

# Agnieszka Bakalarz

---

## Wybrane techniki chromatograficzne w badaniu książki zabytkowej

---

Bibliotheca Nostra : śląski kwartalnik naukowy 2/2, 74-79

---

2009

Artykuł został 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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach  
dozwolonego użytku.

AGNIESZKA BAKALARZ  
*Instytut Bibliotekoznawstwa i Informacji Naukowej  
Uniwersytetu Śląskiego*

## **WYBRANE TECHNIKI CHROMATOGRAFICZNE W BADANIU KSIĄŻKI ZABYTKOWEJ**

**W**szystkie reakcje chemiczne, w których bierze udział celuloza, główny składnik papieru, zachodzą z udziałem reszt glikozowych tego polisacharydu. Depolimeryzacja celulozy oraz dalszy jej rozkład następuje przede wszystkim wskutek hydrolizy, utleniania lub enzymatycznego działania mikroorganizmów. Przebieg hydrolizy jest procesem złożonym i zachodzi stopniowo: od celulozy do końcowego produktu czyli glikozy. Proces utleniania natomiast prowadzi do przemiany grup hydroksylowych w celulozie na grupy aldehydowe, ketonowe i karboksylowe. W przypadku jonów metali, przykładowo pochodzących z farby drukarskiej, tuszu lub atramentu, mamy do czynienia z sytuacją, w której obydwa procesy mogą występować równocześnie. Jony wodorowe katalizują hydrolizę, a jony metali autooksydację. Te procesy ukształtowały opinię o nieodwracalnej destrukcji celulozy z papieru, katalizowanej w środowisku kwaśnym. Powodują one utratę wytrzymałości mechanicznej papieru, a tym samym bezpowrotne niszczenie obiektów rękopiśmiennych i drukowanych<sup>1</sup>.

Historyczne papiery czerpane, formowane na sicie przed poddaniem ich zabiegom uszlachetniającym, to substancje porowate, bibulaste, nie nadające się do pisania i drukowania. W celu uzyskania oczekiwanych właściwości użytkowych były poddawane zabiegom wykańczającym, do których należy zaliczyć zaklejanie powierzchni. Odporność na przenikanie i właściwą chłonność atramentu i tuszu drukarskiego papiery te nabywały po ich powierzchniowym pokryciu roz-

---

<sup>1</sup> K. Modrzejewski, J. Olszewski, J. Rutkowski: *Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym*. Łódź 1985, s. 143–158.

tworem naturalnego polimeru pochodzenia zwierzęcego. Dodatkowo tym zabiegom towarzyszył wzrost wytrzymałości mechanicznej, ponieważ stosowane kleje zwierzęce dodatkowo usztywniały włókna celulozowe.

Do połowy XVII wieku stosowany w technologii powierzchniowego przeklejania papieru klej był otrzymywany z odpadów, wytwarzanych w trakcie produkcji pergaminu. Około 1650 roku w technologii wypełniania papieru został wprowadzony siarczan glinowo-potasowy, utrwalający osad klejowy na włóknach. Wprowadzenie alunu pozwoliło także na wykorzystanie do produkcji kleju mniej szlachetnych surowców – odpadów bydłych. Współczesnym odpowiednikiem takiego produktu jest klej skórny. Pod koniec XVII wieku wprowadzono nowy klej, produkowany z odpadów rybich<sup>2</sup>.

Niezbadane jest oddziaływanie składników zawartych w klejach zwierzęcych na mechanizm i kinetykę starzenia się papieru. Degradacja tych substancji, która towarzyszy starzeniu się celulozy z papieru, nie była dotychczas w analizie konserwatorskiej uwzględniana, podobnie jak nie analizowano synergistycznych oddziaływań obydwu procesów<sup>3</sup>.

Istotnym problemem jest zatem zastosowanie wybranych technik chromatograficznych do oznaczania naturalnych składników w klejach z zabytkowych papierów czerpanych i produktów ich przemian, jako kolejnego elementu naturalnego procesu jego starzenia się w książce zabytkowej. Taka wiedza ułatwia podjęcie decyzji o zakresie ingerencji konserwatorskiej i doborze właściwych materiałów lub neutralnych współczesnych substytutów w pracach nad jej restauracją<sup>4</sup>.

Niezadrukowane fragmenty papierów z wybranych druków inkunabułowych poddano ekstrakcji ultradźwiękowej n-heksanem. Surowe ekstrakty analizowano wstępnie w układzie GLC-FID. Uzyskane chromatogramy prezentowały rozdział na poziomie oznaczalności ponad dwustu składników. W tej sytuacji zdecydowano się na selektywne oczyszczanie tych próbek techniką ekstrakcji do fazy stałej SPE, ukierunkowane na izolację z nich glicerydów oraz estrów sterolowych. Tak przygotowane próbki analizowano techniką GLC-

---

<sup>2</sup> J. Dąbrowski: *Papier drukowy i jego trwałość*. „Notes Konserwatorski” 1998, nr 1, s. 103-138.

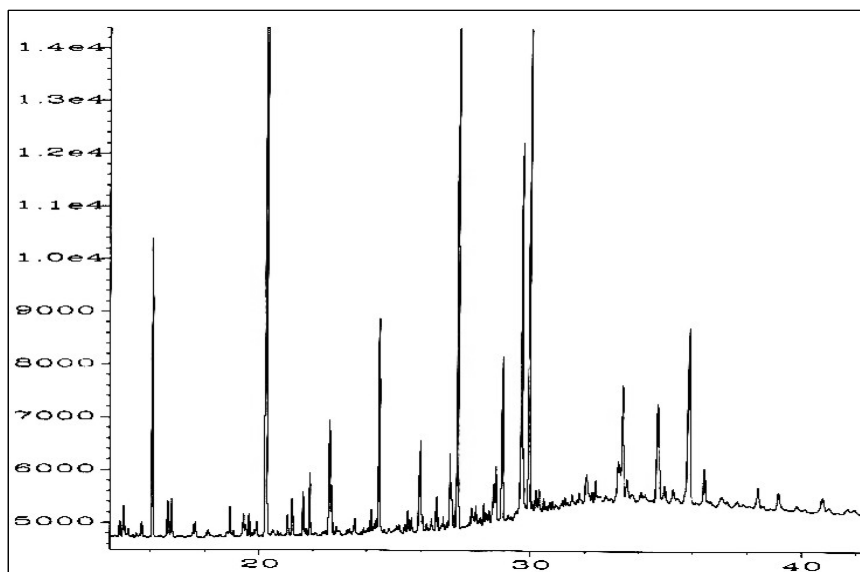
<sup>3</sup> O tym szerzej D. Rams („Rocznik Biblioteki Narodowej” 1993, nr 29, s.165-175).

<sup>4</sup> D. Rams: *Analiza chemiczna w konserwacji masowej. Kwaśny papier*. „Notes Konserwatorski” 2000, nr 4, s. 132-142.

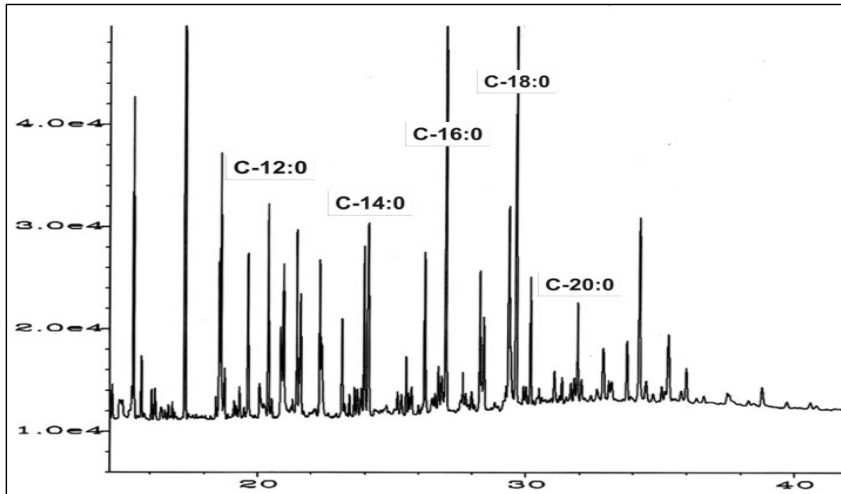
-MS, oznaczając wyższe kwasy tłuszczowe w formie pochodnych metylowych.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych rozdzielano stosując kolumny kapilarne typu fused silica z chemicznie związanymi fazami o średniej polarności, dostarczonych przez Hewlett Packard: HP Ultra-2 o wymiarach 25 m x 0.32 lub 0.20 mm x 0.33 lub 0.52  $\mu\text{m}$  film. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy typu 5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz detektorem masowym model 5971 A. Do gromadzenia danych oraz obróbki widm używano oprogramowania firmy Hewlett Packard typu ChemStation G 1034C.

Analizę identyfikacyjną lipidów prowadzono przez porównanie czasów retencji substancji wykrywanych i wzorcowych oraz widm masowych, uzyskanych dla wzorców i analizowanych składników danego ekstraktu. W widmach masowych ustalano położenie jonów molekularnych oraz charakterystycznych dla danego estru jonów fragmentacyjnych. W przypadku braku substancji wzorcowych posiłkowano się biblioteką widm masowych lub katalogowym piśmiennictwem widm masowych.



**Rys. 1.** Chromatogram z rozdziału lipidów z papieru południowego (Wenecja 1490)



**Rys. 2.** Chromatogram z rozdziłu lipidów z papieru północnego (Strasbourg 1483)

Dotychczas niezbadanym tematem jest mechanizm procesu naturalnego starzenia się papieru w obszarze substancji pomocniczych, do których zaliczają się stosowane w zabytkowych papierach kleje zwierzęce. Mamy tu do czynienia z utlenianiem tlenem z powietrza składników kleju, szczególnie nienasyconych kwasów tłuszczowych. W klejach zwierzęcych dominują jednak substancje lipidowe o charakterze nasyconym, stąd wolnorodnikowa reakcja utleniania to przede wszystkim współoksydacja z nadtlenkami. Ten fakt pośrednio potwierdza analiza identyfikacyjna produktów w ekstraktach heksanowych. Tlenowe pochodne kwasów tłuszczowych identyfikowano incydentalnie, w zależności od użytego kleju zwierzęcego i zawartości w nim kwasu oleinowego.

W heksanowych ekstraktach występują substancje lipidowe, które nie pochodzą bezpośrednio od prekursora. Są więc produktami przemian substancji pomocniczych. Są to procesy złożone i trudne do zinterpretowania wyłącznie w kategoriach reakcji utleniania. Dane identyfikacyjne pozwalają jednak na wyszczególnienie następujących procesów: dehydratację łańcucha w nasyconych kwasach tłuszczowych, przemieszczanie się wiązań nienasyconych w obrębie łańcucha węglowego kwasu tłuszczowego, demetylację i rozgałęzienie łańcucha węglowego, rozerwanie wiązań nienasyconych i utworzenie kwasów mono- i dikarboksyłowych, o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla.

Oznaczone kwasy tłuszczowe	Papier południowy	Papier północny
kaprylowy	3.23	3.65
kaprynowy	0.45	3.10
oleolaurynowy	0.94	2.51
laurynowy	6.85	2.35
oleomirystynowy	0.32	2.42
mirystynowy	3.64	3.41
oleopalmitynowy	1.36	0.84
palmitynowy	12.73	8.23
linolenowy	0.94	2.00
linolowy	2.74	1.56
oleinowy	5.53	4.64
stearynowy	7.89	7.50
gadoleinowy	•	•
arachidowy	1.19	1.66
erukowy	•	•
behenowy	3.02	4.18
nerwonowy	•	•
lignocerylowy	•	•
	50.83	48.05

**Tabela 1.** Zawartość kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z papierów inkunabułowych po oczyszczeniu techniką SPE w [%]

Źródło: opracowano na podstawie badań własnych.

Prezentowane wyniki stanowią propozycję badawczą, zmierzającą do wprowadzenia technik chromatograficznych w obszar zainteresowania konserwatorów obiektów zabytkowych jako podstawowego narzędzia badawczego. W przypadku książki zabytkowej, analiza chromatograficzna zawartych w papierze wypełniaczy zawierających substancje lipidowe, dostarcza oryginalnych informacji na temat materiałoznawstwa konserwatorskiego, aktualnej kondycji papieru i rokowań na przyszłość.

---

**A. Bakalarz *Chromatography in the examination of the antique books***  
**Summary**

In this article, the author took up the analysis of the influence of the animal glues on the ageing of the paper in the antique books. A chromatographic examination was carried out with the use of gas chromatograph type 5890 and Hewlett-Packard ChemStation G 1034C programming. She indicated the content of fatty acids in hexane extracts of southern paper (Venice, 1490) and northern paper (Strasburg, 1483) after cleaning with the SPE technique. The results of the investigation show the usefulness of the chromatography as the basic instrument in conservation works.

