

Dubravka Pilipović

Hrvatski državni arhiv
Marulićev trg 21
Zagreb

ČIŠĆENJE ARHIVSKOG GRADIVA KEMIJSKIM METODAMA

UDK 025.85:930.25

Stručni članak

Autorica u članku upozorava na činjenicu, da prirodni procesi starenja i razni vanjski utjecaji uzrokuju oštećenja i mrlje na arhivskom gradivu što smanjuje čitljivost dokumenata, zbog čega ih je nužno očistiti. Za čišćenje se koriste suhi i mokri postupak te bijeljenje. U tekstu su detaljnije prikazani svi ovi načini čišćenja dokumenata, a posebno su dana upozorenja kako bi se izbjegla dodatna oštećenja u slučaju izbora krive metode čišćenja.

Osnovni je zadatak konzerviranja arhivskog i knjižnog gradiva usporavanje procesa starenja. Oni mogu biti prirodni i ubrzani, a u biti su niz fizikalno-kemijskih reakcija. Proces starenja očituju se, između ostaloga i u obliku različitih mrlja na arhivskom gradivu. Mrlje mogu nastati i kao rezultat djelovanja nečistoća različitog porijekla te drugih štetnih utjecaja. Kako ponekad mogu bitno utjecati na čitljivost teksta, potrebno ih je u nekim slučajevima očistiti.

UZROCI OŠTEĆENJA ARHIVSKOG GRADIVA

Uzroci oštećenja gradiva (odnosno papira) mogu biti unutarnji i vanjski. Unutarnji uzroci oštećenja nalaze se u samom gradivu: u nekvalitetnom papiru ili nekvalitetnim sredstvima za pisanje. Vanjski se uzroci dijele na fizikalno-kemijske, biološke i mehaničke.

Fizikalno-kemijski uzroci oštećenja su vlaga, toplina, sunčano svjetlo i zrak onečišćen prašinom i raznim štetnim plinovima. 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. Sunčano svjetlo štetno je i kao direktno i kao difuzno i u slučaju da prodiere kroz oblake. Razlika je samo u brzini izazvanih reakcija, koje se najbrže odvijaju na direktnom svjetlu. Posebno je štetno za papir koji sadrži drvenjaču.

Biološki uzroci oštećenja su bakterije, plijesni, glodavci i insekti. Najopasnije su one bakterije, plijesni i insekti koji za hranu koriste materijale od kojih je načinjeno gradivo. To su celuloza, ljepilo iz papira i uveza (želatina, škrob, kazein, tutkalo) ili koža. Takva oštećenja su nepovratna. Glodavci produktima metabolizma oštećuju papir, nagrizaju ga i od njega prave gnijezda. Biološki uzročnici oštećenja za svoj razvoj trebaju i odgovarajuću vlagu i temperaturu. Zbog toga je održavanje relativne vlažnosti zraka i temperature u optimalnim granicama najbolja preventivna zaštita. Mehanički uzroci oštećenja uzrokovani su nepažljivim rukovanjem gradivom, smještajem u neodgovarajuće kutije i presavijanjem dokumenata velikog formata. Oštećenja gradiva očituju se u vidu pogoršanja kvalitete papira, promjeni boje, te u pojavi različitih vrsta onečišćenja u obliku mrlja. Najčešće mrlje na papiru su od prašine, svjetla, vlage (vode), plijesni, glodavaca, ljepila, voska, selotejpa, rđe i tzv. *foxing*¹. Često su prisutne i mrlje od biljaka, a između listova mogu se naći i razni uginuli insekti, zrna žitarica, prašak za sušenje tinte i mrlje od prstiju. Rjeđe se nalaze mrlje od raznih masnoća, ulja, krvi, kemikalija, boja i ostataka hrane. Najčešće su prisutne mrlje od prašine, vode, blata, svjetla, voska, plijesni, rđe i ljepila.

ČIŠĆENJE ARHIVSKIH DOKUMENATA I KNJIGA

Tijekom restauriranja mrlje se mogu ublažiti, ali najčešće ne i sasvim ukloniti. Najbolji rezultati postižu se čišćenjem svježih mrlja. Čišćenjem mrlja i drugih nečistoća poboljšava se čitljivost teksta, odstranjuju se štetne tvari iz papira i tako se produžuje njegova trajnost. Može se obavljati mehanički (suho čišćenje) ili raznim kemijskim metodama (mokro čišćenje).

Suho čišćenje

Postupak suhog čišćenja arhivskog gradiva podrazumijeva mehaničko uklanjanje nečistoća i obvezno prethodi mokrom postupku. Obavlja se mekom gumicom

¹ Stručni naziv za sitne točkaste mrlje različitoga porijekla žute do smeđe boje.

za brisanje, vatom, krpom, skalpelom ili kistom. Papir mora biti dovoljno suh i čvrst, a ako nije, potreban je poseban oprez kako se ne bi dodatno oštetio sam dokument ili da se nečistoće ne bi fiksirale u pore papira.

Mokro čišćenje

Mokro čišćenje primjenjuje se nakon mehaničkog čišćenja ili u slučajevima kada ono nije moguće ili ne daje zadovoljavajuće rezultate. Obavlja se vodom, različitim organskim otapalima ili se provodi bijeljenje.

Vodom će se ukloniti mrlje od vlage i mrlje topljive u vodi. Prije uranjanja u vodu potrebno je provjeriti stabilnost tinte kojom je dokument pisan.

Organskim otapalima čiste se mrlje netopljive u vodi. Izbor otapala ovisi o porijeklu i jačini mrlje te o podlozi. Otapala se nanose mekim kistom ili tamponom vate na poledinu dokumenta. Postupak se izvodi na bugačici i ponavlja se sve dok se ne postigne željeni učinak. Neuvezan dokument može se uranjati u plitku posudu s otapalom. Pritom je potrebno paziti da tinta (ili boje) nisu topljive u korištenom otapalu, da je otapalo brzo i lako hlapljivo, da ima traženi stupanj čistoće te da se toksična ili zapaljiva otapala koriste uz odgovarajuće prozračivanje i bez prisustva otvorenog plamena. Otapala koja odmašćuju ne koriste se za pergamentu. Za uklanjanje gotovo svih organskih tvari uspješno se koriste: aceton, amil acetat, etanol, industrijski metilni alkohol, petrolej, špirit, izo-propil alkohol, toluen, 1, 1, 1-trikloretnan, terpentini i bijeli špirit. Organska otapala su hlapljiva, pa ih nakon čišćenja nije potrebno ispirati iz papira, za razliku od raznih kiselina.

Bijeljenje se primjenjuje ukoliko čišćenje otapalima nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Ovom metodom mrlje ili obojenja na papiru uklanjaju se s pomoću raznih oksidacijskih ili redukcijskih sredstava u cilju poboljšanja čitljivosti teksta ili čišćenja cijele površine lista.

Sredstva za bijeljenje koja se najčešće koriste su: natrijev hipoklorit, kalcijev hipoklorit i kloramin-T. Oksidacijski reagensi razgrađuju celulozu, pa je potrebno neizreagirano sredstvo za bijeljenje i njegove razgradne produkte potpuno ukloniti iz papira ispiranjem. Dokumenti se mogu bijeliti otopinama koje sadrže slobodan klor pod uvjetom da ne sadrže drvenjaču niti tvari koje oksidacijom daju obojene spojeve. Također, ne smiju biti pisani ili iluminirani organskim tuševima ili bojom i moraju podnijeti pranje u vodi bar četiri sata, kako bi se uklonilo sredstvo za bijeljenje i njegovi ostaci. Nakon bijeljenja dokumenti se ojačavaju rijetkim ljepljivom. Najviše se koriste otopine hipoklorita koje je potrebno prije upotrebe razrijediti vodom. Tijekom bijeljenja *natrijevim hipokloritom* može doći do bubrenja papira, pa ga treba smjestiti izvaditi iz otopine i isprati. Opasnost od bubrenja bit će znatno umanjena ako se dokument prije bijeljenja neutralizira. *Kalcijev hipoklorit* omogućuje blaže reak-

cije, bez pojave bubrenja. Nakon bijeljenja otopinom hipoklorita papir treba odmah isprati. U protivnom, bijeljenje će se nastaviti. Na mokrom papiru otopina nastavlja reagirati proizvedeći hipoklorastu kiselinu, snižavajući pH, pojačavajući učinak bijeljenja i razgradnju celuloze. Nakon bijeljenja dokument treba odmah isprati čistom vodom, kako bi se isprali ostaci hipoklorita, a zatim neutralizirati. Za uklanjanje preostalog hipoklorita preporučuje se uranjanje dokumenta u slabo kiselu otopinu.

Za dokumente koji su previše osjetljivi da bi se bijelili otopinama hipoklorita preporučuju se kloramin smjese. Najčešće se koristi *kloramin-T* (derivat toluena), čije spore reakcije onemogućuju oštećenje dokumenta tijekom bijeljenja. To su nestabilne otopine, pa ih je potrebno pripremati uvijek svježe i koristiti ih za ograničen broj listova, jer se zbog smanjene pH vrijednosti otopine povećava mogućnost razgradnje celuloze. Bijeljenje se može izvoditi i izlaganjem vlažnih listova sunčanom svjetlu. Najdjelotvornije je bijeljenje umjetnim ultraljubičastim zrakama, koje se provodi s pomoću posebnog uređaja uz dodatak ozona i vodikova peroksida. Prednost ove metode je u mogućnosti kontrole rada i istovremenog bijeljenja više listova. Međutim, rezultati postignuti ovom metodom nisu dugotrajni. Osim toga, nedostatak metode je i u nedovoljnom bijeljenju papira koji u strukturi sadrže tragove drveta, pa se za takve papire i ne koristi. Potrebno je također voditi računa o tome, da je vlažna celuloza osjetljiva na ozon u normalno onečišćenom zraku, pa papir nakon nekog vremena gubi čvrstoću. Ozon oksidira neke vrste prirodnih lakova, a na njega su osjetljivi koža, želatina i ljepilo.

Od oksidacijskih sredstava na bazi klora za bijeljenje se koriste klorna kiselina, klor dioksid i plinoviti klor. Osim sredstava na bazi klora koriste se i vodikov peroksid, kalijev permanganat i limunska kiselina. Klorna kiselina ne koristi se u restauriranju, ali daje vrlo dobre rezultate u industrijskom bijeljenju celuloze. U industrijskom bijeljenju koristi se i plinoviti klor. Klor dioksid dobro bijeli lignin u drvenoj papirnoj pulpi. U restauriranju koristi se kao otopina proizvedena dodavanjem otopine formaldehida otopini natrijeva klorita u vodi. Postiže se blago, cjelovito bijeljenje, a provodi se u digestoru. Korištenje vodikovog peroksida mnogi osporavaju. U kiselim uvjetima razgrađuje celulozu, pa se ne koristi za bijeljenje kiselog papira. Kalijev permanganat se danas više ne koristi, iako ga neki znanstvenici zagovaraju. U vodi stvara purpurnu otopinu koja oksidacijom mrlja na papiru stvara smeđe obojenje (manganovi oksidi) koje se uklanja nekim redukcijskim sredstvom. Upotreba limunske kiseline također se ne prakticira u laboratorijima za restauriranje.

Mogu se koristiti i enzimi, ali uz pažljivu kontrolu temperature, čistoće vode i vrijednosti pH. Oni se najviše upotrebljavaju za uklanjanje ostataka različitih ljepila s papira.

Natrijev borhidrid je redukcijsko sredstvo za bijeljenje papira koji sadrži drvenjaču ili lignin. Uklanja svijetle mrlje prilično brzo. Osim što djeluje kao sredstvo za bijeljenje, natrijev borhidrid reducira karbonilne grupe u celulozi do primarnih alkoholnih grupa, koje su potpuno neškodljive za celulozu. Za vrijeme bijeljenja razvija se plin koji površini papira daje spužvastu teksturu, pa je prije bijeljenja poželjno papir isprati i neutralizirati.

Prije upotrebe bilo kojeg sredstva za bijeljenje mora se provjeriti kakav će biti njegov utjecaj na podlogu i sredstva kojima je dokument pisan. Primjerice, nijansa okera kod litografija koje su tiskane crnom pločom može izblijediti. Kod crteža je potreban još veći oprez, kao i kod akvarela i tempera s osjetljivim pigmentima. Teško se održavaju i ljubičasti pečati. Tinte, olovke i razni pigmenti gube određeni sjaj, dok su mnoge tiskarske boje stabilne. Akvareli, pasteli ili crteži kredom ne smiju se stavljati u istu kupelj. Organski pigmenti naročito su osjetljivi na sunčano svjetlo i atmosferska onečišćenja. Za pigmente koji kao vezivo sadrže prirodne lakove topljive u vodi, ne koriste se vodene kupke. Da se određeni dijelovi ispitivanih boja ne bi razlijevali, zaštićuju se premazivanjem teksta gumiarabikom, želatinom, šelakom ili terpentinskim voskom. Ukoliko se koriste otrovne kemikalije, uz upotrebu digestora potrebno je dodatno prozračivati prostoriju.

Postupak bijeljenja nije uobičajena praksa u konzerviranju i restauriranju arhivskog gradiva i provodi se samo ukoliko se bijeljenjem produljuje trajnost dokumenta i poboljšava čitljivost. Primjenjuje se kada je izvjesno da se osobine papira neće promijeniti te da se neće oštetiti tekst. Tijekom procesa odvijaju se dvije reakcije istovremeno: reakcija između otopine za bijeljenje i mrlje na papiru (što se može vizualno pratiti), te reakcija između smjese za bijeljenje i celuloze. U reakciji s mrljom kemijska svojstva otopine mogu se mijenjati. To se najčešće očituje promjenom kiselosti otopine. Zato se nakon bijeljenja, prilikom ispiranja dokumenta u vodi, pH češće kontrolira. Ispiranje se izvodi u tekućoj vodi ili namakanjem u vodu koja se više puta mijenja. Papir koji ne može podnijeti dulje namakanje u vodi, nećemo bijeliti.

METODE ČIŠĆENJA RAZLIČITIH MRLJA

Mrlje od prašine najčešće se nalaze na listovima koji strše izvan knjige, a čišćenje se obavlja mehanički ili vodom. Kod papira ručne izrade primjenjuje se čišćenje gumicom, te odstranjivanje prašine mekim kistom ili tamponom vate. U svijetu se koristi tzv. "Absorene wall-paper cleaner". To je tvar slična tijestu, ružičaste boje, a prikladna je za čišćenje većih površina lista. Koriste se i vrećice za suho čišćenje "Opaline dry cleaning bag". Papir industrijske izrade briše se spužvom namočenom u hladnoj vodi ili potapanjem cijeloga lista u vodu.

Mrlje od vode uglavnom nastaju zbog neravnomjernog vlaženja papira. Odstranjuju se ili smanjuju ravnomjernim ispiranjem dokumenata u vodi.

Mrlje od blata sastružu se pažljivo nožićem, a zatim ako je potrebno, očiste vlažnom spužvom. Ukoliko je na papirima industrijske proizvodnje suho blato, ono se može dobro sastrugati nožićem. Ako je papir zbog blata mekan, uranjanje u vodu je riskantno. Takvi omekšali listovi postat će čvršći, a rukovanje njima lakše, ako se operu u smjesi etilnog alkohola i vode.

Mrlje od svjetla posljedica su razgradnje lignina. Lignin se razgrađuje pod utjecajem svjetla stvarajući kiseline koje hidroliziraju celulozu i pri tome proizvode obojene produkte.

Mrlje od voska otapaju se u većini organskih otapala, ali ne i u vodi. Naslage voska čiste se prvo mehanički, struganjem nožićem, a zatim ugrijanim glačalom preko bugačice. Nakon toga, mrlje se mogu čistiti benzinom, heksanom, toluenom, kloroformom, ugljičnim disulfidom i bijelim špiritom. Stare mrlje od voska rijetko se mogu dobro očistiti.

Mrlje od plijesni posljedica su izlučenih produkata njihova metabolizma. Naku-pine plijesni prvo je potrebno mehanički očistiti. Potom slijedi mokro čišćenje za koje se koristi etilni alkohol, te metode bijeljenja. Rezultati su nažalost vrlo skromni. Najbolje je provesti preventivnu zaštitu papira kemijskim tretmanima tijekom proizvodnje. U tu svrhu koriste se: timol (dobar fungicid, ali otapa neke tinte), formalin (ne koristi se za kožu i pergamentu), salicilanilid (koristan inhibitor za smeđe mrlje i *foxing*). Tijekom procesa proizvodnje papira u papirnu pulpu dodaje se klor koji kasnije služi kao zaštita od plijesni. Papiri premazani ljepilom su zbog manje higroskopnosti otporniji prema plijesnima, a oni koji imaju pH od 5,5 do 6 izuzetno su otporni.

Mrlje od rđe čiste se 3%-tnom oksalnom kiselinom – uspješnost ovisi o stupnju oštećenja.

Mrlje od ljepila najbolje se čiste toplom vodom, a od selotejpa ugljičnim disulfidom ili smjesom toluena i benzena.

Na mjestima gdje je prisutan *foxing* primijećena je povećana količina željeza, a povećana je i kiselost. Takve mrlje mogu se čistiti upotrebom reducirajućeg sredstva, kao što je natrijev borhidrid u 0,5%-tnoj vodenoj otopini. To sredstvo nije potrebno nakon upotrebe dugo ispirati, a u papiru se deponiraju manje količine lužnatih rezervi natrijeva tetraborata, što pozitivno utječe na trajnost papira. *Foxing* se može čistiti i oksidansima, primjerice, s 0,1%-tnom vodenom otopinom kalcijeva hipoklorita, ali on se teško ispiru s papira.

Ostale mrlje na dokumentima najčešće su posljedica nepažnje. Mrlje od životinjskih masti, smola i ulja čiste se otapalima kao što su heksan, toluen, bijeli špirit,

piridin, smjesa trikloretilena i kiselina, te etilni i metilni alkohol. S dobrim rezultatima čiste se samo svježe mrlje. Uljane boje čiste se terpentinom, piridinom ili smjesom alkohola i benzena. Mrlje od krvi čiste se enzimima, a mrlje od lakova acetonom, etilnim alkoholom i piridinom. Vodikovim peroksidom čiste se mrlje od muha, etilnim alkoholom mrlje od joda, acetonom mrlje od cementa, a katran se čisti bijelim špiritom, benzenom, tetraklorugljikom i piridinom.

ZAKLJUČAK

Vidljivo je da je za čišćenje arhivskih dokumenata potrebno dobro poznavati svojstva papira i sredstava kojima su dokumenti pisani. Isto tako, potrebno je dobro poznavati i sredstva koja će se koristiti za čišćenje, kao i njihov utjecaj na papir i tinte (boje). Voda se smatra univerzalnim otapalom i uklanja mrlje od vlage i mrlje topljive u vodi. Ukoliko sadrži dovoljne količine kalcijeva karbonata (takozvane "tvrde vode", poput zagrebačke), može se istovremeno, osim za pranje listova, koristiti i kao sredstvo za neutralizaciju. Tijekom postupka potrebno je pridržavati se propisanih sigurnosnih mjera, što je naročito važno kod upotrebe različitih otapala. Korištena sredstva nužno je dobro isprati iz papira. Rijetko će se mrlje moći ukloniti u cijelosti, osobito ako nisu svježe.

Literatura

1. Etherington, D., Roberts T. Bookbinding and the Conservation of Books. A Dictionary of Descriptive Terminology. Library of Congress. Washington 1982, str. 109.
2. Cunha, G.M., Cunha D.G. Conservation of Library Materials. The Scarecrow Press. Inc. Metuchen. N.J. 1971.
3. Banks, P.N. Paper Cleaning. *Restaurator*, Vol 1/1969, str. 52–65.
4. BS 4971 : Part 1 : 1973.
5. Kelly, F. Restaurierung von Gemälden und Drucken. München 1984.
6. Ligterink, F.J., Porck M.J., Smith W.J. Blatträndern und rund um die Druckerschwärze. *Restauro*, 3/1989, str. 225–233.
7. Burges, H.D. The elimination of Chloramine T Residues Through the use of Reducing Agent Anti-chlors. ICOM 6th Triennial Meeting Ottawa 1981. Working Group. Graphic and Photographic Documents. Reprints 81/14/12.
8. Wächter, O. Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken. Wien, Köln, Graz, 1975.
9. Daniels, V. The elimination of Bleaching agents from Paper. *The Paper Conservator*, Vol. 1/1976, str. 9–13.

10. Costicova, E.A. The Regeneration of the Darkened Lead White by Method of Absorption of Hydrogen Peroxide Capours. ICCOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting. Zagreb 1976.
11. Mušnjak, T. Razljepljivanje slijepljenih listova pomoću enzima. Zagreb, kolovoz 1977.
12. Klinger, M. Bluttende Farbmittel. Mitteilungen IADA. Nr. 4/1974, str.1–36.
13. Liendary, A. – Van Damme P. A Bibliographical Survery of the Bleaching of Paper. *Restaurator*, Vol. 9, Nr. 4/1988, str. 178–195.
14. Daniels, V. The Discolouration of Paper on Ageing. *The Paper Conservator*, Vol. 12/1988, str. 93–100.
15. Pilipović, D. Čišćenje arhivsko-bibliotečnog materijala kemijskim metodama. Radnja za stručni ispit. Zagreb, travanj 1990.

Summary

CLEANING OF THE ARCHIVAL MATERIALS BY CHEMICAL METHODS

Natural aging processes cause damages and lots on archival materials. Thus the visibility of text is decreased, paper is additionally damaged, and therefore should be cleaned. Dry and wet treatment is used for cleaning. Dry treatment precedes wet treatment and it is done by rubber, scalpel, soft paint brush, cotton wool and heat.

In most cases a water is used for wet treatment, as well as different dissolvers, or method of whitening is used. Correct choice of disolver which is completely or quickly evaporable is very important. The whitening is used if dissolvers are not giving desired results. It is important to wash out of paper the remains of used device and to execute neutralisation to prevent damage of a document.