

Leonard Ogierman

Wybrane elementy analizy instrumentalnej w badaniach zabytkowej książki

Bibliotheca Nostra : śląski kwartalnik naukowy 2/2, 65-73

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, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

LEONARD OGIERMAN
*Instytut Bibliotekoznawstwa i Informatyki Naukowej
Uniwersytetu Śląskiego*

WYBRANE ELEMENTY ANALIZY INSTRUMENTALNEJ W BADANIACH ZABYTEKOWEJ KSIĄŻKI

Konserwatorska ingerencja w zabytkową książkę wymaga podstawowej wiedzy na temat fizykochemicznej i mechanicznej kondycji materiału, z którego jest zbudowana. Najczęściej podstawą do podjęcia decyzji o zakresie ingerencji konserwatorskiej jest subiektywna, wizualna ocena stanu zachowania obiektu. Rozwój instrumentalnych technik analitycznych, szczególnie chromatograficznych, stwarza możliwości do realizacji badań, przydatnych w praktyce konserwatorskiej. W przypadku zabytkowego materiału bibliotecznego wszelkie badania nie mogą nieodwracalnie niszczyć pobranego do tego celu materiału. Powinny one umożliwiać jego regenerację i ponowne włączenie do restaurowanego obiektu. Jak się wydaje, takie warunki spełniają przede wszystkim techniki chromatograficzne, które z powodzeniem powinny zostać adaptowane do badań w zakresie tzw. materiałoznawstwa konserwatorskiego.

Praca z zabytkowym materiałem bibliotecznym wymaga starannego doboru techniki analitycznej. Powinna ona spełniać kilka podstawowych warunków. Przede wszystkim realizowane badania nie powinny nawet w najmniejszym stopniu wiązać się z koniecznością zniszczenia fragmentu materiału. W takim przypadku do analizy winna wystarczyć mikro-gramowa wielkość próbki, co odpowiada mikrometrowej powierzchni badanego materiału. Przykładem takich działań są prace konserwatorskie na materiale pergaminowym z przed trzech tysięcy lat. Celem wykonanych na tym obiekcie badań była identyfikacja pigmentów zawartych w atramencie, użytym do zapisu tekstu i dekoracji. Z uwagi na wielkość przeznaczoną do badań próbki wykluczona została technika spektroskopii absorpcji atomowej (AAS). W badaniach w oryginalny sposób zastosowana została technika EDS

(Energy Dispersive Spectroscopy) sprzężona z mikroskopem elektronowym z możliwością skanowania obrazu SEM (Scanning Electron Microscopy). Technika EDS dostarczyła informacji na temat składu chemicznego próbki, analizowanej na obecność takich pierwiastków, jak: ołów, miedź, cynk, żelazo, magnez, arsen, krzem, chlor, siarka i innych metali lekkich. Technika mikroskopii elektronowej natomiast pozwoliła na precyzyjne wyznaczenie miejsca poboru próbek z powierzchni obiektu¹.

Do rejestracji przemian zachodzących w zabytkowym papierze oraz obserwacji jego morfologii wykorzystywana jest skaningowa mikroskopia elektronowa, metody fluorescencji rentgenowskiej wykorzystywane są do analizy jakościowej i określenia składu pierwiastkowego badanego obszaru rękopisu, mikrosonda elektronowa pozwala natomiast na identyfikację rozmieszczenia wybranych pierwiastków na obszarze przy granicy zapisanego znaku graficznego².

Klasyczna analiza rentgenograficzna natomiast z powodzeniem od wielu lat jest wykorzystywana w badaniach zabytkowych papierów i pigmentów z druki i iluminacji. Przykładowo wykazała, że celuloza zbudowana jest z łańcuchów, złożonych z jednostek celobiozowych, w których atomy tlenu z pierścieni ułożone są na przemian w pozycji z przodu i z tyłu. Te liniowe cząsteczki, zawierające kilka tysięcy jednostek glikozowych tworzą fibryle połączone wiązaniami wodorowymi pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich łańcuchów. Włókna celulozowe składające się z fibryli owiniętych spiralnie wokół osi centralnej charakteryzuje znaczna wytrzymałość mechaniczna oraz elastyczność³.

Dla złożonej struktury chemicznej papieru czułym indykatozem zmian, zachodzących w wyniku jego starzenia się, są wskaźniki wytrzymałości dynamicznej. Zaliczają się do nich: gramatura, grubość, ciężar objętościowy, samorozerwalność i podwójne zginanie w kierunku podłużnym i poprzecznym. Fizykochemiczne pomiary papieru zwyczajowo ograniczają się do oznaczania jego kwasowości. Powinny one jednak objąć także identyfikację składu chemicznego papieru, różnych czynników środowiskowych oraz reakcji, które zachodzą w procesie jego naturalnego starzenia się. Przy rozpatrywaniu roli

¹ Na ten temat zobacz tekst B. Wagner, M. L. Donten, E. Bulska, A. Jackowska, W. Sobucki („Analityka” 2002, nr 3, 4).

² Pisali o tym E. Bulska, B. Wagner („Analityka” 2000, nr 1, 12).

³ R. H. Atalla: *Preservation of Paper and Textiles*. „Analityka” 1981, nr 2, s. 170.

składu chemicznego papieru trzeba uwzględnić zmiany w poziomie koncentracji aldehydów, ketonów, grup karbonylowych, ilości hemicelulozy i stopnia jej polimeryzacji, krystaliczności celulozy, kwasów wprowadzonych do papieru w toku jego produkcji, a także różnych środków pomocniczych. Możliwości wykorzystania technik chromatograficznych do identyfikacji oraz ilościowej interpretacji tych zmian są bezdyskusyjne.

Wszystkie 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 obydwie 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.

Stosunkowo mało zbadanym obszarem są oddziaływania składników zawartych w substancjach pomocniczych papieru na mechanizm i kinetykę jego starzenia się. Stąd zainteresowanie substancjami klejącymi, stosowanymi w technologii wytwarzania historycznego papieru drukowego. Degradacja substancji klejących towarzysząca starzeniu się papieru nie była dotychczas uwzględniana. Nie jest znana również wiedza na temat synergistycznych oddziaływań obydwu procesów. Zastosowanie wybranych technik chromatograficznych do oznaczania naturalnych składników zawartych w klejach z zabytkowych materiałów bibliotecznych i produktów ich przemian, umożliwia uzyskanie takiej wiedzy. Znajomość tych danych pozwala na opracowanie podstaw mechanizmu tego procesu i jego wpływu na strukturalne i mechaniczne parametry zabytkowego materiału bibliotecznego. Taka wiedza ułatwia podjęcie decyzji o zakresie ingerencji konserwatorskiej i doborze właściwych materiałów lub neutralnych współczesnych substytutów.

Podstawowe badania chemiczne jakie dotychczas realizowane bywają w papierach zabytkowych zmierzają do określenia bezpiecznego

zakresu ingerencji konserwatorskiej. Obejmują przede wszystkim pomiar kwasowości papieru drukowego, w uzasadnionych przypadkach także papieru wyklejkowego z oprawy. Współcześnie w pomiarach kwasowości materiału bibliotecznego korzysta się z rozbudowanego urządzenia, które w zależności od potrzeb pracowało jako konduktometr lub pH-metr. W przypadku pomiarów pehametrycznych stabilizacja pomiarów dla tego aparatu jest wiarygodniejsza w porównaniu do popularnych pH-metrów jednouladkowych. Zastosowana w pomiarach para elektrod jest zablokowana, tworząc jakby jedną elektrodę pomiarową. Jej podstawową zaletą jest fakt, że umożliwia pomiar kwasowości zaledwie po jej przyłożeniu do wilgotnej powierzchni papieru i nie wymaga przygotowywania ekstraktów z uprzednio wyciętych z bloku zabytkowej książki pasków papieru o określonych wymiarach.

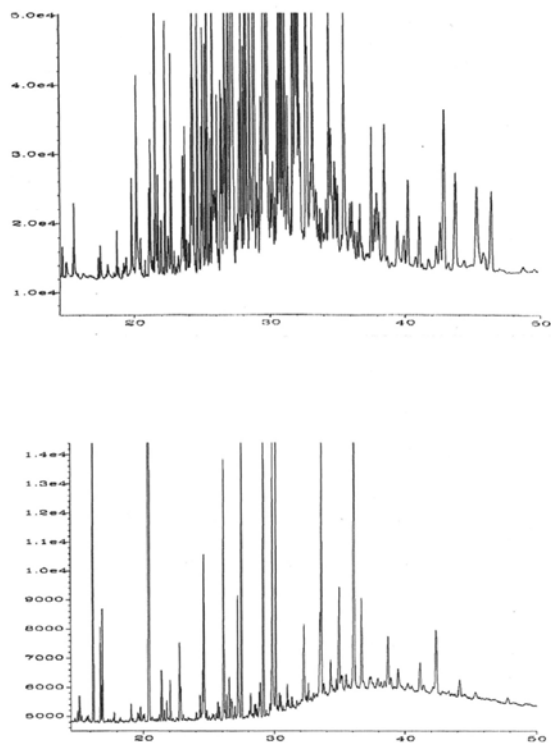
Chromatograficzne badania jakościowego i ilościowego składu przykładowo substancji tłuszczowych, zawartych w klejach użytych jako wypełniaczy w historycznych papierach czerpanych, wymaga wykonania ekstrakcji fragmentu takiego papieru w rozpuszczalniku organicznym. Historyczną metodą przeprowadzenia oznaczanych składników z dowolnego materiału organicznego do fazy ciekłej jest ekstrakcja ciągła w aparacie Soxhleta. Ta metoda jest nadal powszechnie stosowana i korzysta ze zróżnicowanych układów ekstrakcyjnych. Zastosowanie łaźni ultradźwiękowej w miejsce aparatu Soxhleta to kolejna propozycja ekstrakcji substancji tłuszczowych. W ostatnich latach na etapie przygotowania próbek do analizy chromatograficznej prezentowane są prace, proponujące prowadzenie ekstrakcji w stanie nadkrytycznym, która opisana jest skrótem SFE – Supercritical Fluid Extraction. Czynnikiem ekstrakcyjnym jest tutaj ciekły dwutlenek węgla. Tak więc ponownie powrócono do koncepcji ekstrakcji w aparacie Soxhleta, z tym, że aparat ten z próbką otoczony stałym dwutlenkiem węgla umieszczony jest w stalowym, ogrzewanym autoklawie. To ogrzewanie powoduje przejście stałego dwutlenku węgla w stan nadkrytyczny. Umieszczona w pokrywie chłodnica zwrotna skrapla medium ekstrakcyjne bezpośrednio na materiał z którego pobierana jest próbka. Modyfikacją opisanej techniki jest ekstrakcja w stanie nadkrytycznym wspomaganą mikrofalowe. Wspomaganie to wykorzystuje promieniowanie elektromagnetyczne do desorpcji oznaczanych substancji z ich matrycy⁴.

⁴ J. R. Rean: *Extraction methods for environmental analysis*. New York 1998, s. 165-171.

Do przeprowadzenia lipidów zawartych w zabytkowych papierach do fazy ciekłej wystarczy ekstrakcja w ultradźwiękach. Problemem jest nie tyle efektywność, co selektywność ekstrakcji. Analiza chromatograficzna surowego ekstraktu heksanowego z papieru pochodzącego z inkunabułu ujawniła obecność ponad dwustu substancji, występujących nie tylko na poziomie wykrywalności, ale także i oznaczalności. Świadczy to o tym, że do frakcji heksanowej przechodzą również fosfolipidy, estry sterolowe kwasów tłuszczowych, same alkohole sterolowe, a także wyższe alkany. Surowy ekstrakt nie posiada praktycznej wartości analitycznej, co wymusza konieczność dodatkowego jego przygotowania do analizy chromatograficznej. To dodatkowe przygotowanie polega na izolacji i zagęszczeniu ekstraktów techniką ekstrakcji do fazy stałej Solid Phase Extraction - SPE. W tej technice surowy ekstrakt przeprowadza się przez mikrokolumnę wypełnioną sorbentem, osadzonym na nośniku. Zatrzymane na sorbencie substancje które są przedmiotem naukowego zainteresowania są następnie wymywane niewielką objętością rozpuszczalnika (zob. rys. 1)⁵. Tak przygotowany ekstrakt wprowadzany jest na kolumnę chromatograficzną, gdzie jego składniki są wymywane z kolumny w sekwencjach zwanych czasem retencji i wykrywane przez detektor płomieniowo-jonizacyjny. Sekwencje czasowe charakteryzują struktury chemiczne rozdzielanych substancji i mogą być dodatkowo identyfikowane spektrometrią masową.

Analizę identyfikacyjną przeprowadza się przez porównanie czasów retencji substancji wykrywanych i wzorcowych oraz widm masowych, uzyskanych dla wzorców i analizowanych składników danego ekstraktu. W widmach masowych ustala się położenie jonów molekularnych oraz charakterystycznych dla danych kwasów tłuszczowych jonów fragmentacyjnych. W przypadku braku substancji wzorcowych posiłkuje się biblioteką widm masowych lub katalogowym piśmiennictwem widm masowych. Najczęściej interpretacja widm masowych ograniczona jest do procedury, według której po stwierdzeniu obecności jonów molekularnych poddaje się charakteryzacji także jony fragmentaryczne, przypisując je do odpowiednich pochodnych kwasów tłuszczowych.

⁵ Na ten temat zobacz teksty D. R. Janero, C. Burghardt („Chromatography” 1990, nr 11) oraz C. Weber, M. Holler, J. Beetens, F. De Clerk, F. Tegtmeier („Chromatography” 1991).



Rys. 1. Chromatograf ekstraktu z papieru inkunabułowego przed i po oczyszczeniu techniką SPE

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 poddawane były zabiegom wykańczającym, do których zaliczyć należy zaklejanie i ewentualne barwienie powierzchni. Odporność na przenikanie i właściwą chłonność atramentu i tuszu drukarskiego papiery te nabywały po ich powierzchniowym roztworem naturalnego polimeru pochodzenia zwierzęcego. Dodatkowo tym zabiegom towarzyszył wzrost wytrzymałości mechanicznej, ponieważ stosowane kleje zwierzęce dodatkowo usztywniały włókna celulozowe.

Do połowy XVII wieku technologia powierzchniowego przeklejania papieru czerpanego nie podlegała żadnym zmianom. Stosowany klej otrzymywany był z odpadów, wytwarzanych w trakcie produkcji pergaminu. Sam pergamin w tym okresie był nadal stosowany jako wy-

tworny nośnik pisma i druku, szczególnie ksiąg liturgicznych oraz dokumentów dworskich i przywilejów. Około 1650 roku w technologii wypełniania papieru wprowadzony został siarczan glinowo-potasowy, utrwalający osad klejowy na włóknach. W tym też czasie produkcja kleju była już działalnością manufakturową, zaspakajającą potrzeby piśmiennictwa. Wprowadzenie alunu pozwoliło także na wykorzystanie do produkcji kleju mniej szlachetnych surowców – odpadów bydłych. Współczesnym odpowiednikiem takiego produktu jest klej skórnny. Pod koniec XVII wieku wprowadzony zostaje nowy klej, produk-

Nazwa systematyczna kwasu	Nazwa zwyczajowa	Liczba atomów węgla	Czas retencji [min]
oktadekanowy	kaprylowy	C-8:0	13.982
dekanowy	kaprynowy	C-10:0	18.028
dodekenowy	oleolaurynowy	9-C-12:1	21.179
dodekanowy	laurynowy	C-12:0	21.678
tetradekenowy	oleomirystynowy	9-C-14:1	24.471
tetradekanowy	mirystynowy	C-14:0	24.886
heksadekenowy	oleopalmitynowy	9-C-16:1	27.347
heksadekanowy	palmitynowy	C-16:0	27.765
oktadekatrienowy	linolenowy	9,12,15-0-18:3	28.945
aktadekadienowy	linolowy	9,12-C-18:2	29.432
oktadekenowy	oleinowy	9-C-18:1	29.988
oktadekanowy	stearynowy	C-18:0	30.376
eikosenowy	gadoleinowy	11-C-20:1	32.437
eikosanowy	arachidowy	C-20:0	32.804
dokosenowy	erukowy	13-C-22:1	35.372
dokosanowy	behenowy	C-22:0	35.697
tetrakosenowy	nerwonowy	15-0-24:1	39.193
tetrakosanowy	lignocerylowy	C-24:0	39.694

Tabela 1. Dane retencyjne dla wzorcowych kwasów tłuszczowych
Źródło: Opracowano na podstawie badań własnych.

wany z odpadów rybich. W papiernictwie południowo-europejskim praktycznie nie stosowany. Tak więc wymienione rodzaje wypełniaczy będą decydowały o profilach kwasów tłuszczowych, zachowanych do czasów współczesnych w zabytkowych papierach czerpanych⁶.

Analizach chromatograficzna heksanowych ekstraktów z próbek najstarszych papierów drukowych ujawniła spektrum jakościowe substancji tłuszczowych, możliwe do zinterpretowania (zob. tab. 1). Na podstawie uzyskanych chromatogramów oraz wydruków komputerowych wykonuje się obliczenia ilościowe, wyrażone przez procentową zawartością kwasów tłuszczowych. Ponadto z różnicy mas papieru przed i po ekstrakcji ustala się ilościową zawartość substancji ekstrahowalnych.

Dotychczas całkowicie niezbadanym obszarem jest mechanizm procesu naturalnego starzenia się papieru w obszarze substancji pomocniczych, do których zaliczają się stosowane przez historycznych papierników kleje zwierzęce. Także i w tym przypadku mamy do czynienia z utlenianiem tlenem z powietrza składników kleju, szczególnie tych, które posiadają charakter nienasycony. Zaliczyć do nich należy przede wszystkim wszelkie struktury lipidowe, w których tworzeniu biorą udział nienasycone kwasy tłuszczowe. W klejach zwierzęcych dominują jednak substancje lipidowe o charakterze nasyconym, stąd wolnorodnikowa reakcja utleniania nie jest dominująca. Ten fakt pośrednio potwierdza analiza identyfikacyjna produktów, zawartych w ekstraktach heksanowych z papierów zabytkowych. Tlenowe pochodne kwasów tłuszczowych identyfikowano incydentalnie, w zależności od użytego kleju zwierzęcego i zawartości w nim kwasu oleinowego.

W przypadku książki zabytkowej, analiza chromatograficzna zawartych w papierze wypełniaczy zawierających substancje lipidowe, dostarcza oryginalnych informacji na temat materiałoznawstwa konserwatorskiego, aktualnej kondycji papieru i rokowaniach dla niego na przyszłość. Znajomość mechanizmu starzenia się papieru wywołanego procesami chemicznymi, zachodzącymi nie tylko w celulozie, ale i w substancjach pomocniczych, umożliwia podjęcie trafnej decyzji, ustalającej zakres i metodę ingerencji konserwatorskiej. Wolnorodnikowy charakter procesów naturalnego starzenia się papieru sprawia, że prace konserwatorskie powinny uwzględniać konieczność całkowi-

⁶ K. Maleszyńska: *Dzieje starego papieru*. Wrocław 1974, s. 9-23.; J. Dąbrowski, J. Siniarska-Czaplicka: *Rękodzieło papiernicze*. Warszawa 1991, s. 21-29; 119-121.

tej wymiany kleju pochodzenia zwierzęcego na syntetyczny substytut. W przeciwnym przypadku obraz druku oraz sam papier ulegną całkowitej degradacji. W tej sytuacji propozycje wymiany klejów zwierzęcych na metylocelulozę są merytorycznie uzasadnione. Chromatografia gazowa stwarza także możliwości badawcze, wykorzystywane przy rekonstrukcji całego bloku książki zabytkowej, a nie tylko papieru. Dotyczy to szczególnie opraw, w tym pergaminowych, w których procesy utleniające substancje tłuszczowe dają niezwykle złożoną mieszaninę nowych pochodnych lipidowych. Powinna być wykorzystana do identyfikacji wszelkich substancji zawartych w preparatach natłuszczających, impregnujących, konserwujących, plastyfikatorów i garbników, które towarzyszyły powstaniu historycznego papieru, druku i książki.

**L. Ogierman *Elements of the instrumental analysis
in the examination of the antique books***
Summary

The author presented the basic analytic techniques, especially the chromatography, useful in the conservation of the antique books. He indicated the possibilities of the use of EDS technique, electron microscopy and roentgen fluorescence. These techniques are found to be helpful in the registration of the changes that happen in the antique paper and in the observation of its morphology. The basic chemical investigations related with the antique books were commented as well.