloze (polisaharidi kratkih lanaca) i druge tvari prikazane u sljedećoj tablici.

Tablica 1. Prosječan sastav nekih vrsta drveta

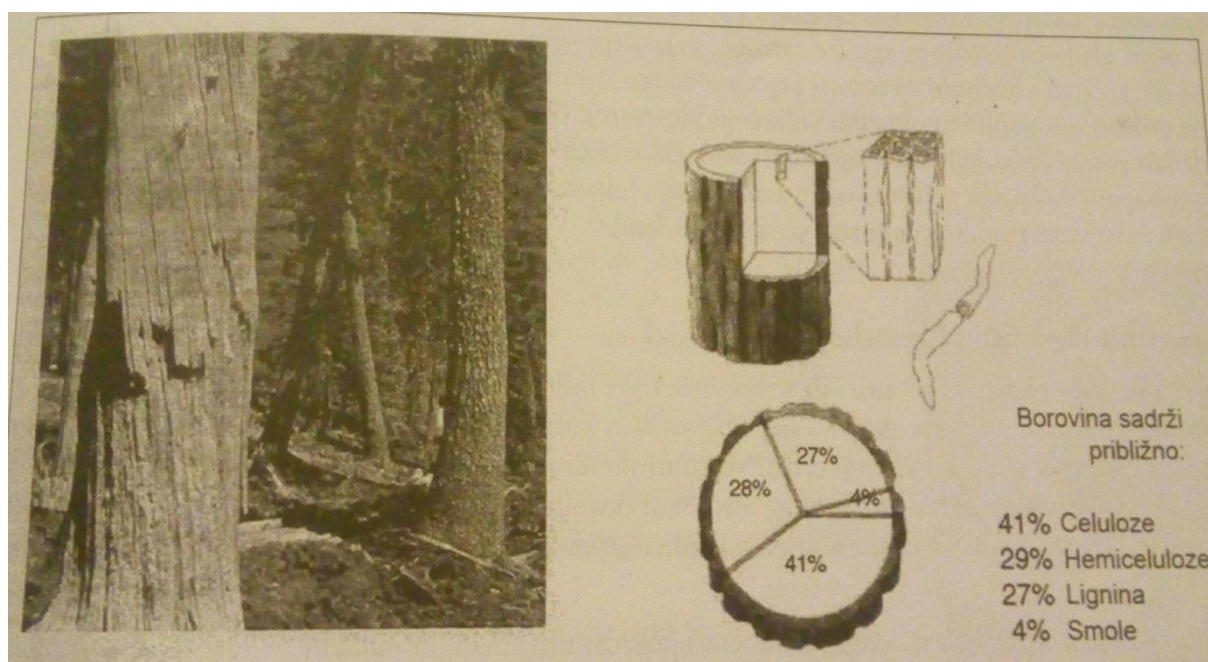
Vrsta drveta	Celuloza	Heksozani	Pentozani	Lignin	Masti, voskovi i smole
Jela	42,0	12,3	11,3	27,0 – 29,0	2,3
Bor	43,0	11,8	10,4 – 11,0	27,0	3,0 – 4,9
Tisovina	51,60	51,6	9,7 – 11,0	24,3 – 27,5	1,8 – 2,4
Cedar	56,02	56,02	11,9 – 14,5	25,8	4,5
Jasika	43,6	4,5	19,3 – 24,1	17,0	3,1 – 3,4
Topola	43,3	4,5	19,0 – 23,7	18,2 – 26,0	3,2
Breza	40,7	4,8	26,0 – 28,7	19,0 – 25,0	1,8 – 2,25
Bukva	38,5	4,4	20,0 – 26,0	22,5 – 23,0	2,4

Izvor: Golubović, A. *Tehnologija izrade i svojstva papira*, Zagreb: Viša grafička škola, 1973., str. 7.

U industriji se papira obično prerađuju višegodišnja biljke četinarara i lišćara čija je građa vlaknasta, a to je rezultat vlaknaste strukture molekule celuloze. U Europi se za dobivanje celuloze upotrebljavanju pretežno smreka, bor, jela (četinari), te bukva, breza, topola (lišćari).

⁹ Vidi: Golubović, A. *Tehnologija izrade i svojstva papira*, Zagreb: Viša grafička škola, 1973.

Slika 1. Drvo kao sirovina za celulozu vlakna u proizvodnji papira



Izvor: Černič Letnar, M. *Papir kao nositelj kulturne baštine*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 47-53.

3.2.2. Kemijski sastav drveta

Glavni sastavni dijelovi biljnog vlakna su celuloza, hemiceluloze, lignin, smole. **Celuloza** je glavni sastavni dio biljnog vlakna, smještena je u središnjem sloju u obliku fibrila. Dužina lanca molekule određena je brojem najjednostavnijih građevnih elemenata - glukoznih prstenova, povezanih jedan na drugi. Celuloza vlaknu daje čvrstoću. Čista celuloza bubri i ima malu sposobnost vezivanja vlakanaca.

Za izradu papira, od celuloze se zahtijeva da lanac bude što duži, osim za specijalne papire kod kojih može uz osrednji stupanj polimerizacije doći do poboljšane mogućnosti mljevenja i bubrenja. Celuloza mora biti povezana određenom količinom hemiceluloza i malom količinom lignina kako bi se dobila optimalna svojstva za izradu papira. Na nekim mjestima u **kiselim postupcima** dobivanja celuloze vladaju toliko kiseli uvjeti da je moguća razgradnja vlakna.

Hemiceluloze su tvari koje grade primarnu i tercijarnu stijenk, to su dvodimenzionalne lančaste molekule djelomično razgranate s manjom dužinom lanca od celuloze. Sastav nije jedinstven, uz heksoze i pentoze sadrže i uronske kiseline. Slojevi hemiceluloze su, kao kod celuloze, izgrađeni fibralno. To je tvar koja bubri, kod stvaranja

lista popuni međuprostore, a kod sušenja povezuje fibrile celuloze. Za svaku vrstu papira postoji optimalno potrebna količina hemiceluloza. Ako hemiceluloza nema (linters papiri), dolazi do slabog povezivanja vlakana i dobiju se rahli papiri koji upijaju.

Lignin je sredstvo za povezivanje u prvobitnom drvenom tkivu koje sadrži zajedno pojedina vlakanca. To je trodimenzionalna prostorna molekula, a sadržaj lignina daje papiru zvuk, tvrdoću i krutost. Lignin djeluje tako da papir požuti, a ako ga ima previše, smanjuje se čvrstoća lista. Kada sadržaj lignina u papiru opada, papiri postaju sve mekši i sve manje žute. Lignin je reaktivna tvar i lako se klorira, sulfonira, nitrira i oksidira. „Prema mnogim kemijskim spojevima, osim kiselina, lignin je manje postojan od celuloze. Lužine ga rastvaraju. Halogeni lako reagiraju s ligninom. Kisik iz zraka oksidira lignin u lužnatom kod 200-250 °C stvarajući aromatske spojeve. Sumporna kiselina reagira s ligninom, dajući lignin sulfonsku kiselinu. Ova reaktivnost lignina koristi se pri njegovom uklanjanju iz tehničke celuloze bijeljenjem s klorom, hipokloritom ili drugim oksidacijskim sredstvima.“¹⁰

Smole su dio ekstraktivnih tvari koje uzrokuju ozbiljne pogonske poteškoće jer u određenim okolnostima dolaze u koloidnom obliku. Mogu se izlučiti na situ, prešama, valjcima za glačanje, kalanderima gdje uzrokuju pjege na papiru, a dolazi do pucanja i trganja papirne trake.

3.2.3. Postupci dobivanja najvažnijih sirovina za proizvodnju papira

Najvažnije sirovine za proizvodnju papira su: drvenjača, odnosno razne vrste drvenjače, tehničke celuloze, poluceluloze i polutvorina.

Proces dobivanja **drvenjače** podrazumijeva mehaničko raščinjavanje drva na vlakanca koja se potom upotrebljavaju kao sirovina za proizvodnju papira. Otkrio ju je Gottlob Keller 1844. godine, naglo se razvila industrija papira jer sirovina za izradu više nije predstavljala problem. Drvenjača se upotrebljava kao dodatak uz celulozu kod izrade vrsta papira kod kojih se ne traže osobita mehanička svojstva. Izrađuju se čak i papiri iz čiste drvenjače, tako se štede velike količine drva jer prilikom proizvodnje u drvenjači ostaju svi kruti sastojci koji su sadržani u drvu.

¹⁰ Golubović, A. Nav. dj., str. 16.

Papiri koji su izrađeni uz dodavanje drvenjače kraćeg su vijeka jer sadrže lignin i smolu, a oni uzrokuju izbljeđivanje i krhkost papira uslijed fotokemijskog djelovanja svjetla. Za proizvodnju drvenjače uglavnom se upotrebljava smreka. Drvenjača se proizvodi tako da se drvo reže na određenu dužinu (jedan ili dva metra), ovisno o stroju, ukloni se kora i liko i cjepanice se, uz dodatak vode, potiskuju na cilindrični brusni kamen koji rotira. Pritom pojedina vlakanca drva budu iščupana iz drvne građe i voda ih otplavi u korito koje se nalazi ispod brusnog kamena. Veličina zrna kamena određuje kvalitetu drvenjače (finoću). Veći komadi drva (iverje), koji ostanu nakon brušenja, odvoje se i naknadno obrađuju u svrhu daljnjeg usitnjavanja. Sortirana se drvenjača odvodnji, po potrebi izbjeljuje i rabi kao sirovina za izradu papira.

Drvenjača se dijeli na bijelu, smeđu i kemijsku. Bijela drvenjača se dobiva mehanički, ima boju drveta iz kojeg se radi. Smeđa se drvenjača dobiva termičko-mehaničkim postupkom (drvo se prije brušenja podvrgava procesu obrade parom), a kemijska drvenjača kemijsko-termičko-mehaničkim postupkom (kemijski se obrađuje kod povišene temperature prije mehaničke obrade), izbjegava se tamna boja.

Za proizvodnju drvenjače, odnosno za njezinu kvalitetu, važno je skladištenje drva. Drvo bi trebalo, prije nego se preradi, odležati minimalno šest mjeseci nakon sječe. Prilikom skladištenja mora se paziti da se drvo zaštiti od nametnika (npr. gljiva i plijesni). Smeđa drvenjača ima veću čvrstoću od bijele jer se plastifikacija lignina događa već u kotlu prilikom obrade parom. Kemijska se drvenjača odlikuje visokom čvrstoćom na kidanje i stoga se može upotrijebiti za izradu novinskoga papira čime se, i kod vrlo brzih papirnih strojeva, može uštedjeti celuloza. Kemijska drvenjača sadrži mnogo hemiceluloza i ima mnogo dugačkih podatnih vlakana. Ukoliko se doda masi za izradu papira, povećava njenu čvrstoću u mokrom, a gotovim papirima smanjuje dvostranost, daje jednoliku prozirnost i poboljšava sanitažu i mogućnost za dobar tisak.

Poluceluloza je sirovina za izradu papira koja se proizvodi iz drveta ili drugih vlaknastih biljaka blagom kemijskom obradom i mehaničkim razvlaknjivanjem koje se nadovezuje na kemijsku obradu. Ona je po svojstvima vlakana slična tehničkoj celulozi, a po sastavu drvenjači. Kod proizvodnje poluceluloze mogu se preraditi i otpaci drveta (drveno iverje i drvo u obliku batina i štapova). Slaba je strana poluceluloze tamna boja, odnosno veća potrošnja klora bijeljenja.

Polutvorina je sirovina za izradu papira koja se dobiva preradom krpa. **Krpe** su vrlo skupa sirovina i upotrebljavaju se samo za izradu određenih vrsta papira kao što su **novčanice, zemljopisne karte, povelje, bugačice i cigarete**. Dodavanje polutvorine masi za izradu papira povećava čvrstoću i trajnost papira, osobito kod savijanja i pregibanja. Kao krpe upotrebljavaju se otpaci lana, pamuka, jute i lika. One u pogon dolaze već grubo odvojene prema vrsti vlakna, boji i onečišćenju. Krpe se dezinficiraju i prešaju te isporučuju tvornici papira. Najveću vrijednost imaju novi i čisti tekstilni otpaci.

Tehnička celuloza proizvodi se iz drveta. Postoje različiti postupci dobivanja tehničke celuloze, a dijele se na kisele i lužnate. Raščinjavanje se vrši kemijski, drvo se obrađuje otopinom neke kemikalije, a svrha je u što većoj mjeri otopiti tvari koje povezuju celulozna vlakna – lignin. Prema svojstvu vlakana i sadržaju smole u drvetu razlikuju se tehničke celuloze četinara (dulja vlakna i veći sadržaj smole) i lišćara (kraća vlakna, manje čvrsta, ali voluminoznija, i manji sadržaj smole).

3.3. Vlaknasti sastav papira

S obzirom na sastav papira vlakna mogu biti biljna, životinjska, mineralna, sintetska. Najčešće se papiri izrađuju iz različitih biljnih vlaknaca.

Tablica 2. Sastav pet karakterističnih vrsta papira

	Omotni papir iz celuloze	Omotni papir iz otpadnog papira	Bezdrveni pisaći papir	Novinski papir	Cigaretni papir
Keljivo	0,5 %	0,5 %	2 %	—	—
Punilo	3,5 %	12,5 %	12 %	4 %	1 %
Pamučne krpe	—	—	—	—	19 %
Lanene krpe	—	—	—	—	60 %
Celuloza	96,0 %	—	86 %	12 %	20 %
Drvenjača	—	—	—	84 %	—
Otpadni papir	—	87 %	—	—	—

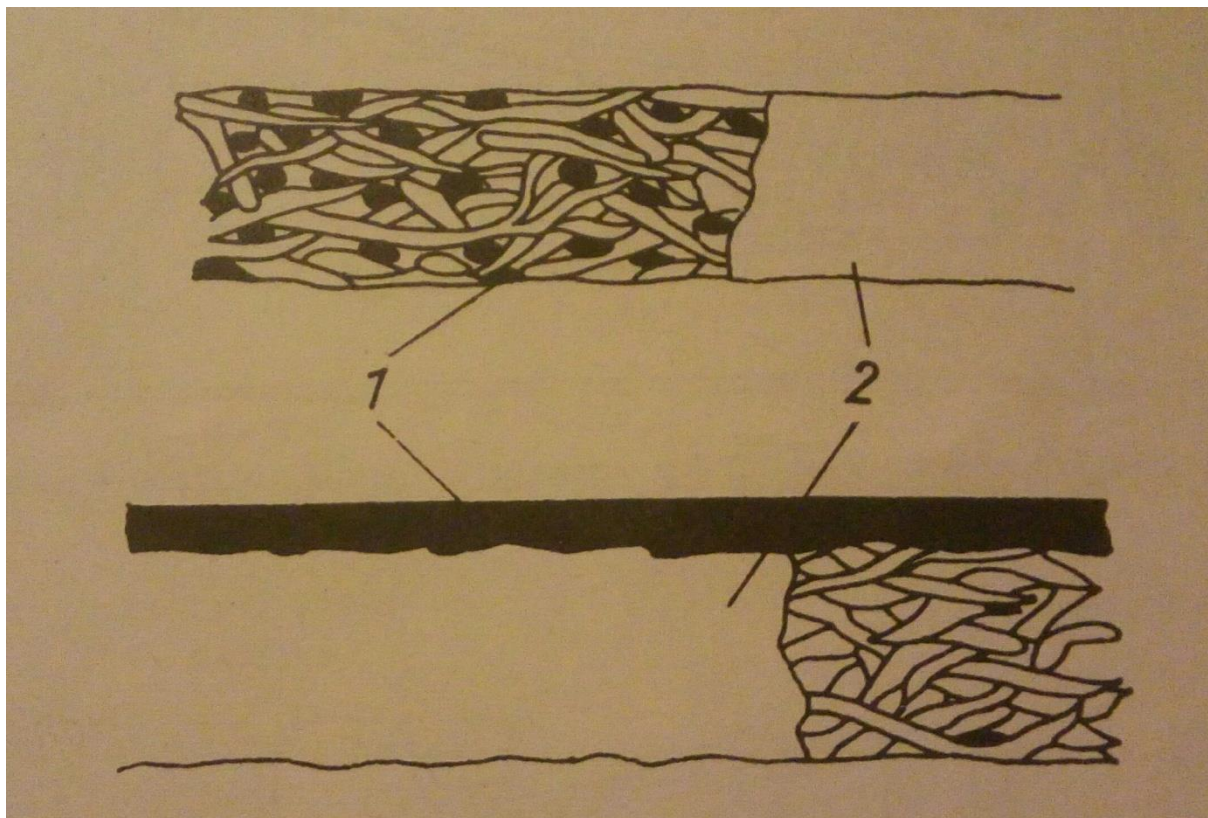
Izvor: Golubović, A. *Tehnologija izrade i svojstva papira*, Zagreb: Viša grafička škola, 1973., str. 103.

Vlaknasti se sastav može odrediti kvalitativno, a u najviše slučajeva i kvantitativno. Analiza se vrši kvalitativnim i kvantitativnim kemijskim reakcijama i mikroskopiranjem. Mikroskopska je analiza pouzdana, i danas postoje atlasi s mikroskopskim slikama najrazličitijih vlaknastih tvari koje mogu doći u obzir za izradu papira (također i vlakna egzotičnih biljaka). Kvalitativna kemijska analiza jednostavna je i brzo izvediva. Jedna od najčešćih reakcija je **reakcija na lignin**, po čemu se zaključuje ima li u papiru drvenjače ili nebijeljene celuloze. Reakcija se postiže nanošenjem nekoliko kapi reagensa na papir i registriranja određenog obojenja. Kvantitativna kemijska određenja su složenija i njihova točnost ovisi o vrsti vlaknaca koja čine sastav papira. Iz tablice se može iščitati da je u novinskom papiru najviši postotak drvenjače, što pridonosi bržem oštećenju, odnosno brzoj razgradnji novina.

3.4. Necelulozni dodaci u papiru

Vlaknastoj se komponenti papira dodaju **ljepila**, **punila**, **pigmenti** i ostali dodaci, što je potrebno da bi bio pogodan za pisanje i rukovanje. Te tvari u papiru mogu kemijski reagirati s celulozom. Kao punila najčešće se koriste kaolin, talk, kreda i titanov dioksid i oni utječu na **proces starenja papira**. Kreda, odnosno kalcijev karbonat, ima stabilizirajući učinak, usporava proces starenja (reagira sa slobodnim kiselinama iz zraka i sprječava njihovu reakciju s celulozom). Što se tiče ljepila, u papiru su prisutna škrobna ljepila i želatina, a kasnije ih zamjenjuje kolofonij i neka sintetička ljepila. Škrob je kemijski sličan celulozi, ne uzrokuje promjene njenih svojstava i topljiv je u vodi. Želatina je slična koži i pergameni. To je, kemijski gledano, bjelančevina, reagira s lužinama i kiselinama (s kojima tvori soli). Smanjuje biološku stabilnost papira. Kolofonij je smola koja kao i sve kiseline ubrzava starenje papira. Osim kolofonija, dodaje se i alaun koji u vodi disocira i tvori kiselu otopinu. Njihova je prisutnost štetna jer kiseline ubrzavaju razgradnju celuloze. U papiru je, kao ljepilo, prisutan i kazein, bijeli protein koji se dobiva od obranog mlijeka. Kazein ne oštećuje molekule celuloze.

Slika 2. Smještanje punila u listu (gore) i na listu kod premazivanja (dolje); 1. Punilo, 2. Papir



Izvor: Golubović, A. *Tehnologija izrade i svojstva papira*, Zagreb: Viša grafička škola, 1973.

3.5. Starenje papira – postojanost i trajnost gradiva

Ljepila, dakle, smanjuju trajnost papira jer kolofonij s alaunom stvara kiseline koje razgrađuju celulozu. Alaun se dekomponira oslobađajući sumporni trioksid koji s vlagom tvori sumpornu kiselinu koja utječe na ubrzanu razgradnju celuloze. Punila usporavaju proces razgradnje smanjujući kiselost papira. Kreda s kiselinom tvori kalcijev sulfat koji nije topljiv u vodi i ugljičnu kiselinu, koja se razlaže na ugljikov dioksid i vodu. Međutim, važna je i kompatibilnost materijala na kojem se što piše i onoga čime se piše.

Starije gradivo treba biti napisano na ručno izrađenome papiru od neutralne sirovine koja ima visoku kakvoću. Gradivo koje je pisano na industrijski izrađenom kiselom papiru uvelike se oštećuje i u dobro kontroliranim uvjetima. Osobito je važno spomenuti da je porasla i uporaba **recikliranog papira** koji je, za razliku od trajnijih vrsta papira, vrlo male kakvoće. Na njemu se ne bi trebali bilježiti vrijedni dokumenti. Treba voditi brigu o pisanim dokumentima i osigurati maksimalnu trajnost papira.

• Trajni papir – ISO 9706

Trajni je papir izrađen od kemijske pulpe u neutralnom ili lužnatom mediju. Standard ISO 9706¹¹ zahtijeva trajnost papira za dokumente. Dakle, traži da papir ostane kemijski i fizikalno uporabljiv za dugo razdoblje. Kriteriji su sljedeći:

- pH vodenog ekstrakta papirne pulpe: između 7,5 i 10;
- Kappa broj papirne pulpe, koji označuje otpornost na oksidaciju (vezano uz prisutnost lignina), mora biti manji od 5;
- lužnate zalihe: više od, ili 2% ekvivalenta kalcijeva karbonata;
- otpornost na kidanje: viša od 350 mN za papir čija je površinska težina veća od 70 g/m².¹²

¹¹ ISO 9706 prvi je međunarodni standard za trajni papir. Međunarodna organizacija za norme (ISO) objavila ga je 1994. godine.

¹² Vidi: Černič Letnar, M. Nav. dj., str. 47-53.

4. MATERIJALI ZA PISANJE – UZROK KISELOSTI

Materijali kojima se piše moraju ispunjavati određene uvjete: „stabilnost na djelovanje svjetla, da se dobro čuva u otopini, da ne sadrži kiseline, da se ne može brisati s papira, da lagano otječe s pera, da se trag ne razlijeva, da bude stabilan na razne fizikalne i kemijske utjecaje, da se trag trajno povezuje s papirom, trag mora biti intenzivno obojen, napisani tekst ne bi se smio isprati s papira pod utjecajem vode ili alkohola“.¹³

Može se reći da je najstariji materijal za pisanje **tuš**. Bio je poznat još u staroj Kini i tada se sastojao od čađe (kemijski inertne tvari) i određene vrste ljepila. Tuš je osjetljiv na utjecaj vode i vlage te se lako razlijeva. Čađa se kasnije zamijenila drugim pigmentima, te je tako nastala **tinta**. Tinta se pripremala tako da se, uz ostale otopine, dodavala i sumporna kiselina. Spoj koji nastaje (**željezo i galna kiselina**) nije topljiv u vodi, pa su napisani tekstovi stabilni kada je riječ o vodi i vlazi. No, u otopinu se dodaju organske ili anorganske kiseline kako bi se produžio vijek tinte, a to dovodi do oštećenja papira.

Kako se težilo boljem sredstvu za pisanje, nastala su tzv. alizerinska crnila koja su se sastojala od taninske kiseline, metalnog željeza, indiga, sumporne kiseline te krede.¹⁴ Znači, osim što je papir izrađen od tvari koje su za njega štetne, sredstva kojima se pišu tekstovi također sadrže kiseline koje su zaslužne za njegovo propadanje.

Tinte kojima je pisan tekst uzrokuju **kiselost papira**, a u kombinaciji s ostalim procesima uzrokuju velika oštećenja. Tinte lako reagiraju s drugim tvarima u papiru.

• Željezo galna tinta

Osobito štetno djelovanje na papir ima željezo-galna tinta koja u sebi ima željeza. Njome su uništeni brojni dokumenti, karte, te crteži. Upotrebljavala se od 12. stoljeća do prve četvrtine 20. stoljeća.

Pripremala se miješanjem otopina taninskog ekstrakta i željene soli, uz dodatak kiseline. Taninski ekstrakti u dodiru s vodenim otopinama soli određenih metala tvore

¹³ Dadić, V.; Sarić, E. *Osnove zaštite bibliotečne građe*. Zagreb: Hrvatsko bibliotekarsko društvo, 1973., str. 39.

¹⁴ Vidi: Dadić, V.; Sarić, E. Nav. dj., str. 41.

obojene taloge. Navedena je otopina bezbojna jer željezni sulfat ne reagira s taninom, ali kad se trag nanese na papir, dvovalentno željezo oksidacijom prelazi u trovalentno. Spoj koji nastaje reagira s taninom tvoreći obojeni kompleks i trag na papiru je vidljiv. Oksidacija dvovalentnih željeznih soli odvija se i za vrijeme čuvanja tinte u otopini, stoga se s vremenom stvara netopljivi crni talog, zbog čega tinta postaje neupotrebljiva. U svrhu produženja trajnosti tinte u otopinu se dodaju gumiarabika i organske ili anorganske kiseline. Na taj se način povećava njena trajnost, ali višak slobodnih kiselina uništava papir na kojemu je dokument pisan. Galo-tanati, kao organska komponenta tinte, oksidacijom postepeno prelaze u plinovite tvari i potpuno nestaju s papira, a zaostaje željezni (III) oksid koji je smeđe do svijetlo žute boje.¹⁵

„Poznato je da je razgradnja papira rezultat oksidacijskog djelovanja iona željeza i elemenata u tragovima, kao što su bakar, cink i sl. na celulozu. Važan čimbenik je kiselo okruženje koje ubrzava reakcije razgradnje. Neutralizacija nije dovoljna. Potrebno je ukloniti topljive metalne ione iz strukture papira ili ih prevesti u kemijski inertne tvari.“¹⁶

Znači, papir se oštećuje i sredstvom kojim se piše, a poznati je primjer navedena željezno-galna tinta, ako je u nju dodano previše kiselina. Na mjestima gdje je pisano tom tintom, papir se probija.

¹⁵ Vidi: Dadić, V.; Sarić, E. Nav. dj., str. 40.

¹⁶ Pilipović, D. *Uzroci oštećenja papira. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“*, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 56.

Slika 3. Oštećenja papira željezno-galnom tintom

1	Baptiancich Antonia	13	Orfano
2	Bolkovich Caterina	15	Bottajo
3	Calabrese Anna	13	Cfte
4	Caldana Pasqualina	13	Peperore
5	Id. Pallina	15	Orfano
6	Carliu Maria	14	
7	Chito Maria	13	Cfte
8	Cassio Maddalena	14	Impiegato
9	Castellani Maria	15	Calabarajo
10	Cucci Marietta	15	Masilino
11	Dominij Marietta	13	Paggiante
12	Galzigna Laura	15	Isidente
13	Id. Michielina	15	Podesta
14	Godini Francesca	15	Agricola
15	Gusovij Marietta	15	Martino
16	Id. Domenica	14	Id.
17	Id. Maria	14	Id.

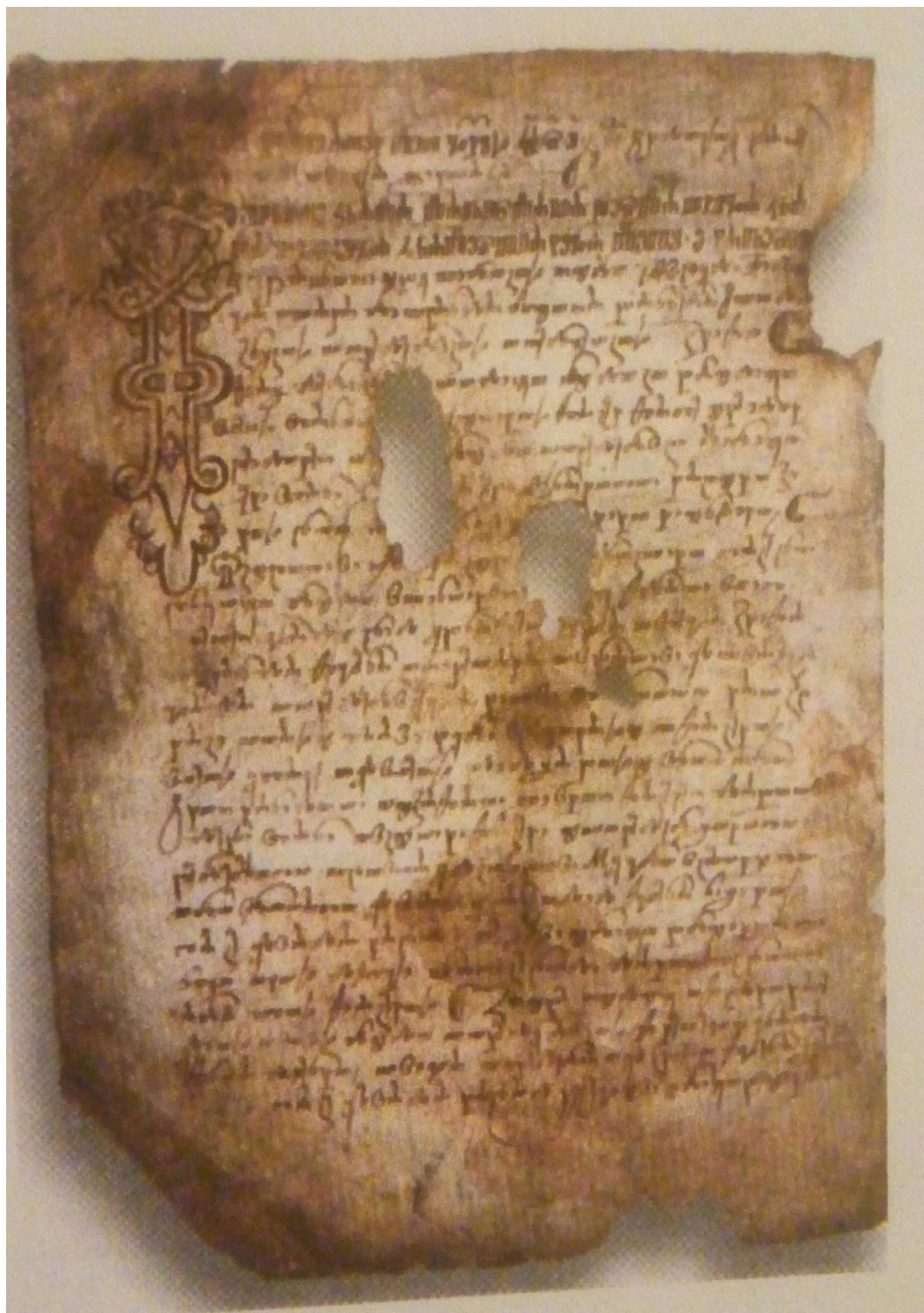
Slika 4. Korozija tinte



Slika 5. Korozija tinte i rupe u papiru



Slika 6. Vinodolski zakonik (1288.)



5. UZROCI OŠTEĆENJA PAPIRA

Najkarakterističnija oštećenja baštine na papiru su:

1. oštećenja papira i teksta koja nastaju pod utjecajem vlage, plijesni, svjetla i drugih fizikalno-kemijskih čimbenika
2. oštećenja od kukaca i glodavaca
3. mehanička oštećenja
4. oštećenja od vatre
5. oštećenja od kiselih tinti i pigmenata
6. oštećenja u obliku različitih mrlja (od plijesni, voska, masnoće, prašine i dr)
7. slijepljeni listovi pod utjecajem vlage i plijesni
8. kombinirana oštećenja (najčešća oštećenja)

Neki od primjera kombiniranih oštećenja su: vlažan papir napadnu plijesni i kukci, a tada se on lakše mehanički oštećuje; papir koji je oštećen u požaru i koji je gašen vodom, oštećen je od topline i od vode, a istodobno i od plijesni; papir oštećen kiselim crnilom još se više oštećuje pod utjecajem vlage; a papir koji napadnu glodavci oštećuje se od kiseline sadržane u njihovoj mokraći.¹⁷

U ovome će se poglavlju više koncentrirati na kemijske uzroke oštećenja papira.

5.1. Fizikalni uzroci oštećenja papira

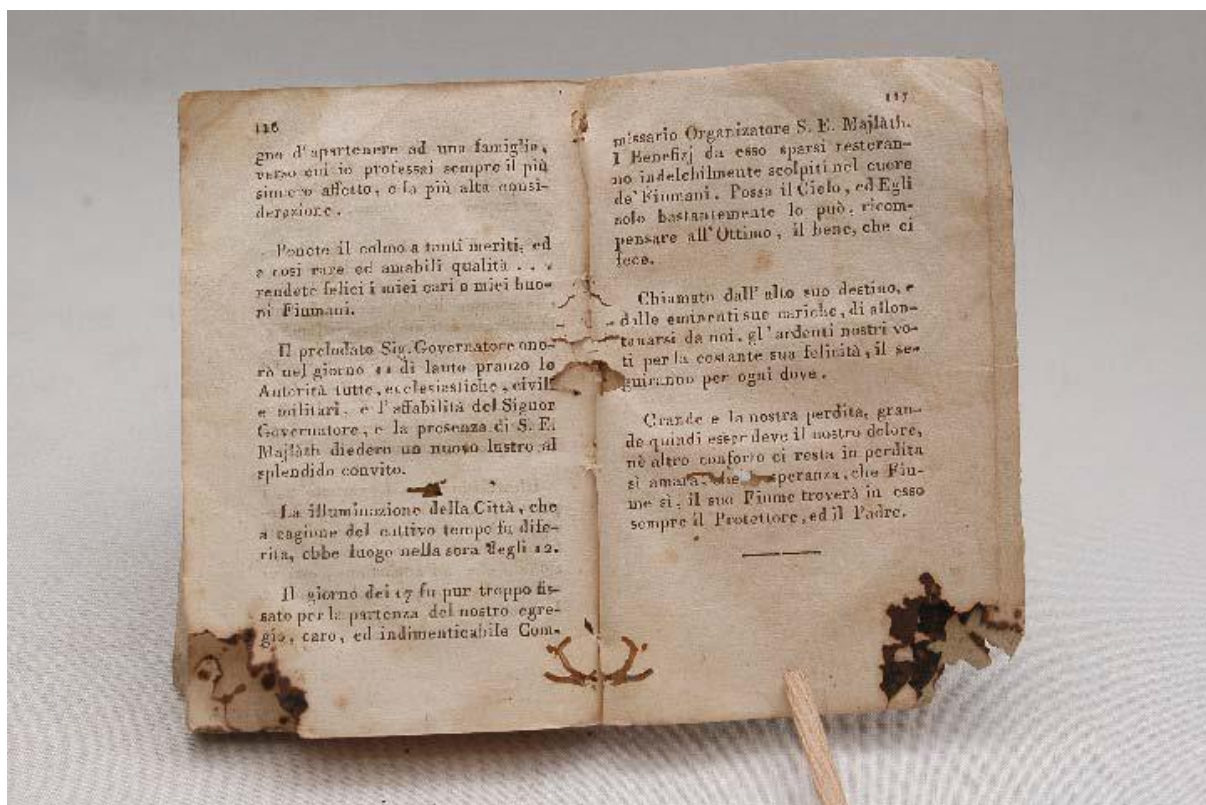
U fizikalna oštećenja papira spadaju **svjetlo**, **toplina** i **vlaga**. Djelovanjem svjetla papir može požutjeti, blijedjeti ili tamnjeti. Papir, uvezi, tinte, fotografske emulzije, sredstva za bojenje i pigmenti, osjetljivi su na svjetlo. Svjetlo, između ostalog, potiče štetne kemijske reakcije.

¹⁷ Vidi: Mušnjak, T. *Zaštita pisane baštine od kemijskih uzročnika oštećenja*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 61-68.

Toplina utječe na brzinu odvijanja kemijskih reakcija. Porastom temperature ta se brzina udvostručuje. Toplina, vlaga, energijske veze i ostali čimbenici utječu na stupanj toplinske oksidacije. Lignin lako oksidira pod utjecajem UV zračenja, a osobito brzo pri povišenoj temperaturi. Povećanjem topline mnoga mehanička i kemijska svojstva papira ubrzano slabe. Beal je 1986. godine otkrio da se lignin, hemiceluloze i celuloza počinju razgrađivati na različitim mjestima i različitom brzinom. Prvo se razgrađuje lignin, a razgradnja celuloze počinje pri višim temperaturama. Toplina isušuje celulozu te ona postane kruta i lomljiva. Dakle, papir na previsokim temperaturama postaje **lomljiv i žut**.

Vlaga je zapravo voda u plinovitom stanju. Relativna vlaga ovisi o temperaturi pa se ta dva čimbenika promatraju zajedno. Promjene vlage uzrokuju stres vlakana zbog izmjeničnog bubrenja i stezanja. Ekstremno niska relativna vlaga (u prostorima s centralnim grijanjem) može smanjiti gipkost papira i uzrokovati isušivanje i lomljivost vlakana. U zaštiti građe vrlo je važno nadzirati mikroklimu.¹⁸

Slika 7. Oštećenje uzrokovano svjetlom, toplinom i kukcima

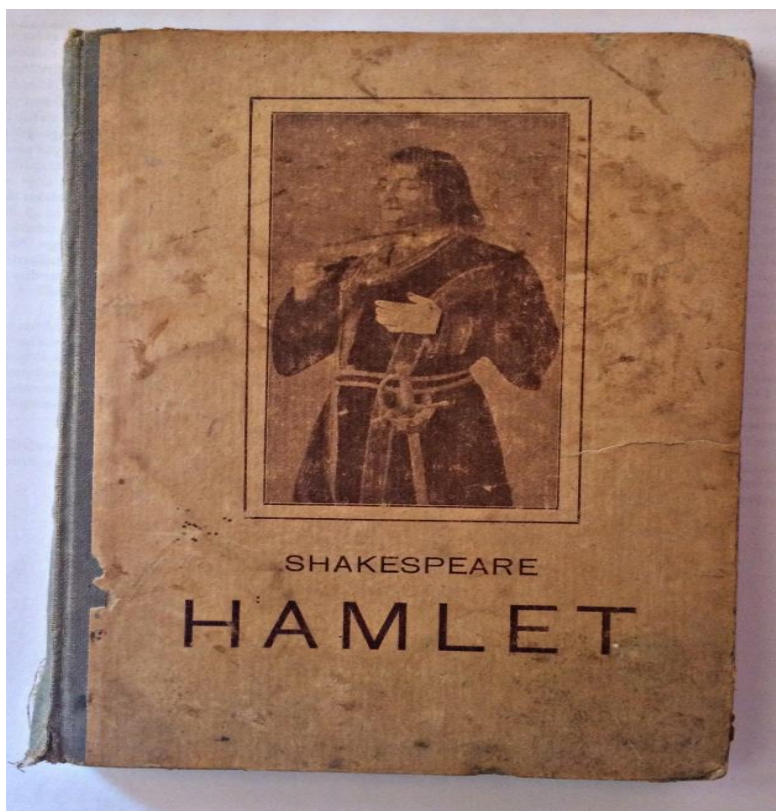


¹⁸ Vidi: Pilipović, D. Nav. dj., str. 55.

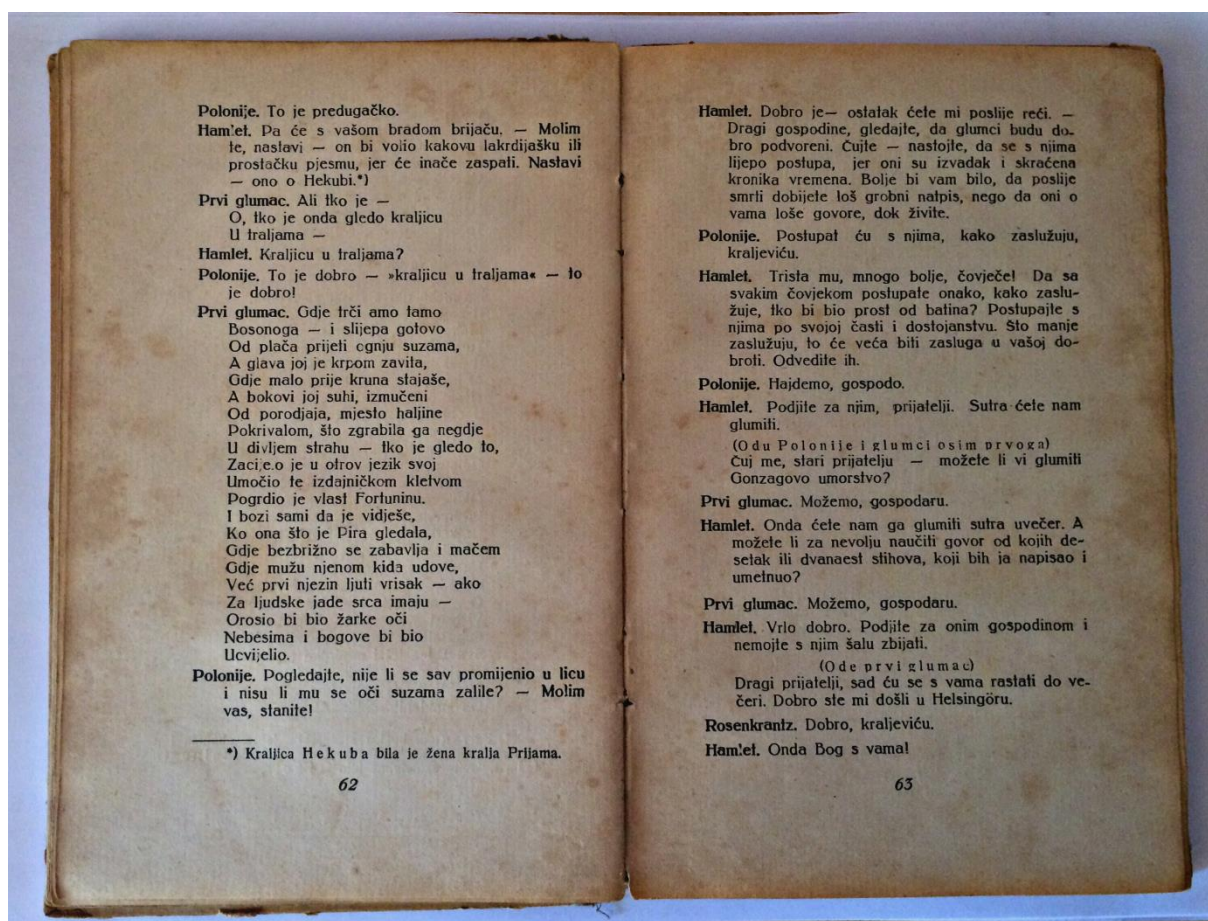
Slika 8. Oštećenje uzrokovano vlagom



Slika 9. Oštećenje korica knjige (*Hamlet*, W. Shakespeare)



Slika 10. Oštećenje listova knjige (*Hamlet*, W. Shakespeare)



5.2. Kemijski uzroci oštećenja papira

„Kemijske faktore oštećenja dijelimo na atmosferska onečišćenja; komponente dokumenta; i tvari koje nepažnjom dođu u dodir s dokumentom (polijevanje kiselinom ili nekom drugom kemikalijom).“¹⁹

Vanjski kemijski faktori oštećenja papira su atmosferska onečišćenja i onečišćenja sadržana u samom dokumentu. Zrak je smjesa plinova, a štetni plinovi u zraku su **sumporov dioksid, ugljikov monoksid**, razni ugljikovodici, dušikovi oksidi i druge tvari koje međusobno reagiraju i dovode do oštećenja građe. Primjerice, sumporov dioksid uz pomoć vlage i kisika prelazi u sumpornu kiselinu koja razgrađuje celulozu. Sumporov dioksid može izazvati i reduktivne reakcije na papiru, a ozon i dušik oksidacijske, stoga su oštećenja papira vrlo ozbiljna. Sunčeva svjetlost i toplina dodatno ubrzavaju oksidaciju.

¹⁹ Dadić, V.; Sarić, E. Nav. dj., str. 137.

Dakle, uzroci oštećenja papira mogu biti unutarnji i vanjski. Kada se govori o unutarnjim uzrocima oštećenja, misli se na nekvalitetan papir koji je napravljen od drvenjače i nekvalitetna sredstva za pisanje. Vanjski su uzroci fizikalno-kemijski (vlaga, toplina, svjetlo, onečišćeni zrak i razni štetni plinovi), biološki (bakterije, plijesni, insekti, glodavci) i mehanički (nepažljivo rukovanje gradivom).

„Promjena temperature u zatvorenom prostoru dovodi do promjene relativne vlažnosti zraka. Pretjerano vlažan zrak uzrokuje razlijevanje tinte, bubrenje ljepila u papiru te ljepila u uvezima. Kao posljedica toga razvijaju se plijesni i sljepljuju listovi.“²⁰ Direktno sunčevo svjetlo osobito je štetno za papir koji sadrži drvenjaču jer ubrzava reakcije. „Oštećenja gradiva očituju se u vidu pogoršanja kvalitete papira, promjeni boje, te u pojavi različitih vrsta onečišćenja u obliku mrlja.“²¹

Postoje određeni kriteriji za procjenu stupnja starenja koji se odnose na promjenu boje papira, smanjenje čvrstoće, povećanje kiselosti, promjenu kemijskog sastava i sl. Međutim, sama priroda procesa starenja papira nije do kraja proučena.²² Takva se istraživanja obavljaju i u industriji papira, a ne samo u ustanovama za konzerviranje i restauriranje.

Postoje različite vrste papira koji imaju vrlo različit sastav, to primjerice mogu biti stari, ručno izrađeni papiri, te suvremeni, industrijski izrađeni papiri. Kada se proučava proces starenja, treba uzeti u obzir fizikalno-kemijska svojstva svakog sastojka određene vrste papira; utjecaj jednih sastojaka na druge; te djelovanje razgradnje pojedinih sastojaka na druge. Proučavati starenje papira vrlo je zahtjevno. Na primjer, poznato je da je najlošiji papir onaj koji u svom sastavu sadrži lignin (kojeg ima u drvenjači). Lignin se prilikom prerade drva razgrađuje. „U prerađenu drvetu lignin je smjesa poznatih polimera u osnovi kojih se nalaze neki aromatski spojevi od kojih su neki obojeni ili daljnjim reakcijama daju obojene spojeve, a pod utjecajem svjetla, topline i kisika iz zraka se dalje odgrađuju.“²³ Zbog toga papir brzo žuti i raspada se.

Radi brže proizvodnje papira uveden je postupak lijepljenja papira u masi na bazi kolofonija (koji pod utjecajem svjetla tamni) i alauna, što smanjuje kakvoću papira. Ljepila već tijekom proizvodnje oslobađaju sumpornu kiselinu koja ubrzava razgradnju svih sastojaka

²⁰ Pilipović, D. *Čišćenje arhivskog gradiva kemijskim metodama*. // Arhivski vjesnik, god. 40 (1997), str. 172.

²¹ Isto, str. 172.

²² Vidi: Mušnjak, T. Nav. dj., str. 63.

²³ Mušnjak, T. Nav. dj., str. 64.

papira. Klor je osnovni sastojak sredstava za bijeljenje drvenjače i celuloze, a ako ga se dobro ne ispere, odnosno neutralizira, ubrzava oksidaciju i razgradnju drvenjače, tj. propadanje papira. Teorijski gledano, spomenuti se procesi mogu usporiti i zaustaviti, ali je u praksi to dugotrajan i težak posao kojim se u većini slučajeva ne poprave nastala oštećenja.

Slika 11. Povaljska listina (1250.)



5.3. Zaštita od kemijskih uzroka oštećenja

Najučinkovitiji je način **zaštite građe** od štetnih plinova pročišćavanje zraka koji ulazi u prostoriju, tj. **ispiranje kiselih plinova iz zraka** lužnatim kupeljima ili vodom. Kao faktor oštećenja djeluje sam sastav dokumenta. Riječ je o inkompatibilnosti materijala na kojem se piše i materijala kojim se piše. Najčešće tinte koje sadrže kiseline uništavaju papir na kojemu je dokument zapisan. To znači da **dokument sam sebe uništava**.

Već tijekom proizvodnje u papiru su tvari koje ne bi smjele ulaziti u njegov sastav jer imaju štetno djelovanje. Takve su tvari npr. klor (koji ostaje u papiru procesom bijeljenja), neki teški metali, lignin (sastojak stanica drva), alaun. Da bi se ovaj problem uništavanja papira spriječio, potrebno je spriječiti utjecaj ovih tvari; unijeti tvari s kojima će lakše reagirati; ili odstraniti štetne tvari.

Kada se govori o uzrocima propadanja papira, **kiseline**, odnosno tvari koje stvaraju kiseline, **na prvome su mjestu**. Zbog toga se prije svega mora blokiranjem kiselina zaštititi građu. Kemijska reakcija kojom se otklanjaju kiseline iz papira naziva se **neutralizacija** i izuzetno je važna u borbi protiv kiselosti papira. Za neutralizaciju kiselina koriste se hidroksidi kalcija i barija, magnezijev bikarbonat, magnezijev acetat, metoksidi, i dr.

Razna oštećenja i mrlje na papiru nastaju zbog prirodnih procesa starenja i vanjskih utjecaja. Takvi se dokumenti teško čitaju ili se uopće ne mogu čitati i zbog toga ih je nužno očistiti. Dubravka Pilipović u svome članku²⁴ daje detaljan prikaz čišćenja dokumenata: *suhog i mokrog postupka te bijeljenja*. Napominje kako je vrlo važno izabrati odgovarajuću metodu čišćenja, jer bi se u suprotnom dokument mogao dodatno oštetiti. Konzerviranjem gradiva usporava se proces starenja, koji može biti prirodni i ubrzani.

Da bi se pisana baština zaštitila, odnosno da bi se osigurali optimalni uvjeti pohrane, potrebno je poznavati materijale koji ulaze u sastav pisane baštine, te znati kakvo je djelovanje štetnih utjecaja na njih. Važno je pročišćavati zrak u prostorijama gdje je pohranjena građa, a osobito ako je u blizini industrijskih zona. Pisana se baština pohranjuje u kutije, mape, fascikle i dr., a u vezi s tim je važno da ta zaštitna ambalaža bude izrađena od neutralnih materijala i materijala koji u sebi sadrže zalihi lužnatih spojeva. Uporaba drvenjače dovela je do masovnih oštećenja, što se rješava postupcima **masovnog**

²⁴ Pilipović, D. Nav. dj., str. 171-178.

konzerviranja, metodama masovne neutralizacije ili deacidifikacije. Takvim se metodama neutraliziraju kiseline iz papira i sprječava se njihovo ponovno djelovanje.

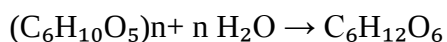
6. KISELOST PAPIRA I OŠTEĆENJA OD KISELINE

Kada se govori o kemijskim uzrocima oštećenja papira, najčešća su oštećenja uzrokovana kiselinama. **Papir može postati kiseo:**

- djelovanjem onečišćenog zraka u prisutnosti vlage i kisika
- kao posljedica bioloških uzročnika oštećenja - bakterija, plijesni, kukaca i glodavaca
- djelovanjem kiselih crnila i pigmenata
- kao produkt razgradnje celuloze pod utjecajem svjetla, vlage i drugih čimbenika i
- tijekom proizvodnje papira, upotrebom drvenjače kao sirovine, odnosno dodavanjem sredstava koja su kisela ili razgradnjom daju kiseline (npr. sredstva za bijeljenje, ljepila, punila).²⁵

Kiselost papira može porasti procesom prirodne oksidacije celuloze i drugih sastavnih dijelova papira, kao i djelovanjem nekih vrsta plijesni. U gradovima gdje je razvijena industrija kiselost papira raste djelovanjem sumpornog dioksida iz zraka.

Kiseline u papiru uzrokuju hidrolizu celuloznih molekula što smanjuje stupanj polimerizacije²⁶. Tako su kraća celulozna vlakna podložnija štetnim utjecajima. Hidroliza je kemijski proces razgradnje papira koji se sastoji u razgradnji celuloze vodom pod utjecajem kiselina. To se može prikazati sljedećom formulom:²⁷



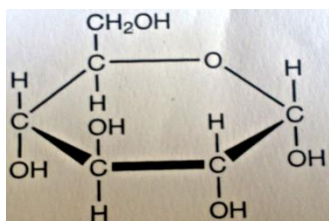
²⁵ Vidi: Mušnjak, T. Nav. dj., str. 64.

²⁶ Polimerizacija je reakcija u kojoj iz mnogo malih molekula (tzv. monomera) nastaje jedna velika molekula (tzv. polimer). Ako su sve gradivne jedinice međusobno jednake, onda takav polimer zovemo homopolimer, a ako su različite - kopolimer. Prirodni primjer polimera su proteini - polimeri s više od sto aminokiselina u svom sastavu, gdje svaka aminokiselina predstavlja jedan monomer, a kada se spoje nastaje polimer odnosno protein. Također su primjer prirodnih polimera škrob i celuloza.

²⁷ Bansa, H. *Strategie Bestandserhaltung. // Eine Studie zur langfristigen Erhaltung des schriftlichen Kulturgutes in Deutschland* (2006). URL: http://www.uni-muenster.de/Forum_Bestandserhaltung/downloads/Strategie_Bestandserhaltung_Bansa_2006.pdf

Kemijski gledano, prema Helmutu Bansi, kiseline ubrzavaju raspadanje celuloze i dobiva se glukoza, tj. šećer ($C_6H_{12}O_6$). Dakle, kiseline u krajnjoj mjeri razaraju celulozna vlakna – pretvaraju celulozu u glukozu. Oksidacija postupno oštećuje celulozu, čini ju kiselom. Molekula je glukoze oblika šesterokuta.

Prstenasta strukturna formula glukoze:



„Kiseline u papiru mogu nastati na sljedeće načine: djelovanjem zraka zagađenog štetnim plinovima (dušikovi i sumporni oksidi) u prisutnosti vlage i kisika, kao posljedica životnih aktivnosti bioloških uzročnika oštećenja (bakterija, plijesni, kukaca i glodavaca), djelovanjem kiselih crnila i pigmenata, kao produkt razgradnje same celuloze pod utjecajem svjetla, vlage i drugih čimbenika, već tijekom proizvodnje papira industrijske izrade, kada se kao sirovina koristi drvenjača, odnosno kada se u papirnu masu dodaju sredstva koja su kisela ili razgradnjom daju kiseline (sredstva za bijeljenje, ljepila, punila i neki drugi dodaci).“²⁸

Problem kiselosti pojavljuje se 1807. godine zbog zamjene postupka površinskog lijepljenja papira postupkom lijepljenja u masi, a prirodna su ljepila biljnog i životinjskog podrijetla, npr. želatina i škrob, zamijenjena kolofonijem i stipsom (kalijev aluminijev sulfat). Na taj se način nastavilo raditi jer je brža proizvodnja papira, ali s druge strane, kakvoća i trajnost su mnogo manje. Kasnije, 1840. godine, stare krpe koje su korištene u proizvodnji papira zamijenjene su drvenjačom i celulozom. Knjižničari i arhivisti tada počinju upozoravati na lošu kakvoću i trajnost papira. „Kasnija su ispitivanja pokazala da kakvoća papira naglo opada od 1850. godine, a da je najlošija oko 1890. godine.“²⁹ Drvenjača loše utječe na papir i zbog nje dolazi do ubrzanog propadanja, ali se može dobiti po povoljnjoj cijeni i zbog toga se i dalje rabi u proizvodnji papira u određenim postocima.

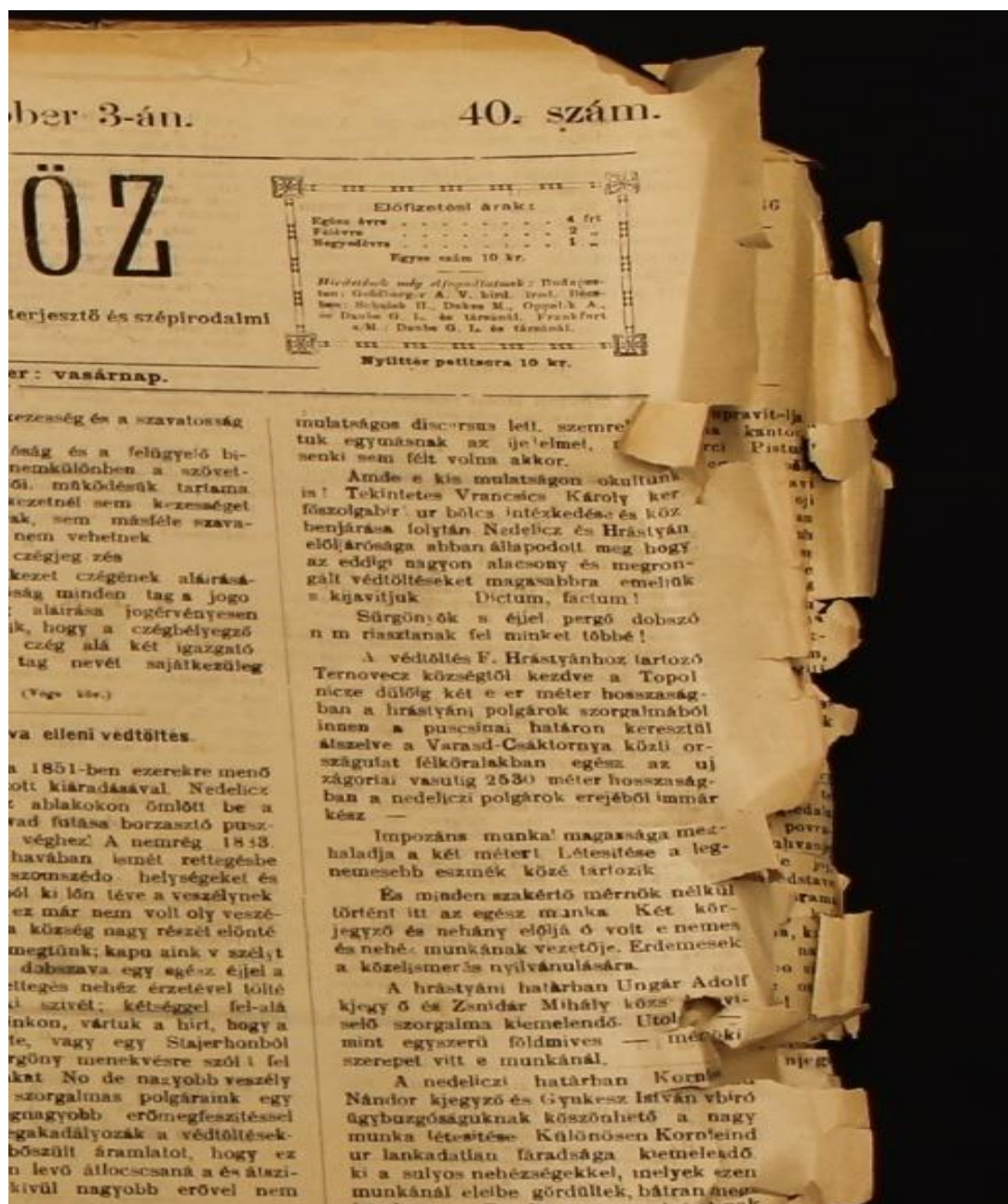
„Npr. **novinski papir** sadrži 80-85% drvenjače, dok se papir za novčanice u cijelosti izrađuje od lana i pamuka. Od sredine 19. stoljeća milijuni su knjiga i milijarde dokumenata

²⁸ Mušnjak, T. *Arhivi: Između digitalnih zapisa i ubrzanog propadanja gradiva na kiselom papiru. Masovna neutralizacija zapisa na kiselom papiru. // Arhivski vjesnik, god. 44 (2001), str. 62.*

²⁹ Mušnjak, T. *Nav. dj., str. 63.*

napisani i/ili tiskani na papiru izrađenom od drvenjače ili s visokim postotkom drvenjače. Kako se takvi dokumenti u vrlo kratkom vremenu (oko 50 godina) doslovce mogu pretvoriti u prašinu, posebice ako se još i čuvaju u lošim mikroklimatskim uvjetima, to ovaj problem čini toliko ozbiljnim.³⁰ Trajnost tog papira ne može se ni na koji način bitno produžiti.

Slika 12. Kiseli (novinski) papir



³⁰ Isto, str. 63.

• Ispitivanje kiselosti papira

Kiseline sadrže vodik, a u vodi disociraju tvoreći vodikov ion. Vodikov ion je kiseo, a hidroksil – ion je lužnat pa se njihovom koncentracijom određuje količina slobodnih kiselina i lužina u materijalima. Kada su navedeni ioni u ravnoteži, pH je 7. Što je pH niži, to je veća količina slobodnih kiselina.

U kemijsko-mikrobiološkom laboratoriju mjeri se kiselost raznim vrstama papira. Određivanje kiselosti dokumenta vrlo je važno radi provođenja određenog stupnja neutralizacije. Kiselost, odnosno pH vrijednost, može se mjeriti na dva načina³¹: indikatorskim papirom u tračicama koji je manje precizan te pH metrom koji je vrlo precizan. Kada se mjeri na prvi način, na papir se kapne destilirana voda, pričekava se da se u kapljicu uroni tračica indikatorskog papira. Promjena boje indikatora uspoređuje se s referentnom skalom koja se nalazi na kutiji indikatora. Važno je rabiti indikatore koji ne puštaju boju (non-bleading indikatori) kako se ona ne bi preslikala na izvorni dokument.

Mjerenje pH metrom je dugotrajnije, ali preciznije. Kalibrira se uređaj, a pritom se koriste dvije puferske otopine čija je pH vrijednost blizu očekivane pH vrijednosti papira. Kiselost papira mjeri se uranjanjem elektrode ravnoga dna u kapljicu destilirane vode stavljene na papir. Vrijednosti se očitavaju nakon desetak minuta, izmjere se tri vrijednosti te se uzima srednja vrijednost.

³¹ Vidi: Piasevoli, J., Pilipović, D. *Radionice u Središnjem laboratoriju za konzervaciju i restauraciju Hrvatskoga državnog arhiva*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 159-162.

7. NOVINSKI PAPIR – KISELA RAZGRADNJA I ZAŠTITA

U knjižnicama je zaštita novina dugo bila zanemarena, nije joj se pridavala velika pažnja. Smatralo se da je to građa koja ima kratkoročnu namjenu i prolaznu vrijednost. Dakle, svijest o zaštiti novina nije bila razvijena.³² Potrebno je potaknuti svijest o važnosti očuvanja novina jer su one također dio pisane kulturne baštine, a posebni značaj imaju povijesne novine.

Novine su najpodložnije propadanju zbog sastava materijala od kojih su izrađene. Poznato je da je novinski papir najkiseliji budući da u sebi sadrži najveći postotak drvenjače. Drvenjača u svom sastavu ima lignin koji je glavni uzrok nastajanja kiselina. Novinski papir pod utjecajima kiselina požuti i postaje izrazito krt. „Nečistoće iz drveta, posebice lignin, koji zaostaje u papiru nakon obrade, pod utjecajem svjetla, visoke vlage i onečišćivača iz zraka, potiču kisele reakcije u papiru te su glavni uzročnik propadanja, gubljenja boje i krhkosti novinskog papira.“³³ Novine se mogu u vremenskom razdoblju do pedeset godina potpuno razgraditi i pretvoriti u prašinu. U zaštiti novinskog papira primjenjuju se metode neutralizacije, o kojima će biti riječi u poglavljima koji slijede, te enkapsulacije i laminacije.³⁴ Zaštita novinskoga papira podrazumijeva i pravilan način čuvanja i pohranu: pohranjuju se vodoravno, neuvezane, u kutije bez dodira s materijalima koji mogu uzrokovati daljnje propadanje. Postupci zaštite novina, kao na primjer postupci neutralizacije, rijetko se primjenjuju zbog toga jer su skupi.

Prema IFLA-inim načelima neutralizacija novina, dakle, nije praktična jer se njome ne može zaustaviti propadanje, samo usporiti. „Osim toga, požutjeli i krhak novinski papir neće

³² Vidi: Krtalić, M. *Pristupi, metode i dostignuća u zaštiti novina*. // Vjesnik bibliotekara Hrvatske, 51, 1/4(2008), str. 1-18.

³³ Krtalić, M. Nav. dj., str. 3.

³⁴ Neutralizacija je postupak kemijske stabilizacije kiselina u papiru kojim se one neutraliziraju i ostavljaju lužnate soli kako bi se upile buduće kiseline. Neutralizirani novinski papir može se pohraniti ili enkapsulirati u poliestersku košuljicu tako da se novinski list stavlja između dva prozirna lista poliesterskog filma koji se zalijepe jedan za drugi. Laminacija je metoda konzervacije kojom se oštećeni listovi građe konzerviraju uporabom folije koja ulazi u pore papira. Usp. Ludwig, K.; B. Johnson. Nav. dj., str. 4. (Izvor: Krtalić, M., Nav. dj., str. 3)

neutralizacijom ponovno postati bijel i gibak.³⁵ Znači, nakon 1840. godine novine su tiskane na papiru kratkih vlakana koji sadrži lignin i stoga je trajna zaštita teško ostvariva. Za čuvanje novina najčešće se koriste kutije arhivske kakvoće. Kada se žele sačuvati izresci iz novina, potrebno ih je fizički odvojiti od ostalih dokumenata pisanim na kvalitetnijem papiru, ulaganjem u zaštitne omotnice od poliestera.

Preformatiranje se smatra najboljim načinom očuvanja, odnosno najekonomičnijom zaštitom. Sadržaj se prenosi na drugi medij, izvorni će dokument biti manje u uporabi i samim time manja je vjerojatnost da će se uništiti. U slučaju da novine idu u otpis, štedi se i prostor. Tri su načina preformatiranja: fotokopiranje, mikrofilmiranje i digitalizacija. Fotokopiranjem se može nadomjestiti npr. stranica ili dio teksta, dakle, to nije trajno rješenje. Kako se tehnologija razvija, tako se mikrofilmiranje i digitalizacija u zaštiti novina sve više prakticiraju i isprepliću, bilo tako da se prethodno mikrofilmirane novine digitaliziraju s mikrofilma ili da se digitalizirane slike pohranjuju na mikrofilm³⁶.

U Hrvatskoj je 1966. godine započeo Program zaštite starih hrvatskih novina s ciljem da zaštiti materijalni i sadržajni dio najvažnijih novina 19. stoljeća, koje su izlazile u gradovima čije su knjižnice bile uključene u program: Rijeci, Puli, Zadru, Splitu, Dubrovniku i Osijeku (knjižnica Muzeja Slavonije).

Komisija za zaštitu knjižnične građe, koja djeluje pri Hrvatskom knjižničarskom društvu, započela je s radom na navedenom projektu 2002. godine. Utvrđen je broj naslova povijesnih novina i procijenjeno je njihovo stanje. Najprije je provedena anketa kojom je utvrđeno „da su iz razdoblja od početaka novinskog tiska do 1892. godine ušćuvana 202 naslova novina u 40 knjižnica, od toga 34 unikata te da je novinski fond izrazito ugrožen“.³⁷ Uzrok lošem stanju novina je, između ostalog, loša kvaliteta papira na kojemu su novine tiskane, što se već prethodno problematiziralo i objašnjavalo. Komisija smatra i zaključuje da treba detaljno nastaviti aktivnosti prikupljanja podataka kako bi se novine mogle otkriti, prikupiti i objediniti te da je vrlo važno upoznati zajednicu arhiva, knjižnica i muzeja o projektu te ih potaknuti na suradnju. U svezi s tim 2006. godine održan je Okrugli stol o problematici zaštite novina.

³⁵ *IFLA-ina načela za skrb i rukovanje knjižničnom građom* / sastavio i uredio Edward P. Adcock u suradnji s Marie-Theresom Varlamoff i Vrginiom Kremp. Zagreb: Hrvatsko knjižničarsko društvo, 2003, str. 46.

³⁶ Krtalić, M. Nav. dj., str. 4.

³⁷ Isto, str. 5.

Slika 13. Novinski papir pod utjecajem kiseline

THE DAILY REPUBLICAN.

PAGE

VOL. 6, NO. 74.

RELVIERE, ILL., SATURDAY, MARCH 26, 1899.

PRICE

Our Grand Spring Opening Sale Began Friday.

Saturday is souvenir day. Make arrangements to buy a dollar's worth of goods and get a beautiful present.

THURSDAY, March 31st, our agent, representing the famous Beefeater Manufacturers will at our store all day with AN ELEGANT LINE OF SPRING CAPES AND JACKETS.

DON'T FORGET THE DATE.

FREE REASONING MATTER GOUNCES.

T. F. BURNS.

Jersey Sweet Potatoes.

Are raised for export to Europe. They are the best and most reliable. They are the best and most reliable.

Excelsior Hams.

Now, slightly smoked, well cured, delicious flavor.

Whole Codfish.

Delicious and the largest fish in the world. It is the best and most reliable.

Bacon.

The best of the world. It is the best and most reliable.

Oranges.

As good as the best and most reliable.

Jones & Winna, Grocers.

136 North State St., Phone 1011, between 1st and 2nd.

Illinois Central R. R. SOUTH.

Don't Tobacco and Smoke Your Life Away.

If you want to get rid of your tobacco habit, you should use the Illinois Central R. R. SOUTH. It is the best and most reliable.

WEST.

Don't Tobacco and Smoke Your Life Away.

If you want to get rid of your tobacco habit, you should use the Illinois Central R. R. SOUTH. It is the best and most reliable.

Kuppenheimer Garment.

They are made only in every respect. They are the best and most reliable.

The Hub Clothing Store.

314 North State St., Phone 1011, between 1st and 2nd.

A Remarkable Case.

Don't Tobacco and Smoke Your Life Away.

If you want to get rid of your tobacco habit, you should use the Illinois Central R. R. SOUTH. It is the best and most reliable.

PATENTS.

Don't Tobacco and Smoke Your Life Away.

If you want to get rid of your tobacco habit, you should use the Illinois Central R. R. SOUTH. It is the best and most reliable.

WAR DRAWS NEAR.

A Day of Potent Development at the National Capital.

Amelia and Spitz Thought to Be Close to a Clash at Arms This Week.

Spitz Believed That the War Was Drawn, Though He Was Not Certain.

In Return for the War, the War Was Drawn, Though He Was Not Certain.

Will Not Be Drawn for the War, Though He Was Not Certain.

Washington, March 26.—The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital.

THE WATERS REDEED.

The Situation in the United States is Improving.

CRISIS IS NOT AT ALL NEAR.

Washington, March 26.—The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital.

STRIKES A SNAG.

Chicago's Railway Workers.

Chicago, March 26.—The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital.

IT IS AN OBSTACLE.

Obstacle to the War.

Washington, March 26.—The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital.

DEATH WAS CONTINUED.

Chicago's Railway Workers.

Chicago, March 26.—The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital. The war of the future is being fought at the National Capital.

CRATEFUL THANKS.

Are hereby extended to my many friends for the generous patronage bestowed upon me since opening up my stock of Groceries.

THE STOCK IS NEW, FRESH, COMPLETE.

Have no specials to announce, but can supply all household needs; and also the dainties and delicacies of the season.

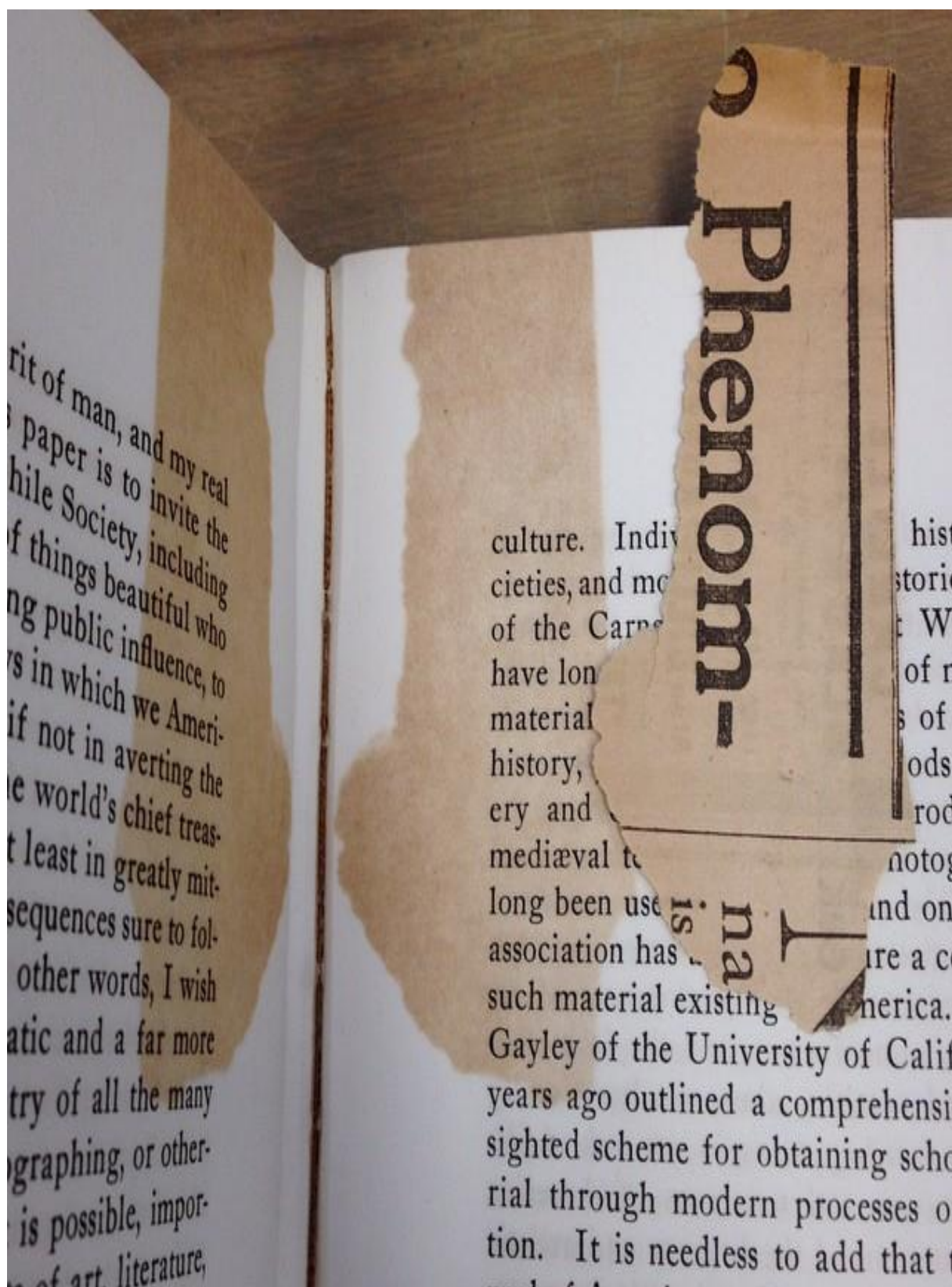
Strictly Cash.

E. B. Plane.

DR. PRICES CREAM BAKING POWDER.

Highland House, Wash. D. C.

Slika 14. Utjecaj kiselog (novinskog) papira na papir koji nije kiseo



8. DEACIDIFIKACIJA – ZAŠTITA OD KISELINE

Deacidifikacija je kemijski postupak kojemu je cilj poboljšati kemijsku strukturu papira i učiniti je trajnijom. To je postupak neutraliziranja kiselina u papiru, čime se pridonosi njegovoj čvrstoći, fleksibilnosti i kemijskoj stabilnosti

8.1. Neutralizacija

Neutralizacija je temeljni proces **konzervacije** papira, odnosno **neutralizacijom kiselina** usporava se proces razgradnje papira. Najstarija je **Barrowljeva metoda** neutralizacije **vodenom otopinom kalcijeva hidroksida**. Obrada se vrši uz pomoć dvije otopine, otopinom kalcijeva oksida, koja neutralizira slobodne kiseline u papiru, i zasićenom otopinom **kalcijeva bikarbonata**. Slobodne kiseline mogu biti jake anorganske kiseline koje su došle u papir za vrijeme proizvodnje, mogu potjecati iz atmosfere, te organske kiseline koje mogu nastati tijekom procesa razgradnje celuloze ili su unesene u papir u proizvodnji.

Naravno, kiselina ima i u crnilima kojima se bilježe dokumenti. Sumporna kiselina (koja potječe od alauna ili iz atmosfere) predstavnik je anorganskih kiselina. U svakom slučaju, neutralizacijom nastaje kalcijev sulfat, sol koja se ne topi u vodi i ne uzrokuje daljnja oštećenja papira. Druga otopina, **kalcijev bikarbonat**, uklanja neutrošeni kalcijev hidroksid, što je potrebno jer višak lužine također oštećuje papir. Kalcijev bikarbonat u reakciji s kalcijevim hidroksidom daje kalcijev karbonat, sol koja je topljiva u vodi. Osim toga, ova sol sprječava utjecaj kiselina iz atmosfere i takvim puferskim djelovanjem štiti dokument. On je prisutan u papiru dobro očuvanih dokumenata.

Navedena je metoda neutralizacije učinkovita, ali je njena uporaba ipak ograničena jer je poznato da nisu svi dokumenti otporni na vodu. Velik dio crnila kojima se piše razlijevaju se u vodi. U vodi se kiselinski produkti otapaju, stoga je voda vrlo važna u ovom procesu. Uranjanjem dokumenata u vodu, tekstovi pisani crnilima topljivim u vodi, potpuno bi nestali. Potrebno je razraditi metodu i za takvu građu. Ovdje se javlja još jedan problem, a to je financijski – uvezane publikacije moraju se razvezati i, nakon što se provede neutralizacija, ponovno uvezati, što je vrlo skupo kada bi se neutralizacija provodila masovno. Barrow je zaslužan za prvi pokušaj razrade metode za obradu građe nestabilne na djelovanje vode. „To

je poznata „spray deacidification“ s magnezijevim acetatom. Isti princip pokušao je primijeniti i **Langwell** u svom **postlip – lamination procesu**.³⁸ Navedeni se procesi temelje na reakciji supstitucije: jaka sumporna kiselina istisnut će iz soli (magnezijeva acetata) slabu octenu kiselinu koja je hlapljiva pa će ishlapiti iz papira. Međutim, na ovaj se način ne mogu neutralizirati svi kiseli produkti iz papira, pa navedeni proces nije prihvatljiv. „Naime, reakcija supstitucije moguća je samo između soli slabe kiseline i jake kiseline, a slabe se kiseline na ovaj način ne mogu ukloniti iz papira, pa svi kiseli produkti odgradnje celuloze ostaju u papiru i, naravno, nesmetano kataliziraju daljnju degradaciju molekule celuloze.“³⁹ U dokumentu ne ostaje ni puferska tvar koja bi štitila dokument od štetnih utjecaja iz atmosfere. Nadalje, Langwell je iznio još jedan način neutralizacije, „**vapor phase deacidification**“⁴⁰, a razumijeva izlaganje papira parama iz cikloheksilamin karbonata.⁴¹ Međutim, cikloheksilamin karbonat je toksičan i može biti opasan po zdravlje, stoga nije moguće provesti masovnu neutralizaciju.

Pokušaji da se pronađe prihvatljivi način neutralizacije dokumenata se nastavljaju: radi se o procesima neutralizacije u nevodenim otopinama koje razrađuju kemičari A. D. Baynes-Cope i R. Smith.

A. D. Baynes-Cope opet se vraća procesu neutralizacije hidroksidom, ali umjesto kalcijeva hidroksida, rabi barijev hidroksid koji je topljiv u metanolu. Ova je metoda dobra za dokumente koji su nestabilni u vodi, a stabilni u organskim otapalima, to su primjerice skice rađene tušem i sl. Sušenjem dokumenata nastaje barijev karbonat koji služi kao puferska tvar. Ipak, ova je metoda, kao i prethodno spomenuta Langwellova, neprihvatljiva jer su barijev hidroksid i metanol toksični. Osim toga, mnoga su moderna crnila topljiva i u metanolu.

Metoda **R. Smitha** predstavlja kombinaciju Baynes – Copeove i Barrowljeve *spray metode*. R. Smith pokušava neutralizirati kiseline magnezijevim aloksidima. Magnezijev

³⁸ Usp. *Permanence/Durability of the book – III Spray deacidification*. W. J. Barrow Research laboratory, 1964; Barrow, W. J. *Restoration Methods*. // *The American Archivist*, 6, str. 151-154. (izvor: Dadić, V.; Sarić, E. Nav. dj., str. 141)

³⁹ Dadić, V.; Sarić, E. Nav. dj., str. 141.

⁴⁰ Papir se izlaže djelovanju alkalnih para iz CHC-a, koji se može upotrijebiti u obliku granula, kuglica ili listova impregniranih sa CHC. Međutim, izlaganje bi se moralo stalno ponavljati jer navedeno sredstvo vrlo brzo isparava iz papira.

⁴¹ Usp. Langwell, W. H. *The vapour phase deacidification of books and documents*. // *Journal of the Society of Archivists*, br. 3 (1996), str. 137.

acetat reagira s metanolom i nastaju metoksidi.⁴² Autorice Vera Dadić i Eleonra Sarić ističu da ova metoda nije učinkovitija od metode barijevim hidroksidom u metanolu, a mnogo je složenija. Njihov je zajednički nedostatak nevodena otopina, jer je voda u procesu neutralizacije od velike važnosti. Ukoliko je potrebno primijeniti metodu za dokumente koji su nestabilni na vodu, prihvatljivija je i jednostavnija Baynes – Copeova metoda.

Autorice preporučuju Barowljevu metodu neutralizacije kao najbolju od navedenih jer sjedinjuje sve prednosti i udovoljava svim zahtjevima. Naravno, prije se mora utvrditi stabilnost dokumenta u odnosu na vodu.

Slika 15. Neutralizacija u otopini kalcijevog hidroksida



⁴² Smith, R. D. *Paper deacidification: A preliminary report.* // Library Quarterly, br. 36 (1996).

Slika 16. Pranje listova u otopini vode i alkohola



8.2. Masovno konzerviranje i restauriranje

Restauratorski laboratoriji ne mogu odgovoriti na potrebe za konzerviranjem i restauriranjem jer je sve više građe koja to zahtijeva, stoga je to potrebno unaprijediti i ubrzati. Kada se govori o ubrzanju, misli se na postupke tzv. "masovnog konzerviranja i restauriranja" koji bi trebali pomoći u slučajevima kao što su elementarne nesreće, ratovi i sl., te u zaštiti gradiva zabilježenog na **kiselom papiru**.

Masovno konzerviranje i restauriranje zapravo znači dobru organizaciju rada kojom se postiže veliki učinak u kratkom vremenu. Da bi se to provelo, potrebni su i odgovarajući strojevi i postrojenja, što je veliki financijski izdatak. Dakle, strojevi se nabavljaju kada se utvrdi da će se taj potez isplatiti, odnosno da postoje dovoljne količine istovrsno oštećenog gradiva i dovoljno radnika koji će voditi brigu o strojevima.

T. Mušnjak smatra da je **masovna neutralizacija ili deacidifikacija jedini mogući način da se zaustavi štetno djelovanje kiselina na papir na kojem su tiskani dokumenti i knjige 19. i 20. stoljeća**. Danas postoje postrojenja za te postupke. Postupci masovne

neutralizacije koji se danas provode u svijetu mogu se podijeliti u dvije skupine: postupci masovne neutralizacije nerazvezanih knjiga i postupci masovne neutralizacije pojedinačnih dokumenata.⁴³

Neutralizacijom se stvara kemijski spoj (pufer) koji neutralizira i kiseline koje kasnije mogu doći u papir ili u njemu nastati.

8.3. Postupci masovne neutralizacije

Postupci masovne neutralizacije **nerazvezanih knjiga i svežnjeva** obuhvaćaju sljedeće postupke: *Battelle postupak*, *Bookkeeper postupak*, *Dez postupak*, *Fmc postupak*, *Wei to postupak* i *Bečki postupak*.⁴⁴

Battelle postupak tekući je postupak koji kao sredstvo za neutralizaciju koristi magnezij titan etoksid, a kao otapalo heksadimetil disiloksan. Sastoji od četiri faze: sušenja (kako bi se sadržaj vlage u papiru sa 6% spustio na 0,5%), impregnacije papira otopinom za neutralizaciju; uklanjanja viška otapala iz papira, te kondicioniranja papira kako bi mu se prirodna vlažnost ponovno vratila na 6%, kao pufer u papiru ostaje magnezijev karbonat.

Bookkeeper postupak također je tekući postupak koji kao sredstvo za neutralizaciju koristi magnezijev oksid, a kao otapalo perfluoro heptan. Ovaj se postupak sastoji od tri faze: pripremne faze koja se odvija u vakumu; uvođenja otopine za neutralizaciju; kondicioniranja papira do optimalnog sadržaja prirodne vlage; kao pufer u papiru zaostaju čestice magnezijeva oksida. Postoji Nürnberška varijanta ovoga postupka koja, umjesto organskog otapala za distribuiranje čestica sredstva, za neutralizaciju koristi zrak.

Dez postupak je postupak u plinovitoj fazi. U ovome se postupku koristi dietil cink (spoj cinka) koji je kod normalnog tlaka i sobne temperature tekućina; za neutralizaciju se koristi u obliku plina. Postupak obuhvaća tri faze: sušenje papira do sadržaja vlage od 0,4%, uvođenje plina za neutralizaciju, te ponovno kondicioniranje papira. Kao pufer u papiru ostaje cinkov oksid.

⁴³ Vidi: Mušnjak, T. Nav. dj., str. 64.

⁴⁴ Isto, str. 64-65.

Fmc postupak tekući je postupak koji kao sredstvo za neutralizaciju koristi karbonatizirani magnezijev dibutoksitrieten glikolat⁴⁵, a kao otapalo u početku freon-113 koji se zamjenjuje heptanom; postupak se odvija u tri faze, kao u prethodnome postupku. Kao pufer u papiru ostaje magnezijev karbonat.

Wei to postupak tekući je postupak u kojem se rabi metoksi magnezijev metilkarbonat kao agens, te smjesa matanola i klorofluorouglijika kao otapalo; postupak se odvija u istim fazama kao prethodno navedeni postupci. Od njih se razlikuje u tome što se u posebnoj pripremnoj fazi izdvajaju svi zapisi načinjeni tintama topljivim u otapalima koja se koriste u postupku. Kao pufer u papiru ostaje magnezijev karbonat.

Bečki postupak razvijen je za neutralizaciju i istodobno ojačavanje uvezanih novina. U postupku neutralizacije koriste se kalcijev hidroksid i magnezijev karbonat, postupak se odvija u četiri faze, od kojih jedna uključuje i duboko zamrzavanje.

Buckeburški postupak rabi se za masovnu neutralizaciju **pojedinačnih dokumenata**. Uz to, svrha mu je istodobno ojačavanje papira. Provodi se u vodenoj otopini, a sastoji se od tri faze: fiksiranje tinta i pigmenta, neutralizacija u vodenoj otopini magnezijeva bikarbonata i ojačavanje listova metilcelulozom. Prva generacija stroja nalazi se u Muzeju tvrtke Neschen u Bückeburgu, druga generacija s kapacitetom od 800 listova/sat radi u restauratorskoj radionici iste tvrtke, dok je treću generaciju stroja tvrtka Neschen postavila u Međuarhivu Saveznog arhiva u Berlinu (kapacitet mu je 2700 listova/sat). Proizvedena je i četvrta, pokretna generacija stroja s manjim učinkom (400-500 listova/sat) koja je jeftinija od treće generacije postrojenja.

Masovna neutralizacija rješava problem razgradnje jako kiselih dokumenata na papiru, ali je papir ponekad toliko oštećen da ga je potrebno i restaurirati. „Osim ojačavanja papira što ga koriste mnoge od već spomenutih metoda, postoji još metoda masovnog restauriranja kalanjem⁴⁶, koju je moguće primijeniti samo za pojedinačne listove, te još jedna mogućnost ojačavanja listova u nerazvezanim svežnjevima postupkom Graft-kopolimerizacije.“⁴⁷

⁴⁵ Trieten glikol je organski spoj koji sadrži šest atoma ugljika, a molekulska masa mu je 150, 173 Da.

⁴⁶ kalati - razdvajati po dužini deranjem, trganjem (cijepati papir)

⁴⁷ Mušnjak, T. Nav. dj., str. 66.

8.4. Čišćenje dokumenata na papiru

Čišćenjem se odstranjuju štetne tvari iz papira i produžuje njegova trajnost. Postoji **suho čišćenje**, što znači mehaničko uklanjanje nečistoća (npr. gumicom za brisanje, krpom, skalpelom) pri čemu je potrebno obratiti pažnju na to da je papir dovoljno čvrst i suh; i **mokro čišćenje**, koje se obavlja kemijskim metodama nakon mehaničkog čišćenja.

Slika 17. Čišćenje listova gumicom



Mokro se čišćenje obavlja vodom, različitim organskim otapalima, ili se provodi **bijeljenje**. Kod čišćenja vodom treba provjeriti je li tinta kojom je pisan dokument otporna na vodu. Ukoliko je, vodom se mogu ukloniti mrlje od vlage i mrlje topljive u vodi. Mrlje koje nisu topljive u vodi čiste se organskim otapalima. Pri izboru otapala pazi se na podlogu te način na koji je nastala mrlja. Otapala se nanose mekim kistom ili tamponom vate na poledinu dokumenta. Postupak se izvodi na bugačici⁴⁸ i ponavlja se sve dok se ne postigne željeni učinak. Neuvezani papiri mogu se uroniti u posudu s otapalom. Tinta ne smije biti topljiva u otapalu koje se koristi, a otapalo mora biti brzo hlapljivo i dovoljno čisto. „Za uklanjanje gotovo svih organskih tvari uspješno se koriste: aceton, amil acetát, etanol, industrijski metilni alkohol, petrolej, špirit, izo-propil alkohol, toluen, 1, 1, 1-trikloretn, terpentini i bijeli špirit.“⁴⁹ Organska otapala nije potrebno ispirati iz papira (kao npr. kiseline) jer lako ishlape.

U slučaju da navedeno čišćenje uz pomoć otapala nije bilo učinkovito, primjenjuje se postupak **bijeljenja**. To je metoda čišćenja raznim oksidacijskim ili redukcijskim sredstvima.

⁴⁸ Bugačica je posebno načinjen papir za sušenje tinte; upijač. To je tanak, gotovo proziran, fini papir.

⁴⁹ Pilipović, D. Nav. dj., str. 173.

Najčešće se koriste: natrijev hipoklorit, kalcijev hipoklorit i kloramin-T. Dokumenti se mogu bijeliti otopinama koje sadrže slobodan klor, ali ne smiju sadržavati drvenjaču niti tvari koje oksidacijom daju obojene spojeve. Kako bi se sredstvo za bijeljenje uklonilo, dokumenti moraju biti u vodi najmanje četiri sata. Ne smiju biti pisani organskim tuševima. Nakon ovog postupka dokumenti se ojačavaju rijetkim ljepilom. Najviše se koriste otopine hipoklorita koje je potrebno prije upotrebe razrijediti vodom. Bijeljenje *natrijevim hipokloritom* može uzrokovati bubrenje papira, pa ga odmah treba isprati. Da bi se to spriječilo, dokument se prije bijeljenja može neutralizirati. Nakon bijeljenja otopinom hipoklorita papir treba odmah isprati kako se bijeljenje ne bi nastavilo, te neutralizirati. Na mokrom papiru otopina nastavlja reagirati - proizvodi hipoklorastu kiselinu, snižavajući pH, pojačavajući učinak bijeljenja i razgradnju celuloze. Preostali hipoklorit uklanja se uranjanjem dokumenta u slabo kiselu otopinu.

Bijeljenje se može obavljati i kloramin smjesama kada se radi o osjetljivim dokumentima. *Kloramin-T* (derivat toluena) ima spore reakcije te se dokument tijekom bijeljenja ne oštećuje. Otopine se, zbog njihove nestabilnosti, uvijek pripremaju svježe i koriste se za ograničen broj listova, jer se zbog smanjene pH vrijednosti otopine povećava mogućnost razgradnje celuloze. Bijeliti se može i tako da se vlažni listovi izlažu sunčevom svjetlu. Najdjelotvornije je bijeljenje umjetnim ultraljubičastim zrakama.

Od oksidacijskih sredstava na bazi klora za bijeljenje se koriste klorna kiselina (koja se koristi i u restauriranju) koja je vrlo učinkovita, klor dioksid i plinoviti klor; vodikov peroksid, kalijev permanganat i limunska kiselina. U industrijskom bijeljenju koristi se i plinoviti klor. Vodikov peroksid u kiselim uvjetima razgrađuje celulozu, pa se ne koristi za bijeljenje kiselog papira. Kalijev permanganat u vodi stvara purpurnu otopinu koja oksidacijom mrlja na papiru stvara smeđe obojenje (manganovi oksidi), danas se više ne koristi, kao ni limunska kiselina. Natrijev borhidrid je redukcijsko sredstvo za bijeljenje papira koji sadrži drvenjaču ili lignin i brzo uklanja svijetle mrlje.⁵⁰

Postupak bijeljenja provodi se tek kada se provjeri kako će utjecati na podlogu i sredstvo pisanja dokumenta. Kada se govori o konzervaciji i restauraciji arhivskoga gradiva, metoda bijeljenja nije uobičajena, tj. ne provodi se, osim ako se bijeljenjem produljuje trajnost dokumenta i poboljšava čitljivost. U čišćenju arhivskih dokumenata važna su svojstva papira i sredstva kojima su dokumenti pisani.

⁵⁰ Vidi: Pilipović, D. Nav. dj., str. 174.

Slika 18. Premazivanje listova ljepilom



8.5. Restauracija – pokusi Tatjane Ribkin

Tatjana Puškadija-Ribkin⁵¹ daje prikaz zbornika radova *O sohranenii bumagi, proizvedenij pečati i rukopisa*⁵², koji donosi rezultate znanstveno-istraživačkih radova provedenih u odjelu za restauriranje knjiga *Biblioteke M. E. Saltykova-Ščedrina* u Lenjingradu. U istom se nalazi opsežan rad koji se odnosi na karakteristike papira restauriranog sintetičkim polimerima - *Osobennosti bumagi, restavrirovanoj sintetičeskimi polimerami*. U drugom dijelu⁵³ toga rada obrađuje se pitanje djelovanja sumpornog dioksida, svjetla i termičkog umjetnog starenja.

Prikazuju se rezultati eksperimentalnih ispitivanja. Već je krajem 19. stoljeća ustanovljeno da je smanjena trajnost papira u industrijskim centrima, te se u Engleskoj počelo promišljati o **djelovanju sumpornog dioksida na papir**. Ista je pojava zamijećena i u SSSR-u. Analizirana su dva primjerka istog časopisa od kojih se jedan čuvao u Lenjingradu, a drugi u Permu. Prvi je primjerak, koji se čuvao u Lenjingradu, bio oštećeniji. **Sumporni dioksid jedan je od najvažnijih uzročnika oštećivanja papira, njegovim djelovanjem raste kiselost papira**, a u industrijskim je centrima veća koncentracija sumpornog dioksida u zraku. Sunčevo svjetlo također štetno djeluje na papir, a osobito ako papir sadrži drvenjaču. U tom je slučaju štetno svjetlo i većih valnih duljina, koje prolazi kroz prozorsko staklo. Procesi **fotokemijske degradacije celuloze, fotoliza** (bez prisutnosti kisika) i **fotooksidacija** (u prisutnosti kisika), ubrzavaju se kod povišene temperature i vlažnosti, posebno kod papira od drvenjače. Papir požuti i smanjuje se njegova čvrstoća. Autori su usmjerili svoj eksperimentalni rad tako da bi ustanovili ulogu sintetičkih polimera kod zaštite papira od štetnog djelovanja *sumpornog dioksida, svjetla i termičkog umjetnog starenja*. Pokusi su izvedeni tako da se uzeo pisaći papir sa 25 % bijeljenih krpa i 75 % bijeljene sulfitne celuloze.

⁵¹ Rad i interes Tatjane Puškadije-Ribkin, voditeljice Središnjeg laboratorija za konzervaciju i restauraciju Hrvatskog državnog arhiva (od 1954. do 1985), bio je usmjeren na konzerviranje, restauriranje i zaštitu arhivskoga gradiva. Prisustvovala je brojnim međunarodnim savjetovanjima i konferencijama. Za vrijeme stručnog usavršavanja posjetila je brojne restauratorske laboratorije, fotolaboratorije, knjigovežnice, spremišta i čitaonice. (Vidi: Mušnjak, T. *Biobibliografski prilog o Tatjani Puškadija-Ribkin*. // Arhivski vjesnik, god. 46 (2004), str. 221-232)

⁵² Ribkin, T. *O sohranenii bumagi, proizvedenij pečati i rukopisa*. // Zbornik radova. Izdanje Javne biblioteke im. M. E. Saltykova-Ščedrina. Lenjingrad 1963., T. Ribkin: [prikaz] // Arhivski vjesnik 6 (1963), str. 297-302.

⁵³ *Izmenenije svojstv pod vozdejstvijem sernistogo gaza, svetovogo izlučenija i teplovogo iskusstvenogo starenija* (prijevod: *Promjene osobina djelovanjem sumpornog dioksida, svjetla i termičkog umjetnog starenja*)

Na četiri uzorka od svakog papira nanosili su se sintetički polimeri (plastične mase)⁵⁴. Tri su uzorka obrađena, a četvrti je ostao kao kontrola.

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti da se uzorcima premazanim otopinama sintetičkih polimera znatno smanjuje mehanička čvrstoća djelovanjem sumpornog dioksida kao i kod nepremazanog papira. Polimeri u folijama zaštićuju papir u cijelosti. Novinskom se papiru pod utjecajem sunčevog svjetla smanjuje čvrstoća i povećava kiselost više nego pisaćem papiru, što je zbog prisutnosti drvenjače u novinskom papiru. Nijedna od folija ne štiti u potpunosti papir od djelovanja svjetla. Kod uzoraka pokrivenih polietilenom i polietilentereftalom požućivanje je manje, ali je kiselost znatno povećana, što ukazuje na to da je papir potrebno neutralizirati prije laminiranja folijama.⁵⁵ Kod termičkog umjetnog starenja smanjuje se čvrstoća papira jednako bez obzira je li premazan nekim polimerom.

Kada se govori o promjenama koje se događaju u papiru pod utjecajem svjetla ili termičke obrade, dobiveni rezultati pokazuju što se događa u samom papiru, a ne i u kompleksu papir-folija. Prisutnost kiseline u papiru vrlo je štetna i u velikoj mjeri oštećuje papir. „Prema tome u toku restauriranja treba nastojati da se pH vrijednost papira približi što je više moguće neutralnoj reakciji (pH vrijednost pokazuje stepen kiselosti odnosno bazičnosti nekog medija a ima vrijednost od 1-14. Neutralni medij ima pH 7: što je pH vrijednost manja od 7 kiselost je veća, a što je pH veći od 7 veća je bazičnost dotičnog medija).“⁵⁶ Postoji nekoliko metoda za neutralizaciju papira koje se upotrebljavaju u restauratorskoj praksi. Jedna od njih je uvođenje kalcijevog i magnezijevog karbonata u papir, koja je prethodno objašnjena. Papir koji je u svom sastavu imao određenu količinu kalcijevog karbonata, sačuvao se u nepromijenjenom stanju kroz više stoljeća. Ta je činjenica bila temelj za navedeni postupak kalcijevim i magnezijevim solima. Tom je metodom eksperimentirao W. J. Barrow, a podržali su je mnogi stručnjaci za zaštitu i restauriranje dokumenata. Prema tome, stručnjaci laboratorija biblioteke im. M. E. Saltykova-Scedrina preispitali su Barrowljevju metodu neutralizacije dokumenata na papiru. „Dokumenti se u brončanim mrežicama uranjaju prvo na dvadeset minuta u 0,15 %-tnu otopinu kalcijevog hidroksida, a zatim na dvadeset minuta u 0,15 %-tnu otopinu kalcijevog bikarbonata. Kao druga varijanta je uranjanje dokumenata u smjesu kalcijevog i magnezijevog bikarbonata. Dokument u takvoj otopini

⁵⁴ Polistirol, polietilen, polivinilklorid, polietilentereftalat i poliamidi, acetil, cianoetil i fosforni derivati (celulozni derivati)

⁵⁵ Vidi: Ribkin, T., Nav. dj., str. 297-302.

⁵⁶ Ribkin, T., Nav. dj., str. 300.

može ostati i do dvadeset sati. Kalcijev hidroksid, odnosno kalcijev i magnezijev bikarbonat, neutraliziraju kiselinu u papiru, a ostatak bikarbonata sušenjem na zraku prelazi u kalcijev, odnosno magnezijev karbonat koji zaštićuje papir od djelovanja eventualno naknadno nastalih kiselina.⁵⁷

Rezultati ispitivanja navedenoga postupka pokazali su da je čvrstoća neutraliziranog papira nakon procesa umjetnog starenja znatno veća od onog koji nije neutraliziran. Dakle, neutralizacija je vrlo korisna u tijeku restauriranja papira. T. Ribkin primjećuje da je Barrow svoja ispitivanja vršio uglavnom na čistom papiru ili štampanom materijalu (isto kao i u laboratoriju biblioteke im. M. E. Saltykova-Scedrina). Međutim, štampani dokumenti otporni su na vodu, kao i dokumenti pisani na pisaćem stroju. Postavlja se pitanje što je s dokumentima koji su nestabilni u vodi (pisani suvremenom tintom).

„Kada se želi ustanoviti kako će neki postupak u toku restauriranja djelovati na dokumente, uzima se neki slični, obično novi papir (kao najpristupačniji), na njemu se izvede cijela procedura, a zatim se obrađuje umjetnim starenjem. Ako je papir nakon starenja jednak (ili približno jednak) izvornom, takav se postupak onda primjenjuje kod restauriranja oštećenih dokumenata.“⁵⁸ Budući da se novi papir razlikuje od onog oštećenog, J. P. Njukša⁵⁹ provjerila je postoji li razlika u djelovanju nekih postupaka kada se radi o novom i o oštećenom papiru. Uzorci ispitivanja bili su sljedeći: „dijelovi listova iz stare knjige koji su oštećeni od plijesni, dijelovi listova iz iste knjige koji nisu oštećeni od plijesni, dijelovi listova knjige oštećene od plijesni koje su umjetno cijepljene, dijelovi iz iste knjige koji nisu oštećeni od plijesni, papir od celuloze na koji su plijesni umjetno cijepljene, te kemijski pripravljena oksiceluloza i hidroceluloza (produkti djelomične razgradnje celuloze)“⁶⁰.

Rezultati ispitivanja pokazali su da utjecaji vanjskih faktora ovise o stanju ishodnog materijala, a svi ti faktori mnogo jače utječu na materijal koji je srednje oštećen (u ovom slučaju djelovanjem plijesni) nego na onaj koji nije bio oštećen.⁶¹ Kod materijala koji je jako oštećen ovi faktori ne utječu na povećanje topivosti u 1%-tnoj lužini, jer je topivost samog

⁵⁷ Isto, str. 300.

⁵⁸ Isto, str. 300.

⁵⁹ Kao rezultat ispitivanja Barrowljeve metode neutralizacije u laboratoriju biblioteke im. M. E. Saltykova-Scedrina, nastao je rad M. G. Blanke i J. P. Njukše *Opyt stabilizacii bumagi s pomošč'ju uglekislyh solej kal'cija i magnezija (Pokusi stabilizacije papira kalcijevim i magnezijevim karbonatom)*.

⁶⁰ Ribkin, T. Nav. dj., str. 301.

⁶¹ Vidi: Ribkin T. Nav. dj., str. 301.

ishodnog materijala vrlo velika. Nadalje, neki produkti razgradnje celuloze topivi su u vodi, ako se oni uklone uranjanjem dokumenata u toploj vodi, smanjuje se topivost u 1%-tnoj lužini (uranjanje dokumenata u vodi vrlo je korisno). Ispitivanje je također pokazalo da obrada formalinom i etilnim alkoholom ne povećava topivost celuloznog vlakna u većoj mjeri, a obrada hipokloritom prilično povećava topivost celuloznog vlakna u lužini. Kompleks nepovoljnih uvjeta uvelike snižava postojanost celuloznog vlakna, osobito onog koji je prethodno obrađen natrijevim hipokloritom.

9. ZAŠTITA PISANE BAŠTINE U HRVATSKOJ

Na temelju članaka, odnosno istraživanja sljedećih autora: Tatjane Mušnjak, Damira Hasenaya i Maje Krtalić, doneseno je stanje u Hrvatskoj u vezi sa zaštitom, mogućnostima i metodama zaštite dokumenata na papiru. Naglasak će biti na zaštiti od kiselina.

9.1. Laboratoriji i metode

U članku Tatjane Mušnjak donosi se stanje u Hrvatskoj kada se govori o restauratorskim laboratorijima i neutralizaciji dokumenata.

Propadanje papira zbog kiseline zamijećeno je i prije nego što je W. J. Barrow⁶² 1940. godine pokušao pronaći praktično rješenje za neutralizaciju kisele građe. Prva je neutralizacija papira opisana prije 1940. godine, a opisao ju je O. J. Schierholtz u okviru svojega patenta za konzerviranje zidnih tapeta. On se koristio vodenom otopinom kalcijeva bikarbonata. Prva je Barrowljeva metoda uranjanje kiselih listova u 0,15 %-tnu vodenu otopinu kalcijeva hidroksida. Tako je u prvoj fazi riješena neutralizacija postojećih kiselina. Zatim se listovi uranjaju u 0,15 %-tnu vodenu otopinu kalcijeva bikarbonata. Dokument je bio dvadesetak minuta u svakoj otopini. U drugoj fazi nastaje kalcijev karbonat koji zaostaje među vlaknima celuloze u papiru i štiti neutralizirani papir od naknadnog djelovanja kiselina.⁶³

U Hrvatskoj je pedesetih godina dvadesetog stoljeća utemeljen prvi restauratorski laboratorij i od početka se primjenjuje Barrowljeva metoda neutralizacije. Najprije su utemeljeni Laboratoriji za konzerviranje i restauriranje HAZU i Hrvatskog državnog arhiva. Laboratorij za restauriranje knjižničnoga gradiva u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici radi od 1961. godine. Potom se utemeljuju manje restauratorske radionice u regionalnim državnim arhivima u Splitu, Bjelovaru, Zadru, Osijeku, i dr. Godine 1997. započelo se s organiziranjem restauriranja papira u Hrvatskom restauratorskom zavodu.

⁶² William James Barrow bio je američki kemičar i restaurator papira, direktor istraživačkog laboratorija WJ Barrow u Richmondu (Virginia), gdje je postao vrlo poznat po svojim dostignućima u očuvanju i zaštiti povijesnih dokumenata.

⁶³ Vidi: Mušnjak, T. Nav. dj., str. 66.

Grad Zagreb ima vrlo tvrdu vodu koja sadrži dovoljne količine kalcijeva karbonata, pufera koji treba ostati u neutraliziranom materijalu nakon dovršetka postupka. U Središnjem laboratoriju za konzervaciju i restauraciju Hrvatskog državnog arhiva ispitala se kiselost papira⁶⁴ prije i nakon neutralizacije po uzoru na Barrowljevu metodu te se uspoređivala s onom postignutom pranjem listova u vodi iz vodovoda. Rezultati su pokazali da je zadovoljavajuća neutralizacija postignuta i samo ispiranjem u vodi. U područjima s mekšom vodom potrebno je koristiti neutralizaciju prema Barrowu. Ova metoda neutralizacije može se koristiti samo za knjige i dokumente pisane ili tiskane pigmentima netopljivima u vodi. Tekstovi koji su topljivi u vodi moraju se najprije fiksirati, a prije toga se knjiga razveže i rastavi na listove/arke. Nakon neutralizacije, ponovno se uvezuje (Mušnjak: 2001).

T. Mušnjak navodi da je Hrvatska na samom početku što se tiče rješavanja problema propadanja građe na kiselom papiru koji je izrađen od drvenjače. Neutralizacija se provodi samo za pojedinačne arhivske dokumente i knjige koje se preuzmu na restauriranje. O toj se temi izlagalo na Prvome kongresu hrvatskih arhivista, kako bi se razvila svijest o postojanju problema i kako bi se taj problem počeo rješavati. Autorica navodi da početak rješavanja problema zahtijeva i prethodne analize, no dovoljno je da se donese odluka o nastajanju gradiva na papiru. Dakle, gradivo ubuduće mora biti zabilježeno na papiru proizvedenom prema ISO standardu 9706: 1994 kako bi se spriječio problem kiselosti.

9.2. Istraživanje zaštite pisane baštine

Damir Hasenay i Maja Krtalić proveli su istraživanje zaštite pisane baštine u Hrvatskoj, sa svrhom analize sustava zaštite hrvatske pisane baštine i uloge knjižnica u njemu.⁶⁵ Polaze od pretpostavki da „ne postoji nacionalna strategija zaštite koja bi objedinila i usmjerila pojedinačne napore ustanova koje skrbe o pisanoj baštini; Važnost pisane baštine i njene zaštite nije dovoljno društveno prepoznata; Prevladavajuća je tehnička razina zaštite i poimanje zaštite isključivo u smislu konzervacije i restauracije; Ne postoji dovoljno laboratorija i obrazovanog osoblja za potrebe restauracije i konzervacije pisane baštine;

⁶⁴ Kiselost papira mjeri se posebnim uređajima - pH-metrima s ravnom površinskom elektrodom. Vrijednost pH 7 znači da je nešto neutralno, dok niže vrijednosti označavaju kiselo, a veće od 7 lužnato područje (Mušnjak, T. Nav. dj., str. 66.)

⁶⁵ Vidi: Krtalić, M.; Hasenay, D. *Zaštita pisane baštine u knjižnicama - analiza stanja i moguće perspektive upravljanja zaštitom hrvatske pisane baštine*. // *Vjesnik bibliotekara Hrvatske* 54, 1/2(2011), 37-66.

Osoblje koje radi u ustanovama koje skrbe o pisanoj baštini većinom nije dovoljno osviješteno i poučeno o zaštiti; Osoblje koje radi u ustanovama koje skrbe o pisanoj baštini teško dolazi do informacija i savjeta o zaštiti; Prevladavajuće je mišljenje da prepreke u provođenju zaštite proizlaze isključivo iz nedovoljno novčanih sredstava i iz ograničenja prostora u kojima je pisana baština smještena“ i dr.⁶⁶ Istraživanje je provedeno kroz sagledavanje zakonodavnoga, ekonomskog i obrazovnog okvira te institucionalnih odnosa. Pod ekonomskim se okvirom misli na načine i izvore financiranja zaštite, obrazovni okvir podrazumijeva identificiranje ustanova značajnih za obrazovanje knjižničara i konzervatora-restauratora, institucionalni odnosi znače uloge značajnih ustanova u zaštiti. U svrhu istraživanja proučeni su određeni pravni dokumenti, važni za proučavanje zaštite kulturne baštine.⁶⁷

Gledano s **pravnog okvira**, analiza je pokazala da je područje zaštite baštine na papiru pravno regulirano, npr. *Zakon o knjižnicama* jasno određuje odgovornost knjižnica za zaštitu knjižnične građe, a *Pravilnik o zaštiti knjižnične građe* donosi pregled odgovornosti te precizira upute kako zaštitu provoditi. Međutim, postavlja se pitanje koja se knjižnična građa određuje kao kulturno dobro, te postoji i sumnja u propisano provođenje zaštite, ukoliko se određena građa upiše u registar.

Ekonomski okvir podrazumijeva sredstva koja se izdvajaju za zaštitu kulturne baštine u knjižnicama. Ista se izdvajaju iz državnog, županijskog ili gradskog proračuna, ovisno o osnivaču. Najveći dio sredstava namijenjen kulturi i baštini, knjižničnoj djelatnosti i zaštiti dolazi iz državnog proračuna. Knjižnica nema mnogo vlastitog prihoda, a zaštita knjižnične građe često nije planirana u proračunu zbog visoke cijene određenih postupaka. Dakle, javlja se problem nedostatka sredstava za financiranje zaštite, a tome pridonosi i nedostatak vremena, osoblja i znanja o financijama.

Kada se govori o **obrazovanju**, istraživanje je pokazalo da je problematika zaštite građe na studijima dovoljno zastupljena; a na području konzervacije i restauracije temeljni je problem „začarani krug koji nastaje između nedostatka kvalificiranog i kompetentnog osoblja

⁶⁶ Krtalić, M.; Hasenay, D. Nav. dj., str. 40-41.

⁶⁷ Neki od proučenih pravnih dokumenata su: *Pravilnik o matičnoj djelatnosti knjižnica u RH.* // Narodne novine 43(2001); *Pravilnik o određivanju kulturnih predmeta koji se smatraju nacionalnim blagom država članica Europske Unije.* // Narodne novine 38(2004); *Pravilnik o zaštiti knjižnične građe.* // Narodne novine 52(2005); *Zakon o knjižnicama.* // Narodne novine 105(1997) i 5(1998).

koje bi zadovoljilo potrebe za restauracijom građe i nemogućnost zapošljavanja više završenih studenata u postojećim laboratorijima i odjelima kojih nema mnogo“.⁶⁸

U zaštiti pisane baštine važnu ulogu imaju: tijela Ministarstva - Uprava za zaštitu kulturne baštine, Uprava za knjigu i knjižnice i Uprava za kulturni razvitak; savjetodavna tijela kao npr. Hrvatsko knjižnično vijeće i Hrvatsko vijeće za kulturna dobra; te **Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu (NSK)** – središte hrvatskoga knjižničnog sustava. NSK stoga ima važnu zadaću, mora predlagati i provoditi primarnu i preventivnu zaštitu. Prema tome, kao institucija, ima glavnu ulogu u organizaciji sustava zaštite pisane baštine u Hrvatskoj. Ali, sama se ne može nositi s navedenim pitanjima i problemima zaštite, potrebna je suradnja institucija, što je pokazao projekt NSK *Program zaštite i očuvanja knjižnične građe koja ima svojstvo kulturnog dobra*⁶⁹.

Konzervatorski i restauratorski odjeli i laboratoriji bave se fizičkom zaštitom građe. Restauracijom i konzervacijom građe na papiru bave se laboratoriji pri Hrvatskom državnom arhivu i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici.

Ispitano je njihovo poimanje zaštite, pa prema tome, za njih pojam zaštite znači pružanje usluga konzervacije i restauracije, ali i preventivna zaštita, poučavanje i pružanje savjeta, zbog svoje pripadnosti krovnoj ustanovi arhivske i knjižnične struke i zbog toga što su često jedine ustanove takve vrste na određenom području. Kada je riječ o suradnji, laboratoriji međusobno surađuju, uglavnom je to u smislu razmjene iskustava, a suradnja je ostvarena i s inozemnim stručnjacima.

U sveučilišnim i znanstvenim te nekim specijalnim knjižnicama provode se veće mjere zaštite građe nego u narodnim, visokoškolskim i školskim knjižnicama. Ispitane narodne knjižnice najčešće provode preventivnu zaštitu, npr. umataju knjige u zaštitne folije, paze na sigurnost zgrade i fonda, koriste zaštitne ambalaže te provode digitalizaciju (u određenoj mjeri). Visokoškolske knjižnice redovito održavaju prostor te nadziru korisnike. U školskim

⁶⁸ Krtalić, M.; Hasenay, D. Nav. dj., str. 44.

⁶⁹ Projekt Nacionalne i sveučilišne knjižnice pokrenut je 2007. godine pod nazivom *Program zaštite i očuvanja knjižnične građe koja ima svojstvo kulturnog dobra*, a glavni su ciljevi “identifikacija i evidencija knjižnica i knjižničnih zbirki koje imaju svojstvo kulturnog dobra, utvrđivanje postupaka njihove pravne zaštite te organizacija pristupa knjižnicama i građi kroz programe sustavne obrade građe i fizičke zaštite primjeraka. (*Pravilnik o unutarnjem ustroju NSK*. Izvor: Krtalić, M.; Hasenay, D. Nav. dj., str. 45.)

knjižnicama zaštita se ne smatra redovitom djelatnošću, samo održavaju prostor i posjeduju protupožarni aparat. Uglavnom ne postoji osoba koja radi na poslovima zaštite.

Na pitanja o bilo kakvoj vrsti zaštite knjižnične građe i slučajevima u vezi sa starenjem i propadanjem građe zapisane na papiru, školske knjižnice ne daju gotovo nikakav odgovor, smatraju da je zaštita građe (npr. postupci restauriranja) skupa i nedostupna; bave se uređenjem prostora te korisnicima, odnosno učenicima; o zaštiti promišljaju vrlo malo. Knjižničari ne komuniciraju s djelatnicima laboratorija za konzervaciju i restauraciju, u rijetkim bi slučajevima kontaktirali određeni laboratorij i pitali za savjet (primjerice kada je riječ o propadanju gradiva na kiselom papiru ili zbog plijesni, vlage i sl), osobito u manjim mjestima u blizini kojih nema konzervatorskih laboratorija.

Dakle, problem provođenja zaštite građe je u nedostatku sredstava, neodgovarajućim prostorima u kojima je građa pohranjena, nedovoljnom znanju o zaštiti, kao i u nedostatku osoblja koje bi se bavilo zaštitom. Može se zaključiti da važnost pisane baštine i njene zaštite u hrvatskom društvu nije prepoznata.

10. ZAKLJUČAK

Na papirima na kojima je zabilježena pisana baština tijekom vremena događaju se različite fizikalno-kemijske reakcije. Papir stari, a njegova trajnost ovisi o brzini odvijanja reakcija. Papir se s vremenom može u potpunosti raspasti. Starenje papira ovisi o njegovim svojstvima i strukturi. Problem predstavljaju sirovine od kojih je papir izrađen, dakle, pogrešna proizvodnja papira uporabom nekvalitetnih sirovina. Oštećenja nastala zbog nekvalitetnih sirovina prilikom izrade papira su najteža i ne može ih se spriječiti. Osim toga, ubrzano je starenje povezano i s lošim uvjetima čuvanja građe.

Na problem kiselosti, kojemu je uzrok sama proizvodnja papira iz drvenjače, arhivisti i knjižničari upozoravaju već potkraj 19. stoljeća. Nakon 1807. godine površinsko je lijepljenje zamijenjeno lijepljenjem u masi, a kada je otkriven postupak dobivanja drvenjače i celuloze iz drveta, one se počinju rabiti u proizvodnji. Time se kakvoća i trajnost papira smanjuju i nastaje problem propadanja građe. Od sredine 19. stoljeća milijuni su dokumenata i knjiga pisani na papiru izrađenom od drvenjače, što je vrlo ozbiljan problem, jer ti dokumenti mogu u kratkome vremenu (npr. nakon pedeset godina) potpuno propasti. Optimalni uvjeti čuvanja ne mogu mnogo utjecati na trajnost takvih dokumenata.

Drvenjača, uz ostale tvari, u sebi sadrži i lignin koji je glavni uzrok nestabilnosti, doku živom stablu ojačava drvo. Na razgradnju papira, između ostalog, utječu i kemijske reakcije s ljepilima, punilima, sredstvima za bijeljenje i drugim sastojcima papira. Razgradnja je sporija ako je građa pohranjena u mračnim prostorima gdje nema kisika. Masovno propadanje građe zbog korištenja drvenjače u izradi papira zahtijeva angažiranost i ozbiljna promišljanja stručnjaka. Problem je ozbiljan jer će velik dio pisane baštine biti uništen ukoliko se ne zaštiti, a cilj je očuvati kulturnu baštinu. Rješenje je problema u postupcima masovnog konzerviranja i restauriranja, odnosno metodama masovne neutralizacije, kojima je cilj neutralizacija postojećih kiselina, ali i zaštita građe od naknadnog djelovanja kiselina. U Hrvatskoj se zaštita građe ovog tipa oštećenja ne provodi u dovoljnoj mjeri.

SAŽETAK

U radu se nastojalo prikazati uzroke zbog kojih može biti uništena pisana baština, a naglasak je na oštećenjima papira djelovanjem kiseline. Oštećenje papira uzrokovano je, dakle, vanjskim i unutarnjim čimbenicima. Vanjski se čimbenici odnose na loše uvjete čuvanja građe na papiru, a unutarnji na lošu kakvoću materijala kojim su izrađeni (uporaba neprimjerenih sirovina pri izradi papira) te tinte kojima je zabilježen tekst. Papir se sastoji od više materijala: od celuloznih vlakana dobivenih iz različitih izvora (lan, pamuk) i dodataka (ljepila, punila, pigmenti). U radu se objašnjava važnost zaštite pisane baštine, promišlja se o načinima i mogućnostima zaštite. Upozorava se na problem propadanja dokumenata na papiru zbog kiseline, a u vezi s time donosi se i razmatra proizvodni aspekt papira, obilježja sirovina koje se koriste za izradu papira i postupci dobivanja istih. Materijali kojima su dokumenti pisani uzrok su kiselosti papira, pa se u vezi s tim prikazuju i oštećenja od tinte koje u sebi sadrže kiseline i time uvelike oštećuju papir. Govori se o kiseloj razgradnji i zaštiti novinskoga papira na koji osobito treba obratiti pažnju budući da sadrži najveći postotak drvenjače, čija je uporaba sredinom 19. stoljeća drastično smanjila kakvoću papira. Navode se i analiziraju postupci deacidifikacije – zaštite od kiseline. Neutralizacija je temeljna metoda zaštite baštine zapisane na kiselome papiru i rješenje navedenoga problema. Upozorava se na stanje u Hrvatskoj kada je riječ o zaštiti građe, kojoj se ne posvećuje dovoljno pažnje. Ovim se radom pokušalo osvijestiti kako problem propadanja građe na kiselome papiru ne treba zanemarivati, već stalno promišljati o tome koliko dokumenata svakim danom sve više propada i treba zaštitu.

Ključne riječi:

- pisana baština
- zaštita pisane baštine
- fizikalni i kemijski uzroci oštećenja
- proizvodnja papira
- kiseline u papiru
- kiselu razgradnju i zaštita od kiseline
- deacidifikacija
- postupci neutralizacije kiselina

POPIS LITERATURE

1. Bansa, H. *Strategie Bestandserhaltung*. // Eine Studie zur langfristigen Erhaltung des schriftlichen Kulturgutes in Deutschland (2006). URL: [http://www.uni-muenster.de/Forum Bestandserhaltung/downloads/Strategie Bestandserhaltung Bansa 2006.pdf](http://www.uni-muenster.de/Forum_Bestandserhaltung/downloads/Strategie_Bestandserhaltung_Bansa_2006.pdf)
2. Černič Letnar, M. *Papir kao nositelj kulturne baštine*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 47-53.
3. Dadić, V.; Sarić, E. *Osnove zaštite bibliotečne građe*. Zagreb: Hrvatsko bibliotekarsko društvo, 1973.
4. Golubović, A. *Tehnologija izrade i svojstva papira*, Zagreb: Viša grafička škola, 1973.
5. Hasenay, D. *Uloga ispitivanja stanja fonda u zaštiti knjižničnih zbirki*. // Knjižničarstvo, 1-2 / 2007-2008 (2011), 83-95.
6. Hasenay, D.; Krtalić, M. *Terminološki i metodološki aspekti u proučavanju zaštite stare knjižnične građe*. // Libellarium 1, 2(2008), 203-220.
7. *IFLA-ina načela za skrb i rukovanje knjižničnom građom* / sastavio i uredio Edward P. Adcock u suradnji s Marie-Theresom Varlamoff i Virginijom Kremp. Zagreb: Hrvatsko knjižničarsko društvo, 2003.
8. Krstić, D. *Razvoj modela zaštite knjižnične građe u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu*. Doktorska disertacija. Zagreb, 2012.
9. Krtalić, M.; Hasenay, D.; Aparac-Jelušić, T. *Upravljanje zaštitom pisane baštine u knjižnicama – teorijske pretpostavke*. // Vjesnik bibliotekara Hrvatske 54, 1/2(2011), 1-36. URL: <http://hrcak.srce.hr/80113>
10. Krtalić, M.; Hasenay, D. *Zaštita pisane baštine u knjižnicama - analiza stanja i moguće perspektive upravljanja zaštitom hrvatske pisane baštine*. // Vjesnik bibliotekara Hrvatske 54, 1/2(2011), 37-66. URL: http://www.knjiznicarstvo.com.hr/wpcontent/uploads/2012/06/169_Hasenay_Krtalic_2007-2008_1-2.pdf

11. Krtalić, M. *Pristupi, metode i dostignuća u zaštiti novina*. // Vjesnik bibliotekara Hrvatske 51, 1/4(2008), 1-18.
12. Mušnjak, T. *Arhivi: Između digitalnih zapisa i ubrzanog propadanja gradiva na kiselom papiru. Masovna neutralizacija zapisa na kiselom papiru*. // Arhivski vjesnik, god. 44 (2001), str. 62-70.
13. Mušnjak, T. *Biobibliografski prilog o Tatjani Puškadija-Ribkin*. // Arhivski vjesnik, god. 46 (2004), str. 221-232
14. Mušnjak, T. *Zaštita pisane baštine od kemijskih uzročnika oštećenja*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 61-67.
15. Pilipović, D. *Čišćenje arhivskog gradiva kemijskim metodama*. // Arhivski vjesnik, god. 40 (1997), str. 172-178.
16. Pilipović, D. *Uzroci oštećenja papira*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 55-59.
17. Pilipović, D., Piasevoli, J. *Radionice u središnjem laboratoriju za konzervaciju i restauraciju Hrvatskoga državnog arhiva*. // Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg-Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod (2004), str. 159-162.
18. Ribkin, T. *O sohranenii bumagi, proizvedenij pečati i rukopisa*. // Zbornik radova. Izdanje Javne biblioteke im. M. E. Saltykova-Ščedrina. Lenjingrad 1963., T. Ribkin: [prikaz] // Arhivski vjesnik 6 (1963), str. 297-302.

PRILOZI

Tablica 1. Prosječan sastav nekih vrsta drva

Tablica 2. Sastav pet karakterističnih vrsta papira

Slika 1. Drvo kao sirovina za celulozu vlakna u proizvodnji papira

Slika 2. Smještanje punila u listu i na listu kod premazivanja

Slika 3. Oštećenja papira željezno-galnom tintom

Slika 4. Korozija tinte

Slika 5. Korozija tinte i rupe u papiru

Slika 6. Vinodolski zakonik (1288.)

Slika 7. Oštećenje uzrokovano svjetlom, toplinom i kukcima

Slika 8. Oštećenje uzrokovano vlagom

Slika 9. Oštećenje korica knjige (*Hamlet*, W. Shakespeare)

Slika 10. Oštećenje listova knjige (*Hamlet*, W. Shakespeare)

Slika 11. Povaljska listina (1250.)

Slika 12. Kiseli (novinski) papir

Slika 13. Novinski papir pod utjecajem kiselina

Slika 14. Utjecaj kiselog (novinskog) papira na papir koji nije kiseo

Slika 15. Neutralizacija u otopini kalcijevog hidroksida

Slika 16. Pranje listova u otopini vode i alkohola

Slika 17. Čišćenje listova gumicom

Slika 18. Premazivanje listova ljepilom