

Władysław Sobucki

Konserwatorskie bielenie papieru

Ochrona Zabytków 52/2 (205), 153-162

1999

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

KONSERWATORSKIE BIELENIE PAPIERU

Wstęp

Bielenie należy do najtrudniejszych zabiegów chemicznych jakie niekiedy wykonuje się w trakcie konserwacji obiektów zabytkowych o podłożu z papieru. Powody przeprowadzania tego zabiegu są najczęściej natury estetycznej — konieczność rozjaśnienia podłoża lub usunięcia plam. Niekiedy wykonanie bielenia bywa jednak także warunkiem odczytania tekstu lub rysunku.

W ostatnim okresie doszło do istotnego przewartościowania poglądów dotyczących tego zabiegu konserwatorskiego. W coraz większym stopniu do głosu zaczynają dochodzić postawy racjonalne, wywodzące się ze świadomości, że przy użyciu środków bielących nie tylko można w sposób istotny poprawić walory estetyczne dzieła, ale także spowodować w nim znaczne szkody. Jeżeli jeszcze konserwatorzy nie eliminują substancji bielących całkowicie z użycia, to przynajmniej ograniczają zasięg ich stosowania i są bardziej ostrożni przy planowaniu zabiegów z ich udziałem.

Poglądy na temat konserwatorskiego bielenia zostały na tyle skryształizowane, że można, wydaje się, podjąć próbę podsumowania aktualnej wiedzy w tym zakresie.

Zasady bielenia konserwatorskiego

Bielenie wykonuje się w celu usunięcia na drodze chemicznej barwnych substancji plamiących papier albo też, w najgorszym razie, przekształcenia ich w postać bezbarwną. Osiąga się to najczęściej przy użyciu środków o charakterze utleniającym, np. chloraminy T, wody utlenionej i innych. Rzadziej sięga się po reduktory, np. borowodorki, przy użyciu których można zresztą uzyskać tylko nieznaczne rozjaśnienie papieru. W każdym bądź razie bielenie jest zawsze związane z reakcjami utleniania i redukcji. Nie należy więc bieleniem nazywać np. efektu rozjaśnienia papieru, uzyskanego poprzez wypłukanie w czystej wodzie. W tym wypadku poprawę białości uzyskuje się w skutek usunięcia z papieru substancji barwnych przez rozpuszczenie ich w wodzie, któremu nie towarzyszy jednak reakcja chemiczna.

Bielenie musi być wykonywane w taki sposób, by w konserwowanej grafice lub karcie książki nie pogłę-

biać nadmiernie zmian o charakterze destrukcyjnym. Trzeba sobie zdawać przy tym sprawę, że pewne zmiany w papierze w trakcie bielenia, szczególnie utleniającego, są nie do uniknięcia. Zmiany mogą być mniej lub bardziej widoczne, albo wręcz możliwe do zaobserwowania dopiero przy zastosowaniu pewnych technik pomiarowych, ale zawsze są¹. Dlatego bielenie konserwatorskie musi być rozpatrywane jako swego rodzaju kompromis pomiędzy chęcią poprawienia wyglądu estetycznego obiektu i koniecznością unikania niekorzystnych efektów ubocznych.

Czasem zachodzi konieczność rozjaśnienia całego arkusza, niekiedy zabieg ogranicza się tylko do zaplamionego miejsca. W każdym przypadku, podejmowanie decyzji o przeprowadzeniu bielenia wymaga zachowania daleko idącej ostrożności i przeanalizowania wielu czynników. Od konserwatora zaś, obok dużego doświadczenia i ogromnego wycucia, oczekuje się sporej wiedzy chemicznej. Inaczej zabieg będzie zawsze obciążony nadmiernym ryzykiem. Przez wielu, w tym i przez autora tych słów, bielenie zabytkowych kart uważane jest za czynność bardzo dyskusyjną, a decyzja o jego wykonaniu powinna być podejmowana w ostateczności. **Należy odradzać bielenia, jeżeli racje ku temu są wyłącznie natury estetycznej.** Konserwator, decydując się na wykonanie bielenia musi być do końca przekonany, że nie ma innego sposobu osiągnięcia założonego celu, że staranne wypłukanie obiektu w wodzie lub w alkoholu i jego odkwaszenie nie będzie wystarczające. Margaret Hey (Londyn) uważa wręcz, że wypłukanie papierowej karty w ciepłej wodzie, a następnie potraktowanie jej wodnym roztworem odkwaszającym sprawi, że chemiczne bielenie w wielu przypadkach będzie już zbędne².

Najważniejszym powodem zaliczania bielenia do kontrowersyjnych zabiegów konserwatorskich jest to, że użycie chemikaliów do bielenia nie pozostaje, niestety, bez wpływu na podłoże papierowe, gdyż nie ma możliwości zastosowania ich tak, by ograniczyć działanie wyłącznie do substancji plamiących papier. Bielenie niesie z sobą również zagrożenie dla farb, atramentów, tuszu i innych elementów szaty graficznej³.

Dyskusyjność bielenia papierów zabytkowych wynika także z braku idealnych środków bielących. Każdy z nich wykazuje zarówno zalety jak i wady. O każdym z nich zdania zarówno konserwatorów, jak i osób

1. R. L. Feller, *Notes of the Chemistry of Bleaching*, „Bulletin of the American Group IIC”, t. 11, 1971, s. 39–57; M. Hey, *Paper Bleaching: its Simple Chemistry and Washing Procedure*, „The Paper Conservator”, t. 2, 1977, s. 10–23; H. D. Burgess, F. J. Hanlan, *Degradation of Cellulose in Conservation Bleaching Treatments*, „Journal IIC-CG”, t. 4, 1980, nr 2 s. 15–21; W. Sobucki, *Badania nad bieleniem papierów zabytkowych przy użyciu podchlorynu sodu,*

nadtlenku wodoru i nadmanganianu potasu, „Archeion”, t. 77, 1984, s. 177–185; M. Durowicz i J. Zelinger, *Chemical Processes in the Bleaching of Paper in Library and Archival Collections*, „Restaurator”, t. 14, 1993, s. 78–101.

2. M. Hey, op. cit.

3. M. Durowicz i J. Zelinger, op. cit.

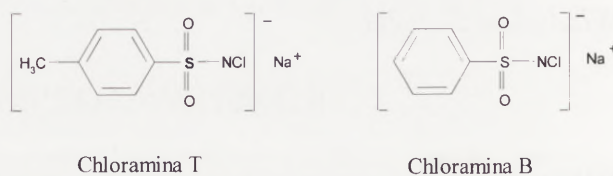
trudniących się badaniem procesów konserwatorskich są mocno podzielone. Trudność podjęcia prawidłowej decyzji pogłębia dodatkowo fakt, że mechanizm działania poszczególnych związków chemicznych używanych do bielenia nie zawsze jest należycie poznany. Dotyczy to szczególnie tych z nich, które nie są stosowane w przemysłowych technologiach bielenia materiałów roślinnych, np. chloraminy T i nadmanganianu potasu. Warto także mieć na uwadze, że negatywne skutki działania substancji bielących nie muszą się ujawniać natychmiast, w trakcie wykonywania bielenia. Czasem może to nastąpić po upływie znacznego czasu, wielu miesięcy, a nawet lat.

Bieleniu musi towarzyszyć usunięcie z obiektu możliwie całkowicie produktów powstałych w trakcie bielenia oraz nadmiaru środków bielących, które nie zostały zużyte w trakcie zabiegu. To podstawowy warunek uzyskania trwałych efektów bielenia. W przeciwnym razie, obok szybko postępującej wraz z upływem czasu degradacji papieru, należy się liczyć także z tzw. rewersją barwy, czyli wtórnym pojawieniem się plam, gdyż większość produktów reakcji bielenia jest nietrwała i łatwo ulega rozkładowi⁴. Dopiero gdy w efekcie długotrwałego płukania po bieleniu, połączonego często ze specjalnym postępowaniem neutralizacyjnym, uda się te wszystkie niepotrzebne produkty z papieru usunąć, jest szansa na trwalszy efekt bielenia⁵.

Trzeba z całą mocą powtórzyć, że nie jest możliwe wykonanie bielenia tak, by ograniczyć reakcję chemiczną tylko do substancji wywołujących niekorzystną barwę papieru. Bieleniu towarzyszy zawsze pewne oddziaływanie na papierowe podłoże. Chodzi więc o taki wybór metod i sposobów postępowania, by uzyskać zamierzony efekt przy minimalnych stratach. W praktyce trzeba więc zawsze osiągać kompromis pomiędzy tymi dwoma kierunkami zmian. Można więc wyrazić pogląd, że przy ustalaniu programu konserwatorskiego dla każdego obiektu, ciężar dyskusji w zakresie wyboru metody bielenia powinien być przesunięty w kierunku pytania czy **bielić?**, a dopiero w drugiej kolejności rozważać **czym bielić?**

Chloraminy

Do bielenia papierowych kart znalazły zastosowanie zaliczane do łagodnych utleniaczy, rozpuszczalne w wodzie sole sodowe sulfonowych pochodnych chloramin, tzw. **chloramina T**, która jest solą sodową p-toluenosulfochloramidu i **chloramina B**, która jest solą sodową bezosulfochloramidu.



Chloramina T

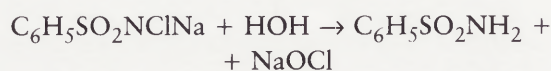
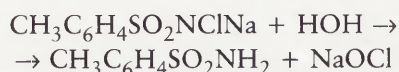
Chloramina B

1. Chloraminy

1. Chloramines

Chloramina T została zastosowana do bielenia papieru już w 1937 r. przez Harolda J. Plenderleitha⁶ i jest nadal używana do tego celu w wielu pracowniach. Wymiennie w niektórych z nich stosuje się także chloraminę B.

Obydwie chloraminy rozpuszczając się w wodzie ulegają powolnej hydrolizie z powstaniem podchlorynu sodu⁷:



W wielu pracowniach konserwatorskich stosowanie chloramin w konserwacji obiektów o podłożu z papieru zostało już zarzucone, w wielu jednak, w tym i w polskich są one nadal ważnymi chemikaliami używanymi do rozjaśniania i usuwania plam z papierowych kart. Wprawdzie w niektórych pracowniach stosuje się roztwory chloramin o stężeniu nawet do 10%, to wydaje się, że nie ma chyba potrzeby, by było ono wyższe od 2–3%. W ślad za innymi autorami trzeba jednak natychmiast dodać, że stężenie każdego środka bielącego ma istotny wpływ tylko na szybkość przebiegu bielenia, nie wpływa natomiast na stopień destrukcji podłoża⁸.

Bielenie chloraminami wykonuje się najczęściej metodą kąpeli, przez zanurzenie arkusza w kuwecie wypełnionej roztworem o założonym stężeniu. Chloraminę T (lub B) aplikuje się często również przez tamponowanie zaplamionych miejsc, a czasami, w szczególnych przypadkach, przeznaczone do bielenia karty umieszcza się delikatnie na powierzchni roztworu, uzyskując w ten sposób efekt rozjaśnienia tylko jednej strony karty.

Nieodzownym etapem każdego bielenia jest odpowiednie postępowanie neutralizacyjne⁹. W przypadku chloraminy T karty po bieleniu należy najpierw wypłukać w wodzie przez 15 do 30 min. W trakcie płu-

4. H. D. Burgess, *The Colour Reversion of Paper After Bleaching*, (w:) *The Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts*, Conference, Cambridge 1980.

5. V. Daniels, *The Elimination of Bleaching Agents from Paper*, „The Paper Conservator”, t. 1, 1976, s. 9–11.

6. H. J. Plenderleith, *The Conservation of Prints, Drawings and Manuscripts*, Oxford 1937.

7. N. G. Gierasimowa, A. M. Anosowa, E. P. Gołowska, *Otbielka grawiur i risunkow*, „Soobsczenija”, t. 19, 1967, s. 62–91; J. H. Ho-

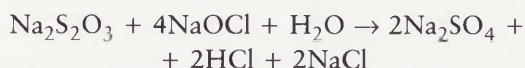
fenk de Graaff, *The Effect of Chloramine T on Paper*, (w:) *ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting*, Venise 1975.

8. M. Hey, op. cit.; K. Trobas, *Papierrestaurierung in Archiven, Bibliotheken und Sammlungen*, Graz 1980, s. 118–119.

9. J. H. Hofenk de Graaff, op. cit.; H. D. Burgess, *The Elimination of Chloramine-T Residues Through the Use of Reducing Agent Anti-chlors*, (w:) *ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting*, Ottawa–Paris 1981, s. 1–15.

kania usuwa się z papieru większość produktów reakcji bielenia, a także większość nie przereagowanej chloraminy. Niestety płukanie nie usuwa chloraminy z papieru całkowicie, a przedłużanie czasu kontaktu z wodą nie poprawia sytuacji. W celu unieszkodliwienia czynnych związków chloru pozostających w papierze po płukaniu, konieczne jest użycie tzw. antichloru. Powszechnie w tym celu stosuje się tiosiarczan sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), przy użyciu którego, stosując roztwór o stężeniu ok. 0,5%, osiąga się założony cel w ciągu 15 min.

W reakcji z tiosiarczanem sodu aktywny, czyli zdolny do reakcji utleniania chlor przechodzi w jon chlorkowy, niezdolny do kontynuowania bielenia:



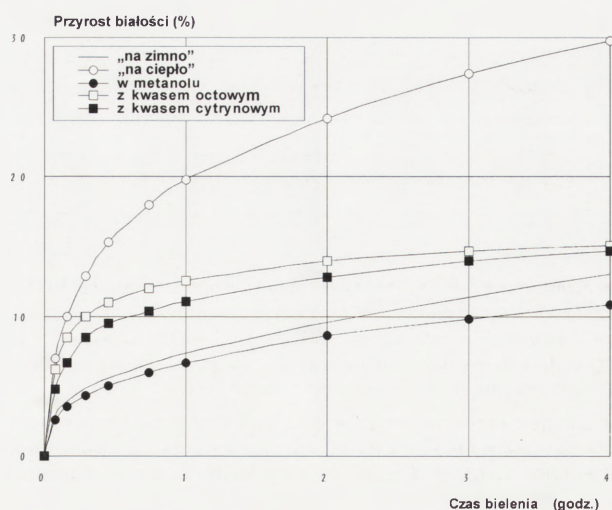
W reakcji z tiosiarczanem sodu powstają różnorodne produkty, w tym i kwas solny, które trzeba z papieru usunąć, ponownie płucząc karty w wodzie, tym razem przez okres 30 do 60 min. Należy zwrócić uwagę, że po reakcji z „antichlorem”, konserwowane karty nie powinny już mieć kontaktu z wodą zawierającą chlor. Z tych względów na ogół nie nadaje się do tego celu woda wodociągowa, do uzdatniania której nadal jeszcze dość powszechnie używane są w Polsce właśnie związki chloru. W takiej sytuacji do płukania należy zastosować kąpiel w wodzie odmineralizowanej (dejonizowanej) lub destylowanej, zmieniając ją co ok. 10 min.

Powstawanie kwasu w trakcie wiązania aktywnych związków chloru przez tiosiarczan sodu, jest istotnym argumentem przemawiającym za koniecznością wypłukania obiektu pomiędzy bieleniem chloraminowym a działaniem antichloru. W reakcji neutralizowania chloru czynnego po uprzednim wypłukaniu obiektu wydzieli się niewiele kwasu i można go potem łatwiej usunąć z papieru.

Ostatnio jako antichlor z powodzeniem zastosowano efektywniejsze borowodorki, w tym głównie borowodorek sodu, NaBH_4 , o czym będzie mowa w dalszej części artykułu.

Chloraminę T można używać zarówno w roztworze wodnym jak i w roztworach wodno-alkoholowych¹⁰. Niekiedy stosuje się ją także w środowisku kwaśnym lub w podwyższonej temperaturze. Przebieg bielenia przy użyciu różnych roztworów chloraminy T przedstawiono na wykresie (il. 2). Jako papieru testowego użyto współczesnego papieru ręczniczego, który przed badaniami był odpowiednio postarzony¹¹.

Roztwory chloraminy T działają powoli. Do uzyskania właściwego efektu konieczny jest więc długi czas bielenia. Jak wynika z wykresu (il. 2), wygodną formą przyspieszenia bielenia chloraminowego jest podwyż-



2. Przebieg bielenia chloraminą T. Oznaczenia na wykresie: „na zimno” — w temperaturze pokojowej; „na ciepło” — w temperaturze 50°C; w metanolu — w roztworze metanolowo-wodnym, 1:1; z kwasem octowym — z dodatkiem kwasu octowego w ilości 5 g/l; z kwasem cytrynowym — z dodatkiem kwasu cytrynowego w ilości 0,25 g/l

2. Bleaching with chloramine T. Diagram: „Cold” — room temperature; „Warm” — 50°C; in methanol — in methanol-water solution, 1:1; with acetic acid — with added acetic acid 5g/l; with citric acid — with added citric acid 0,25 g/l

szenie temperatury kąpeli. Często postępuje się tak, że przeznaczone do bielenia karty umieszcza się w ciepłym roztworze chloraminy T i pozostawia w warunkach swobodnego stygnięcia.

Podniesienie temperatury kąpeli chloraminowej praktycznie nie powoduje wzrostu destrukcji papieru. Na wykresie (il. 3) porównano zmiany, jakie zachodzą w podłożu papierowym (bibuła chromatograficzna Whatman-3) w trakcie starzenia (105°C, 240 godz.), po potraktowaniu go chloraminą T w temperaturze pokojowej i w temperaturze 50°C. Badanie dotyczy warunków tzw. porównywalnego bielenia, tzn. bielenia, w trakcie którego uzyskuje się ten sam przyrost białości.

Zmiany wywołane obydwoma sposobami bielenia można uznać za zbliżone.

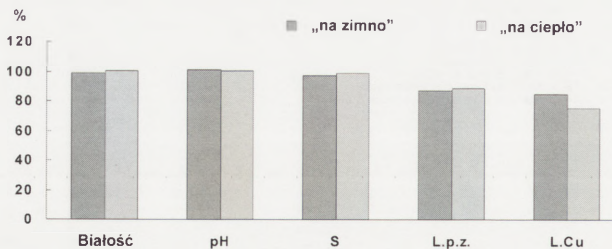
Istnieje możliwość użycia chloraminy T w środowisku alkoholowo-wodnym. W tym przypadku przeznaczoną do sporządzenia roztworu ilość chloraminy T należy rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć odpowiednią ilością alkoholu, najlepiej etylowego. Stosunek etanolu i wody w tym roztworze należy ustalić eksperymentalnie w trakcie wcześniejszych prób. Bardzo kłopotliwe jest w tym przypadku postępowanie neutralizacyjne, które musi być także wykonane przy użyciu roztworu alkoholowo-wodnego.

Na kolejnym wykresie (il. 4) porównano zmiany jakie zaszły w bibule chromatograficznej Whatman-3

10. S. K. Bhowmik, *A non-aqueous Method for the Restoration of Indian Miniature Paintings*, „Studies in Conservation”, t. 12, 1967, s. 116-120; N. G. Gierasimowa, N. P. Lipatowa, I. S. Chutorszczikow, *Izuczenie wlijanija na bumagu otbielki pierekisju wodoroda*

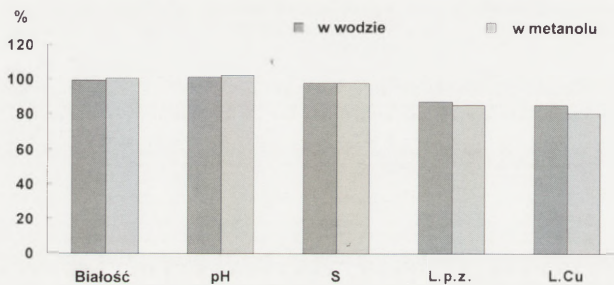
i chloraminom B w wodno i wodno-spirotnoj sriedach, (w:) *Problemy sochranosti dokumentalnych matierialow*, Leningrad 1977, s. 94.

11. W. Sobucki, *Bielenie papierów zabytkowych chloraminą T*, „Ochrona Zabytków”, t. 36, 1983, s. 219-223.



3. Zmiana właściwości bibuły Whatman-3 w trakcie starzenia (105°C, 240 godz.) po działaniu 2% roztworem chloraminy T. Oznaczenia na wykresie: S — samozerwalność; L. p. z. — liczba podwójnych zgięć; L. Cu — liczba miedziowa; „na zimno” — w temperaturze pokojowej; „na ciepło” — w temperaturze 50°C

3. Changes in the properties of Whatman-3 absorbent paper in the course of aging (105°C, 240 hrs) after the impact of 2% chloramine T solution. Diagram: S — self-breaking length; L. p. z. — number of double bends; L. Cu — copper number; „Cold” — room temperature; „Warm” — 50°C



4. Zmiana właściwości bibuły Whatman-3 w trakcie starzenia (105°C, 240 godz.) po działaniu 2% roztworem chloraminy T. Oznaczenia na wykresie: S — samozerwalność; L. p. z. — liczba podwójnych zgięć; L. Cu — liczba miedziowa

4. Changes in the properties of Whatman-3 absorbent paper in the course of aging (105°C, 240 hrs) after the impact of 2% chloramine T solution. Diagram: S — self-breaking length; L. p. z. — number of double bends; L. Cu — copper number

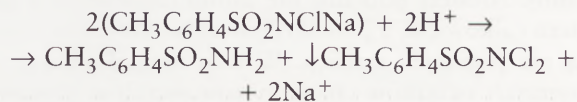
w trakcie starzenia (105°C, 240 godz.), po działaniu chloraminą T w roztworze metanolowo-wodnym (1:1) i w roztworze wodnym, naturalnie nadal w warunkach porównywalnego bielenia.

Do niedawna dość chętnie wykonywano bielenia papierów zabytkowych w zakwaszonych roztworach chloraminy T, dodając do nich kwas octowy lub kwas cytrynowy. Środowisko kwaśne zmienia zupełnie warunki reakcji, w skutek czego niektóre plamy, nie poddające się działaniu samej chloraminy, mogą po zakwaszeniu ulegać reakcji bielenia.

Innym wariantem wykonania tego zabiegu jest tamponowanie zaplamionych miejsc na przemian roztworem chloraminy i roztworem kwasu.

Należy jednak podkreślić większą szkodliwość dla papieru chloraminą użytej w środowisku kwaśnym. Poza tym wykonanie zabiegu jest mocno kłopotliwe, gdyż chloramina T (podobnie zachowuje się również chloramina B) w środowisku kwaśnym ulega przemiana-

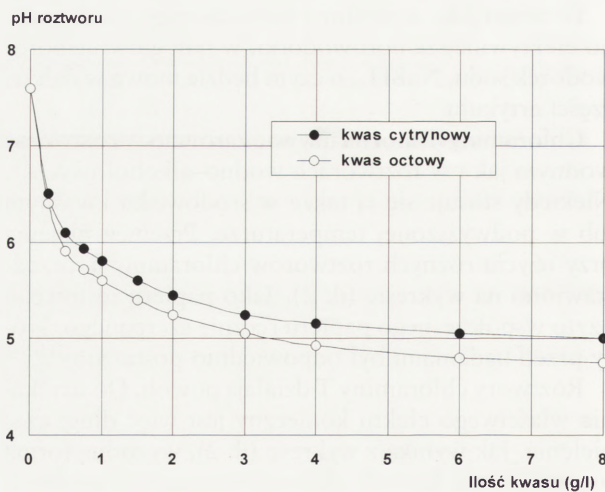
nie, w wyniku której powstaje, między innymi, nierozpuszczalny w wodzie sulfodwuchloroamid¹²:



Sulfodwuchloroamid wytrąca się w postaci białego osadu i nadaje kąpeli chloraminowej wygląd mleka, a podczas bielenia osadza się na powierzchni bielonego obiektu, z którego musi być usunięty bezpośrednio po zakończeniu bielenia. W tym celu konieczna jest dodatkowa kąpiel, tym razem w wodzie amoniakalnej (np. w 5% roztworze), do momentu zakończenia widocznej reakcji rozpuszczania się osadu. Trwa to zwykle kilkanaście minut. Dopiero po zakończeniu usuwania z powierzchni papieru osadu sulfodwuchloroamidu należy kontynuować dalszy tok postępowania¹³. Usunięcie z powierzchni obiektu osadu sulfodwuchloroamidu powinno nastąpić możliwie szybko po bieleniu. Przy pewnej zwłoce operacja ta może być znacznie utrudniona.

Jak na poniższym wykresie (il. 5) przedstawiono przykładowo dla 2% roztworu chloraminy T, dodawaniu kwasu cytrynowego bądź octowego towarzyszy obniżenie pH kąpeli. Przy czym spadek pH jest znaczący w pierwszej fazie. Przy dodaniu kwasu octowego bądź cytrynowego w ilości 0,5 g/l uzyskuje się znaczące obniżenie pH, bo do poziomu ok. 6, zaś dalszy dodatek kwasu powoduje już tylko niewielki jego spadek i wydaje się być bezzasadny.

Jak pokazano na kolejnym wykresie (il. 6), zakwaszenie kąpeli chloraminowej obniża odporność papieru na starzenie, co objawia się — między innymi — szybszym spadkiem liczby podwójnych zgięć w porównaniu z papierem bielonym chloraminą nie zakwaszoną.

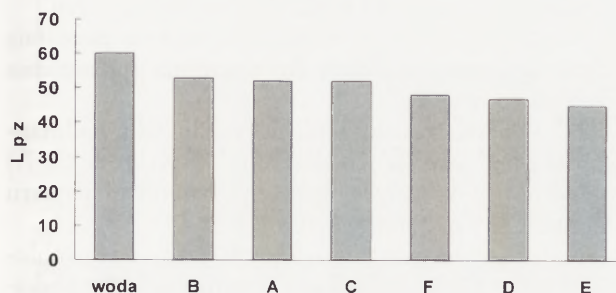


5. Wpływ zakwaszania na odczyn 2% roztworu chloraminy T
5. Impact of acidification on the reaction of 2% chloramine T

12. N. G. Gierasimowa, A. M. Anosowa, E. P. Gołowska, op. cit.

13. Tamże.

Z tych względów używanie chloraminy T (lub B) w środowisku kwaśnym nie jest zalecane, jakkolwiek trzeba przyznać, że czasem dobre rezultaty usuwania ściemnienia spowodowanego przez światło (np. w trakcie ekspozycji obiektu przy niewłaściwym oświetleniu) uzyskuje się stosując lokalne zakwaszenie, np. po wyjęciu bielonej karty z kąpeli w chloraminie, lub też tamponowanie zaplamionego miejsca na przemian jej roztworem i roztworem kwasu.



6. Zmiana liczby podwójnych zgięć bibuły Whatman-3 w trakcie starzenia (105°C, 240 godz.) po działaniu 2% roztworem chloraminy T. Oznaczenia na wykresie: A — w temperaturze pokojowej; B — w temperaturze 50°C; C — w roztworze metanol-woda, 1:1; D — z kwasem octowym, 5 g/l; E — z kwasem cytrynowym, 5 g/l; F — z kwasem cytrynowym, 0,25 g/l

6. Change of the number of double bends of Whatman-3 absorbent paper in the course of aging (105°C, 24 hrs) after the impact of 2% chloramine T solution. Diagram: A — room temperature; B — 50°C; C — methanol-water solution, 1:1; D — with acetic acid, 5 g/l; E — with citric acid, 5 g/l; F — with citric acid, 0,25 g/l

Podchloryny, nadmanganian potasu, woda utleniona

Wspólną cechą tych powszechnie znanych chemikaliów jest ich silnie utleniający charakter. Z tych względów stosowanie ich w pracowniach konserwatorskich jest mocno dyskusyjne, a formułowane na ich temat poglądy nie są jednolite. Są ośrodki konserwatorskie, które od lat stosują niektóre z tych związków, ale są i takie, które zdecydowanie je odrzucają. F. Flieder (Paryż) np. w swoim obszernym studium na temat konserwacji grafik odrzuca możliwość stosowania nadmanganianu potasu i nadtlenku wodoru. Nie czyni tego wprawdzie w odniesieniu do podchlorynów, ale w trakcie badań nad nimi uzyskała w testowanych papierach bardzo duży spadek właściwości mechanicznych: kilkanaście procent samozerwalności i oporu przedarcia oraz ponad 30% liczby podwójnych zgięć. Naturalnie zmiany te uległy jeszcze pogłębieniu w trakcie przyspieszonego starzenia¹⁴.

Podchloryny. Bielące właściwości podchlorynów [chlorań (I)] znane są od dawna. Od dawna też były one stosowane do bielenia, także i w konserwatorskim znaczeniu tego słowa¹⁵. Najbardziej pospolitą formą używania podchlorynów w przeszłości była tzw. woda

z Javelle (*Eau de Javelle*), uzyskiwana przez przepuszczenie gazowego chloru przez roztwór wodorotlenku sodowego, w myśl reakcji:



Dostępna w handlu woda z Javelle zawierała do 10% podchlorynu sodu. Starsze przepisy zalecały stosowanie jej do bielenia nawet bez rozcieńczania. Obecnie konserwatorzy są znacznie ostrożniejsi przy podejmowaniu decyzji o używaniu związków chemicznych z tej grupy. Decydując się na ich użycie posługują się raczej roztworami bardziej rozcieńczonymi, o stężeniu w granicach 0,5–1,0%.

Po bieleniu podchlorynami obowiązuje postępowanie neutralizacyjne identyczne jak po bieleniu w chloraminie, tzn. płukanie w wodzie, kąpiel „antichlorowa” i ponowne płukanie w wodzie.

W roztworach wodnych podchlorynów zawsze współistnieją trzy rodzaje cząsteczek: jony podchlorynowe (ClO^-), wolny kwas podchlorawy (HClO) oraz chlor cząsteczkowy (Cl_2). Równowaga pomiędzy nimi jest zależna od odczynu środowiska. I tak:

- przy pH niższym od 2 w roztworach wodnych podchlorynów dominuje chlor cząsteczkowy,
- przy pH w granicach 2 do 4 obok Cl_2 występuje kwas podchlorawy,
- przy pH w granicach 4 do 6 kwas podchlorawy przeważa,
- przy pH w granicach 6 do 9 obok HClO występuje dużo jonów podchlorynowych,
- dopiero przy pH powyżej 9 w roztworach wodnych podchlorynów dominują jony podchlorynowe (ClO^-).

Ze wszystkich tych cząsteczek najbardziej szkodliwy dla włókien roślinnych, a więc i dla papierów jest kwas podchlorawy. Bielenie papierów powinno się więc odbywać przy takim pH, przy którym zawartość HClO w roztworze jest najmniejsza, a więc albo w środowisku silnie kwaśnym, czyli przy pH poniżej 2 (!), albo w silnie zasadowym — pH powyżej 9. Prawdopodobnie ta jest przestrzegana z żelazną konsekwencją w bieleniu przemysłowym. W pracowni konserwatorskiej trudno jednak sobie wyobrazić bielenie w warunkach silnego zakwaszenia. Praktycznie więc wchodzi w grę tylko bielenie w środowisku alkalicznym.

Nadmanganian potasu. KMnO_4 [manganian (VII)] należy do silnych utleniaczy i z tych względów jego stosowanie w pracowniach konserwatorskich jest mocno ograniczone. Używany jest tylko w postaci bardzo rozcieńczonych roztworów, o stężeniu do 0,5%. W przeciwnym wypadku bardzo łatwo jest uzyskać efekt „przebielenia” obiektu. W odróżnieniu od podchlorynów, nadmanganian potasu nie jest stosowany w technologii bielenia materiałów włóknistych, stąd jego wpływ na papier poznany jest tylko fragmenta-

14. F. Flieder, *La conservation des documents graphiques. Recherches experimentales*, Paris 1969, s. 113–130.

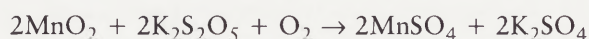
15. F. Flieder, op. cit., cytuje metodę z 1889 r. (!).

rycznie. Literatura podaje jedynie, że najszybciej utlenia on celulozę przy pH=11,2, a najwolniej przy pH=9. Co się dzieje w pozostałych obszarach pH — nie wiadomo¹⁶.

Utleniające właściwości nadmanganianów wynikają z następującej reakcji, jaka zachodzi w środowisku obojętnym i słabo kwaśnym:



W wyniku tej reakcji w trakcie bielenia papierowe karty pokrywają się brązowym osadem tlenku manganu — MnO_2 , brausztyn. Uniemożliwia to ocenę stopnia rozjaśnienia obiektu w trakcie trwania zabiegu. Ponadto zachodzi konieczność przeprowadzenia dodatkowej kąpeli w celu usunięcia osadu. Po zakończonym bieleniu należy więc obiekt najpierw wypłukać w wodzie (15 min.), a następnie przenieść na kilka minut do kąpeli sporządzonej z pirosiarczynu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), lub potasu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), o stężeniu ok. 0,5% celem przeprowadzenia brausztynu w bezbarwne i rozpuszczalne w wodzie związki Mn (II), w myśl reakcji:



Bielenie kończy się ponownym płukaniem w wodzie w czasie dalszych 30 minut.

Woda utleniona. Wodą utlenioną nazywa się rozcieńczone roztwory wodne nadtlenu wodoru H_2O_2 . Dostępna w handlu woda utleniona jest 3% roztworem tego związku. Roztwory bardziej stężone, zawierające do 30% H_2O_2 noszą nazwę perhydrolu.

Mechanizm bielenia przy użyciu nadtlenu został także zbadany tylko fragmentarycznie. Utleniające właściwości H_2O_2 tłumaczy się w oparciu o reakcję:



Wodne roztwory H_2O_2 uważa się za łagodne utleniacze, a ich właściwości utleniające ujawniają się przy pH w granicach 9–11,5, które w warunkach pracowni konserwatorskiej uzyskuje się przez dodanie zasady amonowej.

Wodę utlenioną stosuje się najczęściej do usuwania niewielkich, pojedynczych plam, np. po muchach, pochodzenia pleśniowego itp., w przypadku, gdy bielenie całego arkusza jest niemożliwe, lub niepożądane. Unika się natomiast stosowania wody utlenionej w kąpeli przez dłuższy czas, gdyż wydzielająca się pęcherzyki tlenu, w niektórych przypadkach mogą być przyczyną rozpulchnienia struktury papieru¹⁷.

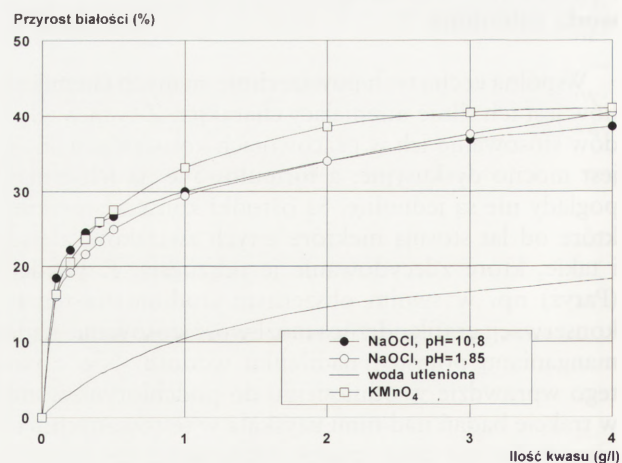
W odróżnieniu od chloramin i innych środków zawierających aktywny chlor, woda utleniona może być stosowana także do papierów zawierających ścier. Istnieje także możliwość użycia nadtlenu wodoru w roztworze alkoholowo-wodnym.

Po bieleniu wodą utlenioną, tak jak po bieleniu innymi związkami, należy wypłukać z papieru produkty reakcji utlenienia. W trakcie płukania nadmiar H_2O_2 także ulegnie wymyciu, a ewentualne jego resztki ulegną samoczynnie rozkładowi na wodę i tlen.

Naturalnie roztwory nadtlenu wodoru pozostają niezastąpionym środkiem do usuwania ściemnienia bieli ołowiowej¹⁸.

Porównanie bielenia podchlorynem sodu, nadmanganianem potasu i wodą utlenioną. Na wykresie (il. 7.) przedstawiono przebieg bielenia postarzonego papieru ręcznie czerpanego przy użyciu:

- podchlorynu sodu zawierający 10 g/l czynnego chloru (pH=10,8). Po bieleniu przeprowadzono płukanie w wodzie bieżącej przez 15 min., potem kąpiel w 5% tiosiarczanie sodu przez następne 15 min. i ponowne płukanie w wodzie przez dalsze 30 min.;
- podchlorynu sodu jw., w środowisku silnie kwaśnym, o pH = 1,9; po bieleniu postępowanie jw.;
- 3%-owej wody utlenionej z dodatkiem wody amoniakalnej do pH 8,5. Po bieleniu płukanie w bieżącej wodzie przez 45 min.;
- nadmanganianu potasu o stężeniu 1 g/l; po bieleniu płukanie w wodzie przez 15 min., kąpiel w 5% roztworze pirosiarczynu sodu do momentu całkowite-



7. Przebieg bielenia utleniającego

7. Course of oxidation bleaching

16. S. Prosiński, *Chemia drewna*, Warszawa 1969, s. 243.

17. Na ten aspekt bielenia wodą utlenioną zwrócono uwagę już wcześniej, por. J. Kehl, *Wpływ środków wybielających na własności papierów stanowiących podłoże obiektów zabytkowych*, (w:) *Studia i materiały PKZ, Wyniki prac badawczych laboratorium naukowo-badawczego PP PKZ Oddział Warszawa*, Warszawa 1978–1979, s. 1–25.

18. Usunięcie szernienia, a właściwie jego zamianę w tzw. biel permanentną — PbSO_4 można wykonać w następujący sposób: należy zmieszać ze sobą, najlepiej w buteleczce z ciemnego szkła,

jednakowe objętości perhydrolu i eteru etylowego, a następnie dodać kilka kropli wody amoniakalnej. Po dokładnym wymieszaniu zawartości, należy poczekać do momentu rozdzielenia się warstw. Eter, jako ciecz lżejsza i nie mieszająca się z wodą pozostanie na wierzchu. Na ściemniałą biel ołowiową nanosi się wyłącznie warstwę eterową, zawierającą wyekstrahowany z wody H_2O_2 . Por.: F. Kelly, *Restaurierung von Gemälden und Drucken*, München 1975, s. 77–82 oraz O. Wächter, *Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken*, Wien-Köln-Graz 1982, s. 201–208.

Tabela 1. Porównanie zmian w bibule chromatograficznej Whatman-3 w trakcie starzenia, po potraktowaniu jej różnymi środkami bielącymi

Sposób traktowania	Białość (%)	pH (%)	Samozerwalność (%)	Liczba podwójnych zgięć (%)	Liczba miedziowa (%)
A — NaOCl, 10 g/l, pH=10,8	+1,6	+0,7	-6,7	-16,1	+3,1
B — NaOCl, 10 g/l, pH=1,85	+2,0	-2,5	-9,0	-14,3	+2,3
C — woda utleniona, pH=10,5	+1,1	-4,5	-17,5	-17,9	+5,0
D — KMnO ₄ , 1 g/l, pH=7,5	+1,3	+0,7	-2,0	-5,4	+12,3
E — chloramina T	-1,3	+1,0	-2,5	-3,3	-15,2

go zaniku brunatnego zabarwienia i ponowne płukanie w wodzie przez dalsze 30 min.¹⁹

W tabeli 1 porównano zmiany właściwości bibuly chromatograficznej Whatman-3 w trakcie starzenia, po potraktowaniu jej różnymi środkami bielącymi. Z porównania wynika, że zmiany pod wpływem środków bielących o charakterze silnie utleniającym są większe, niż zmiany wywołane działaniem chloraminy T. Jest to szczególnie widoczne w przypadku liczby miedziowej. Jej wzrost pod wpływem podchlorynów, nadtlenu wodoru i nadmanganianu potasu, świadczy o zwiększeniu się udziału grup aldehydowych w badanym materiale i jest dowodem głębszych niż w przypadku chloraminy T zmian w cząsteczkach celulozy wywoływanych przez te środki.

Spośród badanych środków silnie utleniających, stosunkowo najmniejsze zmiany, ale jednak nieporównywalnie większe niż chloramina T, spowodował nadmanganian potasu.

Borowodorki

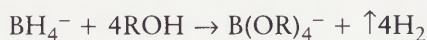
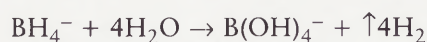
Borowodorki, jako silne reduktory mało, że nie powodują utleniania w papierze, to nawet są w stanie cofnąć w pewnych granicach efekty naturalnego starzenia oraz zmiany spowodowane bieleniem. Ta cecha borowodorków wynika z ich zdolności do redukcji grup aldehydowych, czyli przeprowadzaniem ich z powrotem w grupy hydroksylowe.

W pracowniach konserwacji papieru znalazły zastosowanie trzy następujące borowodorki:

- borowodorek sodu NaBH₄,
- borowodorek czterometyloamoniowy (CH₃)₄NBH₄,
- borowodorek czteroetyloamoniowy (C₂H₅)₄NBH₄.

Pomiędzy wszystkimi trzema pochodnymi istnieją duże podobieństwa, a efekty ich działania są porównywalne, gdy używa się roztworów o tych samych stężeniach molowych.

Borowodorki mają postać białego proszku i rozpuszczają się zarówno w wodzie jak i w etanolu, a reakcji rozpuszczania towarzyszy wydzielanie się wodoru²⁰:



Ze względu na swoją łatwopalność, wydzielający się wodór może stanowić pewne zagrożenie w pracowni konserwatorskiej. Wykonywanie zabiegu wymaga więc sprawnego digestorium. Ponadto, podobnie jak to się dzieje w przypadku bielenia nadtlaniem wodoru, pęcherzyki gazu, w trakcie zabiegu wnikają w strukturę papieru i mogą powodować „rozpychanie” poszczególnych włókien od siebie, co może być przyczyną rozpulchnienia papieru. Zmiany mogą być na tyle istotne, że potem niekiedy, nawet przy dość mocnym prasowaniu nie udaje się przywrócić papierowi pierwotnej, zwartej struktury.

Opisane zagrożenie jest szczególnie realne, gdy papier w konserwowanym obiekcie jest nie zaklejony (tzw. bibulasty), albo gdy substancje zaklejające zostały z niego usunięte w trakcie wcześniejszych kąpiei. Na pewno borowodorkami nie można posługiwać się także w sytuacji, gdy podłoże obiektu jest mocno osłabione.

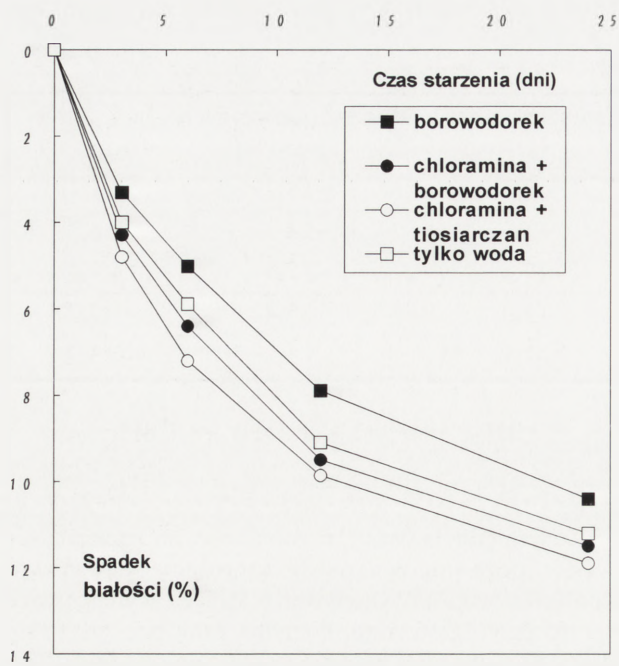
Wydzielanie się pęcherzyków wodoru jest szczególnie intensywne w pierwszej fazie rozpuszczania borowodorków. Z umieszczeniem obiektu w kąpiei należy więc poczekać do momentu aż reakcja rozpuszczania osiągnie stan równowagi i wydzielanie gazu stanie się mniej intensywne. Szybkość wydzielania wodoru jest ponadto mniejsza, gdy przed umieszczeniem w kąpiei obiekt zostanie wstępnie odkwaszony i uzyska odczyn zbliżony do neutralnego. Intensywność powstawania pęcherzyków gazu jest ponadto mniejsza, gdy zabieg wykonywany jest w środowisku alkoholowym.

Podstawowe zasady używania borowodorków są następujące:

- Stosuje się je jako „antichlor” po bieleniu chloraminą, podchlorynami i innymi związkami zawierającymi czynny chlor. Są one bardziej efektywne w porównaniu z częściej w tym celu stosowanym tiosiarczanem sodu.

19. W. Sobucki, *Badania nad bieleniem...*

20. H. D. Burgess, *The Bleaching Efficiency and Colour Reversion of Three Borohydride Derivatives*, Preprints to the 10th Annual Meeting of the AIC, Milwaukee, Wisconsin, AIC: Washington, D.C., 1982, s. 40–48.



8. Zmiana białości papieru traktowanego borowodorkiem sodu podczas starzenia w temperaturze 105°C

8. Change of the whiteness of paper treated with sodium borohydride in the course of aging in temp. of 105°C

— Mogą być również stosowane samodzielnie. Wprawdzie uzyskuje się wtedy niewielki efekt rozjaśnienia obiektu, ale towarzyszy temu pewna stabilizacja włókna, wyrażająca się poprawą odporności na starzenie²¹.

— Używa się ich w postaci roztworów o stężeniu do 2% w kąpeli, przez tamponowanie lub na stole próżniowym, w czasie do 15 min. Uważa się, że przedłużenie czasu działania jest nieefektywne.

— Po zabiegu wykonanym przy ich użyciu obiekt należy poddać długotrwałemu płukaniu w wodzie, w czasie do 2 godz.

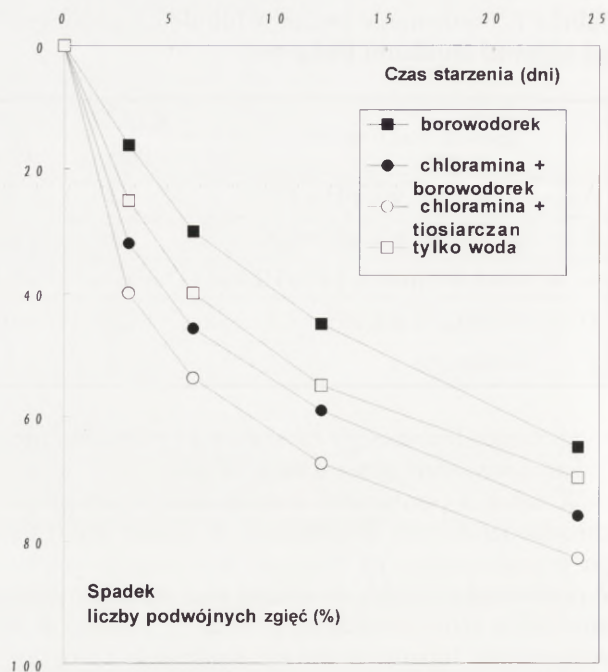
Pozytywny wpływ borowodorków na właściwości papieru zobrazowano na wykresach (il. 8–10). Przedstawiono na nich zmiany właściwości oryginalnego papieru z XIX w., jakie zaszły w trakcie starzenia (105°C), po uprzednim potraktowaniu prób w następujący sposób:

— 1% roztworem wodnym borowodorku sodu (NaBH_4), w ciągu 15 min. i płukaniu w wodzie destylowanej przez 2 godz.;

— 2% roztworem chloraminy T przez 13 min., płukaniu w wodzie przez 15 min., kąpeli „antichlorowej” w roztworze NaBH_4 o stężeniu 4 g/l przez następne 15 min. i końcowym płukaniu w wodzie przez dalsze 1,5 godz. Warunki tego traktowania były dobrane tak, by uzyskać zbliżony jak powyżej efekt rozjaśnienia papieru.

21. H. D. Burgess, *The Elimination of...*; H. D. Burgess, *Practical Consideration for Conservation Bleaching*, „Journal IIC-CG”, t. 13, 1988, s. 11–26.

22. W. Sobucki, *Badania nad zastosowaniem borowodorku sodu w konserwacji papieru*, „Ochrona Zabytków”, t. 46, 1993, s. 173–178



9. Zmiana podczas starzenia w temperaturze 105°C liczby podwójnych zgięć papieru traktowanego borowodorkiem sodu

9. Change in the course of aging in temp. of 105°C of the number of double bends of paper treated with sodium borohydride

Jako zabiegów porównawczych użyto:

— kąpeli w chloraminie T jw., z tym, że jako „antichlor” użyty był 0,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przez 15 min.; również i w tych warunkach uzyskano zbliżony efekt rozjaśnienia papieru,

— kąpeli w wodzie przez 2 godz.

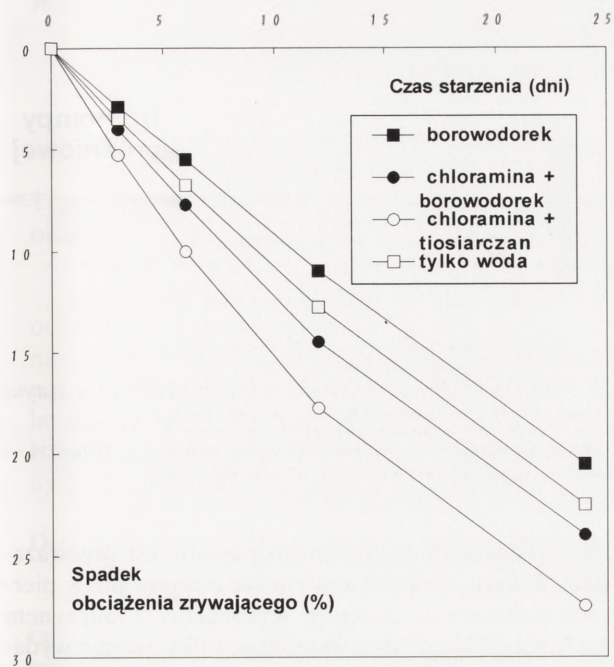
Ponadto wszystkie próby zostały odkwaszone przez kąpiel w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przez 30 min. oraz zaklejone przez krótkotrwałe zanurzenie w 0,75% roztworze metylcelulozy. Uzyskano w ten sposób symulację najważniejszych zabiegów mokrych, wykonywanych w trakcie konserwacji zabytkowych papierów²².

Jak widać tylko traktowanie borowodorkiem sodu zwiększyło odporność oryginalnego papieru na starzenie. Traktowany nim papier tracił wszystkie rozpatrywane właściwości najwolniej. Analiza wykresów (il. 8–10) potwierdza ponadto sformułowany już wcześniej pogląd, że chloramina T nieznacznie, ale jednak tę odporność obniża, przy czym borowoderek sodu użyty jako antichlor daje nieco lepsze rezultaty niż tiosiarczan sodu.

Wydaje się, że szczególnie stabilizujące działanie borowodorku sodu jest godne podkreślenia. Jego używanie lub używanie innych pochodnych borowodorkowych w konserwacji papieru należy rekomendować zawsze tam, gdzie tylko jest to możliwe²³.

oraz *Borhydride — wertvolle Mittel zur Restaurierung von Papier*, „Restaurero”, t. 99, 1993, s. 260–263.

23. Ostatnio wykazano pozytywny wpływ na papier innego reduktora opartego na związku boru, kompleksu borowodoru i aminy t-butylowej — $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\text{BH}_3$, por. M. Bicchieri, P. Brusa, *The*



10. Zmiana podczas starzenia w temperaturze 105°C obciążenia zrywającego papieru traktowanego borowodorkiem sodu

10. Change in the course of aging in temp. of 105°C and the load of paper treated with sodium borohydride

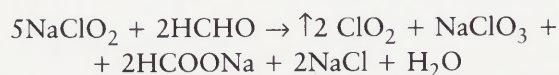
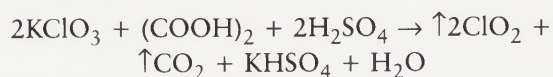
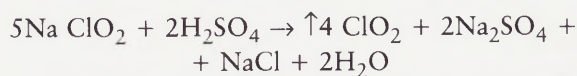
Dwutlenek chloru

Dwutlenek chloru — ClO_2 — jest trzecim obok chloraminy T i podchlorynów środkiem bielącym, zawierającym czynny chlor. Należy również do związków o wyraźnie utleniającym charakterze. Jego używanie nigdy nie było tak rozpowszechnione jak innych tu omawianych preparatów chemicznych. Można odnieść wrażenie, że współcześnie zainteresowanie nim raczej zanika.

Dwutlenek chloru jest żółtobrunatnym, rozpuszczalnym w wodzie i cięższym od powietrza gazem, o ostrym przenikliwym zapachu. Jest toksyczny i wybuchowy. Tę ostatnią cechę eliminuje się przez rozcieńczenie go gazem obojętnym, azotem bądź dwutlenkiem węgla do stężenia poniżej 10%. Właściwości toksyczne dwutlenku chloru są podobne do chloru. Obydwie substancje działają na drogi oddechowe i dlatego praca z nimi może odbywać się tylko pod digestorium z dobrą instalacją wyciągową.

Konserwatorskie zastosowanie dwutlenku chloru zostało po raz pierwszy opisane przez Rutherforda J. Gettensa w 1952 r.²⁴

Źródłem ClO_2 w laboratoriach są najczęściej chloryny względnie chlorany sodu lub potasu, które pod wpływem kwasów, a także pod wpływem formaldehydu wydzielają ClO_2 , w myśl poniższych reakcji:



Według badań rosyjskich, dwutlenek chloru wywołuje zmiany we włóknach papieru porównywalne z chloraminą. Bez obaw uszkodzenia warstwy graficznej można nim traktować obiekty wykonane czarną farbą typograficzną, ołówkiem, czarnym tuszem, węglem i sadzą²⁵.

Po bieleniu dwutlenkiem chloru obowiązuje identyczne postępowanie neutralizacyjne, jak po bieleniu innymi środkami chlorowymi, z użyciem „antichloru” włącznie²⁶.

Schemat zestawu do bezpiecznego bielenia gazowym ClO_2 , opracowany w Bibliotece Narodowej w Wiedniu, przedstawiono na poniższym rysunku (il. 11)²⁷.

Po umieszczeniu przeznaczonej do bielenia karty (2) w szczelnej komorze (1) nad kuwetą wypełnioną roztworem chlorynu sodu (4), uruchamia się pompę próżniową i usuwa z komory powietrze, a następnie wprowadza na jego miejsce azot. Rozpoczęcie dozowania formaldehydu (5) do roztworu podchlorynu powoduje wydzielanie się ClO_2 , co jest równoznaczne z zapoczątkowaniem bielenia. Po osiągnięciu zamierzonego efektu, ponownie uruchamia się pompę próżniową, a usuwany z komory nadmiar ClO_2 ulega neutralizacji w płuczkach wypełnionych roztworem tiosiarczanu sodu (6). Jeszcze tylko otwarcie dopływu azotu umożliwia przepłukanie komory i dopiero wtedy można otworzyć komorę oraz wyjąć bielony obiekt i kontynuować zabiegi konserwatorskie poza nią.

Uwagi końcowe

Należy na zakończenie powtórzyć zdania o dyskusyjności zabiegów bielenia. Wykonując bielenie nie tylko można usunąć niepożądane plamy lub rozjaśnić całą kartę, ale także można wywołać wiele widocznych i niewidocznych, ale zawsze niekorzystnych dla obiektu zmian. W każdym przypadku zabieg ten należy po-

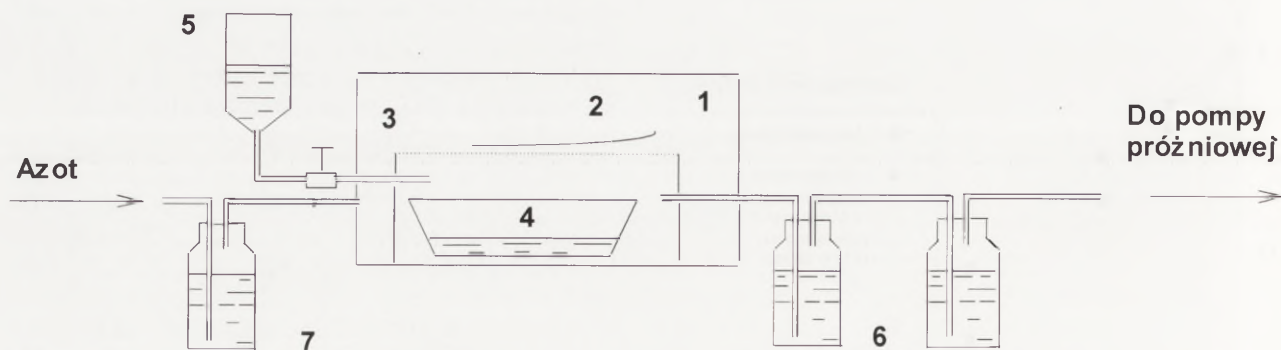
Bleaching of Paper by Reduction with the Borane Tert-butylamine Complex, „Restaurator”, t. 18, 1997, s. 1–11.

24. R. J. Gettens, *The Bleaching of Stained and Discoloured Pictures on Paper with Sodium Chlorite and Chlorine Dioxide*, „Museum”, t. 5, 1952, s. 123–130.

25. N. G. Gierasimowa, A. M. Anosowa, E. P. Gołowska, op. cit.

26. A. Donnithorne, *Chlorine Dioxide: Observation its use in Paper Bleaching*, „The Paper Conservator”, t. 4, 1979, s. 20–29; H. Hahn, *Analytische Bemerkung zum restauratorischen Bleichen von Papier mit Chlordioxid*, „Maltechnik–Restaurator”, t. 86, 1980, s. 102–105.

27. A. Shahim, O. Wächter, F. Röckl, *Desinfektion, Bleichung und Ligninabbau mittels Chlordioxid*, w: *Tagungsbericht 2. Internationaler Graphischer Restauratorenkongress*, Wien–Budapest 1971, s. 7–33.



11 Schemat bezpiecznego wykonania bielenia przy użyciu dwutlenku chloru: 1 — komora próżniowa; 2 — arkusz poddawany bieleniu; 3 — statyw; 4 — kuweta z roztworem chlorynu sodu; 5 — zbiornik z formaldehydem; 6 — płuczki z tiosiarczanem sodu; 7 — płuczka wodna

11. Scheme of safe bleaching with the application of chlorine dioxide: 1 — vacuum chamber; 2 — sheet of bleached paper; 3 — tripod; 4 — dish with solution of sodium chlorite; 5 — vessel with formaldehyde; 6 — washers with sodium thiosulfate; 7 — water washer

dejmować w ostateczności, tylko przy absolutnej konieczności poprawienia wyglądu konserwowanego obiektu i gdy nie ma innej drogi osiągnięcia tego celu.

W wielu publikacjach dotyczących bielenia prezentowany jest pogląd, że przed umieszczeniem obiektu w kąpeli należy wykonać wstępne odkwaszenie²⁸. Uważa się, że takie postępowanie ogranicza stopień destrukcji podłoża. Dotyczy to zarówno bielenia chloraminą T jak i bielenia podchlorynami, nadtlenkiem wodoru a także borowodorkami, o czym już wspomniano. Naturalnie po zakończeniu wszystkich zabiegów mokrych, celem uzyskania właściwej rezerwy alkalicznej w papierze, należy wykonać powtórne, końcowe odkwaszenie.

Rodzą się jednak pewne wątpliwości co do zasadności wstępnego odkwaszania. Jego motywacją jest chęć zmiany odczynu reakcji. Ale jednak o odczynie reakcji decydować będzie w pierwszej kolejności pH kąpeli, w której umieszczona jest karta i której obję-

tość w stosunku do bielonego papieru jest przeważająca. W takich warunkach odczyn papieru już w pierwszym kontakcie zostanie wyrównany z odczynem roztworu. Dlatego rola wstępnego odkwaszania wydaje się być wątpliwa. Inna sprawa, że w środowisku alkalicznym, jakie towarzyszy odkwaszaniu, substancje plamiące papier na ogół lepiej się rozpuszczają niż w zwykłej wodzie i naturalnie często po takiej kąpeli nie potrzebne jest już bielenie.

Należy natomiast przychylić się do innego, również często spotykanego w literaturze konserwatorskiej zalecenia, żeby przed kąpielami wypłukać obiekt w alkoholu²⁹. Bez wątplenia rozpoczęcie zabiegów mokrych od użycia alkoholu, naturalnie, jeżeli tylko charakter obiektu na to pozwala, na pewno ułatwi penetrację wszystkich innych roztworów w strukturę papieru i jest ze wszech miar pożądane. Problemem stają się tylko dodatkowe koszty.

28. M. Hey, op. cit.; K. Trobas, op. cit.; A. Lienardy, Ph. van Damme, *Resultates de recherches experimentales sur le blanchiment du papier*, „Studies in Conservation” t.34, 1989, s. 123–136; C. Hoffman, V. Flamm, G. Banik, K. Messner, *Bleaching of Foxing Stains*

in art nouveau Prints, „ICOM Committee for Conservation”, t. 2, 1990, s. 472–477.

29. Tamże.

Conservation Paper Bleaching

An attempted summary of the state of knowledge concerning the conservation bleaching of old paper. The author perceives bleaching as a sui generis compromise between a wish to improve the aesthetic appearance of an object and the necessity of avoiding unfavourable changes, and places emphasis on the latter. Bleaching with the application of oxidation measures not only eliminates undesirable spots or lightens the entire leaf, but also produces numerous visible and invisible changes, always highly unfavourable for the given object. In turn, the usage of reducing agents avoids such alterations, but achieves only a slight bleaching effect.

The article discusses in detail the employment of chloramine T and unambiguously oxidising agents: hypochlorites, hydrogen peroxide, and potassium permanganate, used by conservation workshops. The author presents proof of the greater harmfulness of the latter three agents in comparison with chloramine T.

Alongside oxidation bleaching, the article considers also borohydrides as reducing agents. Their greatest conservation merit lies in the fact that they are capable of reverting, within certain limits, changes caused in the paper by natural aging as well as those generated by chloramine T. The lightening of the base obtained in this manner is, however, inconside- rable.