

## CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA PAPIEROV Z HISTORICKÝCH KNÍH

### CHEMICAL CHARACTERISATION OF PAPERS FROM HISTORICAL BOOKS

Iveta Čabalová – František Kačík

#### ABSTRACT

Paper is very important carrier of written information and insulation material in electric power transformers. Its deterioration during natural aging is influenced by various factors, e.g. composition of material itself, time, temperature, humidity, quality of the environment, etc. Study of the degradation processes is very important for development of paper conservation techniques. The aim of this research was to study the changes of saccharides (glucose, xylose, galactose, arabinose and mannose), lignin, ash content and pH value of historical paper documents from the 18<sup>th</sup>, 19<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup> and 21<sup>st</sup> century. Saccharides, ash and lignin were analysed by following the National Renewable Energy Laboratory (NREL) procedures, pH and grammage according to Slovak Technical Standards (STN). The samples from the 18<sup>th</sup>, 19<sup>th</sup> (up to 1859) and 21<sup>st</sup> century had a pH from slightly acidic to alkaline values, the samples from the second half of the 19<sup>th</sup> century and from 20<sup>th</sup> century were more acidic. In older papers was also primarily detected the most durable saccharide of D-glucose.

**Key words:** historical documents, paper, degradation, saccharides, lignin, ash, pH.

#### ÚVOD

Ochrana kultúrneho dedičstva je predmetom záujmu širokej verejnosti na celom svete. Veľká pozornosť je venovaná aj papieru ako nosiču informácií, tvoriacich značnú časť kultúrneho dedičstva.

Prirodzené starnutie papierových nosičov informácií je výsledkom kombinácie viacerých faktorov v závislosti od vonkajších podmienok, ako sú vlhkosť, teplota, svetelné žiarenie, biotické činitele (MIKALA *et al.* 2014, GOJNÝ *et al.* 2014a), mechanické poškodenie pri sprístupňovaní a prítomnosť emisií, najmä kyselinotvorných oxidov (MILICHOVSKÝ *et al.* 2007), tiež vnútorných faktorov, ako sú druh vlákna, obsah lignínu, kyslosť papiera, aditíva použité pri výrobe papiera, stopové množstvá iónov prechodných kovov, prítomnosť degradačných produktov a pod. Pôsobením uvedených faktorov dochádza k starnutiu lignocelulózových materiálov, poškodeniu reťazca makromolekuly celulózy, k zvýšeniu podielu nízkomolekulových frakcií (ČABALOVÁ *et al.* 2013, REHÁKOVÁ *et al.* 2003), čo vedie k strate mechanických vlastností papiera (KATUŠČÁK *et al.* 2004, ZERVOS, MOROPOULOU 2006). Degradácia makromolekulového reťazca celulózy prebieha v podmienkach prirodzeného (aj urýchlenného) starnutia viacerými

mechanizmami: kyslá a alkalická hydrolýza, termická oxidácia, fotooxidácia (BANSÁ 2002). V kyslom papieri počas starnutia prebieha súbežná degradácia kyslou hydrolýzou a oxidáciou (AREA, CHERADAME 2011). Vplyv lignínu na stabilitu celulózy v papieri nie je dobre známy, avšak jeho rýchlou oxidáciou dochádza k hromadeniu kyselín v materiáli, ktoré majú destabilizujúci účinok (TRAFELA 2007).

Glukóza a xylóza sú produkty hydrolytickej degradácie celulózy a hemicelulózy a sú hlavné degradačné produkty starnutia papiera pri teplote do 90 °C a relatívnej vlhkosti 100 %. Zvýšenie teploty (150 °C) má za následok zvýšenie počtu druhov degradačných produktov počas starnutia papiera (ERHARDT *et al.*, 1987, FELLER, 1987, ERHARDT, 1988, VIVES *et al.*, 2001). Okrem celulózy, ktorá sa po hydrolýze v konečnom dôsledku rozpadá až na  $\beta$ -D-glukozidové jednotky, sa v lignocelulóзовých materiáloch nachádzajú ešte iné polysacharidy - hemicelulózy. Tieto sa po hydrolýze rozpadávajú na pestrú zmes monosacharidov: D-glukózu, D-manózu, D-galaktózu, D-xylózu, L-arabínózu, L-ramnózu, kyselinu D-glukurónovú, kyselinu 4-O-metylglukurónovú. Hemicelulózy sa od celulózy líšia pomerne komplikovanou stavbou, sú málo stabilné a vďaka ich amorfnej štruktúre ľahšie hydrolyzovateľné.

Ďalším významným chemickým parametrom je hodnota pH, ktorá spolu s PPS a percentuálnym podielom pretrhnutých väzieb, či počtom pretrhnutí indikujú kyslú alebo alkalickú hydrolýzu (VIZÁROVÁ *et al.* 2012). V priebehu starnutia hodnoty PPS a pH klesajú, zatiaľ čo podiel pretrhnutých väzieb stúpa (ZERVOS 2010). Nízke pH sa považuje za najvýznamnejší faktor degradácie väčšiny ohrozených papierových dokumentov (VRŠKA *et al.* 2006).

Cieľom príspevku je charakterizovať obsah polysacharidov, lignínu, popola vo vzorkách papiera z historických kníh a zistiť kyslosť týchto dokumentov.

## MATERIÁL A METODIKA

Vzorky papiera z kníh z 18., 19., 20. a 21. storočia boli hydrolyzované 72 % kyselinou sírovou a jednotlivé sacharidy stanovené podľa metódy NREL (National Renewable Energy Laboratory) (SLUITER *et al.* 2011) vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) za nasledovných podmienok: chromatograf – HPLC 1200 (Agilent), kolóna: Aminex HPX – 87P, mobilná fáza: deionizovaná voda, prietok mobilnej fázy: 0,6 ml/min, detektor: RI, injekovaný objem: 50  $\mu$ l, teplota: 80 °C.

Lignín bol stanovený podľa metódy NREL (SLUITER *et al.* 2011), obsah popola podľa metódy NREL (SLUITER *et al.* 2005). Plošná hmotnosť týchto papierov bola stanovená podľa normy STN EN ISO 536 (50 0310).

Stanovenie povrchového pH prebiehalo podľa normy STN 500374 (1996) a pH vodného výluhu podľa normy STN ISO 6588 (50 0381).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Sacharidy tvoria značný podiel v papieri. V jednotlivých vzorkách boli stanovené nasledovné sacharidy: glukóza, xylóza, galaktóza, arabínóza a manóza. Glukóza je monomérom, ktorý tvorí reťazce celulózy, nachádza sa však aj v hemicelulózach, napr. v glukomanáne. Ostatné monosacharidy sa v rôznych pomeroch vyskytujú v hemicelulózach, spolu s urónovými kyselinami (glukurónová, galakturónová). Hydroxylové skupiny uvedených monomérov môžu byť acetylované alebo metylované.

Hemicelulózy už pri relatívne nízkych teplotách podliehajú degradácii. Degradácia začína deacetyláciou a vznikajúca kyselina octová katalyzuje hydrolyzu glykozidových väzieb v polysacharidoch a následné reakcie vzniknutých monosacharidov (ESTEVEZ, PEREIRA 2009).

Z výsledkov (tab. 1) stanovenia sacharidov vo vzorkách papierov z 18. a 19. storočia (po rok 1859) možno konštatovať, že papiere vykazujú zvýšený podiel najstabilnejšieho sacharidu glukózy a naopak veľmi nízký podiel ostatných zložiek hemicelulózy: galaktózy, manózy, arabinózy a nulový podiel xylózy. Do roku 1859 sa hodnota D-glukózy pohybovala od cca 87–91 %. Do prvej polovice 19. storočia na výrobu papiera používala prevažne handrovina (bavlna, ľan, konope) a papiere vyrobené z tohto materiálu si aj po dlhej dobe zachovávajú dobré pevnostné vlastnosti (GOJNÝ *et al.* 2014b). V druhej polovici 19. storočia sa začalo používať drevo ako surovina na výrobu papiera.

**Tab. 1 Chemické zloženie papierov z historických kníh, pH.**

**Tab. 1 Chemical composition of papers from historical books, pH value.**

Rok	Plošná hmot. (g/m <sup>2</sup> )	pH		Sacharidy (%)						Popol (%)	L (%)
		Povrch	Extrakt	XYL	GAL	ARA	MAN	GLC	Suma		
1700	65,90	7,66	8,41	0,00	0,79	1,71	1,44	89,90	93,85	2,72	1,28
1719	96,20	6,69	6,46	0,00	1,11	2,28	2,58	87,20	93,17	4,51	1,30
1742	63,30	6,68	7,05	0,00	0,95	2,00	2,01	89,06	94,02	2,66	1,33
1744	72,20	5,82	7,18	0,00	0,78	1,95	1,64	90,55	94,92	2,84	1,29
1762	56,80	6,58	7,66	0,00	0,87	1,93	1,80	89,72	94,32	2,98	1,20
1763	91,30	6,00	6,44	0,00	1,14	2,06	1,86	90,19	95,25	1,75	1,18
1784	81,71	7,70	7,23	0,00	1,17	1,05	2,24	88,95	93,41	3,51	1,00
1807	69,64	6,94	8,20	0,00	1,23	1,11	2,00	89,43	93,77	2,99	1,20
1815	79,28	6,09	7,54	0,00	1,19	1,09	2,96	86,71	91,95	2,42	3,60
1839	87,93	6,51	7,24	0,00	1,24	1,04	2,20	88,22	92,70	2,68	2,68
1842	80,16	6,24	6,89	0,00	1,32	1,70	2,06	88,91	93,99	2,99	3,70
1853	86,67	6,47	7,18	0,00	1,00	1,57	2,19	91,04	95,80	2,08	1,20
1857	58,11	6,38	7,45	0,00	1,20	1,90	1,77	89,15	94,02	3,68	3,20
1859	50,97	6,27	7,63	0,00	0,96	1,58	1,59	87,27	91,40	2,11	5,17
1869	99,42	5,53	6,07	9,78	1,17	2,26	2,14	64,73	80,07	6,69	13,30
1871	55,60	5,68	6,15	2,06	1,13	2,12	3,64	52,27	61,22	9,35	29,50
1884	80,40	4,88	4,93	6,41	0,97	1,78	1,78	72,07	83,02	7,47	10,50
1909	50,60	4,61	4,63	3,97	1,32	2,16	6,77	40,94	55,16	15,94	29,90
1918	86,00	4,27	5,44	4,67	1,09	2,50	6,28	47,64	62,17	16,69	21,33
1920	87,40	4,31	5,55	3,26	1,10	1,98	5,50	35,38	47,22	21,92	31,70
1923	64,10	4,35	5,62	4,18	1,47	1,92	7,02	41,24	55,83	12,26	31,64
1950	83,80	4,66	5,38	3,16	0,00	1,64	2,85	72,85	80,50	10,02	10,50
1956	78,30	4,79	5,41	3,24	0,00	1,70	2,64	75,16	82,74	12,95	5,30
1957	89,30	4,05	5,33	3,20	0,37	1,62	4,22	73,52	82,93	11,89	6,20
2007	79,89	7,79	8,05	11,18	1,00	1,54	1,79	71,15	86,66	12,04	0,40

XYL – D-xylóza (D-xylose)  
 GAL – D-galaktóza (D-galactose)  
 ARA – L-arabinóza (L-arabinose)  
 MAN – D-manóza (D-manose)  
 GLC – D-glukóza (D-glucose)  
 L – lignín (lignin)

Papiere kníh vyrobených od roku 1869 až po 50-te roky 20. storočia majú zvýšený obsah lignínu, čo indikuje že papiere boli vyrobené s prímiesou drevoviny a papiere od roku 1909 do 1923 a kniha z roku 1871 z drevoviny. Tieto papiere majú veľmi nízky podiel glukózy a vykazujú vysoký podiel manózy, čo znamená, že sa jedná o prevažne ihličnáčovú drevovinu. V papieri z roku 1920 bolo množstvo glukózy iba 35,38 %. Prítomnosť chromofórov lignínu zapríčinilo výrazné zožltnutie týchto papierov. Papier z roku 1920 obsahuje veľký podiel popola (21,92 %). Vysoký obsah plnív nepriaznivo vplýva na povrchovú pevnosť a tuhosť papiera (CIULLO, 1996). Papiere, ktoré boli vyrobené neskôr, v druhej polovici 20. storočia, už majú podiel lignínu nižší, obsahujú vyšší podiel glukózy a tiež sacharidy hemicelulózového typu. V tomto období sa na výrobu papiera používala ihličnáčová aj listnáčová buničina, ktorá bola vyrobená sulfátovým aj sulfítoým varným procesom.

Z výsledkov uvedených v tab. 1 vyplýva, že u papierov kníh z 18. a 19. storočia po rok 1859 prevládalo pH mierne kyslé až neutrálne, od roku 1869 až po rok 1957 kyslé a papier z roku 2007 má hodnotu pH zásaditú. Pri hodnotení stálosti papierových dokumentov MARŠALA *et al.* (2009) uvádzajú hodnoty pH papiera 20. storočia a prvých rokov 21. storočia. Z nameraných údajov zistili, že najviac kyslých dokumentov (pH do 3,9) pochádza zo začiatku 20. storočia (čo sa potvrdilo aj v našej práci) a zároveň zistili, že najviac neutrálnych dokumentov (pH nad 7) postupne narastá od 90. rokov až do súčasnosti. STRLIČ *et al.* (2007) sledovali vzorky papiera z roku 1870, ktorá bola zložená zo 70 % bavlny, 30 % jednoročnej pšenice a slamy, pričom zistili pH výluhu kyslé (4,7), podobne ako vo vzorke z roku 1874, zloženej z 50 % drevoviny a 50 % sulfítovej buničiny. U papiera z roku 2002 zloženého zo 70 % bielenej sulfátovej buničiny a 30 % bielenej sulfítovej buničiny namerali pH zásadité (8,8). Podľa TRAFELA (2007) papiere vyrobené medzi 1850 a 1990 majú často pH vodných extraktov menšie ako 6, vzhľadom na použitie živice - kolofónie. To znižuje životnosť papiera z niekoľkých tisíc rokov len na niekoľko sto rokov. V tomto období sa výroba papiera z ekologických dôvodov zmenila na alkalický spôsob a súčasný papier je opäť stabilnejší.

## ZÁVER

Papier vyrábaný od polovice 19. storočia do osemdesiatych rokov 20. storočia podlieha autodeštrukcii v dôsledku prítomnosti kyslých látok, ktoré katalyzujú hydrolyzu celulózy. Skracovanie reťazcov celulózy spôsobuje jej degradáciu a následne degradáciu papiera. Vplyvom starnutia dochádza najskôr k odbúraniu labilnejších zložiek – hemicelulóz (xylózy, galaktózy, arabinózy a manózy), čo spôsobí relatívne zvýšenie podielu glukózy, hlavnej zložky stabilnejšej celulózy.

U starších papierov (od roku 1700 až po rok 1859) došlo k takmer úplnému odbúraniu sacharidov hemicelulózového typu a relatívnemu zvýšeniu glukózy. Papiere z druhej polovice 19. storočia majú o niečo nižší podiel glukózy a obsahujú tiež sacharidy hemicelulózového typu. Papiere vyrobené na začiatku 20. storočia (1909–1923) a papier z roku 1871 majú nižší podiel glukózy a vykazujú zvýšený podiel manózy a lignínu, čo znamená, že boli vyrobené prevažne z ihličnáčovej drevoviny. Tieto papiere obsahujú veľké množstvo popola, to znamená, že do papierov sa pridalo veľké množstvo prídavných prostriedkov (plnivá, farbivá, glejivá,...). Papiere z druhej polovice 20. a papiere z 21. storočia boli vyrobené z buničiny.

U papierov kníh z 18. a 19. storočia po rok 1859 prevládalo pH mierne kyslé až neutrálne, od roku 1869 až po rok 1957 kyslé a papier z roku 2007 má hodnotu pH zásaditú.

Z hľadiska uchovania informácií na papierových nosičoch by bolo potrebné prednostne ošetriť knihy, ktorých pH je kyslé alebo boli vyrobené z drevoviny (papiere z druhej polovice 19. a prvej polovice 20. storočia).

## LITERATÚRA

- AREA, M. C., CHERADAME, H. 2011. Paper Aging and Degradation: Recent Findings and Research Methods. *BioResources*. 6 (4). 2011. p. 5307–5337. ISSN 1930-2126.
- BANSA, H. 2002. Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator*. 2002. 23: 106–117. ISSN 0034-5806.
- CIULLO, P. A. 1996. Industrial Minerals and their Uses: A Handbook and Formulary. 1996. 41–44. p. 332–337. ISBN 0815514085.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., BRIŠKÁROVÁ, A. 2013. Tržná dĺžka a makromolekulové vlastnosti papierov v historických knihách. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 55(1): 61–70. ISSN 1336-3824.
- DUROVIČ, M. 2002. *Restaurovaní a konzervování archiválií a knih*. Praha : Paseka. 2002. 517 s. ISBN 80-7183-383-6.
- ERHARDT, D. 1988. Paper degradation: A comparison of industrial and archival concerns. In TAPPI proceedings: 1988 Paper Preservation Symposium, 19–21 October, ed. R. Smith and T. Norris. Washington, D.C: Technical Association of Pulp and Paper Industry, p. 83–90.
- ERHARDT, D., VON ENDT, D., HOPWOOD, W. 1987. The comparison of accelerated ageing conditions through the analysis of extracts of artificially aged papers. Preprints of the 1987, Annual Conference of the American Institute for Conservation. Vancouver. 1987. p. 43–55.
- ESTEVEZ, B., PEREIRA, H. 2009. Wood modification by heat treatment: a review. *BioResources*. 2009. 4: 370–404. ISSN 1930-2126.
- FELLER, R. 1987. Some factors to be considered in accelerated aging tests. AIC preprints, 15th Annual Meeting, American Institute for Conservation, Washington, D.C. p. 56–67.
- GOJNÝ, J., ČEŠEK, B., MIKALA, O., ČABALOVÁ, I. 2014b. Distribúcia dĺžky vlákien historických papierových dokumentov. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 56(2): 55–62. ISSN 1336-3824.
- GOJNÝ, J., ČEŠEK, B., MILICHOVSKÝ, M., KRUMAL, K., VEČEŘA, Z. 2014a. Ochrana lignocelulóзовých materiálov aplikáci par esenciálných olejů – posouzení vlivů těchto látek na jejich vlastnosti. *Papír a celulózka*. 69(2): 93–97. ISSN 0031-1421.
- KATUŠČÁK, Š., BAKOŠ, D., BUKOVSKÝ, V., REHÁKOVÁ, M., VIZÁROVÁ, K., RYCHLÝ, J. 2004. *Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike. Štátny program výskumu a vývoja. Záverečná správa*, Bratislava, 2004.
- MARŠALA, M., KUKA, I., BUKOVSKÝ, V., ŠVEHLOVÁ, D. 2009. Najdôležitejšie parametre hodnotenia stálosti papierových dokumentov. *Knižnica*. 10(10): 35–38. ISSN 1335-7026.
- MIKALA, O., GOJNÝ, J., ČEŠEK, B., MILICHOVSKÝ, M. 2014. Vplyv riedených pár esenciálných olejov na mechanické a optické vlastnosti lignocelulóзовých materiálov. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 56(2): 73–80. ISSN 1336-3824.
- MILICHOVSKÝ, M., ČEŠEK, B., FILIPI, M., GOJNÝ, J. 2013. Cellulose Aging as Key Process of Paper Destruction. *Przeglad Papierniczy*. 69. 2013. p. 291–298. ISSN 0033-2291.
- REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEC, B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. *Chemické Listy*. 2003. 97: 140–145. ISSN 0009-2770.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. 2005. Determination of Ash in Biomass. Technical Report NREL/TP-510-42622.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., Crocker, D. 2011. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Technical Report NREL/TP-510-42618.
- SRTLÍČ, M., CIGIĆ, I. K., KOLAR, J., DE BRUIN, G., PIHLAR, B. 2007. Non- Destructive Evaluation of Historical Paper Based on pH Estimation from VOC Emissions. *Sensors*. 2007. 7: 3136–3145. ISSN 1424-8220.
- STN EN ISO 536 (50 0310): 1999: Papier a lepenka. Stanovenie plošnej hmotnosti.
- STN ISO 6588 (50 0381): 1993: Papier, lepenka a buničiny – Určenie pH vodného výluhu.
- STN 500374. 1996: Skúšanie buničiny a papiera. Určenie povrchového pH papiera a buničiny.
- TRAFELA, T., STRLIC, M., KOLAR, J., LICHTBLAU, D.A., ANDERS, M., MENCIGAR, D.P., PIHLAR, B. 2007. Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR spectroscopy and Chemometric Data Evaluation. *Analytical Chemistry*. 2007. 79: 6319–6323. ISSN 1520-6882.
- VIVES, J.M.G., ESCODA, J.R.M., GUERRA, R.A., HERNANDEZ, L.A. 2001. A method for the non-destructive analysis of paper based on reflectance and viscosity. *Restaurator*. 22(4): 187–207. ISSN 0034-5806.
- VIZÁROVÁ, K., KIRSCHNEROVÁ, S., KAČÍK, F., BRIŠKÁROVÁ, A., ŠUTÝ, Š., KATUŠČÁK, S. 2012. Relation between the decrease of degree of polymerization of cellulose and the loss of groundwood

pulp paper mechanical properties during accelerated ageing. *Chemical Papers*. 66(12): 1124–1129. ISSN 1336-9075.

VRŠKA, M., CEDZOVÁ, M., JABLONSKÝ, M. 2006. Porovnanie účinnosti modifikácie ponárania a striekania novinového papiera s disperziou MgO v perfluoralkáne. *Papír a celulóza*. 61(9): 276–278. ISSN 0031-1421.

ZERVOS, S. 2010. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In A. Lejeune, T. Deprez: *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. New York: Nova Science. 2010. p. 155–203. ISBN 978-1-60876-388-7.

ZERVOS, S., MOROPOULOU, A. 2006. Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. *Restaurator*. 2006. 27: 219–274. ISSN 0034-5806.

### **Pod'akovanie**

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektov 1/0454/12 a 1/0446/12, v rámci ktorých vznikol prezentovaný príspevok.

### **Adresa autorov**

Ing. Iveta Čabalová, PhD.  
prof. RNDr. František Kačík, PhD.  
Technická univerzita vo Zvolene  
Drevárska fakulta  
Katedra chémie a chemických technológií  
T. G. Masaryka 24  
960 53 Zvolen  
Slovenská republika  
cabalova@tuzvo.sk  
kacik@tuzvo.sk