

Chromatografia
w badaniu książki zabytkowej



NR 3093

Agnieszka Bakalarz

Chromatografia w badaniu książki zabytkowej

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2013

Redaktor serii: Nauka o Książce i Bibliotece
Teresa Wilkoń

Recenzent
Wiesław Wasiak

Spis treści

Wprowadzenie	7
Technologia wytwarzania i materiałoznawstwo zabytkowego papieru czerpanego	9
Naturalne procesy starzenia się zabytkowego papieru czerpanego	15
Chromatograficzne techniki analityczne w konserwacji zabytkowego materiału bibliotecznego	25
Optymalizacja parametrów analizy chromatograficznej	31
Profile kwasów tłuszczowych w papierach zabytkowych	47
Mechanizm fizykochemicznych przemian składników papieru zabytkowego	59
Konkluzja	67
Bibliografia	69
Wykaz fotografii, rysunków, tabel, wykresów	71
Summary	73
Zusammenfassung	77

Wprowadzenie

Każda książka, z dowolnej kolekcji bibliotecznej, posiada indywidualną historię, związaną z okresem i warunkami jej przechowywania. Głównym i podstawowym czynnikiem sprzyjającym niszczeniu książek jest wilgoć. Łatwo wnika ona w papier, przy czym bardzo trudno jest się jej pozbyć, gdyż celuloza w nim zawarta stanowi materiał higroskopijny. Wilgoć sprzyja rozwojowi owadów, których aktywność wegetacyjna wzrasta wraz ze zwiększeniem zawilgocenia papieru. Przede wszystkim jednak wilgoć umożliwia rozwój mikroskopowych grzybów pleśniowych. Ten obszar destrukcji, zwany czynnikiem mikrobiologicznym, jest stosunkowo dobrze zbadany. Należy wspomnieć jeszcze o czynniku fizykochemicznym, którego badania, w przypadku materiału bibliotecznego, dotychczas ograniczone były do pomiaru kwasowości papieru i materiałów pokryciowych, składających się na oprawę. Koreluje z tym ocena zmian wytrzymałości mechanicznej, przede wszystkim papieru.

Konserwatorska ingerencja, której przedmiotem jest zabytkowa książka, wymaga podstawowej wiedzy na temat fizykochemicznej i mechanicznej kondycji materiału, z jakiego książka 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 możliwość realizacji badań służących praktyce konserwatorskiej. Badania zabytkowego materiału bibliotecznego nie mogą powodować jego nieodwracalnego zniszczenia. Poabrany materiał, po regeneracji, powinien zostać ponownie włączony do restaurowanego obiektu. Jak się wydaje, takie warunki spełniają techniki chromatograficzne, które z powodzeniem można zaadaptować do badań w zakresie tzw. materiałoznawstwa konserwatorskiego. Prezentowana praca jest próbą wprowadzenia chromatografii do praktyki konserwatorskiej zabytkowego materiału bibliotecznego.

Wykaz fotografii, rysunków, tabel, wykresów

- Fot. 1. Urządzenia i narzędzia do produkcji papieru czerpanego (Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju).
- Fot. 2. Holender (Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju).
- Rys. 1. Chromatograficzny rozdział składników z surowego ekstraktu heksanowego papieru inkunabułowego (Norymberga 1479).
- Rys. 2. Chromatograficzny rozdział składników z ekstraktu heksanowego papieru inkunabułowego po oczyszczeniu techniką SPE.
- Rys. 3. Chromatograficzny rozdział składników z oleju słonecznikowego (15—24 min).
- Rys. 4. Chromatograficzny rozdział składników z oleju słonecznikowego (24—29 min).
- Rys. 5. Chromatograficzny rozdział składników z oleju słonecznikowego (29—40 min).
- Rys. 6. Widmo masowe estru dimetylowego kwasu azelainowego.
- Rys. 7. Widmo masowe estru metylowego kwasu kaprynowego.
- Rys. 8. Widmo masowe estru metylowego kwasu mirystynowego C—14 : 0.
- Rys. 9. Widmo masowe estru metylowego kwasu palmitynowego C—16 : 0.
- Rys. 10. Widmo masowe estru metylowego kwasu 14-metylopentadekanowego.
- Rys. 11. Widmo masowe estru metylowego kwasu 4,6-dimetylokaprylowego.
- Rys. 12. Widmo masowe estru metylowego kwasu 4,8,12-trimetylołaurynowego.
- Rys. 13. Widmo masowe estru metylowego kwasu tridekanowego C—13 : 0.
- Rys. 14. Widmo masowe estru metylowego kwasu pentadekanowego C—15 : 0.
- Rys. 15. Widmo masowe estru metylowego kwasu oleinowego C—18 : 1.
- Rys. 16. Widmo masowe hydroksylowej pochodnej kwasu tłuszczowego C—18 : 1.
- Rys. 17. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych zawartych w kleju pergaminowym.
- Rys. 18. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych zawartych w kleju skórnym.
- Rys. 19. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych zawartych w kleju rybim.

- Rys. 20. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych z papieru południowego — Wenecja 1490.
- Rys. 21. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych z papieru północnego — Strasburg 1483.
- Rys. 22. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych z papieru północnego — Antwerpia 1640.
- Rys. 23. Chromatogram z rozdziału kwasów tłuszczowych z papieru północnego — Kolonia 1682.

Tabela 1. Zawartość kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z klejów zwierzęcych po oczyszczeniu techniką SPE (w %).

Tabela 2. Zawartość kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z papierów inkunabułowych po oczyszczeniu techniką SPE (w %).

Tabela 3. Zawartość kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych papierów z XVII wieku po oczyszczeniu techniką SPE (w %).

Tabela 4. Kwasy mono- i dikarboksyłowe identyfikowane w ekstraktach heksanowych z papierów zabytkowych.

Wykres 1. Profil nasyconych kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z klejów zwierzęcych po oczyszczeniu techniką SPE.

Wykres 2. Profil nasyconych kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z papierów inkunabułowych północnych i południowych po oczyszczeniu techniką SPE.

Wykres 3. Profil nasyconych kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z kleju pergaminowego i papieru południowego po oczyszczeniu techniką SPE.

Wykres 4. Profil nasyconych kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z kleju skórniego i papieru północnego po oczyszczeniu techniką SPE.

Wykres 5. Profil kwasów tłuszczowych w ekstraktach heksanowych z kleju rybiego i wybranych papierów z XVII wieku po oczyszczeniu techniką SPE.

Agnieszka Bakalarz

Chromatography in the study of historic books

Summary

Paper is a basic writing material that has not been so far supplanted by the consecutive technical and technological inventions. During the centuries of paper-making, systematic changes took place, the aims of which were: improvement of paper's quality, lowering the price and increase in the production. The present-day process of paper-making hardly resembles a few hundred years old historical production process of handmade paper. Unfortunately, as it turns out, the quality of contemporary paper has also been compromised in comparison to durable work of the old paper-making masters.

All chemical reactions involving cellulose, the main active constituent of paper, are occurring with the participation of this polysaccharide's glucose radicals. Cellulose depolymerisation, as well as its further chemical decomposition, is most of all a result of hydrolysis, oxidation, or enzymatic action of microorganisms. The course of the hydrolysis is complex and occurs gradually: from cellulose to the end product which is glucose. However, the oxidation process causes the transformation of hydroxyl groups in cellulose into aldehyde groups, ketone groups and carboxylate groups.

In case of metal ions, for example those coming from printing or handwriting ink, both the above-mentioned processes may occur simultaneously. Hydrogen ions catalyze the hydrolysis and metal ions catalyze the self-oxidation. Those processes allowed to form a thesis concerning the irreversible destruction of paper cellulose, which is catalyzed in the acidic environment. They cause the loss of paper's mechanical durability, and thereby the irretrievable decay of handwritten and printed documents.

Still, the unexamined issue remains the influence of ingredients contained in the auxiliary substances of paper on the mechanism and reaction kinetics of the paper ageing process. That is the source of interest in adhesives used in manufacturing process of the historic printing paper. Up until now, the decay of adhesives that accompanies the paper ageing process has not been taken into account. By the same token, the synergistic interaction of both the processes is not a widely-known fact.

The conservation of historic books requires the basic knowledge of physico-chemical and mechanical condition characterizing the material they are built of. The development of instrumental — in particular chromatographic — analytical techniques creates a possibility to carry out research the results of which can be applied in book

conservation practice. The examination of antique books must not lead to damaging thereof. After examination, a restored material should be again included in a library collection. It seems that chromatographic techniques comply with the above-mentioned requirements. They can be successfully utilized in so-called conservation materials science. The presented work is an attempt to include chromatography into the conservation practice of antique library material.

Gas chromatography has rapidly become a dominant method in qualitative and quantitative research. However, it requires transforming fatty acids into volatile aliphatic esters which, in turn, have numerous advantages. They are non-polar and produce sharp, well-shaped peaks. By using mass spectrometer, it becomes possible to measure their molecular mass as well as the degree to which the acyl radicals are unsaturated.

The primary aim of this work was to devise selected chromatographic techniques for marking natural components of adhesives contained in antique library material as well as in the products of their transformation that constitute another element of their natural ageing process. The data thus obtained should allow to elaborate the bases of the mechanism of this process and its influence on structural and mechanical parameters of antique library material. Such a knowledge will facilitate deciding on the scope of the conservator's interference and the selection of the right materials or their contemporary natural substitutes.

The division of methyl esters was performed using the capillary columns of a gas chromatograph with the flame ionization detector (FID) and with the mass spectrometer (MS). The mass spectrometer was equipped with the EI ion source that has the maximal ionization energy of 70 eV. It worked in the full-scan mode, monitoring the mass from 50 to 480 amu.

Another so far unexamined problem is the mechanism of the natural paper ageing process in the area of auxiliary substances which include animal glue applied by historical paper makers. Also in this case we deal with oxidation of elements of adhesives, especially the unsaturated ones. Here, there have to be included all the lipid structures created by unsaturated fatty acids. In animal glues, however, the unsaturated lipid substances are dominant, and that is why free radical oxidation reaction is not dominant. This fact is indirectly confirmed by the identity analysis of products contained in hexane extractions from antique papers. Oxygen-containing derivatives of fatty acids were identified incidentally, depending on the applied animal glue and the contents of the oleic acid.

The considerable contents of the products of transformation of the lower aliphatic acids' and dicarboxylic acids' auxiliary substances suggests that oxidation of unsaturated acids and the hydrolysis of epoxy connections are not the only sources of their origin. The similar result can be achieved with the oxygen during pyrolysis occurring as the effect of light and temperature. A specific parameter of all the chemical reactions taking place in the material under examination is also the reaction time, identical with centuries-old exposure of paper.

Another open research problem is the possibility of co-oxidation of the unsaturated fatty acids with the oxidized cellulosic hydrolysates, particularly with the structure of aldehyde, which in this case can be a supplier of oxygen for creating peroxide connections. The disintegration of peroxides is not very selective and it

yields diversified mixtures of products. In this way, the extractions of antique papers display their qualitatively diversified character.

It is hard to estimate to what extent this process is stimulated by the lipid substances from glue that are evenly distributed on the entire surface of paper. Explaining its mechanism, one should take into account the presence of metallic oxide called siccative (which is a drying agent for the printing ink) in the linseed oil. In this diversified kinetic environment the siccative can serve as supplier of metal ions mainly catalyzing self-oxidation. Unsurprisingly, the phenomenon of colourings of the entire surfaces most often occurs on the books' initial and final pages, since those places are easily accessed by light, water vapor and oxygen from air. The application of gas chromatography allowed to exclude microbiological causes for the occurrence of this defect.

Agnieszka Bakalarz

Die Anwendung der Chromatographie für Untersuchung des antiken Buches

Zusammenfassung

Papier ist die wichtigste Schreibware, die bisher durch andere technische und technologische Erfindungen noch nicht ersetzt werden konnte. Im Lauf der Jahrhunderte war der Prozess der Papierherstellung mehreren Veränderungen unterworfen, welche bessere Qualität des Papiers, dessen niedrigeren Preis und eine Produktionsvergrößerung bezweckten. Gegenwärtiger Produktionsprozess ruft die historische Technologie des Büttenpapiers von vor einigen Jahrhunderten ansatzweise in Erinnerung. Bedauerlicherweise weicht auch die Qualität des heutigen Papiers sehr von sehr robustem Erzeugnis der früheren Meister — Papierhersteller ab.

Alle chemischen Reaktionen, an denen der Hauptbestandteil des Papiers — Zellulose teilnimmt, verlaufen mit Beteiligung von Glukoseresten des Polysaccharides. Die Depolymerisation der Zellulose und deren weiterer Zerfall erfolgen vor allem infolge der Hydrolise, der Oxidation oder der enzymatischen Wirkung von Mikroorganismen. Die Hydrolise ist ein komplexer und allmählicher Prozess, dessen Endprodukt Glukose ist. Die Oxidation dagegen führt zur Umwandlung der Hydroxylgruppen von der Zellulose in Aldehyd-, Keton- und Carboxygruppen.

Bei den beispielsweise aus Druckfarbe, Tusche oder Tinte kommenden Metallionen können die beiden Prozesse zur gleichen Zeit verlaufen. Die Wasserstoffionen katalysieren die Hydrolise und die Metallionen — die Autooxidation. Dank den Prozessen konnte man die These aufstellen, dass die im Papier enthaltene und in einer sauren Umgebung katalysierte Zellulose irreversibel zersetzt wird. Diese Prozesse verursachen, dass das Papier seine mechanische Festigkeit verliert, und dass handschriftliche und gedruckte Objekte vernichtet werden.

Es bleibt immer noch unerforscht, auf welche Weise die in Hilfsstoffen des Papiers enthaltenen Bestandteile, den Mechanismus und die Kinetik des Papieralterungsprozesses beeinflussen. Daher das Interesse an die in der Technologie des historischen Druckpapiers benutzten Klebstoffe. Die mit der Papieralterung einhergehende Degradation der Klebstoffe wurde bisher noch nicht in Rücksicht genommen. Es fehlen auch Informationen über synergistische Auswirkung der beiden Prozesse.

Konservatorische Arbeiten am antiken Buch erfordern ein Grundwissen aus dem Bereich der physikochemischen und mechanischen Eigenschaften des Rohmaterials, aus dem das Buch gemacht worden ist. Die Entwicklung von instrumentalen analy-

tischen Methoden, insbesondere der Chromatografie, lässt, die der konservatorischen Praxis dienenden Forschungen durchführen. Die Untersuchung der Bibliotheksammlungen darf nicht zu deren Vernichtung führen. Das untersuchte Material soll nach der Regeneration an das restaurierte Objekt wieder angeschlossen werden. Den Anforderungen scheinen chromatographische Methoden zu entsprechen, die mit Erfolg bei den Untersuchungen auf dem Gebiet der sog. konservatorischen Werkstoffkunde angewandt werden können. Die vorliegende Abhandlung ist ein Versuch, die Chromatographie in die konservatorische Praxis der Erhaltung von antiken schriftstellerischen Objekten umzusetzen.

In qualitativen und quantitativen Forschungen wurde die Gaschromatografie innerhalb kurzer Zeit zu vorherrschender Forschungsmethode. Dabei müssen die Fettsäure in flüchtige aliphatische Ester umgewandelt werden, welche eine ganze Reihe Vorteile haben. Ester sind unpolar und geben scharfe, gut ausgebildete Peaks. Bei der Kopplung mit einem Massenspektrometer können ihr Molekulargewicht und der Ungesättigtheitsgrad ihrer Acylresten beurteilt werden.

Das Hauptziel der Abhandlung war, mit Hilfe ausgewählter chromatographischer Methoden natürliche Bestandteile der Klebstoffe und Produkte deren Umwandlung, als weitere Elemente der natürlichen Papieralterung aus antiken Büchern zu bestimmen. Erreichte Daten sollten bei Erforschung der Grundlagen des Prozesses und dessen Einflusses auf strukturelle und mechanische Parameter des antiken Buches behilflich sein. Auf dem Grund wird es leichter, über den Bereich des konservatorischen Eingriffs und über die Auswahl von richtigen Stoffen oder deren neutralen Substituten zu entscheiden.

Die Methylester wurden in Kapillartrennsäulen mit Hilfe des Gaschromatographs mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem massenselektiven Detektor (MS) verteilt. Der Massendetektor besaß eine IE-Ionenquelle mit maximaler Ionisationsenergie von 70 eV. Er sammelt volles Spektrum *full scan*, indem er die Gewichte von 50 bis 480 j.m.a. absondert.

Es ist bisher noch nicht untersucht worden, auf welche Weise der Alterungsprozess von den im Papier enthaltenen Hilfsstoffen (die von alten Papierherstellern angewandten Tierklebstoffe) verläuft. In dem Fall haben wir auch mit der Oxidation von den, vor allem ungesättigten, Klebstoffbestandteilen zu tun. Es sind besonders alle Lipidstrukturen, an deren Bildung ungesättigte Fettsäure teilnehmen. In Tierklebstoffen überwiegen aber gesättigte Lipidstoffe, so dass die Oxydation von freien Radikalen nicht vorherrschend ist. Das wird auch durch die Analyse der in Hexanextrakten aus dem antiken Papier enthaltenen Produkte bestätigt. Die Sauerstoffderivate der Fettsäuren wurden nur beiläufig und in Abhängigkeit von der Art des angewandten Klebstoffes und dem Gehalt der Oleinsäure identifiziert.

Beträchtliches Gehalt von niedrigeren aliphatischen Säuren und Dicarboxysäuren in den Produkten der Umwandlung von Hilfsstoffen lässt feststellen, dass die Oxidation von ungesättigten Säuren und die Hydrolise der entstandenen Epoxidverbindungen nicht die einzige Quelle deren Herkunft ist. Ähnlicher Ergebnis ist auch ohne Sauerstoff infolge einer Pyrolyse (unter dem Einfluss von Licht und Temperatur) zu erzielen. Das spezifische Parameter jeder in dem untersuchten Papierstoff verlaufenden, chemischen Umwandlung ist auch die, der jahrhundertealten Exposition des Papiers entsprechende Reaktionszeit.

Eine offene Forschungsfrage ist auch die Möglichkeit der gleichzeitigen Oxidation von ungesättigten Fettsäuren und oxidierten Hydrolysaten der Zellulose, besonders den mit Aldehydstruktur, die in dem Fall den Sauerstoff zur Bildung der Superoxidverbindungen liefern können. Der Zerfall von Superoxiden ist wenig selektiv und gibt differenzierte Produktmischungen. Die Extrakte aus antikem Papier haben auch einen qualitativ differenzierten Charakter.

Es ist schwer zu beurteilen, inwieweit der Prozess durch die im Klebstoff enthaltenen und gleichmäßig auf der ganzen Papierfläche verteilten Lipidstoffen stimuliert wird. Versucht man den Mechanismus zu klären, muss man die sich in dem Firnis befindenden Metalloxide (Sikkative genannt) in Rücksicht nehmen, die die Trocknung der Druckfarbe beschleunigen. In dem komplizierten kinetischen System sind die Sikkative im Stande, die den Selbstoxidationsprozess katalysierenden Metallionen zu liefern. Kein Wunder, dass die oben geschilderte Erscheinung, ganze Papierflächen zu färben, meistens auf Anfangs- und Endseiten des Buches vorkommt, wo Licht, Wasserdampf und Luftsauerstoff leicht durchdringen können. Dank der Chromatographie war es möglich, mikrobiologische Ursachen der Verfärbungsdefektes auszuschließen.

Redaktor Aleksandra Gaździcka
Projektant okładki Magdalena Starzyk
Redaktor techniczny Barbara Arenhövel
Korektor Luiza Przełożny
Łamanie Edward Wilk

Copyright © 2013 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-2227-8

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 5,0. Ark. wyd. 5,0.
Papier offset, kl. III, 100 g Cena 14 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.
M. Rejnowski, J. Zamiara
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław